

ДВНЗ "УЖГОРОДСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ"  
МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ

**ГОМОННАЙ ОЛЕКСАНДР ОЛЕКСАНДРОВИЧ**

УДК 535.375.5; 538.91; 538.958; 543.42; 544.147; 544.18

**ТРАНСФОРМАЦІЯ ЕЛЕКТРОННИХ І ФОНОННИХ СТАНІВ  
У КРИСТАЛАХ ТИПУ  $TInS_2$  В ОБЛАСТІ ФАЗОВИХ ПЕРЕХОДІВ  
І ПРИ ПРОСТОРОВОМУ ОБМЕЖЕННІ**

01.04.10 – фізика напівпровідників і діелектриків

**Реферат**

дисертації на здобуття наукового ступеня  
доктора фізико-математичних наук

Ужгород – 2025

Дисертацією є рукопис

Робота виконана на кафедрі оптики фізичного факультету ДВНЗ "Ужгородський національний університет"

**Офіційні опоненти:**

доктор фізико-математичних наук, професор,  
член-кореспондент НАН України

**Джаган Володимир Миколайович,**

в.о. заступника директора з наукової роботи

Інституту фізики напівпровідників

ім. В.Є. Лашкарьова НАН України

доктор фізико-математичних наук, професор

**Стадник Василь Йосифович,**

завідувач кафедри загальної фізики Львівського

національного університету імені Івана Франка

доктор фізико-математичних наук, професор

**Галян Володимир Володимирович,**

завідувач кафедри експериментальної фізики,

інформаційних та освітніх технологій Волинського

національного університету імені Лесі Українки

**Захист відбудеться**

13 лютого 2025 р. о 12 годині на засіданні  
спеціалізованої вченої ради Д 61.051.01 при  
ДВНЗ "Ужгородський національний університет"  
за адресою: вул. Волошина, 54, аудиторія 181,  
м. Ужгород, 88000

З дисертацією можна ознайомитись у науковій бібліотеці ДВНЗ "Ужгородський національний університет" за адресою: м. Ужгород, вул. Університетська, 14

Учений секретар спеціалізованої вченої ради  
доктор фізико-математичних наук, професор

Олександр ГРАБАР

## ВСТУП

**Обґрунтування вибору теми дослідження.** Кристали зі стійкою шаруватою структурою впродовж багатьох десятиліть привертають увагу дослідників як у теоретичній, так і експериментальних галузях сучасної фізики та матеріалознавства завдяки специфічній структурі, в якій реалізуються ван-дер-Ваальсові зв'язки. Активізація таких досліджень на початку нашого століття була також обумовлена відкриттям унікальних властивостей графену та вивченням у напівпровідниках квантових ефектів і їх ролі у перспективах створення пристроїв функціональної електроніки на базі наноматеріалів. Це також стосується і халькогенідних складних напівпровідників з різною природою хімічного зв'язку, в яких можна реалізувати просторове обмеження руху носіїв заряду. А якщо такі матеріали у певному інтервалі температур та/або тисків мають ще й сегнетоелектричні властивості, які можна змінювати шляхом легування відповідними хімічними елементами та можливістю створення необхідної кількості тонких шарів, то, безумовно, теоретичні й експериментальні дослідження особливостей фізичних явищ у таких об'єктах є актуальними з точки зору як фундаментальної, так і прикладної науки.

До таких матеріалів належать кристали потрійних халькогенідів талію з хімічною формулою  $TlBX_2$  (де  $B = In, Ga$ ;  $X = S, Se$ ), в яких має місце низка послідовних фазових переходів та реалізуються незвичайні фізичні процеси, зумовлені як особливостями структури, так і легуючими домішками [1, 2]. Серед потрійних халькогенідів талію виділяється система  $TlInS_2$ – $TlInSe_2$ , у якій в твердих розчинах  $TlIn(S_{1-x}Se_x)_2$  існує морфотропна границя [1, 2], і, за твердженнями деяких авторських груп [3–5], у певному інтервалі температур на  $T$ - $x$  діаграмі реалізується трикритична точка Ліфшиця (при заміщенні атомів сірки атомами селену при  $x = 5$  мол. %). Це твердження ґрунтується на результатах досліджень діелектричних характеристик обмеженої кількості складів кристалів  $TlIn(S_{1-x}Se_x)_2$ , однак, на нашу думку, отриманих даних недостатньо для формулювання такого висновку, а необхідні детальні дослідження оптичних, електрофізичних та інших властивостей кристалів твердих розчинів із переважним вмістом атомів сірки для з'ясування  $T$ - $x$  діаграми.

Важливо відразу зазначити, що якщо експериментальним дослідженням електрофізичних, сегнетоелектричних та оптичних властивостей кристалів цієї групи  $TlBX_2$  присвячено доволі значну кількість робіт, результати яких узагальнено, наприклад, у оглядах [1, 2 і наявні там посилання], то теоретичних розрахунків електронної і фононної зонної структури, наприклад, кристалів  $TlInS_2$ , проведено не було, а розрахунки електронних і фононних станів та пов'язаних із ними властивостей є сучасними і ефективними методами досліджень, які дозволяють створити надійне підґрунтя для розуміння фізичних процесів у шаруватих кристалах. Вони стають ще більш важливими для прогнозування змін фізичних характеристик у випадках, коли структура такого кристала може змінюватися за рахунок дефектів або при легуванні ізоструктурними атомами і при просторовому обмеженні у нанощарах. Також актуальним є проведення експериментальних досліджень для з'ясування можливостей отримання нанокристалів  $TlInS_2$  та  $TlInSe_2$  різними методами, в тому числі й вкраплених в аморфні матриці.

Такі дані, на нашу думку, визначають актуальність напрямку досліджень і можуть бути використані для вдосконалення технологій вирощування кристалів у макро- і мезоскопічному виді та дадуть можливість внесення певних змін у технологічні процеси для отримання таких об'єктів з необхідними параметрами, яких потребує сучасна мікро- і наноелектроніка, оптичне приладобудування та сенсорика.

**Мета і завдання дослідження.** Метою дослідження є з'ясування природи та особливостей фізичних процесів у шаруватих халькогенідних сегнетоелектриках типу  $TlInS_2$  при легуванні та просторових обмеженнях і можливостей формування композитів на їх основі.

Для досягнення мети розв'язувалися наступні основні *завдання*.

1. Апробувати теоретично-розрахунковий підхід для опису особливостей структури й фізичних властивостей халькогенідних кристалів групи  $TlInS_2$ .

2. З'ясувати роль станів катіонів та аніонних груп у формуванні оптичних властивостей кристалів типу  $TlVX_2$  шляхом аналізу розрахунків електронної зонної структури та експериментальних даних із оптичної спектроскопії та спектроеліпсометрії.

3. Провести першопринципні розрахунки коливних характеристик та експериментальне вивчення особливостей процесів раманівського розсіювання світла кристалами  $TlIn(S_{1-x}Se_x)_2$

4. Дослідити акустичну та пружну анізотропію кристалів  $TlInS(Se)_2$ , виходячи з першопринципних розрахунків пружних властивостей та експериментальних даних ультразвукових досліджень.

5. З'ясувати фазову  $T-x$  діаграму кристалів  $TlIn(S_{1-x}Se_x)_2$  на основі експериментальних досліджень оптичних (двопроменезаломлення, кут повороту оптичної індикатриси, поглинання, еліпсометрія, раманівське розсіювання) та пружних властивостей і дилатометричних даних в області фазових переходів та уточнити  $T-p$  діаграму кристалу  $TlInS_2$ .

6. Провести *ab initio* розрахунки електронних та оптичних властивостей наночарів кристала  $TlInS_2$  і встановити можливість утворення кристалітів  $TlInS(Se)_2$  у тонких аморфних плівках  $Tl-In-S(Se)$  внаслідок дії лазерного опромінення та/або термічного відпалу.

7. Встановити умови формування нанокристалів різної морфології  $TlInS_2$ ,  $SbSI$  та  $Sn_2P_2S_6$  у композитах на основі  $As_2S_3$  і  $TlInSe_2$  у склі  $As_2Se_3$ .

**Об'єкт дослідження.** Трансформація електронних та фононних станів у шаруватих кристалах  $TlInS_2$  при ізовалентному заміщенні й в області фазових переходів та умови формування сегнетоелектричних нанокристалів різної морфології в композитах.

**Предмет дослідження.** Зв'язок фізичних процесів з особливостями їх атомної будови, електронної та фононної підсистем при легуванні та в області фазових переходів і пониженні розмірності.

**Методи дослідження.** Основними експериментальними методами дослідження були спектроеліпсометрія, раманівська спектроскопія, спектроскопія оптичного поглинання, сканувальна електронна мікроскопія у поєднанні з енергодисперсійною рентгенофлуоресцентною спектроскопією,

рентгенодифрактометрія. Додатковими експериментальними методами були діелектричні, ультразвукові та дилатометричні дослідження.

Характеризацію переважної більшості об'єктів проведено за результатами комплексних досліджень, зокрема, рентгеноструктурних (дифрактометр ДРОН-3М, Інститут електронної фізики НАН України, м. Ужгород); сканувальної електронної мікроскопії (SEM) у поєднанні з енергодисперсійною рентгенофлуоресцентною спектроскопією (мікроскоп SEM JEOL 7000F, Інститут матеріалознавства Словацької академії наук, м. Кошице, Словаччина); раманівського розсіювання світла (спектрометр Dilor XY 800 з CCD-камерою, Кемніцький технічний університет, м. Кемніц, Німеччина та спектрометр ДФС-24, Інститут електронної фізики НАН України, м. Ужгород).

Першопринципні розрахунки енергетичної структури, електронної густини станів, дійсної та уявної частини діелектричної функції, коефіцієнтів поглинання, пружних модулів та коливних характеристик було проведено методами теорії функціоналу густини з використанням пакету Quantum-ESPRESSO.

**Наукова новизна отриманих результатів.** У результаті розв'язання фундаментальних і прикладних завдань у роботі вперше:

1. Апробовано новий підхід у теоретичному описі фізичних властивостей шаруватих кристалів  $\text{TlInS}_2$  і методом функціоналу густини з врахуванням поправок (Хаббарда та дисперсійної) проведено розрахунки електронної зонної структури та коливних характеристик кристала  $\text{TlInS}_2$  і шляхом аналізу отриманих даних та експериментальних результатів із оптичного поглинання, спектроеліпсометрії та раманівського розсіювання з'ясовано роль електронних і фононних станів катіонів та аніонних груп у формуванні оптичних властивостей та їх змін, обумовлених ізовалентним заміщенням атомів сірки атомами селену у твердих розчинах.

2. На підставі аналізу температурних залежностей діелектричних та оптичних (двопроменезаломлення, кут повороту оптичної індикатриси, поглинання, еліпсометрія, раманівське розсіювання) властивостей кристалів  $\text{TlIn}(\text{S}_{1-x}\text{Se}_x)_2$  в області фазових переходів і з врахуванням електрофізичних та дилатометричних даних встановлено їх фазову  $T$ - $x$  діаграму в інтервалі концентрацій  $0 \leq x \leq 0.25$  і з'ясовано, що точка Ліфшиця при  $x \approx 0.05$  не реалізується.

3. У результаті дослідження доменної структури у кристалі  $\text{TlInS}_2$  в області існування фаз високого тиску на  $p$ ,  $T$ -фазовій діаграмі виявлено, що при зростанні тиску вище за 550 МПа при переході у фази високого тиску в площині шарів кристала фіксуються сегнетоеластичні домени, які проявляються у вигляді тканиноподібної структури, при цьому доменна структура в сегнетоеластичній фазі при більших тисках є «замороженою», а у проміжній фазі спостерігаються динамічні ефекти.

4. Проведено розрахунки електронних властивостей наночарів  $\text{TlInS}_2$  на основі теорії функціоналу електронної густини в рамках узагальненого градієнтного наближення з використанням функції обмінно-кореляційного функціоналу Форде-Берка-Ернцгергофа в результаті яких отримано енергетичні зонні спектри, повні густини електронних станів та діелектричні функції і

показано, що зі збільшенням кількості наночарів у надкомірці існує тенденція до зменшення значень ширини забороненої зони та діелектричної проникності.

5. Методами мікроскопії показано можливість створення умов для реалізації процесів кристалізації аморфних тонких (10–200 нм) плівок  $\text{TlInS}_2$  та  $\text{TlInSe}_2$  в результаті дії лазерного випромінювання певної густини потужності, яка внаслідок теплового ефекту обумовлює утворення кристалітів, причому у плівках  $\text{TlInSe}_2$  кристаліти мають видовжену форму й орієнтовані у площині плівки та їх формування супроводжується утворенням у місці падіння лазерного променя кристалітів  $\text{TlSe}$  та  $\text{In}_2\text{Se}_3$ .

6. У результаті досліджень методом мікроскопії склоподібних матеріалів  $\text{Tl-In-As-Se}$  та  $\text{Tl-In-As-S}$  різного хімічного складу встановлено, що в них під дією лазерного випромінювання відбувається формування нанокристалів  $\text{TlInSe}_2$  і  $\text{TlInS}_2$  та виявлено, що цей процес є незворотним та характеризується залежним від довжини хвилі пороговим значенням густини потужності випромінювання, та обумовлений не чисто термічними ефектами, а переважно різким зменшенням в'язкості скла під дією світла та відповідним зростанням мобільності атомів у матеріалі, що проявляється у вигляді перенесення маси від місця падіння лазерного пучка, а також веде до формування енергетично більш вигідних кристалічних включень.

7. За результатами мікроскопії, сканувальної електронної мікроскопії та рентгеноструктурного аналізу з'ясовано можливість формування нанокристалів сегнетоелектриків різної морфології, зокрема, обумовлене фотопластичним ефектом утворення нанокристалів  $\text{SbSI}$  у плівках  $(1-x)\text{As}_2\text{S}_3x\text{SbSI}$  при дії лазерного випромінювання певної довжини хвилі та густини потужності, і кристалітів  $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$  внаслідок термообробки матеріалів  $(1-x)\text{As}_2\text{S}_3x\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$  різного хімічного складу.

**Практичне значення отриманих результатів.** Розроблені розрахункові підходи в теоретичному описі електронних і фононних станів кристалів  $\text{TlInS}_2$ ,  $\text{TlIn}(\text{S}_{0.75}\text{Se}_{0.25})_2$  та наночарів  $\text{TlInS}_2$  можуть бути застосовані при теоретичному моделюванні фізичних характеристик інших класів халькогенідних сполук при легуванні і просторовому обмеженні, у яких присутні ван-дер-ваальсівські зв'язки, і можуть бути використані для розробки нових ефективних методик синтезу та вирощування об'єктів з характеристиками, оптимальними для конкретних випадків практичного застосування.

Встановлена  $T-x$  діаграма кристалів  $\text{TlIn}(\text{S}_{1-x}\text{Se}_x)_2$  і уточнена  $p-T$  діаграма кристала  $\text{TlInS}_2$  можуть стимулювати розвиток теоретичних досліджень фазових переходів і полікритичних явищ у конденсованих системах.

Результати та висновки щодо умов формування сегнетоелектричних нанокристалів різної морфології  $\text{TlInS}_2$ ,  $\text{TlInSe}_2$ ,  $\text{SbSI}$  та  $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$  у результаті дії лазерного випромінювання різної довжини хвилі та густини потужності та/або внаслідок термообробки можуть бути використані для створення новітніх матеріалів для різноманітних областей практичного застосування.

**Особистий внесок здобувача.** Автором особисто обрано загальний науковий напрям досліджень, сформульовано мету та завдання роботи, здійснено вибір класів сполук, дослідження яких є необхідними для успішної реалізації мети та завдань роботи. Авторіві належать розробка загальної концепції роботи, формулювання наукових положень та основних висновків.

Дисертант приймав безпосередню участь у проведенні експериментальних досліджень, обговоренні результатів, підготовці та написанні тексту і висновків публікацій. Автором особисто проведено дослідження раманівської спектроскопії, спектроскопії та оптичного поглинання кристалів і плівок  $\text{TlIn}(\text{S}_{1-x}\text{Se}_x)_2$ . Розрахунки фізичних характеристик кристалів  $\text{TlIn}(\text{S}_{1-x}\text{Se}_x)_2$  методами теорії функціоналу густини здійснено разом з с.н.с. Т.Я. Бабукою та доц. К.Є. Глуховим (УжНУ). Рентгеноструктурні дані отримано разом із с.н.с. А.М. Соломоном (ІЕФ НАН України, Ужгород), системи  $\text{Tl-In-As-S}$ ,  $\text{Tl-In-As-Se}$ ,  $\text{As-Sb-S-I}$  та  $\text{As-Sn-P-S}$  досліджено разом з п.н.с. Ю.М. Ажнюком (ІЕФ НАН України, Ужгород), СЕМ – разом з доктором філософії І. Петришинцем (Інститут матеріалознавства Словацької академії наук, м. Кошице, Словаччина). Електрофізичні вимірювання проведено разом з доц. П.П. Гураничем і аспірантом П.П. Гураничем (УжНУ), дилатометричні та ультразвукові експерименти виконано спільно з н.с. А.С. Саєм, д.ф.м.н. Д.І. Адаменком та д.ф.м.н. І.Ю.Мартинюк-Лотоцькою (Інститут фізичної оптики ім. О. Влоха, Львів).

**Апробація матеріалів дисертації.** Матеріали дисертації доповідалися на наукових семінарах кафедри оптики та щорічних наукових конференціях фізичного факультету ДВНЗ "Ужгородський національний університет" і пройшли апробацію на міжнародних наукових конференціях та семінарах у 2010-2023 рр.: XIX International Freik Conference "Physics and Technology of Thin Films and Nanosystems" (09-14 October 2023, Ivano-Frankivsk, Ukraine); IX International Conference "Physics of Disordered Systems" (19-20 September 2023, Lviv, Ukraine); X International Seminar "Properties of Ferroelectric and Superionic Systems" (26-27 October 2021, Uzhhorod, Ukraine); IX International Conference "Nanotechnologies and Nanomaterials" (25-27 August 2021, Lviv, Ukraine); International Conference "Functional Materials and Nanotechnologies" (23-26 November 2020, Vilnius, Lithuania); International Conference "Clusters and Nanostructured Materials" (CNM'6) (5-9 October 2020, Uzhgorod-Vodograj, Ukraine); XXII International Seminar on Physics and Chemistry of Solids (ISPCS'20) (17-19 June 2020, Lviv, Ukraine); VIII International Seminar "Properties of Ferroelectric and Superionic Systems" (29-30 October 2019, Uzhhorod, Ukraine); XXIV Galyna Puchkovska International School-Seminar "Spectroscopy of Molecules and Crystals" (25-30 August 2019, Odessa, Ukraine); 48 th International School & Conference on the Physics of Semiconductors (8-14 June 2019, Szczyrk, Poland); International Scientific and Technical Conference "Laser Technologies. Lasers and their Application LTLA-2019" (11-13 June 2019, Truskavets, Ukraine); V Ukrainian-Polish-Lithuanian Meeting on Physics of Ferroelectrics (UPLMF-V) (18-20 September 2018, Uzhhorod, Ukraine); International Conference "Clusters and Nanostructured Materials" (CNM'5) (22-26 October 2018, Uzhgorod, Ukraine); VIII Українська наукова конференція з фізики напівпровідників (USCPS-8) (2-4 жовтня 2018, м. Ужгород), International Conference on Physics, Chemistry and Application of Nanostructures "Nanomeeting-2017" (30 May-2 June 2017, Minsk, Belarus); 11<sup>th</sup> International Conference on Physics of Advanced Materials (8-13 September 2016, Cluj-Napoca, Romania); International Conference on Semiconductor Nanostructures for Optoelectronics and Biosensing (22-

25 May 2016, Rzeszow, Poland); 18<sup>th</sup> International Conference on Solid Films and Surfaces (ICSFS-18) (28 August-2 September 2016, Chemnitz, Germany); VII Міжнародна науково-практична конференція "Сенсорна електроніка та мікросистемні технології" (30 травня-03 червня 2016, м. Одеса); IX International Conference Topical Problems of Semiconductor Physics (16-20 May 2016, Truskavets, Ukraine); VII Українська наукова конференція з фізики напівпровідників (26-30 вересня 2016, м. Дніпро); IV International Conference "Clusters and Nanostructured Materials" (12-15 October 2015, Uzhgorod, Ukraine); V Seminar of Ferroelectric and Superionic Systems (26-27 October 2015 Uzhgorod, Ukraine); 2nd International Research and Practice Conference "Nanotechnology and Nanomaterials" (27-30 August 2014, Lviv, Ukraine); VI Українська наукова конференція з фізики напівпровідників (30 вересня-4 жовтня 2013 р., м. Чернівці); III International conference "Clusters and Nanostructured Materials" (14-17 October 2012, Uzhgorod, Ukraine); International Conference "High Pressure-2012: Fundamental and Applied Aspects" (23-27 September 2012, Sudak, Ukraine); V Міжнародна науково-практична конференція "Сенсорна електроніка та мікросистемні технології". (4-8 червня 2012 р., м. Одеса); 12<sup>th</sup> European Meeting on Ferroelectricity (26 June-1 July 2011, Bordeaux, France); 49<sup>th</sup> European High Pressure Research Group Conference (29 August-3 September 2011, Budapest, Hungary); V Українська наукова конференція з фізики напівпровідників (9-15 жовтня 2011 р., м. Ужгород); 17th APS Topical Conference on Shock Compression of Condensed Matter (26 June-1 July 2011, Chicago, Illinois, USA); Mediterranean-East-Europe meeting "Multifunctional Materials". (12-14 May 2011, Uzhgorod, Ukraine); International Seminar: Properties of Ferroelectric and Superionic Systems (26-27 November 2010, Uzhhorod, Ukraine); Kick-off Conference on Pressure Effects on Materials (22-28 August 2010, Santa Barbara, California, USA); 48<sup>th</sup> EHPRG International Conference (25-29 July 2010, Uppsala, Sweden); IV Міжнародна науково-практична конференція "Сенсорна електроніка та мікросистемні технології" (28 червня-2 липня 2010 р., м. Одеса).

**Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами, грантами.**

Експериментальні та теоретичні дослідження, представлені в дисертаційній роботі, було проведено під час виконання держбюджетних науково-дослідних робіт на кафедрі оптики фізичного факультету ДВНЗ "Ужгородський національний університет" «Фазові діаграми стану та польові ефекти в низькорозмірних кристалах з різним типом дипольного впорядкування» (№ держ. реєстрації 0109U000871, термін виконання 2009-2012 рр.); «Полікритичні явища та структурні фазові перетворення у низькорозмірних кристалах при високих гідростатичних тисках» (№ держ. реєстрації 0112U001555, термін виконання 2012-2014 рр.); «Барична та температурна динаміка об'ємних та низькорозмірних систем з різним типом дипольного впорядкування» (№ держ. реєстрації 0115U001096, термін виконання 2015-2017 рр.); «Польові ефекти та полікритичні явища у складних низькорозмірних сполуках з різним типом дипольного впорядкування» (№ держ. реєстрації 0118U000175, термін виконання 2018-2020 рр.).

Дослідження, результати яких представлені в роботі, одержали додаткову підтримку у вигляді грантів від українських та закордонних установ, серед яких,

зокрема: грант Німецької служби академічних обмінів (DAAD) для проведення досліджень у рамках проєкту «Дослідження фазових переходів у монокристалах  $\text{TIn}(\text{S}_{1-x}\text{Se}_x)_2$  методом раманівського розсіювання світла» у Кемніцькому технічному університеті (Німеччина, 01.06-31.08. 2013 р.); проєкт колективу молодих вчених Інституту фізичної оптики імені О.Г. Влоха МОН України та ДВНЗ "Ужгородський національний університет" «Нові ефективні політипічні акустооптичні матеріали на основі халькогенідних кристалів групи  $\text{TInS}_2$ : оптимізація геометрії акустооптичної взаємодії» (№ держ. реєстрації 0117U006454, термін виконання 2017-2019 рр.) у рамках програми МОН України з підтримки молодих вчених; спільний українсько-польський науково-дослідний проєкт «Еволюція термоелектричних властивостей матеріалів на основі  $\text{TlBX}_2$  при просторових обмеженнях та легуванні» в рамках конкурсу Міністерства освіти і науки України та Національної агенції академічних обмінів Республіки Польща (NAWA) (№ держ. реєстрації 0121U114007, термін виконання 2020-2021 рр.).

**Публікації.** За результатами досліджень дисертаційної роботи опубліковано 73 наукових праць, в тому числі, 20 статей [1-20] у наукових журналах, індексованих SCOPUS, 7 статей у наукових фахових виданнях України [21-27], 2 статті в матеріалах конференцій [28, 29], 1 патент України [30] та 43 тези доповідей на міжнародних наукових семінарах і конференціях [31-73]. Серед журнальних публікацій 4 статті в реферованих журналах, віднесених до 1-го квартиля (Q1), 2 статті – 2-го квартиля (Q2), 13 статей – 3-го квартиля (Q3) і 1 стаття – 4-го квартиля (Q4) відповідно до класифікації SCImago.

**Структура та обсяг дисертації.** Дисертація складається із вступу, шести розділів, загальних висновків та списку використаних джерел із 260 бібліографічних посилань та додатку. Дисертація містить 168 рисунків і 20 таблиць. Загальний обсяг дисертації становить 335 сторінок.

## ОСНОВНИЙ ЗМІСТ

У **вступі** обґрунтовано актуальність теми дисертації, визначено мету роботи та завдання, які поставлені для її досягнення, встановлено об'єкт та предмет досліджень, сформульовано наукову новизну і практичну цінність одержаних результатів, особистий внесок здобувача, а також подано інформацію щодо апробації результатів проведених досліджень та вказано кількість публікацій автора за темою дисертації.

У **першому розділі** "Фізичні властивості квазідвовимірних кристалів  $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{III}}\text{C}^{\text{VI}}$  ( $\text{A} = \text{Tl}, \text{B} = \text{In}, \text{Ga}, \text{C} = \text{S}, \text{Se}$ ), методики експериментальних досліджень і розрахунків та характеристика кристалів  $\text{TIn}(\text{S}_{1-x}\text{Se}_x)_2$  ( $0 \leq x \leq 0.25$ )" подано загальну характеристику властивостей кристалів типу  $\text{TInS}_2$  та актуальність поставлених наукових завдань, описано методики розрахунків електронної структури й оптичних спектрів, коливних та пружних характеристик об'єктів та експериментальних досліджень, процедуру вирощування монокристалів та їх результати рентгеноструктурних й електронно-мікроскопічних досліджень.

Так, зокрема, в результаті аналізу відомих з літературних джерел фізичних властивостей кристалів  $\text{TIn}(\text{S}_{1-x}\text{Se}_x)_2$  встановлено, що актуальними є комплексні дослідження, які спрямовані на з'ясування фазової  $T$ - $x$  діаграми в області

концентрацій  $0 \leq x \leq 0.25$ , оскільки, недостатньо експериментальних даних для формулювання висновку про існування полікритичної точки типу Ліфшиця при  $x \approx 0.05$ , який зроблений кількома групами авторів на основі діелектричних вимірювань.

Вказано, що важливими й актуальними є теоретичні дослідження властивостей кристала  $\text{TlInS}_2$  з використанням теорії функціоналу густини для прогнозування змін характеристик об'єкту при легуванні та просторовому обмеженні. З'ясовано, що такі дослідження на початок виконання дисертаційної роботи були практично відсутні.

У результаті аналізу експериментальних даних з можливості отримання наноструктур різної морфології та/або композитів з вкрапленими потрійними халько- та халькогалогенідними нанокристаллами  $\text{TlInS}(\text{Se})_2$ ,  $\text{SbSI}$  та  $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$  зроблено висновок, що у літературі відсутні дані щодо можливостей їх формування внаслідок дії лазерного випромінювання.

У цьому розділі подано короткий опис експериментального обладнання та методик, що використовувалися для вивчення фізичних властивостей досліджуваних об'єктів.

Описано актуальні наближення основних методів розрахунків оптичних і коливних характеристик шаруватих кристалів типу  $\text{TlInS}_2$  та подано інформацію про використані в дисертаційній роботі комп'ютерні системи для моделювання.

Детально описано технологію вирощування монокристалів  $\text{TlIn}(\text{S}_{1-x}\text{Se}_x)_2$  в інтервалі концентрацій  $0 \leq x \leq 0.25$  та результати їх характеризації рентгеноструктурними й електронно-мікроскопічними методами та даними енергодисперсійної рентгенофлуоресцентної спектроскопії. Встановлено, що кількісна оцінка вмісту відповідних елементів у кристалах практично корелює з їх вмістом у вихідній шихті для всіх твердих розчинів  $\text{TlIn}(\text{S}_{1-x}\text{Se}_x)_2$ . З отриманих рентгеноструктурних даних зроблено висновок, що вирощені монокристали твердих розчинів  $\text{TlIn}(\text{S}_{1-x}\text{Se}_x)_2$  зі значним вмістом сірки належать до тієї ж структурної групи, що і монокристал  $\text{TlInS}_2$  при незначній композиційній зміні параметра ґратки, і є однопакетними та належать до просторової групи  $C_{2h}^6$ .

У другому розділі "Теоретичне моделювання й експериментальні дослідження електронних та оптичних властивостей кристалів  $\text{TlIn}(\text{S}_{1-x}\text{Se}_x)_2$ " описано результати теоретичного моделювання електронних зонних спектрів та оптичних характеристик кристалів  $\text{TlInS}_2$  і  $\text{TlIn}(\text{S}_{0.75}\text{Se}_{0.25})_2$  та результати спектроеліпсометричних та оптичних досліджень твердих розчинів  $\text{TlIn}(\text{S}_{1-x}\text{Se}_x)_2$ .

Таким чином, вперше у рамках першопринципного підходу в різних наближеннях (DFT/PBE-D, DFT/LDA-D+U) проведено дослідження енергетичних зонних спектрів, повних та парціальних густин електронних станів кристалів  $\text{TlInS}_2$  і  $\text{TlIn}(\text{S}_{0.75}\text{Se}_{0.25})_2$ . Моделювання проведено для структур, геометрію яких було повністю оптимізовано, тобто параметри ґратки та положення атомів були релаксовані при збереженій симетрії.

У результаті розрахунків зонної структури кристала  $\text{TlInS}_2$  встановлено, що вершина валентної зони утворена  $p$ -станами сірки, тоді як дно зони провідності формується головним чином  $p$ -станами всіх атомів кристала  $\text{TlInS}_2$  з

домішкою  $s$ -станів In. Діапазон валентної зони ( $0 \div -16$ ) eV можна розділити на чотири піддіапазони. Найглибший енергетичний піддіапазон ( $-16 \div -14$ ) eV

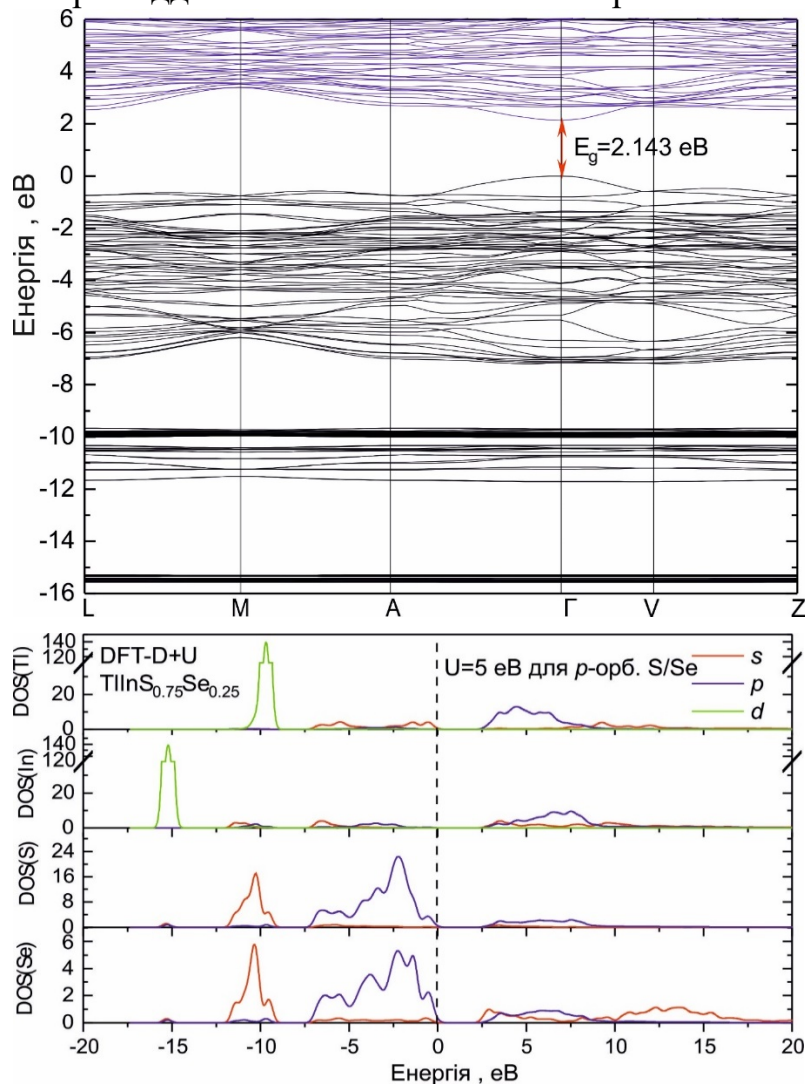


Рис.1. Електронний зонний спектр (зверху) і парціальні густини станів кристала  $\text{TlIn}(\text{S}_{0.75}\text{Se}_{0.25})_2$  отриманий методом  $\text{DFT}(\text{D})+U$

шини валентної зони і дна зони провідності також  $p$ -орбіталей атомів селену. З проведеного аналізу розрахованих зарядів Маллікена слідує, що внесення домішки селену не впливає на перерозподіл заряду для  $d$ -орбіталей талію й індію та  $p$ -орбіталей атомів розглядуваних структур, а відбувається збільшення концентрації заряду на  $s$  орбіталах індію та талію.

У наближеннях  $\text{DFT}/\text{PBE}-\text{D}+U$  проведено дослідження дійсної та уявної частин діелектричної функції, спектральних поляризаційних залежностей коефіцієнтів поглинання, показників відбивання та коефіцієнтів екстинкції кристалів  $\text{TlInS}_2$  і  $\text{TlIn}(\text{S}_{0.75}\text{Se}_{0.25})_2$ , для яких виявлено незначну анізотропію (рис. 2). Встановлено, що визначені енергії критичних точок можуть бути пов'язані з міжзонними переходами з  $2p$  станів сірки у верхній частині валентної зони до  $5p$  станів талію в нижній частині зони провідності.

Враховуючи те, що спектроскопічні еліпсометричні вимірювання дають інформацію про еліпсометричні кути  $\psi$  та  $\Delta$  як функції енергії фотонів, а побудова фізичної моделі для коефіцієнтів  $r_p$  і  $r_s$  дозволяє визначити декілька

сформований з  $d$ -станів індію. Піддіапазон ( $-12 \div -7.5$ ) eV формується з  $s$ -станів сірки та  $d$ -станів талію, а стани  $\text{Tl}-5d$  також можуть відповідати низькому енергетичному піку близько  $-10$  eV. Піддіапазон ( $-7 \div -5$ ) eV походить від  $p$ -станів атомів S і  $s$ -станів атомів In і Tl. Піддіапазон ( $-5 \div 0$ ) eV пов'язаний із сильним внеском  $p$ -станів атомів сірки, гібридизованих з  $p$ -станами атомів індію та талію.

У результаті розрахунків зонної структури кристала  $\text{TlIn}(\text{S}_{0.75}\text{Se}_{0.25})_2$  (рис. 1) з'ясовано, що ізовалентне заміщення атомів сірки атомами селену у кристалі  $\text{TlInS}_2$  суттєво не змінює його енергетичний зонний спектр, а обумовлює участь у формуванні вер-

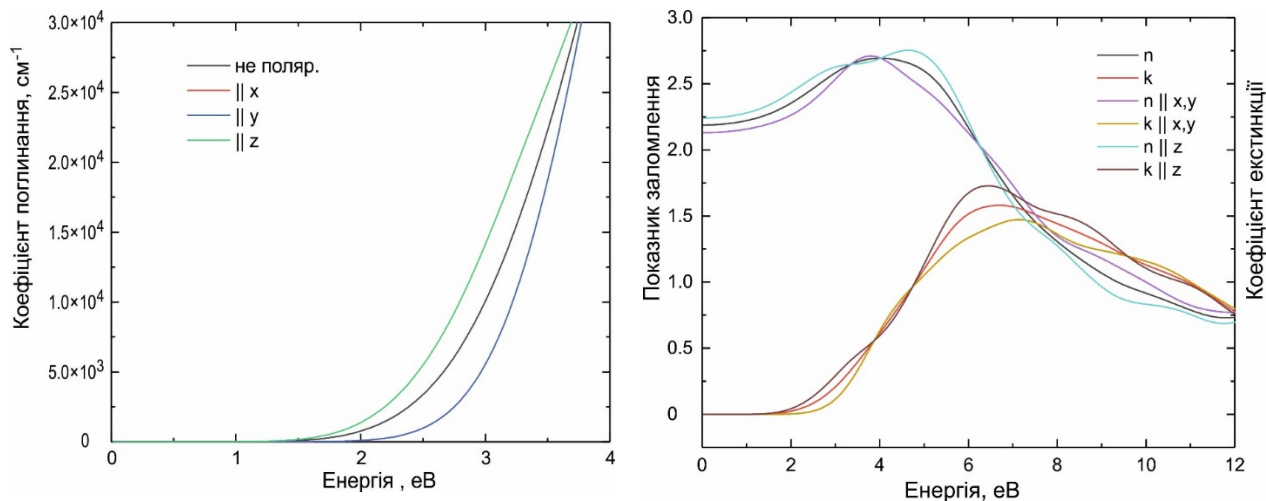


Рис. 2. Теоретично розраховані спектральні залежності коефіцієнта поглинання (ліворуч) і показників заломлення та коефіцієнтів екстинкції (праворуч) для кристала  $\text{TlIn}(\text{S}_{0.75}\text{Se}_{0.25})_2$

параметрів шляхом аналізу експериментальних спектрів нами визначено діелектричні константи за співвідношенням [6, 7]:

$$\varepsilon = \varepsilon_1 + i\varepsilon_2 = \sin^2(\varphi) \left[ 1 + \left( \frac{1-\rho}{1+\rho} \right)^2 \tan^2(\varphi) \right]$$

де  $\varepsilon_1$  та  $\varepsilon_2$  – дійсна й уявна частина діелектричної проникності відповідно,  $\varphi$  – кут падіння.

Отримано з еліпсометричних досліджень спектральні залежності діелектричної функції монокристалів  $\text{TlIn}(\text{S}_{1-x}\text{Se}_x)_2$  при 293 К.

Енергетичне положення критичних точок (міжзонних переходів) визначено із залежності другої похідної від діелектричної функції по енергії за співвідношенням [6, 7]:

$$\frac{d^2\varepsilon}{dE^2} = m(m-1)A \exp(i\varphi) (E - E_g + i\Gamma)^{m-2} \quad (m \neq 0)$$

де  $E$  – енергія,  $A$  – амплітуда,  $E_g$  – енергія критичної точки,  $\Gamma$  – параметр уширення,  $\varphi$  – фаза, а  $m$  пов'язана з розмірністю хвильових векторів, які беруть участь у оптичних переходах.

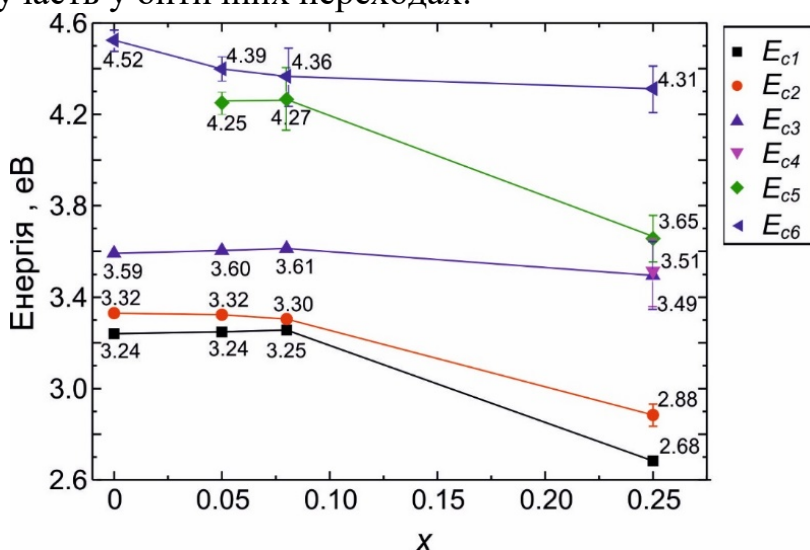


Рис. 3. Концентраційна залежність енергій критичних точок кристалів  $\text{TlIn}(\text{S}_{1-x}\text{Se}_x)_2$  при 293 К.

У результаті спектро-еліпсометричних досліджень кристалів  $\text{TlIn}(\text{S}_{1-x}\text{Se}_x)_2$  ( $0 \leq x \leq 0.25$ ) проведено аналіз концентраційних залежностей спектральних залежностей дійсної та уявної частин діелектричної функції, показника заломлення та коефіцієнта екстинкції. Зі спектральних залежностей другої по

хідної діелектричної проникності визначено енергії критичних точок, амплітуди, параметри уширення та фазові кути і проаналізовано їх концентраційна залежність (рис. 3).

У цьому розділі представлено результати експериментальних досліджень ефекта Фарадея у твердих розчинах  $TlIn(S_{1-x}Se_x)_2$  для  $0 < x \leq 0.25$ . На довжині світлової хвилі 632.8 нм та за нормальних умов визначено постійну Верде й ефективний коефіцієнт Фарадея та встановлено, що значення коефіцієнтів зростають зі збільшенням концентрації Se в інтервалі  $0 < x \leq 0.25$ . Концентраційна залежність обумовлена дисперсією коефіцієнтів ефекту Фарадея та зміщенням краю поглинання в довгохвильову область зі збільшенням кількості атомів селену в монокристалах.

У третьому розділі "Першопринципні розрахунки й експериментальні дослідження коливних і пружних характеристик кристалів  $TlIn(S_{1-x}Se_x)_2$  та  $Tl_3PSe_4$ " представлено результати квантово-хімічні розрахунки динаміки ґратки кристалів  $TlInS_2$  та  $TlIn(S_{0.75}Se_{0.25})_2$  й експериментальні результати раманівської спектроскопії для твердих розчинів  $TlIn(S_{1-x}Se_x)_2$ .

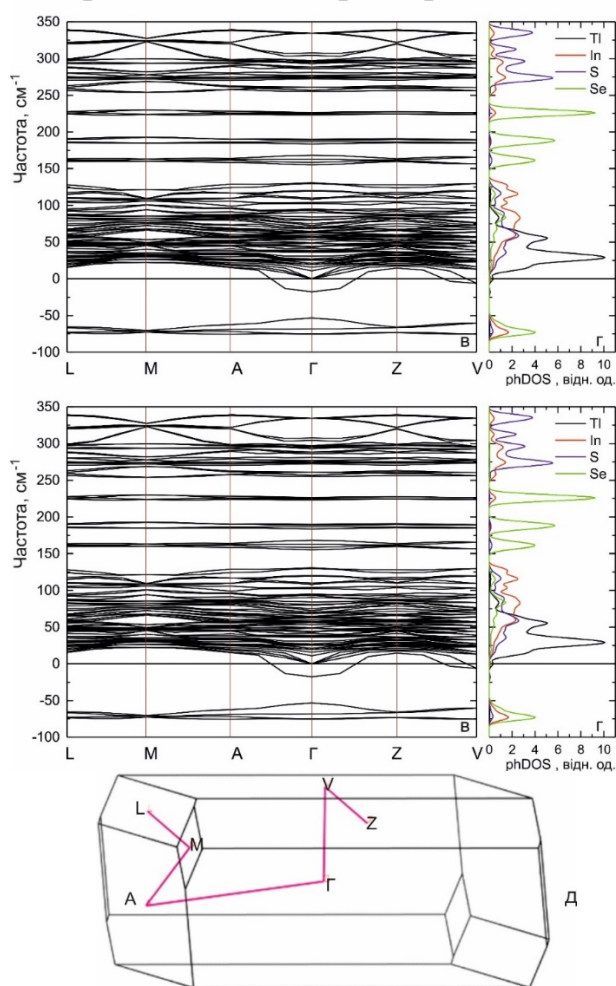


Рис. 4. Дисперсійні криві фононів (а, в) та парціальні густини фононних станів (б, г), розраховані методом GGA/PBE-D для кристалів  $TlInS_2$  (а, б) та  $TlIn(S_{0.75}Se_{0.25})_2$  (в, г) у напрямку високосиметричних точок ЗБ (д).

Першопринципні розрахунки коливних характеристик досліджуваних матеріалів вперше проведено за допомогою комбінації теорії функціоналу густини (DFT) та забезпеченої корекцією дисперсії (D). Отримано дисперсійні криві фононів та парціальні густини фононних станів кристалів  $TlInS_2$  та  $TlIn(S_{0.75}Se_{0.25})_2$  (рис. 4).

З'ясовано, що згідно з аналізом відповідного внеску атомів у коливні моди кристала  $TlInS_2$ , фононний спектр можна розділити на три області: область найменшої енергії нижче  $100 \text{ cm}^{-1}$ , середню область  $100\text{-}170 \text{ cm}^{-1}$  та високоенергетичні збудження вище  $250 \text{ cm}^{-1}$ . Низькочастотний діапазон в основному складається з коливань атомів Tl. Середня область характеризується коливаннями атомів In. У високочастотній області коливання відповідають внутрішнім коливанням тетраедрів  $In_4S_{10}$ .

Отримано власні вектори для деяких значень фононних частот та визначено їх симетрію. Виявлено, що у впорядкованому твердому роз

чині  $\text{TlIn}(\text{S}_{0.75}\text{Se}_{0.25})_2$  спостерігається область динамічної нестабільності, яка сформована коливаннями атомів In та Se і обумовлена тим, що у зв'язку зі внесенням у структуру атомів селену порушується енергетична цілісність тетрадральної структури груп  $\text{InS}_4$ , яка призводить до полямності ефективного потенціалу, в якому відбувається рух іонів. Мала глибина локальних мінімумів цього потенціалу, а також резонансні явища є причиною динамічної нестабільності коливних станів у вказаному частотному інтервалі.

Розраховано частоти активних у процесах раманівського розсіювання мод та проведено їх порівняння з експериментальними даними. На основі проведених розрахунків отримано спектри раманівського розсіювання кристалів  $\text{TlInS}_2$  та  $\text{TlIn}(\text{S}_{0.75}\text{Se}_{0.25})_2$ . З проведених розрахунків слідує, що при збільшенні концентрації домішки селену в кристалі  $\text{TlInS}_2$  має відбуватися зменшення значень частот фононів, що загалом узгоджується з отриманими результатами раманівської спектроскопії.

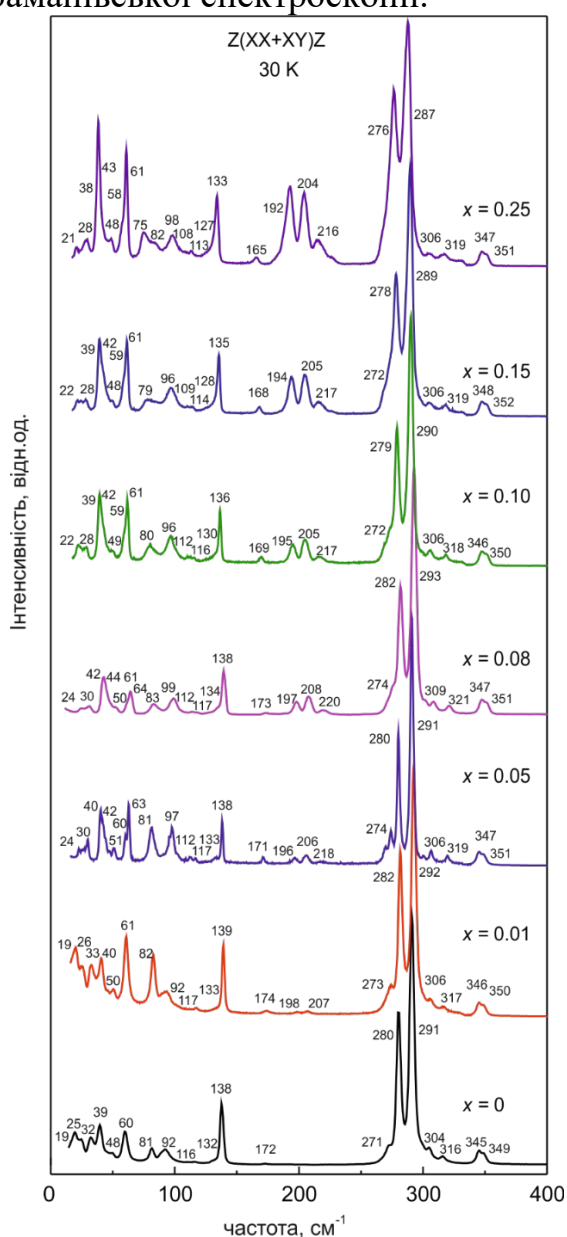


Рис. 5. Спектри раманівського розсіювання світла кристалів  $\text{TlIn}(\text{S}_{1-x}\text{Se}_x)_2$  в конфігурації  $Z(\text{XX}+\text{XY})\bar{Z}$  при температурі  $T=30\text{ K}$ .

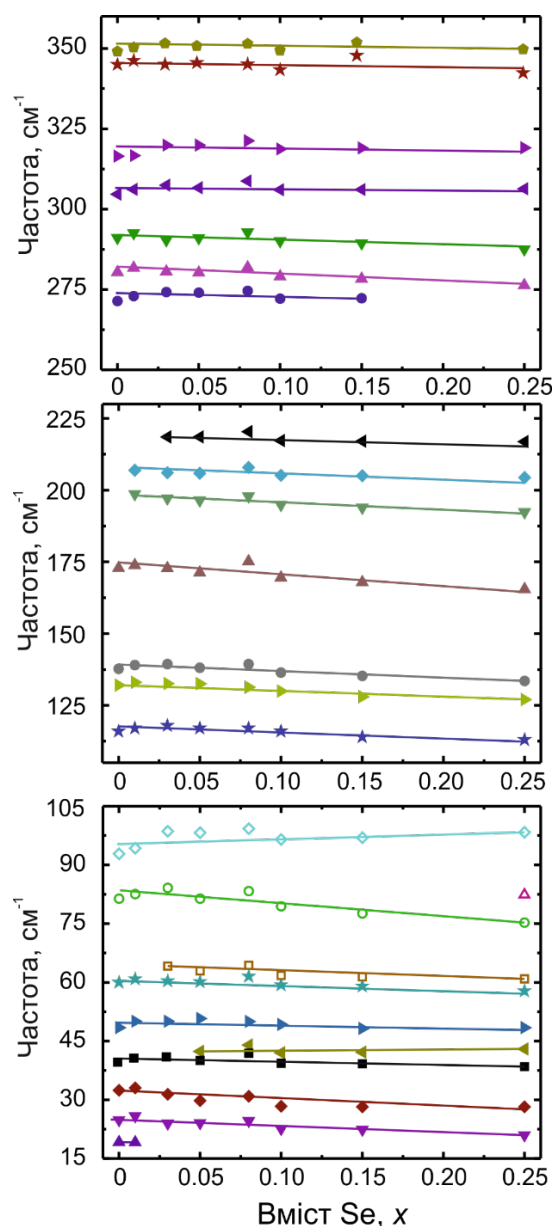


Рис. 6. Залежності частот раманівських ліній кристалів  $\text{TlIn}(\text{S}_{1-x}\text{Se}_x)_2$  при температурі  $T=30\text{ K}$  від вмісту Se.

Наведено результати дослідження раманівського розсіювання у монокристалах  $\text{TlIn}(\text{S}_{1-x}\text{Se}_x)_2$  у композиційному діапазоні  $0 \leq x \leq 0.25$  при температурах 293 К та 30 К (рис. 5). Експериментальні спектри отримано з використанням спектрометра Dilor XY 800 з CCD камерою у макро- і мікроскопічній конфігурації, а для збудження використовувалися  $\text{Kr}^+$ -лазер (647.1 нм) та  $\text{Ar}^+$ -лазер (488.0 нм, 514.5 нм). При найменшому досягнутому прояві фонон-фононної взаємодії (30 К), вперше проаналізовано композиційну поведінку частот (рис. 6), півширин та інтегральних інтенсивностей фононних мод в інтервалі  $0 < x \leq 0.25$ . З'ясовано, що в низькочастотній області спектрів спостерігається переважно одномодовий тип поведінки, водночас зі збільшенням вмісту атомів селену як у низькочастотній області (42, 64 та 82  $\text{cm}^{-1}$ ), так і у високочастотній області (190–220  $\text{cm}^{-1}$ ) з'являються нові смуги, очевидно, пов'язані з коливаннями змішаних комплексів  $\text{In}_4\text{S}(\text{Se})_{10}$ , які можуть мати різну кількість ізовалентних атомів S та Se, утворюючи структури  $\text{In}_4\text{S}_{10-y}\text{Se}_y$ , де  $y$  – цілі числа від 1 до 9.

Таблиця 1. Розраховані константи пружності ( $C_{ij}$ ) для кристалів  $\text{TlInS}_2$  та  $\text{TlInS}_{0.75}\text{Se}_{0.25}$ .

	$\text{TlInS}_2$	$\text{TlInS}_{0.75}\text{Se}_{0.25}$
$C_{11}$	$50.607 \pm 0.483$	$45.237 \pm 2.606$
$C_{22}$	$48.192 \pm 0.578$	$42.939 \pm 1.135$
$C_{33}$	$60.001 \pm 1.736$	$54.295 \pm 2.025$
$C_{44}$	$11.710 \pm 0.213$	$3.124 \pm 2.064$
$C_{55}$	$13.834 \pm 0.469$	$-20.092 \pm 9.834$
$C_{66}$	$24.582 \pm 0.320$	$24.151 \pm 0.142$
$C_{12}$	$31.754 \pm 0.445$	$32.693 \pm 0.630$
$C_{13}$	$24.799 \pm 0.681$	$31.934 \pm 1.076$
$C_{15}$	$3.62140 \pm 0.690$	$-10.180 \pm 2.193$
$C_{23}$	$25.298 \pm 0.538$	$20.870 \pm 0.962$
$C_{25}$	$-0.504 \pm 0.560$	$4.607 \pm 1.050$
$C_{35}$	$3.913 \pm 0.963$	$17.421 \pm 3.668$
$C_{46}$	$-1.985 \pm 0.302$	$0.933 \pm 1.533$

коефіцієнти тензорів пружної жорсткості та пружної податливості і побудовано поперечні перерізи поверхонь швидкостей акустичних хвиль по основних кристалографічних площинах. Виявлено, що швидкості поперечних власних хвиль вздовж осей [100], [010] та [001] є однаковими, а для окремих напрямків поширення акустичних хвиль спостерігається досить високе значення кута відхилення потоку енергії акустичної хвилі від хвильової нормалі.

Досліджено анізотропію швидкості звуку у кристалі  $\text{Tl}_3\text{PSe}_4$  і розраховано повні матриці пружної жорсткості та податливості. Отримані порівняно низькі значення швидкостей поширення поперечних і повздовжніх акустичних хвиль

Використовуючи наближення умовно-деформованого стану та відповідність критеріям Борна, методом DFT-D + U розраховано значення тринадцяти незалежних пружних констант  $C_{ij}$  для кристалів  $\text{TlInS}_2$  і  $\text{TlInS}_{0.75}\text{Se}_{0.25}$  (табл. 1) і за співвідношенням Крістофеля отримано значення поширення швидкостей звуку в площинах (001), (010) та (100), які порівняно з відомими експериментальними даними для кристала  $\text{TlInS}_2$ . Розраховано значення об'ємного модуля  $B$ , модуля Юнга  $E$ , модуля зсуву  $G$ , коефіцієнта Пуассона  $\sigma$  та співвідношення П'ю ( $B/G$ ) кристалів  $\text{TlInS}_2$  і  $\text{TlInS}_{0.75}\text{Se}_{0.25}$ .

З отриманих експериментальних значень швидкостей поширення акустичних хвиль у кристалі  $\text{TlInS}_2$  визначено всі ненульові

свідчать про можливість ефективного застосування кристала  $\text{Tl}_3\text{PSe}_4$  у робочих елементах різних акустоптичних пристроїв.

**Четвертий розділ "Експериментальні дослідження фізичних властивостей кристалів  $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{III}}\text{C}^{\text{VI}}$  ( $\text{A} = \text{Tl}, \text{B} = \text{In}, \text{Ga}, \text{C} = \text{S}, \text{Se}$ ) в області фазових переходів"** присвячено результатам досліджень спектроеліпсометрії, раманівського розсіювання світла, електрофізичних, дилатометричних й оптичних характеристик кристалів  $\text{TlIn}(\text{S}_{1-x}\text{Se}_x)_2$

У результаті досліджень у температурному діапазоні 30 – 300 К спектрів раманівського розсіювання світла монокристалів  $\text{TlInS}_2$ ,  $\text{TlIn}(\text{S}_{0.99}\text{Se}_{0.01})_2$ ,  $\text{TlIn}(\text{S}_{0.97}\text{Se}_{0.03})_2$ ,  $\text{TlIn}(\text{S}_{0.95}\text{Se}_{0.05})_2$ ,  $\text{TlIn}(\text{S}_{0.92}\text{Se}_{0.08})_2$ ,  $\text{TlIn}(\text{S}_{0.90}\text{Se}_{0.10})_2$ ,  $\text{TlIn}(\text{S}_{0.85}\text{Se}_{0.15})_2$ ,  $\text{TlIn}(\text{S}_{0.75}\text{Se}_{0.25})_2$  на основі аналізу температурних залежностей характеристик фононних смуг виявлено, крім типових змін (незначне зниження частоти, збільшення напівширини та інтегральної інтенсивності зі зростанням температури, які пов'язані з ангармонічністю коливань ґратки та зміною об'єму кристала), також зміни, зумовлені фазовими переходами, що фіксуються в різних діапазонах частот і включають помітне зниження частоти, значне збільшення напівширини та перерозподіл інтенсивності декількох смуг, а також помітну зміну загального вигляду спектру з температурою, що обумовлено зміною числа активних мод оптичних фононів.

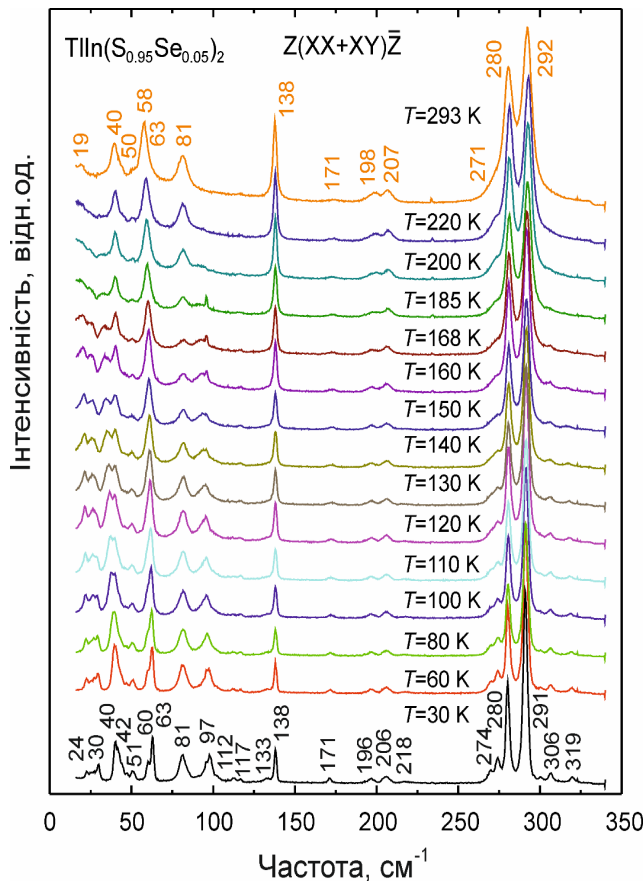


Рис. 7. Спектри раманівського розсіювання світла монокристала  $\text{TlIn}(\text{S}_{0.95}\text{Se}_{0.05})_2$  в конфігурації  $Z(\text{XX}+\text{XY})\bar{Z}$  при різних температурах.

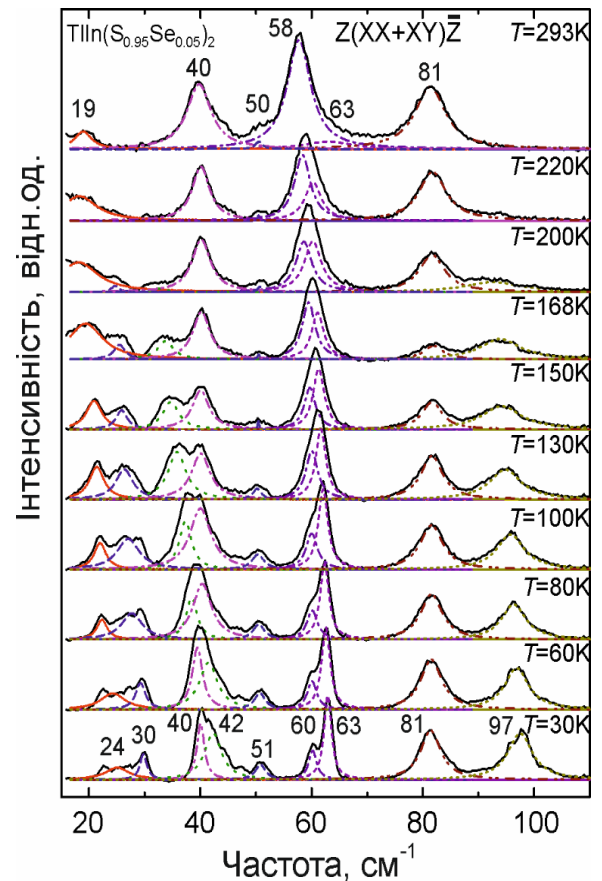


Рис. 8. Розклади на контури методом Лоренца спектрів РРС монокристала  $\text{TlIn}(\text{S}_{0.95}\text{Se}_{0.05})_2$  в діапазоні частот 16-110  $\text{cm}^{-1}$  при різних температурах.

Для ілюстрації на рис. 7 та рис. 8. наведено спектри раманівського розсіювання світла монокристала  $\text{TlIn}(\text{S}_{0.95}\text{Se}_{0.05})_2$  в конфігурації  $Z(\text{XX}+\text{XY})\bar{Z}$  при

різних температурах в діапазоні 30–293 К та розклади ділянки спектрів в діапазоні частот 16-110  $\text{см}^{-1}$  на контури методом Лоренца. Показано, що при зміні температури у  $\text{TlIn}(\text{S}_{0.95}\text{Se}_{0.05})_2$  спостерігається складне перетворення низькочастотного спектрального діапазону 16-50  $\text{см}^{-1}$ . Дві смуги 24  $\text{см}^{-1}$  та 42  $\text{см}^{-1}$  (при  $T = 30$  К) мають найбільш виражену температурну залежність у діапазоні температур  $30 \text{ К} \leq T \leq 200 \text{ К}$  порівняно з іншими низькочастотними смугами. При температурі вище 168 К кількість мод у спектрах зменшується, що пов'язано з існуванням структурних фазових переходів: смуги на 30  $\text{см}^{-1}$ , 42  $\text{см}^{-1}$  і 97  $\text{см}^{-1}$  зникають при  $T > 200$  К, тоді як смуги на 132  $\text{см}^{-1}$ , 218  $\text{см}^{-1}$ , 306  $\text{см}^{-1}$  і 319  $\text{см}^{-1}$  не спостерігаються вище 160 К, що, однак, може бути пов'язано також з їх низькою інтенсивністю.

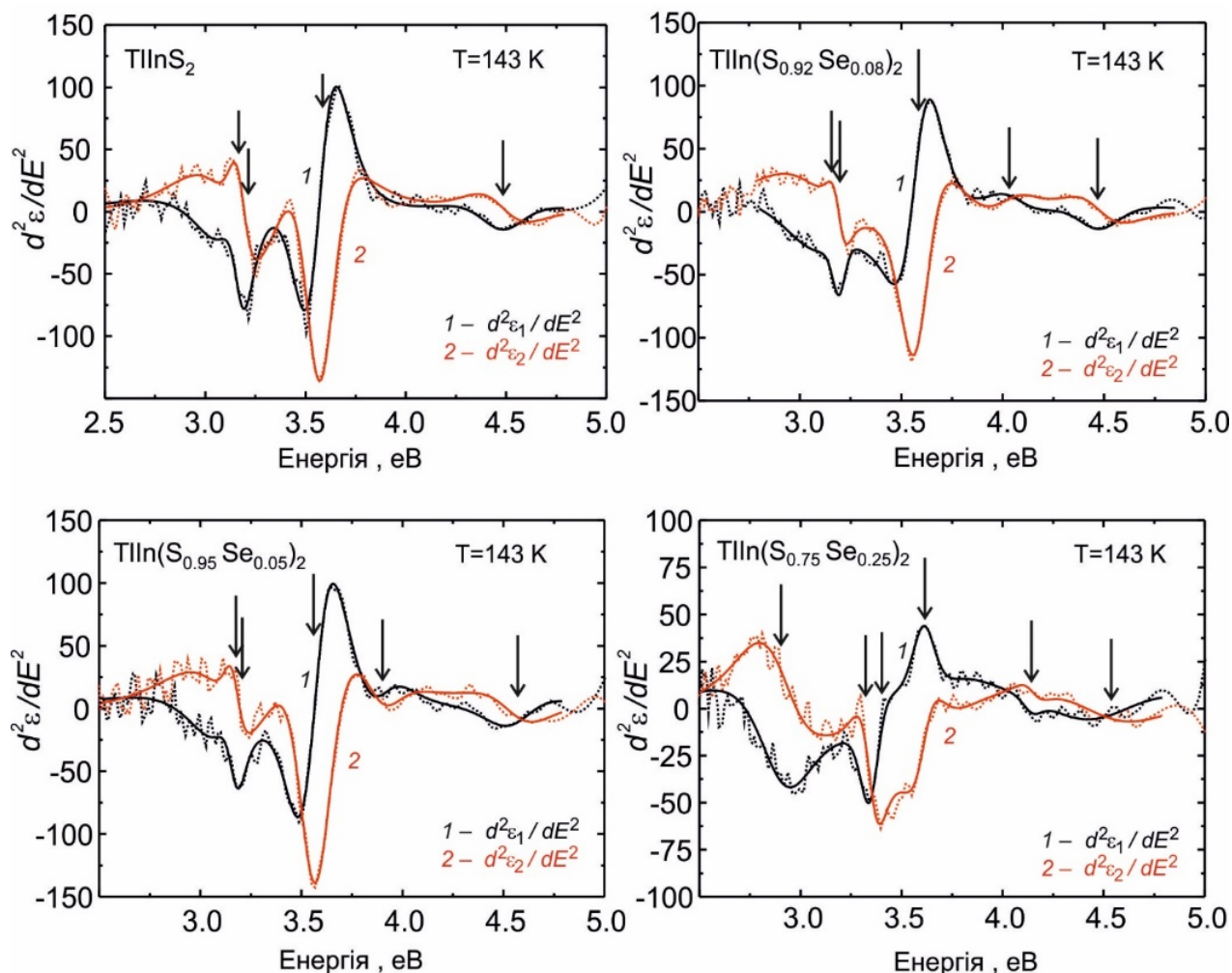


Рис. 9. Спектри другої похідної діелектричної функції по енергії при  $T=143$  К. Чорні та червоні точки представляють розраховані значення дійсної та уявної частини діелектричної функції відповідно. Суцільні лінії – експериментальні дані

Представлено результати низькотемпературних (140–293 К) спектроскопічних досліджень, температурну поведінку діелектричних функцій та аналіз спектральної залежності другої похідної діелектричної проникності (рис. 9) та амплітуди ( $A_i$ ), енергії критичних точок ( $E_{icp}$ ), параметру уширення ( $\Gamma_i$ ) і фазового кута ( $\varphi_i$ ) при різних температурах, в тому числі в області фазових переходів кристалів  $\text{TlInS}_{2x}\text{Se}_{2(1-x)}$  ( $x=0, 0.05, 0.08, 0.25$ ). Встановлено, що в області фазових переходів кристалів  $\text{TlIn}(\text{S}_{1-x}\text{Se}_x)_2$  відбуваються зміни на

температурних залежностях енергій критичних точок  $E_{icp}$  та інших розрахованих параметрів:  $A_i$ ,  $\Gamma_i$  та  $\varphi_i$ .

Досліджено температурні залежності діелектричних, дилатометричних й оптичних (двозаломлення, кут повороту оптичної індикатриси) властивостей кристалів  $TlIn(S_{1-x}Se_x)_2$  в області фазових переходів та з врахуванням даних по спектроеліпсометрії і раманівського розсіювання світла встановлено їх фазову  $T-x$  діаграму в діапазоні концентрацій  $0 \leq x \leq 0.25$ .

Вказано, що на різних етапах виконання дисертаційної роботи діелектричними методами досліджувалися як монокристали, так і полікристали  $TlIn(S_{1-x}Se_x)_2$  з  $0 \leq x \leq 0.15$ , для яких було проведено рентгеноструктурний аналіз (ДРОН-3 М), вимірювання СЕМ у поєднанні з енергодисперсійною рентгенофлуоресцентною спектроскопією (мікроскоп SEM JEOL 7000F) та спектрів раманівського розсіювання світла (подвійний монохроматор ДФС-24). На температурних залежностях діелектричної проникності полікристалів, як і для монокристалів твердих розчинів, зафіксовано розмиті аномалії, обумовлені послідовними структурними фазовими переходами.

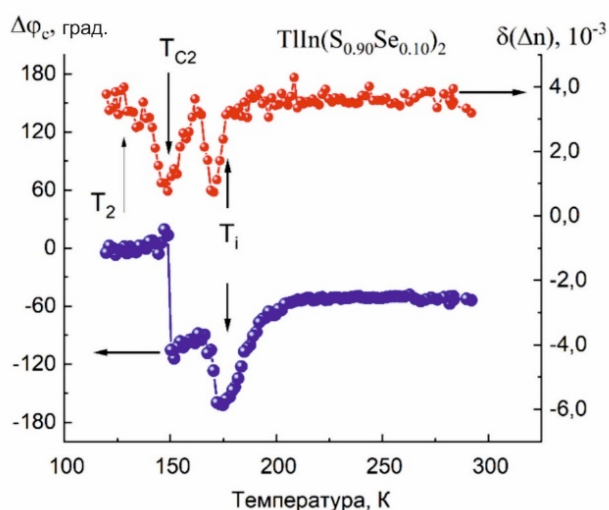


Рис. 10. Температурні залежності кута повороту оптичної індикатриси  $\Delta\varphi_c$  та оптичного подвійного променезаломлення  $\delta\Delta n$  монокристала  $TlIn(S_{0.90}Se_{0.10})_2$

мовлені послідовними структурними фазовими переходами в об'єктах, що, наприклад, ілюструє рис. 10.

У результаті досліджень температурних залежностей діелектричних, дилатометричних і оптичних (двопроменезаломлення, кут повороту оптичної індикатриси, поглинання) властивостей кристалів  $TlIn(S_{1-x}Se_x)_2$  в області фазових переходів і з урахуванням даних спектроеліпсометрії та раманівського розсіювання світла встановлено їх фазову  $T-x$  діаграму в інтервалі концентрацій  $0 \leq x \leq 0.25$  (рис. 11, ліворуч) і з'ясовано, що точка Ліфшиця при  $x \approx 0.05$  не реалізується, як це передбачалося у роботах кількох груп авторів.

У результаті дослідження доменної структури у кристалі  $TlInS_2$  в області існування фаз високого тиску на  $p, T$  –фазовій діаграмі (рис. 11, праворуч) виявлено, що при зростанні тиску вище за 550 МПа при переході у фази високого

тиску в площині шарів кристала фіксуються сегнетоеластичні домени, які проявляються у вигляді тканиноподібної структури, при цьому доменна структура в сегнетоеластичній фазі при більших тисках є «замороженою», а у проміжній фазі спостерігаються динамічні ефекти.

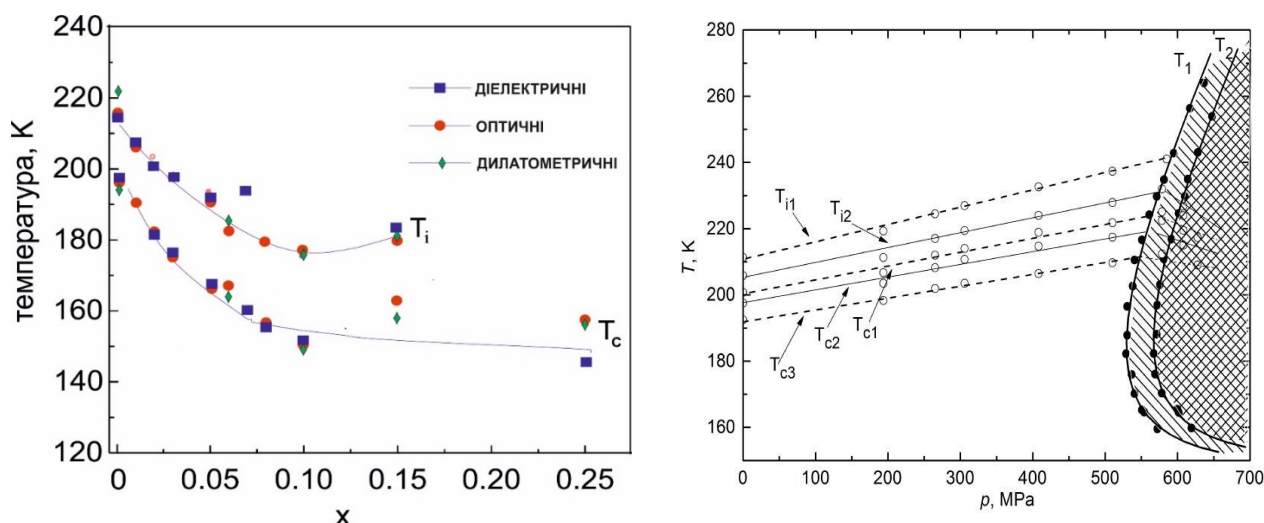


Рис. 11.  $T, x$  – діаграма кристалів  $TlIn(S_{1-x}Se_x)_2$  (ліворуч) та  $p, T$  – діаграма монокристала  $TlInS_2$  (праворуч). Заштриховані ділянки – сегнетоеластичні фази;  $T_i$  – температура ФП параелектрична–неспівмірна фаза,  $T_c$  – температура ФП неспівмірна–сегнетоелектрична фаза

Наведено результати температурних досліджень відносного видовження (100–300 K), швидкостей поширення акустичних хвиль (166–300 K) та спектрів раманівського розсіювання (30–300 K) кристала  $TlInSe_2$ , який отримано методом напрямленої кристалізації з розплаву і для якого проведено аналіз за даними енергодисперсійної рентгенофлуоресцентної спектроскопії та рентгенодифрактометрії. Розраховано компоненти тензора термічного розширення та коефіцієнти пружної жорсткості у відповідних температурних інтервалах. Аналіз температурних залежностей коефіцієнтів термічного розширення та коефіцієнтів пружної жорсткості дозволив стверджувати, що нижче за 245 K симетрія кристала  $TlInSe_2$  понижується від тетрагональної і може відповідати одній з можливих орторомбічних структур.

У діапазоні температур 100 – 293 K проведено дослідження температурних залежностей відносних видовжень і розрахованих власних значень тензора термічного розширення кристала  $TlGaSe_2$ . Виявлено особливості, які відповідають структурним ФП при  $T_c \approx 106$  K і  $T_i \approx 113$  K, зафіксовано анізотропію термічного розширення не тільки між напрямками, які паралельні та перпендикулярні площині спайності, а й у самій площині спайності.

У п'ятому розділі "Розмірні ефекти у наночастиках  $TlInS_2$  та структурні перетворення у плівках  $Tl-In-S(Se)$  та склі  $Tl-In-As-S(Se)$ " викладено результати *Ab initio* розрахунків електронних та оптичних властивостей наночастинок  $TlInS_2$ , описано структурні перетворення у аморфних тонких плівках  $Tl-In-S$  та  $Tl-In-S$  під час дії лазерного випромінювання, дослідження склоподібних систем  $Tl-In-As-S(Se)$  і процесів утворення нанокристалів  $TlInS(Se)_2$  у матриці  $As_2S(Se)_3$ .

Квантово-хімічні розрахунки електронних властивостей для наночастинок  $TlInS_2$  з різною товщиною (три надкоміркі від одного (1L) до трьох (3L) шарів)

проведено із використанням коду Vienna Ab initio Simulation Package (VASP) на основі теорії функціоналу електронної густини (DFT). Було використано функцію обмінно-кореляційного функціоналу Форде-Берка-Ернцергофа (PBE) в рамках узагальненого градієнтного наближення.

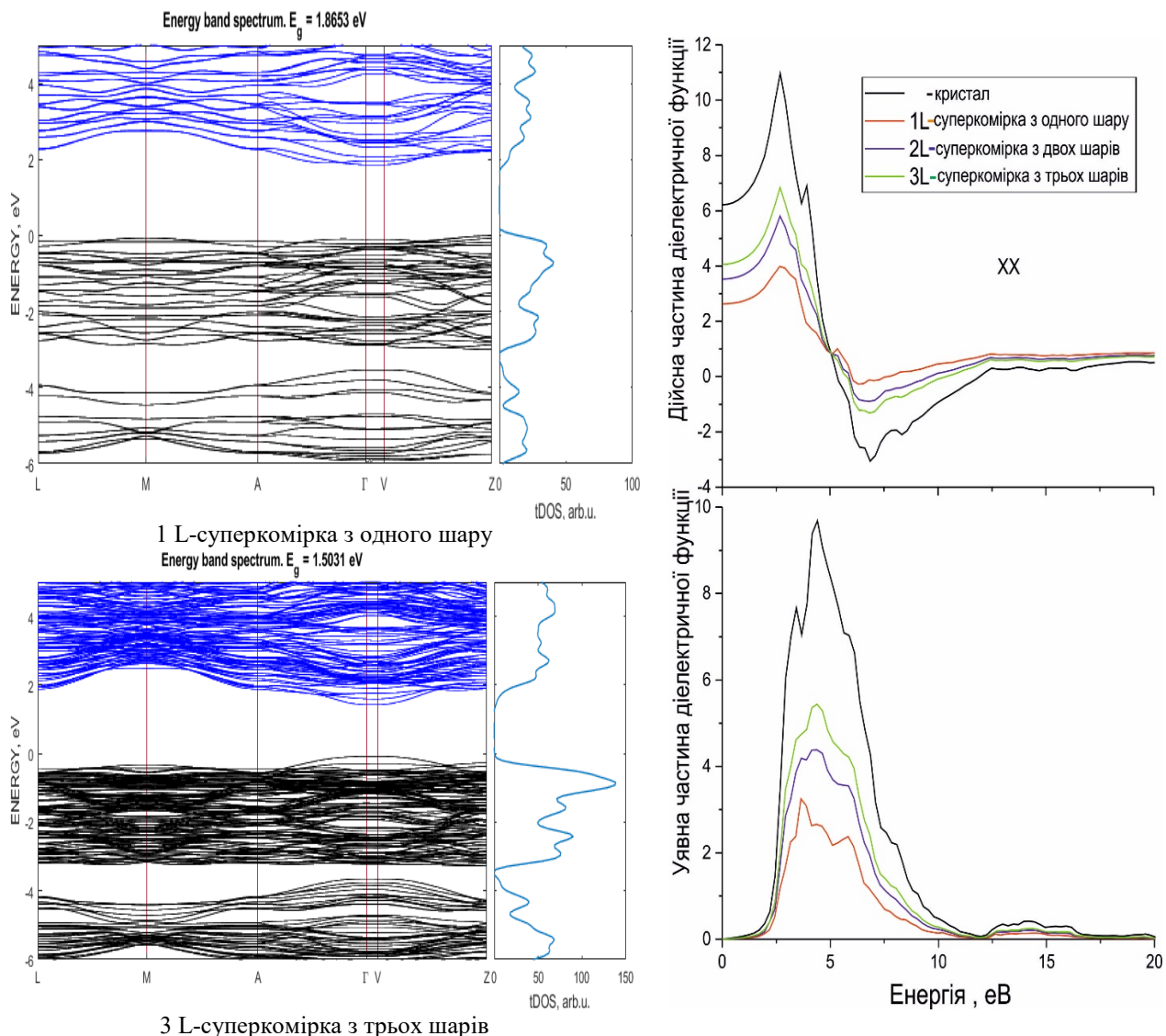


Рис. 12. Розраховані методом DFT/PBE енергетичний зонний спектр, повна густина станів (ліворуч) та діелектричних характеристик (праворуч) наночарів кристала TIInS<sub>2</sub>.

У результаті моделювання фізичних властивостей надкомірочки, яка містить від одного до трьох шарів, отримано енергетичні зонні спектри, повні густини електронних станів та діелектричні функції і показано, що зі збільшенням кількості наночарів у надкомірочці існує тенденція до зменшення значень ширини забороненої зони та діелектричної проникності (рис. 12).

У результаті досліджень аморфних тонких (10–200 нм) плівок TIInS<sub>2</sub>, нанесених методом термічного випаровування на підкладки з кремнію та силікатного скла, показано, що у процесі вимірювання мікроскопічного розсіювання світла при густині потужності лазерного випромінювання ( $\lambda = 532$  нм) понад 40 кВт/см<sup>2</sup> відбуваються процеси кристалізації TIInS<sub>2</sub> на поверхні плівки, а утворення кристалітів обумовлене тепловим ефектом поглинутого лазерного світла.

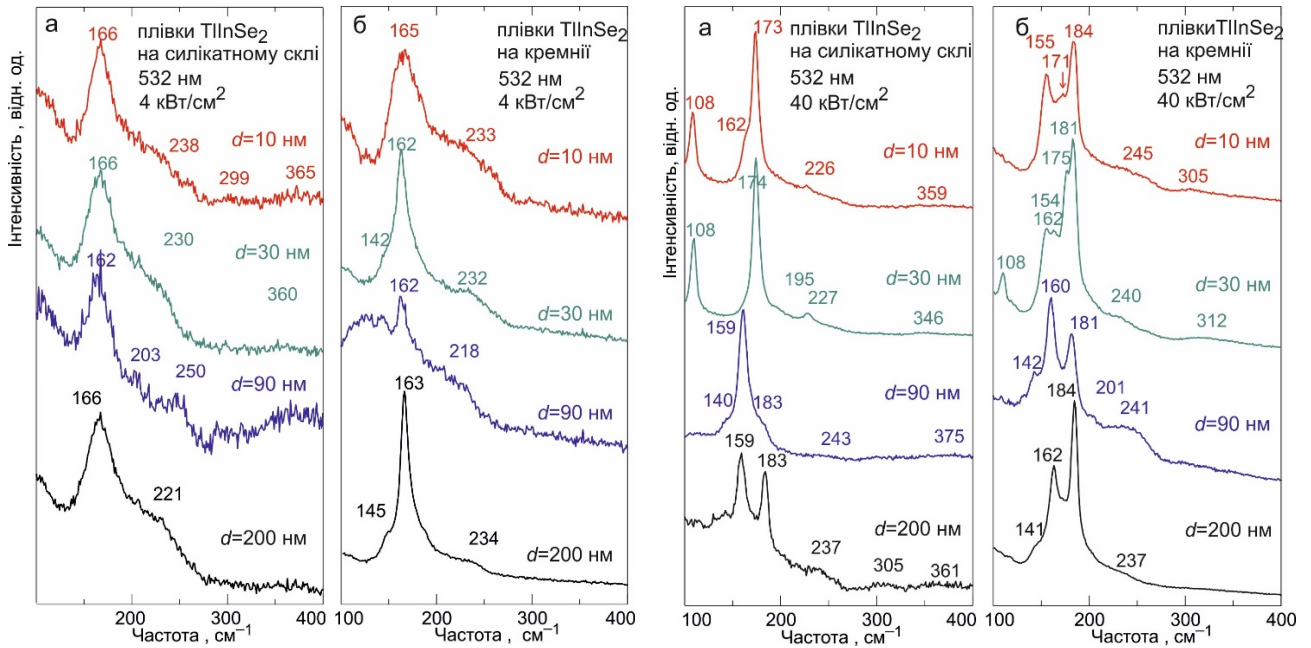


Рис. 13. Мікрораманівські спектри плівок  $\text{TlInSe}_2$  різної товщини  $d$ , напилених на підкладки силікатного скла (а) та кремнію (б). Спектри виміряні при збудженні з  $\lambda_{\text{exc}}=532$  нм і  $P_{\text{exc}}=4$  кВт/см<sup>2</sup> (ліворуч а і б) та 40 кВт/см<sup>2</sup> (праворуч в і г).

Досліджено ефекти кристалізації у плівках  $\text{TlInSe}_2$  товщиною від 10 до 200 нм, які отримано термічним напиленням на підкладки з кремнію та силікатного скла при кімнатній температурі. Мікрораманівські спектри, виміряні при помірній густині потужності збудження ( $\lambda = 532$  нм, 4 кВт/см<sup>2</sup>), та рентгеноструктурні дані підтверджують аморфний характер отриманих плівок. Встановлено, що при підвищенні густини потужності до 40 кВт/см<sup>2</sup> у спектрах з'являються вузькі лінії, спектральне положення яких вказує на формування кристалітів  $\text{TlInSe}_2$ , а також  $\text{TlSe}$  та  $\text{In}_2\text{Se}_3$  у місці падіння лазерного променя на поверхню плівки (рис. 13). Показано, що для тонких (10–30 нм) плівок кристаліти  $\text{TlInSe}_2$  мають видовжену форму і орієнтовані у площині плівки. Утворення кристалітів обумовлене локальним нагріванням плівки сильно сфокусованим лазерним пучком.

Досліджено процеси кристалізації склоподібних матеріалів  $\text{Tl-In-As-Se}$  та  $\text{Tl-In-As-S}$  різного хімічного складу як при термообробці, так і при дії лазерного випромінювання різної густини потужності. У результаті досліджень зразків скла  $\text{Tl-In-As-Se}$  та  $\text{Tl-In-As-S}$  різного хімічного складу методом мікрораманівської спектроскопії виявлено, що в них під дією лазерного випромінювання формуються нанокристали  $\text{TlInSe}_2$  і  $\text{TlInS}_2$ . Показано, що цей процес є незворотним і характеризується залежним від довжини хвилі пороговим значенням густини потужності лазерного випромінювання (рис. 14 і рис. 15). При цьому в селеновмісних матеріалах відбувається кристалізація й інших напівпровідникових фаз, зокрема  $\text{As}_4\text{Se}_4$ .

Показано, що процес індукованої лазерним опроміненням кристалізації  $\text{TlInS}_2$  і  $\text{TlInSe}_2$  у склах на основі халькогенідів арсену обумовлений не чисто термічними ефектами (локальним нагріванням матеріалу під дією лазерного випромінювання), а переважно фотопластичним ефектом, тобто різким зменшенням в'язкості скла під дією світла та відповідним зростанням мобільності

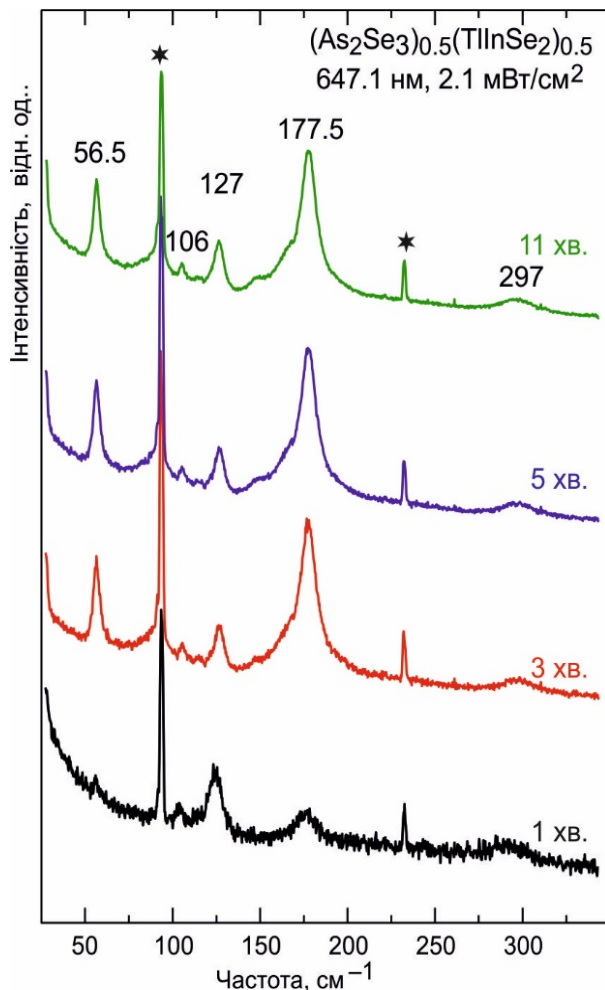


Рис. 14. Зміни спектру раманівського розсіювання скла  $(As_2Se_3)_{0.5}(TlInSe_2)_{0.5}$  як функція часу реєстрації. Вимірювання –  $Kr^+$  лазер (647.1 нм, густина потужності 2.1 МВт/см<sup>2</sup>)

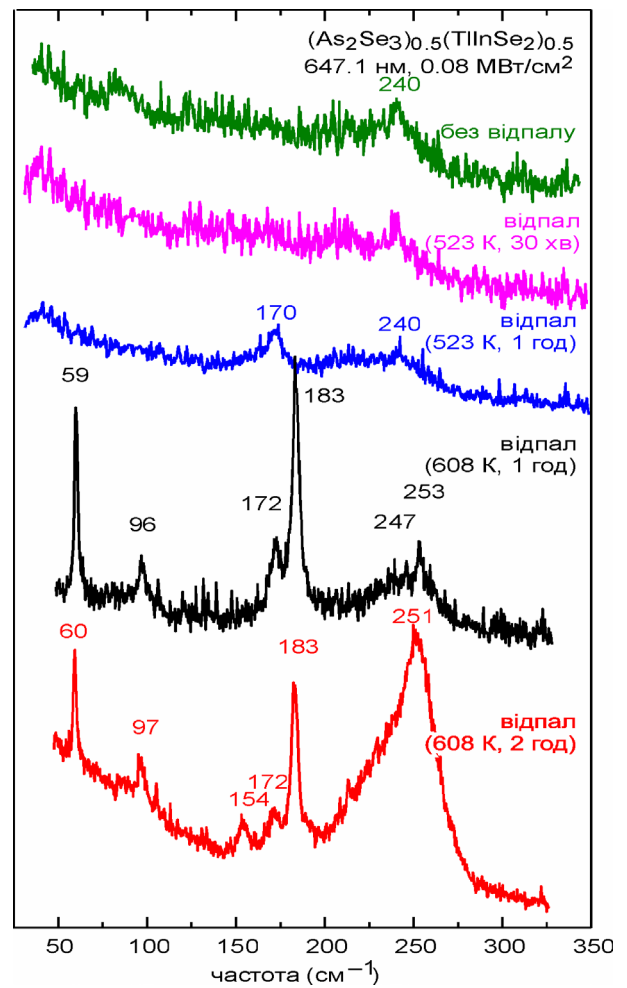


Рис. 15. Спектри раманівського розсіювання скла  $(As_2Se_3)_{0.5}(TlInSe_2)_{0.5}$ , підданих термобробці при 523 і 608 К. Вимірювання –  $Kr^+$  лазер (647.1 нм, густина потужності 0.08 МВт/см<sup>2</sup>)

атомів у матеріалі, що проявляється у вигляді перенесення маси від місця падіння лазерного пучка, а також веде до формування енергетично більш вигідних кристалічних включень.

У шостому розділі "Дослідження композитних матеріалів на основі  $As_2S_3$  та сегнетоелектриків  $SbSI$  і  $Sn_2P_2S_6$ " продемонстровано можливість формування нанокристалів  $SbSI$  у плівках  $(1-x)As_2S_3xSbSI$  та подано результати структурних й оптичних досліджень склоподібних і композитних матеріалів на основі  $As_2S_3$  та сегнетоелектрика  $Sn_2P_2S_6$ .

Методами атомної силової мікроскопії та раманівської спектроскопії досліджено процеси утворення нанокристалів у тонких аморфних плівках  $(1-x)As_2S_3xSbSI$  (рис. 16 і рис. 17). Виявлено, що, на відміну від об'ємного скла аналогічного складу, у плівках  $(1-x)As_2S_3xSbSI$  з  $x=0.55$  відбувається кристалізація нанокристалів  $SbSI$  під дією лазерного випромінювання. Показано, що цей процес є незворотним і має пороговий характер, причому величина порогу густини потужності лазерного випромінювання залежить від термічної передісторії плівки. За даними стоксового й антистоксового раманівського розсіювання світла оцінено, що опромінення лазерним пучком ( $\lambda_{exc}=647.1$  нм,

$P_{\text{exc}}=0.5 \text{ МВт/см}^2$ ) протягом 1–2 хв веде до локального нагрівання півки до локального нагрівання півки до температури  $(370\pm 30) \text{ К}$ . Показано, що процес індукованої лазерним опроміненням кристалізації SbSI у півках на основі халькогенідів арсену обумовлений не тільки локальним нагріванням матеріалу під дією лазера, а переважно фотопластичним ефектом.

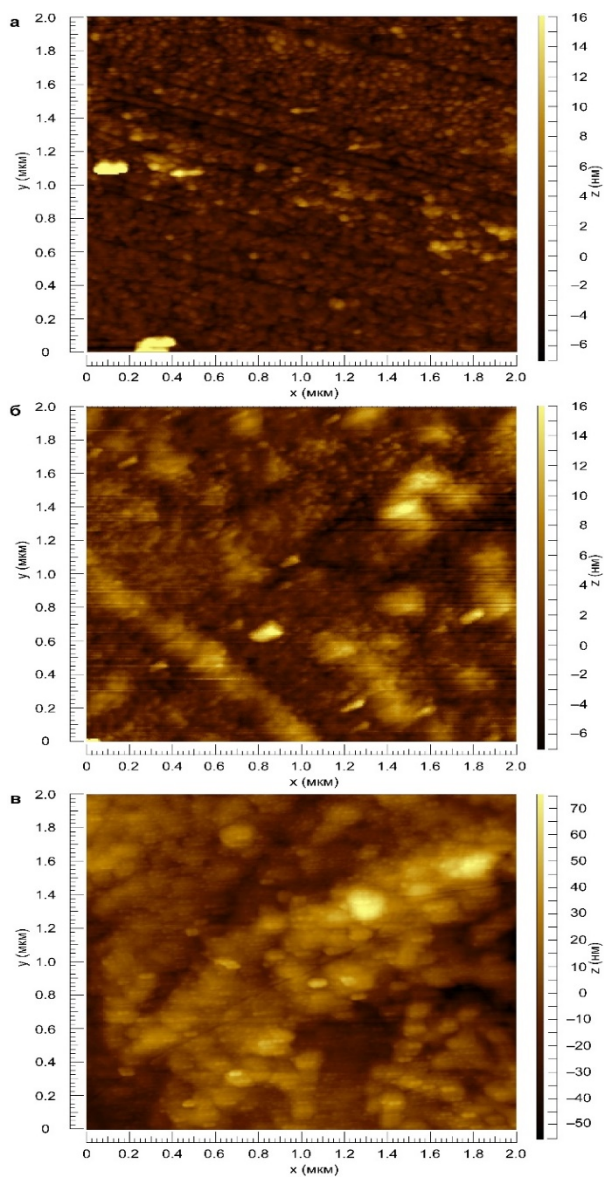


Рис. 16. Отримана методом АСМ топографія поверхні плівок  $0.45\text{As}_2\text{S}_3\cdot 0.55\text{SbSI}$  після термообробки протягом 0.5 год (а) і 3.5 год (б), а також плівки  $0.45\text{As}_2\text{S}_3\cdot 0.55\text{SbSI}$ , отриманої напиленням на підкладку, попередньо нагріт до  $100 \text{ }^\circ\text{C}$  (в)

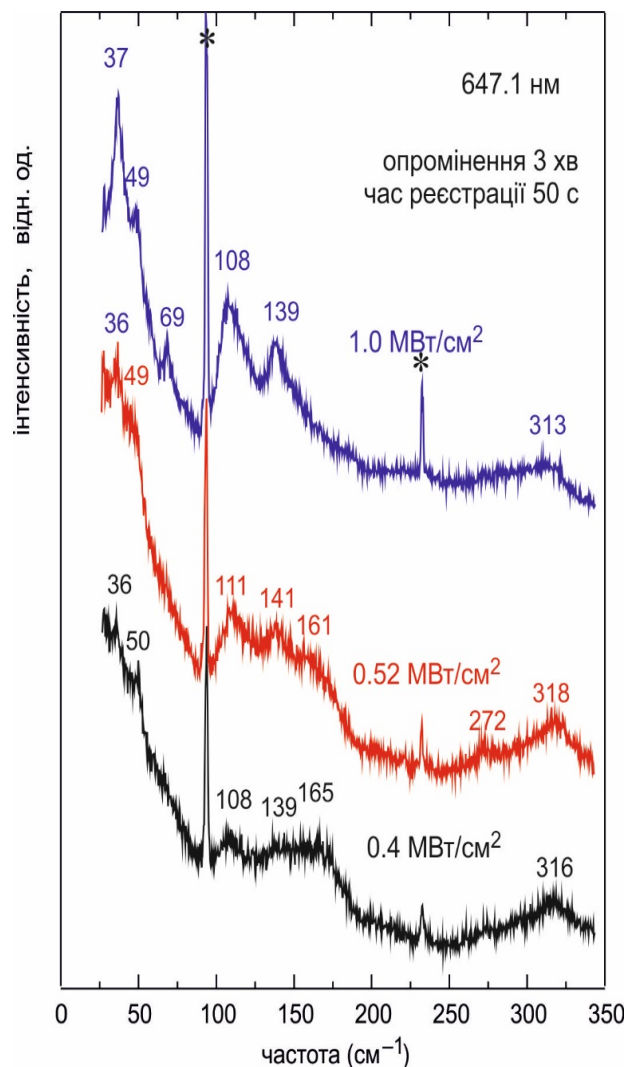


Рис. 17. Раманівські спектри плівки  $0.45\text{As}_2\text{S}_3\cdot 0.55\text{SbSI}$ , підданої термообробці протягом 1 год при  $395 \text{ К}$  після опромінення протягом 3 хв випромінюванням лазера з довжиною хвилі  $647.1 \text{ нм}$  різної густини потужності. Час реєстрації 50 с. Зірочки – лінії газового розряду  $\text{Kr}^+$  лазера

Методами мікроманівської спектроскопії, сканувальної електронної мікроскопії та рентгеноструктурного аналізу досліджено синтезовані при різних технологічних умовах матеріали  $(1-x)\text{As}_2\text{S}_3\cdot x\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ . З'ясовано можливість формування за певних умов кристалітів  $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$  різного розміру у матриці  $\text{As}_2\text{S}_3$  внаслідок термообробки композитів  $(1-x)\text{As}_2\text{S}_3\cdot x\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ .

## ОСНОВНІ РЕЗУЛЬТАТИ І ВИСНОВКИ

1. Вперше у рамках першопринципного підходу в різних наближеннях (DFT/PBE-D, DFT/LDA-D+U) проведено дослідження енергетичних зонних спектрів, повних та парціальних густин електронних станів кристалів  $\text{TlInS}_2$  і  $\text{TlIn}(\text{S}_{0.75}\text{Se}_{0.25})_2$ . Встановлено, що вершина валентної зони утворена  $p$ -станами сірки, тоді як дно зони провідності формується головним чином  $p$ -станами всіх атомів кристала  $\text{TlInS}_2$  з домішкою  $s$ -станів In. Діапазон валентної зони ( $0 \div -16$ ) eV розділяється на чотири піддіапазони. Найглибший енергетичний піддіапазон ( $-16 \div -14$ ) eV сформований з  $d$ -станів індію. Піддіапазон ( $-12 \div -7.5$ ) eV формується з  $s$ -станів сірки та  $d$ -станів талію, а стани Tl-5d також можуть відповідати низькоенергетичному піку близько  $-10$  eV. Піддіапазон ( $-7 \div -5$ ) eV походить від  $p$ -станів атомів S і  $s$ -станів атомів In і Tl. Піддіапазон ( $-5 \div -0$ ) eV пов'язаний із сильним внеском  $p$ -станів атомів сірки, гібридизованих з  $p$ -станами атомів індію та талію. З'ясовано, що ізовалентне заміщення атомів сірки атомами селену у кристалі  $\text{TlInS}_2$  суттєво не змінює його енергетичного зонного спектру, а обумовлює участь у формуванні вершини валентної зони і дна зони провідності також  $p$ -орбіталей атомів селену.

2. У наближеннях DFT/PBE-D+U вперше розраховано дійсну та уявну частини діелектричної функції, спектральні поляризаційні залежності коефіцієнтів поглинання, показників відбивання та коефіцієнтів екстинкції кристалів  $\text{TlInS}_2$  і  $\text{TlIn}(\text{S}_{0.75}\text{Se}_{0.25})_2$ , для яких виявлено незначну анізотропію. Результати розрахунків порівняно з отриманими експериментальними даними оптичної спектроскопії (оптичне поглинання та еліпсометрія). Встановлено, що визначені енергії критичних точок можуть бути пов'язані з міжзонними переходами з  $2p$  станів сірки у верхній частині валентної зони до  $5p$  станів талію в нижній частині зони провідності.

3. Вперше у результаті спектроеліпсометричних досліджень кристалів  $\text{TlIn}(\text{S}_{1-x}\text{Se}_x)_2$  ( $0 \leq x \leq 0.25$ ) в області  $1-5$  eV у температурному інтервалі  $133 \text{ K}-300 \text{ K}$  проведено аналіз обумовлених ізовалентним заміщенням та температурою змін спектральних залежностей дійсної та уявної частин діелектричної функції, показника заломлення та коефіцієнта екстинкції. Зі спектральних залежностей другої похідної діелектричної проникності визначено енергії критичних точок, амплітуди, параметри уширення та фазові кути, проаналізовано їх концентраційну залежність і виявлено особливості, пов'язані з фазовими переходами у цих об'єктах.

4. Вперше методом GGA/PBE-D для кристалів  $\text{TlInS}_2$  та  $\text{TlIn}(\text{S}_{0.75}\text{Se}_{0.25})_2$  в напрямку високосиметричних точок ЗБ розраховано дисперсійні криві фононів та парціальні густини фононних станів, власні вектори для деяких значень фононних частот та визначено їх симетрію. Виявлено, що у впорядкованому твердому розчині  $\text{TlIn}(\text{S}_{0.75}\text{Se}_{0.25})_2$  спостерігається область динамічної нестабільності, сформована коливаннями атомів In та Se і обумовлена тим, що у зв'язку зі внесенням у структуру атомів селену порушується енергетична цілісність тетраедральної структури груп  $\text{InS}_4$ , яка призводить до полямності ефективного потенціалу, в якому відбувається рух іонів. Мала глибина локальних мінімумів цього потенціалу, а також резонансні явища є причиною динамічної нестабільності коливних станів у вказаному частотному інтервалі.

5. У результаті досліджень спектрів раманівського розсіювання світла кристалів  $\text{TlIn}(\text{S}_{1-x}\text{Se}_x)_2$  при найменшому досягнутому прояві фонон-фононної взаємодії (30 K) проаналізовано композиційну поведінку частот, півширин та інтегральних інтенсивностей фононних мод в інтервалі  $0 < x \leq 0.25$ . З'ясовано, що в низькочастотній області спектрів спостерігається переважно одномодовий тип поведінки, водночас зі збільшенням вмісту атомів селену як у низькочастотній області (42, 64 та  $82 \text{ cm}^{-1}$ ), так і у високочастотній області ( $190\text{--}220 \text{ cm}^{-1}$ ) з'являються нові смуги, очевидно, пов'язані з коливаннями змішаних комплексів  $\text{In}_4\text{S}(\text{Se})_{10}$ , які можуть мати різну кількість ізовалентних атомів S та Se, утворюючи структури  $\text{In}_4\text{S}_{10-y}\text{Se}_y$ , де  $y$  – цілі числа від 1 до 9.

6. У результаті досліджень у температурному діапазоні 30 – 300 K спектрів раманівського розсіювання світла монокристалів  $\text{TlIn}(\text{S}_{1-x}\text{Se}_x)_2$  ( $0 < x \leq 0.25$ ) на основі аналізу температурних залежностей характеристик фононних смуг виявлено, крім типових змін (незначне зниження частоти, збільшення напівширини та інтегральної інтенсивності зі зростанням температури, які пов'язані з ангармонічністю коливань ґратки та зміною об'єму кристала), також зміни, зумовлені фазовими переходами, що фіксуються в різних діапазонах частот і включають помітне зниження частоти, значне збільшення напівширини та перерозподіл інтенсивності декількох смуг, а також помітну зміну загального вигляду спектру з температурою, що обумовлено зміною числа активних мод оптичних фононів.

7. Вперше, використовуючи наближення умовно-деформованого стану та відповідність критеріям Борна, методом DFT-D + U розраховано значення тринадцяти незалежних пружних констант  $C_{ij}$  для кристалів  $\text{TlInS}_2$  і  $\text{TlInS}_{0.75}\text{Se}_{0.25}$  і за співвідношенням Крістофеля визначено швидкості звуку в площинах (001), (010) та (100), які порівняно з відомими експериментальними даними для кристала  $\text{TlInS}_2$ . Розраховано значення об'ємного модуля  $B$ , модуля Юнга  $E$ , модуля зсуву  $G$ , коефіцієнта Пуассона  $\sigma$  та співвідношення П'ю ( $B/G$ ) для кристалів  $\text{TlInS}_2$  і  $\text{TlInS}_{0.75}\text{Se}_{0.25}$ .

8. У результаті досліджень температурних залежностей діелектричних, дилатометричних і оптичних (двопроменезаломлення, кут повороту оптичної індикатриси, поглинання, еліпсометрія, раманівське розсіювання світла) властивостей кристалів  $\text{TlIn}(\text{S}_{1-x}\text{Se}_x)_2$  в області фазових переходів, з урахуванням дилатометричних даних встановлено їх фазову  $T$ - $x$  діаграму в інтервалі концентрацій  $0 \leq x \leq 0.25$  і з'ясовано, що передбачувана кількома групами авторів точка Ліфшиця при  $x \approx 0.05$  не реалізується.

9. У результаті дослідження доменної структури у кристалі  $\text{TlInS}_2$  в області існування фаз високого тиску на  $p$ ,  $T$  – фазовій діаграмі виявлено, що при зростанні тиску вище за 550 МПа при переході у фази високого тиску в площині шарів кристала фіксуються сегнетоеластичні домени, які проявляються у вигляді тканиноподібної структури, яка в сегнетоеластичній фазі при більших тисках є «замороженою», а у проміжній фазі спостерігаються динамічні ефекти.

10. Вперше проведено квантово-хімічні розрахунки електронних властивостей для наночарів  $\text{TlInS}_2$  різної товщини з використанням коду Vienna Ab Initio Simulation Package на основі теорії функціоналу електронної густини, при цьому використано функцію обмінно-кореляційного функціоналу Форде-Берка-Ернцергофа в рамках узагальненого градієнтного наближення. У

результаті моделювання фізичних властивостей надкомірки, яка містить від одного до трьох шарів, отримано енергетичні зонні спектри, повні густини електронних станів та діелектричні функції і показано, що зі збільшенням кількості наночарів у надкомірці існує тенденція до зменшення значень ширини забороненої зони та діелектричної проникності.

11. Вперше методами мікрорамаінавського розсіювання показано можливість створення умов для реалізації процесів кристалізації аморфних тонких (10–200 нм) плівок  $\text{TlInS}_2$  та  $\text{TlInSe}_2$  в результаті дії лазерного випромінювання певної густини потужності, яка внаслідок теплового ефекту обумовлює утворення кристалітів, причому у плівках  $\text{TlInSe}_2$  кристаліти мають видовжену форму і орієнтовані у площині плівки і їх формування супроводжується утворенням у місці падіння лазерного променя кристалітів  $\text{TlSe}$  та  $\text{In}_2\text{Se}_3$ .

12. У результаті досліджень методом мікрорамаінівської спектроскопії склоподібних матеріалів  $\text{Tl-In-As-Se}$  та  $\text{Tl-In-As-S}$  різного хімічного складу вперше встановлено, що в них під дією лазерного випромінювання відбувається формування нанокристалів  $\text{TlInSe}_2$  і  $\text{TlInS}_2$  та виявлено, що цей процес є незворотним та характеризується залежним від довжини хвилі пороговим значенням густини потужності випромінювання, й обумовлений не чисто термічними ефектами, а переважно різким зменшенням в'язкості скла під дією світла та відповідним зростанням мобільності атомів у матеріалі, що проявляється у вигляді перенесення маси від місця падіння лазерного пучка, а також веде до формування енергетично більш вигідних кристалічних включень.

13. За результатами мікрорамаінівської спектроскопії, сканувальної електронної мікроскопії та рентгеноструктурного аналізу з'ясовано можливості формування нанокристалів сегнетоелектриків різної морфології, зокрема, обумовлене фотопластичним ефектом утворення нанокристалів  $\text{SbSI}$  у плівках  $(1-x)\text{As}_2\text{S}_3 \cdot x\text{SbSI}$  при дії лазерного випромінювання певної довжини хвилі та густини потужності, і кристалітів  $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$  внаслідок термообробки матеріалів  $(1-x)\text{As}_2\text{S}_3 \cdot x\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$  різного хімічного складу.

### СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Panich A.M. Electronic properties and phase transitions in low-dimensional semiconductors (Topical Review) // J. Phys.: Condens. Matter. 2008. V. 20. P. 293202.1-293202. 42.
2. Panich A.M., Sandarly R.M. Physical properties of the low-dimensional  $\text{A}^3\text{B}^6$  and  $\text{A}^3\text{B}^3\text{C}^6$  compounds // 2009. New York: Nova Science Publishers Incorporated, ProQuest Ebook Central. – 287 p.
3. Seyidov M.-H.Yu, Suleymanov R.A., Salehli F. Effect of the “negative chemical” pressure on the temperatures of phase transitions in the  $\text{TlInS}_2$  layered crystal // Phys. Solid State. 2009. V. 51. P. 2513- 2519.
4. Seyidov M.-H.Yu, Suleymanov R.A., Salehli F. Origin of structural instability in  $\text{TlInS}_{2(1-x)}\text{Se}_{2x}$  solid solutions // Phys. Scr. 2011. V. 84. P. 015601.
5. Seyidov M.Yu., Suleymanov R.A., Salehli F., Мамедов Т.Г., Хамоев Р.А. Динамика решетки. Фазовые переходы. Концентрационная зависимость температур фазовых переходов в системе твердых растворов  $\text{TlInS}_{2(1-x)}\text{Se}_{2x}$  //

Fizika-riyaziyyat və texnika elmləri seriyası, fizika və astronomiya. 2009. №5. С. 1–19.

6. Fujiwara H. Spectroscopic Ellipsometry Principles and Applications / New York: John Wiley & Sons, Ltd. 2007. – 361 p.

7. Adachi S. Optical Properties of Crystalline and Amorphous Semiconductors: Materials and Fundamental Principles / Springer Science and Business Media New York. 1999. – 257 p.

## **СПИСОК НАУКОВИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ, в яких опубліковані основні результати дисертації**

### **Статті в журналах першого квартіля (Q1) за класифікацією SCImago:**

1. Gomonnai, O.O., Gordan, O., Guranich, P.P., Slivka, A.G., Gomonnai, A.V., Zahn, D.R.T. (2017). Temperature-dependent dielectric functions and interband critical points of sulfur-rich  $\text{TlIn}(\text{S}_{1-x}\text{Se}_x)_2$  layered solid solution crystals. *Applied Surface Science*, 424 (3), 383-388. doi.org/10.1016/j.apsusc.2017.01.228.

2. Guranich, P.P., Rosul, R.R., Gomonnai, O.O., Slivka, A.G. Roman, I.Yu., Gomonnai, A.V. (2014). Ferroelasticity of  $\text{TlInS}_2$  crystal. *Solid State Communication*, 184, 21–24. doi.org/10.1016/j.ssc.2013.12.034.

3. Azhniuk, Yu.M., Villabona, A., Gomonnai, A.V., Rubish, V.M., Marjan, V.M., Gomonnai, O.O., Zahn, D.R.T. (2014). Raman and AFM studies of  $(\text{As}_2\text{S}_3)_{0.45}(\text{SbSI})_{0.55}$  thin films and bulk glass. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 396-397, 36-40. doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2014.04.015.

4. Gomonnai, A.V., Petryshynets, I., Azhniuk, Yu.M., Gomonnai, O.O., Roman, I.Yu., Turok, I.I., Solomon, A.M., Rosul, R.R., Zahn, D.R.T. (2013). Growth and characterisation of sulphur-rich  $\text{TlIn}(\text{S}_{1-x}\text{Se}_x)_2$  single crystals. *Journal of Crystal Growth*, 367 (1), P. 35-41. doi.org/10.1016/j.jcrysgr.2013.01.008.

### **Статті в журналах другого квартіля (Q2) за класифікацією SCImago:**

5. Martynyuk-Lototska, I., Roman, I., Gomonnai, O., Kryvyu, T., Mys, O., Vlokh, R. (2018). Acoustic and elastic anisotropies of acoustooptic  $\text{Tl}_3\text{PSe}_4$  crystals. *Acta Acustica united with Acustica*, 104 (6), 956-962. doi.org/10.3813/AAA.919261.

6. Azhniuk, Yu.M., Gomonnai, A.V., Rubish, V.M., Rigan, M.Yu., Solomon, A.M., Gomonnai, O.O., Guranich, O.G., Petryshynets, I., Zahn, D.R.T. (2013). *In situ* Raman observation of laser-induced formation of  $\text{TlInSe}_2$  crystallites in  $\text{Tl-In-As-Se}$  glass. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 74 (10). 1452-1458. doi.org/10.1016/j.jpccs.2013.05.005).

### **Статті в журналах третього квартіля (Q3) за класифікацією SCImago:**

7. Azhniuk, Yu.M., Gomonnai, A.V., Lopushansky, V.V., Gomonnai, O.O., Babuka, T., Loya, V.Y., Voynarovych, I.M. (2023). Laser-induced transformations in thermally evaporated thin  $\text{TlInSe}_2$  films studied by Raman spectroscopy. *Ukrainian Journal of Physics*, 68 (12), 816-821. doi.org/10.15407/ujpe68.12.816.

8. Babuka, T., Gomonnai, O., Glukhov, K.E., Kharkhalis, L.Yu., Gomonnai, A.V., Makowska-Janusik, M. (2022). The first principle study of substitutional impurities' effect on elastic properties of  $\text{TlInS}_2$  layered crystal. *Low Temperature Physics*, 48 (1), 57-63. doi.org/10.1063/10.0008965.

9. Babuka, T., Gomonnai, O.O., Glukhov, K.E., Kharkhalis, L.Yu., Gomonnai, A.V., Makowska-Janusik, M. (2021). Theoretical and experimental studies of

electronic and optical properties of layered  $\text{TlIn}(\text{S}_{0.75}\text{Se}_{0.25})_2$  ferroelectric crystal. *Integrated Ferroelectrics*, 220, 18-29. doi.org/10.1080/10584587.2021.1921531.

10. Adamenko, D., Say, A., Martynyuk-Lototska, I., Mys, O., Kostyrko, M., Gomonnai, O.O., Gomonnai, A.V., Vlokh, R. (2020).  $(x, T)$ -phase diagram of  $\text{TlIn}(\text{S}_{1-x}\text{Se}_x)_2$  solid solutions ( $x = 0, 0.02, 0.06, 0.10, 0.15$  and  $0.25$ ). Temperature dependences of thermal expansion and optical anisotropy parameters. *Phase Transitions*, 93 (9), 935-944. doi.org/10.1080/01411594.2020.1813292.

11. Say, A., Martynyuk-Lototska, I., Mys, O., Adamenko, D., Kostyrko, M., Gomonnai, O., Vlokh, R. (2020). Temperature dependences of optical indicatrix and thermal expansion parameters of  $\text{TlIn}(\text{S}_{1-x}\text{Se}_x)_2$  solid solutions ( $x = 0, 0.02$  and  $0.06$ ). *Ukrainian Journal of Physical Optics*, 21 (2), 57-64. doi: 10.3116/16091833/21/2/57/2020.

12. Adamenko, D., Krupych, O., Kostyrko, M., Gomonnai, O., Gomonnai, A., Vlokh, R. (2020). Faraday effect in  $\text{TlIn}(\text{S}_{1-x}\text{Se}_x)_2$  solid solutions ( $x = 0, 0.02, 0.06, 0.10, 0.15$  and  $0.25$ ). *Ukrainian Journal of Physical Optics*, 21 (4), 178-183. doi: 10.3116/16091833/21/4/178/2020.

13. Babuka, T., Gomonnai, O.O., Glukhov, K.E., Kharkhalis, L.Yu., Sznajder, M., Zahn, D.R.T. (2019). Electronic and optical properties of the  $\text{TlInS}_2$  crystal: theoretical and experimental studies. *Acta Physica Polonica A*, 136 (4), 640-644. doi: 10.12693/APhysPolA.136.640.

14. Say, A., Adamenko, D., Gomonnai, O., Roman, I., Martynyuk-Lototska, I., Vlokh, R. (2019). Anisotropy of thermal expansion of  $\text{TlGaSe}_2$  crystals. *Phase Transitions*, 92 (9), 824-830. doi.org/10.1080/01411594.2019.1642475.

15. Guranich, P.P., Rosul, R.R., Gomonnai, O.O., Rubish, V.M., Gomonnai, A.V., Slivka, A.G., Huranych, P. (2019). Phase  $(x, T)$  and  $(p, T)$  diagrams of  $\text{TlIn}(\text{S}_{1-x}\text{Se}_x)_2$  polycrystal in the compositional range  $0 \leq x \leq 0.15$ . *Phase Transitions*, 92 (5), 508-516. doi.org/10.1080/01411594.2019.1597097.

16. Martynyuk-Lototska, I., Mys, O., Say, A., Trach, I., Adamenko, D., Gomonnai, O.O., Roman, I., Vlokh, R. (2019). Anisotropy of acoustic and thermal expansion properties of  $\text{TlInSe}_2$  crystals. *Phase Transitions*, 92 (1), 23-35. doi.org/10.1080/01411594.2018.1545227.

17. Gomonnai, O.O., Ludemann, M., Gomonnai, A.V., Roman, I.Yu., Slivka, A.G., Zahn, D.R.T. (2018). Low-temperature Raman studies of sulfur-rich  $\text{TlIn}(\text{S}_{1-x}\text{Se}_x)_2$  single crystals. *Vibrational Spectroscopy*, 97, 114-118 doi.org/10.1016/j.vibspec.2018.05.0.

18. Gomonnai, O., Gordan, O., Guranich, P., Huranych, P., Slivka, A., Gomonnai, A., Zahn, D.R.T. (2017). Spectroscopic ellipsometry studies and temperature behaviour of the dielectric function of  $\text{TlInS}_2$  single crystal. *Journal of Nano- and Electronic Physics*, 9 (5), No 05025 (6 pages). doi:10.21272/jnep.9(5).05025.

19. Gomonnai, O.O., Rosul, R.R., Guranich, P.P., Slivka, A.G., Roman, I.Yu., Rigan, M.Yu. (2012). Optical properties of  $\text{TlInS}_2$  layered crystal under pressure. *High Pressure Research*, 32 (1), 39-42. doi.org/10.1080/08957959.2011.635144.

**Статті в журналах четвертого квартіля (Q4) за класифікацією SCImago:**

20. Gomonnai, O.O., Ludemann, M., Gomonnai, A.V., Roman, I.Yu., Slivka, A.G., Zahn, D.R.T. (2019). Temperature dependence of Raman-active modes of  $\text{TlIn}(\text{S}_{0.95}\text{Se}_{0.05})_2$  single crystals. *Ukrainian Journal of Physics*, 64 (2), 173-178.

doi.org/10.15407/ujpe64.2.173.

**Публікації у наукових виданнях з Переліку наукових фахових видань України:**

21. Azhniuk, Yu.M., Gomonnai, A.V., Gomonnai, O.O., Hasynets, S.M., Kováč, F., Lopushansky, V.V., Petryshynets, I., Rubish, V.M., Zahn, D.R.T. (2015). Annealing-induced formation of  $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$  crystallites in  $\text{As}_2\text{S}_3$ -based glass matrix. *Semiconductor Physics, Quantum Electronics & Optoelectronics*, 18 (3), 248-254. doi: 10.15407/spqeo 18.03.248).

22. Гуранич, П.П., Росул, Р.Р., Гомоннай, О.О., Сливка, О.Г., Гомоннай, О.В., Роман, І.Ю. (2014). Піроелектричні властивості кристалів  $\text{TlIn}(\text{S}_{0.99}\text{Se}_{0.01})_2$  при високих тисках. *Науковий вісник Ужгородського університету. Серія Фізика*, 35, 57-60. doi.org/10.24144/2415-8038.2014.35.57-60.

23. Гуранич, П.П., Росул, Р.Р., Гомоннай, О.О., Сливка, О.Г., Гомоннай, О.В., Роман, І.Ю. (2014). Доменна структура в кристалах  $\text{TlInS}_2$  при високих тисках. *Науковий вісник Ужгородського університету. Серія Фізика*, 36, 77-80. doi.org/10.24144/2415-8038.2014.36.77-80.

24. Rosul, R.R., Guranich, P.P., Gomonnai, O.O., Slivka, A.G., Rigan, M.Yu., Rubish, V.M., Guranich, O.G., Gomonnai, A.V. Dielectric properties of  $\text{TlIn}(\text{S}_{1-x}\text{Se}_x)_2$  polycrystals near phase transitions. (2012). *Semiconductor Physics, Quantum Electronics and Optoelectronics*, 15 (1), 35-37. doi.org/10.15407/spqeo15.01

25. Росул, Р.Р., Гуранич, П.П., Гомоннай, О.О., Сливка, О.Г., Хмара, О.М., Гомоннай, О.В., Роман, І.Ю. (2012). Температурна та барична поведінка краю фундаментального поглинання монокристалів  $\text{TlIn}(\text{S}_{0.98}\text{Se}_{0.02})_2$ . *Науковий вісник Ужгородського університету. Серія Фізика*, 31, 23-28. doi.org/10.24144/2415-8038.2012.31.23-28).

26. Гомоннай, О.О., Гуранич, П.П., Росул, Р.Р., Сливка, О.Г., Роман, І.Ю., Риган, М.Ю. (2010). Оптичні властивості сегнетоелектриків  $\text{TlInS}_2$  в околі фазових переходів. *Сенсорна електроніка і мікросистемні технології*, 7 (3). 61-64. doi.org/10.18524/1815-7459.2010.3.114440.

27. Росул, Р.Р., Гуранич, П.П., Гомоннай, О.О., Риган, М.Ю., Рубіш, В.М., Сливка, О.Г. (2010). Діелектричні властивості полікристалів  $\text{TlIn}(\text{S}_{0.96}\text{Se}_{0.04})_2$  при високих гідростатичних тисках. *Науковий вісник Ужгородського університету. Серія Фізика*, 28, 41-46.

**Публікації у матеріалах міжнародних конференцій:**

28. Azhniuk Yu.M., Gomonnai A.V., Lopushansky V.V., Gomonnai O.O., Rubish V.M., Zahn D.R.T. Micro-Raman study of  $\text{TlInS}_2$  nanocrystal formation in  $\text{Tl-In-As-S}$  glass under laser annealing // In book: Physics, chemistry and application of nanostructures: reviews and short notes to Nanomeeting-2017. P.145-148. Edited By: V.E. Borisenko, S.V., V.S. Gurin, and C H Kam: World Scientific Publishing Company 2017. (ISBN-10: 9813224525, ISBN-13: 978-9813224520) (doi.org/10.1142/10560).

29. Gomonnai O., Ludemann M., Gomonnai A., Roman I., Slivka A., Zahn D.R.T. Temperature-dependent Raman studies of layered  $\text{TlIn}(\text{S}_{1-x}\text{Se}_x)_2$  ( $0 \leq x \leq 0.25$ ) single crystals // Materials of International scientific and technical conference "Laser Technologies. Lasers and their Application LTLA-2019. (11- 13 June 2019, Truskavets, Ukraine). P. 19-21 (ISBN 978-966-384-345-2).

### **Патент:**

30. Патент № 106518 С2 Україна: МПК Н 01 L 41/18. Сегнетоелектричний матеріал / Риган, М.Ю., Росул, Р.Р., Гуранич, О.Г., Гомоннай, О.В., Гомоннай, О.О., Рубіш, В.М., Штець, П.П., Соломон, А.М. Заявлено 07.09.2012. Опубліковано 10.09.2014 р. Бюл. № 17.

### **Наукові праці, які засвідчують апробацію матеріалів дисертації.**

#### **Матеріали та тези конференцій:**

31. Azhniuk Y.M., Gomonnai A.V., Lopushansky V.V., Gomonnai O.O., Babuka T., Loya V.Y., Voynarovych I.M. Raman study of thin TlInS<sub>2</sub> films prepared by thermal evaporation // Materials XIX International Freik conference on physics and technology of thin films and nanosystems (October 09-14, Ivano-Frankivsk, Ukraine, 2023). P. 102.

32. Azhniuk Y.M., Gomonnai A.V., Lopushansky V.V., Gomonnai O.O., Babuka T., Loya V.Y., Voynarovych I.M. Laser-induced transformations in thermally evaporated thin TlInSe<sub>2</sub> films studied by Raman spectroscopy // 9th International conference "Physics of Disordered Systems". (September 19-20, Lviv, Ukraine, 2023). P. 47.

33. Babuka T., Gomonnai O.O., Glukhov K.E., Kharkhalis L.Yu., Makowska-Janusik M. Comparative investigation of bulk and nanolayered properties of perspective TlInS<sub>2</sub> ferroelectric // 9<sup>th</sup> International conference "Nanotechnologies and Nanomaterials" (NANO-2021): Abstr. Book 9<sup>th</sup> International conference. (25–27 August, Lviv, Ukraine, 2021). Kyiv: Inst. Phys. NASU, 2021. P. 180.

34. Babuka T., Gomonnai O.O., Glukhov K.E., Kharkhalis L.Yu., Gomonnai A.V., Zahn D.R.T., Makowska-Janusik M. Electronic and vibrational properties of TlIn(S<sub>0.75</sub>Se<sub>0.25</sub>)<sub>2</sub> crystal: theoretical and experimental study // International conference "Functional Materials and Nanotechnologies". (23-26 November 2020, Vilnius, Lithuania). P. 177.

35. Babuka T., Gomonnai O.O., Glukhov K.E., Kharkhalis L.Yu., Gomonnai A.V., Zahn D.R.T., Makowska-Janusik M. Effect of Se-content doping on electronic, dynamical and mechanical properties of TlInS<sub>2</sub> layered crystal // International conference "Clusters and Nanostructured Materials (CNM'6)". (5-9 October 2020, Uzhgorod-Vodograj, Ukraine). P. 184-185.

36. Babuka T., Makowska-Janusik M., Glukhov K.E., Kharkhalis L.Yu., Gomonnai O.O., Gomonnai A.V., Zahn D.R.T. Comparative study of structural and vibrational stability of layered TlInS<sub>2</sub> and TlIn(S<sub>0.75</sub>Se<sub>0.25</sub>)<sub>2</sub> ferroelectric crystals // XXII International seminar on physics and chemistry of solids (ISPCS'20). (17-19 June 2020, Lviv, Ukraine). P. 79.

37. Gomonnai O.O., Ludemann M., Roman I.Yu., Gomonnai A.V., Zahn D.R.T. Temperature-dependent Raman studies of layered TlIn(S<sub>1-x</sub>Se<sub>x</sub>)<sub>2</sub> (0 ≤ x ≤ 0.25) single crystals // VIII International seminar "Properties of Ferroelectric and Superionic Systems". Programme and abstracts. (29-30 October 2019, Uzhhorod, Ukraine). P. 30-31.

38. Adamenko D., Pogodin A., Gomonnai O. O., Say A., Mys O., Vasylyuk Yu, Martynyuk-Lototska I. and Vlokh R. Anisotropy of acoustic, thermal expansion and optical properties of β-TlInS<sub>2</sub>, TlInSe<sub>2</sub> and TlGaSe<sub>2</sub> crystals // VIII International seminar "Properties of Ferroelectric and Superionic Systems". Programme and abstracts. (29-30 October 2019, Uzhhorod, Ukraine). P. 24.

39. Babuka T., Gomonnai O.O., Glukhov K.E., Kharkhalis L.Yu., Gomonnai

A.V., Zahn D.R.T. Theoretical and experimental studies of vibrational properties of layered  $\text{TlInS}_2$  ferroelectric crystals // VIII International seminar "Properties of Ferroelectric and Superionic Systems". Programme and abstracts. (29-30 October 2019, Uzhhorod, Ukraine). P. 59-60.

40. Babuka T., Gomonnai O.O., Glukhov K.E., Kharkhalis L.Yu., Ludemann M., Zahn D.R.T. Physical properties of solid solution of  $\text{TlIn}(\text{S}_{1-x}\text{Se}_x)_2$  crystals: theoretical and experimental study // XXIV Galyna Puchkovska International school-seminar "Spectroscopy of Molecules and Crystals". (25-30 August 2019, Odessa, Ukraine). P. 65.

41. Babuka T., Gomonnai O.O., Glukhov K.E., Kharkhalis L.Yu., Sznajder M. Electronic and optical properties of the  $\text{TlInS}_2$  crystal: theoretical and experimental study // 48 th International school & conference on the physics of semiconductors. (8-14 June 2019, Szczyrk, Poland). ThB21.

42. Gomonnai O.O., Ludemann M., Gomonnai A.V., Roman I.Yu., Slivka A.G., Zahn D.R.T. Temperature dependence of Raman-active modes of  $\text{TlIn}(\text{S}_{1-x}\text{Se}_x)_2$  single crystals // V Ukrainian-Polish-Lithuanian meeting on physics of ferroelectrics (UPLMF-V). (18-20 September 2018, Uzhhorod, Ukraine). P. 81.

43. Mys O., Martynyuk-Lototska I., Kokhan O., Gomonnai O., Kryvyy T., Vlokh R. Anizotropy of acoustic, piezo-, elasto- and acousto-optic properties of  $\text{Tl}_3\text{AsS}_4$  and  $\text{Tl}_3\text{PSe}_4$  crystals // V Ukrainian-Polish-Lithuanian meeting on physics of ferroelectrics (UPLMF-V). (18-20 September 2018, Uzhhorod, Ukraine). P. 31.

44. Mys O., Martynyuk-Lototska I., Vasylykiv Y., Kryvyy T., Say A., Gomonnai O., Kokhan O., Vlokh R. Critical behavior and acoustic, elastic and dilatometric anisotropy of  $\text{TlIn}(\text{S}_{1-x}\text{Se}_x)_2$  crystals // V Ukrainian-Polish-Lithuanian meeting on physics of ferroelectrics (UPLMF-V). (18-20 September 2018, Uzhhorod, Ukraine). P. 74.

45. Huranych P., Rosul R.R., Guranich P.P., Gomonnai O.O., Rubish V.M., Gomonnai A.V., Slivka A.G. Phase ( $x, T$ ) diagram of  $\text{TlIn}(\text{S}_{1-x}\text{Se}_x)_2$  polycrystal in the compositional range  $0 \leq x \leq 0.15$  // V Ukrainian-Polish-Lithuanian meeting on physics of ferroelectrics (UPLMF-V). (18-20 September 2018, Uzhhorod, Ukraine). P. 88.

46. Gomonnai O.O., Ludemann M., Gomonnai A.V., Guranich P.P., Roman I.Yu., Slivka A.G., Zahn D.R.T. Low-temperature Raman studies of sulfur-rich  $\text{TlIn}(\text{S}_{1-x}\text{Se}_x)_2$  single crystals // VIII Українська наукова конференція з фізики напівпровідників (USCPS-8). (2-4 жовтня 2018, м. Ужгород). С. 166.

47. Gomonnai O.O., Ludemann M., Gomonnai A.V., Roman I. Yu., Guranich P.P., Slivka A.G., Zahn D.R.T. Temperature dependence of Raman-active modes of  $\text{TlIn}(\text{S}_{0.95}\text{Se}_{0.05})_2$  single crystal // International conference "Clusters and Nanostructured Materials" (CNM'5). (22-26 October 2018, Uzhgorod, Ukraine). P. 132.

48. Gomonnai O.O., Gordan O., Guranich P.P., Gomonnai A.V., Slivka A.G., Zahn D.R.T. Temperature-dependent dielectric functions and interband critical points of sulfur-rich  $\text{TlIn}(\text{S}_{1-x}\text{Se}_x)_2$  solid solutions // 11<sup>th</sup> International conference on physics of advanced materials. (8-13 September 2016, Cluj-Napoca, Romania). P. 91-93.

49. Gomonnai O.O., Gordan O., Guranich P.P., Gomonnai A.V., Huranych P., Slivka A.G., Zahn D.R.T. Spectroscopic ellipsometry studies and temperature behaviour of dielectric function spectra in quasitwodimensional  $\text{TlInS}_2$  single crystal // Abstract of International conference on semiconductor nanostructures for optoelectronics and biosensing. (22-25 May 2016, Rzeszow, Poland). P. 78.

50. Gomonnai O.O., Gordan O., Guranich P.P., Gomonnai A.V., Slivka A.G., Zahn D.R.T. Spectroscopic ellipsometry studies of  $\text{TlIn}(\text{S}_{1-x}\text{Se}_x)_2$  solid solutions at different temperatures // 18<sup>th</sup> International conference on solid films and surfaces (ICSFS-18). (28 August - 2 September 2016, Chemnitz, Germany). P. 286.

51. Gomonnai O.O., Gordan O., Guranich P.P., Gomonnai A.V., Huranich P., Slivka A.G., Zahn D.R.T. Spectroscopic ellipsometry studies of  $\text{TlIn}(\text{S}_{0.92}\text{Se}_{0.08})_2$  layered crystal at different temperatures // VII Міжнародна науково-практична конференція "Сенсорна електроніка та мікросистемні технології" (30 травня - 03 червня 2016, м.Одеса). С. 136.

52. Gomonnai O.O., Gordan O., Guranich P.P., Gomonnai A.V., Huranich P., Slivka A.G., Zahn D.R.T. Spectroscopic ellipsometry studies and interband optical transitions of  $\text{TlIn}(\text{S}_{0.95}\text{Se}_{0.05})_2$  ferroelectric at different temperatures // IX International conference topical problems of semiconductor physics. (16-20 May 2016, Truskavets, Ukraine). P. 180.

53. Gomonnai O.O., Gordan O., Guranich P.P., Gomonnai A.V., Slivka A.G., Zahn D.R.T. Dielectric function spectra and interband optical transitions in  $\text{TlIn}(\text{S}_{0.75}\text{Se}_{0.25})_2$  crystal at different temperatures // VII Українська наукова конференція з фізики напівпровідників. (26-30 вересня 2016, м. Дніпро). С. 111-112.

54. Rosul R.R., Guranich P.P., Gomonnai O.O., Rigan M.Yu., Rubish V.M., Gomonnai A.V., Slivka A.G., Huranich P.P. Investigation of phase transitions in  $\text{TlIn}(\text{S}_{1-x}\text{Se}_x)_2$  // IV International conference "Clusters and Nanostructured Materials". (12-15 October 2015, Uzhgorod, Ukraine). P. 118.

55. Rosul R.R., Guranich P.P., Gomonnai O.O., Slivka A.G., Roman S.Yu., Gomonnai A.V., Huranich P.P. High-pressure ferroelastic phase of  $\text{TlInS}_2$  crystal / V International seminar "Properties of Ferroelectric and Superionic Systems". Programme and abstracts. (26-27 October 2015, Uzhgorod, Ukraine). P. 24.

56. Gomonnai A.V., Azhniuk Yu.M., Rubish V.M., Rigan M.Yu., Gomonnai O.O., Guranich O.G., Zahn D.R.T. *In situ* Raman study of  $\text{TlInSe}_2$  nanocrystallites formed in  $\text{Tl-In-As-Se}$  glass under laser beam annealing // 2nd International research and practice conference "Nanotechnology and Nanomaterials". (27-30 August 2014, Lviv, Ukraine). P. 159.

57. Rubish V.M., Maryan V.M., Gorina O.V., Lytvyn P.M., Gomonnai O.O., Azhniuk Yu.M., Gomonnai A.V. Termocrystallisation of  $(\text{As}_2\text{Se}_3)_{45}(\text{SbSI})_{55}$  amorphous films // 2nd international research and practice conference "Nanotechnology and Nanomaterials". (27-30 August 2014, Lviv, Ukraine). P. 388.

58. Guranich P.P., Rosul R.R., Gomonnai O.O., Slivka A.G., Roman I.Yu., Gomonnai A.V. Optical properties of  $\text{TlInS}_2$  crystal at high pressure // VI Українська наукова конференція з фізики напівпровідників. (30 вересня-4 жовтня 2013, м. Чернівці). С. 481-482.

59. Gomonnai O.O., Gomonnai A.V., Rosul R.R., Guranich P.P., Slivka A.G., Rigan M.Yu. Detailed studies of polycritical region of  $\text{TlInS}_2$  crystals in the pressure range  $580 \leq p < 660$  MPa // International conference High Pressure – 2012 "Fundamental and Applied Aspects". (23-27 September 2012, Sudak, Ukraine). P1-55.

60. Росул Р.Р., Гураніч П.П., Гомоннай О.О., Гомоннай О.В., Сливка О.Г., Турок І.І., Роман І.Ю. Поведінка краю фундаментального поглинання в кристалах  $\text{TlIn}(\text{S}_{0.96}\text{Se}_{0.04})_2$  в околі фазових переходів при дії високих

гідростатичних тисків // V Міжнародна науково-практична конференція "Сенсорна електроніка та мікросистемні технології". (4-8 червня 2012 р., м. Одеса). С. 47.

61. Росул Р.Р., Гуранич П.П., Гомоннай О.О., Сливка О.Г., Роман І.Ю., Риган М.Ю., Гомоннай О.В. Вплив ізоморфного заміщення S – Se на діелектричні властивості сегнетоелектричних кристалів  $\text{TlInS}_2$  // V Міжнародна науково-практична конференція "Сенсорна електроніка та мікросистемні технології". (4-8 червня 2012 р., м. Одеса). С. 51.

62. Rigan M.Yu., Solomon A.M., Gasynets S.M., Rosul R.R., Perevusnyk V.P., Gomonnai O.O., Pisak R.P., Yasinko T.I., Opachko I.I., Shpyrko G.N. Glassforming and glasses crystallization in  $\text{As}_2\text{S}_3\text{-TlInS}_2$ ,  $\text{As}_2\text{Se}_3\text{-TlInSe}_2$ ,  $\text{As}_2\text{Se}_3\text{-TlGaSe}_2$  // III International conference "Clusters and Nanostructured Materials". (14-17 October 2012, Uzhgorod, Ukraine). P. 193.

63. Rosul R.R., Guranich P.P., Gomonnai O.O., Rigan M.Yu., Slivka A.G., Rubish V.M. and Gomonnai A.V. Dielectric properties of  $\text{TlIn}(\text{S}_{1-x}\text{Se}_x)_2$  polycrystals at elevated pressures // 12<sup>th</sup> European meeting on ferroelectricity. (26 June-1 July 2011, Bordeaux, France). P. 23.

64. Rosul R.R., Guranich P.P., Gomonnai O.O., Rigan M.Yu., Slivka A.G., Rubish V.M. and Gomonnai A.V.  $p$ - $T$ - $x$  phase diagram of  $\text{TlIn}(\text{S}_{1-x}\text{Se}_x)_2$  polycrystals up to 660 MPa // 49<sup>th</sup> European high pressure research group conference. (29 August-3 September 2011, Budapest, Hungary). P. 260.

65. Rosul R.R., Guranich P.P., Gomonnai O.O., Slivka A.G., Roman I.Yu., Rigan M.Yu. Birefringence of  $\text{TlInS}_2$  ferroelectric under pressure // 49<sup>th</sup> European high pressure research group international conference. (29 August-3 September 2011, Budapest, Hungary). P. 259.

66. Росул Р.Р., Гуранич П.П., Гомоннай О.О., Сливка О.Г., Роман І.Ю., Риган М.Ю., Гомоннай О.В. Фазові переходи низьковимірних сегнетоелектриків  $\text{TlIn}(\text{S}_{0.99}\text{Se}_{0.01})_2$  // V Українська наукова конференція з фізики напівпровідників (УНКФН-5). Програма і тези доповідей. (9-15 жовтня 2011 р., м. Ужгород). С. 395-396.

67. Росул Р.Р., Гуранич П.П., Гомоннай О.О., Сливка О.Г., Роман І.Ю., Риган М.Ю., Гомоннай О.В. Барична поведінка діелектричних властивостей сегнетоелектриків-напівпровідників  $\text{TlIn}(\text{S}_{0.97}\text{Se}_{0.03})_2$  // V Українська наукова конференція з фізики напівпровідників (УНКФН-5). Програма і тези доповідей. (9-15 жовтня 2011 р., м. Ужгород). С. 412.

68. Gomonnai O.O., Rosul R.R., Guranich P.P., Rigan M.Yu., Slivka A.G., Rubish V.M., Gomonnai A.V. Dielectric properties and phase transitions of  $\text{TlIn}(\text{S}_{1-x}\text{Se}_x)_2$  polycrystals under pressure // 17<sup>th</sup> APS topical conference on shock compression of condensed matter. (26 June-1 July 2011, Chicago, Illinois, USA). Abstr. F1 178. P. 65.

69. Rosul R.R., Guranich P.P., Gomonnai O.O., Slivka A.G., Roman I.Yu., Rigan M.Yu. Birefringence of  $\text{TlInS}_2$  quasi-two-dimensional ferroelectric under pressure // Mediterranean-East-Europe meeting "Multifunctional Materials". (12-14 May 2011, Uzhgorod, Ukraine). P. 111-112.

70. Gomonnai O.O., Guranich P.P., Slivka A.G., Rosul R.R., Rigan M.Yu. Optical and dielectric properties of  $\text{TlInS}_2$  crystals // International Seminar: "Properties of Ferroelectric and Superionic Systems". Programme and abstracts. (26-27 November

2010, Uzhhorod, Ukraine). P. 30.

71. Gomonnai O.O. Dielectric properties and phase transformations of quasitwodimensional TlInS<sub>2</sub> crystals under pressure // Kick-off conference on pressure effects on materials. (22-28 August 2010, Santa Barbara, California, USA). P. 28.

72. Gomonnai O.O., Guranich P.P., Slivka A.G., Rosul R.R., Rigan M.Yu. Optical, dielectric properties and (*p*, *T*) phase diagram of TlInS<sub>2</sub> crystals // 48<sup>th</sup> EHPRG International conference. (25-29 July 2010, Uppsala, Sweden). P.160.

73. Гомоннай О.О., Гуранич П.П., Росул Р.Р., Сливка О.Г., Роман І.Ю. Оптичні властивості сегнетоелектриків TlInS<sub>2</sub> в околі фазових переходів // IV Міжнародна науково-практична конференція "Сенсорна електроніка та мікро-системні технології". (28 червня-2 липня 2010 р., м. Одеса). С. 212.

## АНОТАЦІЯ

Гомоннай О.О. Трансформація електронних і фононних станів у кристалах типу TlInS<sub>2</sub> в області фазових переходів і при просторовому обмеженні. – Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня доктора фізико-математичних наук за спеціальністю 01.04.10 – фізика напівпровідників і діелектриків. – ДВНЗ "Ужгородський національний університет", Міністерство освіти і науки України, Ужгород, 2024.

Дисертацію присвячено з'ясуванню природи та особливостей фізичних процесів у шаруватих халькогенідних сегнетоелектриках типу TlInS<sub>2</sub> в області фазових переходів і при легуванні та просторових обмеженнях і можливостей формування композитів на їх основі. З цією метою методами функціоналу густини проведено розрахунки фізичних характеристик кристалів TlInS<sub>2</sub>, TlIn(S<sub>0.75</sub>Se<sub>0.25</sub>)<sub>2</sub> і наночарів TlInS<sub>2</sub> та експериментальні дослідження оптичних (еліпсометрія, раманівське розсіювання, двопроменезаломлення, кут повороту оптичної індикатриси, поглинання) та пружних властивостей кристалів TlIn(S<sub>1-x</sub>Se<sub>x</sub>)<sub>2</sub> і з'ясовано умови кристалізації TlInS<sub>2</sub> та TlInSe<sub>2</sub> у аморфних плівках та формування нанокристалів різної морфології TlInS<sub>2</sub>, SbSI та Sn<sub>2</sub>P<sub>2</sub>S<sub>6</sub> у композитах на основі As<sub>2</sub>S<sub>3</sub> і TlInSe<sub>2</sub> у склі As<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>.

При розв'язанні фундаментальних і прикладних задач у роботі отримано результати, які мають наукову новизну. В рамках першопринципного підходу в різних наближеннях (DFT/PBE-D, DFT/LDA-D+U) проведено дослідження енергетичних зонних спектрів, повних та парціальних густин електронних станів кристалів TlInS<sub>2</sub> і TlIn(S<sub>0.75</sub>Se<sub>0.25</sub>)<sub>2</sub>. Встановлено, що вершина валентної зони утворена *p*-станами сірки, тоді як дно зони провідності формується головним чином *p*-станами всіх атомів кристала TlInS<sub>2</sub> з домішкою *s*-станів In. Діапазон валентної зони (0 ÷ -16) еВ розділяється на чотири піддіапазони. Найглибший енергетичний піддіапазон (-16 ÷ -14) еВ сформований з *d*-станів індію. Піддіапазон (-12 ÷ -7.5) еВ формується з *s*-станів сірки та *d*-станів талію, а стани Tl-5d також можуть відповідати низькоенергетичному піку близько -10 еВ. Піддіапазон (-7 ÷ -5) еВ походить від *p*-станів атомів S і *s*-станів атомів In і Tl.

Піддіапазон ( $-5 \div -0$ ) eV пов'язаний із сильним внеском  $p$ -станів атомів сірки, гібридизованих з  $p$ -станами атомів індію та талію. З'ясовано, що ізовалентне заміщення атомів сірки атомами селену у кристалі  $\text{TlInS}_2$  суттєво не змінює його енергетичного зонного спектру, а обумовлює участь у формуванні вершини валентної зони і дна зони провідності також  $p$ -орбіталей атомів селену.

У наближеннях DFT/PBE-D+U розраховано дійсну та уявну частини діелектричної функції, спектральні поляризаційні залежності коефіцієнтів поглинання, показників відбивання та коефіцієнтів екстинкції кристалів  $\text{TlInS}_2$  і  $\text{TlIn}(\text{S}_{0.75}\text{Se}_{0.25})_2$ , для яких виявлено незначну анізотропію. Результати розрахунків порівняно з отриманими експериментальними даними оптичної спектроскопії (оптичне поглинання та еліпсометрія). Встановлено, що визначені енергії критичних точок можуть бути пов'язані з міжзонними переходами з  $2p$  станів сірки у верхній частині валентної зони до  $5p$  станів талію в нижній частині зони провідності.

У результаті спектроскопічних досліджень кристалів  $\text{TlIn}(\text{S}_{1-x}\text{Se}_x)_2$  ( $0 < x \leq 0.25$ ) в області  $1-5$  eV у температурному інтервалі  $133 \text{ K}-300 \text{ K}$  проведено аналіз обумовлених ізовалентним заміщенням та температурою змін спектральних залежностей дійсної та уявної частин діелектричної функції, показника заломлення та коефіцієнта екстинкції. Зі спектральних залежностей другої похідної діелектричної проникності визначено енергії критичних точок, амплітуди, параметри уширення та фазові кути, проаналізовано їх концентраційну залежність і виявлено особливості, пов'язані з фазовими переходами у цих об'єктах.

Методом GGA/PBE-D для кристалів  $\text{TlInS}_2$  та  $\text{TlIn}(\text{S}_{0.75}\text{Se}_{0.25})_2$  в напрямку високосиметричних точок зони Брілюена розраховано дисперсійні криві фононів та парціальні густини фононних станів, власні вектори для деяких значень фононних частот та визначено їх симетрію. Виявлено, що у впорядкованому твердому розчині  $\text{TlIn}(\text{S}_{0.75}\text{Se}_{0.25})_2$  спостерігається область динамічної нестабільності, сформована коливаннями атомів In та Se і обумовлена тим, що у зв'язку зі внесенням у структуру атомів селену порушується енергетична цілісність тетраедральної структури груп  $\text{InS}_4$ , яка призводить до полямності ефективного потенціалу, в якому відбувається рух іонів. Мала глибина локальних мінімумів цього потенціалу, а також резонансні явища є причиною динамічної нестабільності коливних станів у вказаному частотному інтервалі.

У результаті досліджень спектрів раманівського розсіювання світла кристалів  $\text{TlIn}(\text{S}_{1-x}\text{Se}_x)_2$  при найменшому досягнутому прояві фонон-фононної взаємодії ( $30 \text{ K}$ ) проаналізовано композиційну поведінку частот, напівширин та інтегральних інтенсивностей фононних мод в інтервалі  $0 < x \leq 0.25$ . З'ясовано, що в низькочастотній області спектрів спостерігається переважно одномодовий тип поведінки, водночас зі збільшенням вмісту атомів селену як у низькочастотній області ( $42, 64$  та  $82 \text{ cm}^{-1}$ ), так і у високочастотній області ( $190-220 \text{ cm}^{-1}$ ) з'являються нові смуги, очевидно, пов'язані з коливаннями змішаних комплексів  $\text{In}_4\text{S}(\text{Se})_{10}$ , які можуть мати різну кількість ізовалентних атомів S та Se, утворюючи структури  $\text{In}_4\text{S}_{10-y}\text{Se}_y$ , де  $y$  – цілі числа від 1 до 9.

У результаті досліджень у температурному діапазоні  $30 - 300 \text{ K}$  спектрів раманівського розсіювання світла монокристалів  $\text{TlIn}(\text{S}_{1-x}\text{Se}_x)_2$  ( $0 < x \leq 0.25$ ) на

основі аналізу температурних залежностей характеристик фононних смуг виявлено, крім типових змін (незначне зниження частоти, збільшення напівширини та інтегральної інтенсивності зі зростанням температури, які пов'язані з ангармонічністю коливань ґратки та зміною об'єму кристала), також зміни, зумовлені фазовими переходами, що фіксуються в різних діапазонах частот і включають помітне зниження частоти, значне збільшення напівширини та перерозподіл інтенсивності декількох смуг, а також помітну зміну загального вигляду спектру з температурою, що обумовлено зміною числа активних мод оптичних фононів.

Використовуючи наближення умовно деформованого стану та відповідність критеріям Борна, методом DFT-D + U розраховано значення тринадцяти незалежних пружних констант  $C_{ij}$  для кристалів  $TlInS_2$  і  $TlInS_{0.75}Se_{0.25}$  і за співвідношенням Крістофеля отримано значення поширення швидкостей звуку в площинах (001), (010) та (100), які порівняно з відомими експериментальними даними для кристала  $TlInS_2$ . Розраховано значення об'ємного модуля  $B$ , модуля Юнга  $E$ , модуля зсуву  $G$ , коефіцієнта Пуассона  $\sigma$  та співвідношення П'ю ( $B/G$ ) для кристалів  $TlInS_2$  і  $TlInS_{0.75}Se_{0.25}$ .

У результаті досліджень температурних залежностей діелектричних, дилатометричних і оптичних (двопроменезаломлення, кут повороту оптичної індикатриси, поглинання, еліпсометрія, раманівське розсіювання світла) властивостей кристалів  $TlIn(S_{1-x}Se_x)_2$  в області фазових переходів, з урахуванням дилатометричних даних встановлено їх фазову  $T$ - $x$  діаграму в інтервалі концентрацій  $0 \leq x \leq 0.25$  і з'ясовано, що передбачувана кількома групами авторів точка Ліфшиця при  $x \approx 0.05$  не реалізується.

Досліджено доменну структуру в кристалі  $TlInS_2$  в області існування фаз високого тиску на  $p$ ,  $T$ -фазовій діаграмі та виявлено, що при зростанні тиску вище за 550 МПа при переході у фази високого тиску в площині шарів кристала фіксуються сегнетоеластичні домени, які проявляються у вигляді тканиноподібної структури і при більших тисках є «замороженими», а у проміжній фазі спостерігаються динамічні ефекти.

Проведено квантово-хімічні розрахунки електронних властивостей для наночарів  $TlInS_2$  різної товщини з використанням коду Vienna Ab Initio Simulation Package на основі теорії функціоналу електронної густини, при цьому використано функцію обмінно-кореляційного функціоналу Форде-Берка-Ернцергофа в рамках узагальненого градієнтного наближення. У результаті моделювання фізичних властивостей надкомірки, яка містить від одного до трьох шарів, отримано енергетичні зонні спектри, повні густини електронних станів та діелектричні функції і показано, що зі збільшенням кількості наночарів у надкомірці існує тенденція до зменшення значень ширини забороненої зони та діелектричної проникності.

Методами мікроскопії розсіювання показано можливість створення умов для реалізації процесів кристалізації аморфних тонких (10–200 нм) плівок  $TlInS_2$  та  $TlInSe_2$  в результаті дії лазерного випромінювання певної густини потужності, яка внаслідок теплового ефекту обумовлює утворення кристалітів, причому у плівках  $TlInSe_2$  кристаліти мають видовжену форму і орієнтовані у площині плівки і їх формування супроводжується утворенням у місці падіння лазерного променя кристалітів  $TlSe$  та  $In_2Se_3$ .

Методом мікроскопії спектроскопії склоподібних систем Tl–In–As–S та Tl–In–As–Se різного хімічного складу показано, що в них під дією лазерного випромінювання відбувається формування нанокристалів TlInS<sub>2</sub> і TlInSe<sub>2</sub>, та встановлено, що цей процес є незворотним і характеризується пороговим значенням густини потужності лазерного випромінювання, яке залежить від довжини хвилі, та обумовлений не чисто термічними ефектами, а переважно різким зменшенням в'язкості скла під дією світла та відповідним зростанням мобільності атомів у матеріалі, що проявляється у вигляді перенесення маси від місця падіння лазерного пучка, а також веде до формування енергетично більш вигідних кристалічних включень.

За результатами мікроскопії спектроскопії, сканувальної електронної мікроскопії та рентгеноструктурного аналізу з'ясовано можливості формування нанокристалів сегнетоелектриків різної морфології, зокрема, обумовлене фотопластичним ефектом утворення нанокристалів SbSI у плівках (As<sub>2</sub>S<sub>3</sub>)<sub>0.45</sub>(SbSI)<sub>0.55</sub> при дії лазерного випромінювання певної довжини хвилі та густини потужності, і кристалітів Sn<sub>2</sub>P<sub>2</sub>S<sub>6</sub> внаслідок термообробки матеріалів (1–x)As<sub>2</sub>S<sub>3</sub>·xSn<sub>2</sub>P<sub>2</sub>S<sub>6</sub> різного хімічного складу.

Практичне значення отриманих результатів полягає в тому, що розроблені розрахункові підходи в теоретичному описі електронних і фононних станів кристалів TlInS<sub>2</sub>, TlIn(S<sub>0.75</sub>Se<sub>0.25</sub>)<sub>2</sub> та наночарів TlInS<sub>2</sub> можуть бути застосовані при теоретичному моделюванні фізичних характеристик інших класів халькогенідних сполук у яких присутні ван-дер-ваальсівські зв'язки при легуванні і просторовому обмеженні, і можуть бути використані для розробки нових ефективних методик синтезу та вирощування об'єктів з характеристиками, оптимальними для конкретних випадків практичного застосування.

Встановлена  $T$ - $x$  діаграма кристалів TlIn(S<sub>1-x</sub>Se<sub>x</sub>)<sub>2</sub> і уточнена  $p$ - $T$  діаграма кристала TlInS<sub>2</sub> можуть стимулювати розвиток теоретичних і експериментальних досліджень фазових переходів і полікритичних явищ у конденсованих системах.

Результати та висновки щодо умов формування сегнетоелектричних нанокристалів різної морфології TlInS<sub>2</sub>, TlInSe<sub>2</sub>, SbSI та Sn<sub>2</sub>P<sub>2</sub>S<sub>6</sub> у результаті дії лазерного випромінювання різної довжини хвилі та густини потужності та/або внаслідок термообробки можуть бути використані для створення новітніх матеріалів для різноманітних областей практичного застосування.

*Ключові слова:* фероїки, шаруваті кристали, плівки, скла, нанокристали, фазові переходи, фазові діаграми, електронна структура, пружні та коливні характеристики, оптичні властивості, методи теорії функціоналу густини, раманівське розсіювання, еліпсоетрія

## ABSTRACT

*Gomonai O.O.* Transformation of electron and phonon states in TlInS<sub>2</sub>-type crystals in the range of phase transitions and upon confinement. – Manuscript copyright.

Thesis for a scientific degree of Doctor of Physical and Mathematical Sciences, specialty 01.04.10 – Physics of Semiconductors and Dielectrics. – Uzhhorod National University, Ministry of Education and Science of Ukraine, Uzhhorod, 2024.

The thesis is devoted to elucidation of the nature and specific features of physical processes in layered chalcogenide ferroelectrics of  $\text{TlInS}_2$  type in the region of phase transition as well as upon doping and spatial confinement and possibilities of formation of composites on their base. For this purpose density functional theory (DFT) calculations of physical characteristics of  $\text{TlInS}_2$  and  $\text{TlIn}(\text{S}_{0.75}\text{Se}_{0.25})_2$  crystals and  $\text{TlInS}_2$  nanolayers were performed as well as experimental studies of optical (ellipsometry, Raman scattering, birefringence, angle of optical indicatrix rotation, absorption) and elastic properties of  $\text{TlIn}(\text{S}_{1-x}\text{Se}_x)_2$  crystals and conditions of crystallisation of  $\text{TlInS}_2$  and  $\text{TlInSe}_2$  in amorphous films and formation of  $\text{TlInS}_2$ ,  $\text{SbSI}$  and  $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$  nanocrystals of various morphology in composites based on  $\text{As}_2\text{S}_3$  and  $\text{TlInSe}_2$  in  $\text{As}_2\text{Se}_3$  glass were elucidated.

Having solved fundamental and applied problems, the thesis presents results of scientific novelty. In the framework of *ab initio* approach, different approximations (DFT/PBE-D, DFT/LDA-D+U) were used to study the energy band structure, full and partial densities of electron states of  $\text{TlInS}_2$  and  $\text{TlIn}(\text{S}_{0.75}\text{Se}_{0.25})_2$  crystals. It is stated that the valence band top is formed by *p*-states of sulphur while the bottom of the conduction band is formed mostly by *p*-states of all atoms of the  $\text{TlInS}_2$  crystal with an admixture of *s*-states of In. The valence band range (0 ÷ -16) eV is divided into four subranges. The deepest energy subrange (-16 ÷ -14) eV is formed by *d*-states of indium. The subrange (-12 ÷ -7.5) eV is formed by *s*-states of sulphur and *d*-states of thallium while *Tl-5d* states can also correspond to the low-energy peak near -10 eV. The subrange (-7 ÷ -5) eV originates from *p*-states of S atoms and *s*-states of In and Tl atoms. The subrange (-5 ÷ -0) eV is related to a strong contribution of *p*-states of sulphur atoms hybridized with *p*-states of indium and thallium atoms. It is shown that isovalent substitution of sulphur by selenium atoms in  $\text{TlInS}_2$  crystal does not essentially change its energy band spectrum, but rather determines participation of *p*-orbitals of selenium atoms in the formation of the top of the valence band and the bottom of the conduction band.

The DFT/PBE-D+U approximations were used to calculate the real and imaginary parts of the dielectric function, spectral polarization dependences of absorption coefficients, reflection indices and extinction coefficients of  $\text{TlInS}_2$  and  $\text{TlIn}(\text{S}_{0.75}\text{Se}_{0.25})_2$  crystals, for which a slight anisotropy was found. The calculation results were compared to the experimentally obtained optical spectroscopic data (optical absorption and ellipsometry). It is shown that the determined critical point energies can be related to interband transitions from *2p* states of sulphur in the upper part of the valence band to *5p* states of thallium in the lower part of the conduction band.

Based on the spectroscopic ellipsometry studies of  $\text{TlIn}(\text{S}_{1-x}\text{Se}_x)_2$  ( $0 < x \leq 0.25$ ) crystals in the 1–5 eV range in the temperature interval 133 K–300 K, isovalent substitution-related and temperature-related variations of spectral dependences of the real and imaginary parts of the dielectric function, refractive index and extinction coefficient are analysed. From the spectral dependences of the second derivative of the dielectric function the critical point energies, amplitudes, broadening parameters and phase angles are determined, their compositional dependences are analysed and singularities related to phase transitions in these objects are determined.

GGA/PBE-D method was used for  $\text{TlInS}_2$  and  $\text{TlIn}(\text{S}_{0.75}\text{Se}_{0.25})_2$  crystals in the direction towards the Brillouin zone high-symmetry points to calculate phonon

dispersion curves and partial densities of phonon states, eigenvectors for some values of phonon frequencies and to determine their symmetry. It is shown that in an ordered  $\text{TlIn}(\text{S}_{0.75}\text{Se}_{0.25})_2$  solid solution a region of dynamic instability is observed, formed by the vibrations of In and Se atoms and caused by the fact that, due to introduction of selenium atoms in the crystal structure, the energetic integrity of the tetrahedral structure of  $\text{InS}_4$  groups is violated, thereby resulting in a multiwell effective potential, in which the motion of ions occurs. Small depth of the local minima of this potential as well as resonance effects lead to the dynamic instability of vibrational states in this frequency range.

Based on Raman scattering studies of  $\text{TlIn}(\text{S}_{1-x}\text{Se}_x)_2$  performed at lowest achieved phonon-phonon coupling (30 K), compositional behaviour of phonon mode frequencies, halfwidths, and integrated intensities in the  $0 < x \leq 0.25$  range is analysed. In the lower-frequency part of the spectra predominantly one-mode behaviour is observed while at the increasing content of selenium new bands appear both in the low-frequency range (42, 64, and  $82 \text{ cm}^{-1}$ ) and in the high-frequency range ( $190\text{--}220 \text{ cm}^{-1}$ ), evidently related to the vibrations of mixed  $\text{In}_4\text{S}(\text{Se})_{10}$  complexes which may contain different number of isovalent S and Se atoms, forming  $\text{In}_4\text{S}_{10-y}\text{Se}_y$  structures where  $y$  are integers from 1 to 9.

Raman scattering studies of  $\text{TlIn}(\text{S}_{1-x}\text{Se}_x)_2$  ( $0 < x \leq 0.25$ ) single crystals in the temperature interval 30 – 300 K and analysis of temperature dependences of the phonon band characteristics revealed, besides typical changes (slight frequency decrease, increase of halfwidth and integrated intensity with temperature related to anharmonicity of the lattice vibrations and variation of the crystal volume), another type of changes related to phase transitions which are revealed in different frequency ranges and include noticeably decreasing frequency, substantial broadening and redistribution of intensities of some bands as well as a noticeable variation of the spectrum in general with temperature due to a change of the number of optical phonon active modes.

Using the ab initio calculations of the intently deformed unit cell and correspondence to the Born criteria, DFT-D + U method was applied to calculate the values of thirteen independent elastic constants  $C_{ij}$  for  $\text{TlInS}_2$  and  $\text{TlInS}_{0.75}\text{Se}_{0.25}$  crystals. From the Christoffel relationships sound velocities in (001), (010), and (100) planes were obtained, which were compared to the known experimental values for the  $\text{TlInS}_2$  crystal. Bulk modulus  $B$ , Young modulus  $E$ , shear modulus  $G$ , Poisson coefficient  $\sigma$ , and Pugh's ratio ( $B/G$ ) were calculated for the  $\text{TlInS}_2$  and  $\text{TlInS}_{0.75}\text{Se}_{0.25}$  crystals.

Based on the studies of temperature dependences of dielectric, dilatometric, and optical (birefringence, angle of optical indicatrix rotation, absorption, ellipsometry, Raman scattering) characteristics of  $\text{TlIn}(\text{S}_{1-x}\text{Se}_x)_2$  crystals in the phase transition range with the account of dilatometric data, their  $T$ - $x$  phase diagram is built in the compositional range  $0 \leq x \leq 0.25$  and it is concluded Lifshitz point  $x \approx 0.05$ , predicted by several groups of authors, is not achieved.

Domain structure in the  $\text{TlInS}_2$  crystal is studied in the range of existence of high-pressure phases in the  $p$ ,  $T$ -phase diagram. It is shown that at increasing pressure above 550 MPa at the transition to the high-pressure phases ferroelastic domains are observed within the plane of the crystal layers which are revealed as a tissue-like

structure, is "frozen" at elevated pressures while in the intermediate phase dynamic effects are observed.

Quantum-chemical calculations of electronic properties for  $\text{TlInS}_2$  nanolayers of various thickness are performed using Vienna Ab Initio Simulation Package code based on electronic density functional theory, Perdew-Burke-Ernzerhof exchange-correlation functional being used in the framework of the generalized gradient approximation. By modeling physical properties of a supercell, containing from one to three layers, energy band spectra, full densities of electron states, and dielectric functions are obtained. It is shown that with increasing number of nanolayers in the supercell there is a trend to the decrease of the energy bandgap and dielectric permittivity.

Micro-Raman scattering technique was applied to show the possibility of conditions for crystallization processes in thin (10–200 nm) amorphous  $\text{TlInS}_2$  and  $\text{TlInSe}_2$  films under illumination by laser light of a certain power density which, due to its thermal effect, leads to the formation of crystallites. In the  $\text{TlInSe}_2$  films the crystallites are oblong and oriented within the film plane, their formation is accompanied by the formation of  $\text{TlSe}$  and  $\text{In}_2\text{Se}_3$  crystallites in the laser spot.

Micro-Raman spectroscopy of  $\text{Tl-In-As-S}$  and  $\text{Tl-In-As-Se}$  glasses of various chemical composition shows that illumination by laser light leads to the formation of  $\text{TlInS}_2$  and  $\text{TlInSe}_2$  nanocrystals in these glasses. This process is found to be irreversible and characterized by a threshold value of the laser beam power density, depending on the laser wavelength. This effect is not purely thermal, but caused mostly by a drastic decrease of the glass viscosity under illumination and, accordingly, increasing mobility of atoms in the material revealed as radial mass transfer from the laser spot and formation of energetically favourable crystalline inclusions.

Based on the data of micro-Raman spectroscopy, scanning electron microscopy, and X-ray diffraction, possibilities for the formation of nanocrystals of ferroelectrics of various morphology are studied, in particular, formation of  $\text{SbSI}$  nanocrystals in  $(\text{As}_2\text{S}_3)_{0.45}(\text{SbSI})_{0.55}$  films due to the photoplastic effect under illumination by laser light of appropriate wavelength and power density, and  $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$  crystallites under thermal treatment of  $(1-x)\text{As}_2\text{S}_3 \cdot x\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$  materials of various chemical composition.

Practical importance of the results obtained consists in the fact that the calculation approaches elaborated in the theoretical description of electron and phonon states of the  $\text{TlInS}_2$  and  $\text{TlIn}(\text{S}_{0.75}\text{Se}_{0.25})_2$  crystals as well as  $\text{TlInS}_2$  nanolayers can be applied at theoretical modeling of physical characteristics of other classes of chalcogenide compounds possessing van der Waals bonds upon doping and spatial confinement, and can be helpful for working out new efficient techniques for the synthesis and growth of objects with characteristics, optimal for targeted applications.

The built  $T-x$  diagram of the  $\text{TlIn}(\text{S}_{1-x}\text{Se}_x)_2$  crystals and refined  $p-T$  diagram of the  $\text{TlInS}_2$  crystal can stimulate the development of theoretical and experimental studies of phase transitions and multicritical phenomena in condensed systems.

Results and conclusions on the conditions of formation of ferroelectric  $\text{TlInS}_2$ ,  $\text{TlInSe}_2$ ,  $\text{SbSI}$ , and  $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$  nanocrystals of various morphology under laser illumination of various wavelength and power density and/or upon thermal treatment can be used for the fabrication of novel materials for various applications.

*Key words:* ferroics, layered crystals, films, glasses, nanocrystals, phase transitions, phase diagrams, electronic structure, elastic and vibrational characteristics, optical properties, density functional theory methods, Raman scattering, ellipsometry