

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

Молнар Олександр Олександрович

УДК 537.226.4:538.95

**РЕЛАКСАЦІЙНІ ЯВИЩА У КРИСТАЛАХ ФОСФОРОВМІСНИХ
ХАЛЬКОГЕНІДІВ З РІЗНИМ ТИПОМ ДИПОЛЬНОГО
УПОРЯДКУВАННЯ**

01.04.10 – фізика напівпровідників і діелектриків

Автореферат

дисертації на здобуття наукового ступеня
доктора фізико-математичних наук

Ужгород – 2019

Дисертацією є рукопис

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

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

Офіційні опоненти: член-кореспондент НАН України,
доктор фізико-математичних наук, професор
Стасюк Ігор Васильович,
головний науковий співробітник
відділу квантової статистики,
Інститут фізики конденсованих систем
НАН України

доктор фізико-математичних наук,
старший науковий співробітник
Ажнюк Юрій Миколайович,
провідний науковий співробітник
відділу матеріалів функціональної електроніки,
Інститут електронної фізики
НАН України

доктор фізико-математичних наук, доцент
Непочатенко Віктор Андрійович,
завідувач кафедри вищої математики та фізики,
ДВНЗ «Білоцерківський національний аграрний
університет» МОН України

Захист відбудеться «07» червня 2019 р. о 11.00 год. на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 61.051.01 при державному вищому навчальному закладі «Ужгородський національний університет» Міністерства освіти і науки України за адресою: 88000, м. Ужгород, вул. Волошина, 54, ауд. № 181.

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

Автореферат розісланий «__» травня 2019 р.

Вчений секретар
спеціалізованої вченої ради



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

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність теми. Для подальшого збереження темпів розвитку сучасної електроніки згідно з законом Мура необхідно виходити за межі класичної напівпровідникової схемотехніки з поступовим переходом до функціональних елементів, які передбачають використання різних фізичних явищ для збільшення швидкодії та більш щільної концентрації компонент. Це відноситься як до розмірів, які зараз знаходяться в області 10^{-9} - 10^{-10} м так і до часу переключення (10^{-9} - 10^{-10} с) окремих елементів. Серед матеріалів, на основі яких можуть бути створені активні елементи пристроїв функціональної електроніки, найбільш перспективними є складні напівпровідникові халькогеніди, на діаграмах стану яких реалізуються різноманітні фази — сегнетоелектричні, феромагнітні, сегнетоеластичні, суперіонні та різного типу метастабільні стани (неспівмірні (НС), склоподібні тощо).

Останнім часом все більшу популярність отримують матеріали типу $Me_1Me_2P_2S(Se)_6$. До цього класу відносяться як 3D кристали типу $(Pb_ySn_{1-y})_2P_2(Se_xS_{1-x})_6$ так і шаруваті 2D кристали $CuInP_2(Se_xS_{1-x})_6$, $CuCrP_2S_6$, $Cd_2P_2Se_6$ та інші. Об'ємні $Sn_2P_2S_6$ можуть бути використані в якості активного середовища в нелінійно-оптичних пристроях, у п'єзоелектричних перетворювачах і датчиках, піроелектричних приладах, в якості матриці для твердих електролітів та інших пристроях. На основі шаруватих кристалів $CuInP_2S_6$ вже створені основні компоненти електронних пристроїв, починаючи від діодів та транзисторів і закінчуючи комірками пам'яті. На сьогоднішній день цей матеріал є єдиним сегнетоелектриком, в якому при кімнатній температурі вдалось у зразку товщиною 4 нм спостерігати стабільне переключення поляризації. Крім цього, подібні кристали (наприклад $Li_2FeP_2S_6$, $Li_2NiP_2S_6$) є кандидатами для створення твердотільних акумуляторів з надвисокою ємністю. Цим пояснюється вибухоподібне зростання кількості досліджень, направлених на вивчення шаруватих кристалів з Ван-дер-Ваальсівськими зв'язками типу $M/M_2P_2S(Se)_6$.

Для можливого практичного застосування нових матеріалів необхідно дослідити їхні фізичні властивості під впливом зовнішніх чинників, оптимізувати хімічний склад для адаптації чи покращення параметрів, збільшити температурний діапазон застосування. З точки зору фундаментальних досліджень, такі сполуки є зручними модельними об'єктами, вивчення яких дає змогу проводити порівняльні дослідження багатьох характеристик на зразках схожого хімічного складу з різними ступенями дипольного упорядкування (параелектрична, сегнетоелектрична, неспівмірна фази, або дипольне скло).

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами. Дисертаційна робота виконувалась у державному вищому навчальному закладі «Ужгородський національний університет» на кафедрі фізики напівпровідників та в науково-дослідному інституті фізики і хімії твердого тіла у межах держбюджетних науково-дослідних тем: «Фоторефрактивні матеріали на основі

легованих сегнетонапівпровідників $\text{Me}_2\text{P}_6\text{S}_6$ для керування параметрами лазерного випромінювання» ДР-0105U007702, «Халькогенідні кристали та нанокомпозити для адаптивного керування лазерним випромінюванням ближнього і ІЧ діапазону» ДР-0109U000882, «Розупорядковані сегнетоелектрики-напівпровідники на основі фосфоровмісних халькогенідів» ДР-0112U001558, «Халькогенідні кристали фероїків різної розмірності для бістабільних елементів електроніки» ДР-0115U001092, «Сегнетомагнітні наноматеріали фероїків на основі фосфоровмісних халькогенідів для функціональних елементів сучасної електроніки» ДР-0118U000174. Проведені дослідження також частково були профінансовані грантовими програмами: International Science Foundation K6G100 «Nonequilibrium phase transitions and self-organization effects in the crystals of ferroelectrics-semiconductors», INTAS-93-3230 «Comparative study of the disorder crystals with phase transitions the dielectric glasses and the ferroelectric ceramics», INCO-COPERNICUS IC15-CT97-0712 «New materials for micro- and optoelectronics exhibiting cooperative dipole effects», в рамках спільного українсько-литовського науково-дослідного проекту M/101-2017 «Нові мультифероїки та суперіонні провідники для акустоелектроніки та твердотільної іоніки» та партнерським проектом УНТЦ Р438, Р438а та Р438б «Модифікування халькогенідних фоторефрактивних кристалів дифузією та післяростовою обробкою».

Мета і завдання дослідження

Об'єктом дослідження були тримірні кристали типу $\text{Sn}(\text{Pb})_2\text{P}_2\text{S}(\text{Se})_6$, шаруваті кристали $\text{CuInP}_2\text{S}(\text{Se})_6$ та CuCrP_2S_6 з суттєвими змінами хімічних зв'язків та фізичних властивостей, які супроводжуються сегнетоелектричними, сегнетоелектричними та антисегнетоелектричними фазовими переходами,.

Предметом дослідження є прояви релаксаційних явищ в діелектричних спектрах та спектрах КРС, оптичних і електрофізичних властивостях; встановлення природи сегнетоелектричної, сегнетоелектричної, антисегнетоелектричної, неспівмірної фаз, стану дипольного скла, квантового параелектричного стану в кристалах типу $\text{M}/\text{M}2\text{P}_2\text{S}(\text{Se})_6$ на основі аналізу експериментальних даних; виявлення впливу методу отримання, легування та після ростової модифікації на фізичні властивості вказаних матеріалів; побудова фазових діаграм для твердих розчинів типу $\text{Sn}(\text{Pb})_2\text{P}_2\text{S}(\text{Se})_6$, $\text{CuInP}_2\text{S}(\text{Se})_6$ на основі отриманих експериментальних результатів.

Метою роботи було комплексне дослідження фізичних властивостей та релаксаційних явищ у кристалах фосфоровмісних халькогенідів з різним типом дипольного упорядкування. При цьому ставились наступні завдання:

1. Створити унікальні автоматизовані вимірні системи для дослідження діелектричних, і інших електрофізичних властивостей сегнетоелектриків-напівпровідників в широкому інтервалі частот і температур, та для вивчення процесів переключення в даних матеріалах;

2. Побудувати систему прецизійної зміни та регулювання температури для дослідження фізичних явищ в досліджуваних об'єктах в околі фазових переходів;
3. Простежити зв'язок між технологією отримання досліджуваних сполук та їхніми фізичними властивостями;
4. Дослідити вплив нерівноважності електронної системи на доменну структуру сегнетоелектриків-напівпровідників;
5. Вивчити релаксаційні процеси в сегнетоелектриках-напівпровідниках $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ та $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ в низькотемпературній ділянці сегнетоелектричної фази;
6. Дослідити поведінку фізичних властивостей в околі фазових переходів кристалів $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ та $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$;
7. Проаналізувати температурні залежності діелектричної проникності власних одновісних сегнетоелектриків $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ з контрольованим вмістом домішок різного типу з метою визначення дефектів кристалічної структури, які впливають на:
 - ефективність запису теплової пам'яті в неспівмірній (НС) фазі;
 - фазовий перехід другого роду з параелектричної фази в неспівмірну фазу при температурі T_i і на ФП першого роду із НС-фази в сегнетоелектричну фазу при температурі T_c ;
 - аномальний гістерезис температурної залежності діелектричних властивостей в НС-фазі;
 - вклад доменних стінок в аномалії діелектричної проникності сегнетоелектричної фази;
8. Вивчити довготривалі релаксації діелектричних параметрів у параелектричній фазі кристалів $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ та появу проміжного стану між параелектричною та сегнетоелектричною фазами;
9. Дослідити вплив швидкості зміни температури, і відповідно ступеню нерівноважності системи на інтервал існування НС-фази для твердих розчинів $\text{Sn}_2\text{P}_2(\text{Se}_x\text{S}_{1-x})_6$ з концентрацією селену поблизу точки Ліфшиця $x_{ТЛ} \sim 0.28$;
10. Вивчити температурні залежності фізичних параметрів твердих розчинів сегнетоелектриків типу $(\text{Pb}_y\text{Sn}_{1-y})_2\text{P}_2\text{S}_6$ з метою підтвердження найважливіших висновків моделі Блюме-Емері-Гріффітса (БЕГ) щодо обов'язкової зміни роду фазового переходу з другого на перший (тобто необхідністю досягнення трикритичної точки (ТКТ));
11. Дослідити вплив флуктуації валентності на характер квантового параелектричного стану кристалів $\text{Pb}_2\text{P}_2\text{S}_6$;
12. Побудувати фазову діаграму твердих розчинів шаруватих халькоген-фосфатів $\text{CuInP}_2\text{S}(\text{Se})_6$ на основі отриманих експериментальних даних;
13. Дослідити температурні залежності діелектричної проникності кристалів CuCrP_2S_6 в області фазових переходів (ФП) на основі припущення, що проміжна фаза в цих кристалах є неспівмірною фазою;

14. Встановити фундаментальні закономірності впливу ізовалентних заміщень (легування) та відхилення від стехіометрії на термоструктурні перетворення кристалів типу $M/M_2P_2S(Se)_6$;
15. Дослідити вплив методу отримання шаруватих кристалів $CuInP_2S_6$ на доменну структуру цих матеріалів.

Для вирішення поставлених задач використовувались такі **методи дослідження**: вимірювання температурно-частотної залежності електропровідності, діелектричної проникності та тангенса кута діелектричних втрат; спектроскопія комбінаційного розсіювання світла; аналіз результатів спектроскопічних, оптичних і діелектричних досліджень на основі феноменологічної теорії фазових переходів та першопринципних розрахунків; вивчення процесів переключення в сегнетоелектриках-напівпровідниках; атомна силова мікроскопія та мікроскопія п'єзоелектричного відгуку.

Наукова новизна одержаних результатів

У результаті проведених експериментальних досліджень та їх аналізу вперше встановлені наступні закономірності:

1. Релаксаційні аномалії низькочастотної діелектричної сприйнятливості і їх зміна при освітленні, які спостерігаються в напівпровідникових кристалах $Sn_2P_2S_6$ з локальним трьохямним потенціалом в основному стані, що обумовлений хімічними змінами зв'язку і перенесенням заряду при переході в сегнетоелектричну фазу, можуть бути пов'язані з динамікою діркових поляронів малого радіусу з донорно-акцепторною компенсацією процесів у ґратці з вакансіями олова і сірки.
2. Перенормування просторової дисперсії коефіцієнта жорсткості для флуктуацій параметра порядку, яке обумовлене зміною концентрації носіїв заряду на домішкових енергетичних рівнях, зміщує положення точки Ліфшиця на діаграмі стану і призводить до появи неспівмірної фази в кристалах $Sn_2P_2S_6$. Модуляція енергії локальних центрів у забороненій зоні напівпровідника $Sn_2P_2Se_6$, викликана неоднорідним статичним полем параметра порядку в НС фазі, зумовлює появу хвилі концентрації носіїв заряду, що відображається через ефект теплової пам'яті.
3. Для твердих розчинів $Sn_2P_2(Se_xS_{1-x})_6$ з концентрацією селену поблизу точки Ліфшиця (ТЛ) $x_{ТЛ} \approx 0.28$ аномалії діелектричної проникності вказують на залежність температурного інтервалу існування неспівмірної фази від швидкості охолодження, що свідчить про нерівноважність системи поблизу ТЛ та може бути описане в моделі Кіббла-Зурека.
4. В наближенні середнього поля фізичні параметри власних одновісних сегнетоелектриків $Sn_2P_2(Se_xS_{1-x})_6$ можуть бути задовільно описані, припускаючи лінійну концентраційну залежність коефіцієнтів термодинамічного потенціалу з врахуванням вищих гармонік модуляції параметра порядку в НС фазі, а також беручи до уваги взаємозв'язок між параметром порядку і пружними деформаціями.

5. Вперше отримано підтвердження найважливішого висновку моделі Блюме-Емері-Гріффітса для сегнетоелектричних систем щодо обов'язкової зміни роду фазового переходу з другого на перший (тобто досягнення трикритичної точки) при зменшенні його температури. Така трансформація характеру фазового переходу пов'язана з температурною еволюцією функціоналу вільної енергії у випадку трьохмного енергетичного профілю локального потенціалу в кристалах сімейства $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$, який може бути змінений гідростатичним стисненням, або зміною складу змішаних кристалів $\text{Sn}_2\text{P}_2(\text{Se}_x\text{S}_{1-x})_6$ або $(\text{Pb}_y\text{Sn}_{1-y})_2\text{P}_2\text{S}_6$.
6. В твердих розчинах $(\text{Pb}_y\text{Sn}_{1-y})_2\text{P}_2\text{S}_6$ при підвищенні вмісту свинцю виникає широкий температурний гістерезис фазових переходів, а також співіснування фаз. Такі кристали представляють собою неупорядковану сегнетоелектричну систему, яка може бути описана моделлю Блюме-Емері-Гріффітса з дефектами типу «випадкове поле».
7. Флуктуації валентності відіграють важливу роль в характері сегнетоелектричного та квантового параелектричного станів в напівпровідниках $\text{Sn}(\text{Pb})_2\text{P}_2\text{S}_6$. Диспропорціонування заряду іонів фосфору $\text{P}^{4+} + \text{P}^{4+} \rightarrow \text{P}^{3+} + \text{P}^{5+}$ може бути пов'язано з перезарядкою SnPS_3 (або PbPS_3) структурних груп.
8. Побудована діаграма температура-концентрація для змішаних кристалів типу $\text{CuInP}_2(\text{Se}_x\text{S}_{1-x})_6$. На основі досліджень низькочастотної діелектричної сприйнятливості цих шаруватих сполук можна зробити висновок, що морфотропна границя між моноклінними та тригональними фазами знаходиться біля $x = 0.8$. Спостерігається розширення аномалій діелектричних параметрів біля фазового переходу в кристалі CuInP_2S_6 при частковій заміні сірки на атоми селену. При заміщенні селену сіркою в кристалі $\text{CuInP}_2\text{Se}_6$ фазовий перехід другого роду з параелектричної фази в проміжну фазу чітко спостерігається до морфотропної границі, а діелектричні аномалії при переході першого роду від проміжної фази до сегнетоелектричної фази зникають. У твердих розчинах $\text{CuInP}_2(\text{Se}_x\text{S}_{1-x})_6$ в інтервалі концентрацій $x = 0.3 - 0.75$ існує стан дипольного скла.
9. Характерними особливостями температурної залежності діелектричної проникності кристалів CuCrP_2S_6 є злом при ФП другого роду із параелектричної в проміжну фазу ($T_{c1} \sim 190\text{K}$) та стрибок при ФП першого роду із проміжної в антисегнетоелектричну фазу ($T_{c2} \sim 150\text{K}$). Спостерігається гістерезис температурної залежності діелектричної проникності $\epsilon(T)$ у всьому інтервалі проміжної фази. Ці особливості дозволяють припустити, що проміжна фаза в кристалах CuCrP_2S_6 є неспівмірною фазою.
10. Введення домішок Cu, Ag та Mn в монокристали $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ при вирощуванні зумовлює зростання дефектності структури, що розмиває, а при збільшенні їх концентрації повністю пригнічує релаксаційні процеси, які обумовлені доменною структурою зразків, індукує появу додаткових релаксаторів в області фазового переходу, а також суттєво змінює провідність зразків.

Післяростова модифікація отриманих із газової фази кристалів $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ методом термічної обробки в вакуумі або атмосфері сірки дозволяє суттєво впливати на їх електрофізичні характеристики, зокрема змінювати провідність зразків на 4 порядки. Радіаційне (β і γ) опромінення нелегованих кристалів $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$, приводить до суттєвого збільшення діелектричної проникності та діелектричних втрат на низьких частотах (10-100 Гц). Такі зміни є нестабільними, і демонструють повільну релаксацію у початковий стан протягом 1-2 тижнів. При цьому вплив радіаційного опромінення обох типів на діелектричні властивості кристалів $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ суттєво відрізняється від впливу білого світла.

11. Доменна структура шаруватих кристалів типу CuInP_2S_6 суттєво залежить від технології їхнього одержання. В випадку кристалів, вирощених методом хімічних транспортних реакцій, форма та розташування областей з різним напрямком поляризації подібні до плям розміром 2-3 мкм, а для кристалів, одержаних методом Бріджмена, домени мають вигляд смуг з однонаправленою орієнтацією. Руйнування поляризації з часом для кристалів CuInP_2S_6 , отриманих з розплаву, відбувається набагато швидше, ніж для зразків, отриманих із газової фази, що скоріше за все обумовлено більшою провідністю БР кристалів.
12. В об'ємних кристалах власного одновісного сегнетоелектрика $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ спостерігається перемикання поляризації у вигляді подвійної петлі діелектричного гістерезису. Така особливість пов'язана з трьохямною формою локального потенціалу для флуктуацій спонтанної поляризації, яка визначає можливість існування метастабільних неполярних областей нижче температури фазового переходу другого роду при $T_0 \approx 338$ К. Це явище, може бути використано для розробки технології пам'яті багаторівневого типу.

Практичне значення одержаних результатів. В об'ємних власних одновісних сегнетоелектричних кристалах типу $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ спостерігається перемикання поляризації у вигляді подвійної петлі діелектричного гістерезису. Це явище, може бути використано для розробки технології пам'яті багаторівневого типу.

Цікавим є використання кристалів із зв'язками типу Ван-дер-Ваальса та властивостями фероїків у якості комірок пам'яті, в яких енергія поверхні різко знижується і існує чітка можливість отримання 2D-матеріалу за допомогою простих методів. Переполяризовані області кристалів CuInP_2S_6 залишаються стабільними при товщині шарів 3-4 нм, що дозволяє створювати сегнетоелектричні запам'ятовуючі пристрої надвисокої щільності. На основі даної сполуки вже створені діоди, транзистори та реальні комірки пам'яті з великою швидкодією та довготривалим енергонезалежним збереженням інформації.

Ефективним є і застосування сегнетоелектричних порошків у якості активної речовини трибоелектричних наногенераторів. Використання

мікрочастинок $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ дозволяє використовувати не лише трибоелектричний, а і п'єзоелектричний ефект для накопичення заряду на поверхні частинок порошку, що суттєво збільшує ефективність трибоелектричних наногенераторів.

Важливою є і контрольована зміна фізичних властивостей кристалів $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ за рахунок легування під час вирощування та їх післяростова модифікація, що дозволяє створювати матеріали із наперед заданими характеристиками. Отримані нами експериментальні дані дають змогу прогнозувати властивості досліджуваних сполук і рекомендувати метод цілеспрямованого пошуку матеріалів зі заздалегідь заданими параметрами.

Представляють практичне значення прецизійні методики досліджень, що дозволяють отримати якісно нові наукові дані про поведінку полярних матеріалів в околі ФП.

Особистий внесок здобувача. Представлені у дисертації дані є результатом багаторічних наукових досліджень, виконаних здобувачем в Ужгородському національному університеті.

Здобувачеві належить ініціатива, обґрунтування та вибір напряму досліджень, постановка завдань на різних етапах виконання роботи та безпосереднє їх виконання, проведення теоретичних розрахунків та аналізу експериментальних результатів, формулювання висновків а також участь в написанні статей.

Дисертантом було створено декілька автоматизованих вимірних систем для дослідження електрофізичних властивостей сегнетоелектриків-напівпровідників (електропровідності, термостимульованої деполяризації і т.д.), вивчення процесів переключення в сегнетоелектриках, дослідження температурної залежності діелектричних спектрів у різних діапазонах частот.

Дисертант особисто проводив вимірювання діелектричних і інших електрофізичних властивостей досліджуваних зразків, виконав обробку і аналіз отриманих результатів.

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

- VII Международный семинар по физике сегнетоэлектриков-полупроводников (Ростов - на - Дону, 1996);
- XXII International School and III Polish-Ukrainian Meeting on Ferroelectrics Physics (Kudowa Zdroj, Poland, 1996);
- American Physical Society Annual March Meeting (Los Angeles, CA, USA, 1998);
- The 5th Euroconference on Application of Polar Dielectric ECAPD-5 (Jurmala, Latvia, 2000);
- VIII International Conference on Crystal Chemistry of Intermetallic Compounds (Lviv, Ukraine, 2002);
- VI Ukrainian-Polish and II East-European Meeting on Ferroelectrics Physics (Uzhgorod-Synjak, Ukraine, 2002);

- 7th International Symposium on Ferroic Domains and Mesoscopic Structures ISFD-7 (Peninsula of Giens, France, 2002);
- DIFE 2003 Nato advanced research workshop on the disordered Ferroelectrics (Kiev, Ukraine, 2003);
- VI Polish-Ukrainian Meeting and XXVII International School on Ferroelectric Physics (Ustron-Zdroj, Poland, 2004);
- Seminar "Properties of ferroelectric and superionic systems" (Uzhgorod, Ukraine, 2007);
- ECAPD9 9th European Conference on Applications of Polar Dielectrics (Roma, Italy, 2008);
- Russia/CIS/Baltic/Japan Symposium on Ferroelectricity (Vilnius, Lithuania, 2008);
- 2nd Seminar on Properties of Ferroelectric and Superionic Systems (Uzhgorod, Ukraine, 2009);
- 3rd Seminar on Properties of Ferroelectric and Superionic Systems (Uzhgorod, Ukraine, 2010);
- V Українська наукова конференція з фізики напівпровідників (Ужгород, Україна, 2011р);
- 4th Conference on Statistical Physics. Modern Trends and Applications (Lviv, Ukraine, 2012);
- 11th International Symposium on Ferroic Domains and Micro- to Nanoscopic Structures, 11th Russia/CIS/Baltic/Japan Symposium on Ferroelectricity (Ekaterinburg, Russia, 2012);
- II Ukrainian-Polish- Lithuanian Meeting on Ferroelectrics Physics (Lviv, Ukraine, 2012);
- International Meeting "Clusters and Nanostructured Materials CNM-3 (Uzhgorod, Ukraine, 2012);
- 13th International Meeting on Ferroelectricity (Krakow, Poland, 2013);
- Fundamental Physics of Ferroelectrics and Related Materials (Ames, Iowa, USA, 2013);
- 4th Seminar on Properties of Ferroelectric and Superionic Systems (Uzhgorod, Ukraine, 2013);
- VI Українська наукова конференція з фізики напівпровідників УНКФН-6 (Чернівці, Україна, 2013);
- VIII міжнародна школа-конференція «Актуальні проблеми фізики напівпровідників» (Дрогобич, Україна, 2013);
- Fundamental Physics of Ferroelectrics and Related Materials (Washington, DC, USA, 2014);
- Conference on Application of Polar Dielectrics (Vilnius, Lithuania, 2014);
- III Polish-Lithuanian-Ukrainian meeting on ferroelectrics physics (Wroclaw, Poland, 2014);
- Russian/CIS/Baltic/Japanese Symposium on Ferroelectricity, Functional materials and NanoTechnologies (Riga, Latvia, 2014);

- FM&NT-2015 Functional Materials and Nanotechnologies (Vilnius, Lithuania, 2015);
- XXII Galyna Puchkova International School-Seminar, Spectroscopy of Molecules and Crystals (Chynadiyovo, Ukraine, 2015);
- International Meeting "Clusters and Nanostructured Materials" CNM'4 (Uzhgorod, Ukraine, 2015);
- 5th Seminar Properties of ferroelectric and superionic systems (Uzhhorod, Ukraine, 2015);
- International Joint Conference on Environmental and Light Technologies (Budapest, Hungary, 2015);
- 13th Russia/CIS/Baltic/Japan Symposium on Ferroelectricity & International Workshop on Relaxor Ferroelectrics (Matsue, Japan, 2016);
- IV Lithuanian-Ukrainian-Polish meeting on physics of ferroelectrics (Palanga, Lithuania, 2016);
- VII Українська наукова конференція з фізики напівпровідників УНКФН–7 (Дніпро, Україна, 2016);
- 6th International Seminar «Properties of ferroelectric and superionic systems» PFSS-VI (Uzhhorod, Ukraine, 2016);
- 7th International Seminar «Properties of ferroelectric and superionic systems» PFSS-VII (Uzhhorod, Ukraine, 2017);
- Joint Conferences on Advanced Materials and Technologies, The 14th Conference on Functional and Nanostructured Materials, FNMA'17, The 7th International Conference on Physics of Disordered Systems, PDS'17 (Lviv & Yaremche, Ukraine, 2017);
- Seminar "New Multiferoics and Superionic Conductors for Acustoelectronics and Solid State Ionics" (Vilnius, Lithuania, 2017);
- 8th ICEEE 2017 International Council of Environmental Engineering Education „Technology of Environmental Protection” (Tatranská Lomnica, Slovakia, 2017);
- I Форум медичних фізиків України (Київ, Україна, 2017);
- IV-а Міжнародна наукова конференція "Вимірювання, контроль та діагностика в технічних системах" ВКДТС-2017 (Вінниця, Україна, 2017);
- II Всеукраїнській науково-практичній конференції MEICS-2017 "Перспективні напрямки сучасної електроніки, інформаційних і комп'ютерних систем" (Дніпро, Україна, 2017)
- X Юбилейная Международная научно-практическая интернет-конференция «Инновационные технологии обучения физико-математическим и профессионально-техническим дисциплинам» (Мозырь, Беларусь, 2018)
- V Ukrainian - Polish - Lithuanian Meeting on Ferroelectrics Physics (UPLM-V) (Uzhhorod, Ukraine, 2018)
- VIII Українська наукова конференція з фізики напівпровідників (УНКФН-8) (Ужгород, Україна, 2018)

- International Meeting "Clusters and Nanostructured Materials" (CNM-5), (Uzhgorod, Vodograj, Ukraine, 2018)

Публікації. За матеріалами дисертації опубліковано 35 праць, 14 — у провідних фахових виданнях, 21 — у закордонних наукових виданнях та 82 тез доповідей.

Об'єм і структура дисертації. Робота складається зі вступу, одинадцяти розділів, висновків і списку використаних джерел зі 468 найменувань. Дисертація викладена на 509 сторінках, містить 197 рисунків і 15 таблиць.

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ

В **першому розділі** розглянуто особливості структури та фізичні властивості відомих кристалів сімейства $\text{Me}/\text{Me}_2\text{P}_2\text{S}(\text{Se})_6$. Проаналізовані різні типи сегнетоелектричного, магнітного та іонного упорядкування в цих матеріалах, та їх зв'язок зі структурними змінами кристалічної ґратки. У **другому розділі** представлені методи отримання монокристалів типу $\text{Me}/\text{Me}_2\text{P}_2\text{S}(\text{Se})_6$, та їх вплив на електрофізичні властивості цих матеріалів. **Третій розділ** присвячений опису використаних методик дослідження фізичних властивостей сегнетоелектриків-напівпровідників, таких як діелектрична спектроскопія на низьких та високих частотах, вивчення процесів переключення, а також спектрів комбінаційного розсіювання. Особливу увагу приділено вимірюванню та стабілізації температури, оскільки при проведенні досліджень в околі фазових переходів підвищений інтерес представляє вузький температурний діапазон ($\sim 0.1\text{-}0.5\text{K}$), в якому спостерігаються релаксаційні явища та критична поведінка параметрів, що обумовлено нерівноважністю системи. У зв'язку з обмеженим температурним діапазоном спостережуваних явищ виникають підвищені вимоги до алгоритму та системи зміни і стабілізації температури, яка повинна забезпечувати точність $0.01\div 0.001\text{K}$ без «перерегулювання». Остання вимога визначає вибір параметрів закону автоматичного регулювання таким чином, щоб при підході до заданої точки, та безпосередньо в процесі стабілізації температури, система не перейшла через фазовий перехід. Слід враховувати також суттєву залежність фізичних параметрів (діелектричної проникності ϵ^* , електропровідності σ та ін.) від швидкості зміни температури, особливо у випадку напівпровідникових матеріалів. Більшість терморегуляторів, які використовуються в експериментальній практиці, не відповідають перерахованим вимогам, тому для дослідження критичних явищ у сегнетоелектриках-напівпровідниках розроблено нестандартне обладнання для забезпечення перерахованих вище вимог. Розроблений кріостат занурюваного типу з мікропроцесорною системою регулювання температури, яка дозволяє вимірювати, стабілізувати та змінювати температуру з точністю $\pm 0.002\text{ K}$.

Четвертий розділ присвячений результатам дослідження релаксаційних явищ у сегнетоелектричній фазі. При дослідженні сегнетоелектриків слід

звертати увагу на стан їх доменної структури, яка визначає специфіку поведінки ряду макроскопічних параметрів, в тому числі і діелектричних. Формування доменної структури кристалів призводить до двох різних ефектів. Перший з них полягає в тому, що домени кристалу, які мають протилежний напрямок вектору спонтанної поляризації, будуть мати різні знаки п'єзодеформації. Тому, при сильно розвинутій доменній структурі, деформація сегнетоелектричного зразка і зв'язаний з нею п'єзоелектричний вклад в діелектричну проникність, навіть на частотах значно менших резонансної частоти коливальних зразка, буде прямувати до нуля. Спостережуваний при цьому ефект «затиснення» або «rinnig»-у кристалу приводить до зменшення діелектричної проникності. Поряд з цим, в слабкому вимірному полі доменні границі здійснюють коливання навколо положення рівноваги, що призводить до появи додаткового вкладу в діелектричну проникність (рис. 1).

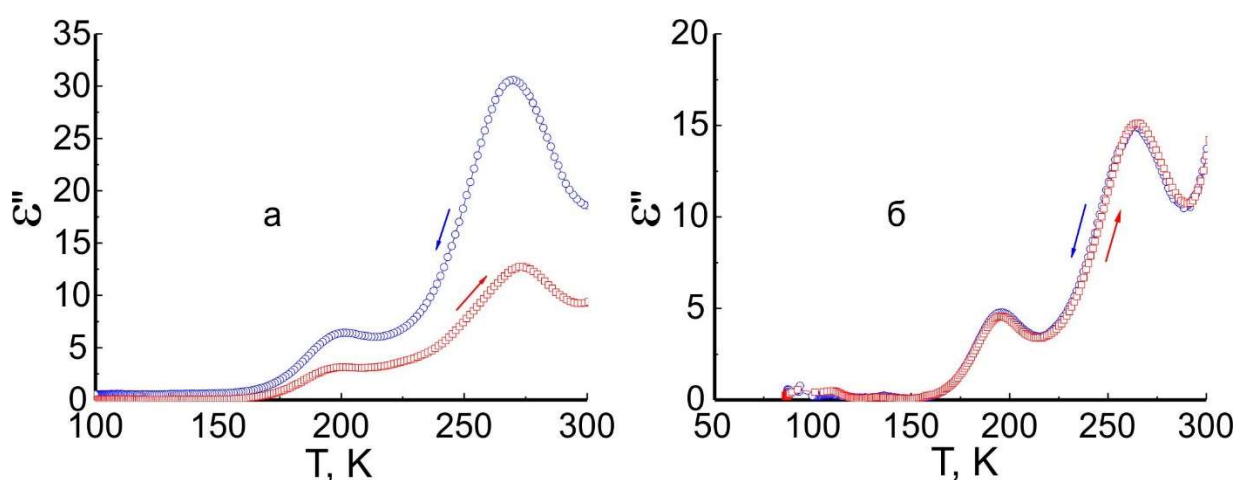


Рис. 1. Температурна залежність діелектричних втрат, виміряних в режимі нагрівання та охолодження, для кристалів $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ отриманих а - методом Бріджмена і б - хімічних транспортних реакцій на частоті 10^4 Гц.

У цьому розділі також представлені результати досліджень релаксаційних процесів в сегнетоелектриках-напівпровідниках $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ та $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ в низькотемпературній області сегнетоелектричної фази. Низькотемпературні аномалії діелектричної проникності в сегнетоелектричній фазі кристалів $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ та $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ спостерігаються та пояснюються появою та динамікою поляронів малого радіусу. Пониження іонності хімічних зв'язків знижує електрон-фононну взаємодію в селен вмісній сполуці, що проявляється як зміщення процесів діелектричної релаксації від 50 К в $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ до 35 К в $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$. Виходячи з розрахунків електронної структури, має місце стереоактивність катіонів олова в селенідних кристалах, аналогічно до сірчанних сполук, але менша іонність перших, визначає менший діапазон температур існування сегнетоелектричної фази. Крім того, ангармонічність ґратки $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ починає зростати з нагріванням при більш низьких температурах (близько 100 К, а не 200 К як для випадку $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$), що чітко спостерігається у ширині спектральних ліній Раманівських спектрів та температурній залежності їхньої асиметрії. За результатами

розрахунків з перших принципів були знайдені позиції енергетичних рівнів в забороненій зоні, які обумовлені вакансіями олова та сірки (селену), а спектри фотолюмінесценції можуть бути пояснені як випромінююча рекомбінація електронних поляронів на катіонах Sn^+ з дірковими поляронами на аніонах S^- або Se^- за участю донорно-акцепторної компенсації в області більш високих температур. Зменшення температури максимуму фотолюмінесценції корелює з даними комбінаційного розсіювання про ангармонічність ґратки та даних діелектричної релаксації.

П'ятий розділ присвячений релаксаційним явищам в околі фазових переходів кристалів $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ та $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$. Представлені результати досліджень впливу контрольованих домішок різного типу на температурні залежності діелектричної проникності власних одновісних сегнетоелектриків $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ з метою визначення дефектів кристалічної структури, які визначають: ефективність запису теплової пам'яті в неспівмірній фазі; температуру фазового переходу (ФП) другого роду з параелектричної фази в неспівмірну фазу при температурі T_i і на ФП першого роду із НС-фази в сегнетоелектричну фазу при температурі T_c ; аномальний гістерезис температурної залежності діелектричних властивостей в НС-фазі; діелектричний вклад доменних стінок у сегнетоелектричній фазі.

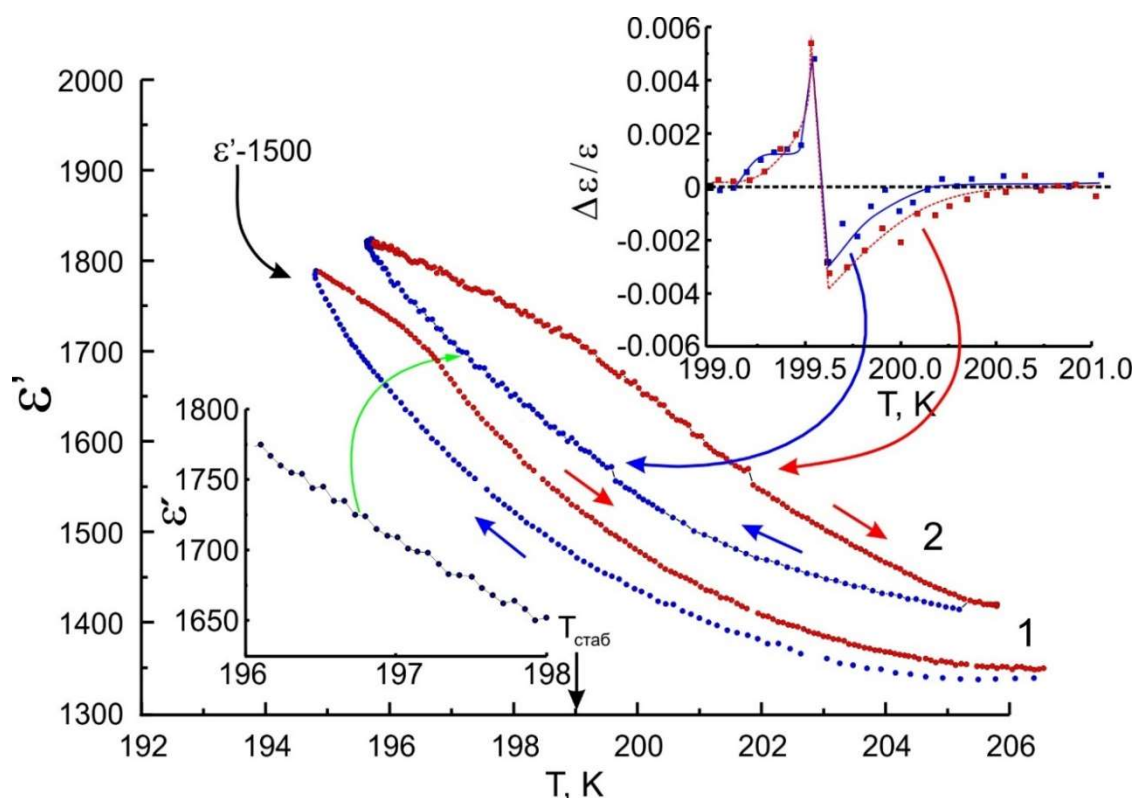


Рис. 2. Результати запису ефекту пам'яті на монокристалі $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$, отриманого методом Бріджмена, при стабілізації температури протягом 12 годин при температурі $T_{cm} = 199$ К у темряві (1) та при освітленні білим світлом (2). На вставках: знизу - сходинкоподібна поведінка $\varepsilon'(T)$ при $T < T_{cm}$ після запису ефекту пам'яті; зверху - збільшена аномальна частина діелектричної проникності, яка пов'язана з ефектом пам'яті.

Виявлено, що статичні дефекти «розмивають» аномалію ФП з параелектричної до НС-фази, збільшують аномальний гістерезис в НС-фазі і гістерезис температури ФП при T_c , пригнічують діелектричний вклад доменних стінок в сегнетоелектричній фазі і руйнують ефект пам'яті в НС-фазі.

Збільшення концентрації носіїв заряду також зменшує вклад доменних стінок в діелектричну проникність в сегнетоелектричній фазі, але в той же час підсилює ефект пам'яті в НС-фазі (рис. 2). Така тенденція узгоджується з оцінками в наближенні середнього поля для характеристик доменної структури в сегнетоелектричній фазі і ефектом пам'яті в НС-фазі в досліджених сегнетоелектриках-напівпровідниках.

Стан електронної підсистеми кристалів $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ визначає умови для запису ефекту пам'яті: він спостерігався у низькоомних зразках і не був помічений в високоомних кристалах, ефективність запису залежить від довжини хвилі освітлення. Термічна пам'ять у НС-фазі $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ може бути описана в рамках феноменологічної моделі, що передбачає просторовий перерозподіл у хвильовому полі спонтанної поляризації концентрації носіїв заряду на домішкових енергетичних рівнях у забороненій зоні кристалу.

Довготривала релаксація діелектричних параметрів у параелектричній фазі кристалів $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ та поява проміжного стану між параелектричною та сегнетоелектричною фазами (імовірно, НС-фаза) також може бути описана в рамках феноменологічної моделі, яка передбачає перенормування констант термодинамічного потенціалу із зміною концентрації носіїв заряду на домішкових енергетичних рівнях у забороненій зоні. Слід зауважити, що ефект теплової пам'яті у НС-фазі для $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ та релаксаційний характер проміжного стану в $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ добре описуються з урахуванням раніше визначених параметрів констант термодинамічного потенціалу для цих кристалів, та адекватних значень напівпровідникових параметрів.

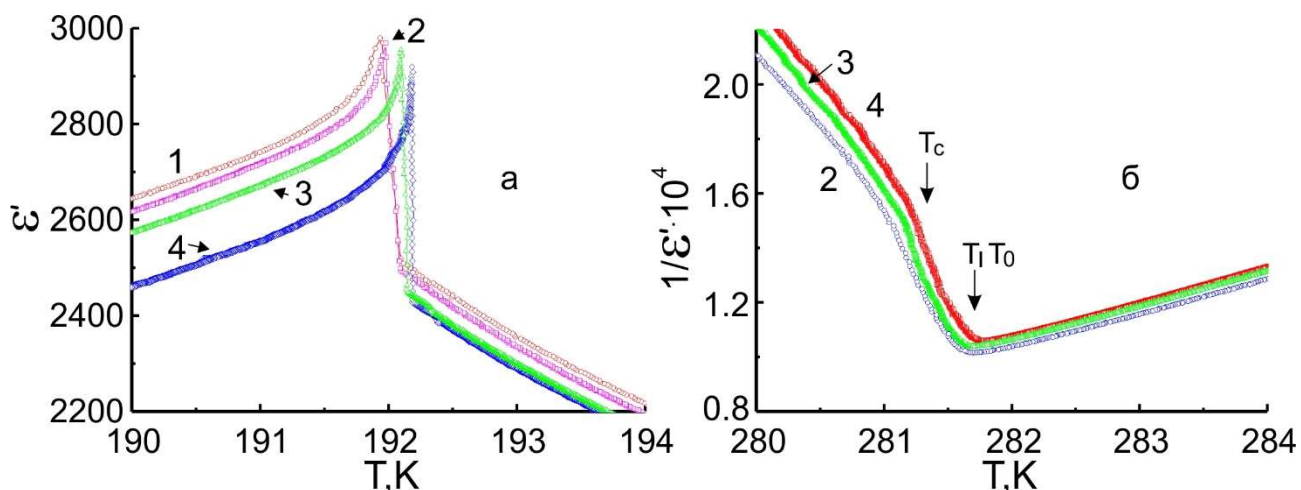


Рис. 3. Температурна залежність: а – діелектричної проникності кристала $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ отриманого методом ХТР, б – оберненого значення діелектричної проникності для твердого розчину $\text{Sn}_2\text{P}_2(\text{Se}_x\text{S}_{1-x})_6$ з $x = 0.28$ при різних швидкостях охолодження: (1) 0.5 К/хв, (2) 0.1 К/хв, (3) 0.05 К/хв та (4) 0.005 К/хв.

Для твердих розчинів $\text{Sn}_2\text{P}_2(\text{Se}_x\text{S}_{1-x})_6$ з концентрацією селену, яка відповідає точці Ліфшиця $x_{TL} \sim 0.28$, аномалії діелектричної проникності чітко виявили існування неспівмірної фази з температурним інтервалом, що залежить від швидкості охолодження (рис. 3). Спостережувана залежність “lock-in” переходу від швидкості охолодження може бути пов'язана з перетворенням довгохвильової модуляції поляризації в доменну структуру. Концентрація доменів визначається сильно нелінійним локальним потенціалом і має різні значення в залежності від швидкості охолодження. Для складу $x = 0.28$ у режимі найменшої швидкості охолодження 0.005 К/хв проміжна НС фаза має температурний інтервал між T_i і T_c порядку 0.1 К. Стрибок діелектричної сприйнятливості при “lock-in” переході T_c розвивається зі збільшенням швидкості охолодження до 0.1 К/хв. Це розмиття пов'язане з відповідним збільшенням концентрації доменних стінок n_w у сегнетоелектричній фазі. Можна припустити, що n_w сильно збільшується, коли швидкість охолодження збільшується з 0.005 до 0.1 К/хв. Найвища оціночна величина n_w дає відстань між доменними стінками, яка може бути порівнянна з довжиною хвилі модуляції при концентрації $x \sim 0.29$.

У шостому розділі представлені результати дослідження твердих розчинів типу $(\text{Pb}_y\text{Sn}_{1-y})_2\text{P}_2\text{S}_6$ та монокристалів $\text{Pb}_2\text{P}_2\text{S}_6$. Для сегнетоелектричних систем вперше підтверджено найважливіший висновок моделі Блюме-Емері-Гріффітса (БЕГ) щодо обов'язкової зміни роду фазового переходу з другого на перший (тобто необхідне досягнення трикритичної точки ТКТ), оскільки температура переходу зменшується до певного значення. Така трансформація характеру фазового переходу пов'язана з температурною еволюцією функціоналу вільної енергії у випадку енергетичного профілю трьохявного потенціалу в кристалах сімейства $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$, які можуть бути змінені за допомогою гідростатичного стиснення, або зміною складу в змішаних кристалах типу $\text{Sn}_2\text{P}_2(\text{Se}_x\text{S}_{1-x})_6$ або $(\text{Pb}_y\text{Sn}_{1-y})_2\text{P}_2\text{S}_6$. При стисненні температура переходу другого роду з параелектричної до сегнетоелектричної фази зменшується: нижче 250 К в межах від 0.4 до 0.6 ГПа, трикритична точка (ТКТ) спостерігається експериментально в кристалах $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$. При аналогічному значенні температури або поблизу температури “ватерлінії” 250 К, ТКТ виявляється для фазового переходу параелектрик-сегнетоелектрик у змішаному кристалі $\text{Sn}_2\text{P}_2(\text{Se}_x\text{S}_{1-x})_6$ з вмістом селену $x \approx 0.6$. З експериментальних даних по дослідженню гіперзвуку, ультразвуку та діелектричної проникності змішаних кристалів $(\text{Pb}_y\text{Sn}_{1-y})_2\text{P}_2\text{S}_6$ було встановлено, що ТКТ також може бути досягнута, при зменшенні температури фазового переходу до “температури ватерлінії”, при збільшенні концентрації свинцю вище $y = 0.2$. При підвищеному вмісті свинцю спостерігається широкий температурний гістерезис фазових переходів, а також співіснування фаз. Змішані кристали $(\text{Pb}_y\text{Sn}_{1-y})_2\text{P}_2\text{S}_6$ представляють невпорядковану сегнетоелектричну систему, яка може бути описана БЕГ моделлю з дефектами типу «випадкове поле».

Показано, що флуктуації валентності відіграють важливу роль у характері сегнетоелектричних та квантових параелектричних станів у напівпровідниках

$\text{Sn(Pb)}_2\text{P}_2\text{S}_6$. Диспропорціонування заряду іонів фосфору $\text{P}^{4+} + \text{P}^{4+} \rightarrow \text{P}^{3+} + \text{P}^{5+}$ може бути пов'язане з перезарядкою SnPS_3 (або PbPS_3) структурних груп. Це наближення дозволяє розглянути спрощену модель кристалічної ґратки як набір навпіл заповнених комірок. Експериментальні фазові діаграми температура-тиск для кристала $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ та температура-склад для змішаних кристалів $(\text{Pb}_y\text{Sn}_{1-y})_2\text{P}_2\text{S}_6$ з трикритичною точкою, та зі зменшенням ліній фазових переходів до 0 К, а також дані про деяке пом'якшення низькоенергетичних оптичних фононів та підвищення діелектричної сприйнятливості при охолодженні в квантовому параелектричному стані кристала $\text{Pb}_2\text{P}_2\text{S}_6$ проаналізовані на основі електронних та фононних розрахунків з перших принципів та порівнюється з моделями електронних кореляцій.

Сьомий розділ присвячений результатам дослідження фізичних властивостей шаруватих халькоген-фосфатів типу $\text{CuInP}_2\text{S}(\text{Se})_6$. Кристал CuInP_2S_6 є незвичайним прикладом колінеарної феріелектричної системи та ілюструє загальні риси кооперативних дипольних ефектів у шаруватих халькоген фосфатах. Вони суттєво відрізняються від тих, що спостерігаються в 3D $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$, в якому відбувається фазовий перехід типу зміщення з параелектричної до сегнетоелектричної фази при 337 К внаслідок безперервної теплової еволюції положення Sn^{II} в межах координаційної оболонки сірки. CuInP_2S_6 - феріелектрик при $T < T_c = 315$ К (моноклінна просторова група Cc), так як вона містить полярні підґратки Cu^{I} і In^{III} , які зміщені в антипаралельних напрямках відносно середньої площини, і виявляє спонтанну поляризацію $P_s = 3$ мкКл/см² у напрямку, перпендикулярному до шару. Отримані нами результати вказують на релаксаційну, а не на резонансну реакцію CuInP_2S_6 і узгоджуються з гіпотезою динамічного безладу в параелектричній фазі. Еволюцію температурної залежності спектрів комбінаційного розсіювання $Y(ZZ)X$ можна пояснити термічно активованими процесами шляхом зв'язку між модами деформації P_2S_6 груп та коливаннями Cu^{I} ; вони в свою чергу впливають на виникнення фазового переходу та іонному транспорту у цій системі.

В кристалах CuInP_2S_6 було чітко простежено п'ять поляризаційних механізмів, які виникають у широкому діапазоні частот, і показано, що вони тісно пов'язані з тепловою еволюцією спектрів комбінаційного розсіювання. Вказані механізми та процеси взаємозв'язку включають в себе: релаксаційне критичне уповільнення рухів іонів Cu^+ , що призводить до фазового переходу типу лад-безлад; внутрішні коливання $(\text{P}_2\text{S}_6)^{4-}$ аніонів; зовнішні трансляційні моди решітки, в яких беруть участь іони In^{3+} та Cu^+ ; низькочастотну релаксаційну динаміку та зовнішні $(\text{P}_2\text{S}_6)^{4-}$ деформації, які "закидають" іони Cu^+ у міжшаровий простір; та іонну провідність, яка слідує за частковим заповненням міжшарових позицій міді.

Представлені результати дослідження температурної залежності діелектричних властивостей шаруватих кристалів $\text{CuInP}_2\text{Se}_6$. Виявлено два фазових переходи: другого роду при $T_i \approx 248$ К і першого роду при $T_c \approx 236$ К (рис. 4). Ці спостереження підтверджують передбачуваний параелектричний та сегнетоелектричний характер фаз для високої та низької температури і дають

перше свідчення можливого проміжного дипольного стану, який існує у цьому матеріалі. Обговорюється гіпотеза неспівмірної фази, що спостерігається в інтервалі між T_i і T_c , і можливе положення точки Ліфшиця на фазовій діаграмі $\text{CuInP}_2(\text{Se}_x\text{S}_{1-x})_6$.

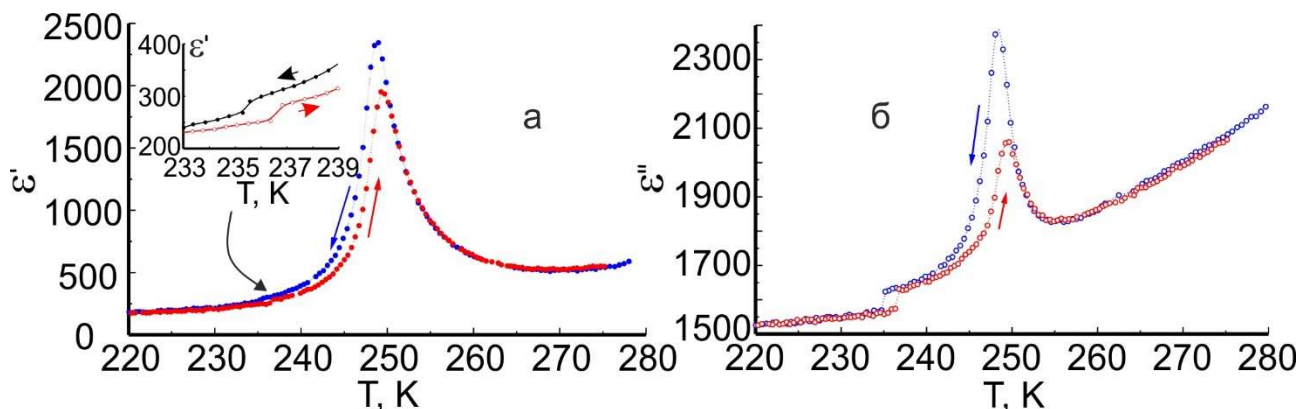


Рис. 4. Температурна залежність а – дійсної ϵ' та б – уявної ϵ'' частин діелектричної проникності кристалу $\text{CuInP}_2\text{Se}_6$ при охолодженні та нагріванні. Вставка: збільшена ділянка поблизу $T=T_c$.

Вперше отримана фазова діаграма концентрація-температура для твердих розчинів типу $\text{CuInP}_2(\text{Se}_x\text{S}_{1-x})_6$. Виявлена морфотропна фазова границя у змішаних феріелектричних кристалах $\text{CuInP}_2(\text{Se}_x\text{S}_{1-x})_6$ між моноклінною параелектричною та сегнетоелектричними фазами зі сторони CuInP_2S_6 і тригональною параелектричною та сегнетоелектричною фазами зі сторони $\text{CuInP}_2\text{Se}_6$, яка спостерігається між $x = 0.75$ і $x = 0.8$. При змішуванні атомів халькогену в підґратці аніону $[\text{P}_2\text{S}(\text{Se})_6]^{4-}$ упорядкування іонів Cu^+ ефективно сприяє розширенню фазових переходів типу лад/безлад. Спостерігається сильне розширення при заміщенні менших атомів сірки більшими атомами селену в CuInP_2S_6 , яке зростає з концентрацією Se до певного критичного значення x_m . У складах з $x > x_m$ переходи другого роду з параелектричної до проміжної фази (лінія $T_i(x)$) чітко спостерігаються в той час, як діелектричні аномалії при переходах від проміжної фази до феріелектричної фази, повністю зникають.

Результати вивчення температурних залежностей діелектричної проникності та оптичного двоприменезаломлення свідчить про швидке зниження температури сегнетоелектричного фазового переходу між моноклінними фазами при заміні малої кількості сірки на селен у змішаних кристалах $\text{CuInP}_2(\text{Se}_x\text{S}_{1-x})_6$. При збільшенні вмісту селену цей перехід сильно розмивається. Очевидно, що в інтервалі концентрацій $x \approx 0.3-0.75$ спостерігається стан дипольного скла.

Восьмий розділ присвячений результатам досліджень кристалів типу $\text{Me}/\text{Me}_2\text{P}_2\text{S}(\text{Se})_6$. Зокрема досліджено температурні зміни діелектричної проникності та краю оптичного поглинання кристалів CuCrP_2S_6 в області фазових переходів. Температурна залежність діелектричної проникності характеризується наявністю злomu при ФП другого роду з параелектричної в проміжну фазу ($T_{c1} \sim 190\text{K}$), стрибком при ФП першого роду із проміжної в

антисегнетоелектричну фазу ($T_{c2} \sim 150\text{K}$) та температурним гістерезисом у всьому інтервалі проміжної фази. Виявлено, що край поглинання в антисегнетоелектричній та параелектричній фазах має урбахівську форму з різними точками збіжності. У проміжній фазі точка збіжності відсутня і має місце паралельний зсув експоненціального краю поглинання. Проаналізовано вплив катіонного заміщення In-Cr на параметри урбахівського краю поглинання. Особливості температурної залежності діелектричної проникності та температурної поведінки краю поглинання у проміжній фазі інтерпретуються на основі припущення, що проміжна фаза в кристалах CuCrP_2S_6 є неспівмірною фазою.

В дев'ятому розділі розглянуті результати досліджень впливу модифікації хімічного складу на релаксаційні явища в кристалах $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$. Легування кристалів $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ металами Cu, Mn, Ag, Sb, та Te суттєво змінює їх електрофізичні властивості. При легуванні на температурній залежності діелектричної проникності (рис. 5) в області високих температур з'являється суттєве зростання діелектричної проникності, яка пов'язана зі зростанням втрат (скоріше за все за рахунок росту провідності зразків). На температурній залежності параметрів, отриманих з апроксимації частотних залежностей рівнянням Дебая, в області фазового переходу з'являється ще один додатковий релаксаційний механізм, який скоріше за все обумовлений впливом дефектів, утвореними легуючими елементами. Ці дефекти служать центрами доменуутворення, концентрація яких суттєво залежить від легуючих добавок. На це вказує зміна абсолютного значення діелектричної проникності при кімнатній температурі у залежності від типу легуючої добавки. Отримані експериментальні дані дозволяють створювати монокристали $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ з наперед заданими характеристиками.

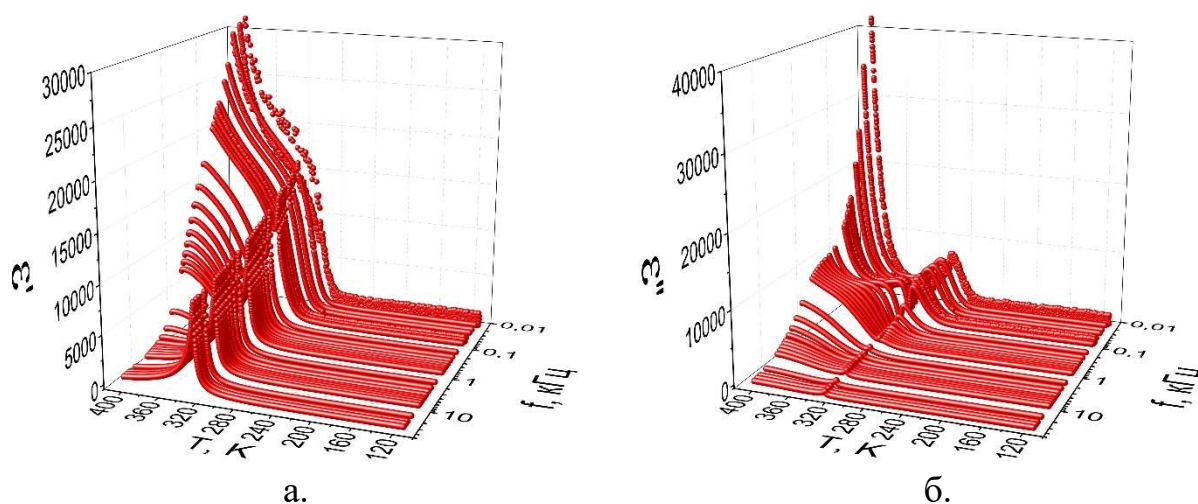


Рис. 5. Залежності від температури та частоти: а – дійсної ϵ' та б – уявної частини ϵ'' діелектричної проникності кристалів $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ з вмістом 1% Ag.

Як показали наші дослідження, результати яких приведені в **десятому розділі**, післяростова модифікація кристалів $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ є не менш ефективною ніж легування на стадії вирощування. Радіаційне (β і γ) опромінення нелегованих

кристалів $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$, приводить до суттєвого збільшення діелектричної проникності та діелектричних втрат на низьких частотах (10-100 Гц). Дані зміни є нестабільними, і демонструють повільну релаксацію у початковий стан протягом 1-2 тижнів. При цьому вплив радіаційного опромінення обох типів на діелектричні властивості кристалів $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ суттєво відрізняється від впливу інтенсивного білого світла.

Ефективним методом впливу на фізичні властивості досліджуваних кристалів сегнетоелектриків виявилась дифузія різних елементів в зразки $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$. Термічний відпал у вакуумі, атмосфері водню або сірки дозволяє сильно змінювати провідність та діелектричну проникність зразків. Отримані температурні залежності діелектричної проникності кристалів $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$, відпалені в атмосфері сірки повторюють поведінку аналогічних зразків, вирощених з надлишком сірки, а відпалені в вакуумі – відповідну поведінку зразків, отриманих з нестачею сірки. Термічна дифузія міді також суттєво змінює фізичні властивості вказаних зразків. Атоми міді виконують функцію центрів захоплення заряду кристалів $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ отриманих із газової фази (які характеризуються більшою провідністю, в порівнянні зі зразками, отриманих із розплаву), роблять їх більш високоомними, та приводять до суттєвого зростання діелектричної проникності.

Одинадцятий розділ присвячений перспективам практичного використання кристалів типу $M/M_2P_2S(Se)_6$. В об'ємних власних одновісних сегнетоелектричних кристалах типу $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ спостерігається перемикання поляризації у вигляді подвійної петлі діелектричного гістерезису. Така особливість пов'язана з трьохямною формою локального потенціалу для спонтанної поляризації, які визначають можливість існування метастабільних неполярних областей нижче температури фазового переходу другого роду $T_0 \approx 338$ К. Походження спонтанної поляризації пов'язане зі стереоактивністю неподіленої пари електронів катіонів Sn^{2+} разом з валентними флуктуаціями $P^{4+} + P^{4+} \leftrightarrow P^{3+} + P^{5+}$ в межах $(P_2S_6)^{4-}$ аніонів, що, в цілому, можна розглядати в рамках вторинного ефекту Яна-Теллера. Запропоновано розширену модель квантового ангармонічного осцилятора, яка розглядає негативне співвідношення взаємодій всередині та між підградками в кристалі $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$. Ця модель може пояснити співіснування петлі сегнетоелектричного та антисегнетоелектричного гістерезисів в кристалах $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$. Це явище, може бути використано для розробки технології пам'яті багаторівневого типу.

Не менш цікавим є використання кристалів із зв'язками типу Ван-дер-Ваальса та властивостями фероїків, в якості комірок пам'яті, в яких енергія поверхні різко знижується і існує чітка можливість отримання 2D-матеріалу за допомогою такого простого методу приготування, як відшарування або лущення. Проведені дослідження властивостей кристалів CuInP_2S_6 , на предмет розмірного ефекту і межі стабільності сегнетоелектричної фази показали, що в надтонких зразках присутня розгалужена доменна структура. Домени мають різні розміри в межах 1-3 мкм. Дослідження з використанням атомно силової мікроскопії показали, що фаза п'єзоелектричного відгуку змінюється на протилежну (π) на

доменних стінках, що підтверджує орієнтацію поляризації перпендикулярно площині пластин. Причому переполяризовані ділянки залишаються стабільними при товщині шарів 3-4 нм, що дозволяє створювати сегнетоелектричні комірки пам'яті надвисокої щільності. Проведені нами дослідження свідчать про суттєву різницю доменної структури кристалів CuInP_2S_6 , отриманих із газової фази та із розплаву. Також сильно впливає метод отримання на стабільність процесів переключення. Для практичного використання більш доцільним є використання кристалів, отриманих із газової фази, в яких «переключенні» ділянки залишаються більш стабільними.

Ефективним є і використання сегнетоелектричних порошків в якості активної речовини трибоелектричних наногенераторів. На відміну від полівініліденфториду, який зараз найбільш широко використовують в якості основного матеріалу для створення трибоелектричних наногенераторів, використання порошку $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ дозволяє підключити не лише трибоелектричний, а і п'єзоелектричний ефект для накопичення заряду на поверхні частинок порошку, що суттєво збільшує ефективність трибоелектричних наногенераторів, які використовують рух порошку, для перетворення механічної енергії в електричну.

ОСНОВНІ РЕЗУЛЬТАТИ ТА ВИСНОВКИ

1. Для кристалів $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ аномалії діелектричних властивостей в сегнетоелектричній фазі в околі 250 К обумовлені "заморожуванням" осциляцій доменних границь. Про це свідчить відмінність температурної залежності діелектричної проникності полі- та монодоменних зразків, яка може бути описана в моделі релаксацій доменної стінки в потенціальному полі, створеному кристалічною ґраткою та дефектами кристалу.
2. Релаксаційні аномалії низькочастотної діелектричної проникності і їх зміна при освітленні для напівпровідникових кристалів $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ з трьохямним локальним потенціалом для флуктуацій спонтанної поляризації пов'язані з динамікою діркових поляронів малого радіусу та донорно-акцепторною компенсацією в ґратці з вакансіями олова і сірки, зумовленими особливостями хімічних зв'язків в кристалічній структурі. Зменшення іонності хімічних зв'язків при заміні сірки на селен ослаблює електрон-фононну взаємодію, що проявляється як зміщення процесів діелектричної релаксації від 50 К в $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ до 35 К в $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$.
3. Перенормування просторової дисперсії коефіцієнта жорсткості для флуктуацій параметра порядку, при зміні концентрації носіїв заряду на домішкових енергетичних рівнях зміщує положення точки Ліфшица на діаграмі станів і призводить до появи НС фази в кристалах $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$. Модуляція енергії локальних центрів в забороненій зоні напівпровідника $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$, викликана неоднорідним полем спонтанної поляризації в НС фазі, призводить до появи хвилі концентрації носіїв заряду, яка відображається через ефект теплової пам'яті.

4. Для твердих розчинів $\text{Sn}_2\text{P}_2(\text{Se}_x\text{S}_{1-x})_6$ з концентрацією селену поблизу точки Ліфшиця (ТЛ) $x_{\text{ТЛ}} \sim 0.28$ аномалії діелектричної проникності вказують на залежність температурного інтервалу існування неспівмірної фази від швидкості охолодження. Подібна поведінка свідчить про нерівноважність системи поблизу ТЛ та може бути описана в моделі Кіббла-Зурека.
5. Температурно-концентраційні залежності фізичних параметрів одновісних сегнетоелектриків $\text{Sn}_2\text{P}_2(\text{Se}_x\text{S}_{1-x})_6$ можуть бути задовільно описані в наближенні середнього поля, припускаючи лінійну концентраційну залежність коефіцієнтів термодинамічного потенціалу з врахуванням вищих гармонік модуляції параметра порядку в НС фазі, та беручи до уваги взаємозв'язок між параметром порядку і пружними деформаціями. При описі "lock-in" переходу з НС в сегнетоелектричну фазу необхідно враховувати взаємодію доменних стінок, що виникають у наслідок їх теплових флуктуацій. Для неспівмірної фази кристалів $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ можлива трансформація синусоїдальної структурної модуляції в солітонну.
6. Вперше отримано підтвердження найважливішого висновку моделі Блюме-Емері-Гріффітса для сегнетоелектричних систем щодо обов'язкової зміни роду фазового переходу з другого на перший (тобто досягнення ТКТ) при зменшенні його температури. Така трансформація характеру фазового переходу пов'язана з температурною еволюцією функціоналу вільної енергії у випадку трьохямного енергетичного профілю локального потенціалу для кристалів сімейства $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$, який може бути змінений за допомогою гідростатичного стиснення, або зміною складу в змішаних кристалах $\text{Sn}_2\text{P}_2(\text{Se}_x\text{S}_{1-x})_6$ та $(\text{Pb}_y\text{Sn}_{1-y})_2\text{P}_2\text{S}_6$. У твердих розчинах $(\text{Pb}_y\text{Sn}_{1-y})_2\text{P}_2\text{S}_6$ при підвищеному вмісті свинцю спостерігається широкий температурний гістерезис фазового переходу і співіснування фаз. Такі кристали представляють собою невпорядковану сегнетоелектричну систему, яка може бути описана моделлю Блюме-Емері-Гріффітса з дефектами типу «випадкове поле».
7. Флуктуації валентності відіграють важливу роль у природі сегнетоелектричного та квантового параелектричного станів напівпровідника $\text{Sn}(\text{Pb})_2\text{P}_2\text{S}_6$. Диспропорціонування заряду іонів фосфору $\text{P}^{4+} + \text{P}^{4+} \rightarrow \text{P}^{3+} + \text{P}^{5+}$ супроводжується перезарядкою SnPS_3 (або PbPS_3) структурних груп. Дані про підвищення діелектричної сприйнятливості при охолодженні кристала $\text{Pb}_2\text{P}_2\text{S}_6$ можуть бути пояснені квантовим параелектричним станом цих матеріалів.
8. У шаруватих кристалах CuInP_2S_6 спостерігається фазовий перехід першого роду типу лад-безлад в сегнетоелектричну фазу. Для цих кристалів в широкому діапазоні частот виявлені різні поляризаційні механізми: внутрішні коливання $(\text{P}_2\text{S}_6)^{4-}$ аніонів; зовнішні коливання ґратки, в яких беруть участь іони In^{3+} і Cu^+ ; релаксаційне критичне уповільнення за участю катіонів Cu^+ ; низькочастотна релаксаційна

- динаміка, пов'язана зі зміщенням катіонів Cu^+ в міжшаровий простір, та іонна провідність кристалів CuInP_2S_6 .
9. На температурній залежності діелектричних властивостей шаруватих кристалів $\text{CuInP}_2\text{Se}_6$ виявлено два фазових переходи: другого роду при $T_i \approx 248 \text{ K}$ і першого роду при $T_c \approx 236 \text{ K}$. Для проміжної фази спостерігається аномальний температурний гістерезис діелектричної проникності що вказує на можливість існування модульованої фази. Вперше побудована діаграма температура-концентрація для змішаних кристалів $\text{CuInP}_2(\text{Se}_x\text{S}_{1-x})_6$. На основі досліджень низькочастотної діелектричної сприйнятливості встановлено, що морфотропна границя знаходиться біля $x = 0.8$. Спостерігається розширення фазового переходу в CuInP_2S_6 при заміні атомів сірки на атоми селену. При заміщенні селену сіркою в $\text{CuInP}_2\text{Se}_6$ фазовий перехід другого роду з параелектричної фази в проміжну фазу чітко спостерігається до морфотропної межі, а діелектричні аномалії при переході першого роду від проміжної фази до сегнетоелектричної фази розмиваються. В твердих розчинах типу $\text{CuInP}_2(\text{Se}_x\text{S}_{1-x})_6$ в інтервалі концентрацій $x = 0.3 - 0.8$ існує стан схожий на дипольне скло.
 10. Характерними особливостями температурної залежності діелектричної проникності кристалів CuCrP_2S_6 є злом при ФП другого роду із параелектричної в проміжну фазу ($T_{c1} \sim 190\text{K}$) та стрибок при ФП першого роду із проміжної в антисегнетоелектричну фазу ($T_{c2} \sim 150\text{K}$). Спостерігається температурний гістерезис залежностей $\varepsilon''(T)$ у всьому інтервалі проміжної фази. Ці особливості дозволяють припустити, що проміжна фаза в кристалах CuCrP_2S_6 є неспівмірно модульованою.
 11. Введення домішок Cu , Ag та Mn в монокристали $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ при вирощуванні приводить до зростання дефектності структури, що розмиває діелектричні аномалії, обумовлені доменною структурою зразків, та індукує появу додаткових релаксаторів в області фазового переходу. Така поведінка обумовлена «фіксацією» доменних стінок створеними дефектами. Післяростова модифікація хімічного складу кристалів $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$, які отримані із газової фази методом термічної обробки у вакуумі або в атмосфері сірки, дозволяє суттєво змінювати їхні електрофізичні характеристики. Відпал $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ у вакуумі приводить до суттєвого зростання електропровідності в параелектричній фазі. Відпал в атмосфері сірки зменшує провідність в параелектричній фазі та амплітуду аномалії діелектричної проникності при фазовому переході. Властивості кристалів $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$, синтезованих з надлишком сірки, повторюють поведінку фізичних параметрів зразків, відпалених в атмосфері сірки. Відпалені у вакуумі зразки $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$, мають поведінку, схожуну до монокристалів які були синтезовані зі нестачею сірки.
 12. Радіаційне β і γ опромінення кристалів $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ приводить до суттєвого збільшення діелектричної проникності та діелектричних втрат на низьких частотах (10-100 Гц). Такі зміни є нестабільними і демонструють

релаксацію у початковий стан протягом 1-2 тижнів. При цьому вплив радіаційного опромінення обох типів на діелектричні властивості кристалів $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ суттєво відрізняється від впливу інтенсивного білого світла.

13. Доменна структура шаруватих кристалів типу CuInP_2S_6 суттєво залежить від технології їхнього одержання. Для кристалів отриманих методом ХТР форма та розташування ділянок з різним напрямком спонтанної поляризації має вид плям з розміром 2-3 мкм. Для кристалів одержаних методом БР домени мають вигляд смуг з однонаправленою орієнтацією. Індукована зовнішнім електричним полем зміна просторового розподілу спонтанної поляризації для отриманих з розплаву кристалів CuInP_2S_6 відбувається набагато швидше, ніж в випадку зразків, отриманих із газової фази.
14. В об'ємних кристалах власного одновісного сегнетоелектрика $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ спостерігається перемикання поляризації у вигляді подвійної петлі діелектричного гістерезису. Така особливість пов'язана з трьохямною формою локального потенціалу для флуктуацій спонтанної поляризації, і визначає можливість існування метастабільних неполярних областей нижче температури фазового переходу другого роду. Це явище, може бути використано для розробки технології пам'яті багаторівневого типу.

СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

1. Vysochanskii Yu. M. Phase transition in the vicinity of Lifshitz point in ferroelectrics-semiconductors / Yu. M. Vysochanskii, A. A. Molnar, A. A. Horvat, Yu. S. Nakonechniy // *Ferroelectrics*. – 1995. – V. 169. – P. 141–148.
2. Molnar A. A. Relaxational change of the phase transition character in ferroelectrics-semiconductor / A. A. Molnar, Yu. M. Vysochanskii, A. A. Horvat, Yu. S. Nakonechnii // *Ferroelectrics*. – 1995. – V. 174, – P. 41-49.
3. Vysochanskii Yu. M. Critical behavior in a field for ferroelectrics near the Lifshitz point / Yu. M. Vysochanskii, A. A. Horvat, A. A. Molnar, Yu. S. Nakonechnii, S. I. Tisovskii // *Ferroelectrics*. – 1996. – V. 183. – P. 143–150.
4. Біланич В. С. Система регулювання температури в стандарті КАМАК / В. С. Біланич, В. В. Габорець, А. А. Горват, О. О. Молнар, Ю. С. Наконечний // В зб.: Проблеми економічного та соціального розвитку регіону і практика наукового експерименту // Київ – Ужгород. – Випуск 13. – 1997. – С. 233-236.
5. Vysochanskii Yu. M. The lock-in transition in proper $\text{Sn}_2\text{P}_2(\text{Se}_x\text{S}_{1-x})_6$ ferroelectrics / Yu. M. Vysochanskii, M. M. Khoma, A. A. Molnar // *Ferroelectrics*. – 1997. – V. 191. – P. 231–239.

6. Molnar A. A. Critical phenomena in ferroelectric crystals $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$: dielectric investigation / A. A. Molnar, Yu. M. Vysochanskii, A. A. Horvat, Yu. S. Nakonechniy // *Ferroelectrics*. – 1997. – V. 192. – P. 137–148.
7. Молнар А. А. Релаксационное изменение характера фазового перехода в сегнетоэлектрике-полупроводнике $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ / А. А. Молнар, А. А. Горват, Ю. М. Высочанский, Ю. С. Наконечный // *Известия Академии Наук, Серия Физическая*. – 1997. – Т. 61, № 2. – С. 263–267.
8. Vysochanskii Yu. The relaxation phenomenon in proper uniaxial ferroelectric-semiconductor crystals $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}(\text{Se})_6$ with incommensurate phase / Yu. Vysochanskii, A. Molnar // *Journal of Physical Studies*. – 1997. – N 4. – P. 535–543.
9. Горват А. А. Вклад динаміки доменних границь в діелектричну проникність кристалів сегнетоелектриків-напівпровідників SbSI та $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ / А. А. Горват, О. О. Молнар, Ю. С. Наконечний // *Науковий вісник Ужгородського університету, Серія Фізика*. – 1997. – № 1. – С. 50–57.
10. Khoma M. M. The mean-field analysis of $\text{Sn}_2\text{P}_2(\text{Se}_x\text{S}_{1-x})_6$ thermodynamical properties in the paraelectric, incommensurate and ferroelectric phases / M. M. Khoma, A. A. Molnar, Yu. M. Vysochanskii // *Journal of Physical Studies*. – 1998. – V. 2, №4. – С. 524–535.
11. Vysochanskii Yu. M. Raman spectroscopy study of the ferroelectric-paraelectric transition in layered CuInP_2S_6 / Yu. M. Vysochanskii, V. A. Stephanovich, A. A. Molnar, V. B. Cajipe, X. Bourdon // *Physical Review B*. – 1998. – V. 58, N 14. – P. 9119–9124.
12. Молнар А. А. Измерительная система для исследования электрофизических свойств сегнетоэлектриков / А. А. Молнар // *Вісник Ужгородського університету. Серія Фізика*. – 1998. – № 2. – С. 101–106.
13. Vysochanskii Yu. M. The influence of defects and conductivity on the domain structure properties and the memory effect in ferroelectric-semiconductors $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ / Yu. M. Vysochanskii, A. A. Molnar, M. M. Khoma, S. F. Motrja // *Condensed Matter Physics*. – 1999. – V. 2, №3 (19). – P. 421–434.
14. Vysochanskii Yu. M. Influence of defects and conductivity on the Phase Transitions and the domain structure properties in ferroelectric-semiconductors $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}(\text{Se})_6$ / Yu. M. Vysochanskii, A. A. Molnar, M. M. Khoma // *Ferroelectrics*. – 1999. – V. 223. – P. 19–26.
15. Высочанський Ю. М. Дослідження природи проміжкової квазіантиполярної фази в кристалах CuCrP_2S_6 / Ю. М. Высочанський, І. П. Студеняк, В. В. Митровцій, О. О. Молнар, Д. Ш. Ковач, О. А. Михайло, В. Кажіпе // *Вісник Ужгородського університету. Серія Фізика*. – 1999. – № 5. – С. 68–77.
16. Vysochanskii Yu. M. Dipole ordering and critical behavior of the static and dynamic properties in three-dimensional and layered $\text{MM}'\text{P}_2\text{X}_6$ crystals (M, M'–Sn, Cu, In; X–S, Se) / Yu. M. Vysochanskii, A. A. Molnar,

- V. A. Stephanovich, V. B. Cajipe, X. Bourdon // *Ferroelectrics*. – 1999. – V. 226. – P. 243–261.
17. Vysochanskii Yu. M. Dielectric measurement study of lamellar CuInP_2S_6 : successive transitions towards a ferroelectric state via an in-commensurate phase? / Yu. M. Vysochanskii, A. A. Molnar, M. I. Gurzan, V. B. Cajipe, X. Bourdon // *Solid State Communications*. – 2000. – V. 115. – P. 13–17.
 18. Grabar A. A. Enhanced photorefractive properties of modified $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ / A. A. Grabar, I. V. Kedyk, M. I. Gurzan, I. M. Stoika, A. A. Molnar, Yu. M. Vysochanskii // *Optics Communications*. – 2001. – V. 188. – P. 187–194.
 19. Vysochanskii Yu. M. Phase transitions in $\text{CuInP}_2(\text{Se}_x\text{S}_{1-x})_6$ layered crystals / Yu. M. Vysochanskii, A. A. Molnar, M. I. Gurzan, V. B. Cajipe // *Ferroelectrics*. – 2001. – V. 257. – P. 147–154.
 20. Drobnych A. V. The effect of size factor on the phase transition in $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ crystals: experimental data and simulation in ANNNI model / A. V. Drobnych, A. A. Molnar, A. V. Gomonnai, Yu. M. Vysochanskii, I. P. Prits. // *Condensed Matter Physics*. – 2003. – V. 6, №2 (34). – P. 205–212.
 21. Vysochanskii Yu. Phonon Spectra and Phase Transitions in $\text{CuInP}_2(\text{Se}_x\text{S}_{1-x})_6$ Ferroelectrics / Yu. Vysochanskii, R. Yevich, L. Beley, V. Stephanovich, V. Mytrovcij, O. Mykajlo, A. Molnar, M. Gurzan // *Ferroelectrics*. – 2003. – V. 284. – P. 161–173.
 22. Vysochanskii Yu. M. Phase Transitions and Disordering Effects in $\text{CuInP}_2(\text{S}_{1-x}\text{Se}_x)_6$ Layered Ferrielectrics / Yu. M. Vysochanskii, L. Beley, S. Perechinskii, M. Gurzan, O. Molnar, O. Mykajlo, V. Tovt, V. Stefanovych // *Ferroelectrics*. – 2004. – V. 298. – P. 361–366.
 23. Vysochanskii Yu. Ferroelectricity and Polarons in $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ Crystals. / Yu. Vysochanskii, A. Molnar, R. Yevych, K. Glukhov, M. Medulych // *Ferroelectrics*. – 2012. – V. 440. – P. 31–41.
 24. Vysochanskii Yu. Chemical Bonding and Polarons in $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}(\text{Se})_6$ Ferroelectrics / Yu. Vysochanskii, M. Medulych, A. Molnar, K. Glukhov, A. Dziaugys, J. Banys, R. Yevych, M. Maior // *Ferroelectrics*. – 2014. – V. 462. – P. 117–128.
 25. Молнар А. А. Пьезоэлектричество как источник электроэнергии для портативных электронных устройств в системе «человек–одежда» / А. А. Молнар, И. П. Куритник, В. В. Герасимов, Д. Ж. Карабекова // *Вестник карагандинского университета. Серия Фізика*. – 2015. – №4 (80). – С. 62–65.
 26. Rushchanskii K. Z. Ferroelectricity in $(\text{Pb}_y\text{Sn}_{1-y})_2\text{P}_2\text{S}_6$ mixed crystals and random field BEG model / K. Z. Rushchanskii, R. M. Bilanych, A. A. Molnar, R. M. Yevych, A. A. Kohutysh, S. I. Perechinskii, V. Samulionis, J. Banys, Y. M. Vysochanskii // *Physica Status Solidi B*253. – 2016. – N 2. – P. 384–391.
 27. Rushchanskii K. Z. Observation of nonequilibrium behavior near the Lifshitzpoint in ferroelectrics with incommensurate phase / K. Z. Rushchanskii,

- A. Molnar, R. Bilanych, R. Yevych, A. Kohutysh, Yu. M. Vysochanskii // *Physical Review B*. – 2016. – V. 93, I. 1. – P. 014101(12).
28. Yevych R. Valence fluctuations in $\text{Sn(Pb)}_2\text{P}_2\text{S}_6$ ferroelectrics / R. Yevych, V. Haborets, M. Medulych, A. Molnar, A. Kohutysh, A. Dziaugys, Ju. Banys, Yu. Vysochanskii // *Low Temperature Physics / Fizika Nizkikh Temperatur*. – 2016. – V. 42, N 12. – P. 1477–1486.
29. Molnar A. The Development of Monitoring Devices in the „Man-Clothes” System Based on Modern Microcontrollers / A. Molnar, V. Gerasimov, I.P. Kurytnik // *Pomiary Automatyka Robotyka*. – 2016. – R. 20, N 2. – P. 11–15.
30. Горват А. Дослідження діелектричних властивостей речовин у діапазоні радіочастот / А. Горват, О. Молнар, В. Мінькович // *Видавництво Львівської політехніки: Вимірювальна техніка та метрологія*. – 2016. – № 77. – С. 29-34.
31. Молнар О. О. Вплив електронного та гамма-опромінення на діелектричні властивості кристалів $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ / О. О. Молнар, Г. В. Васильєва, І. І. Гайсак, М. Т. Саболчій, І. М. Стойка, О. О. Грабар // *Uzhhorod University Scientific Herald. Series Physics*. – 2016. – № 40. – С. 13-17.
32. Молнар О. О. Систем регулювання температури для кріостату занурюваного типу / О.О. Молнар // *Uzhhorod University Scientific Herald. Series Physics*. – 2016. – I. 40. – p. 148-156.
33. Molnar O. Triboelectricity and construction of power generators based on it / O. Molnar, V. Gerasimov, I. P. Kurytnik // *Przegląd Elektrotechniczny*. – 2018. – N. 1. – P. 167-171.
34. Молнар О. О. Система телеметрії з елементами доповненої реальності для співробітників служб порятунку на основі ПЛІС / О. О. Молнар, Г. Й. Бан, Д. Л. Гал, В. В. Герасимов // *Комп'ютерно-інтегровані технології: Освіта, наука, виробництва, Луцк, ЛНТУ*. – 2018. – № 30-31. – С. 244-250.
35. Zamaraitė I. Double hysteresis loops in proper uniaxial ferroelectrics / I. Zamaraitė, R. Yevych, A. Dziaugys, A. Molnar, J. Banys, S. Svirskas, Yu. Vysochanskii // *Physical Review Applied*. – 2018. – V.10, I.3. – P. 034017(7).

АНОТАЦІЯ

Молнар О.О. Релаксаційні явища у кристалах фосфоровмісних халькогенідів з різним типом дипольного упорядкування. – Рукопис.

Дисертація на здобуття наукового ступеня доктора фізико-математичних наук за спеціальністю 01.04.10 – фізика напівпровідників і діелектриків. – Державний вищий навчальний заклад «Ужгородський національний університет» Міністерства освіти і науки України, Ужгород, 2019.

Дисертаційна робота присвячена вивченню проявів релаксаційних явищ в діелектричних, електрофізичних і оптичних властивостях та спектрах комбінаційного розсіювання світла кристалів фосфоровмісних халькогенідів з

об'ємною, шаруватою та ланцюжковою структурою та різним типом дипольного упорядкування (сегнетоелектричним, антисегнетоелектричним, сегнетоелектричним, станом дипольного скла, іонною провідністю, неспівмірною (НС) фазою та станом квантового параелектрика).

У результаті проведених експериментальних досліджень та їх аналізу встановлено, що для кристалів $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ аномалії діелектричних властивостей в сегнетоелектричній фазі в околі 250 К обумовлені "заморожуванням" осциляцій доменних границь, а при нижчих температурах пов'язані з динамікою діркових поляронів малого радіусу з донорно-акцепторною компенсацією в ґратці з вакансіями олова і сірки. Зменшення іонності хімічних зв'язків при заміні сірки на селен ослаблює електрон-фононну взаємодію, що проявляється як зміщення процесів діелектричної релаксації від 50 К в $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ до 35 К в $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$.

Перенормування просторової дисперсії коефіцієнта жорсткості для флуктуацій параметра порядку, при зміні концентрації носіїв заряду на домішкових енергетичних рівнях зміщує положення точки Ліфшиця (ТЛ) на діаграмі станів і призводить до появи НС фази в кристалах $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$. Модуляція енергії локальних центрів в забороненій зоні напівпровідника $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$, викликана неоднорідним полем спонтанної поляризації в НС фазі, призводить до появи хвилі концентрації носіїв заряду, яка відображається через ефект теплової пам'яті.

Для твердих розчинів $\text{Sn}_2\text{P}_2(\text{Se}_x\text{S}_{1-x})_6$ з концентрацією селену поблизу точки Ліфшиця $x_{ТЛ} \sim 0.28$ аномалії діелектричної проникності вказують на залежність температурного інтервалу існування неспівмірної фази від швидкості охолодження. Подібна поведінка свідчить про нерівноважність системи поблизу ТЛ та може бути описана в моделі Кіббла-Зурека.

Температурно-концентраційні залежності фізичних параметрів одновісних сегнетоелектриків $\text{Sn}_2\text{P}_2(\text{Se}_x\text{S}_{1-x})_6$ можуть бути задовільно описані в наближенні середнього поля, припускаючи лінійну концентраційну залежність коефіцієнтів термодинамічного потенціалу з врахуванням вищих гармонік модуляції параметра порядку в НС фазі, та беручи до уваги взаємозв'язок між параметром порядку і пружними деформаціями.

Трансформація характеру фазового переходу пов'язана з температурною еволюцією функціоналу вільної енергії у випадку трьохчленного енергетичного профілю локального потенціалу для кристалів сімейства $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$, який може бути змінений за допомогою гідростатичного стиснення, або зміною складу в змішаних кристалах $\text{Sn}_2\text{P}_2(\text{Se}_x\text{S}_{1-x})_6$ та $(\text{Pb}_y\text{Sn}_{1-y})_2\text{P}_2\text{S}_6$. У твердих розчинах $(\text{Pb}_y\text{Sn}_{1-y})_2\text{P}_2\text{S}_6$ при підвищеному вмісті свинцю спостерігається широкий температурний гістерезис фазового переходу і співіснування фаз. Такі кристали представляють собою невпорядковану сегнетоелектричну систему, яка може бути описана моделлю Блюме-Емері-Гріффітса з дефектами типу «випадкове поле». Дані про підвищення діелектричної сприйнятливості при охолодженні кристала $\text{Pb}_2\text{P}_2\text{S}_6$ може бути пояснені квантовим параелектричним станом цих матеріалів.

Вперше побудована діаграма температура-концентрація для змішаних кристалів $\text{CuInP}_2(\text{Se}_x\text{S}_{1-x})_6$ та виявлені різні поляризаційні механізми (сегнетоелектричний, стан дипольного скла, іонна провідність та неспівмірна фаза) в даних сполуках у широкому діапазоні частот. Показано, що доменна структура шаруватих кристалів типу CuInP_2S_6 суттєво залежить технології їх одержання.

Характерні особливості температурної залежності діелектричної проникності (ϵ) кристалів CuCrP_2S_6 виявили каскад фазових переходів із параелектричної в проміжну, і з проміжної в антисегнетоелектричну фазу. Температурний гістерезис залежностей $\epsilon(T)$ у всьому інтервалі проміжної фази дозволяє припустити, що дана фаза в кристалах CuCrP_2S_6 є неспівмірно модульованою.

Встановлено, що введення домішок Cu, Ag, Mn, Tl і Sb в монокристали $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ при вирощуванні та післяростова дифузія в них металів дозволяє суттєво змінювати їхні електрофізичні характеристики. Аналогічна поведінка спостерігається також при модифікації зразків $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ методом термічної обробки (або відпалом) в вакуумі або атмосфері сірки.

В об'ємних власних одновісних сегнетоелектричних кристалах типу $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ спостерігається перемикання поляризації у вигляді подвійної петлі діелектричного гістерезису. Це явище, може бути використане для розробки технології пам'яті багаторівневого типу.

Ключові слова: сегнетоелектричні кристали, діелектрична проникність, комбінаційне розсіювання світла, доменна структура, полярони, ангармонізм, явища переключення.

АННОТАЦІЯ

Молнар А.А. Релаксационные явления в кристаллах фосфорсодержащих халькогенидов с разным типом дипольного упорядочения. – Рукопись.

Диссертация на соискание ученой степени доктора физико-математических наук по специальности 01.04.10 – физика полупроводников и диэлектриков. – Государственное высшее учебное заведение «Ужгородский национальный университет» Министерства образования и науки Украины, Ужгород, 2019.

Диссертационная работа посвящена изучению проявлений релаксационных явлений в диэлектрических, электрофизических и оптических свойствах, а также спектрах комбинационного рассеяния света кристаллов фосфорсодержащих халькогенидов с объемной, слоистой и цепочечной структурой и разным типом дипольного упорядочения (сегнетоэлектрическим, антисегнетоэлектрическим, сегнетоэлектрическим, состоянием дипольного стекла, ионной проводимостью, несоразмерной (НС) фазой и состоянием квантового параэлектрика).

В результате проведенных экспериментальных исследований и их анализа установлено, что для кристаллов $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ аномалии диэлектрических свойств в сегнетоэлектрической фазе в окрестности 250 К обусловлены "замораживанием" осцилляций доменных границ, а при более низких температурах связаны с динамикой дырочных поляронов малого радиуса с донорно-акцепторной компенсацией в кристаллической решетке с вакансиями олова и серы. Уменьшение ионности химических связей при замене серы селеном ослабляет электрон-фононное взаимодействие, что проявляется как смещение процессов диэлектрической релаксации с 50 К в $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ до 35 К в $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$.

Перенормировки пространственной дисперсии коэффициента жесткости для флуктуаций параметра порядка, при изменении концентрации носителей заряда на примесных энергетических уровнях смещает положение точки Лифшица (ТЛ) на диаграмме состояний и приводит к появлению НС фазы в кристаллах $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$. Модуляция энергии локальных центров в запрещенной зоне полупроводника $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$, вызванная неоднородным полем спонтанной поляризации в НС фазе, приводит к появлению волны концентрации носителей заряда, которая проявляется в виде эффекта тепловой памяти.

Для твердых растворов $\text{Sn}_2\text{P}_2(\text{Se}_x\text{S}_{1-x})_6$ с концентрацией селена вблизи точки Лифшица $x_{\text{ТЛ}} \sim 0.28$ аномалии диэлектрической проницаемости указывают на зависимость температурного интервала существования несоизмерной фазы от скорости охлаждения. Подобное поведение свидетельствует о неравновесности системы вблизи ТЛ и может быть описана в модели Киббле-Зурека.

Температурно-концентрационные зависимости физических параметров одноосных сегнетоэлектриков $\text{Sn}_2\text{P}_2(\text{Se}_x\text{S}_{1-x})_6$ могут быть удовлетворительно описаны в приближении среднего поля, предполагая линейную концентрационную зависимость коэффициентов термодинамического потенциала с учетом высших гармоник модуляции параметра порядка в НС фазе, и принимая во внимание взаимосвязь между параметром порядка и упругими деформациями.

Трансформация характера фазового перехода связана с температурной эволюцией функционала свободной энергии в случае трехямого энергетического профиля локального потенциала для кристаллов семейства $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$, который может быть изменен с помощью гидростатического сжатия, или изменением состава в смешанных кристаллах $\text{Sn}_2\text{P}_2(\text{Se}_x\text{S}_{1-x})_6$ и $(\text{Pb}_y\text{Sn}_{1-y})_2\text{P}_2\text{S}_6$. В твердых растворах $(\text{Pb}_y\text{Sn}_{1-y})_2\text{P}_2\text{S}_6$ при повышенном содержании свинца наблюдается широкий температурный гистерезис фазового перехода и сосуществования фаз. Такие кристаллы представляют собой неупорядоченную сегнетоэлектрическую систему, которая может быть описана моделью Блюме-Эмери-Гриффитса с дефектами типа «случайное поле». Данные о повышении диэлектрической восприимчивости при охлаждении кристалла $\text{Pb}_2\text{P}_2\text{S}_6$ могут быть объяснены квантовым параэлектрическим состоянием этих материалов.

Впервые построена диаграмма температура-концентрация для смешанных кристаллов $\text{CuInP}_2(\text{Se}_x\text{S}_{1-x})_6$ и выявлены различные поляризационные механизмы

(сегнетоэлектрический, состояние дипольного стекла, ионной проводимости и несоизмерной фазы) в данных соединениях в широком диапазоне частот. Показано, что доменная структура слоистых кристаллов типа CuInP_2S_6 существенно зависит от технологии их получения.

Характерные особенности температурной зависимости диэлектрической проницаемости (ϵ) кристаллов CuCrP_2S_6 обнаружили каскад фазовых переходов с параэлектрического в промежуточную, и из промежуточной в антисегнетоэлектрическую фазу. Температурный гистерезис зависимостей $\epsilon(T)$ во всем интервале промежуточной фазы позволяет предположить, что данная фаза в кристаллах CuCrP_2S_6 является несоизмерно модулированной.

Установлено, что введение примесей Cu, Ag, Mn, Tl и Sb в монокристаллы $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ при выращивании и послеростовая диффузия в них металлов позволяет существенно изменять их электрофизические характеристики. Аналогичное поведение наблюдается также при модификации образцов $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ методом отжига в вакууме или атмосфере серы.

В объемных собственных одноосных сегнетоэлектрических кристаллах типа $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ наблюдается переключение поляризации в виде двойной петли диэлектрического гистерезиса. Это явление может быть использовано для разработки технологии памяти многоуровневого типа.

Ключевые слова: сегнетоэлектрические кристаллы, диэлектрическая проницаемость, комбинационное рассеяние света, доменная структура, поляроны, ангармонизм, явления переключения.

ABSTRACT

Molnar A.A. Relaxation phenomena in crystals of phosphorus-containing chalcogenides with different types of dipole ordering. – The manuscript.

Dissertation for Doctor Degree in Physics and Mathematics, speciality 01.04.10 – Physics of semiconductors and dielectrics. – State Higher Educational Institution “Uzhhorod National University”, Uzhhorod, 2019.

The dissertation is devoted to studying the manifestations of relaxation phenomena in the dielectric, electrophysical, optical properties and Raman spectra of phosphorus-containing chalcogenides crystals with bulky, layered and chain structure and different types of dipole ordering (a ferroelectric, an anti-ferroelectric, a ferrielectric, a state of a dipole glass, ionic conductivity, incommensurate (IC) phase, and state of a quantum paraelectric).

As a result of experimental studies and their analysis, it was found that for $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ crystals, the anomalies of the dielectric properties in the ferroelectric phase in the vicinity of 250 K caused by the "freezing" of domain walls oscillations, and at lower temperatures are associated with the dynamics of small-hole polarons with donor-acceptor compensation crystal lattice with tin and sulfur vacancies. The decrease in the ionicity of chemical bonds during the replacement of sulfur by selenium weakens the electron-phonon interaction, which manifests itself as a shift of dielectric relaxation processes from 50 K in $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ to 35 K in $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$.

Renormalizing the spatial dispersion of the stiffness coefficient for fluctuations of the order parameter when the carrier concentration on impurity energy levels changes shifts the position of the Lifshitz point (LP) on the state diagram and leads to the appearance of the IC phase in $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ crystals. The modulation of the energy of local centers in the bandgap of the $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ semiconductor, caused by the inhomogeneous field of spontaneous polarization in the IC phase, leads to the appearance of a charge carrier concentration wave, which manifests itself as a thermal memory effect.

For solid solutions $\text{Sn}_2\text{P}_2(\text{Se}_x\text{S}_{1-x})_6$ with a selenium concentration near the Lifshitz point $x_{\text{LP}} \sim 0.28$, the dielectric constant anomalies indicate the dependence of the temperature range of the incommensurate phase on the cooling rate. Such behavior indicates the disequilibrium of the system near the LP and can be described in the Kibble-Zurek model.

The temperature-concentration dependences of the physical parameters of uniaxial ferroelectrics $\text{Sn}_2\text{P}_2(\text{Se}_x\text{S}_{1-x})_6$ can be satisfactorily described in the mean field approximation, assuming a linear concentration dependence of the thermodynamic potential coefficients taking into account the higher harmonics of the order parameter modulation in the IC phase, and the relationship between the order parameter and elastic deformations.

The transformation of the nature of the phase transition is associated with the temperature evolution of the free energy functional in the case of a three-well energy profile of the local potential for crystals of the $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ family, which can be changed by hydrostatic compression, or by changing the composition of the $\text{Sn}_2\text{P}_2(\text{Se}_x\text{S}_{1-x})_6$ and $(\text{Pb}_y\text{Sn}_{1-y})_2\text{P}_2\text{S}_6$ mixed crystals. In solid solutions $(\text{Pb}_y\text{Sn}_{1-y})_2\text{P}_2\text{S}_6$ with an elevated lead content, a wide temperature hysteresis of the phase transition and coexistence of the phases is observed. Such crystals are a disordered ferroelectric system, which can be described by the Blume-Emery-Griffits model with “random field” defects. The data on the increase in dielectric susceptibility during cooling of a $\text{Pb}_2\text{P}_2\text{S}_6$ crystal can be explained by the quantum paraelectric state of these materials.

For the first time, a temperature-concentration diagram was constructed for $\text{CuInP}_2(\text{Se}_x\text{S}_{1-x})_6$ mixed crystals with various polarization mechanisms (ferroelectric, dipole glass, ionic conductivity, and incommensurate phase) were detected in these compounds in a wide frequency range. It is shown that the domain structure of layered CuInP_2S_6 - type crystals substantially depends on the technology of their preparation.

The characteristic features of the temperature dependence of the dielectric constant (ϵ) of CuCrP_2S_6 crystals revealed a cascade of phase transitions from paraelectric to intermediate, and from intermediate to antiferroelectric phase. The temperature hysteresis of the $\epsilon(T)$ dependences in the entire interval of the intermediate phase suggests that this phase in CuCrP_2S_6 crystals is disproportionately modulated.

It has been established that the introduction of Cu, Ag, Mn, Tl, and Sb impurities into $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ single crystals during growing and the post-growth diffusion of metals in them can significantly change their electrophysical characteristics. Similar behavior is also observed when modifying $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ samples by annealing in vacuum or sulfur atmosphere.

In bulk $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ uniaxial ferroelectric crystals, polarization switching is observed in the form of a double dielectric hysteresis loop. This phenomenon can be used to develop a multi-level memory cell technology.

Key words: ferroelectric crystals, dielectric permittivity, Raman scattering, domain structure, polaron, anharmonicity, switching processes.