

Міністерство освіти і науки України
Державний вищий навчальний заклад
«Ужгородський національний університет»

Кваліфікаційна наукова
праця на правах рукопису

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

Подається на здобуття наукового ступеня кандидата фізико-математичних наук
Дисертація містить результати власних досліджень. Використання ідей,
результатів і текстів інших авторів мають посилання на відповідне джерело
_____ М.М.Медулич

Науковий керівник

Височанський Юліан Миронович

член-кореспондент НАН України

доктор фізико-математичних

наук, професор

АНОТАЦІЯ

Медулич М.М. Динаміка ґратки та ефекти електрон-фононої взаємодії в сегнетоелектриках типу $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$. – Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису.

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 (КРС), 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 флуктуації спонтанної поляризації в моделі квантових ангармонічних осциляторів з багатоямним потенціалом.

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. Введені поняття поляронів і поляронних екситонів, розглянуті теоретичні підходи пояснення їх участі у перенесенні зарядів у матеріалах даного типу. Виникнення поляронів зумовлено електрон-фононою взаємодією, величина цієї взаємодії визначає радіус поляронів. 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.

На основі першопринципних розрахунків електронних енергетичних спектрів кристалів $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ з бездефектною граткою 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 гратці при нагріванні вище 200 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 K поблизу $P = 1.5\text{ ГПа}$ та $y = 0.7$. 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. 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 K з полярної до параелектричної фази, діелектрична сприйнятливість демонструє квантову критичну поведінку $\chi^{-1} \sim T^2$ в околі переходів першого роду при 35 K і 20 K, відповідно.

Для сегнетоелектриків $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ встановлено, що 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. Окрім того, зміна з тиском експериментально спостережуваних спектрів КРС при кімнатній температурі якісно узгоджується з розрахованими в моделі ангармонічних квантових осциляторів спектрами флуктуацій псевдоспіну.

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 $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$. Розрахована для чотиріямного 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 чотиріямного потенціалу погоджується з даними спектроскопії КРС про температурну залежність низькочастотних ґраткових збуджень. 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.

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

SUMMARY

Medulych M.M. The dynamics of the electron beam and the electron-phonon coupling in ferroelectrics of $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ type. – 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.

The first chapter of the thesis describes the structure and phase transitions in crystals of $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ type. The contribution of stereoactivity to the emergence of spontaneous polarization was mentioned. The concepts of polarons and polaron excitons are introduced, some theoretical approaches concerning their participation in the transfer of charges in materials of this type are considered. Finally, this section describes the methodology and conditions for conducting experimental research.

The second chapter is devoted to polaron effects in three-dimensional $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}(\text{Se})_6$ crystals. The Raman spectra of $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ and $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ crystals under different scattering geometries have been obtained. A temperature transformation of the Raman spectra is observed, with the most sensitive to temperature changes being the low-frequency region of the spectra, the volatile modes of which are mainly related to cation sublattice.

The interpretation of polaron mechanisms of observed dielectric relaxations, temperature dependences of thermoluminescence spectra and photoluminescence spectra with the involvement of donor-acceptor compensation mechanisms in investigated semiconductors has been represented on the basis of the first-principle

calculations of the electronic energy spectra of $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ crystals with regular lattice and crystals with tin and sulfur vacancies.

Temperature studies of Raman spectra for $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ crystals together with dielectric data and photo and thermoluminescence spectra were analyzed with the use of the first-principle calculations of the electronic band structure of these crystals, taking into account the availability of vacancies of tin and selenium. It has been shown that changes in the nature of chemical bonds in the investigated crystals when replacing sulfur with selenium agree with the proposed model of polaron excitons to describe the mechanism of spontaneous polarization and the optical and dielectric properties of the ferroelectric phase of $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}(\text{Se})_6$ crystals.

The third chapter presents the results of research of $T - P - y$ diagrams in mixed crystals $(\text{Pb}_y\text{Sn}_{1-y})_2\text{P}_2\text{S}_6$. According to the given data of temperature dependences for solid solutions $(\text{Pb}_y\text{Sn}_{1-y})_2\text{P}_2\text{S}_6$ with $y = 0, 0.1, 0.2$ and 0.45 , polaron dielectric anomalies are observed only for mixed crystals with lead concentrations less than tricyclic (near $y = 0.3$). This feature is related to the increase in the amplitude of thermal displacements of atoms in the crystalline lattice when heated above 200 K, when the potential of free energy is apparently already two-elemental.

The observed $T_c(P)$ dependences for $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ and $T_c(y)$ for mixed crystals $(\text{Pb}_y\text{Sn}_{1-y})_2\text{P}_2\text{S}_6$ with linear extrapolation reach 0 K near $P = 1.5$ GPa and $y = 0.7$. The paraelectric state can be stable at $P > 1.5$ GPa for $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ at normal pressure at $y > 0.7$ for $(\text{Pb}_y\text{Sn}_{1-y})_2\text{P}_2\text{S}_6$ crystals. It follows that by changing the pressure or composition at 0 K, a quantum critical point can be reached.

It is shown that for mixed crystals $(\text{Pb}_y\text{Sn}_{1-y})_2\text{P}_2\text{S}_6$ with concentrations $y \approx 0.61$ and $y \approx 0.65$ which are closest to the transition at 0 K from the polar phase at $y \leq 0.7$ to the paraelectric phase at $y \geq 0.7$, the dielectric susceptibility demonstrates quantum critical the behavior of $\chi^{-1} \sim T^2$ in the immediate vicinity of the first-order transitions at 35 K and 20 K, respectively.

The fourth section is devoted to the study of nonlinear phenomena in ferroelectrics with multi-walled local potential. The calculated spectra for systems with triangular and quadrivalent local potential are presented. The calculated

temperature evolution of the energy spectrum for anharmonic quantum oscillators generally agrees with the tendencies of temperature changes in the experimentally observed spectra of the Raman crystal of $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ crystals. It has been found that the instability of a ferroelectric lattice is associated with several low-energy optical modes. In addition, the change in the pressure of experimentally observed Raman spectra at room temperature qualitatively agrees with the models of anharmonic quantum oscillators with spectra of pseudospin fluctuations.

For layered $\text{CuInP}_2\text{S}(\text{Se})_6$ crystals it has been shown that the local potential for spontaneous polarization fluctuations has a more complex character compared to the triangular potential for $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$. Designed for a quadrilateral quantum anharmonic oscillator, the temperature dependence of the probability distribution of the pseudospin values agrees well with the positions of copper cations in the layers of the crystalline structure and in the interlayer space.

Finally, the phenomenon of resonance spectroscopy of the Raman scattering is studied for three-dimensional $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}(\text{Se})_6$ crystals and layered crystals $\text{CuInP}_2\text{S}(\text{Se})_6$. The research results indicate that the anharmonicity of the lattice dynamics depends to a large extent on the electron-phonon interaction.

Key words: ferroelectric crystals, Raman scattering, polaron, anharmonicity, electron-phonon interaction.

СПИСОК ПУБЛІКАЦІЙ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

Статті у фахових журналах:

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.

Тези-доповіді на конференціях:

1. Peculiarities of the dielectric properties of $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ and CuInP_2S_6 ferroelectric crystals / [М.М. Maior, М.М. 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.

2. 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.
3. 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.
4. 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.
5. 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.
6. 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.
7. 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.
8. 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. Федько, А. Каллай, Ю.М. Височанський] // Четвертий Семінар “Властивості сегнетоелектричних і суперіонних систем”. – Ужгород, 2013. – С. 12-13.
9. 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.
10. 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.
 11. 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.
 12. 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.
 13. 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.
 14. 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] // 5th Semainar “Properties of ferroelectric and superionic systems”.–Uzhgorod, 2015. – P. 22-23.
 15. 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.
 16. 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.
17. 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] // 6th Seminar "Properties of ferroelectric and superionic systems". – Uzhgorod, 2016. – p.23.
 18. 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.
 19. Нелінійна динаміка сегнетоелектриків типу $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ та CuInP_2S_6 з багатоямним локальним потенціалом / [М. Медулич, Р. Євич, Я. Гренцер, А. Курта, Х. Федьо, Ю. Височанський] // 7th Seminar "Properties of ferroelectric and superionic systems". – Uzhhorod, 2017. – p.65-66.

ЗМІСТ

ВСТУП.....	15
РОЗДІЛ 1. ФАЗОВІ ПЕРЕХОДИ ТА ЕФЕКТИ ЕЛЕКТРОН-ФОНОННОЇ ВЗАЄМОДІЇ В СЕГНЕТОЕЛЕКТРИЧНИХ КРИСТАЛАХ ТИПУ $\text{MM}'\text{P}_2\text{X}_6$	22
1.1. Фазові переходи та фазові діаграми.....	22
1.2. Роль стереоактивності у виникненні спонтанної поляризації в кристалах типу $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$	30
1.3. Полярони, поляронні екситони та сегнетоелектричний стан.....	35
1.4. Фазові переходи типу лад-безлад в системі взаємодіючих комірок з триямним локальним потенціалом.....	42
1.5. Методика експериментальних досліджень.....	45
РОЗДІЛ 2. ПОЛЯРОННІ ЕФЕКТИ В ОПТИЧНИХ ТА СЕГНЕТОЕЛЕКТРИЧНИХ ВЛАСТИВОСТЯХ $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}(\text{Se})_6$	49
2.1. Анггармонізм в спектрах комбінаційного розсіювання світла сегнетоелектриків $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ та $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$	49
2.2. Полярони та напівпровідникові властивості сегнетоелектрика $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$	55
2.3. Прояви самолокалізації носіїв заряду в оптичних властивостях $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$	70
РОЗДІЛ 3. ТРИКРИТИЧНІСТЬ ТА КВАНТОВИЙ ПАРАЕЛЕКТРИЧНИЙ СТАН В $\text{Sn}(\text{Pb})_2\text{P}_2\text{S}_6$	81
3.1. Поляронні релаксаційні процеси в сегнетоелектричних твердих розчинах $(\text{Pb}_y\text{Sn}_{1-y})_2\text{P}_2\text{S}_6$	81
3.2. Спектри комбінаційного розсіювання світла у квантовому параелектрику $\text{Pb}_2\text{P}_2\text{S}_6$	86
3.3. Особливості фазових діаграм температура – тиск для $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ та температура – хімічний склад для $\text{Sn}(\text{Pb})_2\text{P}_2\text{S}_6$	89
3.4. Роль валентних флуктуацій в механізмі спонтанної поляризації	96

3.5. Сегнетоелектричні фазові переходи в моделі ангармонічних квантових осциляторів	101
РОЗДІЛ 4. НЕЛІНІЙНА ДИНАМІКА СЕГНЕТОЕЛЕКТРИКІВ ТИПУ $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ ТА CuInP_2S_6 З БАГАТОЯМНИМ ЛОКАЛЬНИМ ПОТЕНЦІАЛОМ.....	106
4.1. Спектр флуктуацій спонтанної поляризації в кристалах типу $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ з трійним локальним потенціалом.....	106
4.2. Ангармонічна динаміка шаруватих кристалів $\text{CuInP}_2\text{S}(\text{Se})_6$	112
4.3. Нелінійна динаміка кристалів в збудженому стані. Резонансне комбінаційне розсіювання світла.....	126
4.4. Спектроскопія комбінаційного розсіювання фазових переходів в сегнетоелектриках $\text{CuInP}_2\text{Se}_6$	135
ВИСНОВКИ.....	143
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ.....	145

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ, СИМВОЛІВ, ОДИНИЦЬ, СКОРОЧЕНЬ І ТЕРМІНІВ

ФП – фазовий перехід

КРС – комбінаційне розсіювання світла

ККТ – квантова критична точка

ФЛ – фотолюмінесценція

ТЛ – термолюмінесценція

АКО – ангармонічний квантовий осцилятор

ЕПР – електронний парамагнітний резонанс

SOJT – ефект Яна-Теллера другого роду

БЕГ – Блюме-Емері-Гріффітса (модель)

ЕФК – Фалікова-Кімбола (модель)

ТКТ – трикритична точка

ВСТУП

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 CuInP_2S_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 CuInP_2S_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-фононної 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-фононної 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, релаксаційними діелектричними аномаліями в сегнетоелектричній фазі і описати цю фазу в кристалах $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}(\text{Se})_6$ як когерентний стан поляронних екситонів.
2. Дослідити вплив різної стереоактивності катіонів Sn^{2+} і 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 $\text{Sn}(\text{Pb})_2\text{P}_2\text{S}_6$.
3. Проаналізувати вплив фотозбудження носіїв заряду при реєстрації КРС на прояви фононного ангармонізму та виявити активовані ефекти електрон-фононної 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 трійним і чотирійним потенціалами.

Для вирішення поставлених задач використовувались такі **методи дослідження**: спектроскопія комбінаційного розсіювання світла, аналіз результатів спектроскопічних, оптичних і діелектричних досліджень в рамках

моделей електрон-фононої 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 триямним 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 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 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 $(\text{Pb}_y\text{Sn}_{1-y})_2\text{P}_2\text{S}_6$, з трикритичною точкою та з прямуванням лінії фазових переходів до 0 K, 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 триямним 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-фононної 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 Meeting 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);
- 7th 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.

РОЗДІЛ 1

ФАЗОВІ ПЕРЕХОДИ ТА ЕФЕКТИ ЕЛЕКТРОН-ФОНОННОЇ ВЗАЄМОДІЇ В СЕГНЕТОЕЛЕКТРИЧНИХ КРИСТАЛАХ ТИПУ $MM'P_2X_6$

1.1 Фазові переходи та фазові діаграми

Кристали із загальною хімічною формулою $MM'P_2X_6$, де М та М' – метал (Sn, Pb, Zn, Ni, Fe, Co, Cu, Ag, In, Cr), а Х – халькоген (S або Se), утворюють широкий клас сполук, що володіють як різними типами кристалічної структури (об'ємні та шаруваті), так і різними типами дипольного впорядкування (сегнето-, сегнети- та антисегнетоелектричне, феро-, фери- та антиферомагнітне). Спільною рисою даного класу сполук є наявність аніонів $[P_2S(Se)_6]^{4-}$, з'єднаних в тримірну чи шарувату ґратку катіонами металу.

Кристали $Sn_2P_2S_6$, $Sn_2P_2Se_6$, $Pb_2P_2S_6$, $Pb_2P_2Se_6$ є ізоструктурними сполуками, близькими за природою хімічних зв'язків і параметрами ґратки, що сприяє утворенню їх неперервних твердих розчинів. Дослідження оптичних [26, 27], теплових [28] і пружних [29] властивостей, а також вивчення структури [30], дозволили встановити, що в кристалі $Sn_2P_2S_6$ при $T_0 = 337$ К реалізується ФП другого роду з вихідної параелектричної фази в сегнетоелектричну зі зміною симетрії $P2_1/c \rightarrow Psc$. Параметром порядку даного ФП є вектор спонтанної поляризації, який лежить в площині симетрії (010) при виборі моноклінної елементарної комірки по [31] (рис. 1.1). Таким чином, кристал $Sn_2P_2S_6$ є власним одновісним сегнетоелектриком. У параелектричній фазі центр інверсії знаходиться на середині Р–Р зв'язку. Але при низькій температурі інверсія зникає, аніон $[P_2S_6]^{4-}$ спотворюється. В монокристалах $Sn_2P_2S_6$ власний сегнетоелектричний фазовий перехід другого роду має місце при $T_0 = 337$ К. Нижче температури переходу іони Sn^{2+} зміщені з чотирикратно вироджених центросиметричних положень, які вони займають у параелектричній фазі, у позиції сегнетофази, котрі є

виродженими попарно, і зв'язані єдиним елементом симетрії – площиною ковзання. При цьому в сегнетоелектричній фазі зникають гвинтова вісь другого порядку та центр симетрії. Зміщення Sn^{2+} з їх центросиметричних позицій складає близько $0.26 \text{ \AA}$ вздовж X , $0.09 \text{ \AA}$ вздовж Z та $0.04 \text{ \AA}$ вздовж Y , що в результаті приводить до виникнення дипольного моменту, направленого близько вздовж X . Така трансформація позицій атомів дозволила віднести фазовий перехід до типу зміщення, оскільки в перших рентгенодифракційних та спектроскопічних дослідженнях $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ не було виявлено структурних елементів, що впорядковуються нижче температури переходу [32].

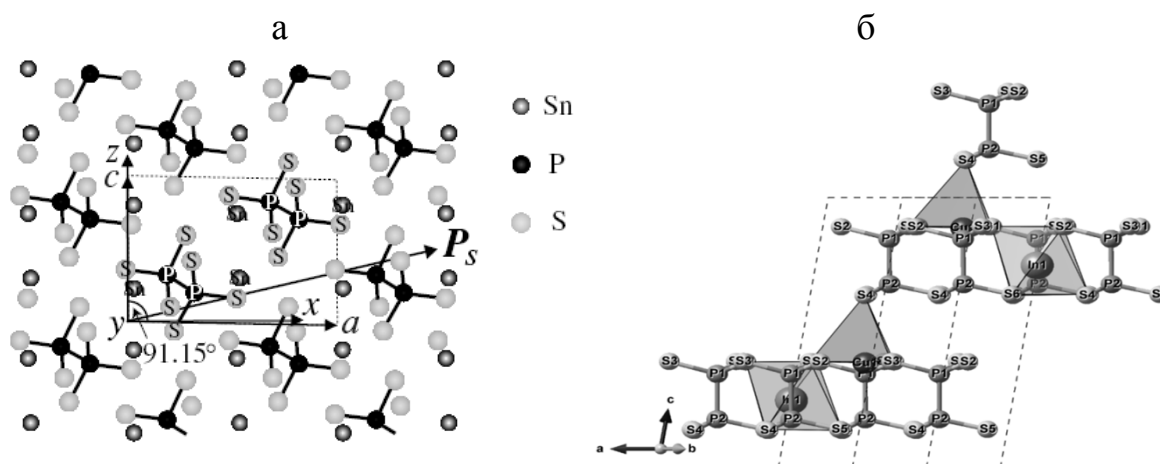


Рис. 1.1. Проекція кристалічної структури тримірного кристала $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ (а) та шаруватого кристала CuInP_2S_6 (б) на площину (010) [33].

Заміщення атомів S на Se в ряді $\text{Sn}_2\text{P}_2(\text{Se}_x\text{S}_{1-x})_6$ призводить до плавного розщеплення лінії ФП другого роду $T_0(x)$ при $x = 0.28$ на лінії переходів другого ($T_i(x)$) і першого ($T_c(x)$) роду (рис. 1.2) [29, 28]. Для $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ $T_i = 221 \text{ K}$, $T_c = 193 \text{ K}$ заміщення Sn на Pb в ряді $(\text{Pb}_y\text{Sn}_{1-y})_2\text{P}_2\text{S}_6$ різко знижує температуру сегнетоелектричного ФП і вона досягає 4.2 K при $y = 0.61$ (рис. 1.3) [34]. Внесення Pb різко знижує значення T_i і T_c . При цьому збільшується температурний інтервал існування неспівмірної фази. Для складу $(\text{Pb}_{0.4}\text{Sn}_{0.6})_2\text{P}_2\text{Se}_6$, наприклад, він перевищує 100 K . Фазові переходи на

залежностях $T_i(y)$ і $T_c(y)$ в твердих розчинах $(\text{Pb}_y\text{Sn}_{1-y})_2\text{P}_2\text{Se}_6$ досягають 4.2 К при $y = 0.64$ і 0.4 відповідно.

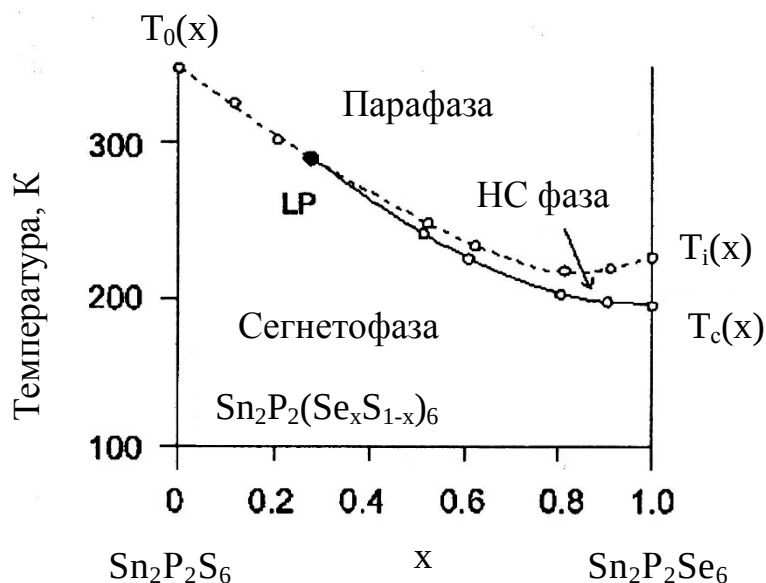


Рис. 1.2. Температурно-концентраційна фазова діаграма для системи $\text{Sn}_2\text{P}_2(\text{Se}_x\text{S}_{1-x})_6$. ТЛ – точка Ліфшиця, штрихова лінія – фазовий перехід другого роду, суцільна лінія – фазовий перехід першого роду [35].

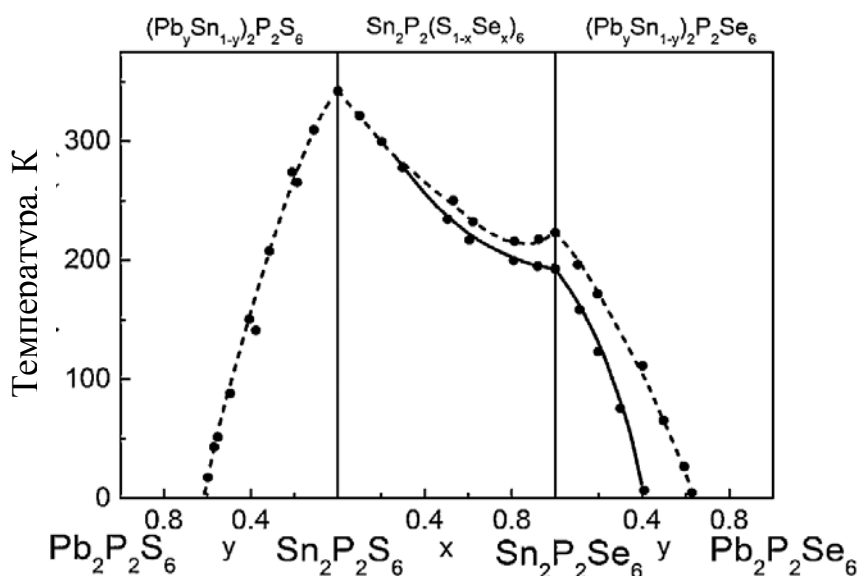


Рис. 1.3. Концентраційні залежності температур фазових переходів другого (штрихова лінія) і першого (суцільна лінія) роду в змішаних кристалах $\text{Sn}_2\text{P}_2(\text{Se}_x\text{S}_{1-x})_6$, $(\text{Pb}_y\text{Sn}_{1-y})_2\text{P}_2\text{S}_6$ та $(\text{Pb}_y\text{Sn}_{1-y})_2\text{P}_2\text{Se}_6$ [34].

Як добре відомо, ФП другого роду характеризується неперервною зміною параметра порядку (тут спонтанної поляризації) і відсутністю температурного гістерезису. При ФП першого роду відбувається скачок параметра порядку, а також має місце температурний гістерезис. Крім відзначених відмінностей суттєвим признаком є наявність прихованої теплоти переходу в останньому випадку. Характер поведінки спонтанної поляризації при переході відображає температурна залежність ширини забороненої зони, яку зручно прослідкувати шляхом вимірювання пропускання світла фіксованої довжини хвилі в області краю поглинання [26].

Для $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ при T_c фіксується стрибок пропускання з гістерезисом порядку 0.5 K, що вказує на наявність ФП першого роду. При пониженні вмісту Se в $\text{Sn}_2\text{P}_2(\text{Se}_x\text{S}_{1-x})_6$ значення стрибків пропускання на лінії $T_c(x)$ зменшується. Згідно ультразвукових досліджень [29] в складі з $x = 0.2$ відбувається один ФП безпосередньо із пара- в сегнетофазу, тоді як в зразку з $x = 0.3$ вже спостерігаються два переходи з температурною відстанню менше одного градуса. При нижньому з них ще фіксується стрибок пропускання. Для зразка з $x = 0.28$ такий стрибок вже відсутній. На основі цих даних можна вважати, що розщеплення лінії сегнетоелектричних ФП $T_0(x)$ відбувається при $x = 0.28$, причому переходи на лінії $T_i(x)$ залишаються неперервними, а сила переходу першого роду на лінії $T_c(x)$ поступово зростає з віддаленням від точки розщеплення.

Результати калориметричних досліджень $\text{Sn}_2\text{P}_2(\text{Se}_x\text{S}_{1-x})_6$ [28] підтверджують такі висновки. Методом квазістатичних термограм і шляхом аналізу температурних залежностей теплоємності прихована теплота переходів в зразках з $x = 0, 0.1$ і 0.2 не виявлена. В той же час встановлена її наявність для переходів на лінії $T_c(x)$ при $x \geq 0.4$, причому вона зростає з ростом вмісту Se.

Вид фазової діаграми сегнетоелектриків $\text{Sn}_2\text{P}_2(\text{Se}_x\text{S}_{1-x})_6$, а також характер концентраційної трансформації температурної поведінки

діелектричних, пружних і оптичних властивостей дозволили зробити висновок [29], що тут при $x \approx 0.28$ розміщена точка Ліфшиця, яка розділяє фазовий перехід з вихідної в сегнетоелектричну і неспіврозмірну фази. З таким висновком узгоджуються результати теплових і дилатометричних досліджень [28]. Наявність надструктури в проміжковій фазі $\text{Sn}_2\text{P}_2(\text{Se}_x\text{S}_{1-x})_6$ підтвердило спостереження між T_i і T_c додаткових особливостей в коливному спектрі $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ [58], а також дифракції світла на структурних неоднорідностях в $\text{Sn}_2\text{P}_2(\text{Se}_{0.4}\text{S}_{0.6})_6$ [59].

Кристали $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ є напівпровідниками з шириною забороненої зони біля 2.3 еВ при кімнатній температурі. У них проявляється взаємний вплив сегнетоелектричних та напівпровідникових властивостей. В роботі [36] з дослідження впливу підсвітки на спектр КРС м'якої оптичної моди в сегнетоелектричній фазі кристалів $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ (рис. 1.4) та на температурну аномалію діелектричної проникності (рис. 1.5) виявлено, що спектральна залежність фотоіндукованого зсуву температури фазового переходу корелює зі спектральною залежністю фотопровідності кристалів $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$.

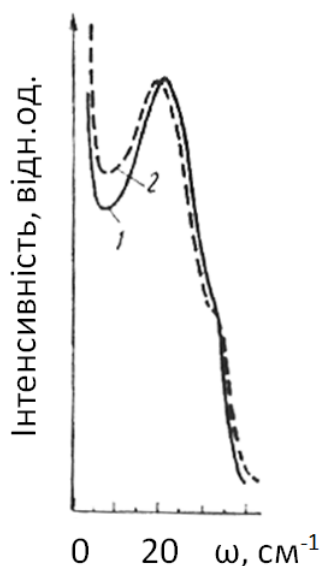


Рис. 1.4. Спектр КРС м'якої оптичної моди симетрії A' для $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ при 326 К: 1 – без підсвітки; 2 – при інтегральній підсвітці [36].

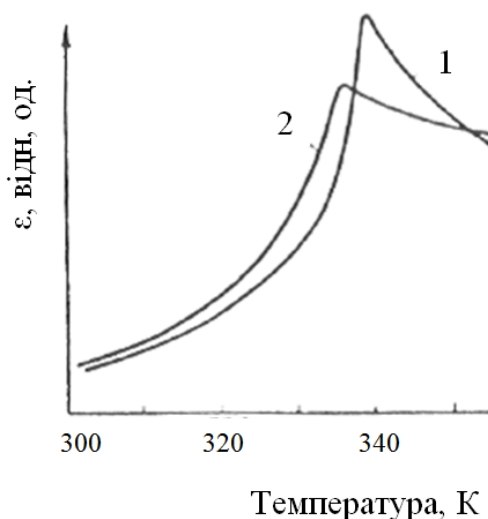


Рис. 1.5. Температурна залежність діелектричної проникності ϵ для $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$: 1 – без підсвітки; 2 – при інтегральній підсвітці [36].

Дослідження температурної залежності спектрів фотопровідності (рис. 1.7) та фотолюмінесценції (рис. 1.8) вказують на присутність локалізованих станів в забороненій енергетичній зоні.

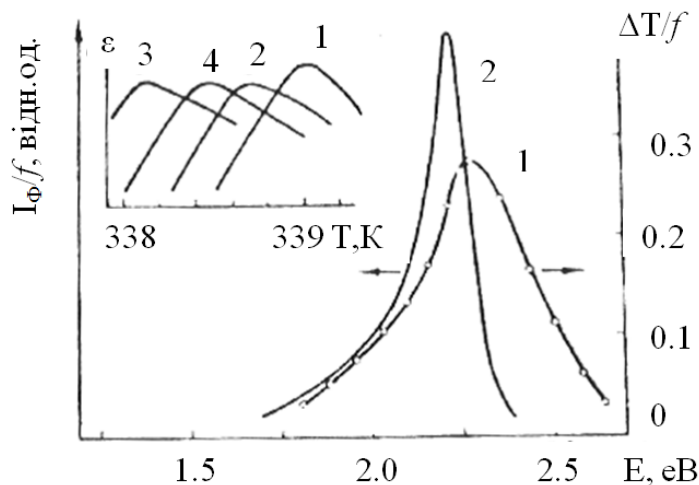


Рис. 1.6. Спектральні залежності фотостимульованого зсуву T_c в кристалі $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ (1) і інтенсивності I_ϕ при 339 K (2), приведені до одиниці падаючої енергії f . На вставці показані залежності $\epsilon(T)$ без підсвітки (1) і при освітленні світлом з довжиною хвилі $\lambda = 6135$ (2), 5470 (3) і 5035 Å (4) [36].

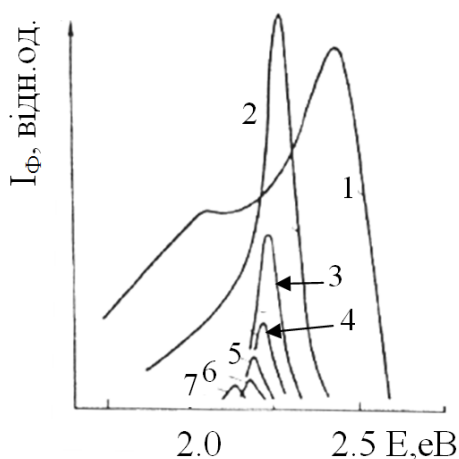


Рис. 1.7. Спектри фотопровідності кристала $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ при різних температурах: 1 – 77, 2 – 295, 3 – 313, 4 – 323, 5 – 333, 6 – 343, 7 – 373 К [36].

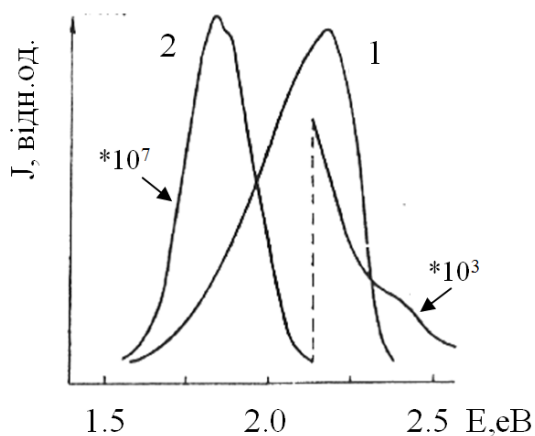


Рис. 1.8. Спектри фотолюмінесценції кристала $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$: 1 – 300, 2 – 77 К [36].

Виконані в роботі [36] дослідження фотоіндукованого зсуву температури фазового переходу другого роду були першим доказом суттєвої ролі електрон-фононної взаємодії в сегнетоелектрику-напівпровіднику $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$.

Діелектричні властивості кристалів $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ суттєво залежать від технології вирощування [37]. Так, для кристалів, отриманих методом хімічних газотранспортних реакцій, можуть спостерігатися високі діелектричні втрати в околі фазового переходу та їхнє суттєве зростання при підвищенні температури в параелектричній фазі [37]. Для кристалів $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$,

виращених методом Бріджмена, спостережувані діелектричні втрати були незначними.

Для зразків $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ з різних технологічних партій значно відрізняються і оптичні властивості, зокрема рівень оптичного поглинання в області прозорості (рис. 1.9.).

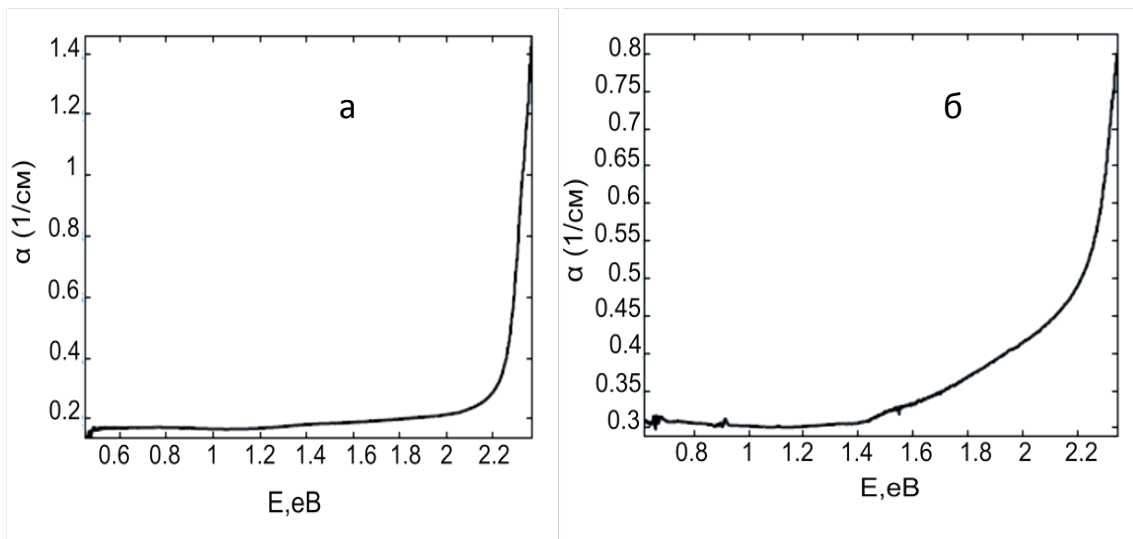


Рис. 1.9. Оптичне поглинання номінально чистого (а) та «коричневого» (б) кристалів $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ [38].

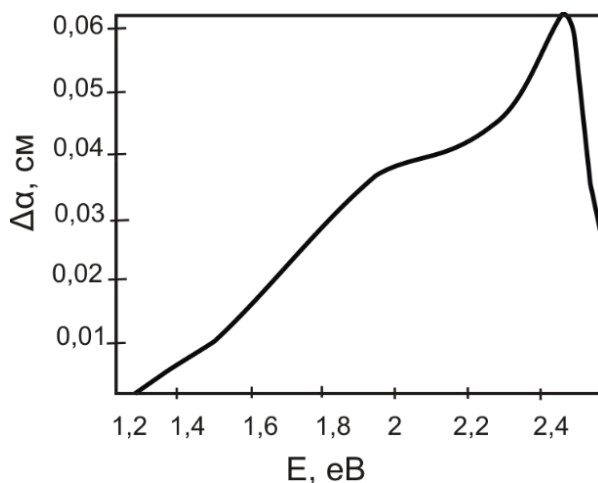


Рис. 1.10. Зміна коефіцієнта поглинання номінально чистих зразків кристала $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ після інтенсивного освітлення білим світлом при 298 K [38].

Спектр оптичного поглинання конкретного зразка може бути змінений при підсвітці (рис. 1.10). Фотоіндуковане поглинання залежить від температури та від довжини хвилі підсвітки. Такий ефект очевидно зумовлений перезарядкою локалізованих станів електронів та дірок в забороненій енергетичній зоні кристалів $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$.

Для потрійних сполук можливі суттєві відхилення від стехіометричного хімічного складу при вирощуванні монокристалів. Вакансії в кристалічній структурі є донорними або акцепторними центрами, які можуть істотно модифікувати напівпровідникові властивості. Неконтрольовані домішки, очевидно, також мають певний вплив на електрофізичні та оптичні характеристики. Контрольоване введення домішок ефективно впливає на напівпровідникові та сегнетоелектричні властивості кристалів $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$.

1.2 Роль стереоактивності у виникненні спонтанної поляризації в кристалах типу $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$

Для кристала $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ для виявлення природи спонтанної поляризації та дослідження електронних і фононних енергетичних спектрів раніше були виконані першопринципні розрахунки в наближенні функціоналу електронної густини [39]. Встановлено, що полярна оптична мода параелектричної фази симетрії B_u дестабілізується лише при врахуванні її нелінійної взаємодії з повносиметричною оптичною модою A_g :

$$U = a A_g^2 + b A_g^3 + c B_u^2 + d B_u^4 - f A_g B_u^2 + h A_g^2 B_u^2 + \dots$$

Загалом, слід враховувати нелінійну взаємодію типу $A_g B_u^2$ для всіх 13 B_u та 15 A_g нормальних коливань ґратки симетрії $P2_1/c$ в параелектричній фазі. Зміна координат атомів при переході в сегнетоелектричну фазу симетрії Pc пояснюється наступним чином — два катіони олова (що суміщаються площиною симетрії) дещо зсуваються відносно аніонної підґратки, а інші два — суттєвіше зсуваються відносно їхніх позицій в параелектричній фазі.

Встановлено, що ефективний потенціал в нормальних координатах A_g-B_u має три мінімуми – центральний відображає метастабільний параелектричний стан, а два бокові мінімуми відповідають двом доменам сегнетоелектричної фази одновісного сегнетоелектрика (рис. 1.11).

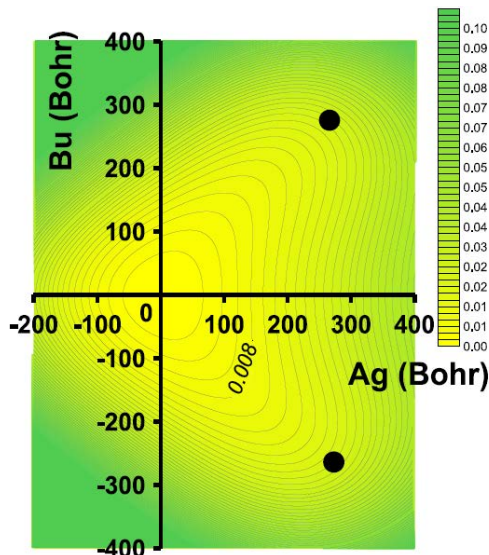


Рис. 1.11. Триямний потенціал для флуктуацій параметра порядку фазового переходу в кристалі $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ [39].

Олово має 4 валентні електрони (електронна конфігурація $5s^25p^2$), а в окисленному стані SnII – номінально Sn^{2+} . Неподілена електронна пара s^2 може бути в двох ситуаціях: 1) валентні орбіталі олова не гібридизуються, і неподілена пара розташована на сферичній орбіталі $5s^2$ і є нестереоактивною, оскільки вона не спотворює координацію олова; 2) олово має ковалентні зв'язки з сусідніми атомами лігандів, його валентні орбіталі гібридизовані, неподілена пара розташована на одній з гібридних орбіталей і є стереоактивною [40].

Можна вважати, що вказаний складний потенціальний рельєф для кристала $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ зумовлений релаксацією неподіленої електронної пари катіонів олова. Раніше запропонована схема стереоактивності [41], яка зображена на рис. 1.12. В структурі кристала в наближенні іонного зв'язку виділяються катіони Sn^{2+} та аніони $(\text{P}_2\text{S}_6)^{4-}$ з ковалентними P–S і P–P зв'язками. Однак, неподілена електронна пара в електронній конфігурації Sn

$5s^2$ є стереоактивною – s -орбіталі олова гібридизуються з p -орбіталями сірки. Незв'язуючий енергетичний рівень в результаті такої гібридизації залишається заселений електронами.

Для досягнення енергетичної вигоди цей рівень змішується з p -орбіталлю олова – реалізується sp^2 гібридизація, для якої зв'язуючий рівень зменшує енергію, а незв'язуючий піднімається вище рівня Фермі. Така гібридизація пропорційна ацентричності оточуючого кристалічного поля і сприяє деформації додекаедра з 8 атомів сірки, що оточують катіон олова. При цьому катіон металу зсувається з центру додекаедра і просторовий розподіл електронної густини істотно відрізняється від сферичного. Стереоактивність неподіленої електронної пари подібна до ефекту Яна-Теллера. Таким чином можна пояснити природу електрон-фононної взаємодії, що визначає спонтанну поляризацію кристалічної ґратки кристала $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$.

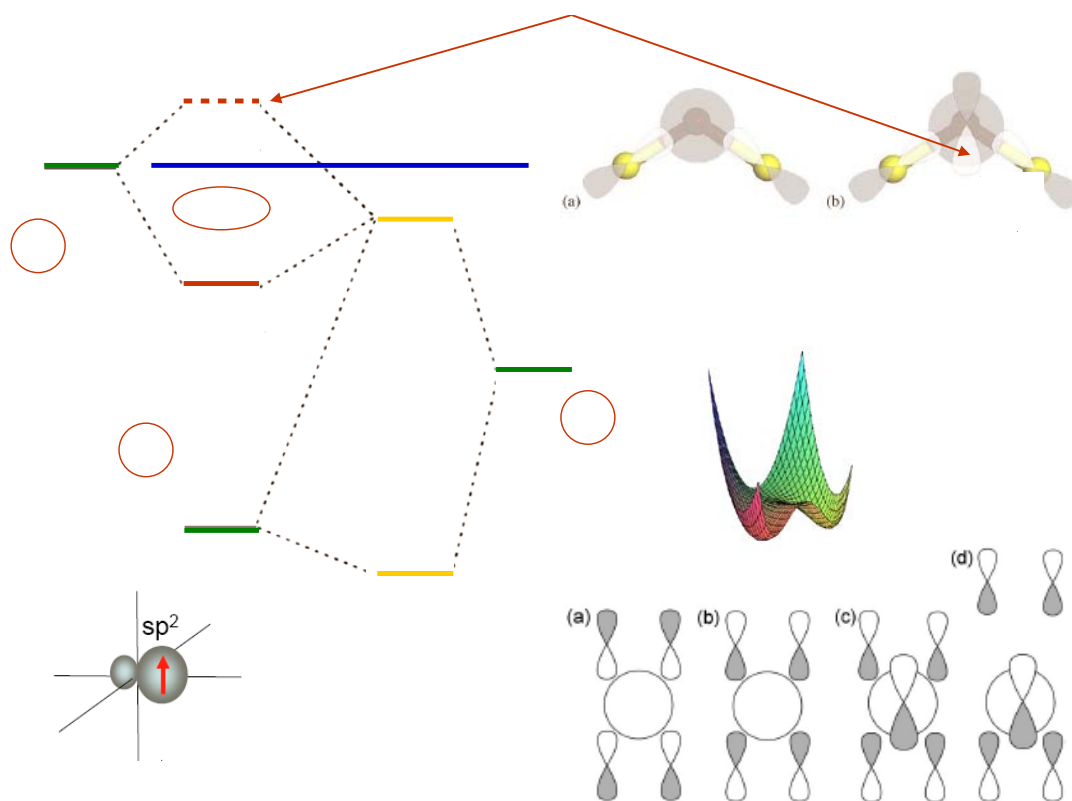


Рис. 1.12. Схема виникнення стереоактивності неподіленої $5s^2$ електронної пари олова в кристалі $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ [41].

Загалом, високий ефективний заряд і велика поляризованість аніонних структурних груп P_2S_6 спільно з стереоактивністю неподіленої електронної пари іонів олова зумовлюють значний електронний внесок від всіх атомів в спонтанну поляризацію кристала $Sn_2P_2S_6$. Ця обставина погоджується з раніше встановленим [39] залученням всіх 13 B_u мод та 15 A_g мод до динамічної нестійкості досліджуваного сегнетоелектрика.

Цікаво співставити особливості хімічних зв'язків в сульфідній сполуці $Sn_2P_2S_6$ та селенідній сполуці $Sn_2P_2Se_6$, а також в свинцевих кристалах $Pb_2P_2S_6$ та $Pb_2P_2Se_6$.

У подвійних сполуках MX , де M – метал Ge, Sn, Pb, X – халькоген O, S, Se, Te (рис. 1.13), стереоактивність неподіленої електронної пари атомів металу визначається sp^2 гібридизацією їхніх s - і p -орбіталей з p -орбіталями атомів халькогену. Така гібридизація визначається розміщенням енергетичних рівнів електронних станів та шириною відповідних енергетичних зон в кристалічній структурі [41, 42].

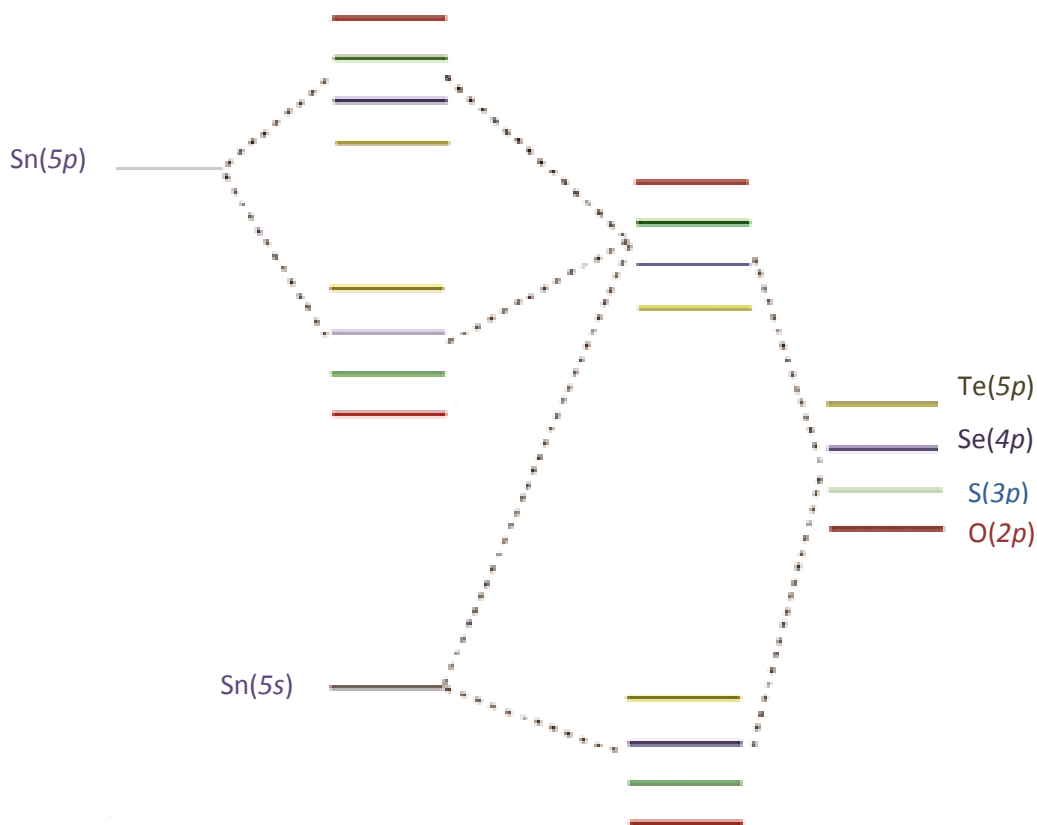


Рис. 1.13. Схема енергетичних рівнів для валентних електронів в халькогенідах [42].

Таким чином, при переході від $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ до $\text{Pb}_2\text{P}_2\text{S}_6$ внаслідок релятивістського ефекту енергія зв'язку для $6s$ -рівня Pb зростає, що ослаблює стереоактивність $6s^2$ неподіленої електронної пари в додекаедрах атомів сірки. Очевидно з цієї причини [44] іонність зв'язків Pb–S вища ніж для зв'язків Sn–S. Ширина забороненої зони зростає при заміні Sn на Pb. Параелектрична фаза в $\text{Pb}_2\text{P}_2\text{S}_6$ стабільна при охолодженні до 4.2 К [43].

Найбільша стереоактивність $4s^2$ електронної пари германію в оточенні атомів сірки є очевидним поясненням відсутності кристалічної структури $\text{Ge}_2\text{P}_2\text{S}_6$. Атоми Ge не можуть знаходитися в позиціях з високою координацією атомами сірки.

Можна сподіватися, що внесення в кристал $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ домішки германію в зарядовому стані Ge^{2+} суттєво підвищить температуру ФП [46], тоді як така домішка в стані Ge^{4+} не буде стереоактивною і не сприятиме підвищенню температури ФП з сегнетоелектричної в параелектричну фазу.

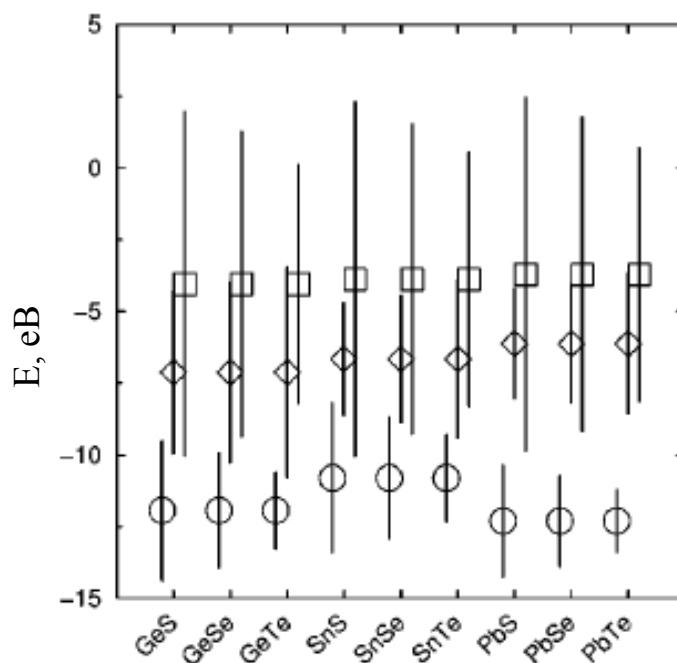


Рис. 1.14. Енергія атомних орбіталей (точки) і власні ширини енергетичних зон для дев'яти IV–VI халькогенідів металів. Кола – s -орбіталі катіонів, квадрати – p -орбіталі катіонів, ромби – p -орбіталі аніонів [42].

Згідно описаних тенденцій при переході від $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ до $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ стереоактивність $5s^2$ електронів олова в додекаедрі з атомів селену буде меншою, ніж у випадку сульфідної сполуки. Однак для потрійних сполук іонно-ковалентні зв'язки Sn–S та Sn–Se модифікуються в залежності від особливостей зв'язків P–S та P–Se в аніонах $[\text{P}_2\text{S}(\text{Se})_6]^{4-}$. Згідно спектроскопії Мессбауера при заміщенні сірки на селен ізомерний зсув зменшується, що вказує на більшу ступінь ковалентності зв'язків Sn–Se. Спектроскопія ядерного магнітного резонансу на ^{119}Sn [45,47] вказує на зростання резонансної частоти від -781.3 ppm в $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ до -608 ppm в $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$. Спектральна лінія ядерного магнітного резонансу для ^{31}P зменшує свою частоту від 92.12 ppm в $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ [47] до 28.7 ppm в $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ [45]. Це свідчить про зменшення електронної густини в околі ядер атомів олова та зростання електронної густини на атомах фосфору при переході від сульфіда до селеніда. Вказану тенденцію можна пояснити меншою електронегативністю селену відносно сірки. Вочевидь, зв'язки P–Se менш полярні, що сприяє більшому заряду атомів фосфору в аніонах $[\text{P}_2\text{Se}_6]^{4-}$. Така обставина ймовірно теж сприяє більш ефективній гібридизації молекулярних орбіталей аніонів з орбіталями катіонів олова і збільшує стереоактивність неподіленої електронної пари останніх в кристалі.

1.3 Полярони, поляронні екситони та сегнетоелектричний стан

Поняття полярона було введене С.І.Пекаром в 1946 р. В загальному розумінні це квазічастинка в кристалі, яка складається з електрона і супроводжуючого його поля поляризації. Електрон, який повільно рухається в діелектричному кристалі і взаємодіє з іонами ґратки через далекодіючі сили, буде постійно оточений областю ґраткової поляризації і деформації, викликаній рухом електрона. Рухаючись через кристал, електрон викликає ґраткову деформацію, тому можна говорити про наявність хмари фононів, що супроводжує електрон. Сам електрон локалізується в області цієї

деформації. Така локалізація відбувається зазвичай у досить малому об'ємі (кілька елементарних комірок) (рис. 1.15) і зберігається тривалий час (відносно атомних масштабів часу). Полярон у кристалічній ґратці переміщується за рахунок енергії теплових флуктуацій швидким «стрибком» на сусідню ділянку ґратки, час самого «стрибка» набагато менший від часу автолокалізації електрона, при цьому разом з електроном або діркою переміщується і вся порушена область кристала, що й зумовлює підвищену ефективну масу полярона, яка значно перевищує масу вільного електрона [48].

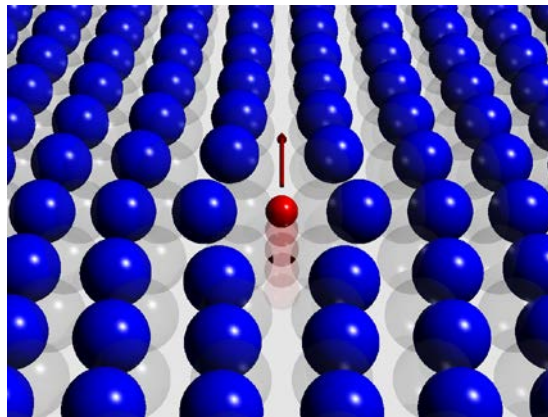


Рис. 1.15. Схема поширення полярона в кристалічній ґратці [49].

В залежності від співвідношення між розміром збудженої області кристала (радіусом полярона r_p) і сталої ґратки a полярони поділяються на полярони малого радіуса ($R_p \sim a$) (ПМР) і полярони великого радіуса ($R_p \gg a$) (ПВР). Виникнення поляронів зумовлено електрон-фононою взаємодією, яка може бути значною для оптичних фононів у іонних кристалах. Виникнення поляронного стану не відповідає адіабатичному наближенню (про незалежність руху іонних остовів і електронів), яке покладено в основу зонної моделі твердих тіл, тому зонна теорія не може пояснити низьку рухливість носіїв заряду в діелектриках. У разі слабкої електрон-фононної взаємодії утворюється ПВР, який майже не змінює властивостей мобільних електронів (дірок) у ґратці, тобто поляризаційні порушення структури кристалічної ґратки незначні, а їх область набагато перевищує сталу ґратки. Для ПМР, навпаки, розмір області порушення структури ґратки невеликий,

але порушення значне. Воно йде за рухом заряду, що в десятки разів знижує рухливість поляронних носіїв заряду, збільшуючи їх ефективну масу. Образно описуючи це явище, кажуть, що електрон є «одягненим у фононну шубу». Утворення ПМР відповідає сильній електрон-фононній взаємодії, яка визначається іонною поляризовністю кристалічної ґратки, яку кількісно оцінюють за параметром $(1/\epsilon_{\text{опт}} - 1/\epsilon_{\text{іон}})^2$. Поляризація охоплює лише одну-три комірки, але спотворення кристалічної ґратки стають істотними. Локалізація електрона (дірки) у разі ПМР відбувається в дуже малому об'ємі, але на порівняно великий час – близько 10^{-10} с. У квантовій теорії співвідношення невизначеностей Гейзенберга для енергії та часу записують у вигляді $\Delta W \Delta t \geq \hbar$. Ширина енергетичної зони для «зонного» електрона або дірки $W=1...2$ еВ. Отже, такий електрон не може бути локалізованим у ґратці на час, що перевищує 10^{-15} с, оскільки для більш тривалого часу хвильові функції електрона «розпливаються» по всьому кристалу. Однак для ПМР ширина зони становить близько 10 еВ, що й зумовлює можливість тривалої автолокалізації цієї квазічастинки [48].

Завдяки порівняно високій стабільності ПМР їх переміщення у кристалічній ґратці діелектрика відбуваються за рахунок теплових флуктуацій – як і у разі іонної електропровідності. «Стрибок» автолокалізованого електрона (дірки) в сусідню область ґратки визначається ймовірністю того, що у цій області за рахунок теплових коливань ґратки буде створена така сама або менша потенціальна яма. У зовнішньому електричному полі теплові стрибки ПМР набувають напрямленості, тобто у діелектриках виникає стрибова провідність. Однак, на відміну від високої рухливості «зонних» електронів, що обумовлюють електропровідність напівпровідників типу германію або кремнію, рухливість ПМР не тільки дуже мала, але й характеризується на температурній залежності потенціальної енергії $U_{\text{пол}}$ широким мінімумом із подальшим максимумом (рис. 1.16).

Перенесення заряду екситонами, що взаємодіють з кристалічною ґраткою, є предметом інтенсивних теоретичних досліджень, які здійснюються протягом трьох останніх десятиліть. Базовий підхід Аграновіча-Рейнекера [50, 51] полягав у врахуванні лінійної екситон-фононної взаємодії, яка індукується за рахунок модуляції електронно-діркової кулонівської взаємодії. В результаті було підтверджено, що участь екситона в перенесенні заряду сильно залежить від взаємодії з ґраткою.

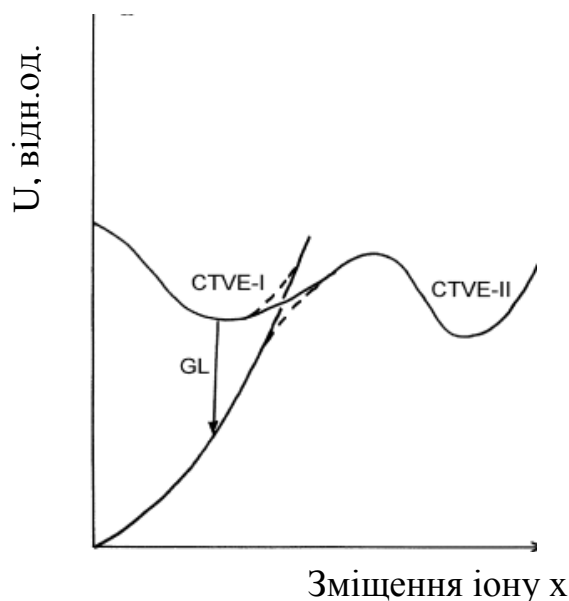


Рис. 1.16. Крива потенціальної енергії вібронних екситонів CTVE як функція полярного зміщення активного іону в рамках гармонічної (CTVE-I) та ангармонічної залежності від параметра «перенесення заряду – відносне зміщення іонів» (CTVE-II). GL – люмінесценція переходу Франка-Кондона [52].

Оскільки такий підхід розглядає тільки перенесення заряду, а будь-якими ангармонічними взаємодіями (для перенесення заряду, для коливань ґратки) нехтувалось, то для опису більш розширеної системи сполук існує потреба в його подальшому розвитку. Наприклад, такими системами є сегнетоелектричні оксиди ABO_3 та інші сполуки з високою поляризованістю ґратки і частково ковалентні матриці з лінійною і суттєвою нелінійною вібронною взаємодією. Для опису електронного збудження в цих системах необхідний інший підхід. Розробка такого підходу, заснована на поляронній

моделі, була запропонована в роботі [52]. Її основна ідея полягає в перенесенні заряду вібронами екситами (Charge Transfer Vibronic Exciton (CTVE)) [53].

Підхід, що дозволяє ввести локальний CTVE адіабатичний потенціал, базується на ієрархії CTVE внутрішніх ступеней вільності. Тип I – електронний рух поблизу атомів чи іонів в їхньому полі в рамках режиму сильного зв'язку; тип II – електронний рух пов'язаний з переносом заряду між окремими атомами чи іонами; і тип III – коливання зазначених вище атомів або іонів. Типи ступеней вільності I є найшвидшими. Вони пов'язані з електронними ступенями вільності при сильному зв'язку з атомами та іонами, де вони знаходяться (x -змінні); з перенесенням заряду між цими атомами і іонами (q -змінні, де $q = \langle B^+B \rangle$ – перенесення заряду основними зайнятими членами, B^+, B – оператори утворення і знищення заряду), з коливаннями іонів (x -змінні) і з переорієнтацією CTVE ($S_z^{(q)}$ -змінні): Усереднення загального гамільтоніана по швидких $\{x\}$ -змінних призводить для випадку нестабільності «перенесення заряду – відносно зміщення іонів» до гамільтоніану $\widehat{H}_1$ як нескінченного ряду $\{B^+B\}$, $\{x\}$ і $\{S_z^{(q)}\}$ змінних:

$$\begin{aligned} \widehat{H}_1 = & (\Delta E)B^+B + C \left(B^+ \widehat{S}_z^{(q)} B \right) x_z + \frac{K}{2} x_z^2 + \frac{\alpha_0}{2} (B^+B)(B^+B) \\ & + \frac{\alpha_{zz}}{2} (B^+B) S_z^{(q)} (B^+B) S_z^{(q)} + \frac{W_1}{2} (B^+B)(B^+B) x_z + \dots \end{aligned} \quad (1.1)$$

де ми розглядаємо певну іонну пару, яка активна в передачі заряду, наприклад, у напрямку вздовж осі z . Фізичний зміст членів у розкладі (1.1) пов'язаний: з електронною частиною енергії CTVE (перший член); з взаємодією «перенесення заряду – відносно зміщення іонів» (другий член); з гармонічним квазілокальним коливанням (третій член); з гармонічним перенесенням заряду при коливанні атомів, а також з перенесенням заряду внаслідок диполь-дипольної взаємодії (четвертий і п'ятий члени відповідно);

з дипольними взаємодіями, зумовленими перенесенням заряду (шостий член) і так далі.

Такий проміжний адіабатичний потенціал може бути представлений наступним чином:

$$U_{ad}^{CTVE-I} = (\Delta E)q_0 + \frac{1}{2}Cqx + \frac{K}{2}x^2 + \frac{\alpha}{2}q^2 + \dots \quad (1.2)$$

де $\alpha = \alpha_0 + (\alpha_{zz}/4)$; параметр ΔE є електронною частиною енергії збудження; параметри C ; K α відповідають білінійній зарядовій взаємодії, квазілокальним гармонічним коливанням та флуктуаціям переносу заряду для іонної пари, пов'язаної з CTVE, відповідно ($\Delta E > 0$; $K > 0$; $\alpha > 0$).

Ефект CTVE з'являється вже в гармонічному наближенні, що відповідає першим чотирьом членам в рівнянні (1.2).

Але в основному існують і ангармонічні вібронні екситони CTVE-II (рис.1.16) та CTVE-III (рис. 1.17).

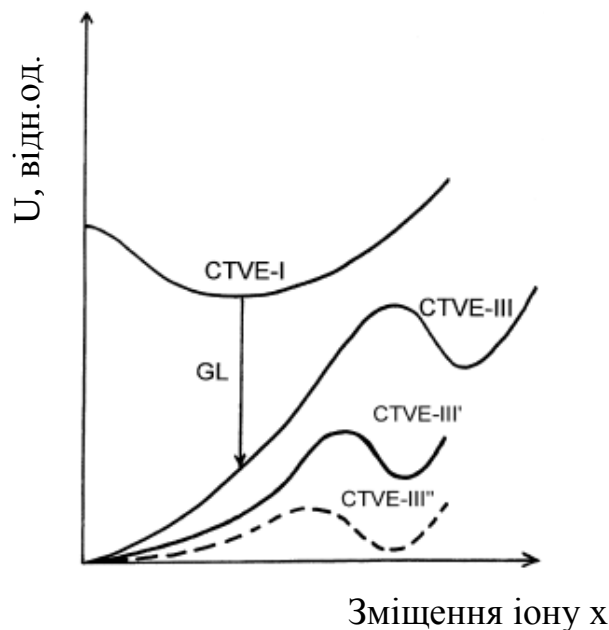


Рис. 1.17. Ілюстрація нестабільності «перенесення заряду – відносно зміщення іонів» в основному ангармонічному стані CTVE-III, яка формується разом з наявністю CTVE-I [52].

Для випадку CTVE-II, який співіснує з CTVE-I, це буде, наприклад, ситуація, коли величина адіабатичного потенціалу $U_{ad}^{CTVE-II}(q_2, x_2)$ значно

вища, ніж різниця енергій електронного збудження CTVE для двох обговорюваних типів CTVE, $\Delta E(q_2 - q_0) \ll U_{ad}^{CTVE-II}(q_2, x_2)$; де q_2, x_2 – координати CTVE-II, q_0 – координата передачі заряду CTVE-I. У цьому випадку можна представити адіабатичний потенціал для CTVE-II у такому вигляді:

$$U_{ad}^{CTVE-II} = (\Delta E)q_0 + \frac{1}{2}Cqx + \frac{K}{2}x^2 + \frac{\alpha}{2}q^2 + \frac{W_2}{2}qx^2 + \frac{W_3}{2}q^3 + \frac{\beta}{4}x^4 + \dots (1.3)$$

Тип CTVE-III повністю пов'язаний з вібронним збудженням «перенесення заряду – відносно зміщення іонів», без будь-якого внеску чистого перенесення заряду. Такий екситон з'являється в рамках флуктуацій «перенесення заряду – відносно зміщення іонів» з урахуванням лише основного стану гілки адіабатичного потенціалу (рис. 1.16).

$$U_{ad}^{CTVE-III} = \frac{K}{2}x^2 + \frac{\alpha}{2}q^2 + \frac{W_2}{2}qx^2 + \frac{W_3}{2}q^3 + \frac{\beta}{4}x^4 + \dots (1.4)$$

Стани CTVE-II та CTVE-III можуть виявити метастабільну, довготривалу поведінку. Це пояснюється тим, що їхні енергії збудження значно вищі, ніж, максимальна енергія фононів відповідних кристалів, з одного боку, а їх позиції мінімумів мають координати, що знаходяться за межами координаційної області відгалуження основного стану адіабатичного потенціалу, з іншого. Слід звернути увагу також на те, що стани CTVE-II та CTVE-III можуть бути реалізовані не тільки за допомогою світлового або рентгенівського збудження, але також через теплове збудження. Останнє відбувається, наприклад, в рамках процесу росту, або при досить високій температурі для випадку низького рівня CTVE-III.

Як наслідок, маємо справу з можливістю появи власних псевдоспінових станів нового типу, пов'язаних з переорієнтацією і трансляцією вібронних екситонів CTVE-III і CTVE-II. Динаміка кооперативного впорядкування, зумовлена взаємодією CTVE-CTVE, також стає актуальною у випадках досить високої концентрації для CTVE-III або CTVE-II.

1.4 Фазові переходи типу лад-безлад в системі взаємодіючих комірок з триямним локальним потенціалом

У моделі кристала, для якої локальний потенціал в кожній елементарній комірці є триямним (рис. 1.18), стани в бокових мінімумах вироджені по енергії і зміщені від станів в центральному мінімумі на енергію ΔE . Стан системи можемо описати оператором s_r , який має власні значення $0, \pm 1$, що відповідають за заповнення центрального або одного із бокових мінімумів. Якщо псевдоспіни відносяться до різних комірок і взаємодіють білінійно, то гамільтоніан можна записати у вигляді (1.5):

$$\hat{H}[s_r] = \Delta E \sum_r s_r^2 - (1/2) \sum_{rr'} J_{rr'} s_r s_{r'} \quad (1.5)$$

де перша частина рівняння описує зміну енергії на величину ΔE при заселенні бокових мінімумів локального потенціала.

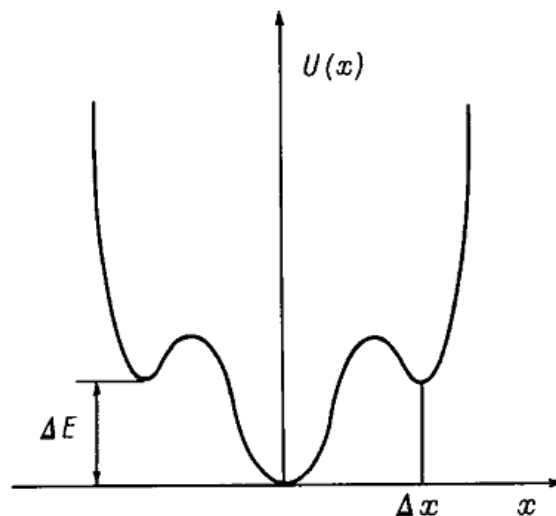


Рис. 1.18. Триямний локальний потенціал елементарної комірки [54].

В цій відомій моделі Блюма-Емері-Гріффітса [83] для фазового переходу типу лад-безлад в наближенні середнього поля багаточастинний гамільтоніан (1.5) розпадається на суму одночастинних гамільтоніанів, кожний з яких залежить тільки від оператора s_r , що відносяться до даної комірки, і від середніх значень $\bar{s}_r$, що відноситься до інших комірок. Фазова діаграма для такої моделі зображена на рис. 1.19.

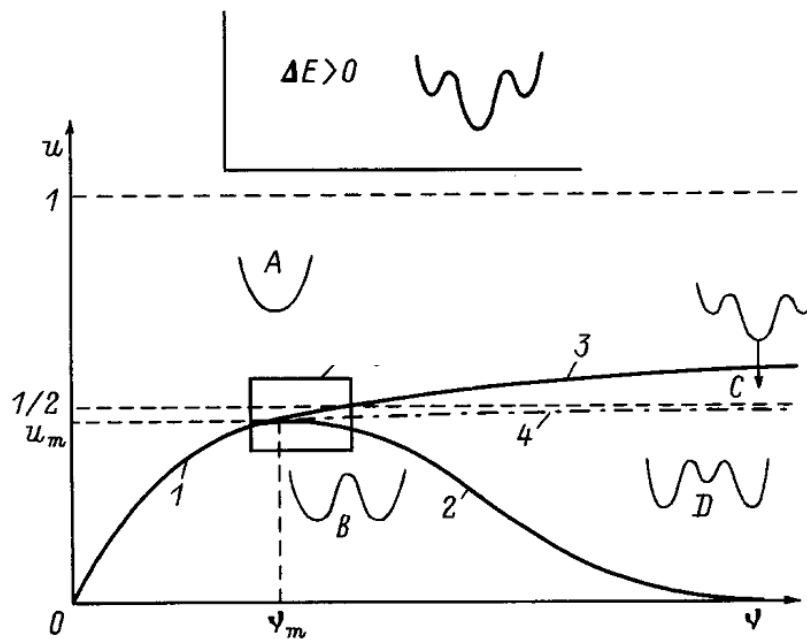


Рис. 1.19. Фазова діаграма у випадку $\Delta E > 0$. По осях відкладені $u = \Delta E/J$ і $v = \Delta E/T$. Фазові стани системи (зображенні відповідні схематичні графіки вільної енергії): А – високосиметрична фаза (парафаза), В – низькосиметрична фаза, С – парафаза – стійкий стан, низькосиметрична фаза – метастабільний стан, D – низькосиметрична фаза – абсолютно стійкий стан, парафаза – метастабільний стан. Лінії 1 і 2 обмежують область стійкої парафази, лінії 1 і 3 – низькосиметричної фази. Лінія 1 – фазовий перехід другого роду і лінія 4 – першого роду розділені трикритичною точкою (u_m, v_m) . На вставці – схематичне зображення локального потенціалу [54].

На фазовій діаграмі лінія 1 відповідає фазовому переходу другого роду, а лінія 4 – переходу першого роду. Переходи першого і другого роду розділені трикритичною точкою (u_m, v_m) , в якій лінія фазових переходів першого роду безперервно переходить в лінію фазових переходів другого роду. В околі трикритичної точки виникають майже вироджені стани, розділеним невеликим бар'єром. Це сприяє резонансному тунелюванню мікродоменів і співіснуванню фаз.

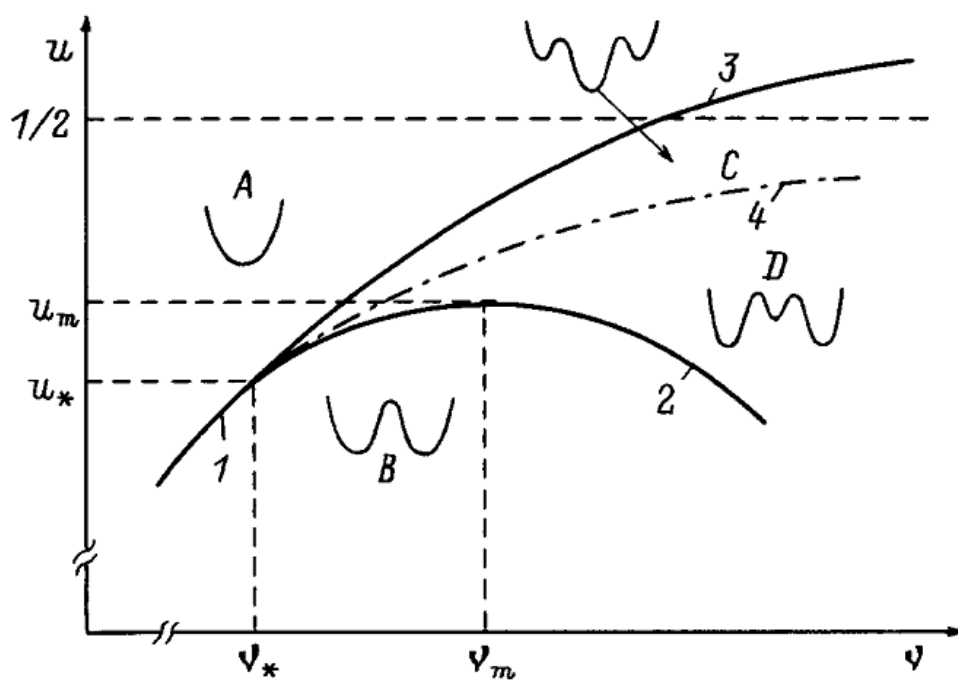


Рис. 1.20. Фазова діаграма у випадку $\Delta E > 0$, в околі трикритичної точки. Позначення такі ж, як на рис. 1.19 [54].

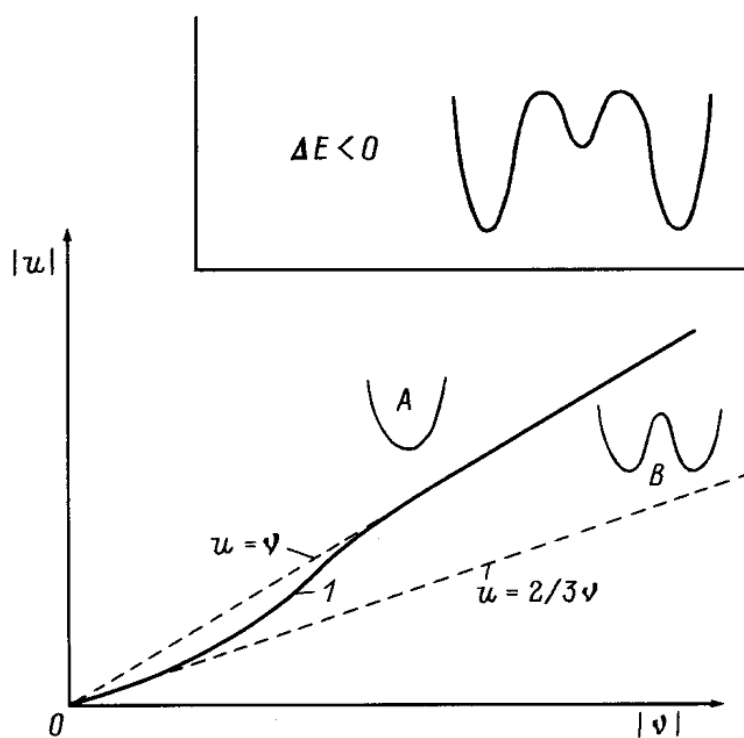


Рис. 1.21. Фазова діаграма у випадку $\Delta E < 0$. Позначення такі ж, як на рис. 1.19 [54].

Для кристалів $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ сегнетоелектричне впорядкування визначається стереохімічною активністю неподіленої електронної пари катіонів олова [39]. Тримний локальний потенціал в основному стані, при 0 К, може бути описаний моделлю БЕГ з дипольними і квадрупольними параметрами, які прогнозують співіснування метастабільної парафази з сегнетоелектричним станом [61]. Модель БЕГ 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 кристала або зміни його хімічного складу. Гідростатичний тиск зменшує стереоактивність катіонів олова – при стисненні спостерігається трикритична точка для $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ [62-63]. Аналогічний вплив на сегнетоелектричний перехід очікується при заміні олова свинцем, яка також знижує ковалентність хімічних зв'язків.

1.5 Методика експериментальних досліджень

Описані вище фазові переходи знаходять свої прояви у фононних спектрах, які досліджуються методом спектроскопії комбінаційного розсіювання світла. Комбінаційне розсіювання світла вивчалось на подвійному ґратковому спектрометрі ДФС-24, в якому диспергуючими елементами служать дві однакові дифракційні ґратки (репліки) з числом штрихів 1200 на 1 мм, що працюють у першому дифракційному порядку. Приймачем світла служив фотоелектронний помножувач ФЕП-79. Послідовність усереднених з заданою постійною часу миттєвих значень інтенсивності світлового потоку реєструвалася електричною схемою і записувалася самопишучим пристроєм ПДА-І (рис. 1.22). Потім отримані спектри оброблялися за допомогою комп'ютерних програм GetData2.24 та Origin6.0.

Для збудження КРС використовувався He-Ne лазер ЛГН-215 (50 мВт), що працює в одномодовому режимі. Його випромінювання з довжиною хвилі

$\lambda = 0.6328$ мкм добре підходить для вивчення КРС кристалів $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ ($E_g \approx 2.3$ eV) і деяких твердих розчинів $\text{Sn}_2\text{P}_2(\text{Se}_x\text{S}_{1-x})_6$ ($x < 0.6$), які мають світло-оранжевий колір. Більш проблематичним є вивчення КРС кристалів $\text{CuInP}_2(\text{Se}_x\text{S}_{1-x})_6$, оскільки заміщення $\text{S} \rightarrow \text{Se}$ зумовлює зміщення краю поглинання в довгохвильову область. Застосовувалась геометрія “на відбивання”. Поляризація розсіяного випромінювання контролювалась поляризаційною призмою.

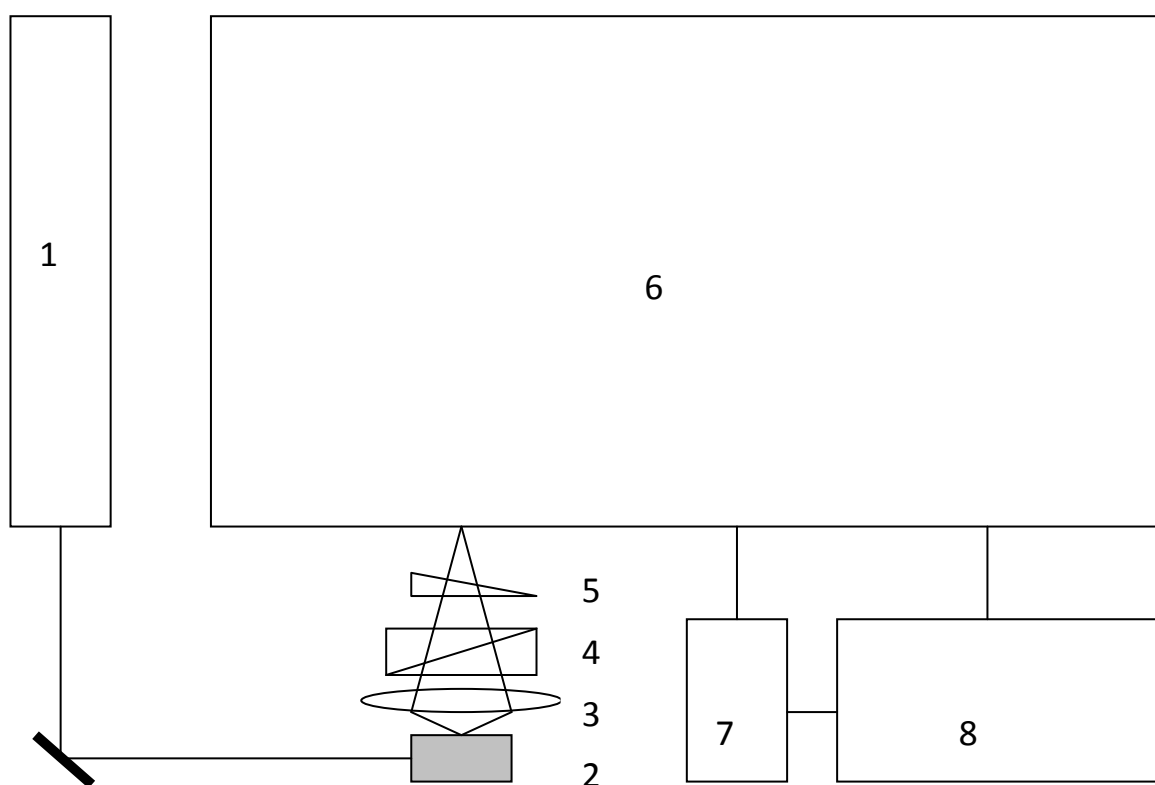


Рис. 1.22. Блок-схема установки, для дослідження спектрів комбінаційного розсіювання світла: 1 – лазер ЛГ-215; 2 – зразок; 3 – конденсор; 4 – аналізатор; 5 – деполяризуючий клин; 6 – спектрометр ДФС-24; 7 – ФЕП-79; 8 – електронно-реєструючі пристрої ОФ-ІЛ і ПДА-1.

Спектр розсіювання світла аналізувався з роздільною здатністю 1см^{-1} . Відносна похибка вимірювань інтенсивностей в максимумах ліній, а також спотворення півширин їх контурів по відношенню до істинних півширин спектральних ліній складала не більше 1 %.

Для вимірювань використовувались монокристали хорошої оптичної якості (без помітних неоднорідностей і дефектів). Лінійні розміри зразків складали $2 \div 5$ мм.

Експериментальна установка дає можливість вивчати температурні залежності спектрів КРС (в інтервалі температур 77-323 К). В такому випадку зразки знаходяться у відкачаному кріостаті із залишковим тиском не більше 10^{-3} мм.рт.ст., який має віконця для проходження збуджуючого і розсіяного випромінювання, а також для спостереження зразка.

В мікрораманівській спектроскопії використовувався лазер з робочою довжиною хвилі $\lambda = 785$ нм. Досліджувані монокристали $\text{CuInP}_2\text{Se}_6$ вирощували газотранспортним методом [3] і використані зразки мали пластинчасту форму. Вісь симетрії третього порядку тригональної точкової групи симетрії орієнтована перпендикулярно до поверхні пластин зразків. Спектри комбінаційного розсіювання $\text{CuInP}_2\text{Se}_6$ при різних температурах в інтервалі між кімнатною температурою і температурою рідкого азоту знімали з використанням монокристала і порошків.

В якості діелектричного спектрометра використовувався прилад GoodWill LCR-819. Основні метрологічні характеристики цього приладу приведені в таблиці 1.1.

Амплітуда вимірною поля на досліджуваному зразку може змінюватися від 5 мВ до 1.25 В з кроком 5 мВ з одночасною можливістю подачі на зразок постійної зміщуючої напруги від 0 до 30 В. Прилад підключений до керуючого комп'ютера за допомогою інтерфейсу RS-232.

Таблиця. 1.1.

Метрологічні характеристики діелектричного спектрометра GoodWill LCR-819.

Параметри	Робочий інтервал	Похибка
Ємність (C)	$10\text{E}^{-5}\text{пФ}-100\text{мФ}$,	0.05%
Індуктивність (L)	$0,01\text{мкГн}-100\text{кГн}$	0.05%
Опір (R)	$10\text{мкОм}-10\text{МОм}$	0.05%
Частотний діапазон	$12\text{Гц}-100\text{кГц}$	503 значень

Для автоматизації дослідження температурної залежності діелектричних спектрів використовується вимірна установка, яка складається з приладу GoodWill LCR-819 і системи регулювання температури (термометра опору Pt100 та програмованого блока живлення АТН-1533, який дозволяє проводити дослідження в інтервалі 80-400 K). Роздільна здатність та точність стабілізації температури складає 0.001 K.

Висновки до розділу 1

У розділі приведено опис кристалічної структури та фізичних властивостей (оптичних, діелектричних) сімейства сегнетоелектричних кристалів $\text{Sn}(\text{Pb})_2\text{P}_2\text{S}(\text{Se})_6$. Показано, що високий ефективний заряд і велика поляризованість аніонних структурних груп P_2S_6 спільно з стереоактивністю неподіленої електронної пари іонів олова зумовлюють значний електронний внесок від всіх атомів в спонтанну поляризацію кристала $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$. Здійснене введення поняття поляронів і поляронних екситонів, розглянуті теоретичні підходи пояснення їх участі у перенесенні зарядів у матеріалах даного типу. Здійснено опис фазових переходів типу лад-безлад для кристалів з трійним локальним потенціалом в моделі БЕГ. Насамкінець, у цьому розділі описано методику та умови проведення експериментальних досліджень.

РОЗДІЛ 2

ПОЛЯРОННІ ЕФЕКТИ В ОПТИЧНИХ ТА СЕГНЕТОЕЛЕКТРИЧНИХ ВЛАСТИВОСТЯХ $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}(\text{Se})_6$

2.1 Анггармонізм в спектрах комбінаційного розсіювання світла сегнетоелектриків $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ та $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$

Кристали $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ – сегнетоелектрики-напівпровідники і їх властивості пов'язані з нелінійною взаємодією між фононними та електронними збудженнями. Сегнетоелектричний стан визначається трійним локальним потенціалом, який, як зазначалось в попередньому розділі, активується стереоактивними Sn^{2+} катіонами при залученні нелінійного зв'язку повністю симетричного A_g і полярних м'яких оптичних B_u коливань ґратки [39, 55]. Їх оптичні і напівпровідникові властивості були пов'язані з власними дефектами ґратки, такими як вакансії сірки і олова [56, 57], а також з малими електронними і дірковими поляронами, які можуть бути вільними або обмеженими дефектами [1].

Ефективним методом дослідження довгохвильових коливних спектрів кристалів є спектроскопія комбінаційного розсіювання світла. При вивченні спектрів поляризаційного КРС застосовувалось прямокутне розсіювання.

На рис. 2.1 представлені спектри КРС парафази $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$, зареєстровані в $Y(ZZ)X$ і $Y(ZY)X$ геометріях, де активні A_g і B_g моди відповідно [64, 65]. Спостерігається 15 мод типу A_g і 14 – типу B_g , що добре узгоджується з результатами теоретико-групового аналізу, який передбачає по 15 нормальних коливань кожного типу симетрії. Смуги в області $550\text{-}600\text{ см}^{-1}$ (рис. 2.2) відповідають валентним коливанням найбільш коротких P-S зв'язків, які з'єднують піраміди PS_3 в аніонах $[\text{P}_2\text{S}_6]^{4-}$. В області $150\text{-}300\text{ см}^{-1}$ розміщені деформаційні S–P–S моди та коливання за рахунок нахилу PS_3 груп. Зовнішні коливання ґратки $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ розміщені нижче 150 см^{-1} . Причому лібраційні коливання аніонів $[\text{P}_2\text{S}_6]^{4-}$ більш високочастотні.

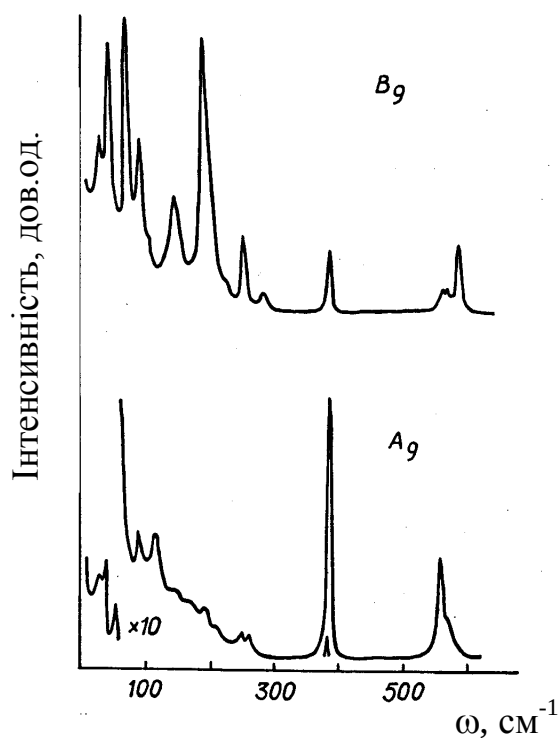


Рис. 2.1. Спектри КРС у парафазі в $\Upsilon(ZZ)X$ (A_g) та $\Upsilon(ZY)X$ (B_g) геометріях для кристала $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ при $T = 364$ К [65].

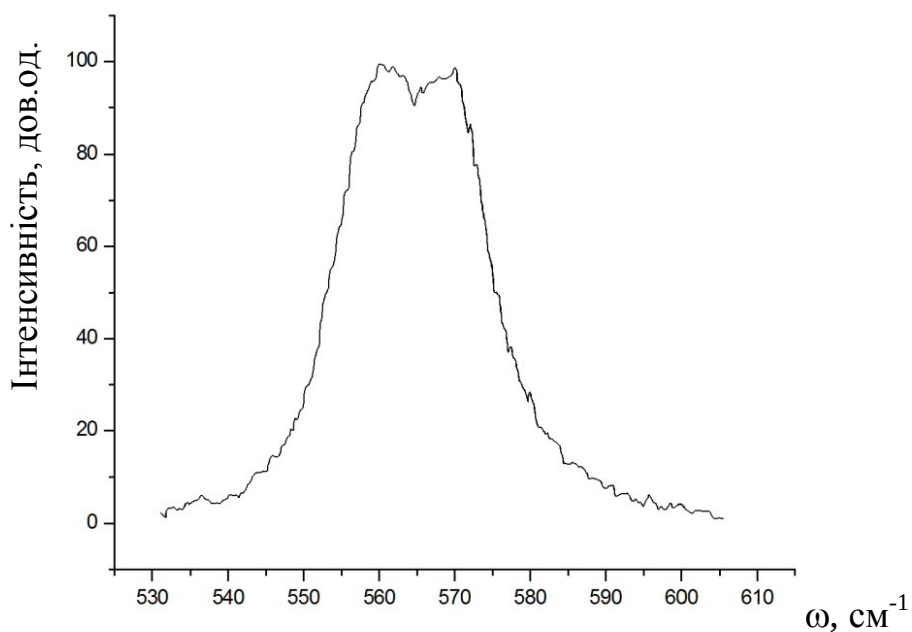


Рис. 2.2. Високочастотна область спектра КРС парафазі в $\Upsilon(ZZ)X$ (A_g) геометрії для кристала $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ при $T = 341$ К.

В парафазі $3A_g + 3B_g$ коливання розміщені в області $85\text{-}150\text{ см}^{-1}$. В інтервалі $25\text{-}70\text{ см}^{-1}$ розміщені $3A_g + 3B_g$ трансляційні коливання катіонів Sn^{2+}

[26]. При переході в сегнетофазу (рис. 2.3) в низькочастотній області стають КРС активними ще $4A' + 5A''$ зовнішніх коливань, які утворюються з $3A_u + 3B_u$ трансляцій аніонів і $3A_u + 3B_u$ трансляцій катіонів [1].

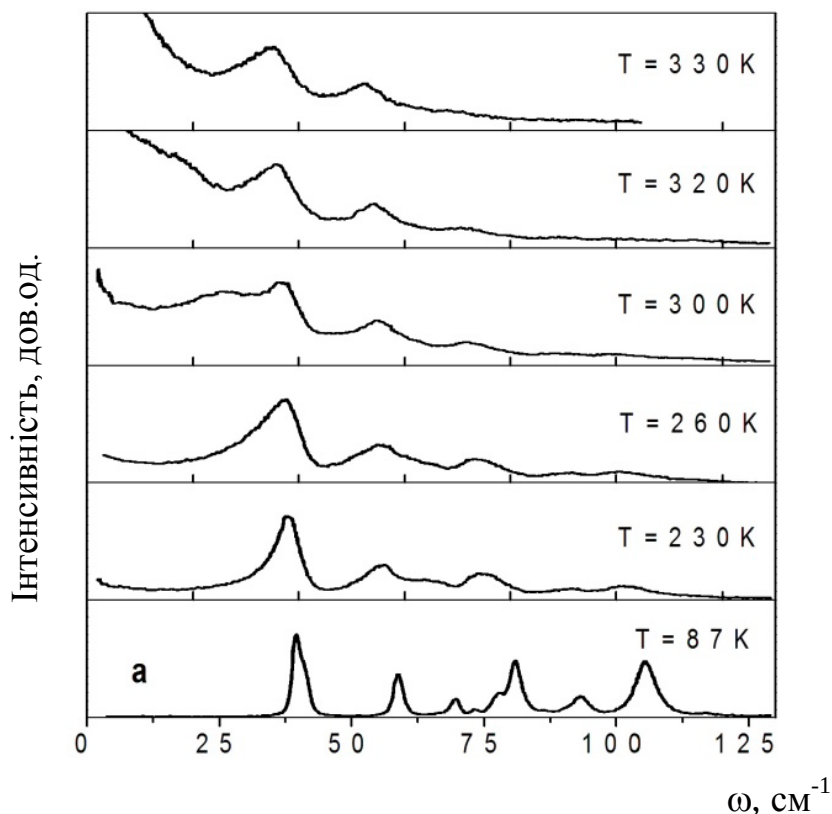


Рис. 2.3. Температурна еволюція низькочастотної області спектрів КРС для газотранспортного кристала $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ [1].

Відмітимо, що найбільших змін зазнають низькочастотні коливання, в яких беруть участь атоми Sn (рис. 2.3). Їх зміщення грає основну роль в перебудові структури. Збільшується відстань між найбільш високочастотними смугами спектрів КРС, що свідчить про наявність деякої деформації аніонів $[\text{P}_2\text{S}_6]^{4-}$ нижче $T_0 = 337$ K. Співпадання частот валентних коливань P–P зв'язків в обох фазах вказує на незмінність відстані між атомами фосфору.

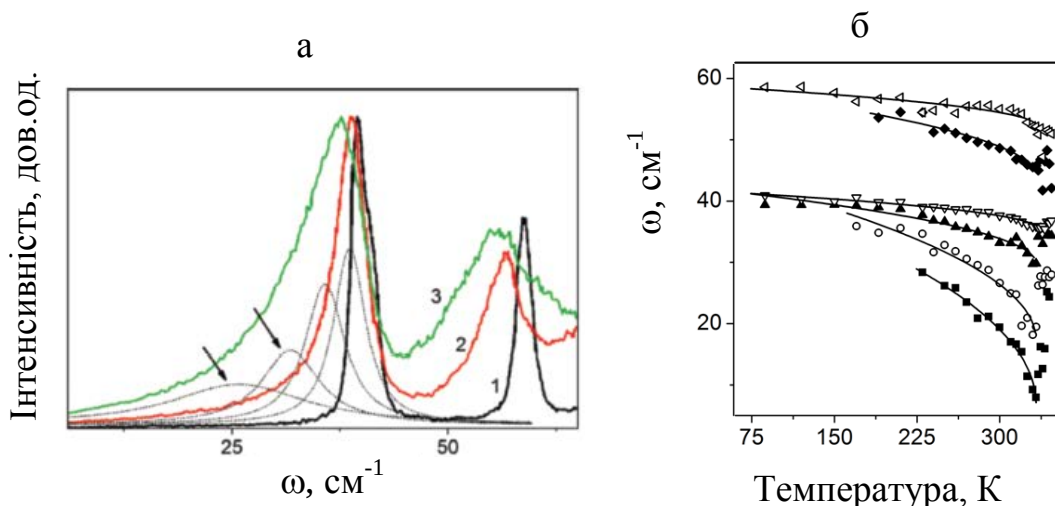


Рис.2.4. (а) Низькочастотні спектри КРС для газотранспортного кристала $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ при: 1 – 87, 2 – 210, 3 – 260 К. Спектр при 260 К підігнаний гаусівськими контурами, додаткові спектральні лінії показані стрілками. (б) Температурна залежність частот спектральних ліній [1].

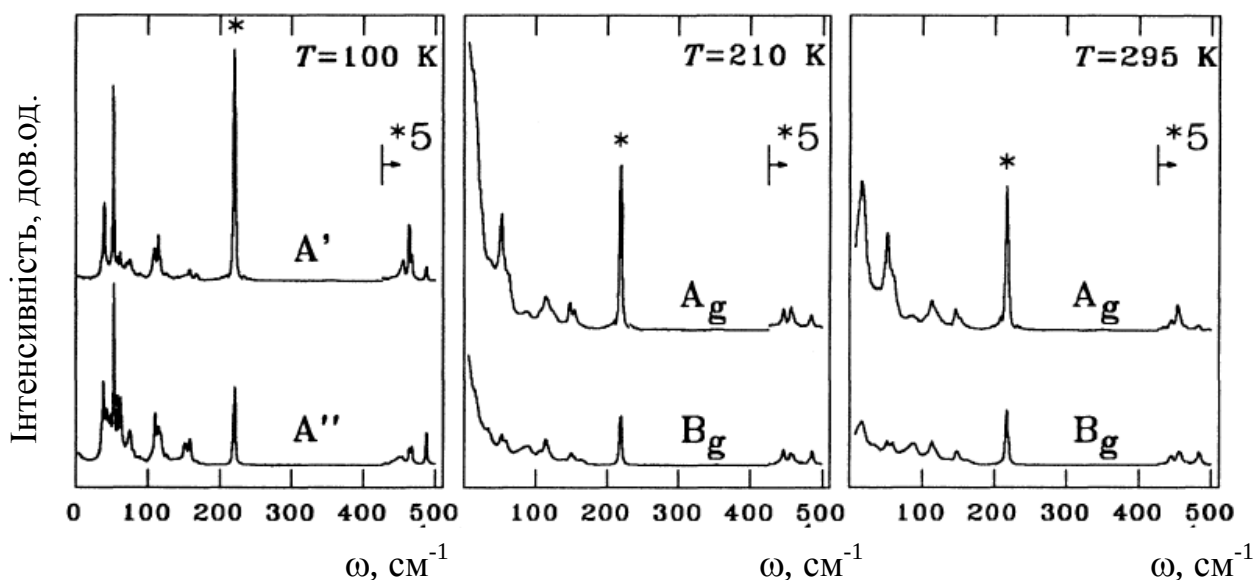


Рис. 2.5. Поляризовані спектри КРС для кристала $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ у $X(Y\bar{Y})X$ (A' і A_g) і $X(YZ)X$ (A'' і B_g) геометріях для сегнетоелектричної ($T = 100$ К), неспіврозмірної ($T = 210$ К) і параелектричної ($T = 295$ К) фази [66].

На рис. 2.5 показані поляризовані спектри КРС для кристала $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$, записані в параелектричній ($T = 295$ К), неспівмірній ($T = 210$ К) та сегнетоелектричній фазах ($T = 100$ К) для частот $5 \text{ cm}^{-1} \leq \omega \leq 500 \text{ cm}^{-1}$. Велика

кількість мод спостерігається при всіх температурах, що зумовлено як низькою симетрією кристалів, так і великою кількістю атомів (20) у елементарній комірці структури. Перший проміжок нижче 200 см^{-1} містить зовнішні коливання і внутрішні коливання вигину Se-P-Se структурних (PSe_3) одиниць. Вони змішуються між собою. Два інші проміжки знаходяться біля 220 см^{-1} і між 400 і 500 см^{-1} , що містять валентні коливання $\text{PSe}_3\text{-PSe}_3$ та P-Se відповідно. Як можна бачити, заміна в ґратці $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ атомів сірки атомами селену приводить до того, що частоти валентних коливань зменшуються. Так, частота валентного P-P коливання зміщується з 383 см^{-1} у сульфідній до 217 см^{-1} у селенідній сполуці.

В вібронній теорії сегнетоелектриків нестійкість ґратки пов'язується з міжзонною електрон-фононою взаємодією. Температурна залежність частоти м'якої моди може зумовлюватись як фононним ангармонізмом [67], так і міжзонним розсіюванням електронно-діркових пар на фононах [68]. З цього слідує, що основну роль в сегнетоелектричному фазовому переході грає взаємодія фононів і електронів, а прямий фононний ангармонізм є наслідком такої взаємодії [36].

Згідно даної теорії [67] зміна ступеня заповнення енергетичних зон призводить до перенормування частоти м'якої моди і безпосередньо впливає на її ангармонізм. Можливість зсуву температури фазового переходу при підсвітці кристалів теоретично передбачена Фрідкіним і експериментально підтверджена для SbSJ і BaTiO_3 [69].

В зв'язку з вищенаведеними міркуваннями були проведені дослідження спектрів КРС світла з одночасним збудженням додаткових носіїв заряду з метою вивчення впливу електронної підсистеми на м'яку моду і діелектричні властивості кристала $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ при зміні концентрації нерівноважних носіїв заряду, зумовленій додатковою підсвіткою. Підсвітка здійснювалась твердотільним напівпровідниковим лазером з довжиною хвилі 532 нм і робочою потужністю 135 мВт .

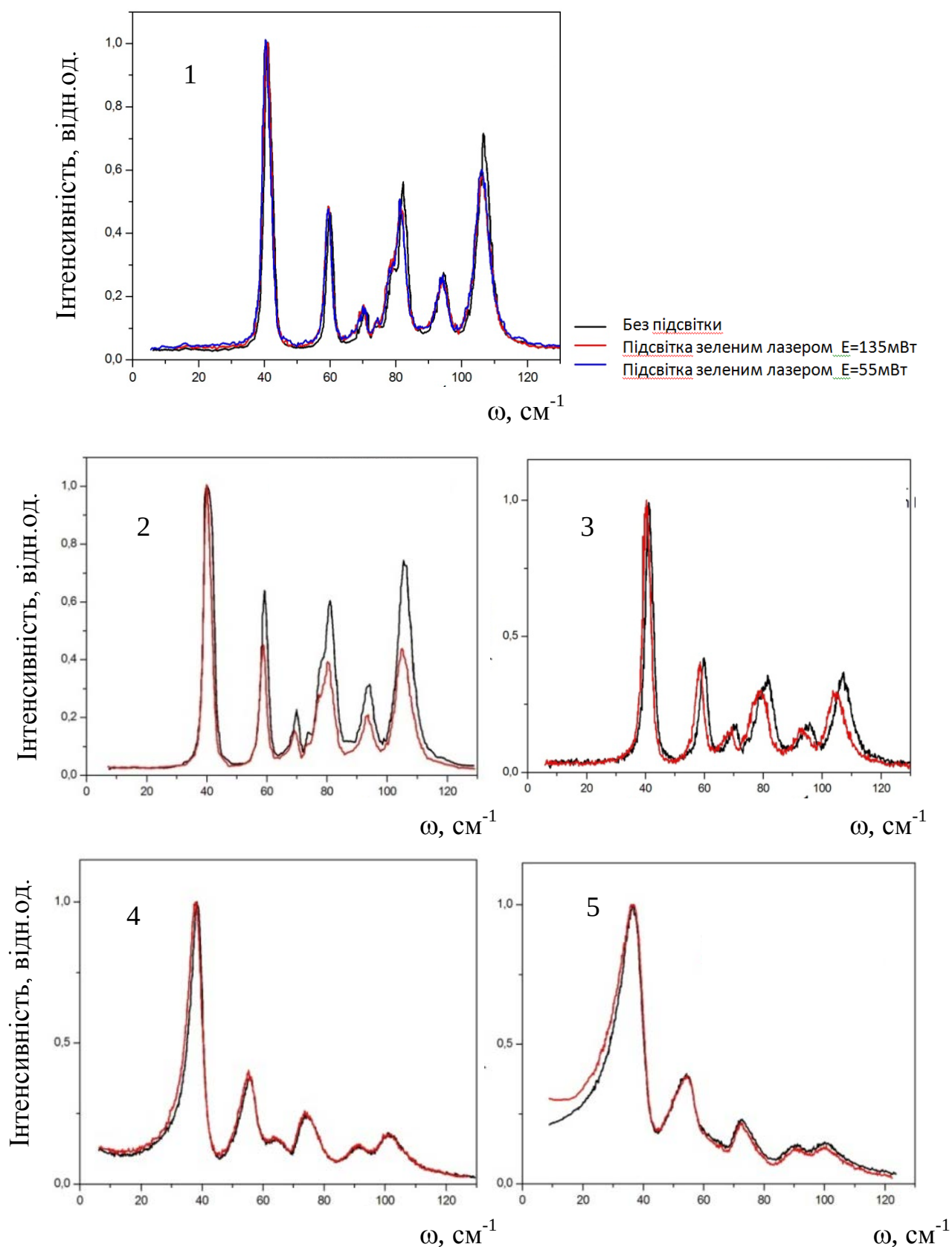


Рис. 2.6. Спектри КРС для газотранспортного кристала $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ при відсутності та наявності додаткового світлового збудження при різних температурах: 1 – 90, 2 – 110, 3 – 140, 4 – 220, 5 – 260 К.

Як можна бачити з отриманих спектрів КРС (рис. 2.6), додаткова підсвітка викликає зсув коливних мод в сторону низьких частот на величини порядку $1-2\text{ см}^{-1}$, а також впливає на їх форму. Лінії набувають більш ангармонічного вигляду. Це можна пояснити збудженням більшої кількості носіїв заряду в кристалі під впливом додаткового освітлення і, як наслідок, міжзонна електрон-фононна взаємодія підсилюється. Більш детально умови додаткового збудження системи і ефекти, які вони викликають, будуть розглянуті в останньому розділі роботи.

2.2 Полярони та напівпровідникові властивості сегнетоелектрика $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$

При опроміненні кристалів $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ білим світлом електрони переходять з валентної зони у зону провідності. Час життя вільних електронів в зоні провідності дуже малий і вони можуть швидко рекомбінувати з дірками валентної зони. Крім того, вільні електрони можуть бути захоплені домішковими центрами або катіонами олова при формуванні електронних поляронів або біполяронів. Верхня частина валентної зони утворена p -орбіталями атомів сірки та фосфору, які утворюють за σ -гібридизацією ковалентні P–P та P–S зв'язки. Збуджені світлом електрони вибиваються із зв'язків аніона $[\text{P}_2\text{S}_6]^{4-}$, дефіцит електронного заряду очевидно, локалізується на іонах сірки. В валентній зоні утворюються дірки, внаслідок чого S^{2-} іони перезаряджаються в S^- -стани. Ці дірки пов'язані зі структурною деформацією – з'являється дірковий полярон [56]. Такі діркові полярони здійснюють термічний або світлоіндукований стрибковий рух між іонами сірки, що будують поліедр навколо катіонів олова.

Діркові полярони також можуть бути породжені вакансіями олова V_{Sn} . Такі вакансії є акцепторами, і зумовлюють S^- зарядові стани для оточуючих атомів сірки. Таким чином, в кристалах $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ можуть існувати світлоіндуковані і хімічно індуковані діркові полярони.

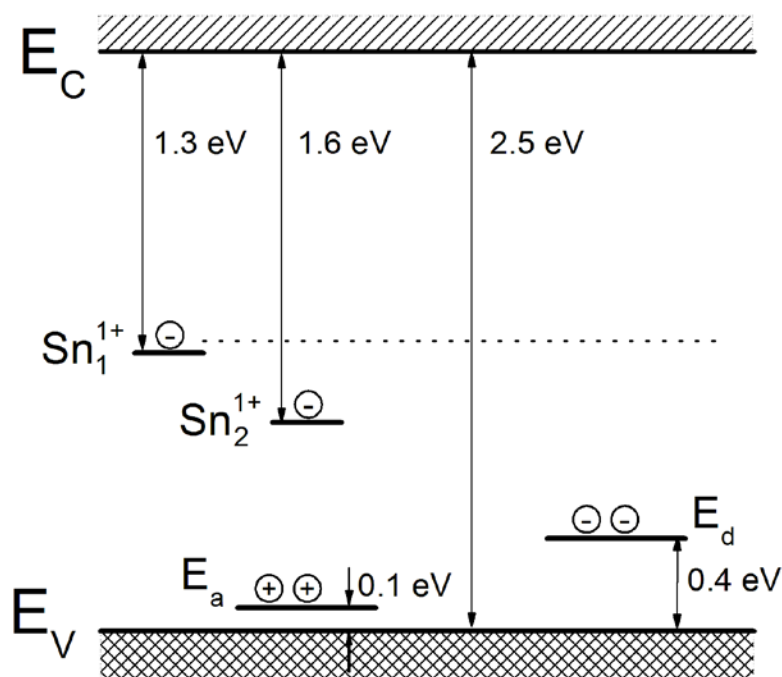


Рис. 2.7. Енергетична діаграма для акцепторного і донорного енергетичних рівнів та електронних поляронних рівнів (Sn_1^{1+} , Sn_2^{1+}) в кристалі $Sn_2P_2S_6$ з вакансіями олова та сірки [56].

Дуже мала енергія активації для акцепторних рівнів V_{Sn} (близько 0.1 eV), а також локалізація донорних рівнів V_S біля верхньої частини валентної зони (близько 0.4 eV) (рис. 2.7), визначають дірковий тип електропровідності кристалів $Sn_2P_2S_6$ при кімнатній температурі. При освітленні білим світлом з'являється електропровідність електронного типу. Обидва дірковий p-тип і електронний n-тип провідності мають стрибковий характер з малою рухливістю носіїв заряду.

Прояви поляронних ефектів у кристалі $Sn_2P_2S_6$ дуже добре виявляються при дослідженні спектрів фотолюмінесценції. Дослідження температурної залежності спектрів ФЛ [70, 71] показують наявність сильних піків в діапазоні від 1.3 eV і 2 eV для різних зразків (рис. 2.8). Для зразків з переважною концентрацією вакансій олова (це «коричневі» чи «темні» зразки [38], чи зразки типу 1 [70]) в спектрі ФЛ спостерігається спектральний максимум поблизу 1.6 eV. Для зразків $Sn_2P_2S_6$ з великою концентрацією

вакансій сірки («жовті» зразки [38], чи тип 2 [70]) спектральний максимум ФЛ знаходиться поблизу 2 еВ, а його інтенсивність слабша в 30 разів.

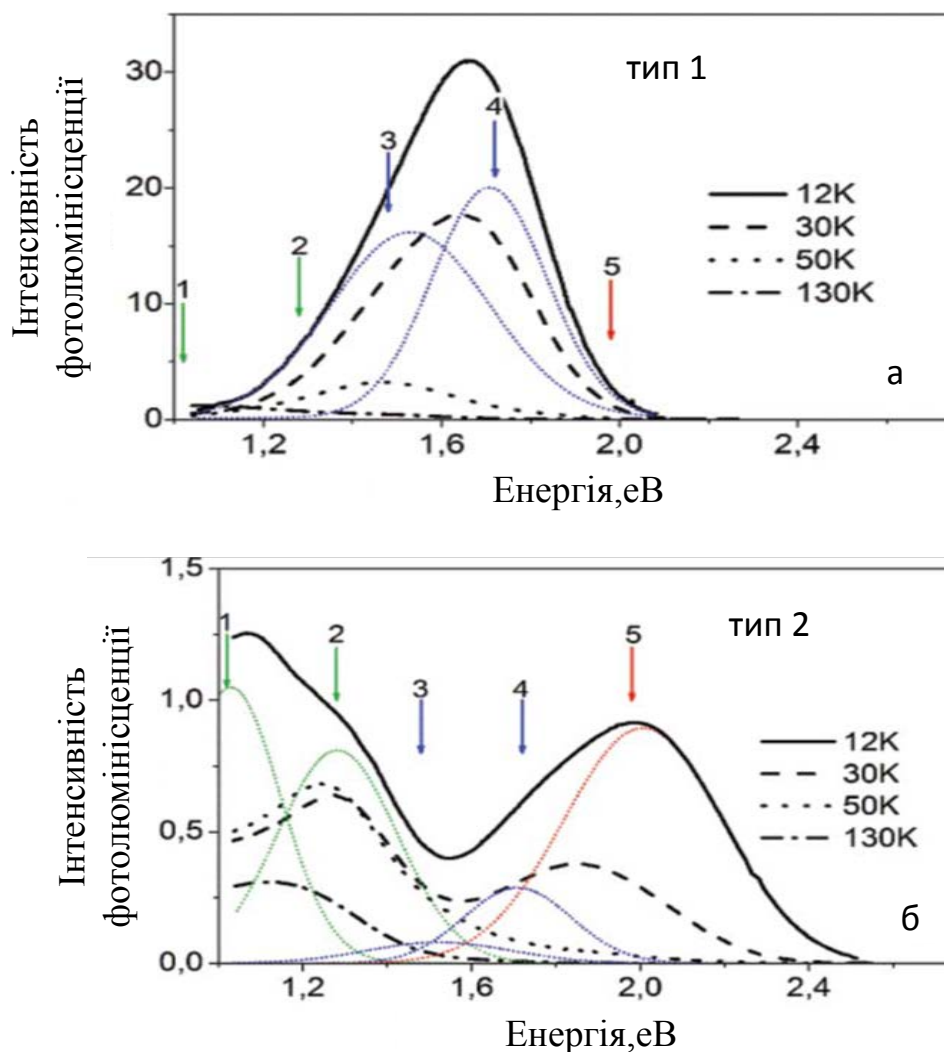


Рис. 2.8. Спектри випромінювання фотолюмінесценції для зразків типу 1 (а) і типу 2 (б) при різних температурах. Стрілки показують максимуми позицій гаусових кривих, яким відповідають експериментальні спектри [70].

При нагріванні від 4.2 К до 130 К інтенсивність найсильніших спектральних ліній в спектрі ФЛ, близько 1.5 і 1.7 еВ у випадку $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ зразка типу 1, сильно подавляється активаційним механізмом з $E_a \approx 0.01$ еВ (рис. 2.9).

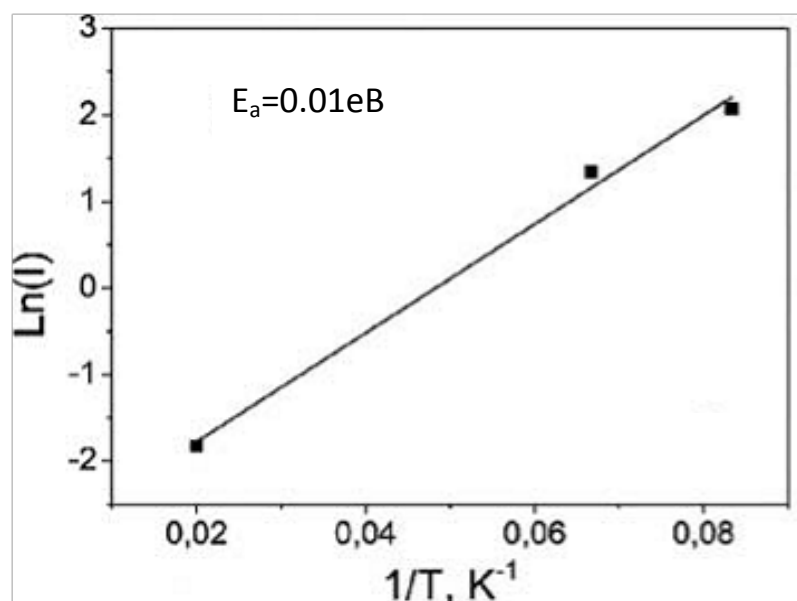


Рис. 2.9. Напівлогарифмічна температурна залежність інтенсивності спектра фотолюмінесценції $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ для зразка типу 1 [1].

Тут слід відмітити, що в ФЛ для кристалів $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ взагалі набір спектральних ліній спостерігався з наступною нумерацією і значеннями енергії: 1 – 1; 2 – 1.3; 3 – 1.5; 4 – 1.7; 5 – 2 еВ [70, 71]. Ми пропонуємо наступне пояснення походження цих ліній з урахуванням схеми локальних енергетичних рівнів (рис. 2.10).

Пастки «3» та «4» ймовірно зумовлені анігіляцією так званих ян-теллерівських екситонів, тобто зв'язаних електронних та діркових поляронів. При цьому відбувається перехід електронів з локалізованих станів біля двох типів катіонів Sn_1^+ та Sn_2^+ на аніон S^- , що служать дірковими поляронами. Як бачимо, енергетична відстань між смугами «3» та «4» рівна біля 0.3 еВ, що узгоджується з відстанню між енергетичними рівнями для двох типів електронних поляронів. Смуги «1» і «2» також віддалені на 0.3 еВ і на 0.5 еВ зсунуті в спектрі відносно смуг «2» та «3», відповідно. Вказані смуги «1» і «2» ймовірно зумовлені випромінювальною рекомбінацією між рівнями електронних поляронів Sn_1^+ та Sn_2^+ та електронними пастками на рівні E_d .

Смуга «5» очевидно виникає внаслідок випромінювальної рекомбінації електронів із зони провідності на незайняті донорні центри, що являються електронними пастками.

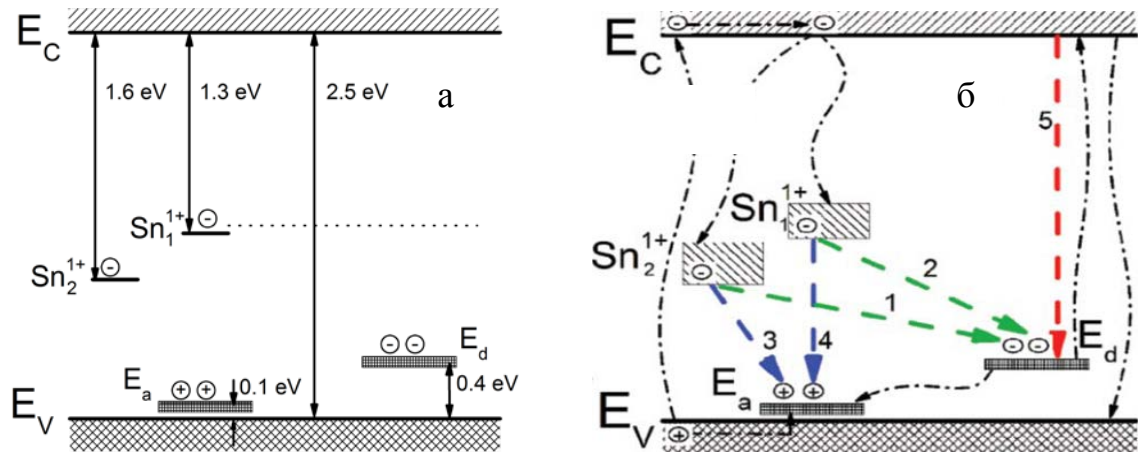


Рис. 2.10. Енергетична діаграма для енергетичних рівнів акцепторів (E_a), донорів (E_d) та малих електронних поляронів ((Sn_1^{1+}, Sn_2^{1+})) у кристалах $Sn_2P_2S_6$ з вакансіями олова та сірки. Праворуч показані процеси збудження та рекомбінації електронів. Стрілки з номерами від 1 до 5 показують процеси радіаційної рекомбінації, пов'язані з фотолюмінесценцією аналогічного числа спектральних смуг (див. рис. 2.8) [1].

Оночасно з фотолюмінесценцією були вивчені і процеси термолюмінесценції. Термолюмінесценцією називається випромінювання світла, яке виникає при нагріванні тіла до температури нижче за температуру накалу. Вона спостерігається в кристалах, опромінених рентгенівськими або радіоактивними променями і подальшому швидкому нагріву. Випромінювання великої енергії вибиває електрони, частина з яких локалізується на дефектах кристалічної ґратки. Якщо при підвищенні температури збільшення кінетичної енергії виявляється достатнім, то ці електрони звільняються з пасток і випромінюється світло. Термолюмінесценція надзвичайно чутлива до змін структури кристалів. Зміни концентрації домішок, відмінності в способі кристалізації і

різноманітні методи фізичної обробки – все це впливає на інтенсивність термолюмінесценції.

Для кристалів $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ [72] спектри термолюмінесценції досліджувались в температурному інтервалі 12 - 360 K, і спектральній області 300 - 1200 нм. Дослідження проводилось для двох типів кристалів – «темних» і «оранжевих».

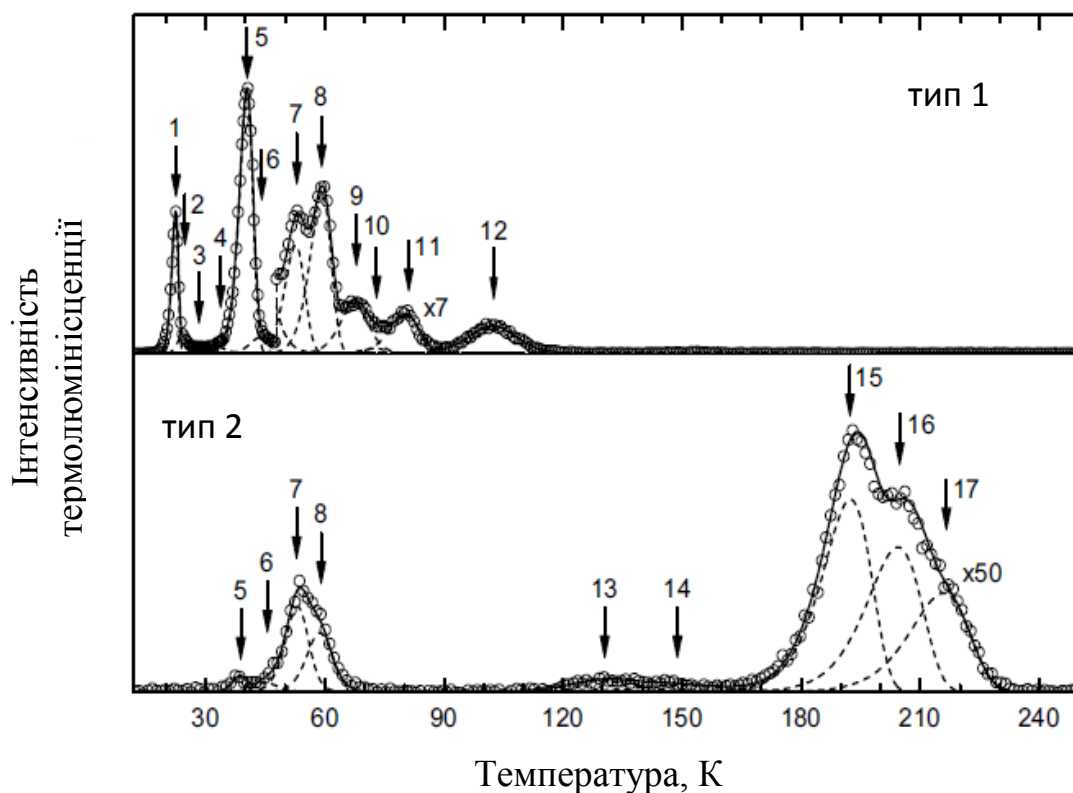


Рис. 2.11. Спектри випромінювання термолюмінесценції для зразків типу 1 і типу 2. Суцільна лінія – суперпозиція гаусових кривих (пунктирних ліній) [72].

Спектри термолюмінесценції загалом погоджуються із запропонованою нами енергетичною схемою (рис. 2.7) та зі спектром фотолюмінесценції (рис. 2.8). Аналіз спектрів термолюмінесценції виявив 17 піків (рис. 2.11).

Спектр ТЛ для кристалів $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ типу 1 містить кілька різких максимумів свічення нижче 100 K, які характеризуються енергією активації

близько 0.1 еВ. Для кристалів $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ типу 2 спектр ТЛ має кілька розмитих ліній свічення нижче 100 К, але тут з'являються додаткові лінії свічення – слабкі лінії в діапазоні температур 100-200 К з енергією активації близько 0.2 еВ і досить яскраві лінії в діапазоні температур 200-250 К з енергією активації близько 0.5 еВ [72]. Знову ж таки, спектр ТЛ нижче 100 К для зразка типу 1 є більш інтенсивним, ніж для зразка типу 2. Ця ТЛ, очевидно, пов'язана з випромінюваннювальною анігіляцією вільних електронних і діркових поляронів після термічного стрибка, що відбувається при нагріванні до 100 К (рис. 2.12, б).

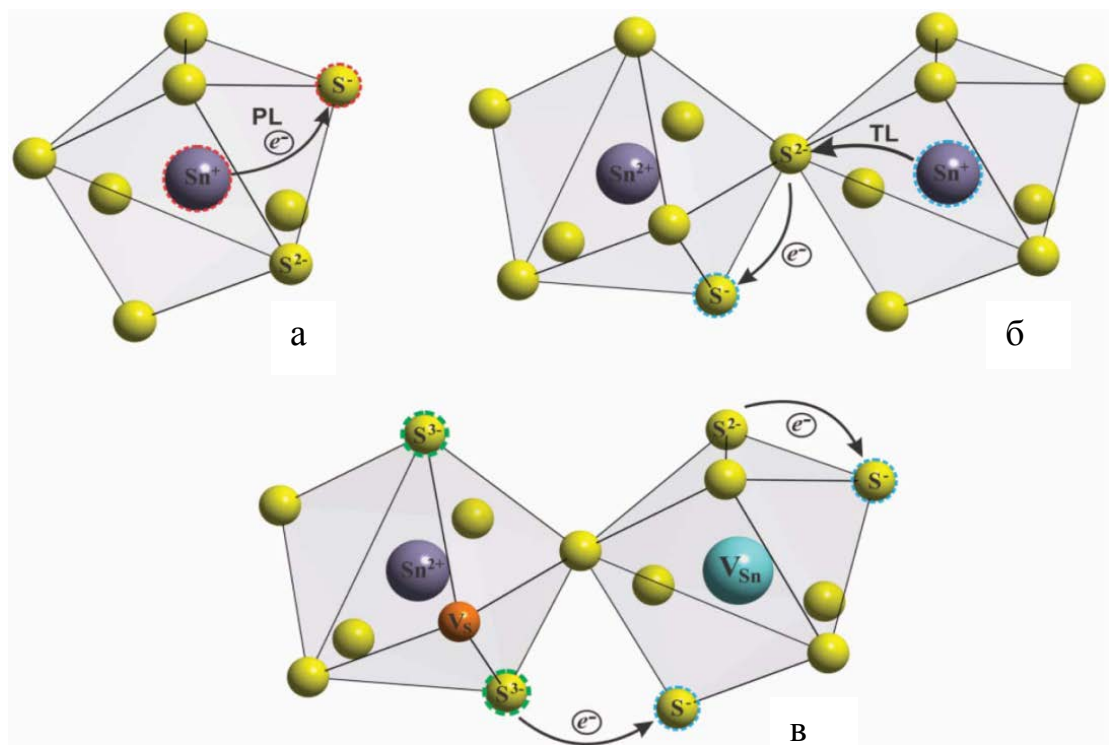


Рис. 2.12. Схеми для рекомбінації електронних та діркових поляронів при фотолумінесценції (а), для діркових поляронів стрибкоподібної перебудови і подальшої рекомбінації з електронними поляронами в термолумінесценції (б) і вздовж орієнтаційних (в данному додекаедрі сірки) і трансляційних (між різними додекаедрами сірки) переміщень з донорно-акцепторними компенсаціями (в) [1].

Діркові полярони будуть визначити кількість (сім) піків свічення у спектрі ТЛ нижче 100 К. Для зразка типу 2 лінії свічення ТЛ між 100-250 К, очевидно, пов'язані з тепловими стрибками поляронів, які обмежені при наявності високої концентрації вакансій сірки (рис. 2.12, в). В цілому, можна зробити висновок, що при $T < 100$ К збудження світлом вільних діркових поляронів S^- відбувається стрибково, всередині додекаедру по атомах сірки навколо атома олова, з енергією активації $E_a \approx 0.1$ еВ. При нагріванні до 100 К найбільш інтенсивні смуги в спектрі випромінювання "3" і "4" (близько 1.5 еВ і 1.7 еВ) послаблюються з енергією активації $E_a \approx 0.01$ еВ (рис. 2.9), що визначається релаксацією параметра порядку (спонтанної поляризації) в триямному потенціалі.

В діапазоні 100-250 К вже зв'язані полярони рекомбінують, отже, в цьому інтервалі температур більш інтенсивні теплові рухи іонів і менша нерівноправність хімічних зв'язків, що впливає з форми триямного локального потенціалу (рис. 2.4, б).

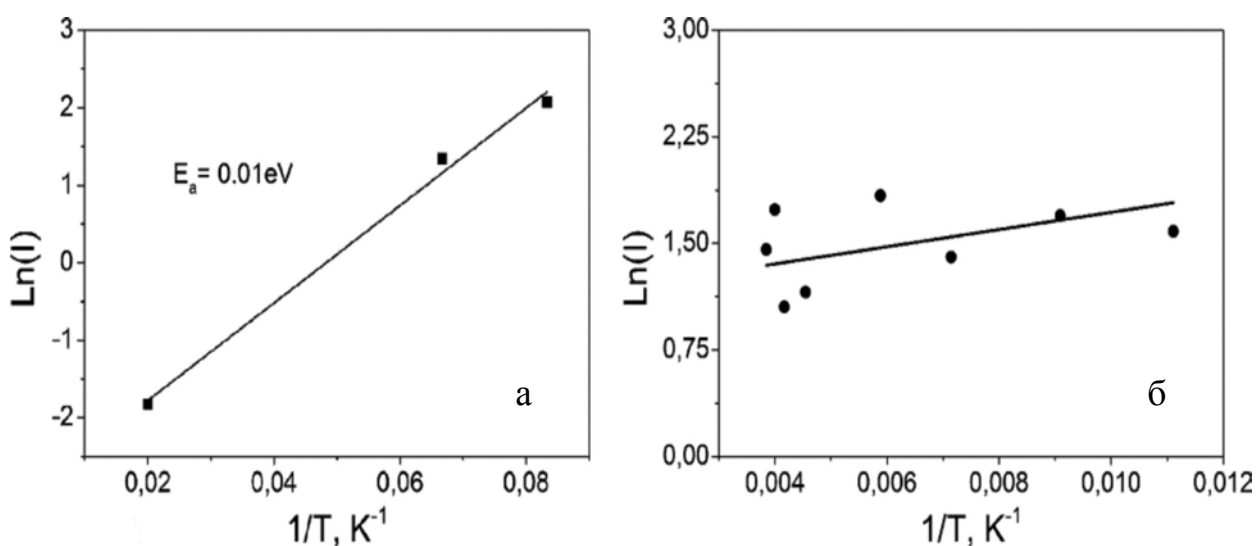


Рис. 2.13. Напівлогарифмічні температурні залежності смуг пропускання спектрів фотолумінесценції для зразка $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ типу 1 (а) та інтенсивностей спектральних ліній КРС (б) [1].

При $T \geq 200$ К очевидно, відбуваються донорно-акцепторні компенсації з енергією активації $E_a \approx 0.5$ еВ з вакансіями олова та сірки.

(рис. 2.12, в). Таким чином, спостережувана енергія активації пов'язана з формою триямного потенціалу (≈ 0.01 eV), енергією активації акцепторів, діркових поляронів (≈ 0.1 eV) і донорів (≈ 0.5 eV).

З урахуванням цих характерних енергій можна інтерпретувати діелектричні релаксаційні процеси. Найнижча температура релаксації (біля 60 K) з $E_a \approx 0.1$ eV може бути пов'язана з переорієнтацією діркових поляронів усередині даного додекаедра іонів сірки (рис. 2.12, б).

Максимум проміжних діелектричних втрат (близько 190 K на 10^4 Гц), очевидно, пов'язаний з переорієнтацією діркових поляронів, що зазвичай характеризуються меншою нееквівалентністю хімічних зв'язків і великими амплітудами теплового руху іонів при $T \geq 100$ K (рис. 2.14). Найвища температура максимуму діелектричних релаксаційних втрат поблизу 270 K при 10^4 Гц ($E_a \approx 0.5$ eV) може бути пов'язана з поступальним рухом діркових поляронів, який підтримується донорно-акцепторною компенсацією (рис. 2.12, в).

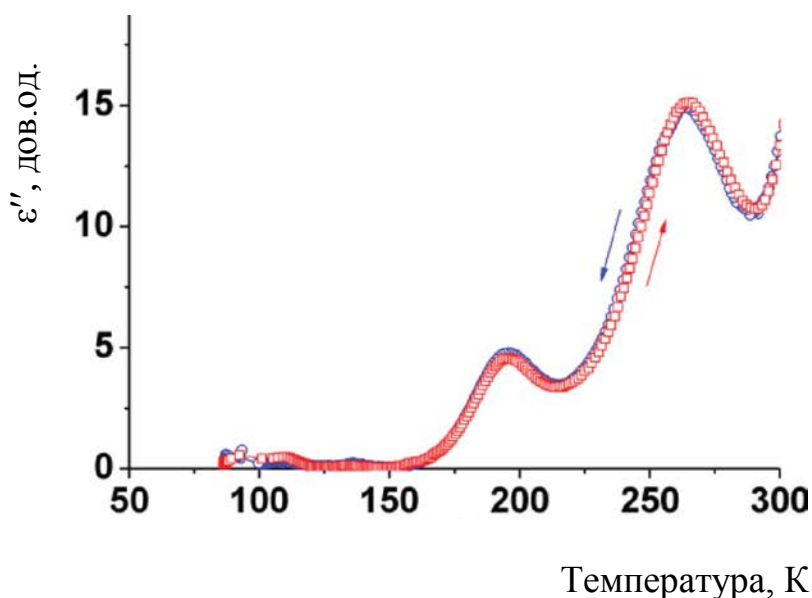


Рис. 2.14. Низькотемпературна область температурної залежності діелектричних втрат при охолодженні та нагріванні для кристала $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ на частоті 10^4 Гц [1].

Різні тенденції впливу освітлення також можуть бути пояснені описаною поляронною схемою з акцепторних і донорних станів вакансій олова (V_{Sn}) і вакансій сірки (V_S). Для «газотранспортного» зразка з високою концентрацією акцепторів (V_{Sn}) освітлення збільшує концентрацію діркових поляронів збудженням електрона з верхньої частини валентної зони в зону провідності і, крім того, шляхом створення електронних поляронів (рис. 2.10). Ці діелектричні релаксації, пов'язані з дірковими поляронами, є вимушеними. Для «бріджменівського» зразка з високою концентрацією донорних центрів (V_S) при освітленні електрони збуджуються від донорного рівня в зоні провідності, а потім утворюються електронні полярони. Цей процес донорно-акцепторної компенсації пригальмовується і аномалії діелектричної релаксації стають меншими.

Слід зазначити, що діелектрична релаксація спостерігається в умовах темноти, коли насправді у провідності беруть участь тільки діркові полярони. Ці полярони створюються вакансіями олова, що представлені у всіх зразках $Sn_2P_2S_6$, а також з особливо високою концентрацією у «газотранспортних» зразках. Для «бріджменівських» зразків $Sn_2P_2S_6$, як правило, представлена висока концентрація вакансій сірки, які індукують донорні стани з сильними електричними диполями. Такі полярні дефекти можуть визначити вклад зв'язаних діркових поляронів в кристалічній ґратці $Sn_2P_2S_6$. Звичайно, різні концентрації власних і домішкових дефектів можуть визначити широкий набір центрів захоплення для носіїв заряду в кристалах $Sn_2P_2S_6$.

Як згадувалось раніше [37], для кристалів $Sn_2P_2S_6$ з високою концентрацією вакансій олова і діркових поляронів спостерігається велика електропровідність і досягається сильне зростання діелектричних втрат в параелектричній фазі при високих температурах (рис. 2.16). Для кристалів $Sn_2P_2S_6$ з великою концентрацією вакансій сірки електропровідність низька – тут менша концентрація акцепторних центрів і відбувається їх ефективна компенсація, а також сильне обмеження поляронів сильними електричними

диполями вакансій сірки визначає їх низьку рухливість і низькі діелектричні втрати при нагріванні в парафазі (рис. 2.15).

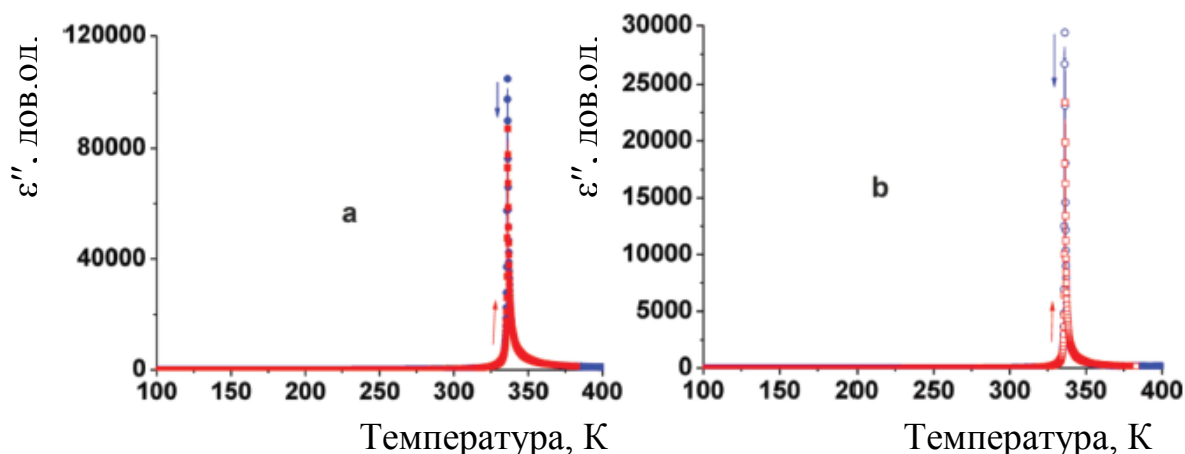


Рис. 2.15. Температурна залежність дійсної (а) і уявної частин (б) діелектричної проникності при 104 Гц в режимах охолодження та нагрівання для «бріджменівського» кристала $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ [1].

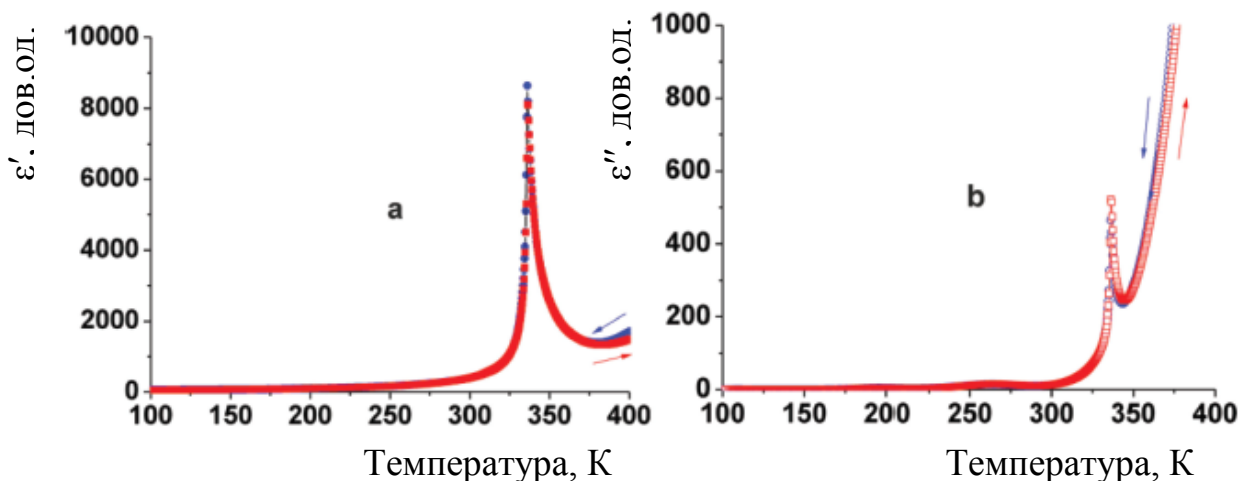


Рис. 2.16. Температурна залежність дійсної (а) і уявної частин (б) діелектричної проникності при 104 Гц в режимах охолодження та нагрівання для «газотранспортного» кристала $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ [1].

Енергетична схема (рис. 2.7) підтверджується експериментальними даними спектроскопії ЕПР [38] для кристалів $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$. Рудигером [38] було встановлено, що при 10 К в умовах темноти для кристалів $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ немає

сигналів ЕПР. Після опромінення білим світлом з'являються сигнали ЕПР. Два з них, позначені як "1" і "2", мають характеристики як *s*-парамагнітні центри, а інші два сигнали ("3" і "4") характеризуються як *p*-парамагнітні центри (рис. 2.17).

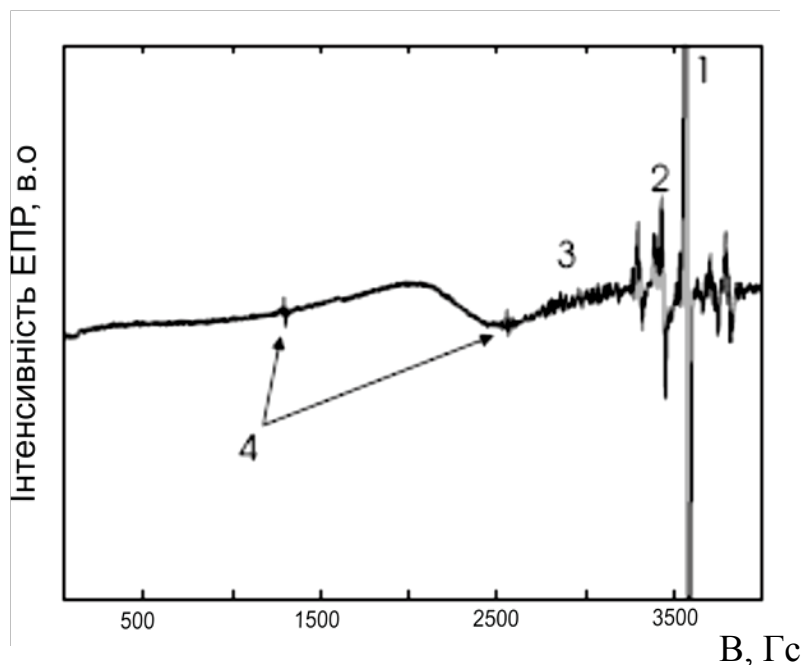


Рис. 2.17. Спектр ЕПР для кристала $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ при 10 К після опромінення білим світлом [38].

Сигнал "3" було пов'язано з [73] електронними *p*-орбіталями іонів S^- у різних кристалографічних позиціях. Це твердження узгоджується з нашим введенням діркових поляронів в кристалах $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$. Сигнал "4" було прив'язано [73] до деякої неконтрольованої домішки, наприклад, для іонів Fe^{3+} . Можна запропонувати, що сигнал ЕПР "4" слідує з активованих донорних центрів V_S^+ від вакансії сірки.

Раніше ЕПР сигнали "1" і "2" були пов'язані з наполовину заповненими *s*-орбіталями катіонів Sn_1^{3+} і Sn_2^{3+} в сегнетоелектричній фазі. Ми вважаємо, що сигнали ЕПР "1" і "2" зумовлені електронними поляронами двох типів катіонів Sn_1^{1+} і Sn_2^{1+} . Такі малі електронні полярони мають симетрію *s*-типу, тому що вони формуються зв'язками електронних *p*-орбіталей з полярними оптичними деформаціями симетрії B_u .

Таке трактування фотоіндукованих сигналів ЕПР в кристалах $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ підтверджується перерозподілом їх інтенсивності в залежності від наświetлення монохроматичним світлом зі змінною довжиною хвилі, і відповідно до енергетичної діаграми на рис. 2.6, де електронні полярони для катіонів Sn_1^{1+} і Sn_2^{1+} мають енергетичні рівні на 1.3 eV і 1.6 eV нижче дна зони провідності. Акцепторний (V_{Sn}) рівень E_a і донорний (V_s) рівень E_d розміщені на 0.1 eV і 0.4 eV вище максимуму валентної зони [56].

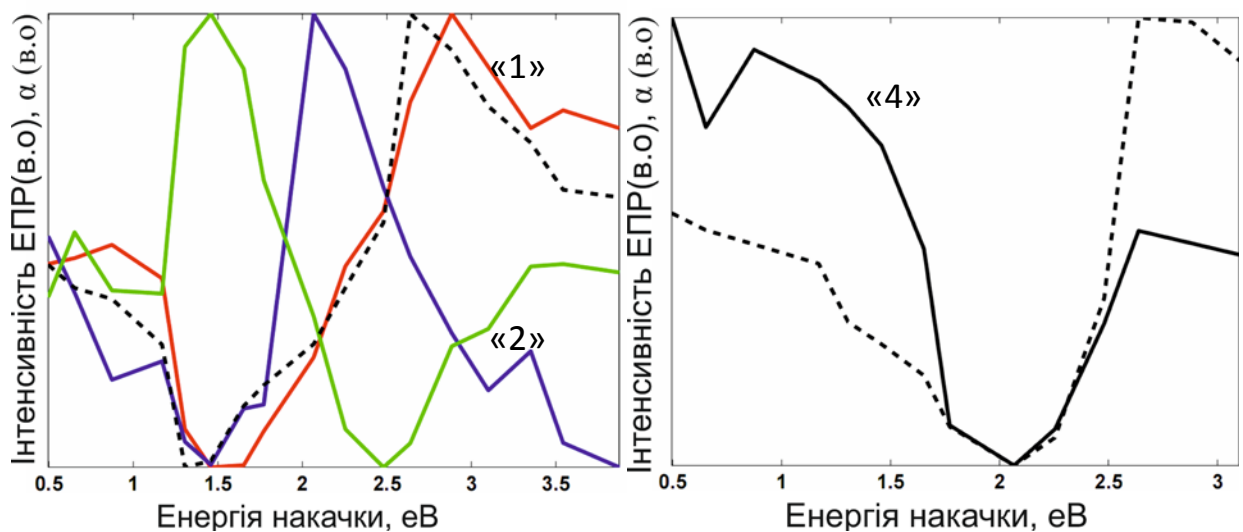


Рис. 2.18. Залежність інтенсивності сигналів ЕПР для кристалу $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ від енергії фотонів монохроматичного освітлення [73].

Після наświetлення кристала $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ білим світлом при 10 K всі чотири сигнали ЕПР індуковані. Інтенсивність спектральних ліній ЕПР для чотирьох типів парамагнітних центрів змінюється при додатковій монохроматичній наświetці з різною довжиною світлових хвиль (рис. 2.18). При цьому спостерігається кореляція спектральної залежності фотоіндукованого поглинання світла зі змінами інтенсивності сигналів ЕПР, зумовленими монохроматичною наświetкою [39]. При збільшенні енергії накачки до 1.3 eV сигнал "1" починає зменшуватись, і його інтенсивність прямує до нуля близько 1.5 eV. При цій енергії накачування сигнал "2" знайшов своє максимальне значення. При енергії накачування 1.5 eV сигнал "3" зникає, і надалі він досягає свого максимального значення поблизу 2.1 eV, а сигнал "4"

при цій енергії фотонів підсвітки зникає. Важливо відзначити, що поглинання в кристалі $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ при енергії накачки 1.5 eV (темна пунктирна лінія) змінюється, майже стрімко зі зміною інтенсивності для парамагнітних центрів "1" (рис. 2.18).

Використовуючи запропоновану енергетичну схему на рис. 2.7, можна інтерпретувати поведінку сигналів ЕПР так: без попереднього освітлення не виявлено жодного сигналу ЕПР. При освітленні білим світлом при 10 K в зону провідності збуджуються електрони, а у валентній зоні виникають дірки. У динамічній рівновазі існують вакансійні дефекти, що захоплюють електрони і дірки. Крім того, формуються діркові та електронні полярони малого радіусу. В темноті кристали $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ мають р-тип електропровідності. З фоторефрактивних даних слідує, що швидкі процеси при записі динамічних голограм зумовлені дірками [74].

Індукована освітленням залишкова електропровідність, світлоіндуковані зміни оптичного поглинання пов'язані з метастабільністю кристалів $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$, яка викликана збудженням електронів з валентної зони у зону провідності при впливі білого світла. Для енергії накачування близько 1.3 eV центри "1" практично порожніють. В зоні провідності з'являються вільні електрони, для яких час життя малий і вони захоплюються центрами "2" – зелена лінія, що відповідає цьому сигналу, досягає свого максимуму. При 1.6 eV зменшуються концентрація електронів в центрах "2". Кількість центрів "3" також зменшується при енергії фотонів підсвітки вище 1.3 eV, і знову досягне максимального значення близько 2.1 eV. При більших енергіях заселення електронами для центрів "4" суттєво зменшується [73]. Індуковані монохроматичним світлом зміни інтенсивності сигналів ЕПР і оптичне поглинання в кристаллах $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ зникають при нагріванні зразка вище 100 K [73].

Можна бачити, що кристали, попередньо освітлені білим світлом і ріст концентрації вакансій олова індують широку смугу поглинання, яка може бути описана гаусіаном з максимумом біля $M \approx 2$ eV і напівшириною

$W \approx 0.8$ eV (рис. 2.19). Така широка спектральна лінія оптичного поглинання може бути пов'язана з малими дірковими поляронами на S^{2-} іонах.

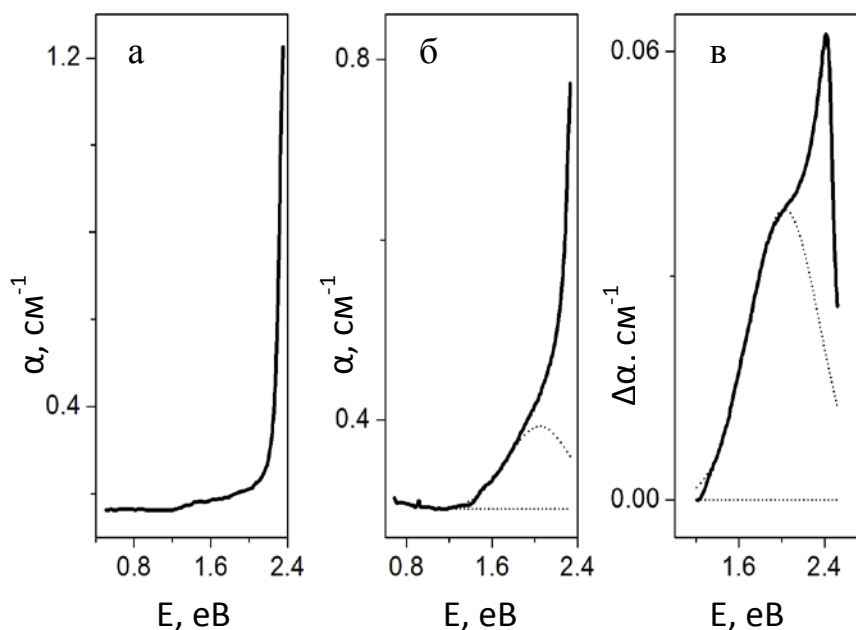


Рис. 2.19. Енергетична залежність коефіцієнта поглинання світла в номінально чистих (а) і "темних" (б) кристалах $Sn_2P_2S_6$; індуковані білим світлом зміни для номінально чистих кристалів $Sn_2P_2S_6$ (в) . Гаусові спектральні лінії, пов'язані з дірковими поляронами, показані для (б) і (в) [56].

Активаційна енергія для стрибків полярона E_p пов'язана зі значенням M в залежності від координаційного числа Z найближчих сусідніх іонів S^{2-} для даного S^{2-} . Раніше було проаналізовано для оксидних матеріалів [75], що $M = 2.5 E_p$ для $Z = 4$ і звідси отримується $E_p = 0.8$ eV. В будь-якому випадку можна очікувати, що для малих діркових поляронів в кристаллах $Sn_2P_2S_6$ активаційна енергія знаходиться в діапазоні 0.5 – 1 eV. Для цих кристалів активаційна енергія для діркової (р-типу) рухливості може бути визначена як $E_\mu = E_p/2$ [75] і її значення оцінюється в межах 0.25 – 0.5 eV. Для електропровідності σ активаційна енергія визначається співвідношенням $E_\sigma = E_a + E_\mu$, де $E_a \approx 0.1$ eV. Такі оцінки корелюють з раніше встановленим значенням $E_\sigma \approx 0.7$ eV для темної діркової електропровідності для кристалів $Sn_2P_2S_6$ в параелектричній фазі (рис. 2.20) [75].

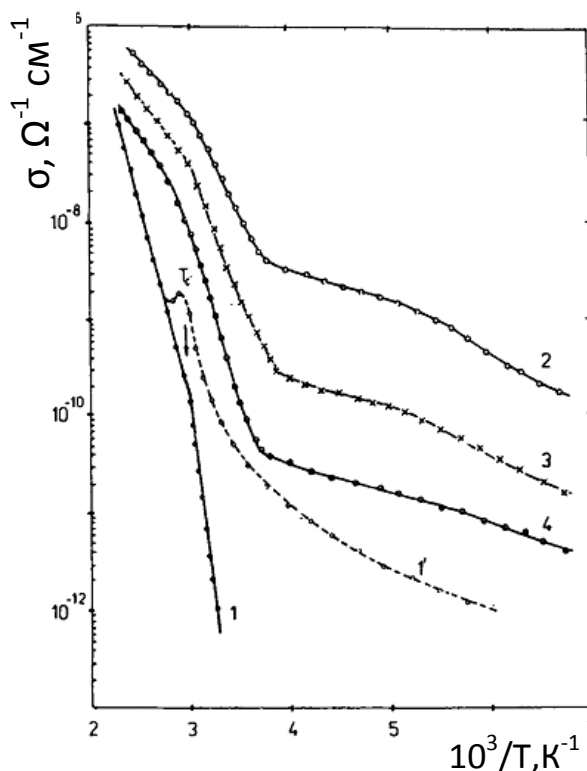


Рис. 2.20. Температурна залежність темної і фотопровідності для кристала $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$: 1 – після відпалу, 1' – після насвічування білим світлом при кімнатній температурі, 2 – 4 при освітленні (2 – 2500, 3 – 360, 4 – 160 лк) [76].

Можна зробити висновок, що експериментальні дані по оптичному поглинанню і темновій електропровідності погоджуються з можливістю утворення діркових поляронів при освітленні білим світлом, або при технологічному формуванні вакансій олова в кристалах $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$.

2.3 Прояви самолокалізації носіїв заряду в оптичних властивостях $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$

При заміщенні сірки на селен, в сполуці $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$, іонність хімічного зв'язку, очевидно, стає меншою, ніж в сірчаному аналозі. Цей важливий фактор зменшує електрон-фононну взаємодію та може ефективно змінювати напівпровідникові і сегнетоелектричні властивості. Останнім часом було встановлено, що зниження LO-TO розщеплення полярної м'якої оптичної моди покращує лінійна взаємодія між м'якими оптичними і акустичними

вітками і індукує неспіврозмірну фазу при заміні S на Se [65]. Це цікаво з точки зору впливу на властивості кристалів $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}(\text{Se})_6$. З цією метою була виміряна діелектрична проникність при низьких температурах в сегнетоелектричній фазі при різних частотах. Отримані діелектричні результати разом з даними комбінаційного розсіювання і фотолюмінесценції були проаналізовані на основі першопринципних розрахунків електронної зонної структури кристалів $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ з вакансіями олова і селену. Порівнюються прояви поляронних ефектів в кристалах $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ і $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$.

Температурні залежності діелектричної проникності демонструють явні аномалії при фазовому переході другого роду поблизу $T_0 = 337 \text{ K}$ для кристала $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ і при переходах другого роду ($T_i = 220 \text{ K}$) та першого роду ($T_C = 193 \text{ K}$) з парафазу в неспівмірну фазу і далі в сегнетофазу для $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ [77]. Значення константи Кюри-Вейсса рівні $\sim 10^5 \text{ K}$, аналогічно тому, як повідомлялося для параелектричної фази цих кристалів в попередніх дослідженнях [77]. Однак тут розглядаються особливості релаксації при низьких температурах в сегнетоелектричній фазі кристалів $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ і $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$.

Для кристалів $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$, вирощених по «газотранспортному» методу, три аномалії також спостерігаються поблизу 50 K, 170 K і 250 K на найнижчій частоті близько 103 Гц (рис. 2.21). Такі аномалії спостерігалися в залежностях $\varepsilon'(T)$ і $\varepsilon''(T)$ для кристалів $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$, вирощених методом Бріджмена. Для кристалів $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ дві діелектричні аномалії спостерігались біля 35 K і 90 K на частоті 10^3 Гц (рис. 2.22). Всі аномалії зміщуються в бік високих температур зі збільшенням частоти, що вказує на їх релаксаційну природу.

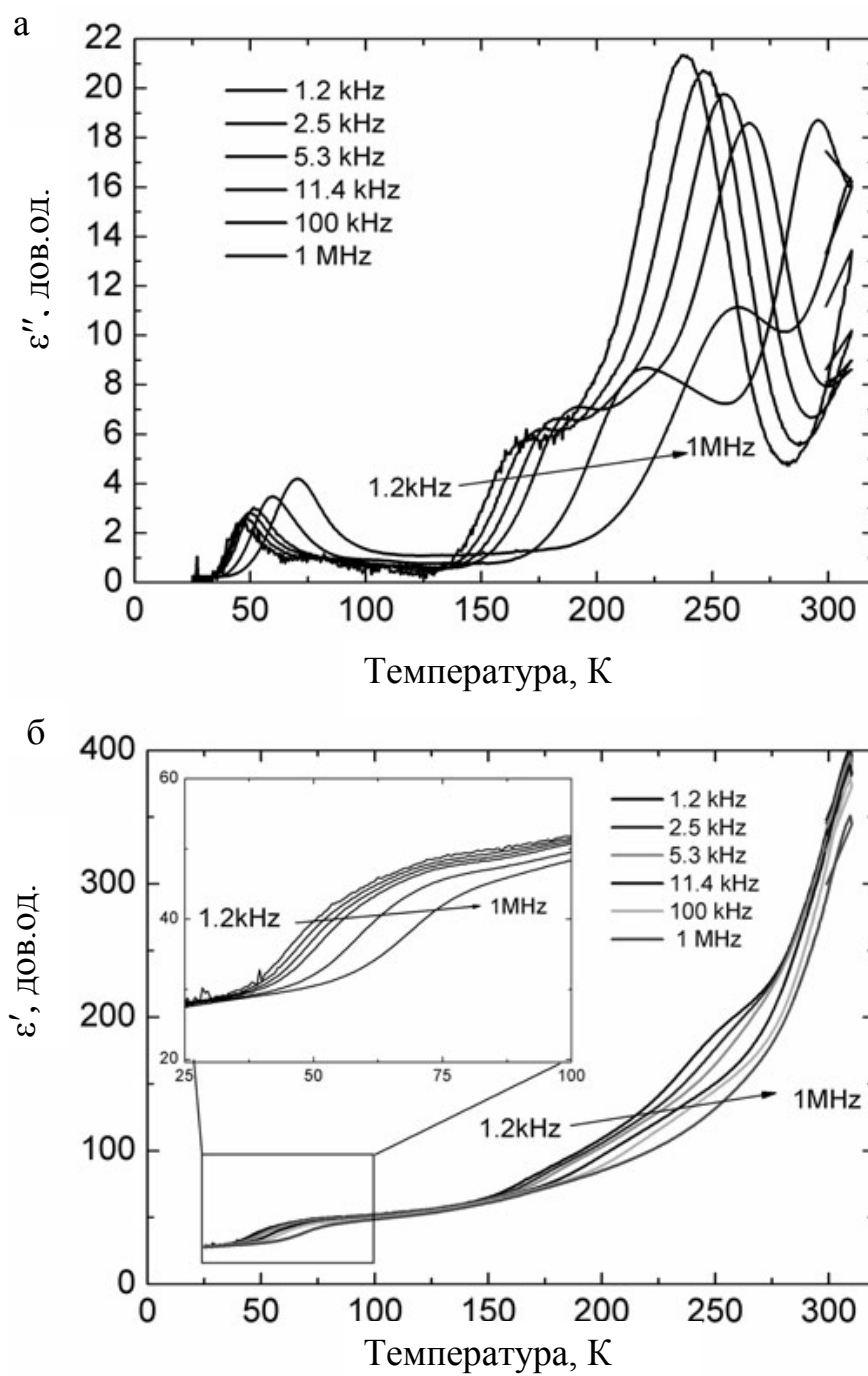


Рис. 2.21. Уявна (а) і дійсна (б) частина низькотемпературної діелектричної проникності для кристала $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ на різних частотах [2].

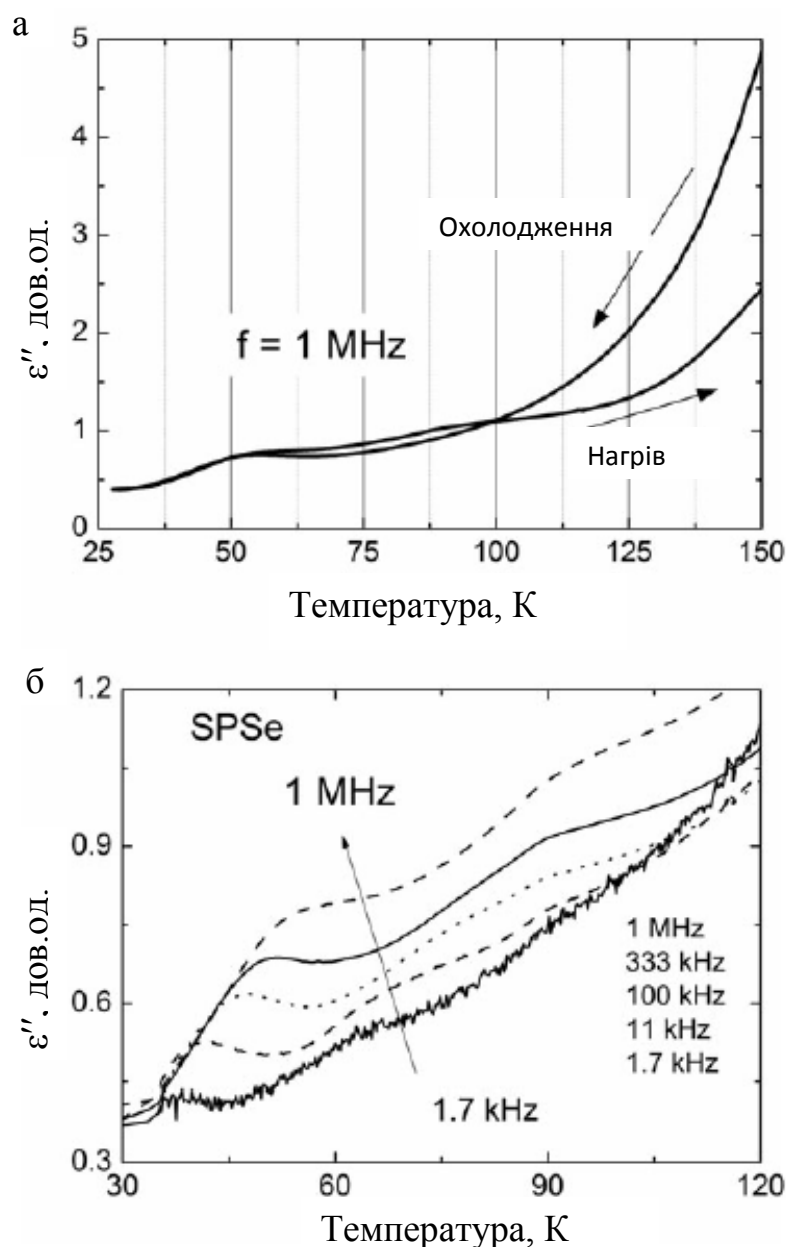


Рис. 2.22. Уявна частина діелектричної проникності при низьких температурах для кристала $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ при нагріві і охолодженні (а) та на різних частотах (б) [2].

Підгонка частотно-температурної еволюції отриманих діелектричних даних здійснювалась співвідношенням Ареніуса:

$$\nu = \nu_0 \exp(E_A/kT) \quad (2.1)$$

де E_A – енергія активації. Для сполуки сірки були знайдені такі енергії активації 0.08 eV (50 K), 0.27 eV (170 K) і 0.49 eV (250 K); 0.06 eV (35 K) і 0.18 eV (90 K) для селенідної сполуки. Для всіх релаксацій був знайдений

параметр розмиття $\alpha \approx 0.5$. Цей параметр одержується з емпіричної формули Коул-Коула:

$$\varepsilon^* = \varepsilon_\infty + \frac{\Delta\varepsilon}{1+(i\omega\tau)^{1-\alpha}} \quad (2.2)$$

де $\Delta\varepsilon$ являє собою силу релаксації, τ є середній найбільш імовірний час релаксації Коул-Коула, ε_∞ є внесок всіх полярних фононих і електронних поляризацій у діелектричну проникність, а також $0 \leq \alpha \leq 1$ є параметр, що характеризує ширину функції розподілу Коул-Коула; коли $\alpha = 0$, рівняння (2.2) переходить в формулу Дебая. Області діелектричних дисперсій в кристалах $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ і $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ були встановлені з використанням згаданих вище формул щодо вибору параметрів, які найкраще підходять для опису залежностей $\varepsilon^*(\omega)$.

У попередніх дослідженнях кристалів $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ діелектричні релаксації при низьких температурах пов'язувалися із залишковим розупорядкуванням в ґратці [78]. Ми пов'язуємо ці релаксації з динамікою поляронів малого радіусу при найнижчих температурах і їх динамікою з донорно-акцепторними процесами компенсації при підвищених температурах [1]. Для кристалів $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ аналогічна інтерпретація низькотемпературних діелектричних релаксацій може бути, очевидно, доцільною і експериментальні дані вказують на зменшення енергії активації для сполуки селеніду.

Формування і динаміка поляронів пов'язані з особливостями хімічного зв'язку і власними дефектами в кристалічній ґратці. Для кристалів $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ іонно-ковалентний зв'язок і провідна роль олова в катіонній стереоактивності сегнетоелектрики були встановлені шляхом LDA розрахунків електронної зонної структури для ідеальної ґратки і для випадків вакансій сірки і олова [55, 56]. Акцепторні стани вакансій олова ($E_A \approx 0.1$ eV) і донорні стани вакансій сірки ($E_d \approx 0.5$ eV), розташовані у верхній частині валентної зони, були знайдені в забороненій зоні [56, 57].

На основі першопринципних розрахунків були розраховані ([55, 56]) енергетичні спектри електронів і парціальні густини станів для параелектричної і сегнетоелектричної фаз кристала $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$. В стереоактивність катіонів олова очевидно (по аналогії з випадком кристала $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$) найбільший вклад вносять Sn^- 5s-орбіталі у верхній частині валентної зони (рис. 2.22). Така гібридизація може бути представлена у вигляді sp^2 змішування 5s-орбіталей олова з 4p-орбіталями селену і з подальшим змішуванням їх отриманої антизв'язувальної частини з 5p-орбіталями олова. Звичайно, для висококоординованих позицій атомів олова всередині октаєдрів селену вищий порядок гібридизації sp^2d^5 більш адекватно відображає змішання валентних орбіталей для атомів металу і лігандів. 5s-орбіталі іонів олова, які розміщуються в основному в діапазоні енергій від 6 до 8 еВ (рис. 2.23), також можна простежити по всій валентній зоні, навіть в їх нижній частині – поблизу 15 еВ спостерігається змішування 5s-орбіталей олова з 3s-орбіталями фосфору і 3s-орбіталями сірки. Це змішування відображає досить сильну ковалентність зв'язків в кристалі $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$. Зростання ковалентності в кристалі $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ знаходить своє відображення в його основних властивостях [77] (таблиця 2.1): температура плавлення T_m кристала і температура Дебая T_D зміщуються в бік низьких температур при зменшенні енергетичної зони.

Очевидно, що стереоактивність катіонів олова в ґратці селеніду подібна знайдений для кристала $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$. Отже, для кристала $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ наявний аналогічний триямний локальний потенціал [39] для флуктуацій параметра порядку (спонтанної поляризації). Це підтверджується аналогічними значеннями частоти м'якої оптичної моди в сегнетоелектричній фазі при низьких температурах (таблиця 2.1). Але для $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$, як результат меншої іонності, міжкоміркова взаємодія слабшає, і температура переходу від парафази в полярну сегнетоелектричну фазу опускається. Дійсно, за розрахунками LDA було встановлено, що для кристала $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ заряди Маллікена атомів олова менші при порівнянні з такими в $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$, також

повний електронний заряд катіонів олова зростає, коли сірка заміщується селеном. Це знаходить відображення в розрахунках електронних конфігурацій атомів олова в випадку $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ ($\text{Sn} - 5s^{1.858}p^{1.291}d^{0.228}$ в параелектричній фазі; $\text{Sn}_1 - 5s^{1.870}p^{1.296}d^{0.226}$ і $\text{Sn}_2 - 5s^{1.869}p^{1.313}d^{0.225}$ в сегнетоелектричній фазі). Для кристалів $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ розрахунки електронних конфігурацій наступні: $\text{Sn} - 5s^{1.866}p^{1.153}d^{0.222}$ в параелектричній фазі; $\text{Sn}_1 - 5s^{1.851}p^{1.164}d^{0.224}$ і $\text{Sn}_2 - 5s^{1.850}p^{1.175}d^{0.226}$ в сегнетоелектричній фазі [55].

Важливо відзначити, що в селеновмісному кристалі зарядова нееквівалентність для катіонів Sn_1 , Sn_2 стає меншою порівняно з такою різницею в кристалі $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$. Відмінності заселення зарядами іонних орбіталей разом з різницею координат атомів в елементарній комірці кристалічної ґратки пропорційні спонтанній поляризації P_s , яка з'являється в сегнетоелектричній фазі. Дійсно, значення P_s кристала $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ менше, ніж у $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ (таблиця 2.1). Звідси випливає, що в кристалі $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ триямний локальний потенціал менше деформується внутрішнім електричним середнім полем спонтанної поляризації в порівнянні з деформацією потенціалу в кристалі $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$.

Таблиця 2.1.

Основні характеристики для кристалів $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ і $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ [2].

	$\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$	$\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$
T_D [K]	100	80
E_g [eV] для 77 K	2.5	2.0
T_0 [K]	337	
T_i, T_C [K]		220, 193
P_s [мкС см ⁻²]	16	10
$\Delta U_{\text{лок}}$ [eV]	0.01	0.01
$\omega_{\text{ММ}}$ [см ⁻¹] для 77 K	41	39

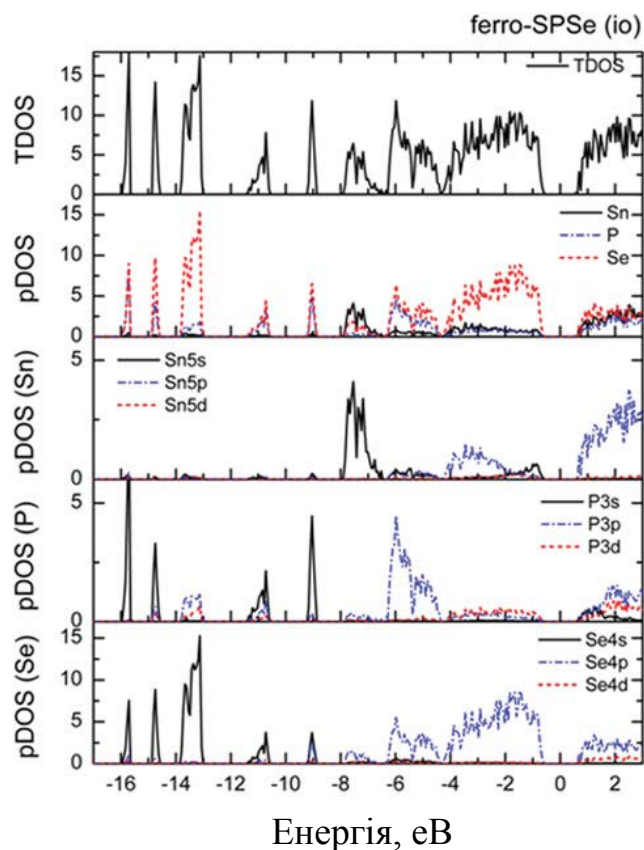


Рис. 2.23. Повна та парціальні густини електронних станів для кристала $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ у сегнетоелектричній фазі [2].

Аналіз термодинамічних характеристик і електронної зонної структури сполук сульфідів і селенідів, а також дослідження внутрішніх дефектів кристалічної ґратки показують, що найбільш імовірними є вакансії олова (V_{Sn}) і сірки (V_{S}) або селену (V_{Se}). Ab-initio обчислення дали енергію активації акцепторів $E_a \approx 0.1$ eV для V_{Sn} і донорів $E_d \approx 0.1 - 0.3$ eV для V_{Se} . Це можна порівняти з раніше отриманими значеннями $E_a \approx 0.1$ eV і $E_d \approx 0.4 - 0.5$ eV для аналогічних вакансій в ґратці $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ [56, 57]. Можна припустити, що через меншу іонність електрон-фононна взаємодія в кристалах $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ слабша, ніж в кристалах $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$. На цій підставі можуть бути запропоновані положення рівнів енергії для $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ (рис. 2.24) так само, як у схемі для кристала $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ [1].

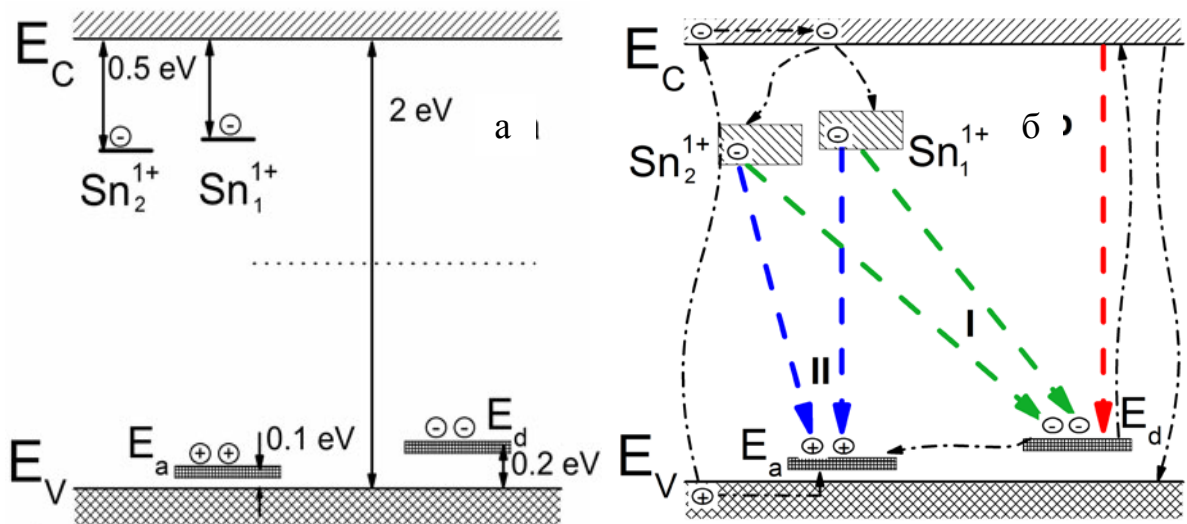


Рис. 2.24. Енергетична діаграма (а) рівнів акцепторів (E_a), донорів (E_d) та малих електронних поляронів (Sn_1^{1+} , Sn_2^{1+}) у кристалах $Sn_2P_2Se_6$ з вакансіями олова та селену. На (б) показані процеси збудження та рекомбінації електронів. Стрілки з номерами I та II показують рекомбінаційні процеси, пов'язані з аналогічним числом спектральних смуг фотолюмінесценції (рис. 2.25). Вертикальна стрілка означає процес рекомбінації з зони провідності на вільні донори [2].

Для $Sn_2P_2Se_6$ рівні енергії для малих електронних поляронів, локалізованих на катіонах Sn^{1+} і Sn^{2+} , розташовані на 0.5 eV нижче дна зони провідності. Крім того, можливо, різниця енергій між рівнями в селенідному кристалі менша через слабку нееквівалентність катіонів олова в порівнянні з ситуацією в кристалі $Sn_2P_2S_6$.

За допомогою запропонованої енергетичної схеми (рис. 2.24) можна пояснити температурну еволюцію фотолюмінесценції (рис. 2.25). Спектральна смуга I поблизу 1.6 eV може відповідати випромінювальній рекомбінації електронних поляронів з малими дірковими поляронами, які пов'язані з іонами Se^- . Ми припускаємо, що енергетичний рівень індукованих світлом діркових поляронів (локалізованих на іонах Se^-) розміщується на 0.1 eV вище верху валентної зони, аналогічно рівню енергії акцепторних центрів іонів Se^- , локалізованих поблизу вакансій олова.

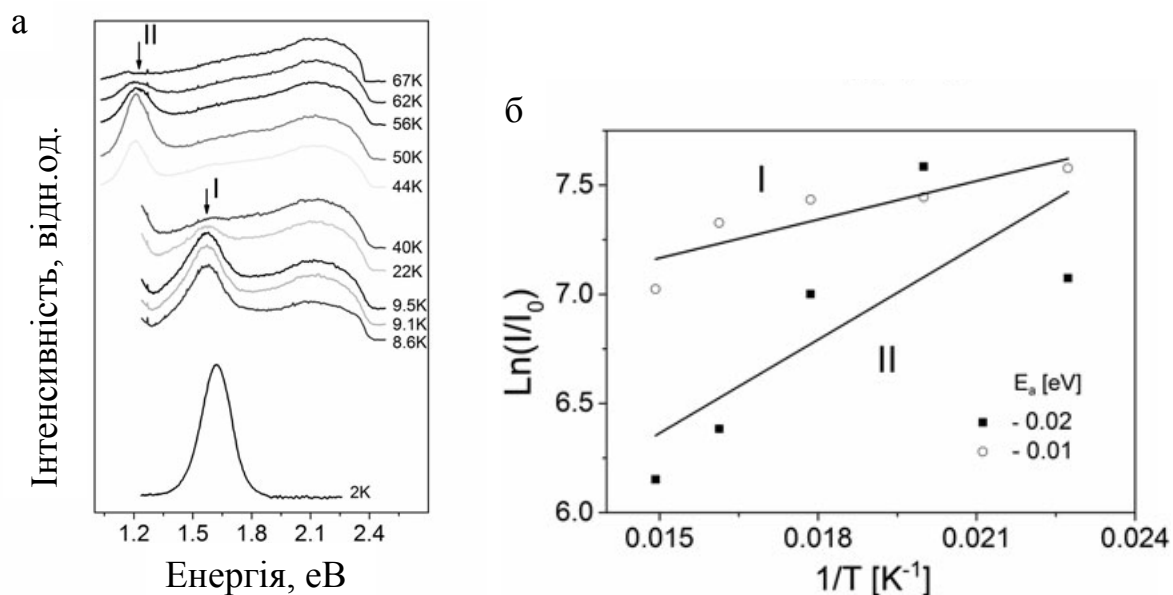


Рис. 2.25. Фотолюмінесценція для кристалів $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ при різних температурах [79, 80] та температурна залежність інтенсивності для спектральних ліній з числами I і II, що визначаються шляхом поєднання з гауссовими контурами [2].

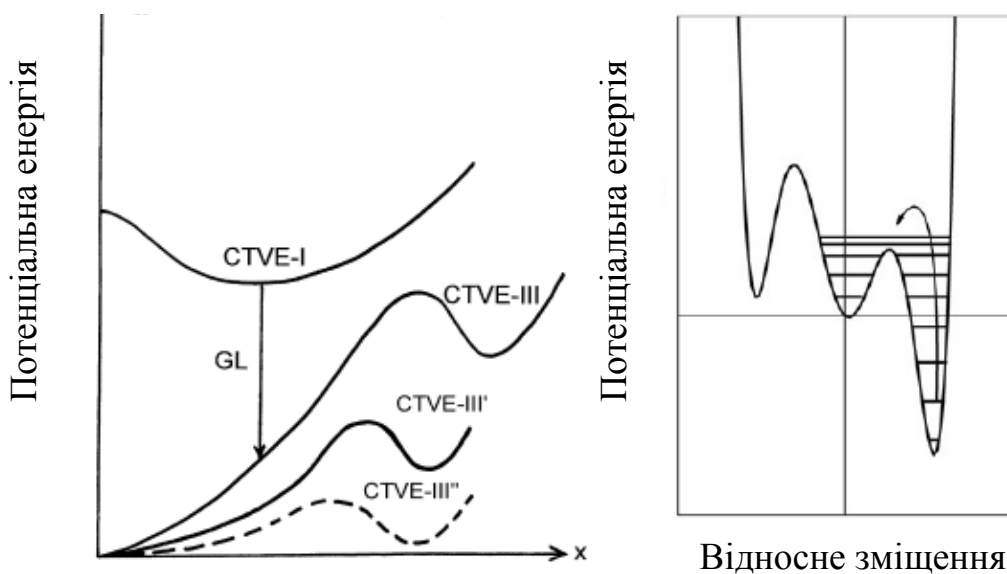


Рис. 2.26. Ілюстрація фотолюмінесценції та фононного ангармонізму при наявності триярного потенціалу [52].

Група II поблизу 1.2 eV, очевидно, пов'язана з рекомбінацією електронних поляронів з вільними (іонізованими) донорними центрами на вакансіях селену. Широка спектральна лінія фотолюмінесценції в області 1.9-2 eV, очевидно, з'являється в результаті рекомбінації із зони провідності на вільних донорах, що показано вертикальною чорною стрілкою на

рис. 2.24, б. При такій інтерпретації, нагрівання викликає температурне гальмування смуги I з енергією активації близько 0.01 eV, що пов'язано з релаксацією через енергетичний бар'єр в тримірному локальному потенціалі [39, 55]. Більш висока енергія активації (близько 0.02 eV) для групи II може бути пов'язана з донорно-акцепторними компенсаціями, які зумовлені стрибками зв'язаних малих діркових поляронів в кристалічній ґратці $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$, аналогічно раніше описаним процесам [1].

Висновки до розділу 2

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 підґраткою.

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 $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}(\text{Se})_6$.

РОЗДІЛ 3

ТРИКРИТИЧНІСТЬ ТА КВАНТОВИЙ ПАРАЕЛЕКТРИЧНИЙ СТАН В $\text{Sn(Pb)}_2\text{P}_2\text{S}_6$

3.1 Поляронні релаксаційні процеси в сегнетоелектричних твердих розчинах $(\text{Pb}_y\text{Sn}_{1-y})_2\text{P}_2\text{S}_6$

Згідно даних дослідження діелектричної проникності та результатів бріллюенівського розсіювання світла в твердих розчинах $(\text{Pb}_y\text{Sn}_{1-y})_2\text{P}_2\text{S}_6$ сегнетоелектричний фазовий перехід змінює характер від неперервного на перехід першого роду при зростанні концентрації свинцю більше ніж $y \approx 0.2$, коли температура фазового переходу зменшується нижче 250 К (рис. 3.1). Така особливість пов'язана з формою триямного локального потенціалу.

На температурних залежностях діелектричної проникності для твердих розчинів з $y = 0, 0.1$ та 0.2 окрім аномалій, що зумовлені фазовим переходом другого роду (рис. 3.2) в сегнетоелектричній фазі спостерігаються низькотемпературні аномалії (1). Для твердого розчину з $y = 0.45$ спостерігається тільки максимум (3), зумовлений сегнетоелектричним переходом першого роду (рис. 3.2).

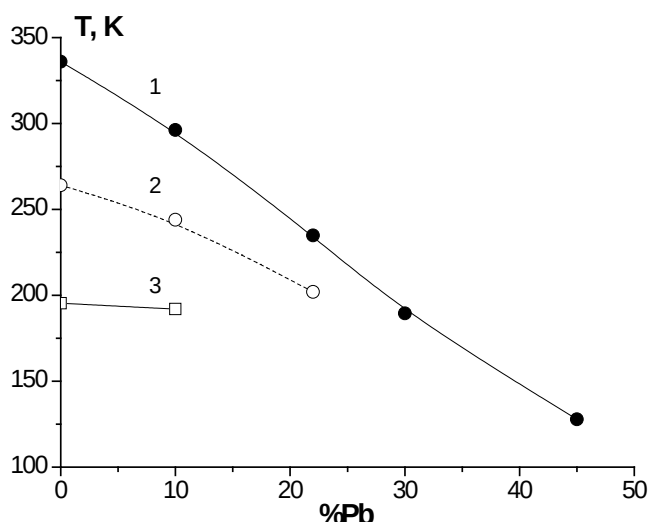


Рис. 3.1. Концентраційна залежність температури фазового переходу (1) та поляронних діелектричних аномалій (2, 3) для твердих розчинів $(\text{Pb}_y\text{Sn}_{1-y})_2\text{P}_2\text{S}_6$ [15].

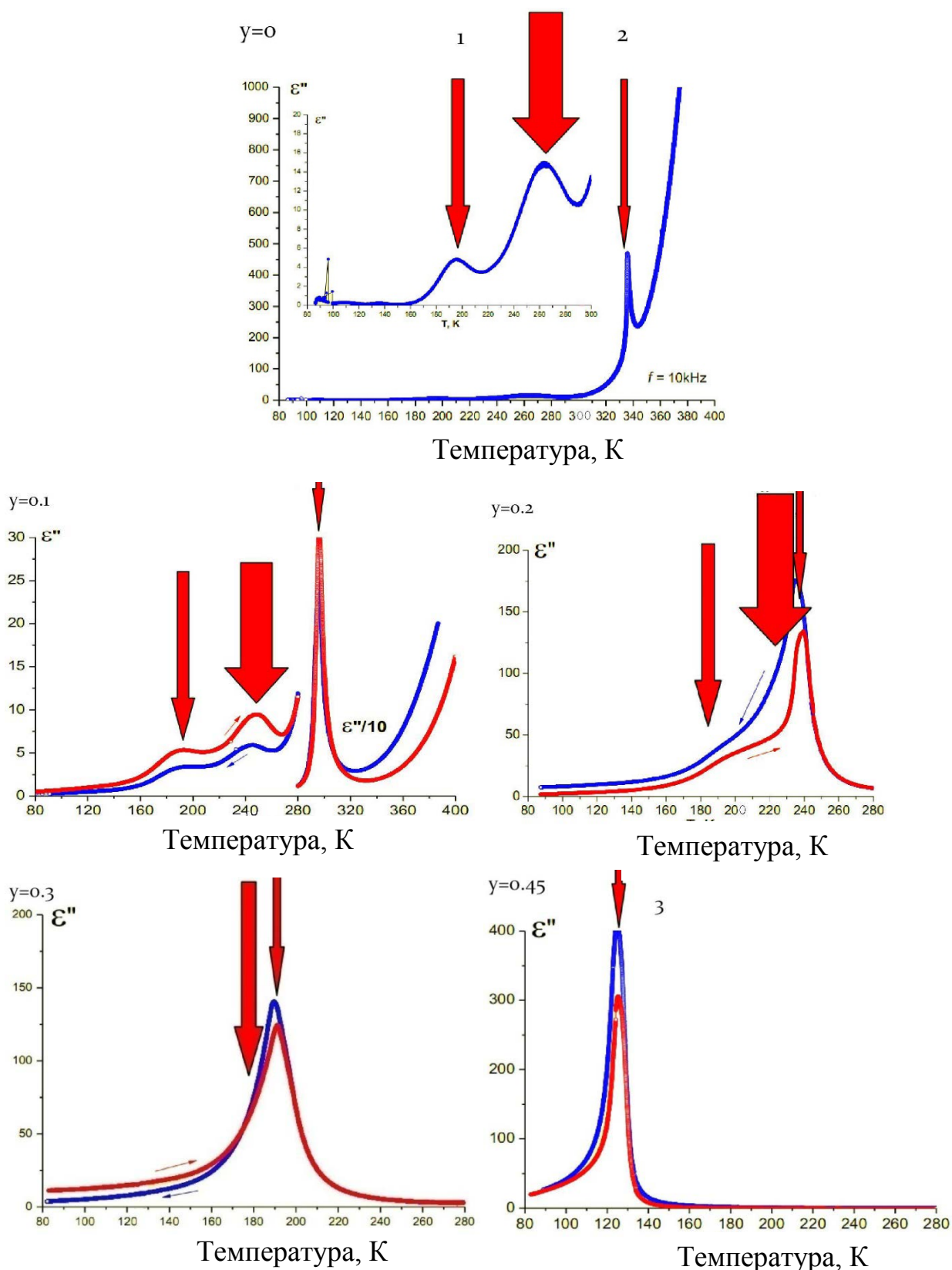


Рис. 3.2. Температурна залежність уявної частини діелектричної проникності кристалів $(\text{Pb}_y\text{Sn}_{1-y})_2\text{P}_2\text{S}_6$ на частоті 10^3 Гц при різних концентраціях свинцю (1 – релаксація поляронів; 2 – фазовий перехід другого роду; 3 – фазовий перехід першого роду) [16].

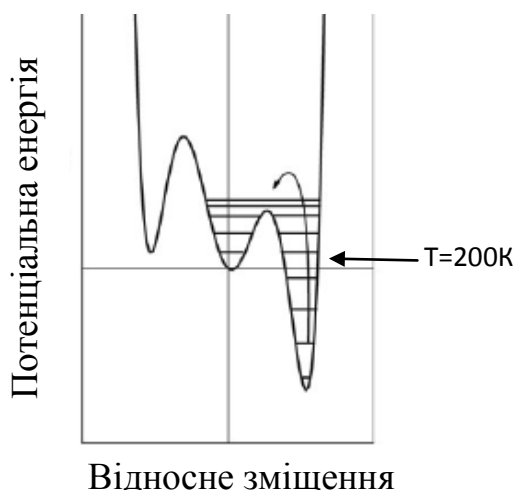


Рис. 3.3. Триямний локальний потенціал для флуктуацій поляризації в сегнетоелектриках типу $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ [2].

Важливо відзначити, що поляронні діелектричні аномалії (рис. 3.2) спостерігаються тільки для змішаних кристалів $(\text{Pb}_y\text{Sn}_{1-y})_2\text{P}_2\text{S}_6$ з концентраціями свинцю меншими за трикритичну (біля $y = 0.3$). Така особливість очевидно пов'язана зі зростанням теплових зміщень атомів в кристалічній ґратці при нагріванні вище 200 К, коли профіль вільної енергії очевидно вже є двоямним (рис. 3.3). Зумовлені активацією зв'язаних поляронів діелектричні релаксаційні аномалії спостерігаються у сегнетоелектричній фазі, при температурах вище 200 К, тільки для кристалів $(\text{Pb}_y\text{Sn}_{1-y})_2\text{P}_2\text{S}_6$ з вмістом свинцю $y < 0.3$, для яких відбувається сегнетоелектричний фазовий перехід другого роду. При більшому вмісті свинцю відбувається фазовий перехід першого роду при температурах нижче 200 К і для таких твердих розчинів поляронні діелектричні аномалії в сегнетоелектричній фазі не спостерігаються. Виявлена для кристалів $(\text{Pb}_y\text{Sn}_{1-y})_2\text{P}_2\text{S}_6$ кореляція між поляронними релаксаційними ефектами в температурній залежності діелектричної проникності та наявністю трикритичної точки на діаграмі температура – хімічний склад при $y \approx 0.3$ та $T \approx 200$ К поєднує уявлення про фазову діаграму в моделі БЕГ [83] (рис. 3.13) та про поляронні екситони в системах з триямним локальним потенціалом (рис. 3.3).

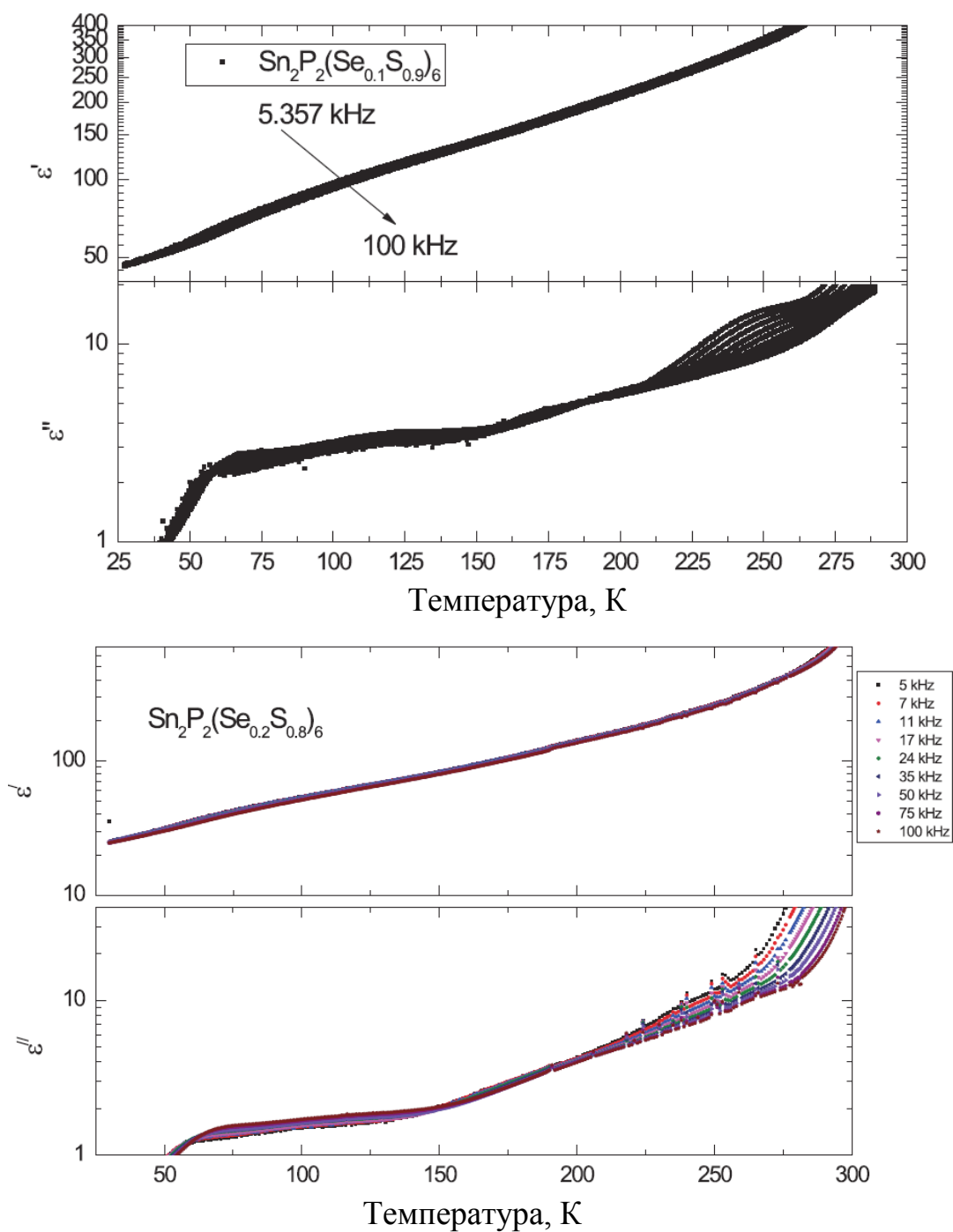


Рис. 3.4. Температурна залежність дійсної та уявної частини діелектричної проникності кристалів $\text{Sn}_2\text{P}_2(\text{Se}_x\text{S}_{1-x})_6$ при різних частотах для різних концентрацій селену [15].

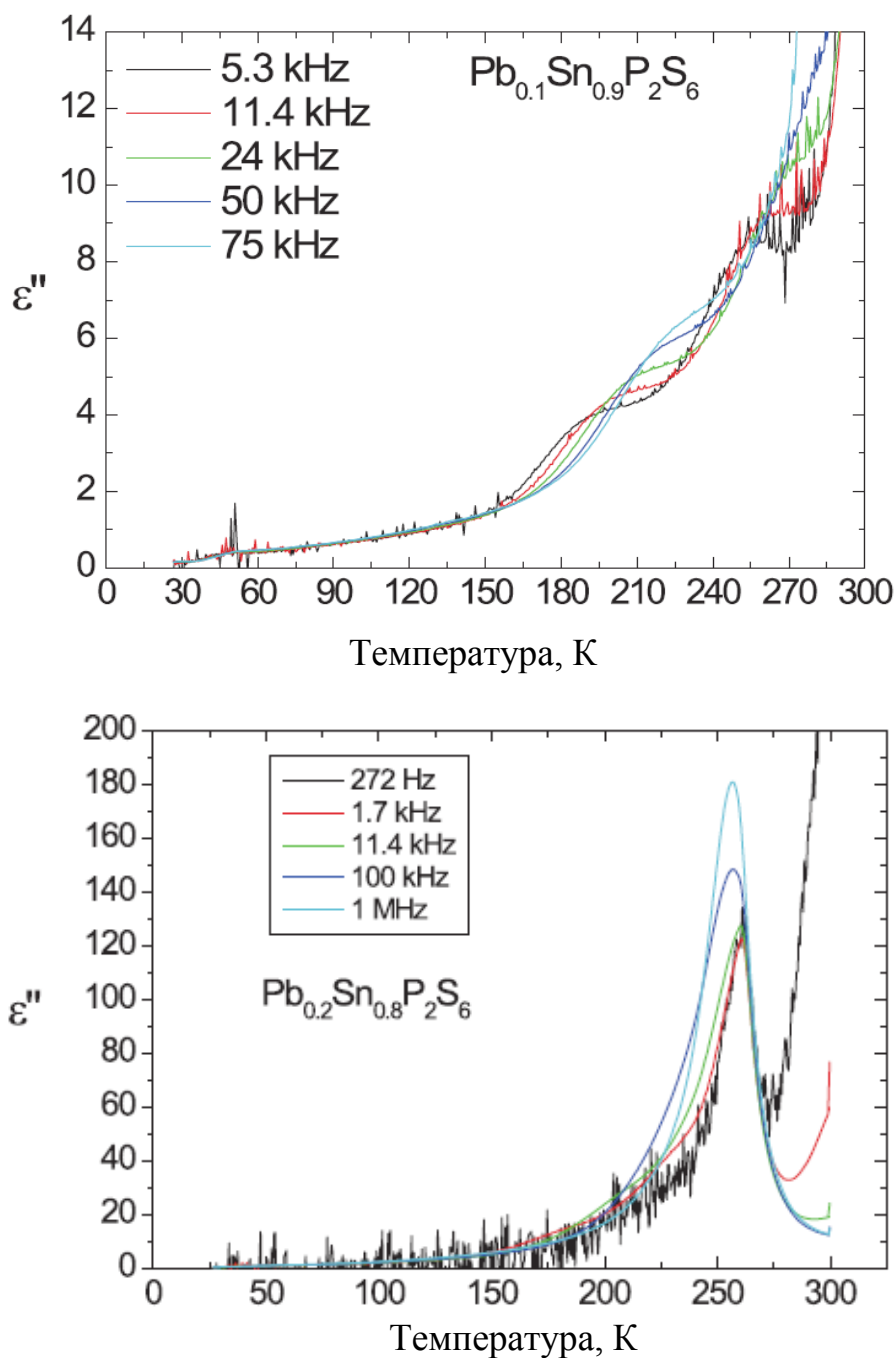


Рис. 3.5. Температурна залежність уявної частини діелектричної проникності кристалів $(\text{Pb}_y\text{Sn}_{1-y})_2\text{P}_2\text{S}_6$ при різних частотах та при різних концентраціях свинцю [15].

Ковалентність, що збільшується в кристалічній ґратці заміщенням S на Se, визначає варіації стереоактивності електронів катіонів олова та змінює енергію активації для акцепторів і донорів, які пов'язані з вакансіями олова та селену (рис. 3.4). Ці зміни в хімічному зв'язку узгоджуються з спостережуваними аномаліями діелектричних релаксацій при $T < 100$ K

(пов'язаними з майже вільними поляронами) і при $T > 150$ К (пов'язаними зі зв'язаними поляронами). При заміщенні Sn на Pb діелектричні аномалії нижче 100 К і більш високотемпературні релаксації все ще спостерігаються (рис. 3.5).

3.2 Спектри комбінаційного розсіювання світла у квантовому параелектрику $\text{Pb}_2\text{P}_2\text{S}_6$

Діелектрична сприйнятливість і комбінаційне розсіювання були досліджені на кристалі $\text{Pb}_2\text{P}_2\text{S}_6$, що був вирощений газотранспортним методом. Температурна залежність діелектричної проникності досліджувалася за мостовою схемою на частотах в діапазоні 10^4 - 10^8 Гц. Комбінаційне розсіювання збуджувалося He-Ne лазером і аналізувалось за допомогою спектрометра ДФС-24 з роздільною здатністю по частоті 1 cm^{-1} [81].

Температурна залежність дійсної частини діелектричної проникності показана на рис. 3.6 для різних частот. Проникність в досліджуваному діапазоні зростає приблизно на десять одиниць при охолодженні на 300 К без частотної дисперсії.

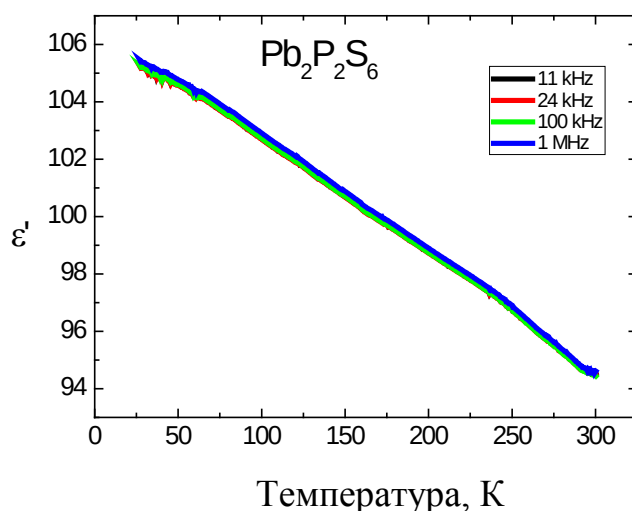


Рис. 3.6. Температурна залежність діелектричної проникності кристала $\text{Pb}_2\text{P}_2\text{S}_6$ на різних частотах [5].

Повносиметричне деформаційне коливання іона $[\text{P}_2\text{S}_6]^{4-}$ типу A_{1g} та вироджене коливання E_g , що мають частоти 197 та 169 см^{-1} відповідно, в кристалі трансформуються у три коливання A_g , які розміщені біля 205, 190 і 169 см^{-1} . В спектрі КРС $\text{Pb}_2\text{P}_2\text{S}_6$ (рис. 3.7) через прояви ангармонізму при 358 К проявляються тільки дві смуги біля 202 та 180 см^{-1}

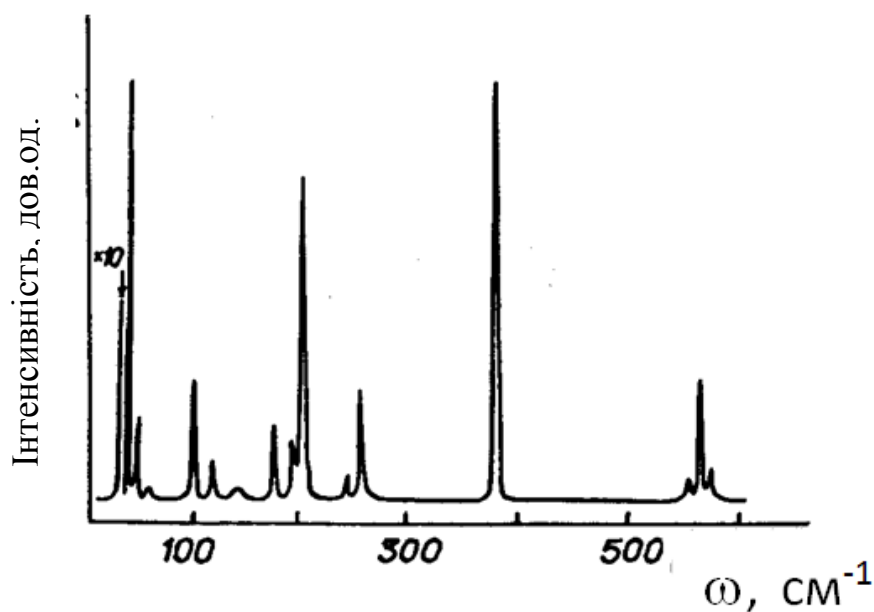


Рис. 3.7. Спектри КРС повносиметричних A_g мод для кристалів $\text{Pb}_2\text{P}_2\text{S}_6$ при $T = 80\text{ К}$ [65].

При 80 К чітко проявляються три коливання з частотами 205, 197 та 181 см^{-1} . Заміщення $\text{S} \rightarrow \text{Se}$ приводить до зменшення частот даних коливань у середньому на 80 см^{-1} . Нижче 160 см^{-1} в $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ розміщені частоти зовнішніх лібраційних і трансляційних коливань. В спектрах КРС в даному частотному діапазоні спостерігається по 6 смуг, що узгоджується з передбаченнями теоретико-групового аналізу. Смуги, які спостерігаються біля 57 см^{-1} в спектрах КРС $\text{Pb}_2\text{P}_2\text{S}_6$, відповідають за коливання B_u (рис. 3.7).

Згідно температурній еволюції спектрів комбінаційного розсіювання (рис. 3.8) низькоенергетична оптична мода зм'якшується близько на 2 см^{-1} при охолодженні від кімнатної температури до 79 К. При зниженні температури також спостерігається низькочастотний спектральний хвіст разом з ростом загасання оптичних фононів. Така поведінка збігається з раніше

виявленим [82] збільшенням ангармонізму кристалічної ґратки $\text{Pb}_2\text{P}_2\text{S}_6$ з підвищенням параметра Грюнайзена при охолодженні за даними розсіювання Бріллюена на акустичних фононах.

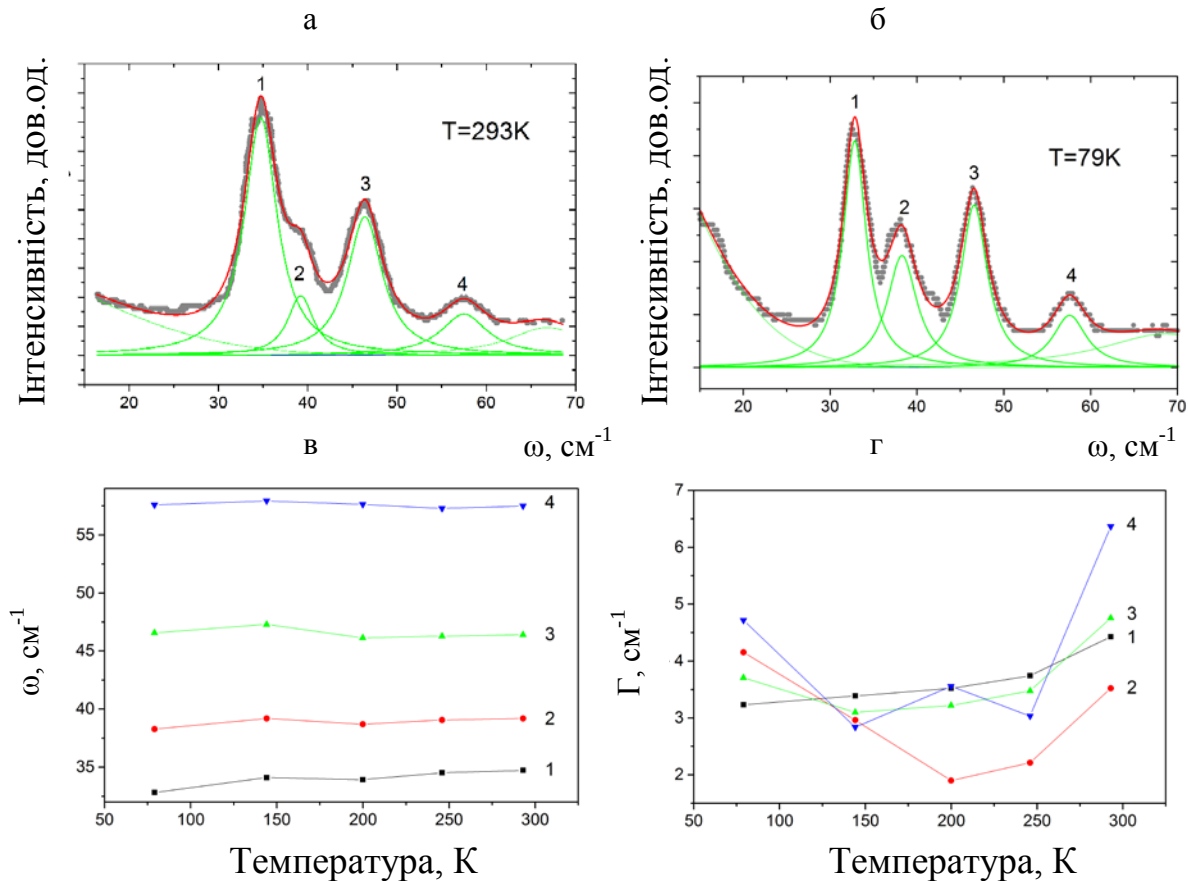


Рис. 3.8. Спектри комбінаційного розсіювання світла для низькоенергетичної оптичної моди кристала $\text{Pb}_2\text{P}_2\text{S}_6$ при 293 К (а) і 79 К (б) і температурні залежності частот (в) і напівширин (г) спектральних ліній [5].

Як показано в проведених раніше дослідженнях [65], в кристалі $\text{Pb}_2\text{P}_2\text{S}_6$ аніонна підґратка сильно ангармонічна навіть при близькій до гармонічної динаміці катіонів. Вірогідною причиною ангармонізму є змішування найбільш низькочастотних внутрішніх коливань аніонів $[\text{P}_2\text{S}_6]^{4-}$ з їх зовнішніми рухами. Внаслідок змішування локалізовані внутрішні коливні збудження аніонів передають свою енергію зовнішнім лібраційним модам, через які здійснюється динамічна взаємодія аніонів. В результаті зростаючої з ростом температури вірогідності розсіювання фононів, основний вклад у

власний вектор яких вносять зовнішні коливання аніонної підґратки, ширини їх спектральних ліній збільшуються.

Спостережуване підвищення діелектричної сприйнятливості на 10 % при охолодженні корелює зі зниженням частоти оптичної моди на 1 см^{-1} .

3.3 Особливості фазових діаграм температура – тиск для $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ та температура – хімічний склад для $\text{Sn}(\text{Pb})_2\text{P}_2\text{S}_6$

Для сегнетоелектриків $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$, як впливає з першопринципних розрахунків [39], спонтанна поляризація визначається трійним локальним потенціалом для флуктуацій параметра порядку. Неперервний фазовий перехід можна охарактеризувати як ефект Яна-Теллера другого роду (SOJT – second order Jahn-Teller), пов'язаний зі стереоактивністю катіонів Sn^{2+} , поміщених в багатогранник іонів сірки [39, 55]. Для кристалічної ґратки $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ (рис. 3.9) в іонному механізмі сегнетоелектрики гібридизація 5s-орбіталей олова і 3p-орбіталей сірки є головною рушійною силою. Термодинаміка такого переходу може бути описана у моделі БЕГ [83] з двома параметрами порядку (дипольного і квадрупольного) і трьома можливими значеннями псевдоспіна: -1, 0, +1. Найбільш важливим майбутнім моделі БЕГ є наявність трикритичної точки (ТКТ) на діаграмі станів [83, 61] – при опусканні температури фазового переходу тиском Р або шляхом легування в змішаних кристалах перехід стає першого роду. Дійсно, нижче трикритичної «температури ватерлінії» біля 220 - 240 К, при стисненні вище 0,6 ГПа, сегнетоелектричний перехід в $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ еволюціонує в перехід першого роду [62, 63]. Крім того, при заміні в складі олова на свинець в змішаних кристалах $(\text{Pb}_y\text{Sn}_{1-y})_2\text{P}_2\text{S}_6$, для $y > 0.3$ і нижче 220 К з'являється гістерезис, пов'язаний зі співіснуванням пара- і сегнетоелектричної фази, що свідчить про розривний характер фазового переходу [81].

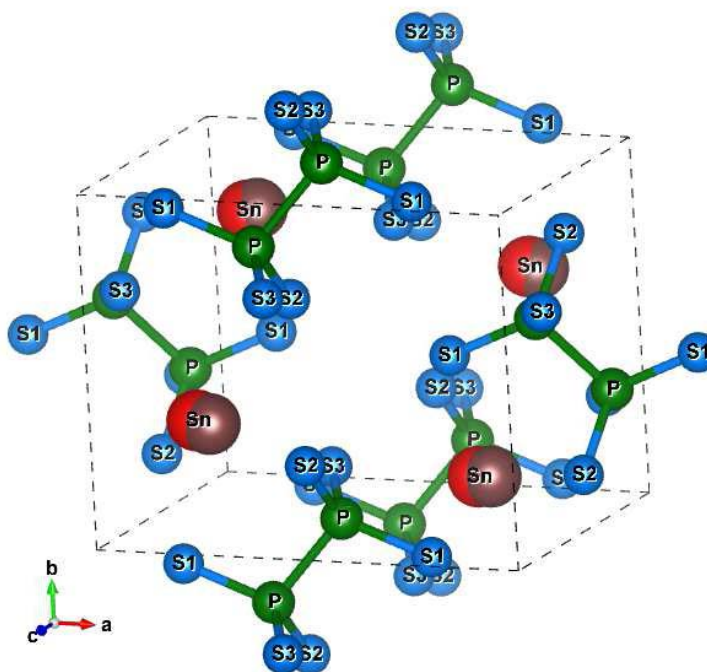


Рис. 3.9. Структура кристала $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ з показаними зміщеннями атомів катіона в сегнетоелектричній (Pc) фазі [5].

Ще один привід обговорення в майбутньому Т-Р і Т-у фазових діаграм – скінченний діапазон існування сегнетоелектричної фази. При стисненні кристала $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ температура сегнетоелектричного переходу зменшується до $T_c \sim 110 \text{ K}$ при 1.2 ГПа [63]. Спостережувана $T_c(P)$ і $T_c(y)$ залежність при лінійній екстраполяції досягає 0 K поблизу 1.5 ГПа . Для змішаних кристалів $(\text{Pb}_y\text{Sn}_{1-y})_2\text{P}_2\text{S}_6$ парафаза стає стабільною до 0°C вище $y \sim 0.7$ [84]. Порівняння $T_c(P)$ і $T_c(y)$ залежностей (рис. 3.10) показує, що стабільність параелектричного стану в сполуці $\text{Pb}_2\text{P}_2\text{S}_6$ буде аналогічна поведінці кристала $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ поблизу 2.2 ГПа . З ростом тиску пружна енергія збільшується, що робить несприятливим ефект SOJT 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 $\text{Pb}_2\text{P}_2\text{S}_6$ ефект SOJT послаблений при нормальному тиску, так як $6s$ -орбіталі свинцю мають енергію на 1 eV нижче, ніж $5s$ -орбіталі олова. Це підвищення енергетичної відстані між $3p$ -орбіталями сірки і $6s$ -орбіталями свинцю визначає послаблення стереоактивності катіонів Pb^{2+} [55].

Так, згідно з експериментальними даними [63, 84], параелектричний стан може бути стабільним при $P > 1.5$ ГПа для $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ і при $y > 0.7$ і нормальному тиску для кристалів $(\text{Pb}_y\text{Sn}_{1-y})_2\text{P}_2\text{S}_6$. При 0 К квантова критична точка (ККТ) може бути досягнута зміною тиску або складу [85]. На початку ККТ була виявлена тільки в квантових параелектриках SrTiO_3 при підйомі ізотопної концентрації до ^{18}O [86]. Тут майже безперервна сегнетоелектрична фаза з'являється з вмістом 45 відсотків ^{18}O , і в $\text{SrTi}^{(18)}\text{O}_3$ сегнетоелектрична фаза з'являється нижче $T_c \approx 25$ К. При охолодженні до ККТ обернена діелектрична сприйнятливість пропорційна T^2 , що є найбільш важливим критерієм квантової критичної поведінки. Однак для більшості експериментальних спостережень сегнетоелектричного або магнітного впорядкування поява переходу першого роду і поведінки T^2 , пов'язаної зі сприйнятливістю, спостерігається тільки в деякому скінченному інтервалі температур. Таку трансформацію ККТ в фазовий перехід першого роду при $T = 0$ можна пояснити взаємодією між різними параметрами порядку, які порушують різні елементи симетрії парафази [85, 86].

Для змішаних кристалів $(\text{Pb}_y\text{Sn}_{1-y})_2\text{P}_2\text{S}_6$ з композиціями $y \approx 0.61$ і $y \approx 0.65$, які ближче всього до переходу при 0 К з полярної фази при $y < 0.7$ до парафази при $y > 0.7$, діелектрична сприйнятливість демонструє квантову критичну поведінку $\chi^{-1} \sim T^2$ в безпосередній близькості від переходів першого роду в 35 К і 20 К відповідно [84].

Представляє інтерес природа можливих квантових параелектричних станів при високому тиску в сполуці $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ або при високій концентрації Pb в змішаних кристалах $(\text{Pb}_y\text{Sn}_{1-y})_2\text{P}_2\text{S}_6$.

Поява спонтанної поляризації при низьких температурах може бути пов'язана головним чином з електронними кореляціями. На початку, в розширеній моделі Фалікова-Кімбола (ЕФК) було показано [87, 88, 89], що гібридизація між орбіталями локалізованих носіїв, у верхній частині валентної зони і зонних електронів, в нижній частині зони провідності, може зруйнувати центр симетрії кристалічної ґратки. В цьому випадку спонтанна

поляризація в основному стані з'являється разом з екситон-конденсатом [88]. Модель ЕФК можна пов'язати з моделлю Хаббарда [90], який також враховував спіни ферміонів. Цікаво, що в минулому вона зазвичай перетворюється в анізотропну XYZ модель Гейзенберга, а для спеціального набору параметрів – в ізотропну модель Гейзенберга XXZ [90]. Важливо, що ізотропна модель Гейзенберга може бути еквівалентна моделі БЕГ [91], і в ферміонному представленні модель БЕГ також відноситься до моделі ЕФК [87].

До теперішнього часу невідомі експериментальні докази про електронні сегнетоелектрики. Історія про так звані вібронні теорії сегнетоелектричних фазових переходів [92] стимулює шукати спонтанну поляризацію кристалічних ґраток електронного походження. Вібронні моделі в основному пов'язані з ефектом Яна-Теллера [93] і вони засновані на електрон-фононній взаємодії. Очевидно, що ефект Яна-Теллера може бути провідним при описі сполук з сегнетоелектричним фазовим переходом при високих температурах. Обидва, SOJT ефект і моделі електронних кореляцій, очевидно повинні бути залучені для опису сегнетоелектричних систем з трійним локальним потенціалом. Для цього випадку двох взаємодіючих параметрів порядку, при опусканні температури переходу другого роду (від стиснення або від зміни хімічного складу) досягнута трикритична точка, яка далі по лінії переходів першого роду опускається до 0 К. Тут очевидно реалізується квантовий параелектричний стан і може бути перевірена можливість слабких ефектів електронних кореляцій. Звичайно, очікується деякий фононний внесок в електронні кореляції, що доводилося в моделях Холштейна-Хаббарда [94, 95]. Релаксація парних електронів Андерсона [91, 96, 97] або фононний Кондо-ефект [98, 99, 100] також в деякій мірі можуть бути залучені для опису фонон-подібних коливань в низькотемпературному квантовому параелектричному стані.

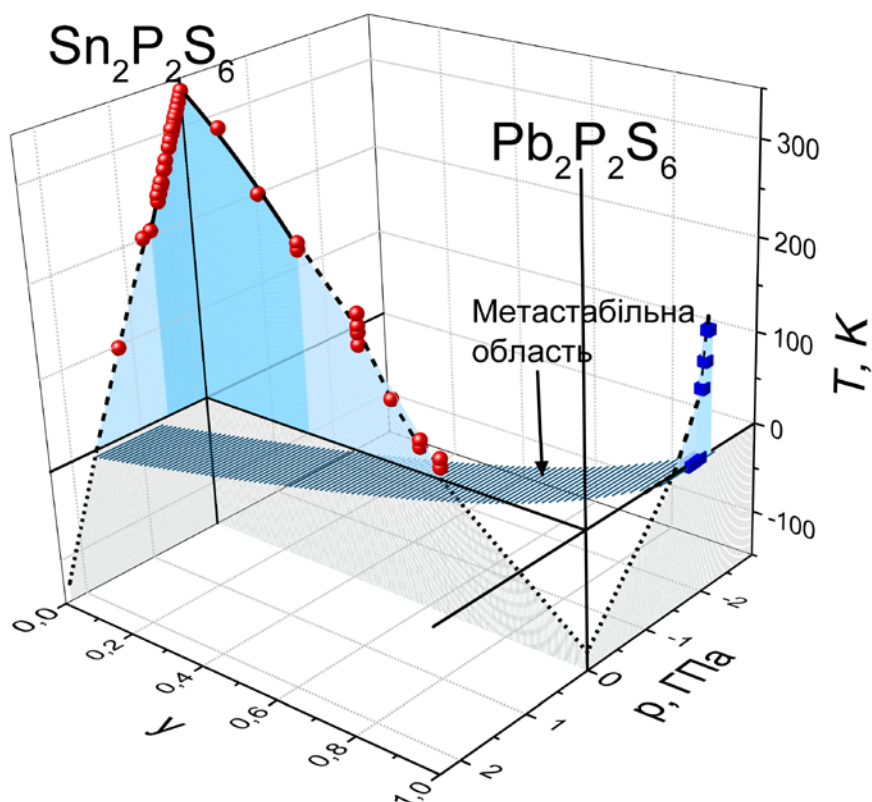


Рис. 3.10. Фазові діаграми температура – тиск для кристала $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ і температура – склад для змішаних кристалів $(\text{Pb}_y\text{Sn}_{1-y})_2\text{P}_2\text{S}_6$. Трикритичні точки розташовані поблизу 220 K для тиску $P \approx 0.6$ ГПа [63] або для концентрації $y \approx 0.3$ [81]. Для кристала $\text{Pb}_2\text{P}_2\text{S}_6$ показана розрахована фазова діаграма температура-тиск. Метастабільна область в основному стані ($T = 0$ K) з можливим співіснуванням параелектричної та сегнетоелектричної фаз затінена [5].

Для характеристики парафази $\text{Pb}_2\text{P}_2\text{S}_6$ і пошуку можливого походження її нестабільності спектри електронів і фононів були розраховані в GGA наближенні. Моноклінна елементарна комірка (рис. 3.9) містить дві формульні одиниці і належить просторовій групі [101, 102]. Структура валентної зони корелює з раніше [55] описаною для $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$. Але внесок $6s$ -орбіталей катіонів Pb^{2+} в густину станів у верхній частині валентної зони менший, як у випадку присутності $5s$ -орбіталей Sn^{2+} . Цей факт відображає меншу стереоактивність катіонів Pb^{2+} в більш іонній ґратці $\text{Pb}_2\text{P}_2\text{S}_6$. Така

особливість, очевидно, визначається великою відстанню енергії між Зр-орбіталями сірки і 6s-орбіталями свинцю. Дійсно, 6s-орбіталі Pb розміщуються в основному нижче -8 eV – на 1 eV нижче в порівнянні з енергетичним положенням 5s-орбіталей Sn в кристалі $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$.

Важливо відзначити, що для обох країв валентної зони і зони провідності вносять вклад орбіталі атомів сірки, фосфору і свинцю. Очевидно, що електронна структура $\text{Pb}_2\text{P}_2\text{S}_6$ розглядається в якості зв'язаних і антизв'язаних орбіталей контрагентами PbPS_3 атомних груп.

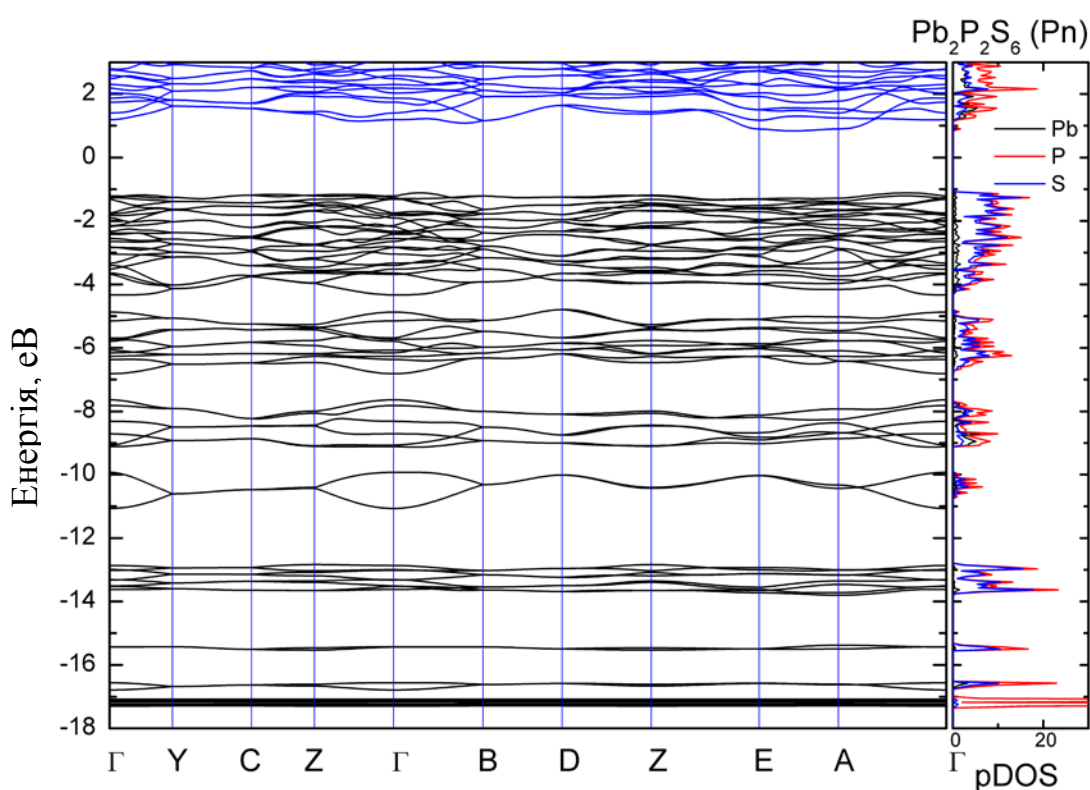


Рис. 3.11. Структура електронної зони та парціальна електронна густина станів для параелектричної фази кристала $\text{Pb}_2\text{P}_2\text{S}_6$ [5].

Обчислення електронних спектрів в GGA підході добре узгоджуються для значення енергетичної зони – обчислене значення (близько 2.2 eV), близьке до вимірювань краю оптичного поглинання зони 2.45 eV при 4.2 K [103].

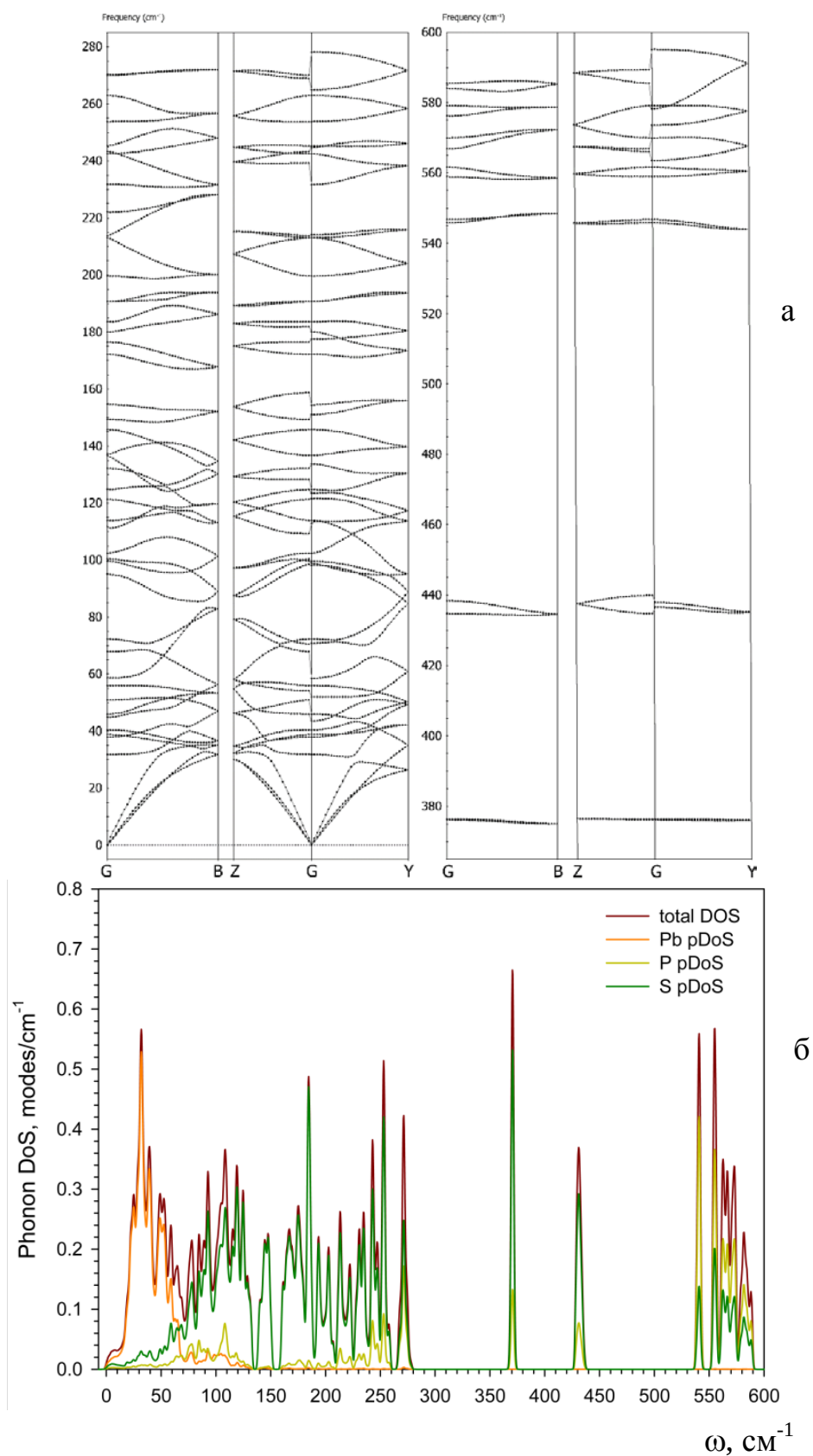


Рис. 3.12. Розраховані фоновні спектри (а) та парціальні фоновні густини станів (б) для параелектричної фази кристала $\text{Pb}_2\text{P}_2\text{S}_6$ [5].

У GGA підході також були розраховані фононні спектри для кристалічної ґратки $\text{Pb}_2\text{P}_2\text{S}_6$. Фононні гілки і парціальні фононні густини представлені на рис. 3.12. Довгохвильові фононні частоти добре узгоджуються з експериментальними даними, що свідчить про адекватність GGA підходу до енергетичного аналізу спектрів. Нижче 70 см^{-1} трансляції іонів свинцю щодо P_2S_6 структурних груп в основному вносять вклад в фононні гілки, як впливає з густини фононних станів. Вище 150 см^{-1} у внутрішніх коливаннях домінують аніони $[\text{P}_2\text{S}_6]^{4-}$ і у вищому інтервалі частот $530\text{--}590\text{ см}^{-1}$ участь у фононних власних коливаннях в основному беруть атоми фосфору.

LO-TO розщеплення має велике значення в трансляціях ґратки для полярних мод з частотами $43, 58$ і 70 см^{-1} . Велике LO-TO розщеплення також спостерігається для внутрішніх валентних коливань $[\text{P}_2\text{S}_6]^{4-}$ з частотами $563, 566$ і 578 см^{-1} .

3.4 Роль валентних флуктуацій в механізмі спонтанної поляризації

Раніше [39, 55], для сегнетоелектриків $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ походження локальних диполів, які існують вже в парафазі, пояснювалося тільки стереоактивністю катіонів Sn^{2+} , розміщених всередині поліедра з сірок, тому катіони олова займають спільну позицію в моноклінній елементарній комірці. Ця стереоактивність визначається ковалентністю між атомними орбіталями олова і молекулярними орбіталями P_2S_6 груп і може розглядатися в якості ефекту Яна-Теллера другого роду, в якому беруть участь також фосфорні орбіталі. Кристалічну ацентричність можна було спостерігати або послабленням ефекту Яна-Теллера 2-го роду по тиску, або заміщенням Sn на Pb. Перший з них – це диспропорціювання катіонів P^{4+} : $\text{P}^{4+} + \text{P}^{4+} \rightarrow \text{P}^{3+} + \text{P}^{5+}$. Цей процес також пов'язаний з зарядкою оточуючих аніонів сірки.

Енергія диспропорціювання може бути визначена як $U_{\text{disp}} = U_{\text{vac}} - U_{\text{pol}}$. $U_{\text{vac}} = I^5 - I^4$ – різниця потенціалів іонізації для іонів P^{5+} і P^{4+} у вакуумі. Енергія поляризації визначається з формули Борна [104] $U_{\text{pol}} = (e^2/2R^+)(1 - \gamma/\epsilon_\infty)$,

де $\gamma = 1 - (R^+/(R^+ + R^-))(1 - \varepsilon_\infty/\varepsilon_0)$. Тут включені феноменологічні параметри – радіуси аніонів та катіонів R^- і R^+ і діелектрична проникність ε_0 і ε_∞ .

Можна оцінити $U_{vac} \approx 13.1$ еВ при енергії іонізації $I^5 = 62.74$ еВ для катіонів P^{5+} і $I^4 = 49.63$ еВ для катіонів P^{4+} [105]. Значення $\gamma \approx 0.82$ було знайдене за наступним набором параметрів: S^{2-} радіуса аніона $R^- \approx 2.03$ Å, по міжатомній відстані S-P [101], і P^{4+} катіон $R^+ \approx 0.42$ Å; діелектричні постійні $\varepsilon_0 \approx 50$ і $\varepsilon_\infty \approx 7.84$ [77]. При таких параметрах були знайдені енергія поляризації $U_{pol} \approx -15.1$ еВ і, послідовно $U_{disp} \approx -2$ еВ.

Негативне значення U_{dispr} відображає валентний скіпінг-ефект, який сприяє електронним конфігураціям $3s^0$ і $3s^2$ катіонів P^{5+} і P^{3+} замість конфігурації $3s^1$ іонів P^{4+} .

Диспропорціонування зарядів іонів фосфору, або процес валентного впорядкування, можна розглядати як ґратку з андерсонівських електронних пар [96], яка стабілізується поляризованістю поліедра оточуючих іонів сірки. Значення зміщення одного атома сірки на x можна записати у вигляді [91] $E_{ab} = Cx^2/2 - gx(q_a - q_b)$, де $q_a - q_b$ – різниця заряду між двома найближчими атомами фосфору, g і C – константи зв'язку. Гамільтоніан Хаббарда [91] може бути застосований для опису електронів зі стрибкоподібною перебудовою в групі з внеском фосфорних орбіталей. Такий гамільтоніан містить одновузлові і міжвузлові кулонівські взаємодії. Перші визначаються постійною U_c . Міжвузлові взаємодії для простоти можна уявити тільки взаємодією ближніх вузлів $e^2\alpha/6\epsilon a$, де α – постійна Маделунга, a – параметр ґратки, e – заряд електрона, ϵ – діелектрична проникність.

Для станів з малими ширинами ліній у спіновому представленні модель Хаббарда може бути відображена в моделі БЕГ:

$$H = \Delta \sum_i m_i^2 + J \sum_{\langle ij \rangle} m_i m_j \quad (3.1)$$

Тут параметри виводяться з моделі Хаббарда для андерсонівських електронних пар - $\Delta = \frac{1}{2}(U_c - 6g^2/C)$ і $J = g^2/C + e^2\alpha/6\epsilon a$. Псевдоспін m_i має значення +1, 0, -1 і вони можуть бути пов'язані з P^{3+} , P^{4+} і P^{5+} станами фосфорних катіонів. Загальний вигляд фазової діаграми, розрахованої за моделлю БЕГ (рис. 3.13), корелює з експериментальними спостереженнями. Дійсно, при стисненні ґратки стала жорсткості C збільшується, період ґратки a зменшується, енергія Δ піднімається і енергія міжвузлової взаємодії J залишається практично незмінною.

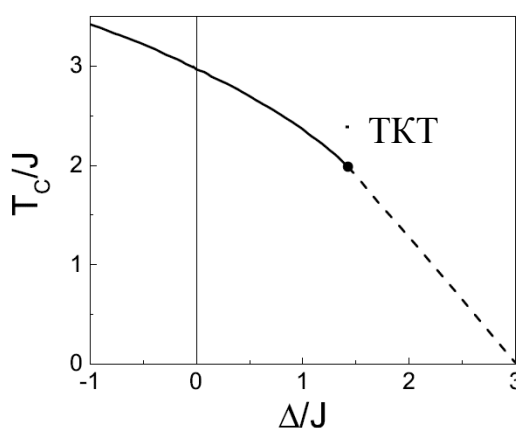


Рис. 3.13. Температура фазового переходу як функція залежності від Δ/J , розрахована в наближенні середнього поля в моделі БЕГ. Суцільна лінія відображає перехід другого роду, пунктирні лінії означають перехід першого роду. Також вказана трикритична точка ТКТ [5].

Заміщення олова свинцем трохи знижує жорсткість [82], але період ґратки демонструє деяке підвищення [101]. Знову ж таки, міжвузлова взаємодія J залишається практично незмінною. Але в сполуці свинцю іонність більша, ніж у випадку $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ і вузлове кулонівське відштовхування U_c очевидно набагато вище. Вузлова енергія Δ також зростає з заміщенням Pb на Sn. Такий вплив хімічного складу на основний стан системи якісно узгоджується з виведеною з моделі Хаббарда апроксимацією [106] фазової діаграми, де фазовий перехід з параелектричної фази в стан з дипольним упорядкуванням регулюється різницею між енергіями заповнених орбіталей

двох типів катіонів в кристалічній ґратці. У нашому випадку, відповідно розрахункам GGA (рис. 3.11), різниця між енергією $3p$ -орбіталей фосфора і енергіями $5s$ -орбіталей олова або $6s$ -орбіталей свинцю збільшується майже на 1 еВ при переході від $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ до $\text{Pb}_2\text{P}_2\text{S}_6$. Очевидно зростання іонності стабілізує парафазу, що узгоджується з експериментальними спостереженнями.

Нарешті, можна оцінити деякі параметри з урахуванням наступних характеристик: температура фазового переходу другого роду ($T_0 \approx 337$ К) для кристала $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$, координати трикритичних точок ($T_{\text{TCP}} \approx 220$ К) на T - y і T - P -діаграмах, склад $y \approx 0.7$ або тиск $P \approx 1.5$ ГПа, при якому температура фазового переходу знижується до 0 К. Порівнявши з експериментального графіка (рис. 3.10) температуру фазового переходу другого роду $T_0 \approx 337$ К для кристала $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ та температуру трикритичної точки $T_{\text{TCP}} \approx 220$ К з розрахунковою (рис. 3.13), можна було б дізнатися, що $J \approx 110$ К для розглянутих сегнетоелектриків. Значення енергії міжвузлової взаємодії (параметр J) майже постійне, тому енергетичний параметр на вузлі Δ в основному визначає температуру на фазовій діаграмі тиск-склад. Параметр Δ має мале значення і регулюється балансом двох показників – вузловим кулонівським відштовхуванням U_c , яке може бути біля 2 еВ згідно розрахунків GGA [107], що пояснюють ширину забороненої зони $E_g \approx 2.4$ еВ для кристала $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$. Енергію диспропорціювання U_{disp} можна отримати з співвідношення $6g^2/C$ і вона дорівнює близько -2 еВ. Очевидно, що для кристала $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ може бути знайдено деяке мале значення (рис. 3.12) і $\Delta \approx 0$ для деякого тиску P або вмісту свинцю y . При $\Delta \approx 0$ або в стані $U_c \approx U_{\text{disp}}$, валентні коливання очевидно сильно розвинені, і, можливо, вони все ще досить сильні. При підвищенні енергії Δ до $3J$ температура фазового переходу T_c прямує до 0 К. Валентні або зарядові коливання можуть сприяти зростанню діелектричної сприйнятливості для кристалів $(\text{Pb}_y\text{Sn}_{1-y})_2\text{P}_2\text{S}_6$ з $y > 0.7$ і для сполуки $\text{Pb}_2\text{P}_2\text{S}_6$.

Останні розрахунки в моделі Хаббарда показують [106], що в параелектричному стані густина заряду на різних катіонах (фосфорі і свинці в нашому випадку) сильно залежить від температури. Ця особливість, очевидно може бути пов'язана з температурною залежністю діелектричної проникності.

Коливання електронних пар Андерсона $2e$ як походження зростання діелектричної сприйнятливості при охолодженні в широкому інтервалі температур можна порівняти з явищем екранування Кондо [97-100]. Для некогерентних коливань пар $2e$ сприйнятливості зі збільшенням охолодження $\sim T^{-1}$, але нижче деякої температури може з'явитися когерентне коливання електронних пар і сприйнятливості набуває постійного значення. Модель ефекту Кондо з участю фононних каналів [100] безумовно передбачає підйом діелектричної сприйнятливості при охолодженні системи.

При найнижчих температурах, близько 0 К, електронні кореляції самі можуть викликати ацентричність системи. Електронна сегнетоелектрика була передбачена [88, 89] як результат гібридизації хвильової функції електрона в зоні провідності з діркою у верхній частині валентної зони і появи екситонного конденсату. Параметр порядку екситона корелює з ацентричністю просторового розподілу густини заряду, як це впливає з моделі ЕФК. Для основного стану в параелектричній фазі при наближенні до переходу в полярну фазу, шляхом зміни зонного рівня електронної енергії, діелектрична сприйнятливості, як очікується, зростає згідно співвідношенню [88]:

$$\epsilon = \frac{2N\mu_z^2}{\Omega} \frac{\operatorname{arccoth}(\frac{E_f}{W})}{W - U_C \operatorname{arccot} h(\frac{E_f}{W})} \quad (3.2)$$

де μ – інтегральний дипольний момент, Ω – об'єм елементарної комірки, N – число станів, $2W$ – ширина смуги. Вона була прийнята за $2W = 0.02$ еВ і $E_f = 2$ еВ за оцінками, які були зроблені з GGA обчислення.

Як було сказано вище, для кристалів $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ при нормальному тиску дуже тонкий енергетичний баланс $U_c \approx U_{disp}$ сприяє розвитку флуктуацій заряду. Крім того, енергетичну відстань між валентною зоною і зоною провідності ≈ 2.4 еВ також можна порівняти з оцінками значення ≈ 2 еВ для U_c і $|U_{disp}|$. Такі умови дозволяють очікувати можливість електронного походження збільшення діелектричної сприйнятливості при охолодженні в парафазі. Оцінка діелектричної сприйнятливості для $\text{Pb}_2\text{P}_2\text{S}_6$ при $T = 0$ в моделі ЕФК згідно співвідношення (3.2) для міжзонного дипольного моменту переходу $\mu = 3e\text{\AA}$ дає значення $\varepsilon \approx 100$. При нагріванні сприйнятливість знижується через теплове розупорядкування локальних електронних диполів.

3.5 Сегнетоелектричні фазові переходи в моделі ангармонічних квантових осциляторів

Щоб розглянути фонони, як бозони збудження, нами запропонована модель ангармонічних квантових осциляторів. Ці збудження можна розглядати як включення електрон-фононої взаємодії в узагальненій моделі Холштейна-Хаббарда [94] або в моделі Бозе-Хаббарда [108].

У моделі ангармонічних квантових осциляторів (АКО) кристал представляється як одновимірна система ангармонічних осциляторів, що взаємодіють через квадратичні взаємодії. Таким чином, гамільтоніан такої системи має вигляд:

$$H = \sum_i (T(x_i) + V(x_i)) + \sum_{ij} J_{ij} x_i x_j \quad (3.3)$$

де $T(x_i)$ і $V(x_i)$ – оператори кінетичної і потенціальної енергії, відповідно, x_i – зміщення i -го осцилятора, J_{ij} – стала взаємодії між i -им і j -им осцилятором. У наближенні середнього поля, перший член у (3.3) може бути замінений іншим – $\sum_i J \langle x \rangle x_i$, де $\langle x \rangle$ – середнє положення всіх інших осциляторів у комірі. В цьому випадку, гамільтоніан (3) може бути представлений як сума незалежних одночастинкових гамільтоніанів:

$$H = \sum_i H_i^{eff}$$

$$H_i^{eff} = T(x_i) + V(x_i) + J\langle x \rangle x_i \quad (3.4)$$

Така ефективна частка є осцилятором під дією лінійного порушення симетрії поля, яка обчислюється самоузгоджено. Розв'язок рівняння Шредінгера з гамільтоніаном (3.4) дозволяє отримати набір рівнів власних енергій $\{E_n\}$ і їхніх хвильових функцій $\{\Psi(x)\}$, які використовуються для самоузгодженого розрахунку середнього очікуваного значення $\langle x \rangle$. У наших розрахунках ми використовували матричну форму запису операторів координати і імпульсу для розв'язку рівняння Шредінгера [109].

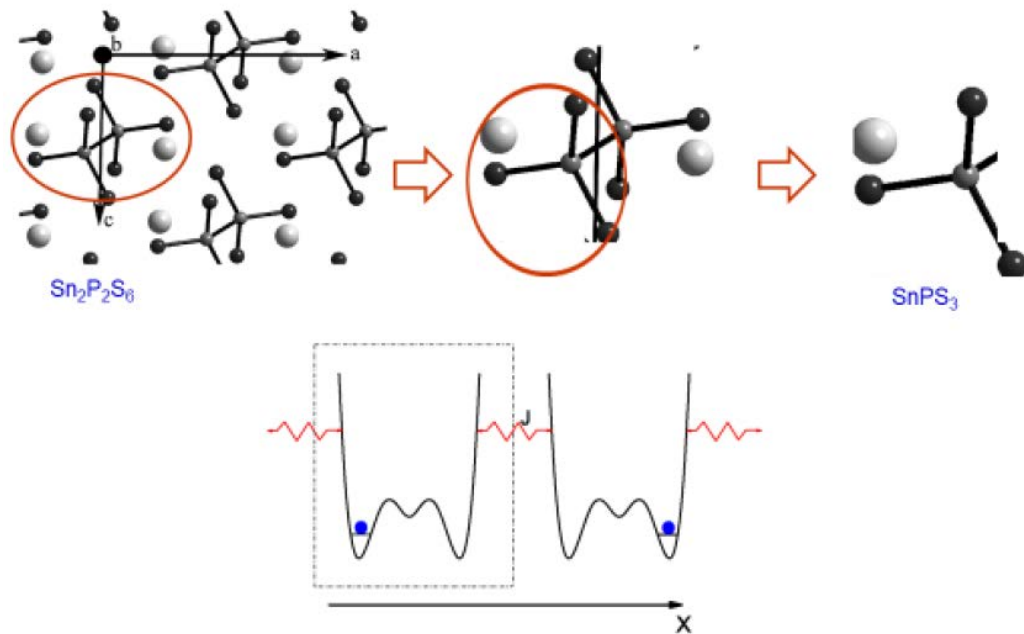


Рис. 3.14. Модель ангармонічних квантових осциляторів у кристалах типу $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ [20].

Слід зазначити, що температура входить в гамільтоніан (4) побічно, через розподіл Больцмана для заселених рівнів. Справді, з визначення $\langle x \rangle$ слідує:

$$\langle x \rangle = \sum_n p_n x_n \quad (3.5)$$

де $p_n \sim \exp(-E_n/kT)$ – число заповнення n -го рівня, k – стала Больцмана, $x_n = \int \Psi_n^* x \Psi_n / \int \Psi_n^* \Psi_n dx$ – значення зміщення n -го рівня.

Очевидно, що в парафазі для середнього зміщення, яке пропорційне параметру порядку, отримуємо $\langle x \rangle = 0$. З іншого боку, нижче температури фазового переходу T_c ми маємо $\langle x \rangle \neq 0$. Таким чином, можна моделювати зміни на фазовій діаграмі при іонних заміщеннях або тиску шляхом зміни константи зв'язку або форми потенціальної енергії. При цьому ми використовуємо перетворення триямного локального потенціалу $V(x_i)$ як функцію тиску згідно з результатами [110]. У представлених розрахунках маса осцилятора дорівнювала атомній масі олова. Крім того, можна обчислити діелектричний відгук такої системи осциляторів, використовуючи наступне співвідношення [111]:

$$\epsilon(\omega, T) = 1 + \frac{e_{eff}^2}{\epsilon_0 V} \left(\frac{\Pi(\omega, T)}{1 - J\Pi(\omega, T)} \right) \quad (3.6)$$

де $\Pi(\omega, T) = \sum_{\alpha\beta} \frac{(p_\alpha - p_\beta) |\langle \Psi_\alpha | x | \Psi_\beta \rangle|^2}{\omega - \omega_\alpha + \omega_\beta - i\omega\gamma}$ і ефективний заряд осцилятора e_{eff} і його об'єм V можна використовувати як параметри підгонки.

Модель АКО припускає трансформацію триямного локального потенціалу (рис. 3.15) як функцію тиску. Підхід середнього поля передбачає міжвузлова взаємодія J .

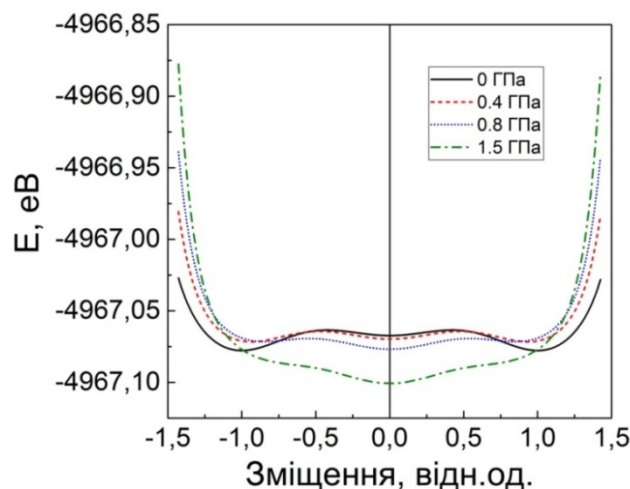


Рис. 3.15. Форма локального потенціалу для кристала $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ при різних тисках [110].

Приклади типових розв'язків АКО показані на рис. 3.16. Розрахована у цій моделі діаграма станів (рис. 3.17) для параелектричної і сегнетоелектричної фаз містить також область співіснування для стабільних і метастабільних станів. Ця діаграма відображає основні риси експериментального графіка. Для $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ при стисненні температура фазового переходу другого роду знижується від 337 К (при нормальному тиску) і трикритична точка досягається поблизу 0.6 ГПа і при температурі 250 К. Співіснування сегнетоелектричних і метастабільних станів затримується до 1.5 ГПа, вище цього тиску парафаза стабілізується. Компонент $\text{Pb}_2\text{P}_2\text{S}_6$ при нормальному тиску має квантовий параелектричний стан. За негативного тиску нижче -1.5 ГПа може бути викликана ацентричність кристалічної ґратки.

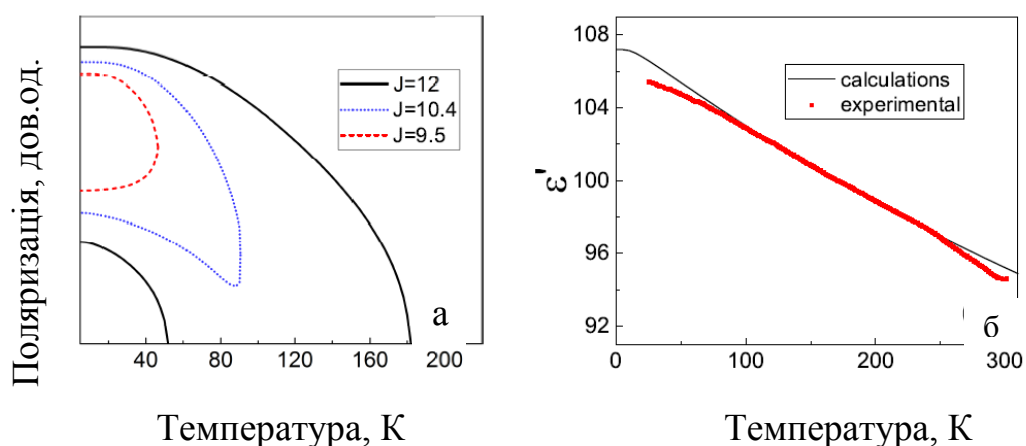


Рис. 3.16. Приклади температурної залежності спонтанної поляризації для моделі АКО для різних значень сталої зв'язку J при тиску $P = 1.5$ ГПа (а); розрахована (суцільна лінія) та експериментальна (точки) температурна залежність діелектричної проникності для квантового параелектрика $\text{Pb}_2\text{P}_2\text{S}_6$ (б) [5].

Для квантового параелектрика $\text{Pb}_2\text{P}_2\text{S}_6$ розраховане зростання діелектричної сприйнятливості узгоджується зі спостереженнями (рис. 3.16, б). Сильна ангармонічність локального потенціалу, очевидно знаходить своє відображення в поведінці діелектричної сприйнятливості при охолодженні від кімнатної температури до 20 К.

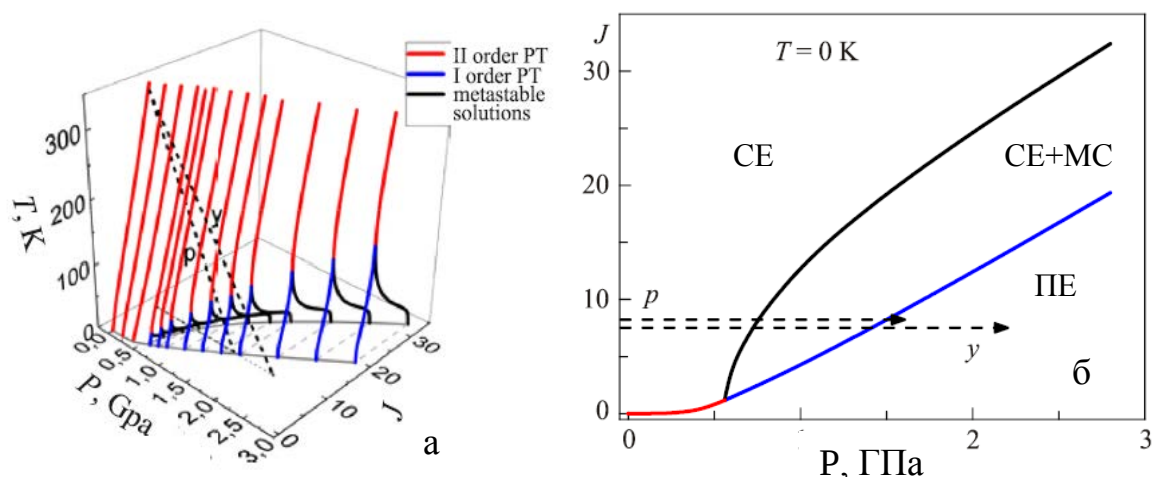


Рис. 3.17. Діаграма станів при різних температурах (а) і при $T = 0$ К (б) для моделі АКО з параелектричними (ПЕ) та сегнетоелектричними (СЕ) фазами, а також з проміжною ділянкою супутніх стабільних сегнетоелектричних та метастабільних (МС) розчинів [5].

Висновки до розділу 3

У розділі приведено результати досліджень $T - P - y$ діаграм в змішаних кристалах $(\text{Pb}_y\text{Sn}_{1-y})_2\text{P}_2\text{S}_6$. 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 К поблизу $P = 1.5$ ГПа та $y = 0.7$. Параелектричний стан може бути стабільним при $P > 1.5$ 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 $T \rightarrow 0$ К може бути досягнута квантова критична точка. 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 поряд зі стереоактивністю катіонів Sn^{2+} , розміщених всередині поліедра з сірок, важливу роль у формуванні сегнетоелектричного стану відіграють валентні флуктуації, зумовлені диспропорціюванням зарядів катіонів фосфору $\text{P}^{4+} + \text{P}^{4+} \rightarrow \text{P}^{3+} + \text{P}^{5+}$.

РОЗДІЛ 4

НЕЛІНІЙНА ДИНАМІКА СЕГНЕТОЕЛЕКТРИКІВ ТИПУ $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ ТА CuInP_2S_6 З БАГАТОЯМНИМ ЛОКАЛЬНИМ ПОТЕНЦІАЛОМ

4.1 Спектр флуктуацій спонтанної поляризації в кристалах типу $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ з трійним локальним потенціалом

Еволюція трійного локального потенціалу для флуктуацій спонтанної поляризації при стисненні показана на рис. 4.1 [39]. Побудована на його основі модель ангармонічних осциляторів описує фазову діаграму температура – тиск для кристала $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ та діаграму температура – концентрація для твердих розчинів $(\text{Pb}_y\text{Sn}_{1-y})_2\text{P}_2\text{S}_6$ (рис. 3.17) [5].

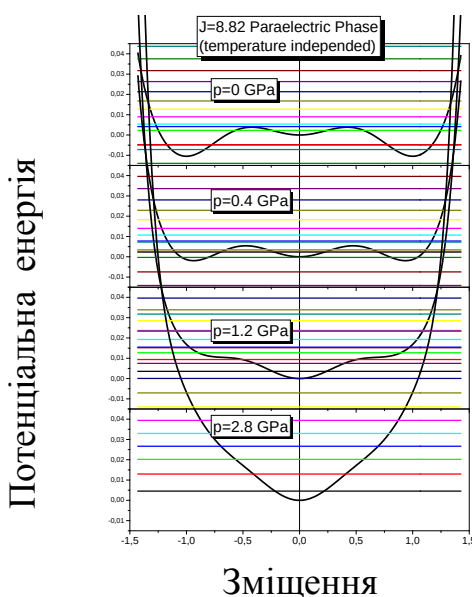


Рис.4.1. Трійний локальний потенціал при різних тисках та його енергетичні рівні [6].

Флуктуації спонтанної поляризації відображаються трьома значеннями псевдоспіна (-1, 0, +1) і термодинаміка такої системи описується в моделі БЕГ [83]. Псевдоспін є комбінацією іонної та електронної складових, розглядуваних в моделях Хаббарда-Холштейна [95]. Відповідні внески до спонтанної поляризації співвідносяться до нормальних координат поляричних фононів актуальної симетрії B_u та до перезарядки структурних груп SnPS_3 [5]. Іонна складова спонтанної поляризації переважно пов'язана з

низькочастотними фононними модами – трансляційними коливаннями кристалічної ґратки нижче 150 см^{-1} . Зумовлена зарядовим диспропорціюванням електронна перезарядка може бути в основному пов'язана зі внутрішніми коливаннями аніонних структурних груп $[\text{P}_2\text{S}_6]^{4-}$, що відбуваються через зміну довжин P–P та P–S зв'язків і розміщені в діапазоні $375\text{--}600\text{ см}^{-1}$ [43]. Можна припустити, що енергетичні рівні ангармонічних квантових осциляторів якісно відображають температурну еволюцію нелінійної динаміки сегнетоелектричної системи з локальним багатоямним потенціалом. Розрахована в наближенні середнього поля температурна еволюція енергетичного спектра (рис. 4.2) співвідноситься з температурною залежністю спонтанної поляризації, що зникає при нагріванні і переході з сегнетоелектричної фази в параелектричну. В моделі ангармонічних квантових осциляторів, що описує залежність температури сегнетоелектричного переходу від тиску (рис. 3.17) і її зменшення до 0 К при 2.2 ГПа та вказує на наявність трикритичної точки біля 250 К і в межах тисків 0.4 – 0.6 ГПа, можна проаналізувати пов'язану зі спонтанною поляризацією температурну еволюцію фононного спектра кристала $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$.

На рис. 4.3, а зображена температурна зміна спектра переходів між енергетичними рівнями квантових осциляторів з триямним потенціалом при нормальному тиску. При низьких температурах збуджуються лише переходи між рівнями з різницею енергій близько 120 см^{-1} . З ростом температури зростає ймовірність заселення квантових осциляторів на більш високоенергетичні нееквідистантно віддалені енергетичні рівні, що проявляється в появі більш низькочастотних спектральних полос. При нагріванні до температури фазового переходу ($T_0 = 337\text{ К}$) спектральна вага зміщується до групи перекритих ліній в частотному інтервалі $25\text{--}80\text{ см}^{-1}$. Проявляється окрема полоса біля 12 см^{-1} , що може бути співставлена експериментально спостережуваній м'якій оптичній моді. В параелектричній фазі, при $T \geq T_0$, наявні спектральні лінії при низьких частотах (від 10 до 30 см^{-1}) і з підвищенням температури спектр змінюється несуттєво.

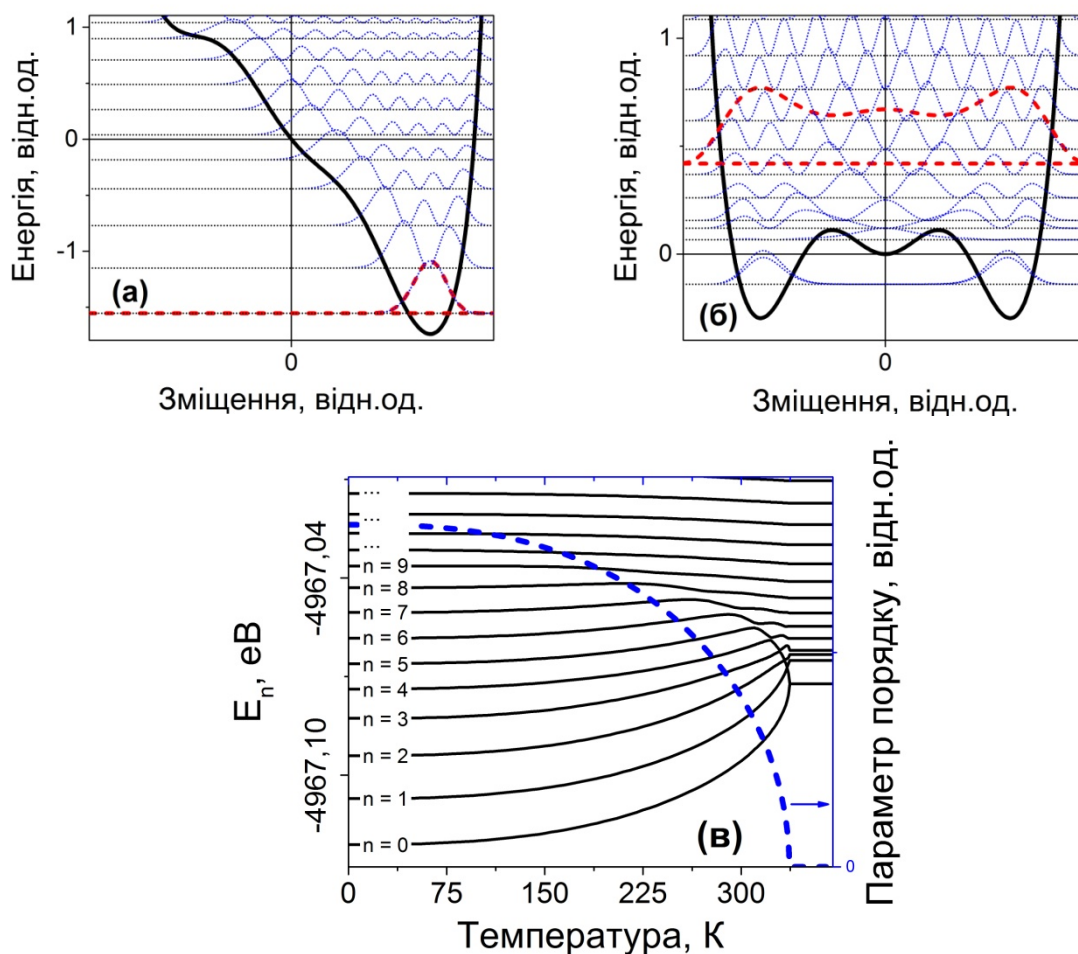


Рис. 4.2. Тримний локальний потенціал при $T = 0$ К (а) і $T = 350$ К (б) (товста чорна лінія) та їх енергетичні рівні з відповідними квадратичними хвильовими функціями (тонкі чорні та сині лінії). Середні рівні енергії та хвильові функції показані пунктирними червоними лініями. (в) – температурна залежність декількох низькоенергетичних рівнів (чорні суцільні лінії) та параметра порядку (синя пунктирна лінія) [6].

Розрахована температурна еволюція енергетичного спектра для ангармонічних квантових осциляторів загалом погоджується з тенденціями температурних змін в експериментально спостережуваних раманівських спектрах кристала $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ (рис. 4.3, б). При нагріванні в сегнетоелектричній фазі низькоенергетичні спектральні лінії дещо зменшують частоту, суттєво збільшують ширину та асиметрію форми. Нижче 40 cm^{-1} виникає широка спектральна смуга, ідентифікована як м'яка оптична мода [43, 112], яка з

ростом температури розширюється і її максимум зміщується до менших частот. Додатково виникає центральний пік квазіпружного розсіювання світла, що може бути пов'язаний з релаксаційною динамікою псевдоспінів між боковими та центральною ямами локального потенціалу.

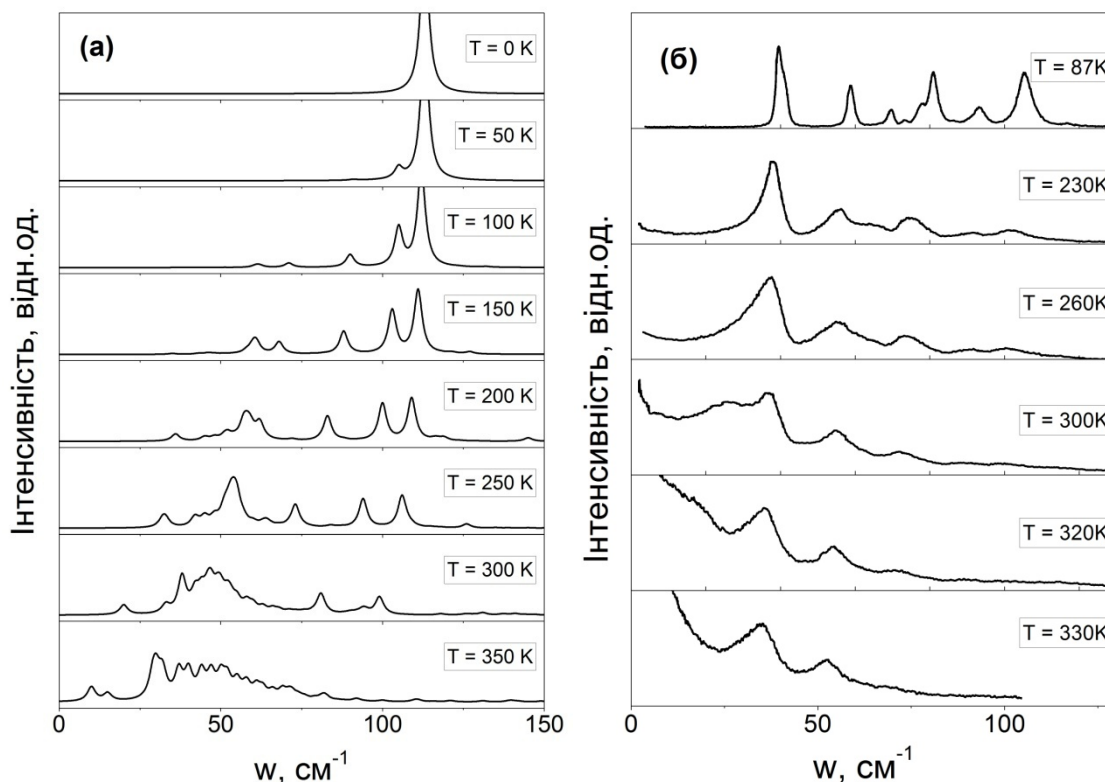


Рис. 4.3. Розрахункові спектри для триатомного потенціалу (а) і спостережувані спектри комбінаційного розсіювання (б) $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ при різних температурах при нормальному тиску [6].

Відповідно до температурної еволюції експериментальних спектрів КРС [112] в сегнетоелектричній фазі кристала $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$, квадрати частот для декількох низькоенергетичних оптичних мод найкращим чином задовільняють лише очікувану лінійну температурну залежність при нагріванні до температури фазового переходу другого роду. Такий прояв, пов'язаний з нестабільністю структурної перехідної ґратки, узгоджується з розрахованим у моделі АКО температурною залежністю енергетичної відстані між рівнями (див. рис. 4.4).

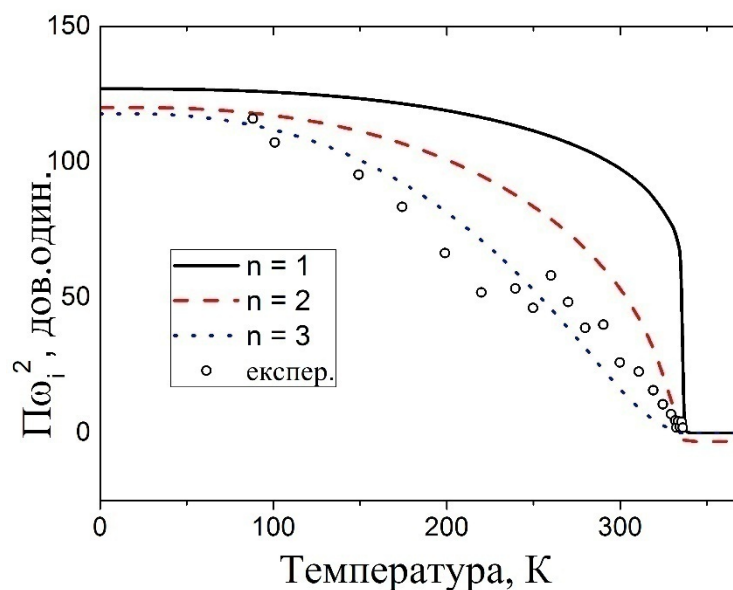


Рис. 4.4. Розрахована температурна залежність квадрату частот для n нижніх мод сегнетоелектричної фази $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$. Експериментальні дані роботи [112] показані незаповненими колами [6].

Цікаво проаналізувати вплив тиску на розраховану температурну трансформацію енергетичного спектра АКО. При трикритичному тиску зумовлений злиттям групи спектральних полос широкий максимум нижче 50 см^{-1} виникає при нижчій температурі – вже біля 250 К (рис. 4.5). Однак тут найбільш низькочастотна полоса знаходиться біля 40 см^{-1} . В параелектричній фазі, при 30 К, найнижча по частоті полоса розміщена біля 10 см^{-1} , що вказує на швидку температурну еволюцію спектра збуджень псевдоспінів при нагріванні в околі трикритичної точки. При тиску 1 ГПа найнижча спектральна полоса в параелектричній фазі при 200 К розміщена біля 20 см^{-1} . Для тиску 1.5 ГПа, що зумовлює стабільність параелектричної фази при охолодженні до найнижчих температур (рис. 3.17) група полос нижче 50 см^{-1} з'являється вже при 50 К і при подальшому підвищенні температури наявний майже континуальний спектр в межах від 25 до 75 см^{-1} . Зі зростанням тиску до 2.2 ГПа розрахований спектр містить більш контрастний набір полос, дещо зміщених в напрямку вищих частот.

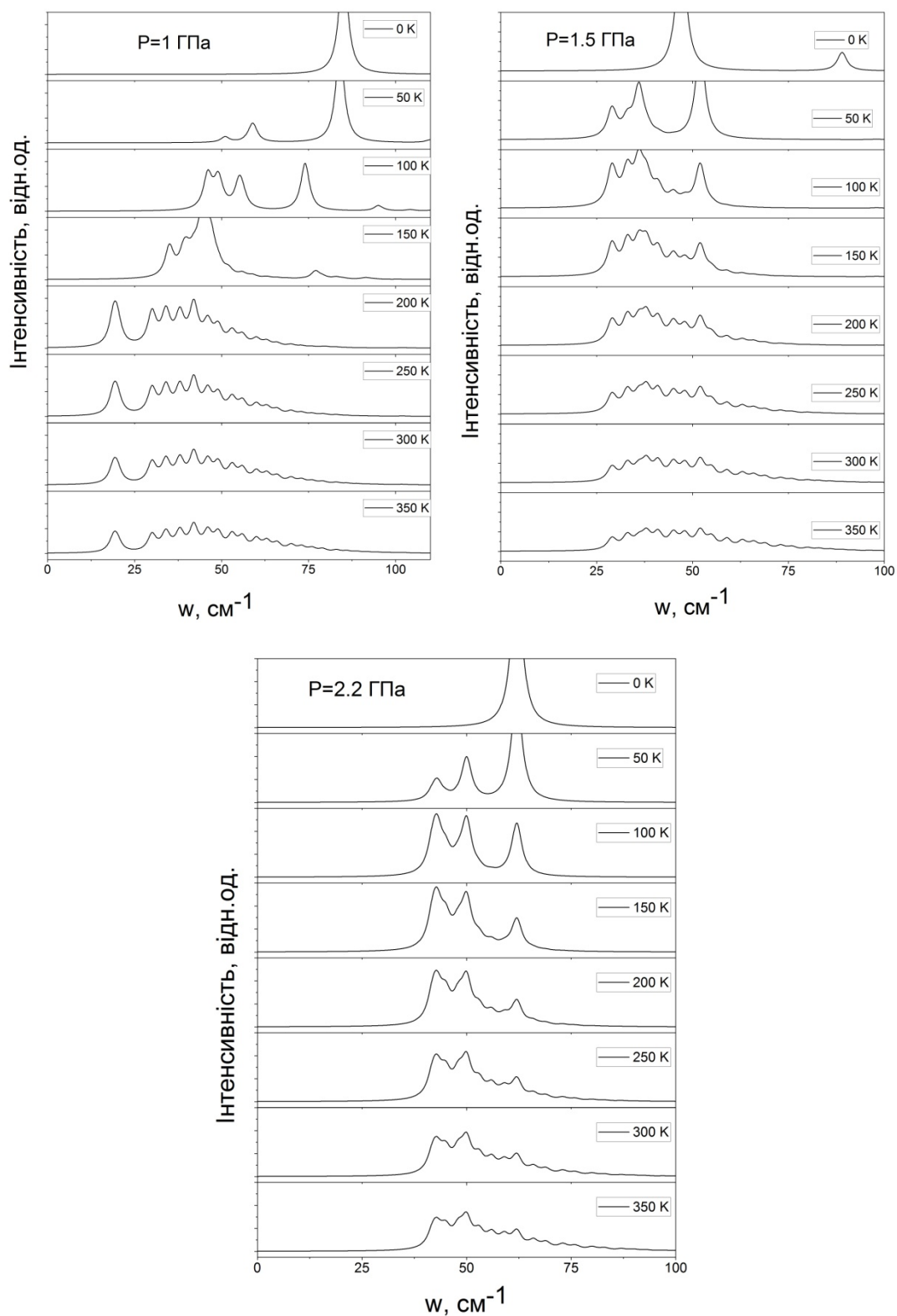


Рис. 4.5. Температурна еволюція розрахованих спектрів флуктуацій псевдоспіна для системи з триямним потенціалом для різних тисків [6].

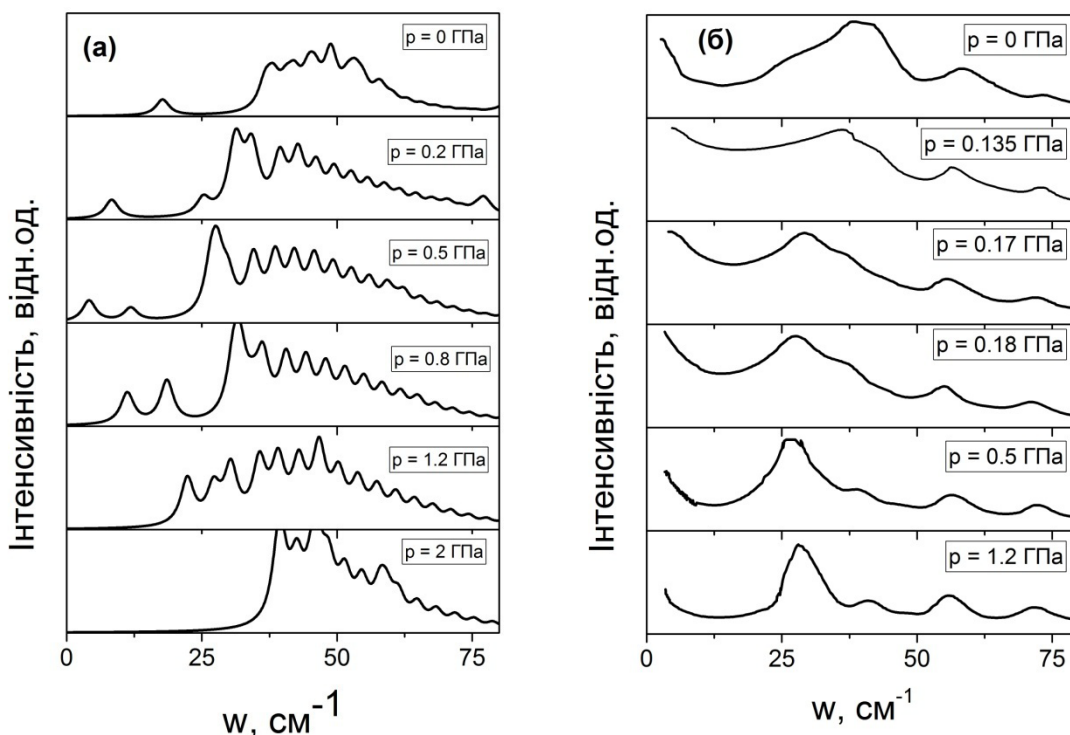


Рис. 4.6. Розраховані спектри флуктуацій псевдоспіна для трикутного потенціалу (а) та спостережувані спектри КРС [43] $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ (б) для різних тисків при кімнатній температурі [6].

Окрім того, зміна з тиском експериментально спостережуваних спектрів КРС при кімнатній температурі якісно узгоджується з розрахованими спектрами (див. рис. 4.6). Наближаючись до критичної точки з низьким або високим тиском, спектральні лінії низької енергії, очевидно, зменшують свої частоти.

4.2 Анггармонічна динаміка шаруватих кристалів $\text{CuInP}_2\text{S}(\text{Se})_6$

Як вказано вище, сегнетоелектричне впорядкування в кристалах типу $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ зумовлене стереоактивністю катіонів олова внаслідок гібридизації їхніх s -орбіталей з p -орбіталями аніонів сірки та при залученні p -орбіталей олова. В найпростішому наближенні можна вказати на гібридизацію типу sp^2 , однак насправді наявна гібридизація орбіталей олова з молекулярними орбіталями аніонних комплексів $[\text{P}_2\text{S}_6]^{4-}$. Загалом, вторинний ефект Яна-Теллера формально відображає вказані механізми стереоактивності появи локальних диполів в елементарних комірках кристалічної структури, що при

оохолодженні впрядковуються внаслідок їхньої взаємодії. Зарядове диспропорціювання атомів фосфору також сприяє виникненню ацентричного сегнетоелектричного стану. Для шаруватих кристалів $\text{CuInP}_2\text{S}(\text{Se})_6$ сегнетоелектричне впорядкування також виникає внаслідок вторинного ефекту Яна-Теллера, що зумовлений гібридизацією d -орбіталей катіонів міді Cu^+ з їхніми p -орбіталями та з p -орбіталями аніонів сірки. Ацентричність положення олова у восьмивершиннику з атомів сірки зумовлена деякою ковалентністю зв'язків цих катіонів в номінальній конфігурації s^2p^0 . Подібним чином, атоми міді зміщуються з октаедричних позицій всередині шестивершинних поліедрів сірки (чи селену) в квазітригональні позиції внаслідок суттєво ковалентних зв'язків для катіонів Cu^+ в номінальній конфігурації $d^{10}s^0$. Однак, для обох типів кристалів наявні структурні аніонні групи $[\text{P}_2\text{S}_6]^{4-}$, що в основному стані можуть бути ацентричними внаслідок зарядового диспропорціювання катіонів фосфору. Вказані причини зумовлюють наявність трійного локального потенціалу для флуктуацій спонтанної поляризації в структурі $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$, та більш складного багатоямного потенціалу в структурі CuInP_2S_6 .

Вторинний ефект Яна-Теллера для катіонів міді Cu^+ в октаедричних позиціях є результатом гібридизації їхніх незаповнених $3s$ -орбіталей з заповненими $3d_z^2$ орбіталями при залученні змішування з $3p$ -орбіталями сірки та $5p$ -орбіталями індію. Така гібридизація симетрично еквівалентна інваріанту $A_g B_u^2$ і може спричинити зміщення катіонів міді в квазітригональні позиції, близькі до шарів сірки.

Для катіонів індію In^{3+} в номінальній електронній конфігурації s^0p^0 також очікується прояв вторинного ефекту Яна-Теллера внаслідок гібридизації орбіталей їхніх $5s$ -електронів з орбіталями $3p$ -електронів сірки зі змішуванням з власними $5p$ -електронними орбіталями. В цьому випадку також симетрія інваріанту типу $A_g B_u^2$ може визначити нелінійну взаємодію, здатну індукувати стереоактивність катіонів індію.

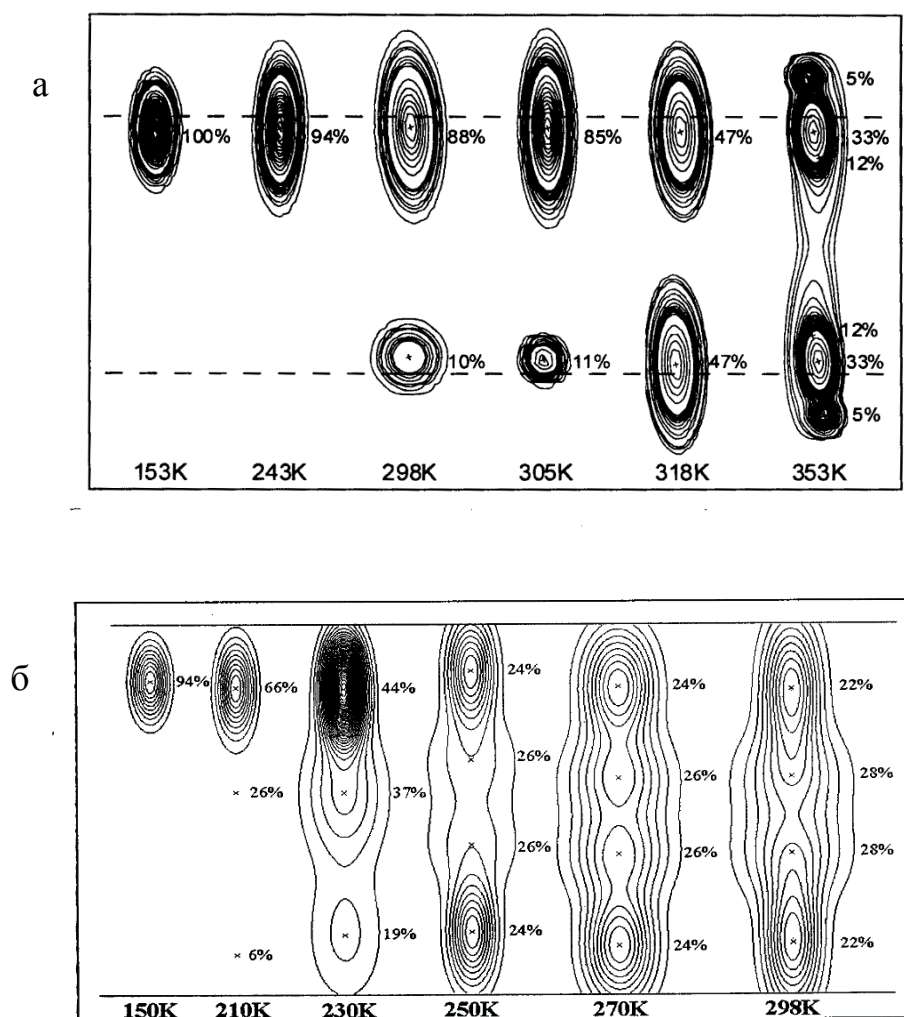


Рис. 4.7. Температурна залежність ймовірності просторового розподілу катіонів міді для кристалів CuInP_2S_6 (а) та $\text{CuInP}_2\text{Se}_6$ (б) згідно даних дифракції електронів [113, 114].

Експериментальні дані про підвищенні температури фазового переходу та зростання спонтанної поляризації при збідненні кристалічної ґратки на мідь (збагаченні на індій) безпосередньо свідчать про сегнетоактивність катіонів індію. Можливо, що для індію сегнетоактивність (стереоактивність) є менш вираженою (в порівнянні зі сегнетоактивністю катіонів міді) і дещо подібною на стереоактивність катіонів свинцю в тримірних кристалах $\text{Pb}_2\text{P}_2\text{S}_6$. Однак, саме наявність цієї складової стереоактивності йовірно зумовлює складний рельєф локального потенціалу для флуктуацій спонтанної поляризації в двокатіонних сегнетоелектриках типу CuInP_2S_6 та $\text{CuInP}_2\text{Se}_6$.

Уявлення про рельєф такого потенціалу надають дані дифракції електронів про температурну залежність ймовірності локалізації катіонів міді в шарах кристалічної структури. При нагріванні вище $T_c \approx 312$ К досягається однакова ймовірність знаходження катіонів міді біля стелі та на дні структурних шарів, що притаманно для центросиметричної параелектричної фази. Однак, при підвищенні температури проявляється локалізація катіонів міді в тетраедричних позиціях між структурними шарами – при температурі 353 К ймовірність такої локалізації рівна 5 % (рис. 4.7). Вказана локалізація катіонів міді може бути зумовлена тетраедричним вторинним ефектом Яна-Теллера, що реалізується на основі гібридизації електронних орбіталей іонів індію $5p$, міді $3d_{zy}$ та сірки $3p$, що належать до сусідніх структурних шарів. Наявність міжшарової гібридизації електронних орбіталей узгоджується з експериментально спостережуваним підвищенням температури сегнетоелектричного фазового переходу при гідростатичному стисненні кристалів CuInP_2S_6 внаслідок зменшення відносно слабкіших ван-дер-ваальсових міжшарових зв'язків. У випадку октаедричного вторинного ефекту Яна-Теллера, наявного для кристалічної структури $\text{CuInP}_2\text{Se}_6$, гідростатичний тиск знижує температуру сегнетоелектричного фазового переходу по причині росту енергії пружних деформацій при зміщенні катіонів міді з октаедричних в квазітригональні позиції.

Симетрійною особливістю міжшарової тетраедричної гібридизації згідно умови інваріантності $B_u B_g A_u$ є виникнення флуктуацій поляризації типу A_u в напрямку осі симетрії другого порядку, тобто в площині структурних шарів. Для точкової групи параелектричної фази кристала такі флуктуації поляризації пов'язані з розвиненою релаксаційною динамікою катіонів міді і погоджуються з контуром ймовірності їхнього просторового розподілу, що не задовільняє симетрійній осі повороту другого порядку (рис. 4.7, а). Таким чином, велика амплітуда полярних теплових зміщень катіонів міді в двоямному локальному потенціалі в параелектричній фазі внаслідок нелінійної взаємодії індукує суттєві теплові флуктуації

поляризації, що можуть бути пов'язані зі вторинним параметром порядку симетрії A_u .

Спектри КР кристалів CuInP_2S_6 , як і у випадку $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$, вище 150 cm^{-1} визначаються внутрішніми коливаннями аніонних комплексів $[\text{P}_2\text{S}_6]^{4-}$. Біля 378 cm^{-1} розміщена одинока спектральна смуга, що відповідає валентним коливанням зі зміною довжини $\text{P}-\text{P}$ зв'язків, а в діапазоні $550\text{--}600\text{ cm}^{-1}$ проявляються валентні коливання зі зміною довжини $\text{P}-\text{S}$ зв'язків в структурних пірамідах PS_3 [115]. Для шаруватих кристалів в сегнетоелектричній фазі більш інтенсивно проявляється індукована ацентричністю структури полярна мода з частотою біля 440 cm^{-1} . В параелектричній фазі це внутрішнє коливання аніонів $[\text{P}_2\text{S}_6]^{4-}$ активне лише в інфрачервоних спектрах.

При низьких частотах спостерігаються зовнішні трансляційні моди кристалічної ґратки, зокрема найбільш низькоенергетичні містять домінуючий внесок від трансляцій катіонів міді [115]. При нагріванні в сегнетоелектричній фазі спостерігається перерозподіл інтенсивності між смугами біля 28 cm^{-1} та 33 cm^{-1} . Перша спектральна смуга може бути співставлена з трансляційною динамікою катіонів міді в квазітригональних позиціях перпендикулярно до площини структурних шарів [115]. Смуга біля 33 cm^{-1} може бути віднесена до коливань катіонів міді в тетраедричних позиціях, що локалізовані в міжшаровому просторі. Таким чином, температурна еволюція спектра КРС кристала відображає рельєф локального потенціалу для релаксаційної динаміки катіонів міді – два мінімуми в структурних шарах зумовлені октаедричним вторинним ефектом Яна-Теллера, два мінімуми за межами структурних шарів очевидно пов'язані з тетраедричним вторинним ефектом Яна-Теллера. Тетраедричний ефект ймовірно зумовлений деякою гібридизацією електронних орбіталей атомів міді з орбіталями атомів сусідніх структурних шарів. Така гібридизація підтверджується першопринципними розрахунками електронної структури

кристала CuInP_2S_6 в наближенні теорії функціоналу електронної густини [116].

Спонтанна поляризація кристала CuInP_2S_6 орієнтована перпендикулярно до шарів структури і визначається протилежним зміщенням катіонів Cu^+ та In^{3+} , а також містить внесок від деформацій аніонів $[\text{P}_2\text{S}_6]^{4-}$. Результируючий диполь може бути представлений як псевдоспін, що релаксує між двома потенціальними ямами біля вершини та біля дна структурних шарів. Така релаксаційна динаміка відповідає відомій моделі Ізинга з двоямним локальним потенціалом і описує сегнетоелектричний фазовий перехід типу «лад-безлад», що наявний в CuInP_2S_6 при $T_c \approx 312$ К. При підвищенні температури зростає імовірність викидання іонів міді з квазітригональних позицій (всередині шарів) в тетраедричні позиції в міжшаровому просторі. При цьому можна припустити кроссовер від релаксаційної динаміки в двоямному локальному потенціалі при невисоких температурах до релаксаційної динаміки цих катіонів в триямному потенціалі, що має дві бокові ями (позиції за межами структурних шарів) та більш глибоку центральну яму (яка має два мінімуми, суттєві при низьких температурах).

Розрахована температурна залежність контурів ймовірності просторового розподілу катіонів міді в шарах кристалічної структури (рис. 4.7) ілюструє активування їхньої релаксаційної динаміки в межах шарів при нагріванні до сегнетоелектричного фазового переходу біля $T_c \approx 312$ К та локалізацію катіонів в міжшарових тетраедричних позиціях, що визначаються більш високоенергетичними боковими ямами чотириямного потенціалу. Температурна перебудова спектра флуктуацій поставленого у відповідність псевдоспіна (рис. 4.8) може бути співставлена з температурною залежністю спостережуваного спектра КРС для кристала CuInP_2S_6 . Особливість розрахованих спектрів полягає в активуванні при температурах вище 200 К низькоенергетичної групи спектральних смуг, що можуть відповідати флуктуаціям псевдоспіна в бокових ямах чотириямного

потенціалу, тобто в міжшарових квазітетраедричних позиціях. Смуги в експериментальних спектрах КРС очевидно відображають таку суттєво ангармонічну динаміку кристалів типу CuInP_2S_6 .

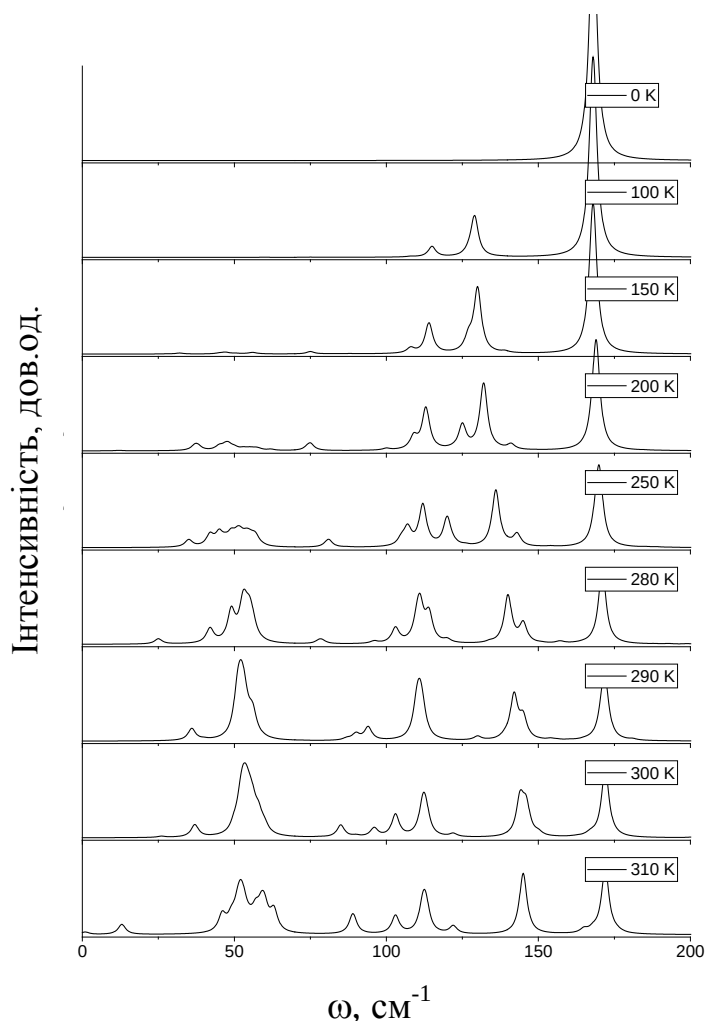


Рис. 4.8. Температурна залежність спектра флуктуацій псевдоспіна для ангармонічного квантового осцилятора з чотириямним локальним потенціалом, що відображає температурну еволюцію релаксаційної динаміки катіонів міді в кристалах CuInP_2S_6 та $\text{CuInP}_2\text{Se}_6$ (рис. 4.7) [6].

Важливо відзначити, що спектр флуктуацій псевдоспіна для триямного локального потенціалу (рис. 4.9) при нагріванні до фазового переходу демонструє більш суттєве зм'ягчення (зміщення спектральних смуг в напрямку менших енергій) в порівнянні зі спостережуваними температурними змінами для спектра флуктуацій псевдоспіна, характерного

для чотириямного локального потенціалу. Експериментальні спектри КРС кристалів $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ та CuInP_2S_6 погоджуються з такими проявами ангармонічної динаміки багатоямного квантового осцилятора.

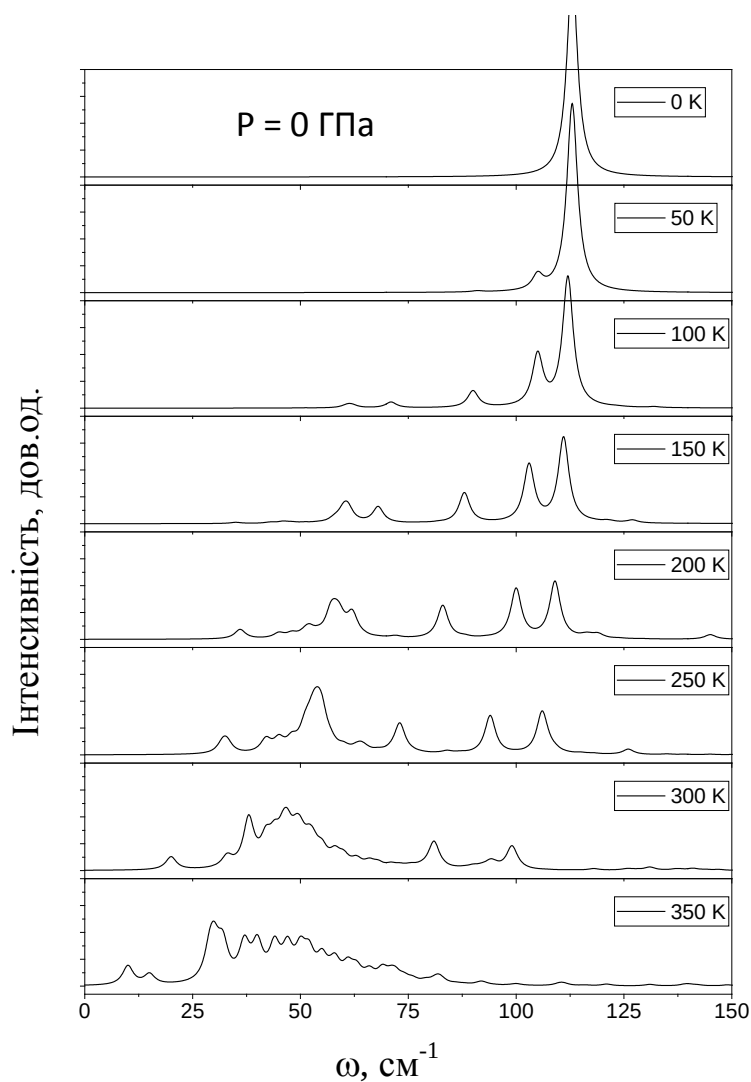


Рис. 4.9. Температурна залежність спектра флуктуацій псевдоспіна для ангармонічного квантового осцилятора з трійним локальним потенціалом, що відображає температурну еволюцію релаксаційної динаміки спонтанної поляризації в кристалах $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ [6].

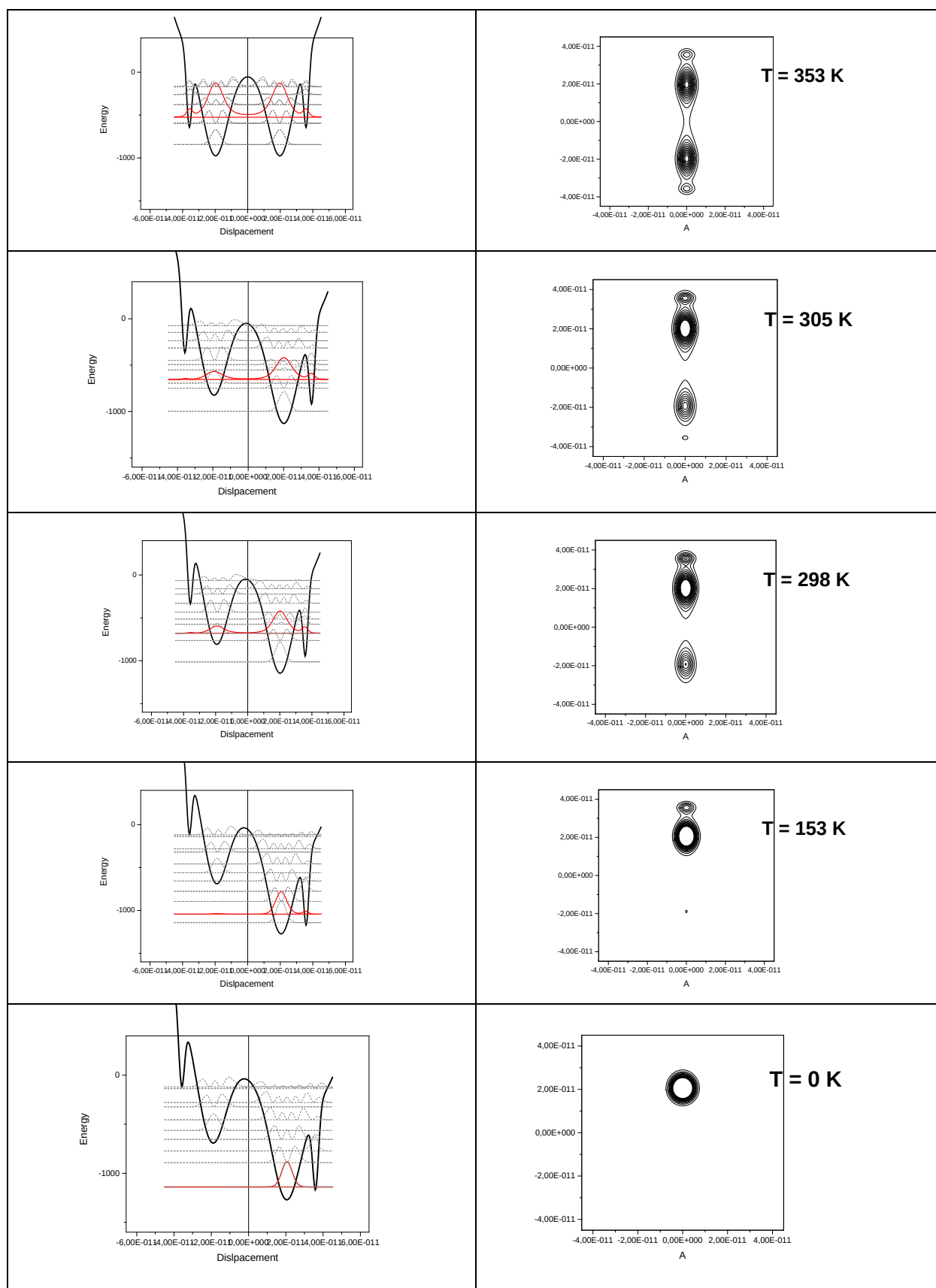


Рис. 4.10. Розрахована для чотириямного ангармонічного квантового осцилятора температурна залежність розподілу імовірності значень псевдоспіна, що ставляться у відповідність до положень катіонів міді в шарах кристалічної структури та в міжшаровому просторі.

Наявність для шаруватих кристалів вторинного параметра порядку ξ можна аргументувати наступним чином. При заміщенні в $\text{CuInP}_2\text{Se}_6$ селену на сірку, тригональна структура $\text{CuInP}_2\text{Se}_6$ (P-31m) переходить в моноклінну для CuInP_2S_6 (C2/c). Індукований зміною хімічного складу морфотропний фазовий перехід призводить до подвоєння об'єму елементарної комірки. При цьому збільшується вдвічі розмір елементарної комірки вздовж шарів кристалічної структури. З таким антиферодисторсійним фазовим переходом пов'язана нестійкість (конденсація) оптичної фононної гілки симетрії B_g на границі тригональної зони Бріллюєна – біля високосиметричної точки M. В центрі тригональної зони Бріллюєна ця оптична гілка має симетрію A_{2g} . Власний вектор цієї оптичної моди (узор зміщень атомів) являє собою протифазні повороти структурних груп PS_3 навколо осі симетрії третього порядку (осі Z). Такі повороти, – це аксіальний вектор J_z (або зсуви XY), – і є вторинним параметром порядку ξ .

Конденсація вказаної оптичної моди може відбуватися поблизу границі зони Бріллюєна (поблизу точки M). При цьому виникають модульовані протифазні розвороти структурних груп PS_3 (надструктурна модуляція). Загалом, вказана нестійкість (мала частота оптичної фононної гілки $A_{2g} - B_g$) є джерелом вторинного параметра порядку.

Нестійкість полярної оптичної моди A_{2u} в центрі тригональної зони Бріллюєна (це первинний параметр порядку – зміщення катіонів міді та індію перпендикулярно до структурних шарів) та нестійкість оптичної моди B_g (поблизу границі тригональної зони Бріллюєна) можуть змішуватися (взаємодіяти) тільки нелінійно, що відображається так званою флексоантиферодисторсійною взаємодією типу $(dP_z/dx \cdot \Phi^2)$.

Для моноклінної сингонії первинний параметр порядку має симетрію B_u , вторинний параметр порядку характеризується симетрією B_g . Нелінійна взаємодія первинного полярного параметра порядку симетрії B_u , що зумовлює перехід між моноклінними фазами $C2/c \rightarrow Cc$ зі ступенями

вільності іншої симетрії (вторинним параметром порядку B_g), може зумовити послідовність структурного та сегнетоелектричного фазових переходів.

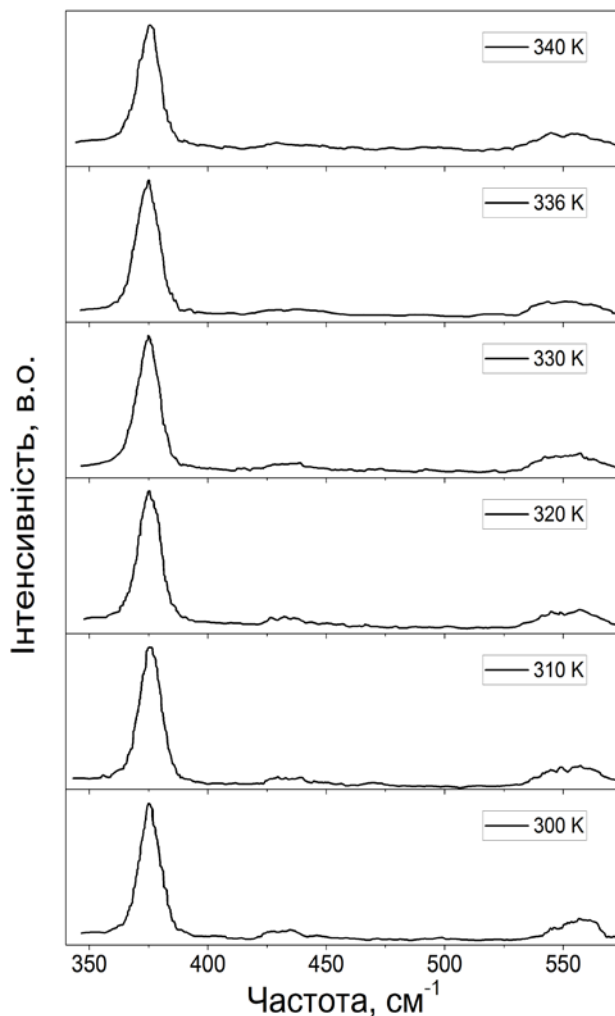


Рис. 4.11. Високочастотна область спектрів КР кристала CuInP_2S_6 , отриманих в геометрії $Y(ZZ)X$ при різних температурах.

Для кристала CuInP_2S_6 в інтервалі між 312 К та 330 К ймовірно наявна проміжна центросиметрична фаза, однак необхідні додаткові структурні дослідження для її симетрійної ідентифікації. Згідно наших даних в цьому температурному інтервалі проявляється особливість спектра КРС в області низьких частот (рис. 4.14). Також важливим є прояв в спектрах КРС смуг біля 440 см^{-1} , про що вже згадувалось раніше (рис. 4.11). В цьому діапазоні для центросиметричної параелектричної фази $C2/c$ активність КРС полярних коливань відсутня згідно правила альтернативної заборони. Спостережувана активність КРС біля 440 см^{-1} вище температури сегнетоелектричного фазового

переходу ($T_c \approx 312$ K) вказує на суттєво ангармонічну динаміку зі значними тепловими зміщеннями катіонів міді і може бути зумовлена нелінійною взаємодією первинного параметра порядку η сегнетоелектричного фазового переходу зі вторинним параметром порядку симетрії ξ .

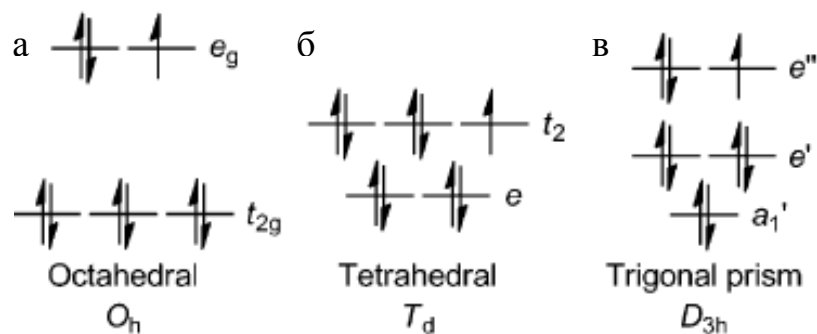


Рис. 4.12. Енергетична схема для активних у вторинному ефекті Яна-Теллера електронних орбіталей при октаедричній (а), тетрагональній (б) та тригональній (в) координації катіонів.

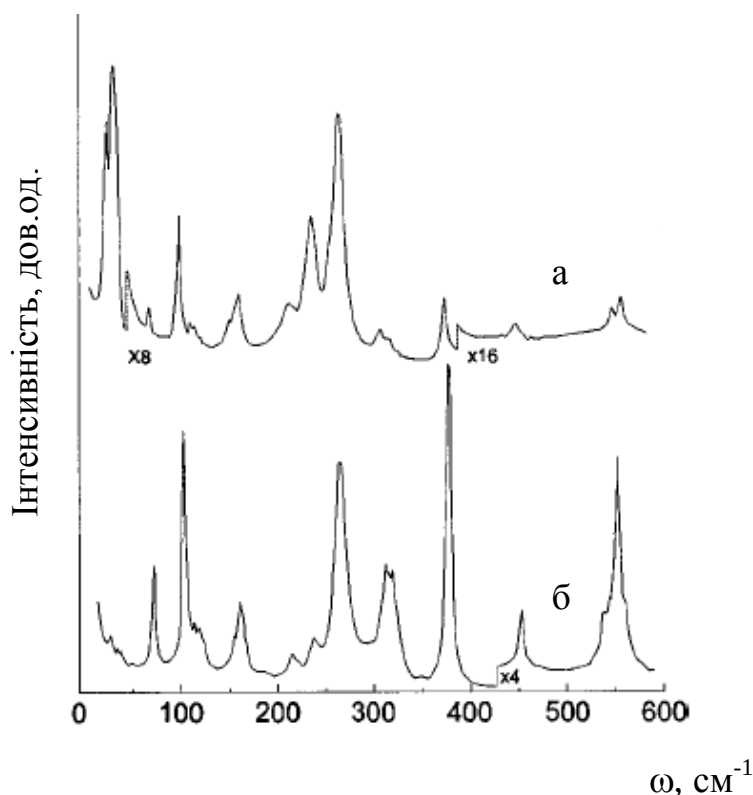


Рис. 4.13. Спектри комбінаційного розсіювання світла для CuInP_2S_6 у $\text{Y}(\text{ZZ})\text{X}$ (а) та $\text{Y}(\text{ZY})\text{X}$ (б) геометріях при кімнатній температурі [115].

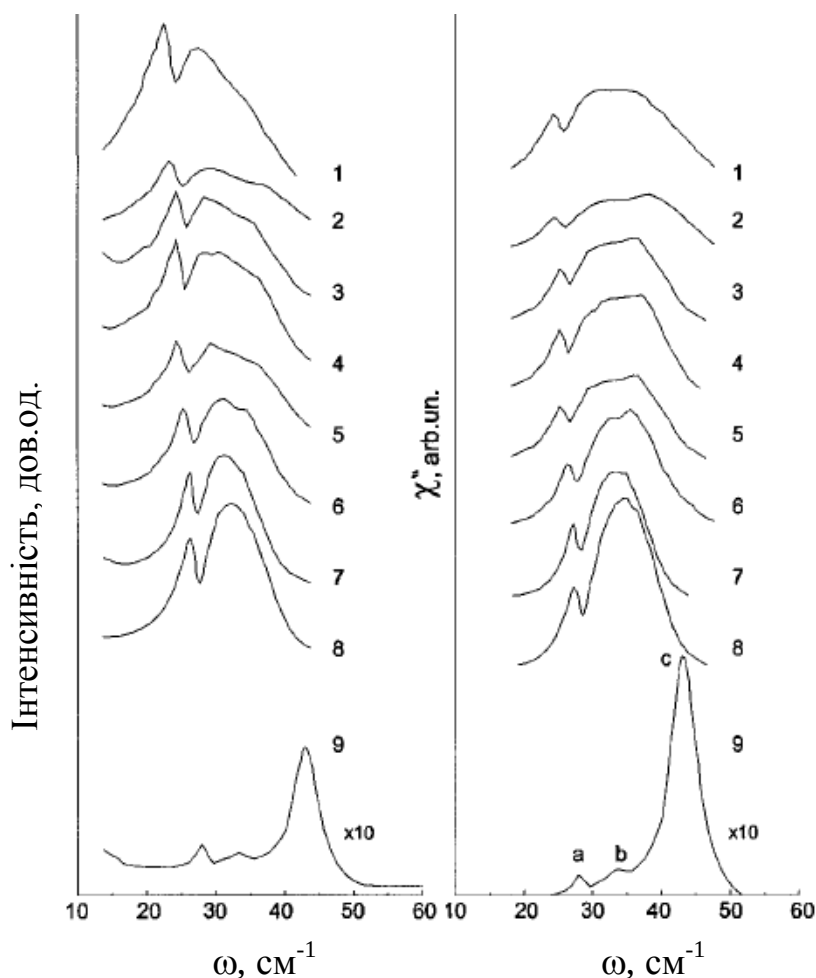


Рис. 4.14. Низькочастотні коливання катіонів у кристалі CuInP_2S_6 при різних температурах: 1. – 370, 2. – 329, 3. – 321, 4. – 319, 5. – 316, 6. – 311, 7. – 306, 8. – 299, 9. – 95 K [115].

В кристалі CuInP_2S_6 при позиційній симетрії аніонів C_1 мають місце 18A внутрішніх коливань, які за рахунок резонансної взаємодії двох аніонів в примітивній частині елементарної комірки розщеплюються на 36A мод: $9A_g + 9B_g + 9A_u + 9B_u$. Зовнішні трансляції ($A_{1u} + E_u$) та лібрації ($A_{1g} + E_g$) аніонів приводять до виникнення 12A коливань (табл. 4.1). Згідно приведених даних при порівнянні симетрії послідовності кристалів $M^{4+}P_2X_6$ (SnP_2S_6) – $M^{2+}P_2X_6$ ($\text{Sn}_2P_2S_6$) – $M^+M^{3+}P_2X_6$ (CuInP_2S_6), можна помітити, що присутність двох металів в катіонній підгратці (Cu^+ та In^{3+}) спотворює аніони $[P_2X_6]^{4-}$ найбільше – їхня позиційна симетрія понижується від C_3 в ромбоєдричному кристалі SnP_2S_6 до C_1 в моноклінному кристалі CuInP_2S_6 .

Таблиця 4.1.

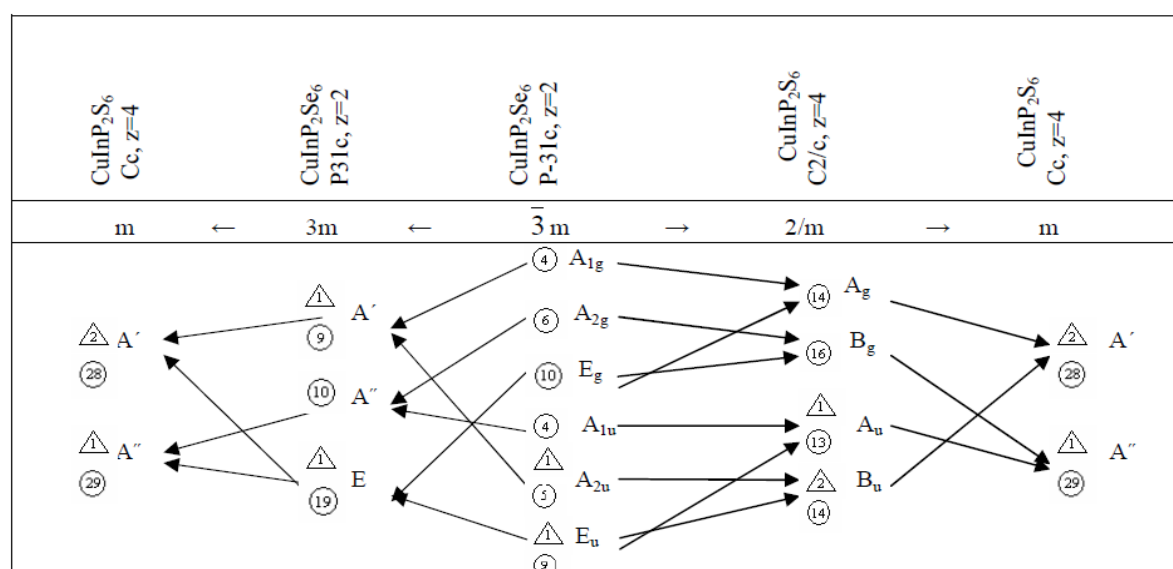
Розподіл по симетрії для внутрішніх коливань аніона $[\text{P}_2\text{S}_6]^{4-}$ та для внутрішніх і зовнішніх оптичних коливань ґратки кристалів MMP_2X_6 [117,118].

Кристал	Прост. група	Z	Мол. сим.	Поз. сим.	Аніонні вн. кол.	Факт. група	Внутр. опт. кол.	Зовн. опт. кол.
SnP_2S_6	$C_3^4 (R3)$	1	D_{3d}	C_3	$6A + 6E$	C_3	$6A + 6E$	$2A + 2E$
$\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$	C_{2h}^5 ($P2_1/c$)	2	D_{3d}	C_i	$9A_g + 9A_u$	C_{2h}	$9A_g + 9B_g + 9A_u + 9B_u$	$6A_g + 6B_g + 5A_u + 4B_u$
CuInP_2S_6	C_{2h}^6 ($C2/c$)	4	D_{3d}	C_1	$18A$	C_{2h}	$9A_g + 9B_g + 9A_u + 9B_u$	$5A_g + 7B_g + 4A_u + 5B_u$
$\text{CuInP}_2\text{Se}_6$	$P-31c$ (D_{3d}^2)	2	D_{3d}	D_3	$4A_1 + 2A_2 + 6E$	D_{3d}	$6A_{1g} + 6E_g + 2A_{1u} + 4A_{2u} + 6E_u$	$4A_{1g} + 6A_{2g} + 10E_g + 4A_{1u} + 6A_{2u} + 10E_u$

Зведена кореляційна діаграма (табл. 4.2) ілюструє трансформацію симетрії нормальних коливань ґратки кристалів при переході з центросиметричних фаз $P-31c$ та $C2/c$ в ацентричні фази $P31c$ та Cc , а також при переході від тригональних фаз сполуки $\text{CuInP}_2\text{Se}_6$ до моноклінних фаз сполуки CuInP_2S_6 [119].

Таблиця 4.2.

Кореляція незвідних зображень тригональних та моноклінних точкових груп та співвідношення нормальних коливань ґратки центросиметричних та полярних фаз кристалів $\text{CuInP}_2\text{Se}_6$ і CuInP_2S_6 . Кількість оптичних коливань приведена в кружках, кількість акустичних коливань – в трикутниках [119].



4.3 Нелінійна динаміка кристалів в збудженому стані. Резонансне комбінаційне розсіювання світла

Взаємодія між двома збудженнями піддавалася безліччі різних алгебраїчних описів протягом багатьох років в технічній літературі, пов'язаній з різними областями фізики. В двох граничних наближеннях вважали, що або ширина лінії, пов'язана з кожним збудженням, набагато менша, ніж поділ енергії двох мод: у цьому випадку моди можна розглядати як об'єднані, майже гармонічні осцилятори; або ширина лінії, щонайменше, однієї з мод набагато більша, ніж поділ енергії двох мод: у цьому випадку широка мода може бути апроксимована як суцільна.

Випадок чітко визначеної взаємодії з порушенням континууму був оброблений в класичній роботі Брейта і Вігнера [120]. Форми асиметричних ліній в результаті такої взаємодії, як правило, описуються однорівневою формулою Брейта-Вігнера.

На додаток до роботи Брейта і Вігнера, Фано [121] вперше спробував описати взаємодію між дискретними рівнями і континуумом. Згодом, повернувшись до даної проблематики у 1961р., Фано [122] отримав формулу для форми асиметричних ліній, дуже близьку до отриманої Брейтом і Вігнером; таким чином лінії з такою формою отримали назву «ліній Фано». Фізична інтерпретація теореми Брейта і Вігнера показана на рис. 4.15.

Є два канали розсіювання в один і той же кінцевий стан: один прямий і один непрямої, за допомогою дискретного стану. Таким чином, перехід між одними і тими ж початковим і кінцевим станами може здійснюватись двома різними шляхами, які можуть інтерферувати між собою.

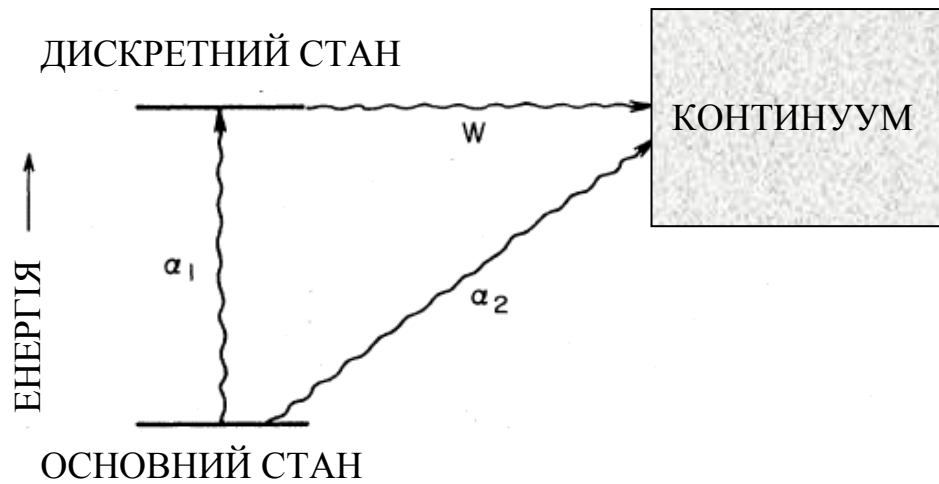


Рис. 4.15. Діаграма енергетичних рівнів для інтерференції Брейта-Вігнера. W – матричний елемент для безвипромінювального розпаду [124].

Розглянувши таку квантову суперпозицію, Фано отримав формулу для форми лінії в результаті такого роду взаємодії:

$$\sigma = \frac{(\epsilon + q)^2}{\epsilon^2 + 1} \quad (4.1)$$

де q – феноменологічний параметр асиметрії форми лінії, $\epsilon = 2(E - E_F)\Gamma$ – нормована енергія, E_F – резонансна енергія дискретного рівня, Γ – його ширина. Параметр q визначає відношення імовірностей переходу в дискретний стан і в неперервний континуум. При $q \rightarrow \infty$ форма лінії визначається виключно переходом у дискретний стан і описується стандартним симетричним лоренцовим профілем (резонанс Брейта-Вігнера, синя крива на рис. 4.16). При q порядку одиниці обидва варіанти переходу мають порівняну імовірність, а профіль лінії стає асиметричним. В випадку $q = 0$ спостерігається симетричний антирезонанс (рис. 4.16, чорна крива). Таким чином, резонанс Фано характеризується асиметричним профілем, який містить один максимум ($\sigma = 1 + q^2$ при $\epsilon = 1/q$) і один мінімум ($\sigma = 0$ при $\epsilon = -q$), в проміжку між якими знаходиться резонансна енергія E_F .

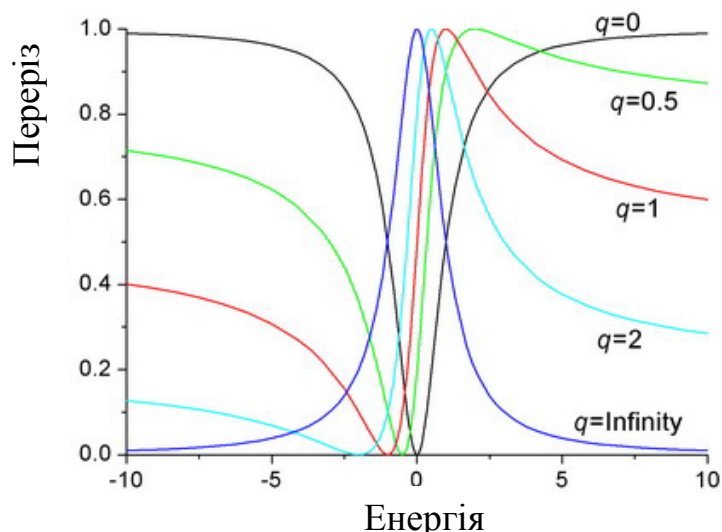


Рис. 4.16. Залежність перерізу лінії від енергії, побудована згідно формули Фано (з нормуванням на $1 + q^2$), при різних значеннях параметра асиметрії [123].

У спрощеному вигляді можна казати, що ангармонізм ліній є результатом фонон-фононних взаємодій. Вважаємо, що всі фонони мають скінченний час життя, певну величину вільного пробігу, вигляд лінії не є δ -функцією, вона має певну ширину і певну асиметрію. Взаємодія фононів прямопропорційно залежить від їх концентрації, яка, в свою чергу визначається розподілом Бозе-Ейнштейна, тому затухання пропорційне температурі. Такий вид ангармонізму розглядається в іонній моделі, де вважається, що перезарядка між атомами відсутня і їх заряди при зміні температури не змінюються. При нагріванні міжатомні відстані зростають, константа зв'язку між ними зменшується і частоти спостережуваних коливань знижуються. Взагалі пониження частоти при нагріванні визначається двома складовими: фонон-фононною взаємодією і тепловим розширенням. Така картина спостерігається, якщо відсутні фазові переходи. Описуючи фазові переходи, очевидно не можна застосовувати лише підхід іонної моделі, оскільки при всіх фазових переходах має місце явище перезарядки між іонами, тобто змінюється хімічний зв'язок. Величина перезарядки в різних кристалах має різну міру.

Говорячи про спонтанну поляризацію як параметр порядку, слід відмітити, що її природа має дві складові: перша – іонна, або частинкова, друга – електронна, або ж хвильова. Електронна складова спонтанної поляризації зумовлена гібридизацією між електронами з заповнених атомних орбіталей і вільними електронами, в результаті якої з'являється ацентричність електронних хвильових функцій. Це так звана модель Фалікова-Кімбола. З наведених міркувань можна робити висновок, що ангармонізм зумовлений не тільки фонон-фононою взаємодією, а і електрон-фононою взаємодією. Саме такою взаємодією можна пояснити утворення електронних і діркових поляронів.

Слід зауважити, що електронні і діркові полярони можуть взаємодіяти, утворюючи поляронні екситони. При великій концентрації поляронів можуть утворюватися «поляронні» зони. Якщо ж певними зовнішніми збудженнями системи створити умови, коли буде відбуватись утворення великої кількості поляронів, то результат їхньої взаємодії має відобразитись в різних властивостях, зокрема у фононних спектрах. Одним з методів реалізації таких умов може бути явище резонансу. Досліджуючи спектри КРС кристала $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ He-Ne лазером з довжиною хвилі $\lambda = 632.8$ нм, що в енергетичній шкалі рівняється приблизно 1.95 eV, очевидно, не можна створити таких умов, оскільки ширина забороненої зони даного матеріалу згідно досліджень краю оптичного поглинання (рис. 4.17) є більшою за цю величину. Тому була спроба здійснити такі умови додатковою підсвіткою даних зразків під дією основного випромінювання. Для додаткового збудження був вибраний твердотільний напівпровідниковий лазер з довжиною хвилі 532 нм (енергія квантіви 2.3 eV). Ця величина співмірна з шириною забороненої зони даних матеріалів, тому можна міркувати, що вплив такого роду збудження викличе утворення додаткових нерівноважних носіїв заряду, що, в свою чергу, має проявитися на фононних спектрах.

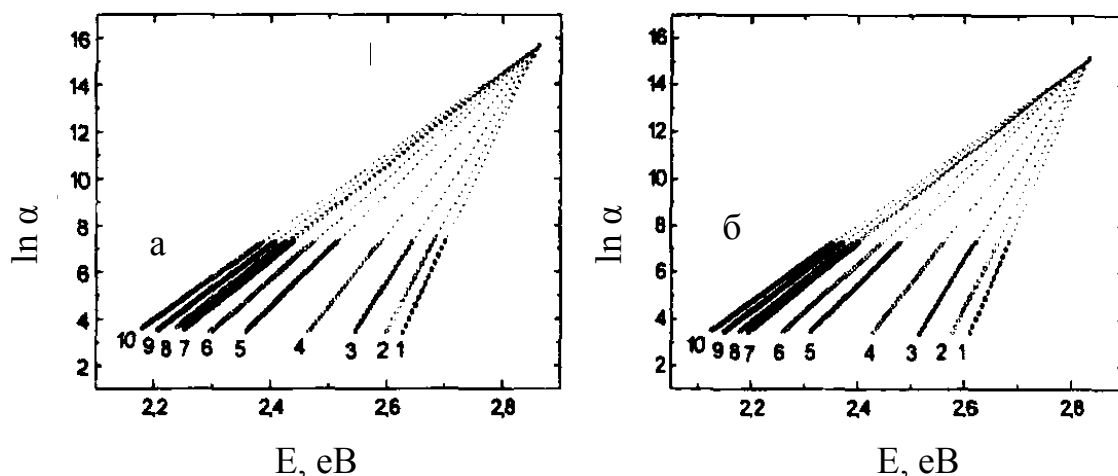


Рис. 4.17. Спектральні залежності логарифма коефіцієнта поглинання для кристала $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ у двох випадках поляризації світла $E \parallel X$ (а) і $E \parallel Y$ (б) при різних температурах: 1.– 77; 2.–120; 3.–180; 4. – 240; 5. – 303; 6.–325; 7. – 345; 8. – 373; 9. – 423; 10. – 473 К. [125].

Спектри КРС з впливом додаткового збудження представлені на рис. 4.18. Можемо спостерігати незначний зсув коливних мод ($1\text{--}2\text{ см}^{-1}$) в сторону зниження частоти, а також деяке збільшення їх ацентричності, тобто прояв ангармонізму. Це, зокрема, стосується, низькочастотних коливань, а також Р–Р коливання. Високочастотні Р–S лінії в меншій мірі відчували вплив додаткового збудження і їх місцеположення і форма залишалися практично незмінними. Важливим питанням є те, наскільки сильно створені умови збудження змогли вивести систему з попереднього «рівноважного» стану, але той факт, що дане збудження має вплив і під його дією електрон-фононна взаємодія і всі процеси, які нею викликані, зростають, можна вважати підтвердженням.

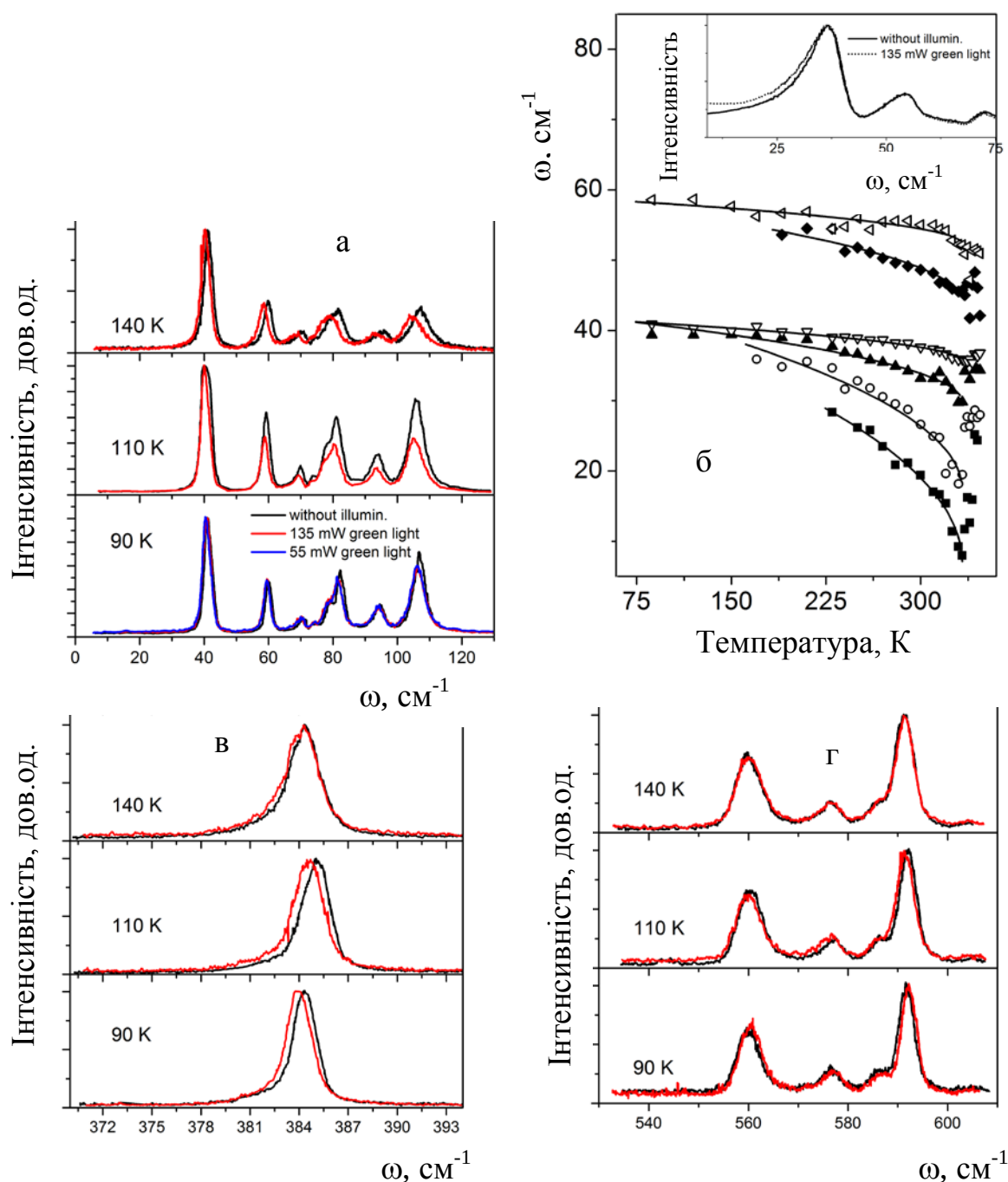


Рис. 4.18. Спектри КРС кристалів $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ під впливом додаткового світлового збудження. а) Низькочастотні коливання; б) температурна залежність частоти мод в області низькочастотних коливань; в) Р–Р коливання; г) високочастотні Р–S коливання. Чорна лінія – спектр КРС при відсутності додаткового збудження, червона лінія – спектр КРС під впливом додаткового збудження. Для додаткової підсвітки використовувався напівпровідниковий лазер з довжиною хвилі 532 нм і робочою потужністю 135 мВт.

Ширина забороненої зони для кристалів $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ при різних температурах, згідно даних по дослідженню краю оптичного поглинання [126], знаходиться в межах 1.6–2.2 eV (рис. 4.19).

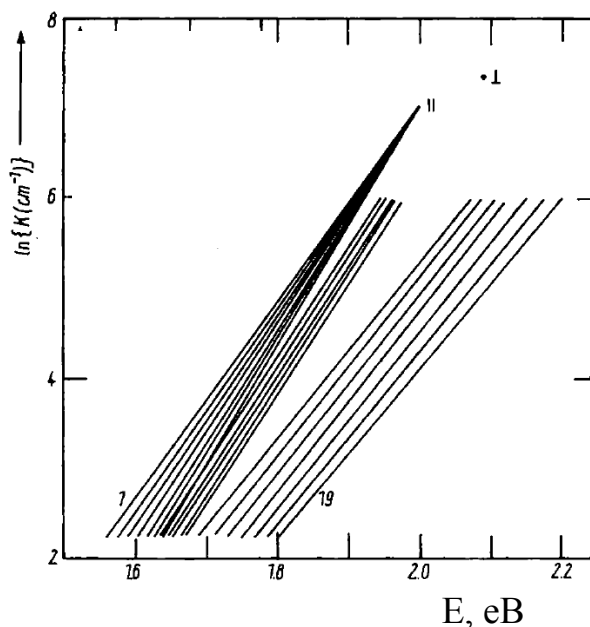


Рис. 4.19. Спектральні залежності коефіцієнта поглинання для кристала $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ при різних температурах: 1.–295; 2.–283; 3. – 275; 4. – 265; 5. – 250; 6. – 237; 7. – 223; 8. – 218; 9. – 214; 10. – 210; 11.–205; 12.–198; 13.– 190; 14.– 179; 15.– 162; 16.–150; 17.–135; 18.–117; 19– 100 K [126].

Спектри КРС кристала $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ досліджувались в роботі [66]. Для збудження використовувався титан-сапфіровий лазер з довжиною хвилі 740 нм, або в енергетичному еквіваленті приблизно 1.7 eV. Очевидно, що в такому випадку навіть при низьких температурах ми створюємо умови резонансу вже самим основним збудженням, що знаходить своє відображення на фононних спектрах. Температурна залежність частот, наведених на рис. 4.20, б, показує зм'якшення трьох мод на 38, 53 і 61 cm^{-1} . Зокрема, частоти мод при 38 та 53 cm^{-1} сильно зменшуються при наближенні до фазового переходу при $T = 293$ K. Жодна з цих мод не показує звичайного співвідношення $\omega \approx (T_0 - T)^\nu$ поблизу фазового переходу. Температурна залежність частот та інтенсивностей не дає жодних прямих доказів фонон-

фононної взаємодії. Замість цього деформація форми лінії спостерігається для мод на 38 і 53 см^{-1} . Викривлення лінійної форми вказує на когерентний співподіл цих фононів на континуум збуджень в кристалі, тобто зв'язок типу Фано. Хорошим кандидатом для цих станів є континуум, що виникає з динаміки локальних дипольних моментів у сегнетоелектричній фазі $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$. Інша ймовірність полягає в тому, що у цьому напівпровідниковому матеріалі низькоенергетичне розсіювання відбувається за рахунок електронних збуджень.

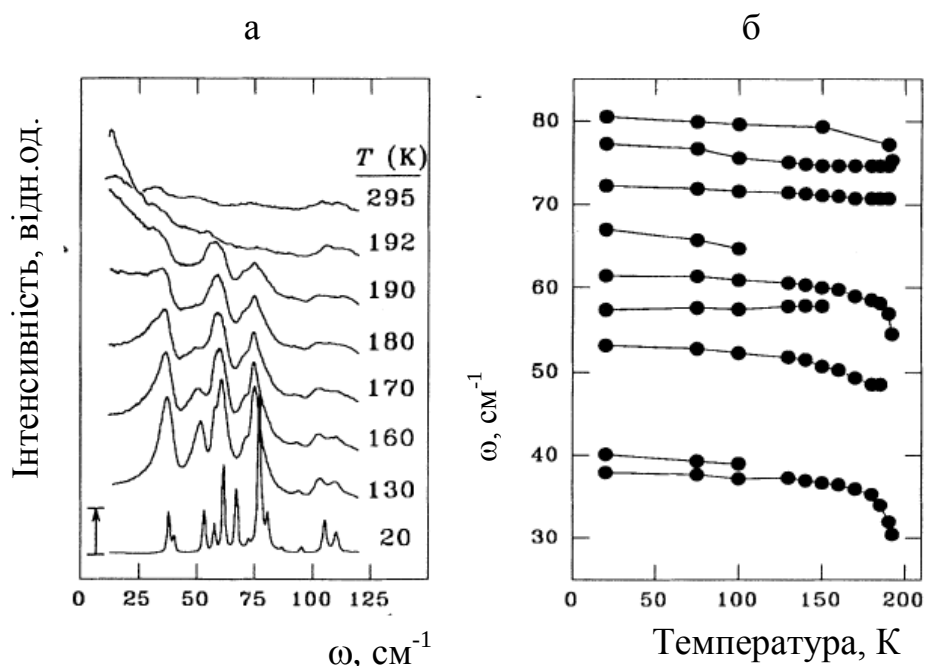


Рис. 4.20. (а) Температурна залежність низькочастотної частини спектрів КРС кристала $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ у сегнетоелектричній фазі. Інтенсивність коливань нормована на Р–Р коливання на частоті 220 см^{-1} . (б) Температурна залежність піку частоти коливань низькочастотної області спектрів КРС кристала $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ у сегнетоелектричній фазі [66].

На рис. 4.21, а показані результати придатності (4.1) до експериментальної лінійної форми моди на частоті 38 см^{-1} для декількох температур у сегнетоелектричній фазі. Хороше співпадіння отримується для всіх температур у діапазоні 20–185 К. Тільки дуже близько до фазового переходу співпадіння відсутнє, головним чином, через слабку фононну

частку в спектрах. Виявлено, що частота збуджених фононів $\nu = 37.5 + 0.2 \text{ см}^{-1}$ для всіх кривих.

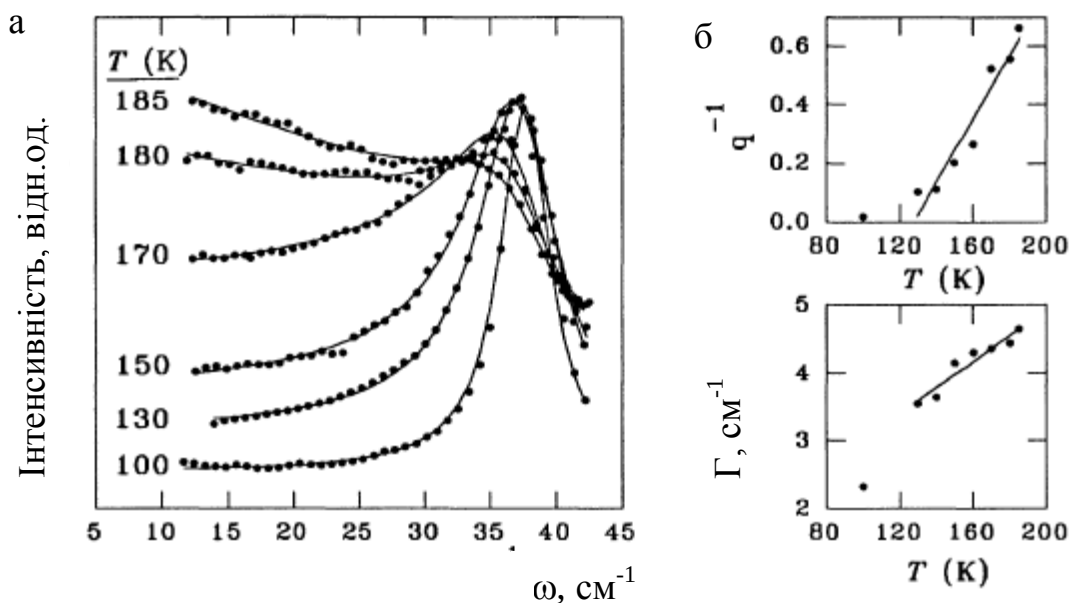


Рис. 4.21. Підгонка профілю Фано (рів. (4.1)), накладена на низькочастотну моду 38 см^{-1} спектра КРС кристала $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ при різних температурах у сегнетоелектричній фазі. (б) Отримані параметри q^{-1} (верхня частина) та Γ (нижня частина) з підгонкою, показаною на (а), як функція температури [66].

Аналогічним чином можемо аналізувати ситуацію входження в умови резонансу для випадку шаруватих кристалів CuInP_2S_6 та $\text{CuInP}_2\text{Se}_6$. Очевидно, що ситуація значно ускладнюється формою термодинамічного потенціалу, який для даного типу кристалів є чотириямним. Крім того, зміщення атомів міді з центросиметричних позицій теж вносить вклад у прояви ангармонізму. Не слід забувати про ефект Яна-Теллера, який має місце в кристалах даного типу. Детальне обговорення впливу цих явищ на прояви ангармонізму здійснене у розділі 4.2. При аналізі спектрів КРС кристала CuInP_2S_6 акцентуємо увагу на тому, що збудження, пов'язані з освітленням зразків He-Ne лазером з довжиною хвилі $\lambda = 632.8 \text{ нм}$, не створюють умов резонансу, оскільки ширина забороненої зони перевищує

величину енергії квантів лазера (рис. 4.22, а). Тому основний вклад в ангармонізм системи вносять перераховані вище явища.

Для $\text{CuInP}_2\text{Se}_6$ ширина забороненої зони є меншою порівняно з CuInP_2S_6 (рис. 4.22, б). Окрім того, що тут мають місце всі перелічені для випадку з CuInP_2S_6 ефекти, запис спектрів КРС був здійснений в умовах резонансу, що викликало суттєве зростання ангармонізму системи. Детальне обговорення результатів вимірювань проведене в розділі 4.4.

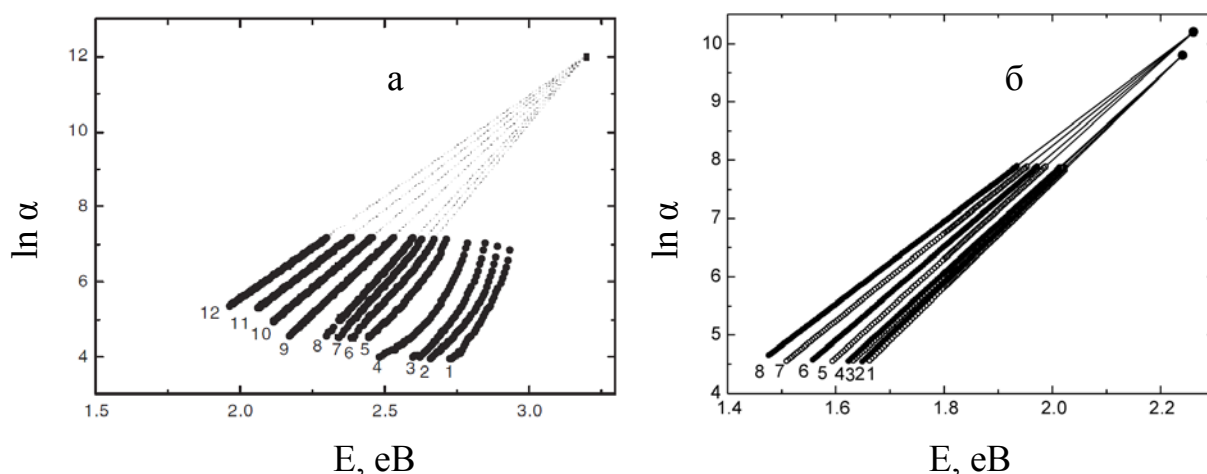


Рис. 4.22. а) Спектральні залежності коефіцієнта поглинання кристала CuInP_2S_6 при різних температурах: 1.77; 2.150; 3.200; 4.250; 5.305; 6.325; 7.348; 8.373; 9.423; 10.473; 11.523; 12.573 K [127]. б) Спектральні залежності логарифмічного коефіцієнта поглинання кристала $\text{CuInP}_2\text{Se}_6$ при різних температурах: 1.180; 2.200; 3.220; 4.230; 5.250; 6.285; 7.330; 8.373 K [128].

4.4 Спектроскопія комбінаційного розсіювання фазових переходів в сегнетоелектриках $\text{CuInP}_2\text{Se}_6$

Шаруваті кристали $\text{CuInP}_2\text{Se}_6$ мають ФП в сегнетоелектричну фазу при температурі 225 K [129]. Це ФП другого роду типу лад-безлад, який визначається впорядкуванням іонів Cu^+ в багатоямному потенціалі. Завдяки цьому спонтанна поляризація з'являється в напрямку, орієнтованому уздовж головної осі симетрії тригональної ($P31c$) елементарної комірки і нормальному до шарів кристалічної структури. Амплітуда спонтанної поляризації визначається протилежними вкладами від упорядкованих іонів

Cu^+ і In^{3+} , тому цей матеріал є сегнетоелектриком. При нагріванні при кімнатній температурі була виявлена тригональна центросиметрична структура $P31c$ [114].

Згідно діелектричних досліджень [130] для кристалів $\text{CuInP}_2\text{Se}_6$ спостерігаються два фазові переходи і за даними по аномалії гістерезису температурної залежності діелектричної проникності в проміжній фазі передбачалося, що ця фаза може бути неспіврозмірною. Результати калориметричних досліджень [129] показують λ -аномалію для температурної залежності теплоємності $C_p(T)$ з різким максимумом при 225 К і змазаним стрибком біля 335 К. Крім того, спостерігався змазаний нахил залежності $C_p(T)$ близько 280 К. Важливо відзначити зростання ентропії при нагріванні від 235 К до 280 К – при кімнатній температурі знайдено значення ентропії $11.7 \text{ JK}^{-1}\text{моль}^{-1}$ [129]. Ультразвукові дослідження розглянутої сполуки [131] також дають докази існування двох фазових переходів при 225 К і 235 К. Аномалія при 280 К спостерігалася за допомогою рентгенівської дифракції для температурної залежності міжшарових відстаней в кристалах $\text{CuInP}_2\text{Se}_6$ [114]. Названа сукупність експериментальних даних свідчить про можливість існування трьох фазових переходів другого роду при $T_{C1} \approx 280 \text{ К}$, $T_{C2} \approx 235 \text{ К}$ і $T_{C3} \approx 225 \text{ К}$. Спостережувані в діелектричних дослідженнях [130] максимум і стрибок на температурній залежності діелектричної проникності, очевидно, пов'язані з переходами при T_{C2} і T_{C3} . Полярне впорядкування в структурі $\text{CuInP}_2\text{Se}_6$ з'являється при температурах нижче $T_{C2} \approx 235 \text{ К}$. Передбачалося [132], що при охолодженні нижче певної структури T_{C2} з'являється впорядкування для кристалів $\text{CuInP}_2\text{Se}_6$, що пов'язано з деякими деформаціями аніонів $[\text{P}_2\text{Se}_6]^{4-}$ при збереженні центру інверсії структури. Зв'язаний параметр порядку ξ співіснує з дипольним параметром порядку η в інтервалі температур між T_{C2} і T_{C3} . При подальшому охолодженні структура упорядкування ξ зникає і нижче T_{C3} має місце тільки дипольне впорядкування η . Дуже важливо порівняти, що для сполуки сульфід CuInP_2S_6 спостерігається фазовий перехід першого роду при $T_C \approx 310 \text{ К}$ [133,

134], а також є свідчення про присутність фазового переходу другого роду при $T_0 \approx 320$ К [135]. При цьому спонтанна поляризація з'являється нижче T_C , проміжна і параелектрична фази центросиметричні. Як правило, при слабкій взаємодії структурного ξ і дипольного η параметрів порядку на діаграмі станів реалізується тетракритична точка і як наслідок є можливим третій фазовий перехід другого роду (який визначає межі фаз з $\xi \neq 0, \eta = 0$; $\xi \neq 0, \eta \neq 0$ і $\xi = 0, \eta \neq 0$) [136]. При сильній взаємодії між параметрами порядку ξ і η на діаграмі станів існує бікритична точка і при переході першого роду (між фазами з $\xi \neq 0, \eta = 0$ і $\xi = 0, \eta \neq 0$) відбувається зміна параметра порядку.

Термодинамічний аналіз [136] як очікувалось, показав при T_{C1} злам на температурній залежності діелектричної проникності $\epsilon(T)$. При T_{C2} спостерігається максимум залежності $\epsilon(T)$ і в T_{C3} стрибок на такій залежності, як очікувалось. Діелектричні дані для $\text{CuInP}_2\text{Se}_6$ [130, 137] і CuInP_2S_6 [138, 139] узгоджуються з такою поведінкою.

Важливо відзначити, що при переході від найвищої температури парафази до найнижчої температури сегнетоелектричної фази у випадках як тригональної $\text{CuInP}_2\text{Se}_6$, так і моноклінної CuInP_2S_6 сполук число формульних одиниць в їхніх елементарних комірках не змінюється. Для обидвох селенідного і сульфідного кристалів проміжніцентросиметричні фази, очевидно, характеризуються деяким множенням елементарної комірки і параметра порядку ξ , що ймовірно, пов'язано з динамічною нестійкістю при деякому хвильовому векторі в зоні Бріллюена. За даними спектроскопії комбінаційного розсіювання для кристалів CuInP_2S_6 [140] в проміжній фазі (між параелектричною ($C2/c$) і сегнетоелектричною (Cc) фазами) спостерігаються додаткові спектральні лінії. Цей факт, ймовірно, може служити свідченням існування певної змішаної структури в інтервалі температур $T_c < T < T_0$.

Релаксаційна динаміка іонів міді в сполуках $\text{CuInP}_2\text{S}(\text{Se})_6$ визначається їх несиметричними позиціями всередині багатогранників $\text{S}(\text{Se})_6$ в шарах

кристалів. Походження такої поведінки пояснюється ефектом Яна-Теллера другого порядку за участю гібридизації $3d$ і $4s$ електронних орбіталей атома міді. Ясно, що спостережувані для кристалів $\text{CuInP}_2\text{Se}_6$ дані рентгенівської фотоелектронної спектроскопії в поєднанні з першопринципними розрахунками [141] електронної структури допускають наявність трьох типів можливих позицій іонів міді в структурі шарів. Це октаедричні позиції в середині шарів, квазітригональні позиції у верхній або нижній частині шарів і тетрагональні позиції в міжшаровому просторі (в просторі Ван-дер-Ваальса). Наявність останнього типу позицій для іонів міді в парафазі була підтверджена даними електронно-дифракційних експериментів, які демонструють температурну еволюцію розподілу іонів міді в розглянутих позиціях [114, 142]. Важливо перевірити, що з тепловими стрибками іонів міді в ван-дер-ваальсовому просторі кристалічної структури в параелектричній фазі спостерігається підвищення іонної провідності нормально до структурних шарів [138, 140, 143]. Ці дані показують широкі можливості для зміни з температура турою локальної координації іонів міді в кристалічних структурах з'єднань $\text{CuInP}_2\text{S}(\text{Se})_6$. Такі зміни дійсно пов'язані з електронними конфігураціями цих іонів і можна було спостерігати їх як деякі свідчення електрон-фононої взаємодії.

При дослідженні спектрів кристалічного порошку $\text{CuInP}_2\text{Se}_6$ процес охолодження виконувався від $10\text{ }^\circ\text{C}$ до $-180\text{ }^\circ\text{C}$ з кроком $10\text{ }^\circ\text{C}$ (рис. 4.23). Чіткі піки виникають в області $350\text{--}370\text{ см}^{-1}$, а також біля 270 см^{-1} нижче $5\text{ }^\circ\text{C}$. Крім того відбуваються деякі зміни близько 200 см^{-1} . Великі нові піки зникають при $-50\text{ }^\circ\text{C}$. В діапазоні $800\text{--}1400\text{ см}^{-1}$ температурна залежність спектральних ліній пов'язана з люмінесцентним випромінюванням. Температурна залежність їх інтенсивності корелює з температурною залежністю спектральних ліній близько 270 см^{-1} і $350\text{--}370\text{ см}^{-1}$.

Амплітуда піку при 270 см^{-1} зростає від $10\text{ }^\circ\text{C}$ до $-10\text{ }^\circ\text{C}$, а потім зменшується при нижчих температурах. Два максимуми з'являються в

області $350\text{--}370\text{ см}^{-1}$ близько $0\text{ }^{\circ}\text{C}$. Пік при 270 см^{-1} і горби близько 350 см^{-1} і 370 см^{-1} повністю зникають при $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$.

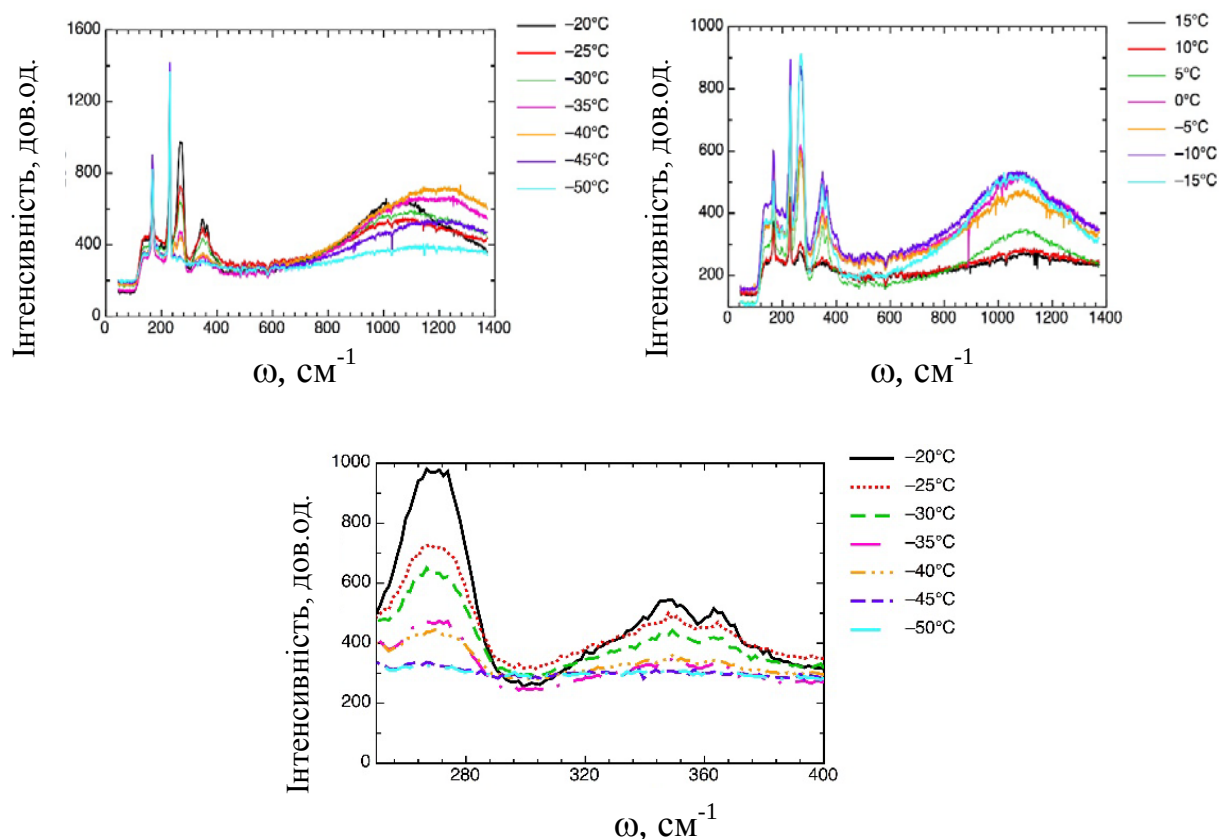


Рис. 4.23. Спектри КРС кристала $\text{CuInP}_2\text{Se}_6$ при різних температурах.

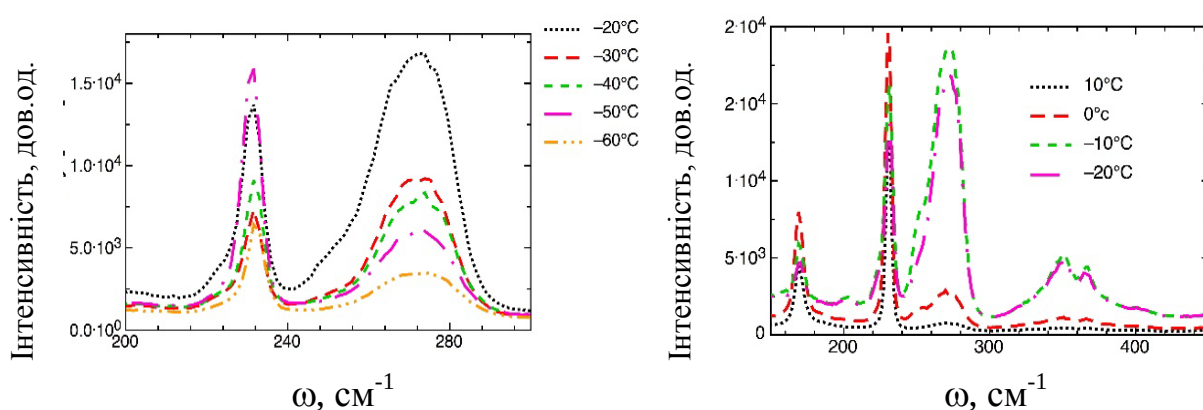


Рис. 4.24. Еволюція спектрів КРС кристала $\text{CuInP}_2\text{Se}_6$ при температурах від $10\text{ }^{\circ}\text{C}$ до $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Для того, щоб краще погодити обговорення і експериментальні спостереження, була проаналізована залежність відносної інтенсивності піків від температури.

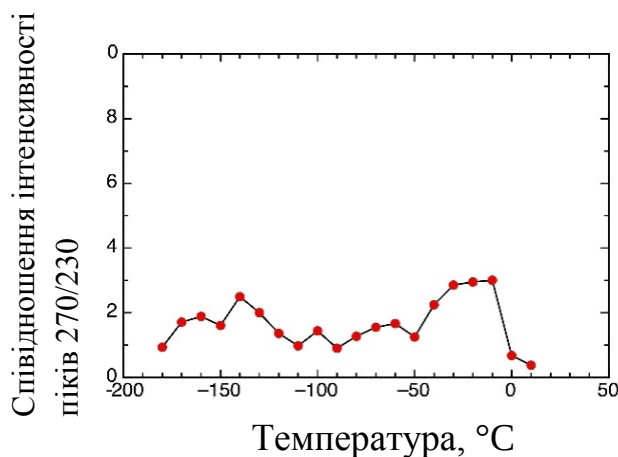


Рис. 4.25. Температурна еволюція співвідношення інтегральної площі піків при 230 см^{-1} і 270 см^{-1} .

З наведених вище даних між -30 °C та -50 °C можна показати зменшення амплітуди піку при 270 см^{-1} з паралельним зменшенням амплітуди піку при 230 см^{-1} , коли температура знижується (рис. 4.26).

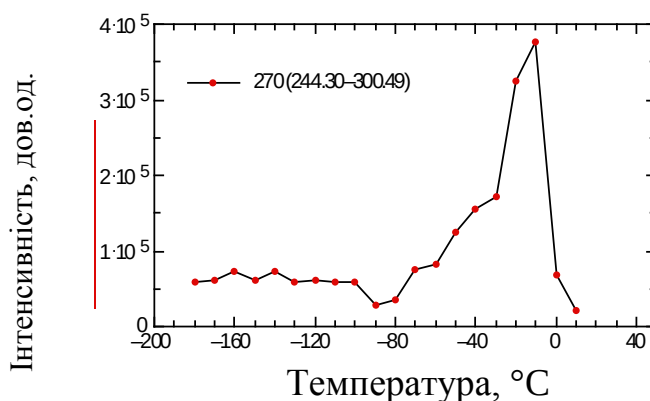


Рис. 4.26. Температурна еволюція інтегральної площі піка при 270 см^{-1} .

При дослідженні спектра КРС монокристалів $\text{CuInP}_2\text{Se}_6$ охолодження виконується від -50 °C до -190 °C з кроком 20 °C . Важлива відмінність спектрів комбінаційного розсіювання при температурі 10 °C і поблизу температури рідкого азоту в наступному: новий пік з'являється при 250 см^{-1} . Крім того, люмінесценція з'являється при низькій температурі (рис. 4.27).

У сульфідних сполуках $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ активні в інфрачервоній області внутрішні коливання аніонів $[\text{P}_2\text{S}_6]^{4-}$ розміщені біля 450 і 440 см^{-1} [145, 146]. Для шаруватих кристалів SnP_2S_6 ці коливання відповідають синфазним зміщенням пари P–P, що рухається у фазі з усіма атомами Sn [146].

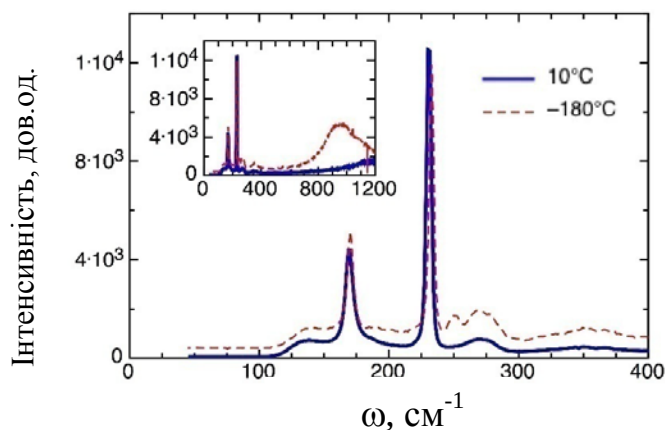


Рис. 4.27. Інтенсивність частот спектрів КРС кристала $\text{CuInP}_2\text{Se}_6$ при температурах $10\text{ }^\circ\text{C}$ і $-180\text{ }^\circ\text{C}$.

У фононних спектрах селенідної сполуки $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ таке коливання розташоване поблизу 270 cm^{-1} [145]. Ймовірно, його позиція також близька до аналогічної частоти в шаруватих кристалах $\text{CuInP}_2\text{Se}_6$. Отже, в інтервалі від 230 cm^{-1} до 450 cm^{-1} не очікується активних в спектрах КРС ліній, що пов'язано з фундаментальними коливаннями ґратки параелектричної фази кристалів $\text{CuInP}_2\text{Se}_6$. Можна припустити, що спостережувана додаткова сильна спектральна лінія в спектрах КРС поблизу 270 cm^{-1} в інтервалі температур від $10\text{ }^\circ\text{C}$ до $-50\text{ }^\circ\text{C}$, індукується шляхом зміни правил відбору при мультиплікації елементарної комірки. Значне уширення обговорюваних додаткових спектральних ліній можна пояснити наявністю достатньо сильної дисперсії відповідних мод в зоні Бріллюена. Також лінії, що з'являються поблизу 350 та 370 cm^{-1} у спектрах КРС в $\text{CuInP}_2\text{Se}_6$, ймовірно, пов'язані з сильним ґратковим ангармонізмом. Очевидно, це може бути пов'язано з фононним розсіюванням або електрон-фононною взаємодією. Спостережувана кореляція між температурною залежністю інтенсивностей цих мод та температурною поведінкою інтенсивності люмінесценції дає деякі дані про можливу роль електронних процесів. Як було зазначено раніше, ефект SOJT визначає багатоямний потенціал для іонів міді в кристалічній ґратці $\text{CuInP}_2\text{Se}_6$ [141]. Такий ефект пов'язаний з розщепленням $3d$ електронних орбіталей міді на орбіталі $3d_z^2$ та $3d_{x^2-y^2}^2$ з подальшою гібридизацією повносиметричних орбіталей $3d_z^2$ та $4s$. Отже, при фазових

переходах у кристалах $\text{CuInP}_2\text{Se}_6$, пов'язаних з структурним та дипольним упорядкуванням, головну роль грає переважно релаксаційна динаміка іонів міді. Ці фактори визначають зміни структури, що проявляється у фононних спектрах і спостерігається шляхом комбінаційного розсіювання світла.

Висновки до розділу 4

Представлено розраховані спектри для систем з трійним та чотирійним локальним потенціалом. Розрахована температурна еволюція енергетичного спектру для ангармонічних квантових осциляторів загалом погоджується з тенденціями температурних змін в експериментально спостережуваних спектрах КРС кристалу $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$. Зміна з тиском експериментально спостережуваних спектрів КРС при кімнатній температурі якісно узгоджується з розрахованими в моделі ангармонічних квантових осциляторів спектрами флуктуацій псевдоспіну.

Для шаруватих кристалів $\text{CuInP}_2\text{S}(\text{Se})_6$ розрахована для чотирійного 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 чотирійного потенціалу погоджується з даними спектроскопії КРС про температурну залежність низькочастотних граткових збуджень. Спостережувана активність КРС біля 440 см^{-1} вище температури сегнетоелектричного фазового переходу ($T_c \approx 312\text{ K}$) вказує на суттєво ангармонічну динаміку ґратки кристалів CuInP_2S_6 зі значними тепловими зміщеннями катіонів міді і може бути зумовлена нелінійною взаємодією первинного параметра порядку сегнетоелектричного фазового переходу η зі вторинним параметром порядку симетрії ζ .

Насамкінець, для трійних 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.

ВИСНОВКИ

1. Для сегнетоелектрика-напівпровідника $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ з тривалим 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 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 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 K, 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 триімному 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 ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

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 CuInP_2S_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. Федько, 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] // 5th 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] // 6th 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 CuInP_2S_6 з багатоямним локальним потенціалом / [М. Медулич, Р. Євич, Я. Гренцер, А. Курта, Х. Федьо, Ю. Височанський] // 7th Seminar "Properties of ferroelectric and superionic systems". – Uzhhorod, 2017. – p.65-66.
 26. The model of phase transitions in $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ ferrosemiconductor and their lattice dynamics / [Vysochanskii Yu.M., Slivka V. Yu., Voroshilov Yu.V., Gurzan M.I., Chepur D.V.] // Fiz. Tverd. Tela. – 1979. – v. 21, N 8. – p. 2402-2408.
 27. Tricritical phase transition in $\text{Sn}_2\text{P}_2(\text{Se}_x\text{S}_{1-x})_6$ / [Vysochanskii Yu.M., Slivka V.Yu., Salo L.A., Gurzan M.I., Chepur D.V.]. // Fiz. Tverd. Tela. – 1979. – v. 21, N 10. –p. 3193-3195.
 28. Теплоемкость и линейное расширение кристаллов $\text{Sn}_2\text{P}_2(\text{Se}_x\text{S}_{1-x})_6$ в области фазовых переходов / [Майор М.М., Коперлес Б.М., Савченко Б.А. и др.] // Физика твердого тела. – 1983. – Т.25, №1. – С.21-223.

29. The splitting of phase transitions in ferroelectric solid solutions of $\text{Sn}_2\text{P}_2(\text{Se}_x\text{S}_{1-x})_6$ / [Gomonnai A.V., Grabar A.A., Vysochanskii Yu.M., et al.] // Fiz. Tverd. Tela, – 1981. – v. 23, N 12. – p. 3602-3606.
30. Incommensurate phase in proper ferroelectric $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ / [Barsamian T.K., Khasanov S.S., Shekhtman V.Sh., Vysochanskii Yu.M., Slivka V.Yu.] // Fiz. Tverd. Tela. – 1985. – v. 27, N 11. – p. 3327-3331.
31. Die Structur des Di-Zinn-Hexathiohypodiphosphats $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ / [Dittmar G., Schafer H.] // Zs. Naturforsch. – 1974. – V.29b, №5-6. – S.312-317.
32. Optical properties of $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ crystals / [M.I. Gurzan, A.P. Buturlakin, V.S. Gerasimenko, N.F. Korda and V.Yu. Slivka] // Soviet Physics Solid State. – 1974. – V. 19, № 5. – P. 1977.
33. High temperature crystal structure and DSC of $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ / [B. Scott, M. Pressprich, R.D.Willet, and D.A.Cleary] // J.Solid State Chem. – 1992. – V. 96, № 2. – P. 294-300.
34. Concentration dependencies of temperatures and character of phase transitions in $(\text{Pb}_y\text{Sn}_{1-y})_2\text{P}_2\text{S}_6$ and $(\text{Pb}_y\text{Sn}_{1-y})_2\text{P}_2\text{Se}_6$ / [Vysochanskii Yu.M., Gurzan M.I., Maior M.M. e.a.] // Fiz. Tverd. Tela. – 1985. – v. 23, N 3. – p. 858-864.
35. The splitting of phase transitions in ferroelectric solid solutions of $\text{Sn}_2\text{P}_2(\text{Se}_x\text{S}_{1-x})_6$ / [Gomonnai A.V., Grabar A.A., Vysochanskii Yu.M. et al.] // Fiz. Tverd. Tela. – 1981. – v. 23, N 12. – p. 3602-3606.
36. The influence of light on the soft mode and dielectric properties of $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ / [Vysochanskii Yu.M., Slivka V.Yu., Peretchinsky S.I. et al.] // Ukr. Fiz. J. – 1980. – v. 25, N 2. – p. 215-220.
37. Ferroelectric and semiconducting properties of $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ crystals with intrinsic vacancies / [Yu. Vysochanskii, K. Glukhov, M. Maior, K. Fedyo, A. Kohutych, V. Betsa, I. Prits, and M. Gurzan] // Ferroelectrics. – 2011. – V. 418, № 1 – P. 124 – 133.
38. Light induced charge transfer processes and pyroelectric luminescence in $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ / [Andreas Rudiger] // Osnabruck, 2001. – P.93.

39. Rushchanskii K.Z. Ferroelectricity, nonlinear dynamics, and relaxation effects in monoclinic $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ / [K.Z. Rushchanskii, Yu.M. Vysochanskii, D. Strauch] // Phys. Rev. Lett. – 2007. – V. 99, № 20. – P. 207601-1 – 207601-4.
40. Electronic structure of tin monochalcogenides from SnO to SnTe / [I.Lefebvre, M. A. Szymanski, J. Oliver-Foureaud, and J. C. Jumas] // Phys. Rev. – 1998. – V. 58. – P. 1896–1906.
41. Walsh A. Influence of the Anion on Lone Pair Formation in Sn(II) Monochalcogenides: A DFT Study / A.Walsh, G.W.Watson // J. Phys. Chem. – 2005. – V. – 40. – P. 18868–18875.
42. First-principles indicators of metallicity and cation off-centricity in the IV-VI rocksalt chalcogenides of divalent Ge, Sn, and Pb / [U.Waghmare, N.Spaldin, H.Kandpal, and R.Seshadri] // Phys. Rev. – 2003. – B 67. P.125111 – 125121.
43. Phase transitions in ferroelectric phosphorous chalcogenide crystals / [Yu.M. Vysochanskii, T. Janssen, R. Currat et al.]. – Vilnius: Vilnius University Publishing House, 2006. – 456 c. – ISBN 9986-19-885-2.
44. Mossbauer spectroscopy of the phase transitions in the ferroelectric system $\text{Sn(Pb)}_2\text{P}_2\text{S(Se)}_6$ / [D. Baltrunas, K. Mazeika, Yu.M. Vysochanskii, et al.] // Ferroelectrics. – 1995. – V.165. – P. 359 368.
45. Francisco R. Compound Formation and Local Structure in Ternary Metal-Phosphorus-Selenium Systems / R.Francisco and H.Eckert // J.SolidStateChemistry. – 1994. – V. 112. – P. 270.
46. Effect of germanium doping on pyroelectric and piezoelectric properties of $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ single crystal / [Maier M.M., Gurzan M.I., Molnar Sh.B. et al.] // Trans of Ultrasonics. Ferroelectrics and Frequency Control. – 2000. – V. 47, N 4. – P. 877-880.
47. Apperley D.C. Solid-State NMR Studies of Two Phases for Tin Hexathiohypodiphosphate / D.C. Apperley, R.K. Harris // Chem. Mater. – 1993. – V. 5. – P. 1772 – 1774.

48. Фізика діелектриків: підручник / Ю. М. Поплавко ; за заг. ред. акад. НАН України Ю. І. Якименка. – К. : НТУУ «КПІ», 2015. – 572 с.
49. Коллективні збудження в конденсованих середовищах, низьковимірних системах і наноструктурах, та фізичні методи їх аналізу: Лекції / О. К. Колежук // Інститут високих технологій, Київський Національний Університет ім. Т.Г.Шевченка. – 2013. [Електронний ресурс]. – режим доступу:
<http://iht.univ.kiev.ua/Kolezhuk/ColExc/Lectures/ColExcLecture2.pdf>.
50. Interaction of charge transfer excitons with phonons in molecular crystals / [V. M. Agranovich and A. A. Zakhidov] // Chem. Phys. Letters – 1977 – V.50. – P.27-281.
51. Second harmonic generation by charge-transfer excitons interacting with phonons / [P. Reineker and V. I. Yudson] // Phys. Rev. B – 2001 – V.63. – P.233101.
52. New polaronic excitons in ferroelectric oxides: phenomenological theory / [V.S. Vikhnin] // Solid State Communications. – 2003. – V.127. – P.283-288.
53. Charge transfer vibronic excitons as an origin of a new quantum paraelectric regime (Müller phase) and of polar microdomains in incipient perovskite-like ferroelectrics / [V.S. Vikhnin] // Ferroelectrics – 1997 – V.199. – 25-40.
54. Фазовые переходы и динамические эффекты в кристаллах, обладающих одноячеечными потенциалами с многоячейным возбуждённым состоянием / [В.С.Вихнин, О.А.Зайцев] // Физика твёрдого тела. – 1997. – Том 39, №3. – Ст.547-556.
55. .Electronic structure and phase transition in ferroelectric $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ crystal // [K Glukhov, K. Fedyo, Banys J, and Yu. Vysochanskii] // Int J Mol Sci. – 2012. – 13, 1 – P.14356–14384.
56. Charge transfer and anharmonicity in $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ / [Yu. Vysochanskii, K. Glukhov, K. Fedyo, R. Yevych] // Ferroelectrics. – 2011. – V. 414, № 1 – P. 30 – 40.

57. A. Falicov, A. Nihat Berker / Tricritical and critical end-point phenomena under random bonds // *Phys. Rev. Lett.*, – 1996. – V. 76. – № 23 – P. 4380-4383.
58. Infrared spectroscopy of splitting of ferroelectric phase transition in $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ / [Grabar A.A., Vysochanskii Yu.M., Slivka V.Yu., Afanasjeva N.I., Burlakov V.M.] // *Fiz. Tverd. Tela.* – 1983. – v. 25, N 10. – p. 3161- 3163.
59. Selffocusing and diffraction of radiation in $\text{Sn}_2\text{P}_2(\text{Se}_x\text{S}_{1-x})_6$ incommensurate phase and its photoinduced broadening / [Furtsev V.G., Salo L.A., Vysochanskii Yu.M., Slivka V.Yu.] // *Fiz. Tverd. Tela.* – 1984. – v. 26, N 7. – p. 1946-1948.
60. Hypersound waves near the Lifshitz point in $\text{Sn}_2\text{P}_2(\text{Se}_x\text{S}_{1-x})_6$ ferroelectrics / [A.A. Kohutych, R.M. Yevych, S.I. Perechinskii, Yu.M. Vysochanskii].. *Ferroelectrics*, 2009, v. 379, p. 151 – 156.
61. Modulated phases and chaotic behavior in a spin-1 Ising model with competing interactions / [T. Tome, S.R. Salinas] // *Phys. Rev. A* – 1989. – V.39. – P.2206.
62. Neutron scattering study of ferroelectric $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ under pressure / [Ondrejko P, Kempa M, Vysochanskii Y, Saint-Gregoire P, Bourges P, Rushchanskii K, Hlinka J] // *Phys. Rev. B* – 2012; – V.86 – P.224106.
63. An x-ray scattering study of $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$: absence of incommensurate phase up to 1 GPa / [Ondrejko P, Guennou M, Kempa M, Vysochanskii Y, Garabarino G, Hlinka J.] // *J Phys. Condens Matter* – 2013;– V.25. – P.115901
64. Polarization spectra of Raman scattering for $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ ferrosemiconductor / [Vysochanskii Yu.M., Slivka V.Yu., Voroshilov Yu.V. et al.] // *Fiz. Tverd. Tela.* – 1979. – v. 21, N 1. – p. 211-215.
65. Высочанский Ю.М. Сегнетоэлектрики семейства $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$. Свойства в окрестности точки Лифшица / [Ю.М. Высочанский, В.Ю. Сливка] // – Львов, 1994. – 264 с. – ISBN 5-8326-0030-4.

66. Raman study of the ferroelectric semiconductor $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ / [M. M. Maior, P. H. M. van Loosdrecht, S. B. Molnar and Yu. M. Vysochanskii, P. J. M. van Bentum and H. van Kempen] // *Physical Review B*. – 1993. – V 48, N 9. – P.6014-6018.
67. О межзонной теории сегнетоэлектричества. – В кн: Титанат бария. / [Кристофель Н.Н., Консин П.И.] // М.: Наука, 1973. – С.11-18.
68. Фазовый переход и параметр порядка в системах с межзонной связью / [Гиршберг Я.Т., Тамарченко В.И.] // *Физика Твёрдого Тела*. – 1986. – Т.18, №11. – С.3340-3347.
69. Сегнетоэлектрики-полупроводники / [Фридкин В.М.] // М.: Наука, 1976. – С.11-18.
70. Photoluminescence of defects in $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ / [Z. Potucek and Z. Bryknar] // *Ferroelectrics*. – 2006. – V.334 – P.171-179.
71. Luminescence spectroscopy of $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ crystals / [Z. Potucek, Z. Bryknar, and P. Ptacek] // *Ferroelectrics*. – 2004. – V.304 – P.181-185.
72. Thermoluminescence of $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ crystals / [Z. Potucek, P. Ptacek, and Z. Bryknar] // *Phys. Status Solidi*. – 2005. – C.2, N1. – P.560-563.
73. Studies of light – induced charge transfer in by combined EPR / optical absorption spectroscopy / [Ruedier A., Schirmer O., Shumelyuk A., Grabar A.] // *Optics Communications*. 2001. – V. 18. – P. 123-125.
74. Shumelyuk A. Coherent optical oscillator with periodic zero- π phase modulation / A. Shumelyuk, A. Hryhorashchuk, S. Odoulov // *Phys. Rev. A* – 2005. – V. 72. – P. 023819 –023824.
75. O^- bound small polarons in oxide materials / [O. F. Schirmer] *J. Phys.: Condens. Matter* – 2006 – v.18 – p.667.
76. Light-induced electric conductivity in $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ / [A.A.Grabar] // *Ferroelectrics*. – 1997. – Vol. 192. – pp. 155-159.
77. Phase Transitions in Ferroelectric Phosphorous Chalkogenide Crystals / [Yu.M.Vysochanskii, T. Janssen, R. Currat, R. Folk, J. Banys, J. Grigas, and V. Samulionis] // Vilnius: Vilnius University Publishing House, 2006.

78. Low temperature dielectric dispersion in $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$. [M. Iwata, A. Miyashita, Y. Ishibashi, K. Moriya, and S. Yano] // J Phys Soc Jpn. –1998. – 67. – P.499–501.
79. Luminescence properties of $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ crystals / [B. Padlyak, R. Vlokh, O. Grabar, Yu. Vysochanskii, I. Dmitruk, W. Ryba-Romanowski, and R. Lisiecki] // Opt Mater. – 2009. – 31. – P.1831–1834.
80. Luminescence and reflection spectra of $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ semiconductors-ferroelectrics at low temperatures / [R. Vlokh, O. Grabar, Yu. Vysochanskii, and I. Dmitruk] // Ukr J Phys Opt. – 2006. – V.7. – P.24–26.
81. Ferroelectricity in $(\text{Pb}_y\text{Sn}_{1-y})_2\text{P}_2\text{S}_6$ mixed crystals and random field BEG model / [K. Z. Rushchanskii, R. M. Bilanych, A. A. Molnar, R. M. Yevych, A. A. Kohutych, S. I. Perechinskii, V. Samulionis, J. Banys, Y. M. Vysochanskii] // Phys. Status Solidi, B. – 2016. – v. 253. – p. 384 - 391.
82. Elastic properties of $(\text{Pb}_y\text{Sn}_{1-y})_2\text{P}_2\text{S}_6$ solid solutions / [Rostyslav M. Bilanych, Ruslan M. Yevych, Anton A. Kohutych, Sergij I. Perechinskii, Ivan M. Stoika, Yulian M. Vysochanskii] // Cent. Eur. J. Phys. – 2014. – v. 12(9). – p. 611 - 614.
83. Ising Model for the λ Transition and Phase Separation in He^3 - He^4 Mixtures / [M. Blume, V.J. Emery, and R.B. Griffiths] // Phys. Rev. A – 1971 –v.4, – p.1071.
84. Dielectric Studies of Ferroelectric Phase Transitions in $\text{Pb}_{2x}\text{Sn}_{2(1-x)}\text{P}_2\text{S}_6$ Single Crystals / [K. Moriya, K. Iwachi, M. Ushida, A. Nakagawa, K. Watanabe, S. Yano, S. Motojima, and Y. Akagi] // J. Phys. Soc. Jpn. – 1995 – v.64, – p.1775-1784 (1995).
85. Ferroelectric quantum criticality / [S.E. Rowley, L.J. Spalek, R.P. Smith, M.P.M. Dean, M. Itoh, J.F. Scott, G.G. Lonzarich, and S.S. Saxena] // Nature Physics – 2014 – v.10, – p.367. DOI: 10.1038/NPHYS2924.
86. Dielectric susceptibility in quantum ferroelectrics / [D. Rytz, U.T. Hochli, and H. Bilz] // Physical Review, B 22/. – 1980/ – v.359. – p/ 255-267.

87. Simple Model for Semiconductor-Metal Transitions: SmB_6 and Transition-Metal Oxides / [L.M. Falicov and J.C. Kimball] // Phys. Rev. Lett., – 1969 – v. 22 – p.997.
88. Theory of electronic ferroelectricity / [T. Portengen, Th. Ostreich, and L.J. Sham] // Phys. Rev. B - 1996 – v/54/ - p.17452.
89. Linear and Nonlinear Optical Characteristics of the Falicov-Kimball Model / [T. Portengen, Th. Ostreich, and L.J. Sham] // Phys. Rev. Lett. – 1996. – v.76, – p.3384.
90. Exact bond ordered ground state for the transition between the band and the mott insulator / [C.D. Batista and A.A. Aligia] // Phys. Rev. Lett. – 2004 – v.92 – p.246405.
91. Real-Space and k-Space Electron Pairing in $\text{BaPb}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_3$ / [T.M. Rice and L. Sneddon] // Phys. Rev. Lett. – 1981 – v.47 – p.689.
92. The Vibronic Theory of Ferroelectricity / [N.N. Kristofel' and P.I. Konsin] // Soviet Physics Uspekhi – 1976 – v.19 – p.962.
93. The vibronic theory of ferroelectricity / [I.B. Bersuker and B.G. Vekhter] // Ferroelectrics – 1978 – v.19 – p.137.
94. Nature of the Peierls-to Mott-insulator transition in 1D / [H. Fehske, A.P. Kampf, M. Sekania, and G. Wellein] // Eur. Phys. J. B – 2003 – v.31 – p.11.
95. From band insulator to Mott insulator in one dimension / [Michele Fabrizio, Alexander O. Gogolin, and Alexander A. Nersesyan] // Phys. Rev. Lett. – 1999 – v.83 –p.2014.
96. Model for the Electronic Structure of Amorphous Semiconductors / [P.W. Anderson] // Phys. Rev. Lett. – 1975 – v.34 – p.953.
97. Heavy-fermion behavior in a negative-U Anderson model / [A. Taraphder and P. Coleman] // Phys. Rev. Lett. – 1991 – v.66 – p.2814.
98. Theory of Charge Kondo Effect on Pair Hopping Mechanism / [Hiroyasu Matsuura and Kazumasa Miyake] // Journal of the Physical Society of Japan – 2012 – v.81, – p.113705.

99. Electric dipolar Kondo effect emerging from a vibrating magnetic ion / [Takashi Hotta and Kazuo Ueda] // Phys. Rev. Lett. – 2012 – v.108 – p.247214.
100. Electric dipolar susceptibility of the Anderson-Holstein model / [T.Hotta, T.Fuse] // Journal of the Korean Physical Society – 2013 – v.62 – p.1874-1878.
101. Kristallstruktur und Schwingungsspektren des Di-Blei-Hexathiohypodiphosphates $\text{Pb}_2\text{P}_2\text{S}_6$ / [R. Becker, W. Brockner, and H. Schafer] Z. Naturforsch. – 1983 – 38a. – P.874.
102. Vapour growth and crystal data of the thio(seleno)-hypodiphosphates $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$, $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$, $\text{Pb}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ and their mixed crystals / [C.D. Carpentier and R. Nitsche] // Mater. Res. Bull. – 1974 – 9, – P.401.
103. Spectroscopic properties of lead thiohypophosphate ($\text{Pb}_2\text{P}_2\text{S}_6$) and of its analogs: absorption, photoconductivity, and luminescence / [V.F. Agekyan, L.N. Muzyka] // Fiz. Tverd. Tela – 1986. – V.28, –P.3217.
104. Polarization energy of heterovalent ion and charge disproportionation in ionic crystals / [I.A. Drabkin, B.Ya. Moiges, and S.G. Suprun] // Fiz. Tverd. Tela – 1985. – V.27, – P.2045.
105. NIST Online Databases / [Электронный ресурс]. – режим доступа:: <http://srdata.nist.gov/gateway/gateway?dblist=1>.
106. Theory of Valence Transition in BiNiO_3 / [Makoto Naka, Hitoshi Seo, and Yukitoshi Motome] // Phys. Rev. Lett. – 2016. – V.116 – P.056402.
107. New insight in a strong correlated states in a ferroelectric and paraelectric chalcogenide $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ crystal / [T. Babuka, K. Glukhov, Y. Vysochanskii, M. Makowska-Janusik] // RSC Adv. – 2017. – v. 7. – p. 27770 – 27779.
108. Phonon-like excitations in the two-state Bose-Hubbard model / [I.V. Stasyuk, O.V. Velychko, and O. Vorobyov] // Condensed Matter Physics – 2015 – V.18 – P.4300.
109. Computing quantum eigenvalues made easy / [H.J. Korsch, and M Gluck] // Eur. J. Phys. – 2002 – V.23. – P.413.

110. Observation of Kibble-Zurek behavior near the Lifshitz point in ferroelectrics with incommensurate phase / [K.Z. Rushchanskii, A. Molnar, R. Bilanych, R. Yevych, A. Kohutych, Yu. Vysochanskii, V. Samulionis, J. Banys] // arXiv:1409.6364v1 [cond-mat.mtrl-sci] 22 Sep 2014.
111. Collective Excitations Near Second-order Phase-transition Points / [V.G. Vaks, V.M. Galitskii, and A.I. Larkin] // Sov. Phys. JETP – 1967. – V.24 – P.1071.
112. The temperature dependence of soft optical phonon spectra and anomalies of thermodynamic properties for ferroelectric $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ / [Bokotei A.A., Vysochanskii Yu.M., Rizak V.M., Stephanovich V.A., Gurzan M.I.]. // Ukr. Fiz. J. – 1997. – v. 42, N 1. – p. 55-62.
113. Ferrielectric ordering in lamellar CuInP_2S_6 / [Maisonneuve V., Cajipe V.B., Simon A., Von Der Muhll R., Ravez J.] // Phys. Rev. B. – 1997. – Vol. 56, № 9. – P. 10860-10868.
114. Copper sublattice ordering in layered CuMP_2Se_6 / [Bourdon X., Maisonneuve V., Cajipe V.B., Payen C., Fischer J.E.] // J.Allous Compounds. – 1999. – V.283. – P.122-127.
115. Dipole ordering and critical behavior of the static and dynamic properties at phase transitions in three-dimensional and layered crystals $\text{MM}'\text{P}_2\text{X}_6$ (where $\text{M}, \text{M}' - \text{Sn}, \text{Cu}, \text{In}$; $\text{X} - \text{S}, \text{Se}$). / [Vysochanskii Yu.M., Molnar A.A., Stephanovich V.A., Cajipe V.B., Bourdon X.] // Ferroelectrics. – 1999. – v.226. – p.243-261.
116. Specific-heat amplitude ratio near a Lifshitz poin / [I. Nasser, A. Abdel-Hady, R. Folk] // Phys. Rev. B, 1997. – V. 56. – № 1. – P. 154-160..
117. Динаміка ґратки і структурні фазові переходи в гіпо(селено)-дифосфатах з шаруватою кристалічною структурою. Автореферат дис..канд. фіз.-мат. Наук: 01.04.10 / [Митровцій В.В.] // УжНУ, Ужгород, 2000. – 20с.
118. Неприводимые представления пространственных групп . [Ковалев О.В.] // Киев. – 1961. – 368с.

119. Фононні спектри кристалів $\text{CuInP}_2\text{S}(\text{Se})_6$ // Науковий вісник Ужгородського університету. Серія Фізика. № 19. – 2006. – с.37-43.
120. Capture of Slow Neutrons / [Breit, G., and E. Wigner] // Phys. Rev. –1936. – V.49. –P.519.
121. Sullo spettro di assorbimento dei gas nobili presso il limite dello spettro d'arco / [Fano,U.] //, Nuovo Cimento –1935 – V.12, – P.156.
122. Effects of Configuration Interaction on Intensities and Phase Shifts / [Fano,U.] // Phys. Rev. – 1961, – V.124, – P.1866.
123. Резонанс Фано [Електронний ресурс]. Режим доступу: https://ru.wikipedia.org/wiki/Резонанс_Фано.
124. Soft-mode spectroscopy. Experirllential studies of structural phase transitions / [J. F. Scott] // Reviews of Modern Physics, – 1974 – Vol. 46, – P.83-128.
125. Temperature variation of optical absorption edge in $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ and SnP_2S_6 crystals / [I. P. Studenyak, V. V. Mitrovciij, Gy.Sh. Kovacs, O. A. Mykajlo, M. I. Gurzan, Yu.M. Vysochanskii] // Ferroelectrics. – Vol 254. –P.295-310.
126. The Fundamental Absorption Edge Tail of $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ / [J. Lipavicius, E. Cltauskas, and A. Audzijonis] // Physica Status Solidi. – 1988. – V.148. – P.97-100.
127. Disordering effect on optical absorption processes in CuInP_2S_6 layered ferrielectrics / [I. P. Studenyak, V. V. Mitrovciij, Gy. S. Kovacs, M.I. Gurzan, O. A. Mykajlo, Yu. M. Vysochanskii, and V. B. Cajipe] // phys. stat. sol. (b) – 2003. – 236, No. 3. – P.678–686.
128. Phase transitions and optical absorption edge in $\text{CuInP}_2\text{Se}_6$ layered ferrielectrics / [I. P. Studenyak, O. A. Mykajlo, V. O. Stephanovich, Yu. M. Vysochanskii, and V. B. Cajipe] // phys. stat. sol. (a) – 2003 –198, No. 2 – P.487–494.
129. The Heat Capacity of $\text{CuInP}_2\text{Se}_6$, a Layer-Structured Selenodiphosphate // [K. Moriya, N. Kariya, I. Pritz, Y.M. Vysochanskii, A. Inaba, T. Matsuo] // Ferroelectrics. – 2007. – v. 346. – p.143 -148.

130. Dielectric measurement study of lamellar $\text{CuInP}_2\text{Se}_6$: Successive transitions towards a ferroelectric state via an incommensurate phase / [Vysochanskii Yu.M., Molnar A.A., Gurzan M.I. Cajipe V.B., Bourdon X.] // Solid State Commun. – 2000. – v.115. – p.13-17.
131. Ultrasonic and piezoelectric studies of phase transitions in two-dimensional CuInP_2S_6 type crystals / [V. Samulionis, J. Banys, Yu. Vysochanskii] // Ferroelectrics, – 2009, – v. 379, – p. 69 – 76.
132. Phase transitions and relaxational dynamics in layered ferrielectrics $\text{CuInP}_2(\text{Se}_x\text{S}_{1-x})_6$ / [Vysochanskii Yu. Maior M., Beley L., Khoma M.] // Abstr. of 4th French and Ukrainian meeting on Ferroelectricity – Amiens, France – 2006.
133. Paraelectric-ferroelectric transition in the lamellar thiophosphate CuInP_2S_6 / [Simon A., Raves I., Maisonneuve V., Payen C., Cajipe] // Chem. Mater., – 1994, – v. 6, – p. 1575 -1580.
134. ^{31}P MAS-NMR Study of the Ferrielectric-Paraelectric Transition in Layered CuInP_2S_6 / [Bourdon X., Grimmer A.-R. and Cajipe V.B.] // Chem. Mater., – 1999, – v. 11, – p. 2680-2686.
135. Low temperature calorimetric study of phase transitions in CuInP_2S_6 , $\text{CuInP}_2\text{Se}_6$ and CuCrP_2S_6 . / [Moriya K., Kariya N., Inaba A., Matsuo T., Pritz I., Vysochanskii Yu] // Abstr. Of the 8th Russia/CIS/Baltic/Japan symposium on ferroelectrisity – Tsukuba – 2006;
136. Polarization response of crystals structural and ferroelectric instabilities. / [Balashova E.V., Tagantsev A.K] // Phys. Review B, – 1993 – v. 48, – p. 9979-9986.
137. Broadband dielectric spectroscopy of $\text{CuInP}_2\text{Se}_6$ crystals / [J. Banys, J. Macutkevici, Yu. Vysochanskii] // Phys. Status Solidi (a), – 2009, – v. 206, – p. 167 – 172.
138. Dipole ordering and critical behavior of the static and dynamic properties at phase transitions in three-dimensional and layered crystals $\text{MM}'\text{P}_2\text{X}_6$ (where $\text{M}, \text{M}' - \text{Sn}, \text{Cu}, \text{In}$; $\text{X} - \text{S}, \text{Se}$) / [Vysochanskii Yu.M., Molnar A.A.,

- Stephanovich V.A., Cajipe V.B., Bourdon X] // *Ferroelectrics*, – 1999, – v.226, – p.243-261.
139. Dielectric and ultrasonic investigations of phase transition in CuInP_2S_6 crystals. / [Banys J., Macutkevicius J., Samulionis V., Brilingas A., Vysochanskii Yu] // *Phase Transitions*, – 2004, – v.77, N4, – p.345-358.
 140. Raman spectroscopy of the CuInP_2S_6 and SnP_2S_6 crystals lattice vibrations / [Vysochanskii Yu.M., Stephanovich V.A., Molnar A.A., Cajipe V.B., Bourdon X] // *Phys. Rev. B*, – 1998, – v.58, N14, – p.9119 – 9124.
 141. Interplay between electronic and crystallographic instabilities in the low-dimensional ferroelectric CuInP_2S_6 / [Fagot-Revurat Y., Bourdon X., Bertran F., Cajipe V.D., Malterre D.J.] // *Phys.: Condens. Matter*, – 2003, – v. 15, – p. 595-602.
 142. Ferrielectric ordering in lamellar CuInP_2S_6 / [Maisonneuve V., Cajipe V.B., Simon A., Von Der Muhll R., Ravez J.] // *Phys. Rev. B*, – 1997, – v. 56, – p. 10860-10868.
 143. Influence of small amount of $\text{CuInP}_2\text{Se}_6$ to conductivity of CuInP_2S_6 crystals / [J. Banys, J. Macutkevicius, R. Grigalaitis, Yu. Vysochanskii] // *Solid State Ionics*, – 2008, – v. 179, N 1-6, – p. 79-81.
 144. Ferroelectricity in complex chalcogenides $\text{M}'\text{M}''\text{P}_2\text{X}_6$ ($\text{M}'\text{M}''$ – Sn, Pb, Cu, In, Cr; X – S, Se) / [Vysochanskii Yu] // *Ferroelectrics*, – 1998, – v.218, – p.275-282.
 145. Lattice dynamics and phase transitions in $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}(\text{Se})_6$ ferroelectric crystals / [R.M. Yevych, Yu.M. Vysochanskii] // *Cond. Matter. Physics*, – 2006, – v.9, N 4(48), – p. 681–694.
 146. Influence of pressure on the structural, dynamical and electronic properties of the SnP_2S_6 layered crystal / [K. Z. Rushchanskii, Yu. M. Vysochanskii, V. B. Cajipe, X. Bourdon] // *Phys. Rev. B*, – 2006, – v. 73, – p.115115 - 115126.