

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

Кваліфікаційна наукова
праця на правах рукопису

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

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

Науковий консультант

Височанський Юліан Миронович

член-кореспондент НАН України

доктор фізико-математичних наук,

професор

Ужгород – 2019

АНОТАЦІЯ

Молнар О.О. Релаксаційні явища у кристалах фосфоровмісних халькогенідів з різним типом дипольного упорядкування. – Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису.

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 (КРС) кристалів фосфоровмісних халькогенідів з об'ємною, шаруватою та ланцюжковою структурою та різним типом дипольного упорядкування (сегнетоелектричним, антисегнетоелектричним, сегнетиелектричним, станом дипольного скла, іонною провідністю, неспівмірною фазою та станом квантового параелектрика).

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. В **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 ($\sim 0.1-0.5\text{K}$), в якому спостерігаються релаксаційні явища та критична поведінка параметрів, що обумовлено нерівноважністю системи. В 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 означає 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 в випадку напівпровідникових матеріалів. Більшість терморегуляторів, які використовуються в експериментальній практиці, не відповідають перерахованим вимогам, тому для дослідження критичних явищ в сегнетоелектриках-напівпровідниках розроблено нестандартне обладнання для забезпечення перерахованих вище вимог.

Четвертий розділ присвячений результатам дослідження релаксаційних явищ в 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 коливань зразка, буде прямувати до нуля. Спостережуваний при цьому ефект «затиснення» або «pinning»-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.

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 релаксації 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 K в $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ до 35 K 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 сірчаних 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 K, а не 200 K 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 (НС); 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. 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. 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.

Для твердих розчинів $\text{Sn}_2\text{P}_2(\text{Se}_x\text{S}_{1-x})_6$ з концентрацією селену поблизу точки Ліфшиця $x_{TL} \sim 0.28$, аномалії діелектричної проникності чітко виявили існування неспівмірної фази з температурним інтервалом, що залежить від швидкості охолодження. 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 $x = 0.28$ в режимі найменшої швидкості охолодження 0.002 K/хв проміжна НС фаза має температурний інтервал між T_i і T_c порядку 0.1 K . Стрибок діелектричної сприйнятливості при “lock-in” переході T_c розмивається зі збільшенням швидкості охолодження до 0.1 K/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 0.002 до 0.1 K/хв . Найвища оціночна величина n_w дає відстань між доменними стінками, яка може бути порівнянна з довжиною хвилі модуляції при концентрації $x \sim 0.29$.

В 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 необхідно 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 троххвильового 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 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 в 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 неупорядковану сегнетоелектричну систему, яка може бути описана БЕГ моделлю з дефектами типу «випадкове поле».

Показано, що флуктуації валентності відіграють важливу роль в характері сегнетоелектричних та квантових параелектричних 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. 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 $\text{CuInP}_2\text{S}(\text{Se})_6$. CuInP_2S_6 є незвичайним прикладом колінеарної сегнетоелектричної 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 - сегнетоелектрик 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 механізми, 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^+ ; низькочастотна релаксаційна динаміка та зовнішні $(\text{P}_2\text{S}_6)^{4-}$ деформації, які "закидають" іони Cu^+ у міжшаровий простір; і іонна 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 $T_i \approx 248 \text{ K}$ і першого роду при $T_c \approx 236 \text{ K}$. Ці спостереження підтверджують передбачуваний параелектричний та сегнетоелектричний характер фаз для високої та низької температури і дають перше свідчення можливого проміжного дипольного стану, який існує в цьому матеріалі. Обговорюється гіпотеза неспівмірної фази, що спостерігається в інтервалі між T_i і T_c , і можливе положення точки Ліфшиця на фазовій діаграмі $\text{CuInP}_2(\text{Se}_x\text{S}_{1-x})_6$.

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 сегнетиелектричних 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 підгратці 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 . В 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 сегнетиелектричної фази, повністю зникають.

Результати вивчення температурних залежностей діелектричної проникності та оптичного двопроменезаломлення свідчить про швидке зниження температури сегнетоелектричного фазового переходу між моноклінними фазами при заміні малої кількості сірки на селен в 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 (ФП). Температурна залежність діелектричної проникності характеризується наявністю злому 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 $\text{In}-\text{Cr}$ 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 (НС) 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 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 параметр (релаксаційний механізм), який скоріше за все обумовлений впливом дефектів, утвореними легуючими елементами. Ці дефекти служать центрами доменоутворення, 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.

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 сегнетоелектриків виявилась дифузія різних елементів в зразки $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$. Термічний відпал в атмосфері водню, сірки або вакууму 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 надлишкового 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 $\text{M}/\text{M}_2\text{P}_2\text{S}(\text{Se})_6$. В об'ємних власних одновісних сегнетоелектричних кристалах типу $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ спостерігається перемикування поляризації у вигляді подвійної петлі діелектричного гістерезису. Така особливість пов'язана з трьохямною формою локального потенціалу для коливань 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 $\text{P}^{4+} + \text{P}^{4+} \leftrightarrow \text{P}^{3+} + \text{P}^{5+}$ в межах $(\text{P}_2\text{S}_6)^{4-}$ 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 рішенням 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 лушення. 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. Фаза п'єзоелектричного відгуку змінюється на протилежну (π) на доменних стінках, що підтверджує орієнтацію поляризації перпендикулярно площині. 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.

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

SUMMARY

Molnar O.O. Relaxation phenomena in crystals of phosphorus-containing chalcogenides with different types of dipole ordering. – *Qualifying scientific work on the rights of manuscripts.*

Dissertation for a Doctor degree in Physics and Mathematics, specialty 01.04.10 – Physics of semiconductors and dielectrics. – State Higher Institution "Uzhhorod National University", Uzhhorod, 2018.

The dissertation is devoted to studying the manifestations of relaxation phenomena in electrophysical and dielectric properties, Raman spectra and optical properties of crystals of phosphorus-containing chalcogenides 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 phase, and state of a quantum paraelectric).

The **first section** deals with the features of the structure and physical properties of known crystals of the $\text{Me/Me}_2\text{P}_2\text{S(Se)}_6$ family. Different types of ferroelectric, magnetic and ionic ordering in these materials are analyzed, and their connection with structural changes of the crystal lattice. The **second section** presents methods of obtaining single crystals such as $\text{Me/Me}_2\text{P}_2\text{S(Se)}_6$, and its influence on the electrophysical properties of these materials. The **third section** is devoted to the description of the methods of studying the physical properties of ferroelectrics-semiconductors used by us, such as dielectric spectroscopy at low and high frequencies, a system for studying the switching processes in these materials, and also for obtaining the Raman spectra. Particular attention is paid to the subsystem of temperature measurement and stabilization. In conducting studies in the vicinity of phase transitions, the interest is represented by a narrow temperature range (~ 0.1 - 0.5 K), in which there are relaxation phenomena and critical behavior of parameters due to nonequilibrium of the system. Due to the limited temperature range of the observed phenomena, there are increased requirements for the algorithm and the system for changing and stabilizing the temperature, which should provide accuracy

of about $0.01 \div 0.001\text{K}$ without «over-regulation». The last requirement means the choice of parameters of the law of automatic regulation in such a way that, when approaching a given point, and directly in the process of stabilizing the temperature, the system did not pass through the phase transition. It is also necessary to consider the significant dependence of physical parameters (dielectric permittivity ϵ^* , electrical conductivity σ , etc.) on the rate of change in temperature, especially in the case of semiconductor materials. Most of the thermostats used in experimental practice do not satisfy the listed requirements, therefore, we have developed non-standard equipment for the investigation of critical phenomena in ferroelectrics-semiconductors to meet the above requirements.

The **fourth section** is devoted to the results of the study of relaxation phenomena in the ferroelectric phase. When investigating ferroelectrics, attention should be paid to the state of their domain structure, which determines the specific behavior of a number of macroscopic parameters, including dielectric ones. The formation of the domain structure of crystals leads to two different effects. The first of these is that the crystal domains having the opposite direction of the vector of spontaneous polarization will have different signs of piezoelectricity. Therefore, under a strongly developed domain structure, the deformation of the ferroelectric sample and the piezoelectric contribution to the dielectric permittivity associated with it, even at frequencies much lower than the resonant frequency of the sample oscillations, will go to zero. Observed with the effect of "clamping" or "pinning" -in the crystal leads to a decrease in dielectric permeability. Along with this, in the weak measurable field, the domain boundaries carry out oscillations around the equilibrium position, which leads to an additional contribution to the dielectric permittivity.

In this section we also present the results of studies of relaxation processes in $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ and $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ semiconductor semiconductors in the low-temperature segment of the ferroelectric phase. The low-temperature anomalies of the permittivity relaxation in the ferroelectric phase of the $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ and $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ crystals are observed and explained by the appearance and dynamics of small radius

polarons. The decrease in the ionic nature of the chemical bonds reduces the electron-phonon interaction in the selenium compound, which manifests itself as a displacement of dielectric relaxation processes from 50 K in $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ up to 35 K in $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$. Based on the calculations of the electronic structure, we have the stereo activity of tin cations in the selenium crystals, as in the case of sulfur compounds, but the smaller ionicity of the first one, determines a smaller range of temperatures of the ferroelectric phase. In addition, the anharmonicity of the $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ lattice begins to increase with heating at lower temperatures (about 100 K, not 200 K, as in the case of $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$), which is clearly observed in the width of the spectral lines of the Raman spectra and the temperature dependence of their asymmetry. According to the results of calculations from the first principles, positions of energy levels in the band gap due to vacancies of tin and sulfur (selenium) were found, and the photoluminescence spectra can be explained as the emission recombination of electronic polarons on Sn^+ cations with hole polarons on S^- or Se^- anions for participation of donor-acceptor compensation in the region of higher temperatures. The decrease in the photoluminescence temperature correlates with the data of the Raman spectra about the anharmonicity of the lattice and the data of dielectric relaxation.

The fifth section is devoted to the relaxation phenomena in the vicinity of the phase transitions of the $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ and $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ crystals. The results of investigations of the temperature dependence of the dielectric permittivity of uniaxial ferroelectric-semiconductor $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ with controlled content of impurities of various types are presented for the purpose of defining defects of the crystalline structure, which influence on: the recording of thermal memory in an incommensurate phase (IC); Second order phase transition (PT) from the paraelectric phase (PE) to the incommensurate phase at the temperature T_i and the first order PT from the IC-phase to the ferroelectric phase (FE) at a temperature T_c ; anomalous hysteresis of temperature dependence of dielectric properties in the IC-phase; dielectric contribution of the domain walls in the ferroelectric phase. It was found, that static defects "smearing" the anomaly of the PT from the paraelectric to the IC-phase,

increase the anomalous hysteresis in the IC-phase and temperature hysteresis of the PT at T_c , suppress the dielectric contribution of the domain walls in the ferroelectric phase and destroy the memory effect in the IC-phase. An increase in the concentration of charge carriers also reduces the contribution of the domain walls in dielectric permittivity in the ferroelectric phase, but at the same time enhances the memory effect in the IC-phase. This tendency is consistent with estimates in the mean field approximation for the characteristics of the domain structure in the ferroelectric phase and the memory effect in the IC-phase in the investigated semiconductor ferroelectrics.

The state of the electronic subsystem of the $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ crystals determines the conditions for recording the memory effect: it was observed in the samples with high conductivity and was not seen in crystals with high resistivity, the recording efficiency depends on the wavelength of the illumination light. Thermal memory in the IC phase of $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ can be described within the phenomenological model, which involves the spatial redistribution in the wave field of the spontaneous polarization of the charge carrier concentration at the impurity energy levels in the band gap of the crystal.

The long-term relaxation of dielectric parameters in the paraelectric phase of the $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ crystals and the emergence of an intermediate state between the paraelectric and ferroelectric phases (apparently the IC-phase) can also be described within the framework of a phenomenological model that involves renormalization of the constants of thermodynamic potential with a change in the concentration of charge carriers at impurity energy levels in band gap. It should be noted that the effect of thermal memory in IC-phase for $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ and relaxation form of intermediate state in $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ well described with previously obtained constants for thermodynamic potential, defined on the basis of data for these crystals, and adequate values of semiconductor parameters.

For solid solutions of $\text{Sn}_2\text{P}_2(\text{Se}_x\text{S}_{1-x})_6$ with a concentration of selenium near the Lifshitz point $x_{\text{TL}} \sim 0.28$, the dielectric permittivity anomalies clearly revealed the existence of an incommensurate phase with temperature interval, which depends

on the cooling rate. The observed dependence of the "lock-in" transition from the cooling rate may be due to the transformation of long-wave modulation of polarization into the domain structure. Domain concentration is determined by a strongly non-linear local potential and has different values depending on the cooling rate. For a composition $x = 0.28$, in the mode of the lowest cooling rate of 0.002 K/min, the intermediate IC-phase has a temperature interval between T_i and T_c of about 0.1 K. The jump in dielectric susceptibility in the "lock-in" transition at T_c is smearing with an increase in the cooling rate to 0.1 K/min. This smearing is due to an increase in the domain walls concentration n_w in the ferroelectric phase, which is slightly below T_c . We can assume that n_w is greatly increased when the cooling rate increases from 0.002 to 0.1 K/min. The highest estimate n_w gives the distance between the domain walls, which can be comparable to the wavelength modulation at a concentration of $x \sim 0.29$.

The **sixth section** presents the results of the study of solid solutions of type $(\text{Pb}_y\text{Sn}_{1-y})_2\text{P}_2\text{S}_6$ and $\text{Pb}_2\text{P}_2\text{S}_6$ single crystals. For ferroelectric systems, for the first time was confirmed the most important conclusion of the Blume-Emery-Griffiths model (BEG) for the obligatory change of the type of phase transition from the second to the first order (that is, it is necessary to achieve the three critical point TCP), since the transition temperature decreases to a certain value. Such a transformation of the nature of the phase transition is associated with the temperature evolution of the free energy functional in the case of the energy profile of the three well potentials in the $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ crystals that can be altered by hydrostatic compression or by the change in composition in $\text{Sn}_2\text{P}_2(\text{Se}_x\text{S}_{1-x})_6$, or $(\text{Pb}_y\text{Sn}_{1-y})_2\text{P}_2\text{S}_6$ mixed crystals. At compression, the second order phase transition temperature from the paraelectric to the ferroelectric phase decreases: below 250 K in the range from 0.4 to 0.6 GPa, the tricritical point is observed experimentally in $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ crystals. At a similar temperature or near the waterline temperature of 250 K, TCP is detected for the paraelectric-ferroelectric phase transition in a $\text{Sn}_2\text{P}_2(\text{Se}_x\text{S}_{1-x})_6$ mixed crystal with a $x \approx 0.6$ selenium content. From hypersound, ultrasound and dielectric permittivity experimental data for $(\text{Pb}_y\text{Sn}_{1-y})_2\text{P}_2\text{S}_6$ mixed crystals, it has been found that TCP can

also be achieved by decreasing the phase transition temperature to the "waterline temperature", with an increase in lead concentration above $y = 0.2$. With high lead content, a wide temperature hysteresis of phase transitions and phase coexistence are observed. The $(\text{Pb}_y\text{Sn}_{1-y})_2\text{P}_2\text{S}_6$ mixed crystals represent a disordered ferroelectric system, which can be described by the BEG model with a "random field" type defects.

It is shown that valence fluctuations play an important role in the character of ferroelectric and quantum paraelectric states in $\text{Sn}(\text{Pb})_2\text{P}_2\text{S}_6$ semiconductors. Disproportionation of the charge of phosphorus ions $\text{P}^{4+} + \text{P}^{4+} \rightarrow \text{P}^{3+} + \text{P}^{5+}$ may be due to the recharging of SnPS_3 (or PbPS_3) structural groups. This approximation allows us to consider a simplified model of crystalline lattice as a set of halves of filled sections. Experimental diagrams temperature-pressure for the $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ crystal and the temperature-composition for the mixed crystals $(\text{Pb}_y\text{Sn}_{1-y})_2\text{P}_2\text{S}_6$ with a tricritical point, and with the decrease of the phase transition lines to 0 K, as well as data on some mitigation of low-energy optical phonons and increase dielectric susceptibility during cooling in the quantum paraelectric state of the crystal $\text{Pb}_2\text{P}_2\text{S}_6$ is analyzed on the basis of electronic and phonon calculations from the first principles and compared with the models of electronic correlations.

The **seventh chapter** is devoted to the results of the study of the physical properties of layered chalcogen phosphates such as $\text{CuInP}_2\text{S}(\text{Se})_6$. CuInP_2S_6 is an unusual example of a collinear ferrilectric system and illustrates the general features of cooperative dipole effects in layered chalcogen phosphates. They differ significantly from those observed in the 3D $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$, in which there is a shift type phase transition from the paraelectric to the ferroelectric phase at 337 K due to the continuous thermal evolution of the position of Sn^{II} within the coordination coulter of sulfur. CuInP_2S_6 is a ferrilectric at $T < T_c = 315$ K (monoclinic spatial group Cc) because it contains polar lattices of Cu^{I} and In^{III} that are shifted in antiparallel directions relative to the median plane and detects spontaneous polarization $P_s = 3 \mu\text{Kl}/\text{cm}^2$ in the direction, perpendicular to the layer. The results obtained by us indicate the relaxation rather than the resonance reaction of CuInP_2S_6 and are

consistent with the hypothesis of dynamic disorder in the paraelectric phase. The evolution of the temperature dependence of the spectra of the combination scattering $Y(ZZ)X$ can be explained by thermally activated processes by means of a connection between the deformation modes of P_2S_6 groups and Cu^I fluctuations; they at one time influence the occurrence of phase transition and ion transport in this system.

In $CuInP_2S_6$ crystals, three polarization mechanisms, that appear in a wide range of frequencies were clearly traceable and it was shown that they are closely related to the thermal evolution of the Raman spectrum. The indicated mechanisms and processes of interconnection include: relaxation critical deceleration of Cu^+ motions, which leads to an order-disorder type phase transition; internal oscillations $(P_2S_6)^{4-}$ anions; external translational lattice modes involving the In^{3+} and Cu^+ ions; low-frequency relaxation dynamics and external $(P_2S_6)^{4-}$ deformations that "throw" Cu^+ ions to the interlayer space; and ion conductivity, which caused by the partial filling of the interlayer positions of copper.

The results of the study of the temperature dependence of dielectric properties of $CuInP_2Se_6$ layered crystals are presented. Two phase transitions were found: the second order at $T_i \approx 248$ K and the first order at $T_c \approx 236$ K: these observations confirm the predicted paraelectric and ferroelectric nature of the phases of high and low temperature and give the first evidence of the possible intermediate dipole state that exists in this material. The hypothesis of the incommensurate phase observed in the interval between T_i and T_c and the possible position of the Lifshitz point on the phase diagram of $CuInP_2(Se_xS_{1-x})_6$ is discussed.

The concentration-temperature phase diagram for solid solutions $CuInP_2(Se_xS_{1-x})_6$ was firstly obtained. The morphotropic phase boundary in the mixed ferrilectric crystals $CuInP_2(Se_xS_{1-x})_6$ between the monoclinic paraelectric and ferroelectric phases from the $CuInP_2S_6$ side and the trigonal paraelectric and ferroelectric phases from the $CuInP_2Se_6$ side observed between $x = 0.75$ and $x = 0.8$. By mixing the chalcogen atoms in the $[P_2S(Se)_6]^{4-}$ anion substrate the Cu^+ ions ordering effectively contributes to the expansion of order/disorder type phase transitions. There is a strong expansion in the substitution of smaller sulfur atoms by

larger selenium atoms in CuInP_2S_6 . It grows with the concentration of Se to x_m . In warehouses with $x > x_m$, the second-order transitions from the paraelectric to the intermediate phase (the line $T_i(x)$) are clearly observed while dielectric anomalies in transitions from the intermediate phase to the ferrilectric phase completely disappear.

The results of studying the temperature dependences of dielectric permittivity and optical birefringence indicate a rapid decrease in the temperature of the ferroelectric phase transition between monoclinic phases when a small amount of sulfur to selenium is replaced in mixed $\text{CuInP}_2(\text{Se}_x\text{S}_{1-x})_6$ crystals. When increasing the content of selenium, this transition is highly smeared. It is obvious that in the concentration range $x \approx 0.3-0.75$ there is a state of dipole glass.

The **eighth section** is devoted to the research results of $\text{Me}/\text{Me}_2\text{P}_2\text{S}(\text{Se})_6$ type crystals. The temperature changes of the dielectric constant and the optical absorption edge of CuCrP_2S_6 crystals in the region of phase transitions (PT) are investigated. The temperature dependence of the dielectric constant is characterized by the presence of a breakdown in a second-order PT from the paraelectric to the intermediate phase ($T_{c1} \sim 190$ K), a jump in the first-order PT from the intermediate to the anti-ferroelectric phase ($T_{c2} \sim 150$ K) and temperature hysteresis over the entire interval of the intermediate phase. It was found that the optical absorption edge in the anti-ferroelectric and paraelectric phases has an Urbach form with different convergence points. In the intermediate phase, the point of convergence is absent and there is a parallel shift of the exponential edge of absorption. The influence of cationic In-Cr substitution on the parameters of the Urbach absorption edge is analyzed. The characteristics of the temperature dependence of the dielectric constant and the temperature behavior of the optical absorption edge in the intermediate phase are interpreted on the basis of the assumption that the intermediate phase in the CuCrP_2S_6 crystals is incommensurate (IC) phase.

In the **ninth chapter**, the results of studies on the effect of the modification of the chemical composition on the relaxation phenomena in $\text{M}/\text{M}_2\text{P}_2\text{S}_6$ crystals are considered. The doping of $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ crystals with Cu, Mn, Ag, Sb, and Te metals

significantly changes their electrophysical properties. At doping, the temperature dependence of dielectric constant in the region of high temperatures was significantly increase, which is associated with increasing losses (most likely due to the growth of conductivity of samples). On the temperature dependence of the parameters, obtained from the approximation of frequency dependences of ϵ^* by the Debye equation, in the phase transition region, there is another additional parameter (relaxation mechanism), which is most likely due to the influence of defects formed by doping elements. These defects are centers of domain formation, the concentration of which essentially depends on the dopants. This is indicated by the change in the absolute value of dielectric permittivity at room temperature, depending on the type of doping additive. The obtained experimental data allow the creation of $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ single crystals with predetermined characteristics.

However, not only doping at the stage of growing the $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ single crystals allows you to modify the properties of these materials. As our studies have shown, the results of which are given in the **tenth section**, the after growth modification is no less effective. Radiation (β and γ) irradiation of undoped $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ crystals leads to a significant increase in dielectric constant and dielectric losses at low frequencies (10-100 Hz). These changes are unstable, and show a slow relaxation to the initial state within 1-2 weeks. The influence of radiation irradiation of both types on the dielectric properties of the $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ crystals is significantly different from that of intense white light.

The thermal diffusion of various elements into the $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ specimens proved to be a very effective method for influencing the physical properties of ferroelectrics. Thermal annealing in the atmosphere of hydrogen, sulfur or vacuum can greatly change the conductivity and dielectric permittivity of the samples. The obtained temperature dependences of the dielectric constant of $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ crystals, annealed in the sulfur atmosphere, repeat the behavior of analogous samples grown from excess sulfur, and burned in vacuum, corresponding to the behavior of samples obtained with a lack of sulfur. Thermal diffusion of copper also substantially changes the physical properties of these specimens. Copper atoms act as the centers of excessive

charge capture of the $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ crystals obtained from the gas phase (which are characterized by higher conductivity, compared with the samples obtained from the melt), make them more high ohmic, and lead to a significant increase in dielectric constant.

The **eleventh chapter** is devoted to the prospects of practical use of crystals of the type $\text{M}/\text{M}_2\text{P}_2\text{S}(\text{Se})_6$. Polarization switching in the form of double hysteresis loops in bulk proper uniaxial ferroelectrics is observed in the case of $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ crystal. Such a peculiarity is related to the three-well shape of the local potential for spontaneous-polarization fluctuations, which determine the possibility of the existence of metastable nonpolar regions below the second-order phase-transition temperature $T_0 \approx 338\text{K}$. The origin of the spontaneous polarization is determined by changes in the chemical bonding that can be presented as a second-order Jahn-Teller effect based on the electron lone-pair stereoactivity of the Sn^{2+} cations and the $\text{P}^{4+} + \text{P}^{4+} \rightarrow \text{P}^{3+} + \text{P}^{5+}$ valence fluctuations of the phosphorous cations. An enhanced quantum-anharmonic-oscillator model is proposed, which considers a negative ratio of the interactions inside and between the sublattices in the $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ crystal. This model can explain the coexistence of ferroelectric and antiferroelectric hysteresis loops in $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ crystals, an observation that can be used for the development of the multilevel-cell type of memory technology.

An equally interesting solution is the use of van der Waals-type crystals and multiferroic properties as memory cells in which the energy of the surface drops sharply and there is a clear possibility of obtaining 2D material using such a simple method of preparation, as peeling. The investigation of the properties of CuInP_2S_6 crystals has shown that the samples have a branched domain structure and the wide boundary of the stability of the ferroelectric phase. Domains have different sizes in the range of 1-3 microns. The phase of the piezoelectric response changes to the opposite (π) on the domain walls, which confirms the orientation of the polarization perpendicular to the plane. Moreover, the re-polarized regions remain stable at a layer thickness of 3-4 nm, which allows for the creation of ferroelectric cells of ultrahigh-density memory. Our studies show a significant difference in the domain

structure of CuInP_2S_6 crystals obtained from the gas phase and from the melt. Also, the method of obtaining the stability of switching processes is strongly influenced. For practical use, it is more appropriate to use crystals obtained from the gas phase, in which the switched areas remain more stable.

The use of ferroelectric powders as the active substance of the triboelectric nanogenerators is also effective. Unlike polyvinylidene fluoride, which is now the most widely used as the main material for the creation of triboelectric nanogenerators, the use of the $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ powder allows the use of not only a triboelectric and piezoelectric effect to accumulate charge on the surface of powder particles, which significantly increases the efficiency of triboelectric nanogenerators that use the motion of a powder to convert mechanical energy to electricity.

Key words: ferroelectric crystals, relaxation processes, dielectric permittivity, Raman scattering, polaron, anharmonicity, electron-phonon interaction, switching processes.

СПИСОК ПУБЛІКАЦІЙ 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. Височанський Ю. М. Дослідження природи проміжкової квазіантиполярної фази в кристалах CuCrP_2S_6 / Ю. М. Височанський, І. П. Студеньк, 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 $\text{CuInP}_2\text{Se}_6$: 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. Drobnich 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. Drobnich, 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. Kohutych, 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. Kohutych, Yu. M. Vysochanskii // *Physical Review B*. – 2016. – V. 93, I. 1. – P. 014101(12).
28. Yevych R. Valence fluctuations in $\text{Sn}(\text{Pb})_2\text{P}_2\text{S}_6$ ferroelectrics / R. Yevych, V. Haborets, M. Medulych, A. Molnar, A. Kohutych, A. Dziaugys, Ju. Banys, Yu. Vysochanskii // *Low Temperature Physics / 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. Мінкович // 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. Zamaraite I. Double hysteresis loops in proper uniaxial ferroelectrics / I. Zamaraite, R. Yevych, A. Dziaugys, A. Molnar, J. Banys, S. Svirskas, Yu. Vysochanskii // *Physical Review Applied*. – 2018. – V.10, I.3. – P. 034017(7).

ЗМІСТ

АНОТАЦІЯ	3
ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ, СИМВОЛІВ, ОДИНИЦЬ, СКОРОЧЕНЬ І ТЕРМІНІВ	36
ВСТУП	37
РОЗДІЛ 1. ДВОМІРНІ ШАРУВАТІ СПОЛУКИ В СИСТЕМАХ МЕТАЛ-ФОСФОР-ХАЛЬКОГЕН	51
1.1. Структура шаруватих кристалів в системах метал-фосфор-халькоген	54
1.2. Сегнетоелектричне упорядкування в кристалах сімейства $M/M_2P_2S(Se)_6$	62
1.3. Магнітне упорядкування в матеріалах типу $M/M_2P_2S(Se)_6$	68
1.4. Іонна провідність в матеріалах типу $M/M_2P_2S(Se)_6$	69
ВИСНОВКИ до розділу 1	70
РОЗДІЛ 2. МЕТОДИ ОТРИМАННЯ МОНОКРИСТАЛІВ $M/M_2P_2S(Se)_6$	72
2.1. Діаграми стану як основа оптимізації технології вирощування сегнетоелектричних напівпровідникових кристалів Sn_2P_2S	72
2.2 Ріст із газової фази	73
2.3 Направлена кристалізація з розплаву	76
2.4. Фазова діаграма та технологія вирощування твердих розчинів $CuInP_2(Se_xS_{1-x})_6$	80
2.2. Вплив методу одержання на властивості кристалів $CuInP_2S_6$	84
ВИСНОВКИ до розділу 2	90
РОЗДІЛ 3. МЕТОДИКИ ДОСЛІДЖЕННЯ ФІЗИЧНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ СЕГНЕТОЕЛЕКТРИКІВ-НАПІВПРОВІДНИКІВ ТИПУ $M/M_2P_2S(Se)_6$	91
3.1. Особливості дослідження властивостей сегнетоелектриків- напівпровідників	91
3.2. Методика дослідження діелектричних властивостей сегнетоелектриків-напівпровідників на низьких частотах	94

3.3. Вимірна система для дослідження діелектричних властивостей сегнетоелектриків-напівпровідників на високих частотах.....	97
3.4. Система стабілізації температури	105
3.4.1. Оцінка параметрів системи регулювання температури.....	106
3.4.2. Опис експериментальної схеми.....	107
3.4.3. Пристрій вимірювання і стабілізації температури.....	110
3.4.4. Алгоритм регулювання температури.....	112
3.4.5. Будова кріостата.....	114
3.4.6. Результати експериментального випробовування	115
3.5. Методи дослідження петель діелектричного гістерезису сегнетоелектриків.....	116
3.5.1. Вимірна система для дослідження петель переключення сегнетоелектриків-напівпровідників	120
3.5.2. Перевірка вимірної системи на зразках монокристалів $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$	122
3.6. Методика вимірювань спектрів комбінаційного розсіювання світла.	124
ВИСНОВКИ до розділу 3.....	126
РОЗДІЛ 4. РЕЛАКСАЦІЙНІ ЯВИЩА У СЕГНЕТОЕЛЕКТРИЧНІЙ ФАЗІ.	127
4.1. Вклад динаміки доменних границь у діелектричну проникність кристалів сегнетоелектриків-напівпровідників	127
4.2. Релаксаційні процеси в сегнетоелектрику-напівпровіднику $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ у низькотемпературній області сегнетоелектричної фази	139
4.3. Трансформація хімічних зв'язків і поляронні ефекти в сегнетоелектриках типу $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}(\text{Se})_6$	156
ВИСНОВКИ до розділу 4.....	167
РОЗДІЛ 5. ОСОБЛИВОСТІ ПОВЕДІНКИ ФІЗИЧНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ В ОКОЛІ ФАЗОВИХ ПЕРЕХОДІВ КРИСТАЛІВ $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ ТА $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$	169
5.1. Ефект пам'яті та релаксаційні явища в неспівмірній фазі кристалів $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$	170

5.2. Релаксаційна зміна характеру фазового переходу кристалів $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$	181
5.3. Феноменологічний аналіз релаксаційних явищ у кристалах $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ і $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$	187
5.4. Вплив дефектів та провідності на аномалії діелектричних властивостей при фазових переходах кристалів $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$	192
5.5. Вплив релаксаційних явищ в НС фазі на доменну структуру в сегнетоелектричній фазі кристалів $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$	199
5.6. Нерівноважні явища в околі точки Ліфшиця в сегнетоелектриках з неспівмірною фазою.....	208
5.7. Аналіз термодинамічних властивостей кристалів $\text{Sn}_2\text{P}_2(\text{Se}_x\text{S}_{1-x})_6$ у моделі середнього поля в параелектричній, неспівмірній та сегнетоелектричній фазах	234
5.7.1. Перехід від параелектричної до сегнетоелектричної фази. Кристали типу $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$	236
5.7.2. Фазові переходи: параелектрична-неспівмірна-сегнетоелектрична фази. Кристал $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$	239
5.7.3. Неспівмірна фаза. Одногармонічне наближення	244
5.7.4. Неспівмірна фаза. Врахування вищих гармонік.....	248
5.7.5. Еволюція неспівмірної фази з наближенням до точки Ліфшиця. Концентраційна залежність фізичних властивостей кристалів $\text{Sn}_2\text{P}_2(\text{Se}_x\text{S}_{1-x})_6$	250
ВИСНОВКИ до розділу 5.....	260
РОЗДІЛ 6. ФАЗОВІ ПЕРЕХОДИ В КРИСТАЛАХ ТИПУ $(\text{Pb}_y\text{Sn}_{1-y})_2\text{P}_2\text{S}_6$	262
6.1. Сегнетоелектричні властивості твердих розчинів $(\text{Pb}_y\text{Sn}_{1-y})_2\text{P}_2\text{S}_6$ у моделі випадкового поля Блюме-Емері-Гріффітса	262
6.2. Квантовий параелектричний стан у кристалах $\text{Pb}_2\text{P}_2\text{S}_6$	281
ВИСНОВКИ до розділу 6.....	294
РОЗДІЛ 7. ФІЗИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ШАРУВАТИХ ХАЛЬКОГЕН-ФОСФАТІВ ТИПУ $\text{CuInP}_2\text{S}(\text{Se})_6$	296

7.1. Дослідження Раманівських спектрів в околі фазового переходу сегнетоелектрик-параелектрик в шаруватих кристалах CuInP_2S_6	296
7.2. Дипольне упорядкування і критична поведінка статичних і динамічних властивостей в тривимірних і шаруватих кристалах типу $\text{M}/\text{M}_2\text{P}_2\text{X}_6$ (M/M_2 - Sn, Cu, In; X - S, Se).....	311
7.3. Дослідження діелектричних властивостей шаруватих кристалів $\text{CuInP}_2\text{Se}_6$: послідовні переходи в сегнетоелектричний стан через неспівмірну фазу	322
7.4. Фазові переходи в шаруватих кристалах $\text{CuInP}_2(\text{Se}_x\text{S}_{1-x})_6$	330
7.5. Фононні спектри та фазові переходи в сегнетоелектриках $\text{CuInP}_2(\text{Se}_x\text{S}_{1-x})_6$	337
7.6. Фазові переходи і ефекти розупорядкування в шаруватих сегнетоелектриках $\text{CuInP}_2\text{S}(\text{Se})_6$	347
ВИСНОВКИ до розділу 7.....	352
РОЗДІЛ 8. 2D КРИСТАЛИ ТИПУ $\text{M}/\text{M}_2\text{P}_2\text{S}(\text{Se})_6$	355
8.1. Дослідження природи проміжної квазіантиполярної фази в кристалах CuCrP_2S_6	355
8.2. Властивості шаруватих кристалів $\text{Cd}_2\text{P}_2\text{S}_6$	366
ВИСНОВКИ до розділу 8.....	373
РОЗДІЛ 9. ВПЛИВ МОДИФІКАЦІЇ ХІМІЧНОГО СКЛАДУ НА РЕЛАКСАЦІЙНІ ЯВИЩА В КРИСТАЛАХ $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$	374
9.1. Діелектричні властивості легованих кристалів $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$	375
9.2. Вплив легування на поляризацію кристалів $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$	388
ВИСНОВКИ до розділу 9.....	391
РОЗДІЛ 10. ПІСЛЯРОСТОВА МОДИФІКАЦІЯ ФІЗИЧНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ КРИСТАЛІВ $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$	392
10.1. Вплив термічної обробки в різних атмосферах на діелектричні властивості кристалів $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$	392
10.2. Вплив відпалу на поляризацію кристалів $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$	395

10.3. Модифікація властивостей монокристалів $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ термічною дифузією металів.....	397
10.4. Вплив електронного та гамма-опромінення на діелектричні властивості кристалів $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$	401
ВИСНОВКИ до розділу 10.....	405
РОЗДІЛ 11. ПЕРСПЕКТИВИ ПРАКТИЧНОГО ВИКОРИСТАННЯ	
КРИСТАЛІВ ТИПУ $\text{M}/\text{M}_2\text{P}_2\text{S}(\text{Se})_6$	407
11.1. Доменна структура та переключення поляризації в кристалах CuInP_2S_6	407
11.2. Багаторівневі комірки пам'яті на основі кристалів $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$	415
11.3. Трібоелектричний наногенератор з використанням сегнетоелектричного порошку $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$	429
ВИСНОВКИ до розділу 11.....	438
ВИСНОВКИ.....	440
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ.....	445
ДОДАТОК А Список публікацій здобувача за темою дисертації	492
ДОДАТОК Б Відомості про апробацію результатів дисертації	497

**ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ, СИМВОЛІВ, ОДИНИЦЬ,
СКОРОЧЕНЬ І ТЕРМІНІВ**

ХТР метод – метод хімічних транспортних реакцій

БР метод – метод Бріджмена-Стокбаргера

ФП – фазовий перехід

ТЛ – точка Ліфшиця

НФ – неспівмірна фаза

ТКТ – трикритична точка

КР – комбінаційне розсіювання

БЕГ модель – Блюме-Емері-Гріффітса модель

КВ закон – Кюри-Вейса закон

ВСТУП

Актуальність теми

Для подальшого збереження темпів розвитку сучасної електроніки згідно з законом Мура [1] 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 $\text{Me}/\text{Me}_2\text{P}_2\text{S}(\text{Se})_6$ [2]. До цього класу відносяться як 3D кристали типу $(\text{Pb}_y\text{Sn}_{1-y})_2\text{P}_2(\text{Se}_x\text{S}_{1-x})_6$ [3], шаруваті 2D кристали $\text{CuInP}_2(\text{Se}_x\text{S}_{1-x})_6$, CuCrP_2S_6 , $\text{CuBiP}_2\text{Se}_6$ та інші, так і 1D голчасті кристали $\text{Cs}_2\text{Ag}_2\text{P}_2\text{Se}_6$. Об'ємні $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ можуть бути використані в якості активного середовища в нелінійно-оптичних пристроях [4], в п'єзоелектричних перетворювачах і датчиках [5], піроелектричних приладах [6], в якості матриці для твердих електролітів [7] та інших. На основі шаруватих кристалів CuInP_2S_6 вже створені основні компоненти електронних пристроїв, починаючи від діодів та транзисторів [8] і закінчуючи комірками пам'яті [9]. На сьогоднішній день цей матеріал є єдиним сегнетоелектриком, в якому при кімнатній температурі вдалось у зразку товщиною 4 нм спостерігати стабільне переключення поляризації [10]. Крім цього, подібні кристали (наприклад $\text{Li}_2\text{FeP}_2\text{S}_6$, $\text{Li}_2\text{NiP}_2\text{S}_6$) є кандидатами для створення твердотільних акумуляторів з надвисокою ємністю [11, 12]. Цим пояснюється вибухоподібне зростання кількості досліджень,

направлених на вивчення шаруватих кристалів з Ван-дер-Ваальсовськими 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, які виконувались у 1995-2018 роках, зокрема: «Фоторефрактивні матеріали на основі легованих сегнетонапівпровідників $Me_2P_6S_6$ для керування параметрами лазерного випромінювання» ДР-0105U007702, «Халькогенідні кристали та наноккомпозити 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 акустoeлектроніки та твердотільної іоніки» та партнерським проектом УНТЦ Р438, Р438а та Р438b «Модифікування халькогенідних фоторефрактивних кристалів дифузією та післяростовою обробкою».

Мета і завдання дослідження

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

Предметом дослідження є прояви релаксаційних явищ в діелектричних спектрах та спектрах КРС, оптичних і електрофізичних властивостях; встановлення природи сегнетоелектричного, сегнетиелектричного, антисегнетоелектричного ФП, НС-фази, стану дипольного скла і квантового параелектричного стану в кристалах типу $\text{M/M}_2\text{P}_2\text{S(Se)}_6$ на основі аналізу експериментальних даних; виявлення впливу методу отримання, легування та післяростової модифікації на фізичні властивості вказаних матеріалів; фазових діаграм для твердих розчинів типу $\text{Sn(Pb)}_2\text{P}_2\text{S(Se)}_6$, $\text{CuInP}_2\text{S(Se)}_6$ на основі отриманих експериментальних даних.

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 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 області 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 (імовірно, НС-фази);
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 $x_{\text{ТЛ}} \sim 0.28$;
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 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 властивостей кристалів типу $\text{M}/\text{M}_2\text{P}_2\text{S}(\text{Se})_6$;
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 $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ 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 $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$. Модуляція енергії локальних центрів у забороненій зоні напівпровідника $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$, 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 $\text{Sn}_2\text{P}_2(\text{Se}_x\text{S}_{1-x})_6$ з концентрацією селену поблизу точки Ліфшиця (ТЛ) $x_{\text{ТЛ}} \approx 0.28$ 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 $\text{Sn}_2\text{P}_2(\text{Se}_x\text{S}_{1-x})_6$ 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 перемикавання 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 $T_0 \approx 338 \text{ K}$. 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 перемикавання поляризації в вигляді подвійної петлі діелектричного гістерезису. Це явище, може бути використано для розробки технології пам'яті багаторівневого типу.

Цікавим рішенням 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 швидкістю та довготривалим енергонезалежним збереженням інформації.

Ефективним є і застосування сегнетоелектричних порошків в 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 після ростова 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 напрямку 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 в 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 наступних 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)
- 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.

РОЗДІЛ 1. ДВОМІРНІ ШАРУВАТІ СПОЛУКИ В СИСТЕМАХ МЕТАЛ-ФОСФОР-ХАЛЬКОГЕН

Предметом вивчення багатьох досліджень останнім часом стали неорганічні сполуки, які відрізняються низькорозмірною структурою. Так, до квазіодномірних системам відносять з'єднання з ланцюжковою структурою, а до квазідвомірних - з'єднання шаруватого типу [2]. Після широкого структурного дослідження останніх, особливо сімейства метало-тіо(селено)-фосфатів, кристалографічні моделі таких двомірних систем добре відомі. У всіх випадках їх решітка включає щільну упаковку атомів халькогена, в якій два аніонних шару, і катіонний шар, який знаходиться між ними, утворюють двомірний фрагмент у вигляді сандвіча. В межах цього сандвіча зв'язки є сильними і мають іонно-ковалентний характер. Між фрагментами (структурними листами) діють лише слабкі сили Ван-дер-Ваальса. Таким чином, головна особливість шаруватих сполук полягає в наявності в кристалічній решітці Ван-дер-Ваальсових щілин, або проміжків, утворених аніонами, що належать суміжним двомірним фрагментами.

Увага, яку привертають до себе метало-тіо(селено)-фосфати, слід розглядати в контексті загального пожвавлення інтересу до шаруватих матеріалів. У перших, це пояснюється тим, що вони мають незвичайні електрофізичні, магнітні, оптичні, хімічні та інші властивості. По-друге, шаруваті фази в своїй більшості характеризуються чудовою здатністю виступати в якості матриць з утворенням на їх основі інтеркальованих з'єднань.

Як вже було сказано вище, в сімействі метало-тіо(селено)-фосфатів катіони металів стабілізують шари, утворені групами $[P_2S(Se)_6]^{4-}$, що слабо зв'язані між собою через ван-дер-Ваальсову взаємодію. Ці матеріали були відкриті наприкінці 1800-х рр. Фріделем [13]. Значні дослідження проводились з 1970-х до початку 2000-х років [14], що обумовлено цікавою

структурою цього класу матеріалів, і свою чергу, дозволяє використовувати їх, наприклад, для зберігання H_2 або для літій-іонних батарей.

Проте попередній пік дослідницької активності в області шаруватих кристалів типу $M/M_2P_2S(Se)_6$ відбувався до сучасної епохи 2D електроніки. Ці сполуки мають шуканий проміжний діапазон забороненої зони в 1.3-3.5 eV, і володіють іонною провідністю для нових електронних застосувань. Деякі з цих матеріалів також демонструють дипольні кореляції атомних положень, відповідні фероїчні основні стани та пов'язані з ними фазові переходи; інші мають магнітне упорядкування. Дипольні кореляції атомних положень та магнітних моментів, які чутливо залежать від структурних аспектів та іонної заміни, дуже подібні до відповідних властивостей складних оксидів. У даних кристалах ці властивості гнучко поєднуються, що обумовлено зі структурою типу ван-дер-Ваальса. Цей клас матеріалів може сприяти наступній великій епосі низькорозмірних матеріалів.

Зі структурної точки зору у всіх членів сім'ї $M/M_2P_2S(Se)_6$ є спільна риса - загальна аніонна підрешітка $P_2(S/Se)_6$ в межах кожного шару шаруватих кристалів. Часто ці сполуки називають $MPS(Se)_3$, особливо в випадку сполук типу $M^{2+}[PS_3]^{2-}$ (наприклад [15]). В якості катіонів в даних матеріалах можуть виступати більшість елементів I- та II-групи періодичної таблиці, велика кількість перехідних металів четвертого періоду, а також деякі важкі метали, такі як наприклад Pd, Ag та Cd з аніонами $[P_2S_6]^{4-}$ і $[P_2Se_6]^{4-}$ або їх поєднанням (див рис. 1.1.). Найбільш вивченими є сполуки $Ni_2P_2S_6$ і $Fe_2P_2S_6$ внаслідок їх магнітного упорядкування, а також в контексті деяких інших застосувань, таких як електрохімія та каталіз.

Відомі також декілька складів з лантаноїдами та актиноїдами, з чого можемо припустити, що більшість лантаноїдів будуть сумісні з хімією $M/M_2P_2S(Se)_6$. Вони також можуть бути леговані і зі сторони аніонів $P_2S_6^{4-}$ і $P_2Se_6^{4-}$.

Сульфіди $M_1M_2P_2S_6$

Селеніди $M_1M_2P_2Se_6$

— феріелектрик — електрохімічний
— антиферомагнетик — іонний провідник
— каталізатор — накопичувач H_2

Рис. 1.1. Функціональні властивості сполук в системах метал-фосфор-халькоген (зверху – сполуки сірки, знизу – сполуки селену). Заповнені блоки представляють елементи, для яких, як повідомлялося, утворюється шарувата структура $M/M_2P_2S(Se)_6$ (на основі [2, 14] і наших даних).

1.1. Структура шаруватих кристалів в системах метал-фосфор-халькоген

Як згадувалось вище, загальною рисою шаруватих кристалів типу $M/M_2P_2S(Se)_6$ є підґратка $[P_2S(Se)_6]^{4-}$. На рис. 1.2. представлена модель шару $M_2^{2+}[P_2S_6]^{4-}$, (на прикладі $Fe_2P_2S_6$ [16]) як в перпендикулярному, так і у напрямку укладання шарів. Атоми сірки розташовані майже на поверхні шару. Для цієї конкретної сполуки типу $M_2^{2+}[P_2X_6]^{4-}$ 2/3 центрів октаедрів заповнюються катіонами M^{2+} . Решта 1/3 наповнюється димерами P–P, які ковалентно зв'язуються з атомами сірки. Кожен атом фосфору P має тетраедричну координацію з трьома атомами сірки S і одним атомом фосфору P, утворюючи блок з чотирьох атомів по типу етану (P_2X_6). Кожен атом сірки S пов'язаний з одним атомом P і координується двома положеннями металу M.

На рисунку 1.2. показано шість можливих структур, які представляють різні катіонні підґратки, що можуть спостерігатись в цьому широкому класі матеріалів. До них належать $M_2^{2+}[P_2X_6]^{4-}$, описаний вище (рис. 1.2, а), а також додаткові $M^{4+}[P_2X_6]^{4-}$, $M_{4/3}^{3+}Y_{2/3}[P_2X_6]^{4-}$ (де Y – вакантне положення), $M_2^{1+}M^{2+}[P_2X_6]^{4-}$, а $M^{1+}M^{3+}[P_2X_6]^{4-}$ (рис. 1.2, б-е, відповідно). Останній з них, $M^{1+}M^{3+}[P_2X_6]^{4-}$ може бути розділений на два типи, виходячи з характеру упорядкування катіонів [2].

Незважаючи на те, що загальна структура всередині окремого шару по суті однакова в сімействі $M/M_2P_2S(Se)_6$, симетрія та розташування атомів все таки залежать від складу. У таблицях 1.1 і 1.2 перераховано більшість відомих шаруватих 2D тіо(селено)фосфатів, для яких наявна інформація про структуру. Через близьку подібність гексагональної, тригональної та моноклінної комірок майже всі фази вказаного сімейства поділяють принципово ідентичну структуру, яка може бути описана, використовуючи або моноклінну, або тригональну просторові групи. Звичайно, точне укладання підлягає корекції з врахуванням дефектів, як це звично для матеріалів типу ван-дер-Ваальса.

Найбільш широкий розкид симетрії знаходиться в межах сульфідів. Майже кожна суміш типу $M_2^{2+}[P_2S_6]^{4-}$ кристалізується в моноклінну структуру $C2/m$. Кут моноклінності β залежить від типу катіона, змінюючись від 106.97° ($M = Mg$) до 107.35° ($M = Mn$). $Co_2P_2S_6$ та $Fe_2P_2S_6$ мають значення β , які дуже близькі до неспотвореної комірки, 107.16° [15]. Послідовність укладання в моноклінній сполуці $M_2^{2+}[P_2S_6]^{4-}$ не змінюються за винятком $Hg_2P_2S_6$, який кристалізується в просторову групу $P\bar{1}$. Перевага двовалентного Hg у випадку тетраедричної координації призводить до нахилу P-P димерів, таким чином, що вони більше не є майже нормальними до площини шару, що дозволяє провести спотворену тетраедричну координацію іонів Hg.

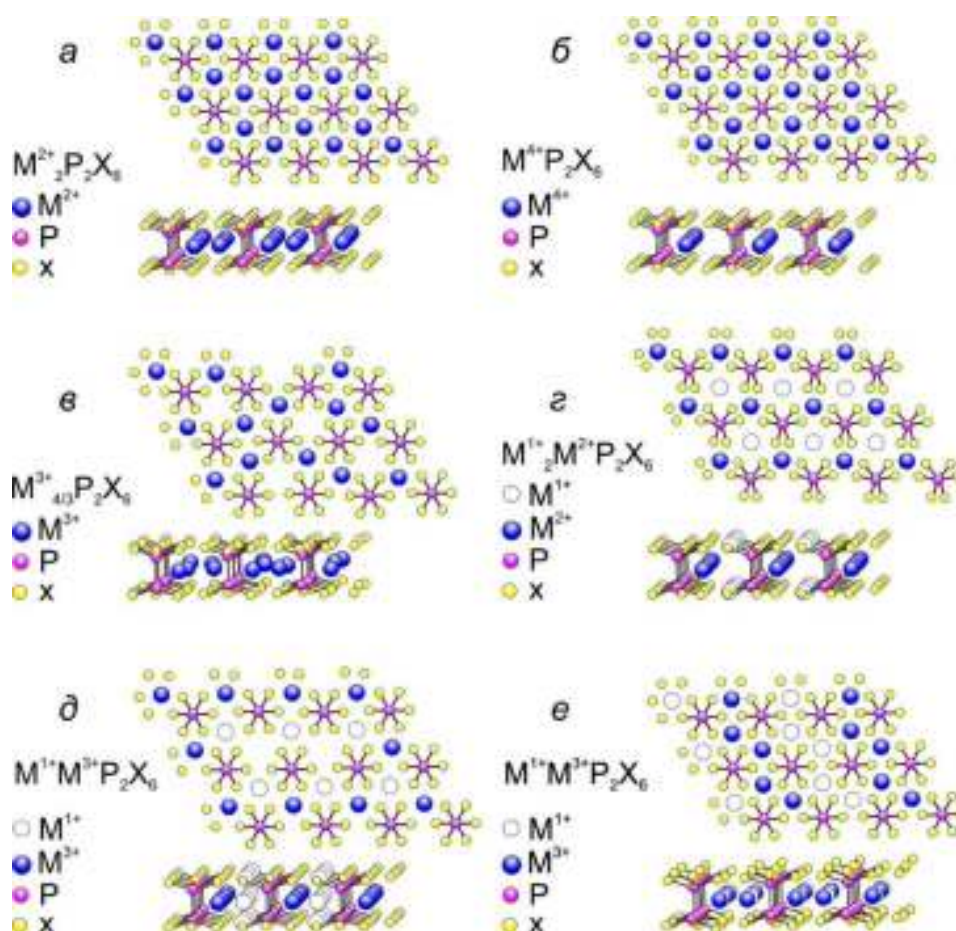


Рис. 1.2. Індивідуальні шари шести кристалічних структур, які зустрічаються в кристалах систем метал-фосфор-халькоген. Зазначимо, що зв'язки між атомами металів та сірки (селену) були опущені, для спрощення представлення [2].

Таблиця 1.1. Інформація про структуру шаруватих 2D метал тіофосфатів [2]

	Склад	Симетрія	Параметри ґратки			β [°]	Об'єм комірки [Å]	Послідовність укладання шарів
			<i>a</i> [Å]	<i>b</i> [Å]	<i>c</i> [Å]			
$M_2^{2+}[P_2S_6]^{4-}$	Cd₂P₂S₆	(вт) <i>C2/m</i>	6.195	10.674	6.874	107.24	434.1	AAA(c)
		(нт) <i>R3</i>	6.224	6.224	19.49	-	653.9	ABC(c)
	Co₂P₂S₆	<i>C2/m</i>	5.910	10.240	6.680	107.17	386.4	AAA(c)
	Fe₂P₂S₆	<i>C2/m</i>	5.947	10.300	6.722	107.76	393.4	AAA(c)
	Mg₂P₂S₆	<i>C2/m</i>	6.085	10.560	6.835	106.97	420.1	AAA(c)
	Mn₂P₂S₆	<i>C2/m</i>	6.077	10.524	6.796	107.35	414.9	AAA(c)
	Ni₂P₂S₆	<i>C2/m</i>	5.812	10.07	6.632	106.98	371.2	AAA(c)
	Pd₂P₂S₆	<i>C2/m</i>	5.97	10.32	6.73	107.1	396.3	AAA(c)
	Sn₂P₂S₆	<i>C2/m</i>	5.99	10.36	6.8	107.1	403.3	AAA(c)
	V₂P₂S₆	<i>C2/m</i>	5.85	10.13	6.66	107.1	377.2	AAA(c)
	Zn₂P₂S₆	<i>C2/m</i>	5.972	10.342	6.7565	107.14	398.8	AAA(c)
$M_2^{2+}[P_2S_6]^{4-}$ (Hg ²⁺)	Hg₂P₂S₆	<i>P1</i>	6.252	6.262	7.126	-	224.8	AAA(c)
$M^{1+}M^{2+}[P_2S_6]^{4-}$	CuInP₂S₆	(нт) <i>Cc</i>	6.096	10.565	13.623	107.10	838.5	ABAB(c)

		(вГ) $C2/c$							
	AgInP_2S_6	$P\bar{3}1c$	6.182	6.182	12.957	-	428.8	ABAB(c)	
	CuCrP₂S₆	(вГ) $C2/c$	5.916	10.246	13.415	107.09	777.3	ABAB(c)	
		(вГ) Pc	5.935	10.282	13.368	106.78	781.0	ABAB(c)	
	CuVP_2S_6	$C2$	5.955	10.321	6.699	107.46	392.8	AAA(c)	
	AgScP_2S_6	$P\bar{3}1c$	6.174	6.174	12.897	-	425.7	ABAB(c)	
$M^{1+}M^{2+}[P_2S_6]^{4-}$ 3к.	AgVP_2S_6	$P2/a$	5.921	10.684	6.755	106.62	409.5	AAA(a)	
	AgCrP_2S_6	$P2/a$	5.892	10.632	6.745	105.82	483.7	AAA(a)	
$M_2^{1+}M^{2+}[^* [P_2S_6]^{4-}]$	$\text{Ag}_2\text{MgP}_2\text{S}_6$	$C2/n$	6.364	10.975	13.999	108.29	928.4	ABAB(c)	
	$\text{Ag}_2\text{MnP}_2\text{S}_6$	$C2/n$	6.339	10.933	13.893	108.29	914.2	ABAB(c)	
	$\text{Ag}_2\text{ZnP}_2\text{S}_6$	$C2/n$	6.295	10.866	27.923	109.18	1804.0	ABCD(c)	
$M^{4+}[P_2S_6]^{4-}$	SnP₂S₆	$R\bar{3}$	5.999	5.999	19.424	-	605.4	ABC(c)	
$M_{4/3}^{2+}Y_{2/3}[P_2S_6]^{4-}$	$\text{Al}_{4/3}\text{P}_2\text{S}_6$	$C2/m$	5.884	10.188	6.788	106.60	390.0	AAA(a)	
	$\text{Cr}_{4/3}\text{P}_2\text{S}_6$	<i>monocl.</i>	8.692	7.562	8.344	91.97	548.1	?	
	$\text{Ca}_{4/3}\text{P}_2\text{S}_6$	<i>monocl.</i>	11.842	7.786	8.289	133.41	555.2	?	
	$\text{In}_{4/3}\text{P}_2\text{S}_6$	$P2/c$	6.803	10.498	18.191	107.49	1239.1	AAA(a)	

Таблиця 1.2. Інформація про структуру шаруватих 2D метал селенофосфатів [2]

	Склад	Симетрія	Параметри ґратки			β [°]	Об'єм комірки [Å]	Послідовність укладання шарів
			<i>a</i> [Å]	<i>b</i> [Å]	<i>c</i> [Å]			
$M_2^{2+}[P_2Se_6]^{4-}$	$Cd_2P_2Se_6$	$R\bar{3}h$	6.512	6.512	20.065	-	736.9	ABC(c)
	$Cr_2P_2Se_6$	$C2/m$	6.13	10.66	6.86	107.1	428.4	AAA(c)
	$Fe_2P_2Se_6$	$R\bar{3}h$	6.273	6.273	19.812	-	675.2	ABC(c)
	$Mg_2P_2Se_6$	$R\bar{3}h$	6.404	6.404	20.194	-	717.2	ABC(c)
	$Mn_2P_2Se_6$	$R\bar{3}h$	6.394	6.394	20.019	-	708.8	ABC(c)
	$Ni_2P_2Se_6$	$C2/m$	6.15	10.66	6.86	107.1	426.8	AAA(c)
	$Zn_2P_2Se_6$	$R\bar{3}h$	6.290	6.290	19.93	-	682.9	ABC(c)
$M_2^{2+}[P_2Se_6]^{4-} (Hg^{2+})$	$Hg_2P_2Se_6$	$C2/c$	6.52	11.52	13.64	99.1	1011.6	ABAB(c)
$M^{4+}M^{2+}[P_2Se_6]^{4-}$ розупорядкований	$CuAlP_2Se_6$	$R\bar{3}h$	6.280	6.280	19.97	-	682.0	ABC(c)
	$AgAlP_2Se_6$	$C2/m$	6.348	10.989	7.028	107.2	468.3	AAA(c)
	$AgCrP_2Se_6$	$C2/m$	6.305	10.917	6.991	107.7	458.4	AAA(c)

$M^{4+}M^{3+}[P_2Se_6]^{4-}$	CuInP₂Se₆	$P\bar{3}1c$	6.392	6.392	13.338	-	472.0	ABAB(c)
	AgInP ₂ Se ₆	$P\bar{3}1c$	6.483	6.483	13.330	-	485.4	ABAB(c)
	CuCrP ₂ Se ₆	$C2/m$	6.193	10.724	6.909	107.2	438.3	AAA(c)
	CuBiP₂Se₆	$(rt) P\bar{3}1c$	6.541	6.541	13.263	-	491.3	ABAB(c)
		$(nm2) R\bar{3}h$	6.553	6.553	39.762	-	1487.9	ABCDEF(c)
		$(nm1) R\bar{3}h$	6.559	6.559	79.385	-	2957.7	ABCDEFGHJKLM(c)
	AgBiP ₂ Se ₆	$R\bar{3}h$	6.652	6.652	39.615	-	1518.3	ABCDEF(c)
	AgErP ₂ Se ₆	$P\bar{3}1c$	6.578	6.578	13.410	-	502.5	ABAB(c)
	AgGaP ₂ Se ₆	$P\bar{3}1c$	6.375	6.375	13.320	-	468.8	ABAB(c)
	AgScP ₂ Se ₆	$P\bar{3}1c$	6.463	6.463	13.349	-	482.9	ABAB(c)
	AgTmP ₂ Se ₆	$P\bar{3}1c$	6.567	6.567	13.422	-	501.3	ABAB(c)
	AgVP ₂ Se ₆	$C2$	6.340	11.020	6.982	106.82	466.9	AAA(c)
$M_{4/3}^{3+}Y_{2/3}[P_2Se_6]^{4-}$	In _{4/3} P ₂ Se ₆	$R\bar{3}$	6.362	6.362	19.929	-	698.6	ABC(c)

Жирним шрифтом виділені сполуки, які досліджувались

Сполуки зі змішаними катіонами $M^{1+}M^{3+}[P_2S_6]^{4-}$ мають більшу різноманітність структур. Дві з них, $AgInP_2S_6$ та $AgScP_2S_6$, мають тригональну ($P\bar{1}3c$) і центросиметричну структуру при кімнатній температурі. Ці ж самі сполуки містять натяки щодо нецентрального зсуву катіона Ag^{1+} через їх спостережану анізотропію. Однак, на сьогодні немає даних про сегнетоелектричне упорядкування в цих матеріалах. Всі інші змішані катіонні сполуки є моноклінними, хоча лише $CuVP_2S_6$, $CuInP_2S_6$ та $CuCrP_2S_6$ є нецентросиметричними [2].

Як показано на рис. 1.2, *д* (нижній), в $CuInP_2S_6$ існує три можливих положень Cu^{1+} , зайнятість яких залежить від температури. Вище 315 К положення Cu^{1+} розподілені рівномірно між верхньою та нижньою положеннями. Нижче 315 К переважно зайнятим є верхній майданчик. Іони Cu^{1+} зсунуті вгору від середньої площини шару на ≈ 1.58 Å [17]. In також зміщений, але лише на ≈ 0.2 Å і в зворотному напрямку. Дві полярні під ґратки, утворені двома різними катіонами, частково компенсуються, утворюючи сегнетоелектричний стан, за рахунок чого спонтанна поляризація направлена нормально до напрямку шарів. В випадку $CuCrP_2S_6$ аналогічна впорядкована фаза існує нижче 150 К. В цьому випадку, однак, Cu у кожному шарі впорядковується таким чином, що в кожному наступному шарі напрямок зміщення катіонів Cu^{1+} міняється на протилежне (в одному вгору, в іншому вниз), внаслідок чого відсутня макроскопічна поляризація [18]. Аналогічних переходів в $CuVP_2S_6$ не було виявлено аж до 20 К [19]. Більшість тіофосфатів типу $M^{1+}M^{3+}[P_2S_6]^{4-}$ мають послідовність укладання шарів АВАВ незалежно від просторової групи.

$AgVP_2S_6$ та $AgCrP_2S_6$ демонструють трошки іншу кристалічну структуру (рис. 1.2, *е*). В цих двох сполуках шари помітно зміщені відносно положення атомів Ag. Це зміщення не впливає на укладання шарів за рахунок Ван-дер-Ваальсової взаємодії. Ці особливості не зустрічаються в аналогах цих сполук зі вмістом Cu - $CuVP_2S_6$ та $CuCrP_2S_6$, ймовірно тому, що іони Ag^{1+} (іонний радіус 1.15 Å) набагато більше, ніж Cu^{1+} (0.77 Å), Cr^{3+} (0.62 Å) або V^{3+} (0.64 Å).

[20]. Оскільки Cu має здатність змінювати своє розташування в межах визначених сіркою октаедри (що приводить до поляризації в деяких випадках), Ag у цих випадках «закріплений» і обмежується центром шарів.

Змішані катіонні сполуки типу $M_2^{1+}M^{2+}[P_2S_6]^{4-}$ мають симетрію $C2/m$ і містять центр інверсії. Одновалентний атом, у конкретному випадку Ag, розташований поблизу площини атомів S (рис. 1.2, *г*), та розділяє з двома атомами одну восьмигранну комірку, одна з яких розташована зверху а інша внизу. Наявність великих іонів Ag призводить до спотворення типу скручування аніонів P_2S_6 .

На додаток до цих шаруватих сполук, існує цілий ряд інших 2D матеріалів, які містять $[P_2S_6]^{4-}$ аніон як основний структурний компонент [2]. Проте будівельні блоки P_2S_6 , нахилені вздовж двох різних напрямків в цих моноклінних елементарних комірках $P2_1/c$. Цей тип структури зустрічається серед сполук, які містять рідкоземельні елементи, наприклад $KLaP_2S_6$, [21] $NaSmP_2S_6$, [22] і щойно відкриті $NaPrP_2S_6$, $KPrP_2S_6$, $RbLaP_2S_6$, $CsCeP_2S_6$, $CsLaP_2S_6$ і $KCeP_2S_6$ [23].

Селеніди у сім'ї матеріалів типу $M/M_2P_2S(Se)_6$ також мають досить велику різноманітність структур. Катіонні склади двовалентних металів ($M_2^{2+}[P_2S_6]^{4-}$) схожі на ті, що представлені на рис. 1.2, *а*. Однак певна різниця може спостерігатись за рахунок збільшення відстані P–Se зв'язків та іншому куті Se–P–Se зв'язку. Аналогічно, змішані селенофосфати +1 та +3 катіонів ($M^{1+}M^{3+}[P_2Se_6]^{4-}$) виявляють структури, аналогічні тим, що зображені на рис. 1.2, *е*, незважаючи на різноманітність кристалічних структур, присутніх у цьому підкласі. Слід зазначити, що склади $CuAlP_2Se_6$ [24], $AgAlP_2Se_6$, та $AgCrP_2Se_6$ [25], демонструють випадкове упорядкування катіонів на відміну від інших змішаних валентних сполук, повідомлених як для сульфідних так і селенідних з'єднань. Для селенідного підкласу більшої групи $M/M_2P_2S(Se)_6$ існує лише один тип 3-валентної однокатіонної сполуки $M_{4/3}^{3+}Y_{2/3}[P_2Se_6]^{4-}$, а саме $In_{4/3}P_2Se_6$. Тип упорядкування катіона та вакантного положення у цій сполуці, поки ще не визначено [26].

Всі селенідні сполуки кристалізуються в моноклінні або тригональні кристалічні структури [2]. З моноклінних варіацій, всі, крім $\text{Hg}_2\text{P}_2\text{Se}_6$, демонструють однаковий тип укладання шарів з одним шаром на елементну комірку (укладання AA). З тригональних структур $R\bar{3}$, більшість мають укладання шарів в послідовності ABCABC. Винятки зустрічаються в випадку двох низькотемпературних фаз $\text{CuBiP}_2\text{Se}_6$ і $\text{AgBiP}_2\text{Se}_6$. Вони мають розширене укладання 6-12 шарів до того, як спостерігається трансляційна симетрія. Всі металеві сполуки селенофосфату з тригональною структурою $R\bar{3}c$ мають послідовність укладання шарів ABAB. $\text{Hg}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ приймає унікальну структуру: як і у випадку сульфідного з'єднання $\text{Hg}_2\text{P}_2\text{S}_6$, тетраедрична координація, якої віддає перевагу Hg^{2+} , що приводить до нахилу P–P димерів і, в свою чергу, спотворює октаедричні комірки P_2Se_6 .

1.2. Сегнетиелектричне упорядкування в кристалах сімейства

$\text{M}/\text{M}_2\text{P}_2\text{S}(\text{Se})_6$

Одним з найбільш цікавих функціональних аспектів сполук $\text{M}/\text{M}_2\text{P}_2\text{S}(\text{Se})_6$ є наявність сегнетиелектричного упорядкування в кристалах CuInP_2S_6 і $\text{CuInP}_2\text{Se}_6$. Така поведінка робить це сімейство ван-дер-Ваальсових сполук перспективним кандидатом для функціоналізації шаруватих матеріалів. В таблиці 1.3 представлено перелік всіх складів сімейства $\text{M}/\text{M}_2\text{P}_2\text{S}(\text{Se})_6$ з відомим сегнетоелектричним упорядкуванням [2]. Крім того, взаємодія між структурою, просторовим розподілом заряду та упорядкуванням зробила ці сполуки цікавою для вивчення з фундаментальної наукової точки зору. Відносно невелике концентраційне заміщення елементів в цих матеріалах (як по In так і по халькогенідам) призводить до сильних і виражених змін властивостей, наприклад переходу від сегнетиелектричного стану до стану дипольного скла зі зростанням вмісту Se в кристалах $\text{CuInP}_2(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_6$ [27].

Таблиця 1.3.

Сполуки з відомим сегнетоелектричним упорядкуванням [2]

Сполука	Тип упорядкування	Температура упорядкування
CuInP_2S_6	Сегнетиелектрик	315 К
$\text{CuInP}_2\text{Se}_6$	Сегнетиелектрик	236 К
CuCrP_2S_6	Антисегнетоелектрик	150 К
CuVP_2S_6	Невідомо	20 К
$\text{CuBiP}_2\text{Se}_6$	Антисегнетоелектрик	$97 \text{ К} < T_c < 173 \text{ К}$
$\text{AgBiP}_2\text{Se}_6$	Антисегнетоелектрик	$T_c < 298 \text{ К}$

Як було вказано вище в кристалах CuInP_2S_6 , атоми Cu^{1+} можуть займати і переміщатися між трьома різними положеннями: одного, яке є найближчим до центру восьмигранної комірки ($\text{Cu}2$), другого, яке найдалше від квазі-тригонального позацентрового положення ($\text{Cu}1$) і третього, майже тетраедричного положення в проміжному просторі ($\text{Cu}3$) [28]. Вище 315 К симетрія фази CuInP_2S_6 легко передбачувана, оскільки кожне з цих трьох положень дає можливість зміщення в обох напрямках ("вгору" або "вниз"), як це представлено на рисунку 1.3 [17]. Коли сполука CuInP_2S_6 охолоджується нижче $T_c \approx 315 \text{ К}$, рух міжшарової міді обмежений, фіксуючи підрешітку Cu^{1+} у його зміщеному стані ($\text{Cu}1$, «вверх») разом з компенсаційним зсувом у підрешітці In^{3+} в протилежному напрямку, тим самим створюючи нецентросиметричну сегнетиелектричну фазу (Сс) (див. рис. 1.4). На рисунках 1.5, а,б показано, як спотворюються зв'язки кристалічної ґратки у верхній і нижній частинах шарів, при такому розташуванні катіонів. Хоча Р–Р зв'язки досить «жорсткі», трикутники, утворені сіркою «допускають» таке іонне зміщення. Таким чином, зв'язок між зміщеннями Cu^{1+} та In^{3+} відбувається простим шляхом через аніонну підрешітку. Незважаючи на те, що неможливо чітко виділити причини та наслідки таких зміщень, можливо, і найбільш імовірно, що перехід обумовлений тим, що іони Cu упорядковуються у

верхньому шарі, спотворюючи координаційну сферу In і зміщуючи його у протилежному напрямку.

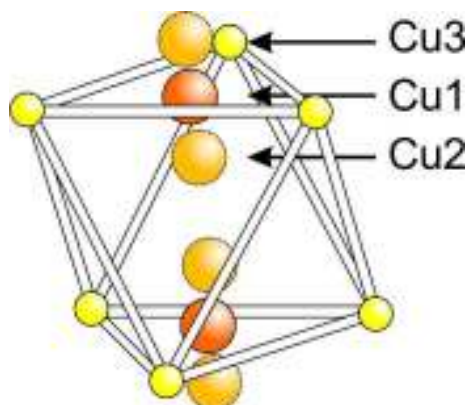


Рис. 1.3. Фрагмент структури кристалу CuInP_2S_6 [17]: різні типи позицій для атомів міді в октаедричній упаковці сірки.

Якщо при 305 К зайнятість «верхнього» та «нижнього» положення Cu1 співвідносяться як 85% до 11%; то вище $T_c \approx 315$ К, після фазового переходу першого роду в CuInP_2S_6 з нецентросиметричної фази CC до центросиметричної $C2/c$, верхні та нижні положення Cu1 стають еквівалентними і рівномірно заселеними (рис. 1.6) [17]. При більш високих температурах, тобто вище 353 К, стрибки Cu1-Cu3 стають суттєвими. Оскільки положення Cu3 знаходиться в проміжку Ван-дер-Ваальса, його зайнятість може призвести до міграції Cu^{1+} вздовж шарів, що підтверджується вимірюванням іонної провідності [29].

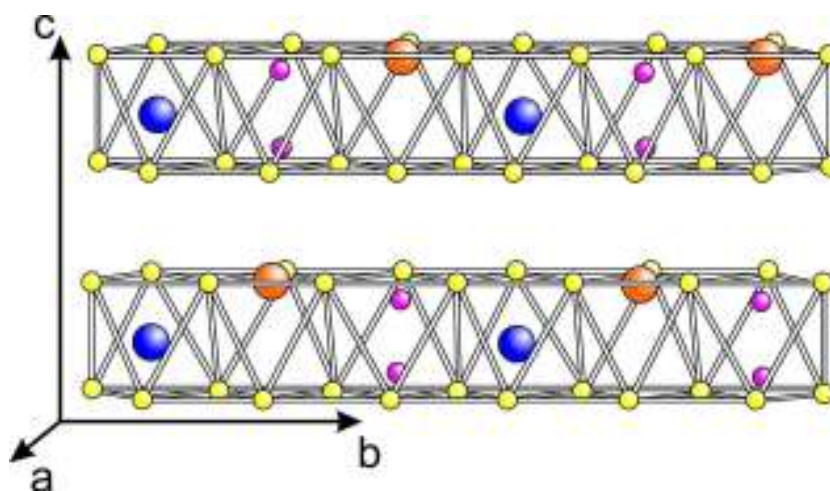


Рис. 1.4. Два шари CuInP_2S_6 показані в сегнетоелектричній фазі ($T = 315$ К). Вверх та вниз зміщені іони Cu^{I} (In^{III}) представлені великими червоними та синіми кульками в октаедрах; менші фіолетові кульки – P, жовті – S. [17].

Раніше також були проведені дослідження впливу гідростатичного тиску на структурний фазовий перехід CuInP_2S_6 . Встановлено [30], що сегнетоелектричний фазовий перехід T_c при прикладанні тиску P , лінійно збільшується за співвідношенням $\partial T_c / \partial p = 210 \text{ K} \cdot \text{ГПа}^{-1}$. Цей ефект вказує на характер переходу типу лад/безлад і зв'язок сегнетоелектричних диполів через міжшарові щілини Ван-дер-Ваальса. Останні результати досліджень із застосуванням п'єзорезонансної мікроскопії (PFM) підтвердили ці результати шляхом прямого спостереження сегнетоелектричних доменів, які зберігаються в декількох сотнях шарів у напрямку укладання [31, 32]. Спонтанна поляризація P_s при кімнатній температурі для CuInP_2S_6 була визначена на рівні $2.55 \text{ мКл} \cdot \text{см}^{-2}$, яке близьке до прогнозованого значення $3.01 \text{ мКл} \cdot \text{см}^{-2}$, розрахованого на підставі кристалографічних даних [17]. При низьких температурах ($< 150 \text{ K}$) передбачається, що P_s буде ближче до $\approx 4 \text{ мКл} \cdot \text{см}^{-2}$ [17]. Спонтанна поляризація також була виявлена при швидкій зміні температури поблизу T_c ; виміряне значення піроелектричного коефіцієнту при 265 K склало $13 \text{ нКл} \cdot \text{см}^{-2}$ [17].

Вимірювання комплексної діелектричної проникності в CuInP_2S_6 при низьких температурах (тобто нижче 175 K) [33] виявили наявність дисперсії, характерної для стану дипольного скла. Подібні матеріали, при охолодженні нижче певної температури «склування» T_g , переходять в стан, в якому дипольні моменти заморожуються у випадкових орієнтаціях, без далекодіючого сегнетоелектричного упорядкування [34]. Така поведінка є унікальною для CuInP_2S_6 у порівнянні з більшістю сегнетоелектриків, для яких поведінка типу дипольного скла виникає лише після додавання невеликої кількості антисегнетоелектричного матеріалу або домішок, які би рандомізували напрямки диполів [35]. Спочатку це здавалось дивним, оскільки статичні вимірювання показували заморожування катіонів Cu^+ в положенні $\text{Cu}1$. Однак динамічні вимірювання показали, що повне заморожування катіонів Cu^+ відбувається лише при дуже низьких температурах [33].

Іншим матеріалом, який, виявляє упорядковане переміщення іонів металів при низьких температурах у сульфідній сім'ї, є CuVP_2S_6 . Він демонструє аналогічне заморожування Cu^+ як в CuInP_2S_6 нижче 20 К у тригональній ділянці $\text{Cu}1$, що приводить до утворення ацентричної симетрії C_2 [36].

Додатковий широкий спектр матеріалів, які мають сегнетоелектричні властивості, можна знайти в групі селенофосфатів. Основна відмінність від комплексу P_2S_6 в цьому випадку полягає у вищій ступені ковалентності зв'язків в P_2Se_6 . Це добре видно на переміщенні іонів Cu^+ в низькотемпературній фазі: для $\text{CuInP}_2\text{Se}_6$ зміщення становить лише 1.17 Å [37], в порівнянні з 1.58 Å для CuInP_2S_6 [17]. Це, як вважається, є причиною пониження температури фазових переходів в сполуках $\text{CuInP}_2\text{Se}_6$, які складаються з фазового переходу другого (при $T_i = 248$ К) та першого роду (при $T_c = 236$ К). Перехід другого роду в цьому випадку приписується утворенню неспівмірної квазіполярної фази [37], для якої катіонне зміщення Cu^+ модулюється з періодом, відмінним від основного періоду кристалічної решітки.

Також встановлено, що в кристалах $\text{CuBiP}_2\text{Se}_6$ і $\text{AgBiP}_2\text{Se}_6$ з групи селенідів, в яких Bi^{3+} виступає тривалентним катіоном, виявлено антисегнетоелектричне упорядкування [38]. У випадку $\text{CuBiP}_2\text{Se}_6$ часткове антисегнетоелектричне упорядкування спостерігається нижче 173 К, причому 85% іонів Cu^+ знаходяться в чітко визначених позацентрових позиціях нижче 97 К. Збільшення витіснення Bi^{3+} у порівнянні з In^{3+} може бути вказівкою на одиночні стереоактивні електронні пари, які можуть бути присутніми в Bi^{3+} , навідміну від In^{3+} . В кристалах $\text{AgBiP}_2\text{Se}_6$ подібна поведінка спостерігається при кімнатній температурі [38].

1.3. Магнітне упорядкування в матеріалах типу $M/M_2P_2S(Se)_6$

Пошуку та визначенню характеристик магнітних 2D-матеріалів було присвячено багато робіт протягом останніх років (наприклад, [39]). Кінцевою метою цих досліджень було використання цієї магнітної функціональності для спінтронних або магнітоелектронних пристроїв [40]. Дослідження магнітних сполук типу $M/M_2P_2S(Se)_6$ показали, що їх у значній мірі можна згрупувати за чотирма великими категоріями: 1) чисто фазні сполуки типу $M_2P_2X_6$, де $M = Fe, Mn, Ni$ та $X = S, Se$, та ін. 2) сплави цих сполук; 3) інтеркальовані форми цих сполук; і 4) екзотичні псевдо-1D матеріали, такі як $AgVP_2S_6$ та $AgCrP_2S_6$ [41] (див. Таблицю 1.4 для повного переліку магнітних матеріалів [2]). Крім того, магнетизм, який спостерігається в цих шаруватих кристалах з Ван-дер-Ваальсовими зв'язками, є цікавою платформою для оцінки впливу 2D-поведінки на магнетизм та анізотропію взагалі.

Таблиця 1.4.

Сполуки з відомим феромагнітним упорядкуванням [2]

Сполука	Тип магнетизму	Температура упорядкування, К
$Fe_2P_2S_6$	AFM, \longleftrightarrow	116, 123
$Mn_2P_2S_6$	AFM, \longleftrightarrow	82, 78
$Ni_2P_2S_6$	AFM, \updownarrow	155
$Fe_2P_2Se_6$	AFM,	112, 119
$Mn_2P_2Se_6$	AFM,	74
$Ni_2P_2Se_6$	AFM,	206
$AgVP_2S_6$	AFM, псевдо - 1D	10-15 *
$AgCrP_2S_6$	AFM, псевдо - 1D	20
$CuCrP_2S_6$	AFM, \longleftrightarrow	30
$CuCrP_2Se_6$	AFM,	≈ 40
$AgCrP_2Se_6$	AFM,	≈ 42

* - в залежності від співвідношення коефіцієнтів між- та внутрішньо-шарової

взаємодії; магнітна вісь \longleftrightarrow - паралельна, \updownarrow - перпендикулярна до напрямку укладання шарів;

1.4. Іонна провідність в матеріалах типу $M/M_2P_2S(Se)_6$

Багато робіт проводилося щодо виявлення іонної провідності в матеріалах типу $M/M_2P_2S(Se)_6$, в основному концентруючи увагу по двох напрямкам досліджень [2]: 1) внутрішньої провідності, обумовленої природними складовими цих сполук (наприклад, Cu в $CuInP_2S_6$, див. таблицю 1.5), і 2) електропровідності внаслідок іонного транспортування інтеркальованих домішок (наприклад, Li у $M_2P_2S_6$, де $M = Ni, Fe, Mn$).

В роботах [42, 43, 44] зроблені проби співвіднести упорядкування іонів Cu^{1+} з іонною провідністю матеріалів типу $CuInP_2(S_6/Se_6)$. Як зазначалося раніше, катіони Cu^{1+} мають високу рухливість і можуть виходити за межі восьмигранних комірок і навіть досягти Ван-дер-Ваальсового простору при більш високих температурах [17]. Вимірювання провідності у цих матеріалах проводились за допомогою ємнісного мосту в широкому частотному діапазоні від 20 Гц до 1 МГц [42]. Температурні залежності провідності $CuInP_2S_6$ на постійному струмі, в інтервалі 150 і 400 К, слідували відповідно до рівняння Арреніуса $\sigma_{пс} = (\sigma_0 / T) \exp(-E_A / k_B T)$, де T , та E_A мають свої звичайні значення. Встановлено, що провідність, перпендикулярна до шарів, корелює з упорядкуванням підґратки, де для впорядкованої сегнетоелектричної фази виявляється набагато вища провідність ($E_A = 1.16$ еВ і $\sigma_0 = 5.6 \times 10^{12}$ См·м⁻¹), ніж для параелектричної фази ($E_A = 0.92$ еВ і $\sigma_0 = 2.66 \times 10^7$ См·м⁻¹) [43].

В аналогічній сполуці селеніду $CuInP_2Se_6$, дослідженої за тих самих умов, енергія активації була меншою, ніж сульфідного аналогу, $E_A = 0.8$ еВ для параелектричної і $E_A = 0.59$ еВ для сегнетоелектричної фази [43]; така поведінка вважається наслідком меншого потенціалу катіонів Cu^{1+} у селенідній сполуці [44]. Вимірювання провідності показали набагато нижчі значення: $\sigma_0 = 1.21$ См·м⁻¹ для параелектричної фази і $\sigma_0 = 2.35$ См·м⁻¹ для сегнетоелектричної фази. Більш висока провідність у випадку сполуки $CuInP_2S_6$, скоріше за все, пов'язана зі стрибковою провідністю (динамічним перескоком) катіонів Cu^{1+} у решітці аж до низьких температур [33], тоді як в

випадку $\text{CuInP}_2\text{Se}_6$ катіони Cu^{1+} майже заморожені в позацентровому положенні в сегнетоелектричному стані за рахунок двохявного потенціалу, присутнього у селеніді, як було описано раніше [45].

Таблиця 1.3.

Ширина забороненої зони сполук типу метал-фосфор-халькоген [2]

Сполука	Ширина забороненої зони	Сполука	Ширина забороненої зони
$\text{Fe}_2\text{P}_2\text{S}_6$	1.6, 1.5	$\text{Fe}_2\text{P}_2\text{Se}_6$	1.3
$\text{Mn}_2\text{P}_2\text{S}_6$	3.0	$\text{Mn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$	2.3, 2.5
$\text{Ni}_2\text{P}_2\text{S}_6$	1.7		
$\text{Cd}_2\text{P}_2\text{S}_6$	3.0	$\text{Cd}_2\text{P}_2\text{Se}_6$	2.3
$\text{Zn}_2\text{P}_2\text{S}_6$	3.4		
CuInP_2S_6	2.9	$\text{CuInP}_2\text{Se}_6$	
$\text{In}_{4/3}\text{P}_2\text{S}_6$	2.7, 3.1	$\text{In}_{4/3}\text{P}_2\text{Se}_6$	1.9
$\text{Ga}_{4/3}\text{P}_2\text{S}_6$	3.4	$\text{CuBiP}_2\text{Se}_6$	1.2
AgBiP_2S_6	1.7	$\text{AgBiP}_2\text{Se}_6$	1.4
$\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$	2.5	$\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$	1.7

Незважаючи на відсутність прямого підтвердження іонної природи електропровідності у цих матеріалах, деякі непрямі характеристики вказують на наявність іонної складової. По-перше, рух іонів Cu^{1+} через шари потребує більшої енергії, ніж рух всередині шарів або в міжшаровому просторі. Підтвердженням цього аргументу є експериментальні докази, згідно з якими, енергія активації E_A майже в два рази більша в напрямку перпендикулярному до шарів, ніж паралельно їм [43].

ВИСНОВКИ до розділу 1

1. Аналіз сучасного стану експериментальних і теоретичних робіт з вивчення фізико-хімічних властивостей кристалів сімейства $\text{M}/\text{M}_2\text{P}_2\text{S}(\text{Se})_6$ свідчить про наявність в них різних типів дипольного

упорядкування – сегнетоелектричного, сегнетоелектричного, антисегнетоелектричного, магнітного та іонної провідності.

2. Активна дискусія у літературі як фундаментальних так і практичних аспектів використання даних матеріалів вказує на необхідність проведення додаткових досліджень фізичних властивостей кристалів типу $M/M_2P_2S(Se)_6$.

РОЗДІЛ 2. МЕТОДИ ОТРИМАННЯ МОНОКРИСТАЛІВ $M/M_2P_2S(Se)_6$

Існує багато методів, які використовуються для вирощування монокристалів напівпровідникових речовин. Їх можна розділити на декілька основних груп: вирощування кристалів із розплаву, із газової фази, із твердої фази (рекристалізація), із розчину [46]. Вибір найбільш придатного методу значною мірою обумовлений кінцевою метою, яка стоїть перед дослідником. В цій роботі детальніше розглянуті технологічні умови вирощування монокристалів, що стосуються методів хімічних транспортних реакцій та направленої кристалізації розплаву.

2.1. Діаграми стану як основа оптимізації технології вирощування сегнетоелектричних напівпровідникових кристалів $Sn_2P_2S_6$

Вибір оптимальних технологічних умов вирощування монокристалів $Sn_2P_2S_6$ різними методами (хімічних транспортних реакцій та направленою кристалізацією розплаву) проводився на основі результатів досліджень ряду авторів [47, 48, 49, 50, 51].

Однією з причин, яка впливає на якість вирощених кристалів є наявність області гомогенності на основі сполуки та її поведінка з пониженням температури, тобто специфіка області гомогенності. Як показано авторами роботи [49] при дослідженні перерізу SnS_2 -PS, $Sn_2P_2S_6$ володіє значною областю гомогенності (рис. 2.1)

Згідно результатів роботи [50], максимум температури плавлення не відповідає стехіометричному складу, а зсунутий в бік високоплавкого компонента SnS_2 (рис. 2.2).

Вирощування монокристалів методом хімічних транспортних реакцій відбувається при температурах, яким на мікродіаграмі відповідає досить широка область гомогенності. Тому основні завдання по оптимізації процесу росту полягали не в виборі кількісного складу вихідної шихти, а виборі умов, що забезпечують необхідне співвідношення швидкості утворення зародків і

швидкості росту кристалів. Для зародження кристалів із газової фази необхідне значне загальне або локальне пересичення.

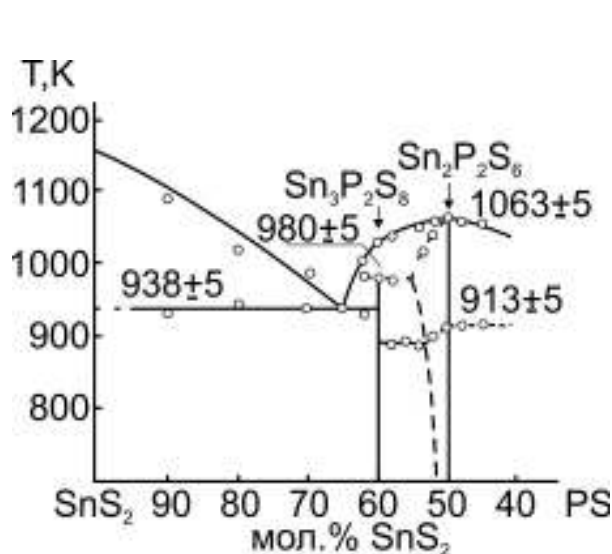


Рис. 2.1 Т-х діаграма стану системи SnS_2 -PS [49].

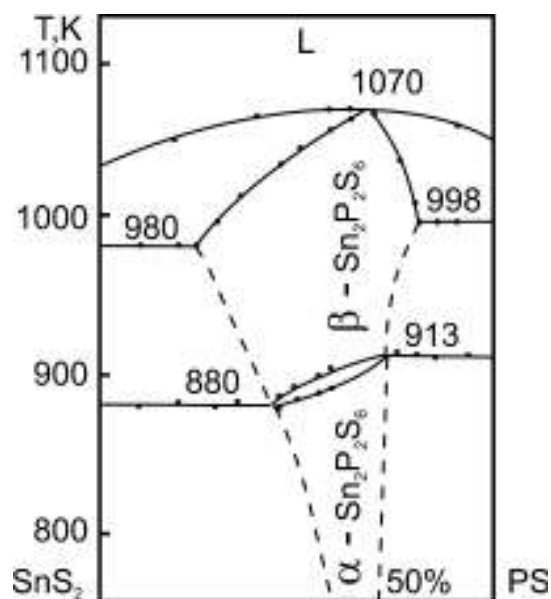


Рис. 2.2 Область гомогенності сполуки $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ [51].

2.2 Ріст із газової фази

Для вирощування монокристалів $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ використовували синтезований попередньо полікристалічний матеріал. Синтез сполуки $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ проводили у вакуумованих до 0.13 Па кварцових ампулах (\varnothing – 20-24 мм, l – 120-160 мм,) в горизонтальних печах із зворотнім градієнтом. Процес нагрівання кінця ампули, де знаходяться вихідні компоненти до 670 К проводили дуже повільно. За цих умов проходять реакції між фосфором та халькогеном. На цій же стадії в реакцію частково вступає і метал, утворюючи сульфід. Слід відмітити, що швидкість хімічної реакції значно зростає при збільшенні дисперсності реагуючих компонентів.

Утворення фосфорхалькогеніду олова проходить при більш високих температурах в результаті реакції взаємодії між твердою металвміщуючою фазою і фосфорхалькогеном. Далі температуру підвищували до 870 К протягом 12 годин, при якій витримка складала 24 години. Після витримки

температуру підвищували до 970 K зі швидкістю 20 K/год. При максимальній температурі сплави гомогенізували відпалом (72 год.).

Ідентифікацію одержаної речовини проводили методами диференціального термічного (ДТА) та рентгенівського фазового аналізів (РФА).

Вирощування монокристалів методом хімічних транспортних реакцій (ХТР) проводилося в кварцових ампулах діаметром 20-24 мм, довжиною 120-160 мм. В якості транспортера (носія) застосовувався йод та йодиди олова SnI_2 і SnI_4 , концентрація яких змінювалася в межах 4-6 мг/см³. Процес вирощування здійснювався в двозонних печах (рис. 2.3) з температурним градієнтом – 10-30 K, температура зони випаровування – 850-900 K, зони кристалізації – 820-870 K (оптимальними вибрані температури 870-850 K).

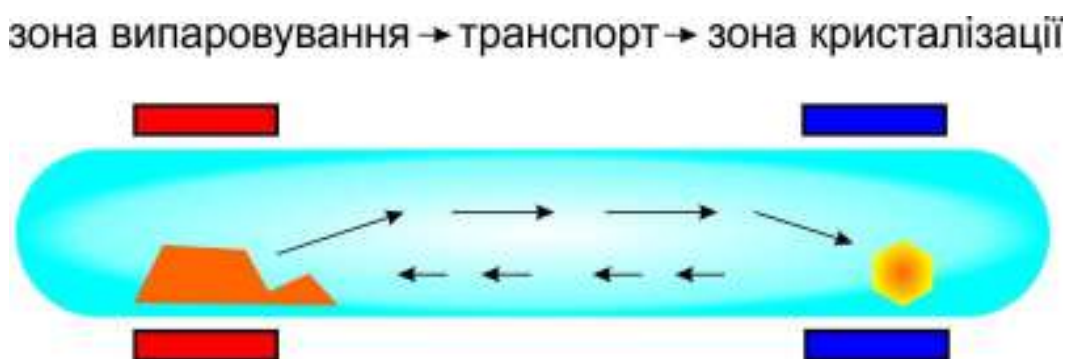


Рис. 2.3 Схема росту монокристалів $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ в двозонній печі методом ХТР

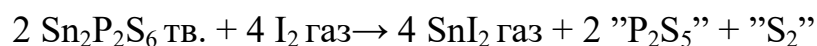
Весь процес вирощування монокристалів можна умовно розділити на декілька стадій.

Перша стадія полягає в очистці „холодної зони”- зони кристалізації ростової ампули від можливих залишків полікристалічного продукту, шляхом створення зворотного градієнту температури протягом доби (1050 K в зоні кристалізації та 670 в кінці ампули, де знаходиться синтезована шихта).

На другій стадії температуру в зоні, де знаходилася шихта, повільно підвищували, а в „холодній” зоні знижували до створення оптимального

градієнту, необхідного для здійснення процесу селективного зародження невеликої кількості активних центрів на стінках ампули в зоні кристалізації. У всіх випадках хімічний транспорт фосфорхалькогенідів направлений від більш „гарячої” до більш „холодної” ділянки ампули, що вказує на ендотермічний характер процесів.

Механізм перебігу реакцій хімічного транспорту можна представити наступним чином:



(запис у лапках слід розуміти лише як формальний).

Завершальна стадія процесу вирощування монокристалів полягає у відгонці газової фази із зони кристалізації шляхом повільного пониження температури „гарячої” зони з швидкістю 20К/год. до 400 К, та подальшим охолодженням обох зон з такою ж швидкістю до кімнатної температури.

У результаті були отримані монокристали $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$, колір яких у залежності від технологічних умов змінювався від світло-жовтого до темно-оранжевого. Розміри кристалів становили $10 \times 8 \times 5 \text{ мм}^3$.

Для одержання монокристалів більших розмірів була використана методика, що передбачає застосування вирощеного кристалу $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ в якості “затравки” у наступному ростовому процесі. Зразок монокристалу $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ з добре розвинутими гранями розміщували в зоні кристалізації ростової ампули. Створення оптимальних пересичень в ростових ампулах досягалося за рахунок зміни температури в зоні випаровування та кристалізації, величини температурного градієнту, довжини та діаметру ампул, концентрації носія і т. д.

В результаті одержали монокристали $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ високої оптичної якості значних розмірів ($25 \times 15 \times 10 \text{ мм}^3$), загальний вигляд одного з яких представлений на рис. 2.4.

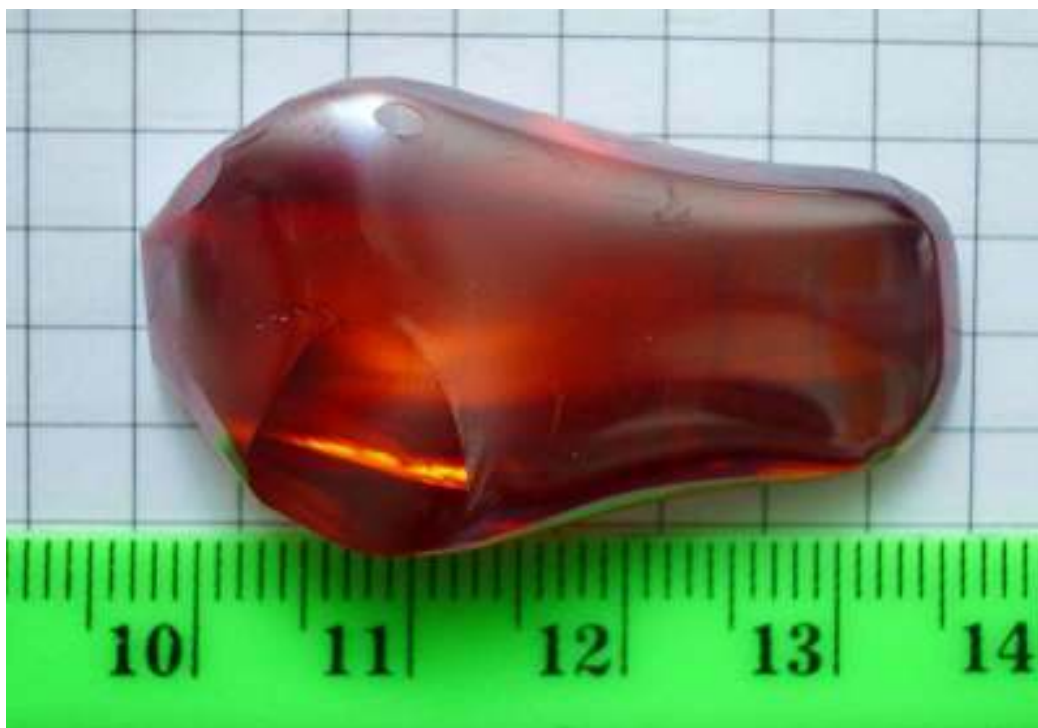


Рис. 2.4 Монокристал $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$, вирощений методом ХТР

2.3 Направлена кристалізація з розплаву

Порівняно з газотранспортною методикою вирощування кристалів $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$, методом направленої кристалізації вбачається більш прийнятним з практичної точки зору, так як дозволяє одержувати кристали значних розмірів з вищою відтворюваністю.

Ростовими контейнерами служать кварцові ампули спеціальної конусоподібної форми. На рис. 2.5 зображено температурний профіль ростової печі та розміщення ростової ампули у “вертикальному” методі Бріджмена.

Використання двозонної печі та механічного переміщення границі розподілу кристал-розплав через ростову зону (зону температурного градієнта) забезпечує направлену кристалізацію розплаву. Наявність зони відпалу при певній температурі дозволяє зняти напруги у монокристалі, викликані температурним градієнтом та механічною взаємодією з стінками ростового контейнера.

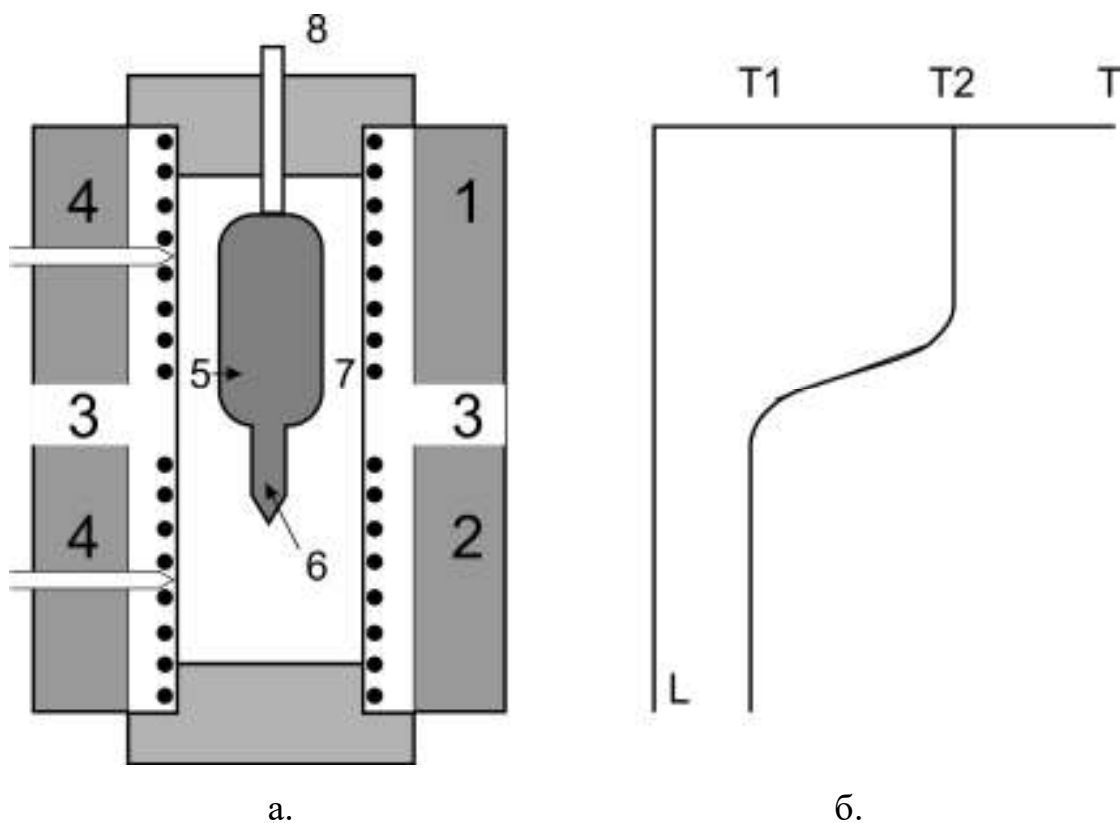


Рис. 2.5 Схема ростової печі (а) і температурний профіль печі по довжині (б). 1 - зона розплаву; 2 - зона відпалу; 3 - зона росту; 4 - регулюючі термопари; 5 - полікристал; 6 - капілярна частина ампули; 7 - робоча частина ампули; 8 - шток; T_1 - температура зони відпалу; T_2 - температура зони розплаву.

Однак результати вирощування кристалів $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ методом Бріджмена-Стокбаргера, як з шихти стехіометричного складу, так і з шихти, що відповідає максимуму температури на мікродіаграмі стану (рис. 2.2), вказали на їх досить низьку оптичну якість. Вказане явище, ймовірно, обумовлене специфікою області гомогенності на основі $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ (різким звуженням з пониженням температури), що призводить до розпаду пересичених твердих розчинів при охолодженні кристала та виділенням мікодисперсних частинок другої фази в об'ємі кристалу. Щоб уникнути вплив згаданого явища проведено дослідження по вирощуванню кристалів $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ методом направленої кристалізації розплаву з шихти з відхиленням від стехіометрії по різних перерізах: $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ - SnS_2 ; $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ - SnS ; $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ -“ P_2S_6 ”. Для оптимізації процесу

виращування в плані вибору хімічного складу була здійснена спрямована кристалізація наступних сплавів:

- 1) 95 мол.% $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ - 5 мол.% SnS ;
- 2) 90 мол.% $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ - 10 мол.% SnS ;
- 3) 95 мол.% $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ - 5 мол.% SnS_2 ;
- 4) 95 мол.% $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ - 5 мол.% " P_2S_6 ".

Одержано цільні монокристалічні «булі» діаметром 14 мм і довжиною 30 мм жовто-оранжевого кольору. Візуальне спостереження цих зразків показало, що найбільш оптично якісним є зразок із сплаву №4. Одержаний результат цілком узгоджується з мікродіаграмою, тобто зразки монокристалів $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$, одержані зі складів 1-3 при охолодженні попадають в двофазну область, що призводить до їх помутніння, а зразок №4 очевидно знаходиться в межах області гомогенності, так як вона дуже різко звужується з боку сульфідів олова.

Дослідження, що проводилися по оптимізації процесу виращування монокристалів $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ торкалися також наступних проблем.

Здійснення синтезу і росту проводилося в одних і тих же ампулах. Це запобігало неконтрольованій зміні хімічного складу вихідної шихти. Елементарні компоненти (Sn, P та S) завантажували в ростові ампули спеціальної конусоподібної форми і відкачувались до 0.13 Па. Проводили нагрівання обох зон печі до температури 670 К. Для запобігання часткової дисоціації сполуки $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ при плавленні (лінія ліквідусу на діаграмах стану має досить пологий характер), ампули із шихтою розміщували у верхній зоні вертикальної печі таким чином, щоб температура вільного кінця ампули була вищою на 30-50 К від температури ділянки з матеріалом. Наступне підвищення температури вимагало великої обережності із-за того, що в нижній частині ампули сконцентрувалася маса твердого SnS , яка досить повільно реагує з розплавом фосфорхалькогенідів. В той же час різке нагрівання газоподібної фракції фосфорхалькогенідів може призвести до значного росту тиску і розгерметизації ростового контейнеру. Після синтезу

$\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ тиск парів значно падає, що візуально проявлялося відсутністю парової фази над шихтою.

Контейнер довжиною – 120-160 мм, діаметром – 14 мм з розплавленою полікристалічною речовиною переміщали в печі з таким розрахунком, щоб закристалізувати 2-4 мм розплаву в тонкій конусній його частині, після чого проводили рекристалізаційний відпал укрупнення монокристалічних зерен. Нарощування монокристалічного зародку проводили зі швидкість 0.7 мм/добу.

Оптимальні умови вирощування монокристалів $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ як стехіометричного складу, так із відхиленнями від стехіометрії, методом направленої кристалізації розплаву представлені в таблиці 2.1

Табл.2.1

Умови вирощування монокристалів $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ методом направленої кристалізації з розплаву

Температура зони розплаву	1120-1150 К
Температура зони відпалу	840-870 К
Гradient температури $\Delta T/\Delta x$	3-4 К/мм
Швидкість росту	1,5 мм/добу
Швидкість охолодження	150 К/добу

Після опускання ампули з кристалом у зону відпалу, здійснюється тривалий гомогенізуючий відпал, який необхідний із-за наявності у сполуки $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ при температурі 913 К поліморфного перетворення. Тому монокристали $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ піддавалися тривалому відпалу в нижній зоні при температурі 870-840 К з метою “заліковування” дефектів, що неминуче виникають при поліморфних перетвореннях. В результаті одержано монокристалічні булі, загальний вигляд одної з яких представлено на рис. 2.6.



Рис. 2.6. Монокристал $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$, вирощений методом направленої кристалізації розплаву.

Монокристали сполуки $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ отримували аналогічно. У цьому випадку зі збільшенням різниці температур гарячої і холодної зон до 50—60 К ріст кристалів відбувається за нижчих температур: 733—743 К в холодній зоні, 803—813 К у гарячій [52]. Заміна олова на свинець у твердих розчинах $(\text{Pb}_y\text{Sn}_{1-y})_2\text{P}_2\text{S}_6$ і в сполуках $(\text{Pb}_y\text{Sn}_{1-y})_2\text{P}_2\text{Se}_6$ призводила до підвищення температури росту кристалів. Ці кристали вирощували за температури холодної зони 813—823 К, гарячої 853 К і перепаду температур 30—40 К.

2.4. Фазова діаграма та технологія вирощування твердих розчинів $\text{CuInP}_2(\text{Se}_x\text{S}_{1-x})_6$

З метою вивчення фізико-хімічної взаємодії в системі CuInP_2S_6 — $\text{CuInP}_2\text{Se}_6$ були синтезовані склади на основі наступних вихідних компонент: мідь “B2”, фосфор “B4”, сірка “B3”, індій “B4” [53]. Зразки синтезували спіканням розтертих в порошок і добре перемішаних компонентів (Cu, S, Se,

P, In_2S_3 та In_2Se_3) при максимальній температурі 1000 K на протязі 17 діб. Охолодження вели з швидкістю 50 K/с до 670 K. При цій температурі відпал проводили протягом 500 год. Відпалені взірці гартували у воді з льодом.

Одержані зразки досліджували методом диференціального термічного (ДТА) та рентгенофазового (РФА) аналізів [53]. Результати рентгенографічного дослідження зразків показали, що в даній системі утворюються обмежені тверді розчини аніон-аніонного заміщення $\text{CuInP}_2(\text{Se}_x\text{S}_{1-x})_6$. Для твердих розчинів хімічного складу в межах від $x = 0$ до 0.2 всі лінії дифрактограм належать кристалічній структурі з моноклінною ґраткою. Концентраційні залежності параметрів елементарних комірок a, b, c монотонно змінюються, збільшуючись: $a = 6.11(1) - 6.16(1)$; $b = 13.65(2) - 13.77(1)$; $c = 10.59(1) - 10.685(9)$ Å; $V = 842.33(2) - 869.36(1)$ Å³. Кут моноклінності γ відповідно зменшується: $\gamma = 107.5(3)^\circ - 106.43(11)^\circ$.

Для твердих розчинів $\text{CuInP}_2(\text{Se}_x\text{S}_{1-x})_6$ зі значенням x від 0.4 до 1 всі лінії дифрактограм належать тригональній ґратці. Концентраційні залежності параметрів елементарних комірок a, c також монотонно збільшуються: $a = 6.258(8) - 6.397(4)$; $c = 13.242(7) - 113.341(3)$ Å; $V = 449.62(8) - 473.33(4)$ Å³ [53].

На рентгенограмах зразків кожного із складів системи $\text{CuInP}_2\text{S}_6 - \text{CuInP}_2\text{Se}_6$ в проміжку від 20 до 40 мол.% $\text{CuInP}_2\text{Se}_6$ спостерігається утворення двофазної області. На основі одержаних експериментальних даних ДТА побудована діаграма стану системи $\text{CuInP}_2\text{S}_6 - \text{CuInP}_2\text{Se}_6$ [53]. Система характеризується перитектичним характером взаємодії, що обумовлено суттєвою різницею в значеннях температур топлення тетраарних сполук: $T_{\text{топл.}}(\text{CuInP}_2\text{S}_6) = (1092 \pm 5)\text{K}$, $T_{\text{топл.}}(\text{CuInP}_2\text{Se}_6) = (905 \pm 5)\text{K}$, з утворенням широких областей твердих розчинів на основі вихідних компонентів. Температура перитектичної горизонталі складає $(1019 \pm 5)\text{K}$. Концентраційні межі утворення твердих розчинів, зафіксовані при температурі відпалу $(670 \pm 5)\text{K}$, складають – 0 - 60 моль% CuInP_2S_6 на основі $\text{CuInP}_2\text{Se}_6$ (α -фаза), 80-100% CuInP_2S_6 на

основі CuInP_2S_6 (β -фаза) . В концентраційному діапазоні від 60 до 80 мол.% CuInP_2S_6 спостерігається розрив взаємної розчинності (двофазна область $\alpha+\beta$ відповідних граничних складів для відповідних температур).

Точці перитектики з координатами ~ 60 мол.% CuInP_2S_6 і $(1019\pm 5)\text{K}$, відповідає нонваріантна фазова рівновага $L_p+\beta \leftrightarrow \alpha$. Як видно з діаграми стану на основі селенової сполуки реалізуються тверді розчини значно більшої області гомогенності ніж з протилежного боку. Здавалось би, виходячи з теоретичних передумов розмірного фактору, мало б бути навпаки. Очевидно, вирішальним фактором в даному випадку є характер кристалічної структури компонентів системи: більш стійкої гексагональної на основі селену, чим менш симетричної моноклінної на основі сірки.

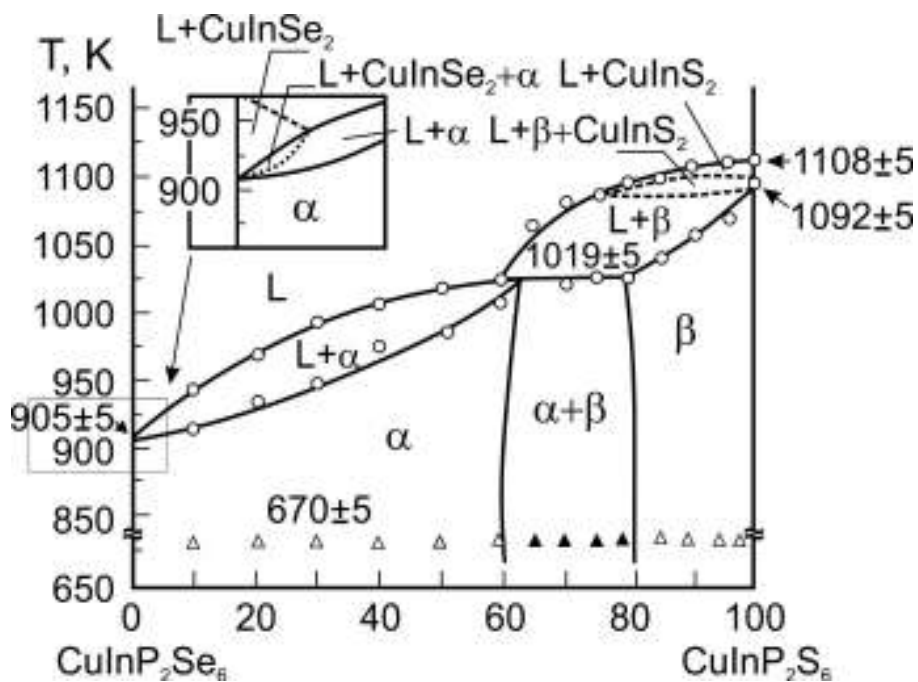


Рис. 2.7. Т - х діаграма стану системи CuInP_2S_6 - $\text{CuInP}_2\text{Se}_6$ [53].

При вирощуванні монокристалів шаруватих CuInP_2S_6 , $\text{CuInP}_2\text{Se}_6$ та твердих розчинів на їх основі використовувалися результати фізико-хімічних досліджень (ДТА, РФА, діаграми стану) [53].

Кристали CuInP_2S_6 , $\text{CuInP}_2\text{Se}_6$ та твердих розчинів $\text{CuInP}_2(\text{Se}_x\text{S}_{1-x})_6$ вирощували з газової фази методом хімічних транспортних реакцій (ХТР) в кварцових ампулах діаметром 22 - 25 мм, довжиною 120 -160 мм вакуумованих до залишкового тиску ~ 0.1 Па. В якості транспортуючого агенту використовували чистий йод (I_2), а також синтезований CuI . Концентрація носія коливалась в межах 4 - 5 мг/см^3 внутрішнього об'єму ампули [54].

Змінюючи температури зон випаровування і кристалізації, температурні градієнти ($T_{\text{вип.}} - T_{\text{крист.}} = \Delta T$), час процесів зародження і вирощування, концентрацію і тип носія, діаметр та довжину ростових ампул, удавалося створити оптимальні пересичення в ростових контейнерах, що вели до зародження і росту якісних кристалів на окремих ділянках ампули в зоні кристалізації. Кристали CuInP_2S_6 виростили у вигляді тонких пластинок жовто-салатового кольору розмірами 10 x 5 x 0.1 мм; $\text{CuInP}_2\text{Se}_6$ – в вигляді пластинок темно-червоного кольору розміром 6 x 5 x 0.1 мм. Колір кристалів $\text{CuInP}_2(\text{Se}_x\text{S}_{1-x})_6$ на основі збагачених CuInP_2S_6 змінювався від жовто-салатового до червоного, а на основі $\text{CuInP}_2\text{Se}_6$ від червоного до темно-червоного.

Одержані монокристали сполук CuInP_2S_6 , $\text{CuInP}_2\text{Se}_6$ та їх твердих розчинів ідентифікували методами РФА і хімічного аналізу. Хімічний аналіз кристалів CuInP_2S_6 , $\text{CuInP}_2\text{Se}_6$ та $\text{CuInP}_2(\text{Se}_x\text{S}_{1-x})_6$ показав, що їх склад суттєво не відрізняється від складу вихідної шихти. Встановлено, що для монокристалічних зразків твердих розчинів $\text{CuInP}_2(\text{Se}_x\text{S}_{1-x})_6$ моноклінна структура ($C2/c$ в параелектричній фазі, та Cc в сегнетоелектричній фазі) існує в межах концентрацій від $x = 0$ до $x = 0.3$ [55]. В межах концентрацій від $x = 0.4$ до $x = 1$ існують тригональні кристалічні структури, які ймовірно описуються просторовою групою $R\bar{3}1c$ в параелектричній фазі та групою $R31c$ в полярній фазі (Рис. 2.8).

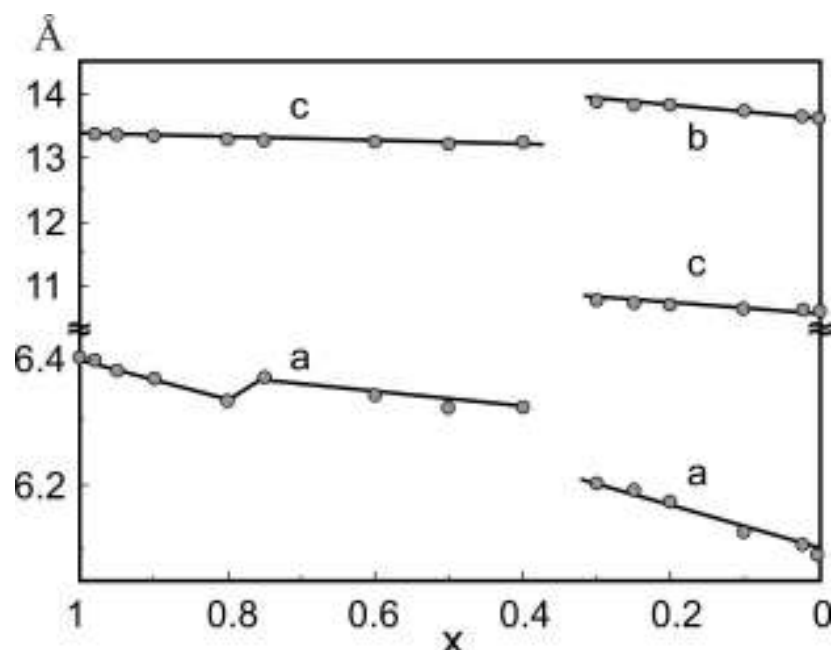


Рис. 2.8. Концентраційна залежність параметрів ґратки моноклінної та тригональної елементарних комірок твердих розчинів $\text{CuInP}_2(\text{Se}_x\text{S}_{1-x})_6$ при 295 К [55].

2.2. Вплив методу одержання на властивості кристалів CuInP_2S_6

Вперше кристали CuInP_2S_6 були отримані методом хімічних транспортних реакцій у вигляді тоненьких пластинок жовтого кольору. Дослідження фізичних властивостей цього сегнетоелектрика в основному проводилося на кристалах, також вирощених методом ХТР. Кристали одержували у викачаних кварцевих ампулах довжиною 15 см. В якості транспортного агента використовувався йодид міді - CuI . Оптимальні умови росту кристалів були наступні: температура «гарячої» зони - 913-943 К; температура «холодної» зони - 903-913 К; градієнт температури 20-40 К; концентрація транспортера 5-7 мг/см³. Отримані кристали у формі тоненьких пластин мали лимонний колір. Збільшення концентрації носія до 15-20 мг/см³ призводить до збільшення переносу мас, і кристали набувають помаранчеве забарвлення.

Однак, значний інтерес представляє одержання кристалів CuInP_2S_6 методом спрямованої кристалізації з розплаву (метод Бріджмена), що

забезпечує виготовлення зразків з досить великими розмірами, що дозволяє досліджувати анізотропію властивостей.

Нами вперше були отримані монокристали CuInP_2S_6 методом спрямованої кристалізації з розплаву [56]. Процес вирощування кристалів проводили за методикою, розробленою раніше для CdGa_2S_4 [57]. Процес здійснювали в двозонних печах, температура зон регулювалася за допомогою приладів РИФ-101. Основні технологічні параметри процесу отримання наведені в таблиці 2.2.

Таблиця 2.2.

Параметри процесу отримання монокристалів CuInP_2S_6 методом спрямованої кристалізації з розплаву

Температура зони розплаву	1150 К
Температура зони відпалу	870 К
Гradient температури в зоні кристалізації	3 К/мм
Швидкість переміщення фронту кристалізації	2.5 мм/добу
Швидкість охолодження отриманого кристалу	200 К/добу

Синтез вихідного матеріалу здійснювався двохтемпературним методом з елементарних компонентів високої чистоти, взятих в стехіометричних кількостях безпосередньо в ростових кварцевих ампулах, викачаних до 0.013 Па. Ампула мала циліндричний «носик» довжиною 20 мм і внутрішнім діаметром 4 мм для формування монокристалічної затравки.

В результаті були отримані монолітні булі CuInP_2S_6 діаметром 14 мм і довжиною 20-25 мм (циліндрична частина) з добре розвиненою спайністю, що дозволяє легко виготовляти зразки різної товщини (рис. 2.9).

Слід зазначити, що оптичні характеристики отриманих кристалів дещо змінювалися по довжині. Усунення цього недоліку вимагає подальших досліджень.



Рис. 2.9. Зразки, виготовлені з монокристалів CuInP_2S_6 , отриманих методом спрямованої кристалізації з розплаву.

При дослідженні діелектричних властивостей кристалів CuInP_2S_6 було встановлено, що як температура фазового переходу, так і деякі властивості кристалів, отриманих методом ХТР, істотно змінюються від партії до партії. Це очевидно обумовлено відхиленням від стехіометрії. Найбільш імовірною причиною цього явища скоріше за все може бути велика різниця у швидкості процесу переносу маси міді та індію. Тому, з метою оптимізації властивостей цих кристалів нами досліджувалися зразки, які були вирощені методом ХТР, як з шихти стехіометричного складу, так і складу $0.9 \cdot \text{CuInP}_2\text{S}_6 - 0.1 \cdot \text{Cu}_2\text{S}$ з відхиленням від стехіометрії у сторону Cu_2S і $0.9 \cdot \text{CuInP}_2\text{S}_6 - 0.1 \cdot \text{In}_2\text{S}_3$ в сторону In_2S_3 , що передбачає збагачення одержуваних кристалів міддю і індієм, відповідно. За формою і максимальним значенням діелектричної аномалії при сегнетоелектричному фазовому переході можна судити про ступінь досконалості досліджуваних кристалів. Нами проведені дослідження діелектричних властивостей кристалів, отриманих методом Бріджмена в порівнянні з кристалами, отриманими ХТР з шихти вище згадуваних складів.

Досліджувані зразки мали форму тонких пластин товщиною від 0.05 мм до 0.3 мм і площею $\sim 3 \times 3 \text{ мм}^2$ для кристалів, вирощених методом ХТР і товщиною близько 1 мм і площею $\sim 5 \times 5 \text{ мм}^2$ для кристалів, отриманих направленою кристалізацією з розплаву. Для діелектричних вимірювань електроди з індій-галієвої амальгами наносилися на великі площини зразків

(перпендикулярно шарам), одержувані шляхом механічного сколювання. У частотному діапазоні 100 Гц - 10 кГц вимірювання виконані за допомогою вимірювача іммітансу Е7-14.

Різкий стрибок ϵ' при нагріванні, обумовлений фазовим переходом першого роду, в кристалі, який був отриманий методом ХТР з шихти стехіометричного складу, спостерігається при температурі 311.3 К, що дуже близько до величини T_c , в кристалі вирошеному метод Бріджмена 312.0 К. (рис. 2.10). Піки $\epsilon'(T)$ практично збігаються по температурі в обох типах кристалів. Температурний гістерезис фазового переходу для обох зразків становив ~ 1 К.

У всьому температурному інтервалі, спостерігається діелектрична дисперсія, яка тягнеться в дуже широкому частотному діапазоні - від 10^5 Гц до найнижчих вимірюваних частот. Очевидно ця дисперсія триває і при більш низьких частотах, оскільки є стійка тенденція до збільшення ϵ' і ϵ'' з пониженням частоти. Після прикладання до «свіжого» зразка вимірної поля його ємність і діелектричні втрати мають довготривалу релаксацію. Крім того, при температурах вище стрибка $\epsilon'(T)$ вимірювані діелектричні параметри на частотах нижче 1кГц помітно залежать від величини вимірної поля: збільшуються зі збільшенням вимірної поля. При цьому стрибкоподібне збільшення вимірної поля супроводжується довготривалим наростанням вимірюваних значень ємності та $\text{tg}\delta$ зразка. Ці факти свідчать про внесок в низькочастотний діелектричний відгук, об'ємозарядного механізму поляризації, обумовленого наявністю електродів або макроскопічних неоднорідностей зразка. Інше пояснення цього явища може бути за рахунок іонного вкладу в провідність зразка, який зростає зі зростанням температури. При довготривалому прикладанні постійного електричного поля до зразка CuInP_2S_6 , один з електродів відшаровується, а на його поверхні спостерігається оксид міді. Іонна провідність кристалів CuInP_2S_6 , $\text{CuInP}_2\text{Se}_6$ та CuCrP_2S_6 детально були вивчені в роботах [29, 44], та пояснюється стрибковою провідністю іонами Cu^+ .

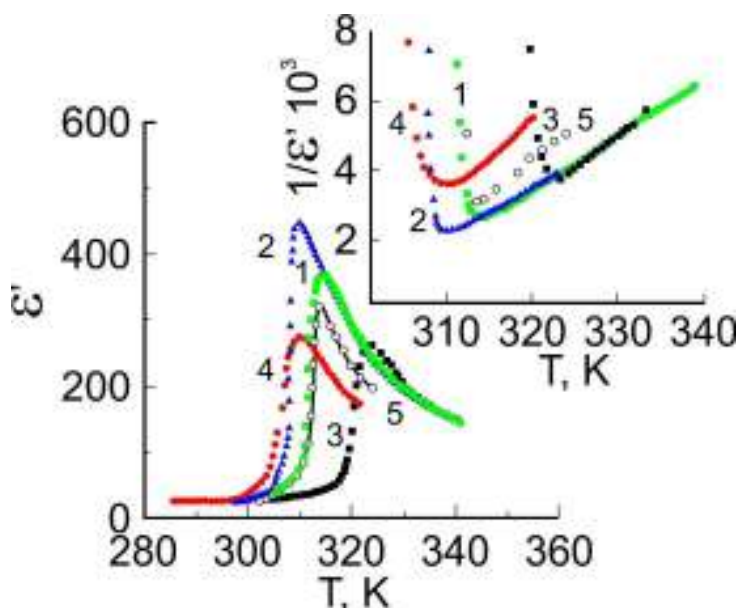


Рис. 2.10. Температурні залежності ϵ' і $1/\epsilon'$ для кристалів вирощених: 1 - з шихти стехіометричного складу, 2 - з шихти складу $0.9 \cdot \text{CuInP}_2\text{S}_6 - 0.1 \cdot \text{Cu}_2\text{S}$; 3 - з шихти складу $0.9 \cdot \text{CuInP}_2\text{S}_6 - 0.1 \cdot \text{In}_2\text{S}_3$; 4 - з шихти стехіометричного складу при концентрації транспортного агента CuI 20 мг/см^3 ; 5 - методом спрямованої кристалізації (нагрів).

Температурні залежності дійсної ϵ' і уявної ϵ'' частин діелектричної проникності для кристалів, отриманих з шихти з різним ступенем стехіометричності, зображені на рис. 2.10. Вимірювання виконані на частоті 100 кГц , при якій на результати вимірювань в околі фазового переходу вже практично не впливає низькочастотний діелектричний відгук, пов'язаний з провідністю. В кристалах, отриманих з шихти збагаченої сульфідом індію, фазовий перехід зміщений в область більш високих температур ($T_c = 319.8 \text{ К}$) по відношенню до кристалу, отриманого з шихти стехіометричного складу. У той же час як у кристалі, вирощеному з шихти з надлишком сульфиду міді фазовий перехід спостерігається при більш низьких температурах $T_c = 305.3 \text{ К}$. Максимум діелектричної проникності в цьому кристалі значно вище і форма аномалії «більш гостра». У зразку, отриманому при високій концентрації носія CuI фазовий перехід відбувається практично при тій же

температурі, що і в кристалах, вирощених з шихти, збагаченої Cu_2S . Однак, слід зазначити, що пік $\varepsilon'(T)$ в цьому зразку більш розмитий.

Більш чітко ступінь розмиття аномалії діелектричної проникності видно з температурних залежностей $1/\varepsilon'(T)$ (вставка на рис. 2.10). Для зразків, отриманих зі стехіометричної шихти і збагаченої Cu_2S , залежність $1/\varepsilon'(T)$ в широкому температурному інтервалі підкоряється лінійному закону з постійною Кюри-Вейса $C \approx 6.6 \times 10^3 \text{ K}^{-1}$. Відхилення від закону Кюри-Вейса має місце в інтервалі в декілька К вище T_c . В зразку, отриманому з шихти з надлишком сульфїду індію, постійна Кюри-Вейса складає $C \approx 4.5 \times 10^3 \text{ K}^{-1}$. Це значення близьке до величини $C \approx 4.7 \times 10^3 \text{ K}^{-1}$, отриманому для даних кристалів, в роботі [28]. Судячи із ступеню розмиття діелектричної аномалії, її температурного положення і максимального значенню ε в кристалі CuInP_2S_6 , вирощеному з розплаву, можна зробити висновок, що ці кристали можна порівняти за якістю з кристалами, отриманими з газової фази з шихти стехіометричного складу.

На підставі вище наведених результатів можна якісно пояснити залежність температури фазового переходу в кристалах CuInP_2S_6 від ступеня їх стехіометричності. Той факт, що фазовий перехід відбувається при більш високих температурах і аномалія діелектричної проникності більша в кристалах, отриманих з надлишком Cu_2S , свідчить про те, що скоріше за все, в кристалах вирощених зі стехіометричного складу є вакансії міді. В кристалах, отриманих з шихти з надлишком In_2S_3 , мабуть, ступінь нестехіометричності по міді ще більше зростає. Таким чином, можна вважати, що при надлишку сульфїду міді у вихідному для росту кристалів сировині, одержувані кристали володіють більш досконалою структурою. І навпаки, збільшення вмісту сульфїду індію в шихті призводить до збільшення концентрації дефектів кристалічної решітки - а саме вакансій міді. Що стосується випадку кристалів, отриманих при високих концентраціях транспортуючого агенту (криві 4 на рис. 2.10), то очевидно, тут ситуація така ж, як і в випадку зразків отриманих з шихти, збагаченої Cu_2S : за рахунок

надлишкової міді, що міститься в транспортному агенті, відбувається «заліковування» вакансій міді. Розмиття фазового переходу, ймовірно, пов'язано з впровадженням йоду в міжшаровий простір. В результаті цього кристали приймають оранжеве забарвлення.

Виходячи з того факту, що виникнення сегнетоелектричної поляризації в CuInP_2S_6 переважно зумовлено різницею в заселенні іонами міді двох нееквівалентних нецентральных позицій в кристалічній решітці [18], вакансії міді можуть розглядатися як м'які дефекти що можуть переорієнтуватись, і які, як відомо [58], зміщують фазовий перехід в область більш високих температур. Такий якісний висновок добре узгоджується ситуацією, яка спостерігається на експерименті.

ВИСНОВКИ до розділу 2

1. Вирощування кристалів $\text{M}/\text{M}_2\text{P}_2\text{S}(\text{Se})_6$ методом хімічних транспортних реакцій із газової фази дозволяє отримувати якісні, оптично прозорі кристали досить великого розміру (одиниці сантиметрів), однак процес вирощування вимагає досить тривалого інтервалу часу.
2. Метод Бріджмена—Стокбаргера продукує зразки більшого розміру (2-3 см) але оптично менш досконалі. Перевагою метода є менші затрати часу одержання кристалів.

РОЗДІЛ 3. МЕТОДИКИ ДОСЛІДЖЕННЯ ФІЗИЧНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ СЕГНЕТОЕЛЕКТРИКІВ-НАПІВПРОВІДНИКІВ ТИПУ $M/M_2P_2S(Se)_6$

Властивості складних систем найзручніше вивчати шляхом спостереження за відгуком системи на зовнішній вплив. Як зовнішній вплив на систему найчастіше застосовується періодичне збурення різної частоти. Такий метод дослідження складних систем у найширшому трактуванні називається спектральним. Метод спектроскопії відіграє значну роль у фундаментальних та прикладних дослідженнях. В сучасній фізиці твердого тіла використовуються різні методи досліджень, які перекривають частотний діапазон від інфранизьких (10^{-3} c^{-1}) до оптичних (10^{15} c^{-1}) частот та навіть гамма квантів (10^{24}). Порівняно з іншими методами фізичних досліджень імпедансна спектроскопія забезпечує найвищу точність для доволі широкого діапазону частот діючого сигналу і дає обширну інформацію про властивості досліджуваного об'єкта [59]. Нажаль неможливо знайти вимірний прилад, який охоплює широкий діапазон частот. Тому в експериментальній практиці необхідно використовувати різноманітні вимірні системи, які працюють за різними принципами.

3.1. Особливості дослідження властивостей сегнетоелектриків-напівпровідників

Більшість методів дослідження, які використовуються для визначення діелектричних та інших електрофізичних властивостей сегнетоелектриків, запозичені з області вимірювань лінійних діелектриків. Особливості цих матеріалів привели до розробки принципово нових, та вдосконаленню відомих методів вимірювань [60]. Не зважаючи на це, вирішення цього питання ще далеко від свого завершення. Процес поляризації сегнетоелектрика в зовнішньому постійному та змінному електричному полі відрізняється складністю і залежить від багатьох чинників, у тому числі і від режиму, в якому ведеться саме вимірювання. Тому, при аналізі діелектричних

властивостей сегнетоелектриків, та дослідженні процесів переключення в цих матеріалах, слід враховувати, що величина поляризації істотно залежить від напруженості електричного поля (E), при чому проявляє сильну нелінійність. Крім того вона може різко змінюватися в залежності від температури (T), особливо в околі фазових переходів, і зазвичай є сильно вираженою функцією часу (t) в широкому діапазоні. У випадку сегнетоелектриків напівпровідників ці особливості ще додатково посилюються, що пов'язано з процесами екранування поляризації вільними носіями заряду та впливом об'ємних зарядів, які завжди мають місце в даних матеріалах.

Для сегнетоелектриків напівпровідників також істотну роль відіграє передісторія зразка:

- ступінь нерівноважності доменної структури та електронної підсистеми, які залежать від швидкості зміни температури;
- вплив освітлення або іонізуючого випромінювання на будь-якому з етапів проведення досліджень;
- умови "відпалу" перед проведенням вимірювань;
- час витримки зразка в тій чи іншій температурній області;
- вплив поверхневих ефектів;
- адсорбція газів та інших елементів (наприклад матеріалу електродів) в об'ємі та поверхні зразка і т. д.

Тому визначені складові ϵ^* з ємності C і тангенсу кута діелектричних втрат $\tan \delta$ сегнетоелектричного конденсатора в певному режимі, дають деякі ефективні значення цих величин. Отримані таким чином значення ϵ' і ϵ'' не мають того простого фізичного змісту, що для лінійного діелектрика. Вони характеризують властивості об'єкта саме і тільки в даному режимі вимірювання. Наприклад, значні втрати в сегнетоелектриках-напівпровідниках ($\tan \delta \gg 1$) і сильно виражена нелінійність вже при полях 1 В/см (при дослідженні шаруватих або плівкових сегнетоелектриків товщиною $d < 1$ мкм така напруженість досягається вже при вимірювальному сигналі на

зразку в діапазоні одиниць мілівольт), призводять до саморозігрівання зразка в змінному електричному полі. Це викликає уявне зміщення положення спостережуваних ефектів по шкалі температур. Вимірювання на тому ж зразку, але при іншій величині та частоті вимірного сигналу, можуть приводити до інших значень ϵ' і ϵ'' при тій самій температурі. Проблема залежності результату вимірювання складових комплексної діелектричної проникності ϵ^* від використовуваного методу для сегнетоелектриків детально розглянута в роботі [61].

В дуже слабких змінних полях, де майже відсутня нелінійність поляризації, сегнетоелектричний кристал поводить себе майже як лінійний діелектрик. При цьому величина втрат (як правило $\text{tg } \delta \ll 0.1$) залежить від того, наскільки відрізняється частота вимірного сигналу від постійної частоти дисперсії в сегнетоелектриках в слабких полях. Оскільки зразок є лінійним, використання методу вимірювання комплексної діелектричної проникності ϵ^* мостом змінного струму не викликає сумніву. В сегнетоелектриках-напівпровідниках сімейства $M/M_2P_2S_6$ тангенс кута діелектричних втрат досить високий ($\text{tg } \delta \gg 0.1$) навіть далеко від фазових переходів, що пов'язано частково зі значною провідністю зразків, яка різко збільшується при підвищенні температури та при освітленні. Стандартні мости змінного струму не розраховані на такі великі втрати, що обмежує можливість їхнього використання. Крім того, в більшості промислових приладів амплітуда вимірного сигналу на зразку досить велика і не регулюється, а частота може приймати лише декілька фіксованих значень (наприклад P5079, E7-12, E7-14 і ін.). Вони мають невисоку точність, а величина вимірного сигналу змінюється в залежності від ємності зразка. Тому для дослідження сегнетоелектриків в слабких полях необхідно підбирати обладнання з врахуванням перерахованих особливостей, або використовувати нестандартні вимірні системи.

Найбільш оптимальним способом для дослідження сегнетоелектриків в широкому інтервалі частот $f(10^{-3} - 10^7 \text{ Гц})$, значень діелектричної проникності

(десятки або сотні тисяч на ФП) і тангенса кута діелектричних втрат ($\tan \delta \gg 1$) є метод амперметра-вольтметра або фазочутливих вольтметрів [62, 63, 64], а також стандартні вимірні прилади, які базуються на даних методиках [65].

3.2. Методика дослідження діелектричних властивостей сегнетоелектриків-напівпровідників на низьких частотах

Для дослідження діелектричних властивостей сегнетоелектриків-напівпровідників в області низьких частот нами розроблена вимірна система, яка базується на вимірювачі імпедансу компанії GoodWill (GW Instek) LCR-819, кріостаті занурюваного типу з оригінальною системою стабілізації і вимірювання температури (яка буде описана в розділі 3.5) та керуючого комп'ютера (рис. 3.1). Зразок, який розташований в кристалотримачі кріостату підключений до LCR-метру по чотирьохпровідній схемі, яка дозволяє



Рис. 3.1. Блок схема вимірної системи для дослідження діелектричних властивостей сегнетоелектриків-напівпровідників на низьких частотах. 1 - вимірювач імпедансу GoodWill LCR-819, 2 – кріостат занурюваного типу, 3 - посудина Дьюара, 4 – керуючий комп'ютер.

враховувати опір та паразитну індуктивність з'єднувальних провідників. Вбудоване програмне забезпечення приладу LCR-819 має функцію калібрування, яка запам'ятовує поправочні коефіцієнти на різних частотах, чим і відбувається компенсація впливу частотної залежності параметрів з'єднувальних коаксіальних кабелів. Основні метрологічні характеристики приладу LCR-819 приведені у таблиці 3.1.

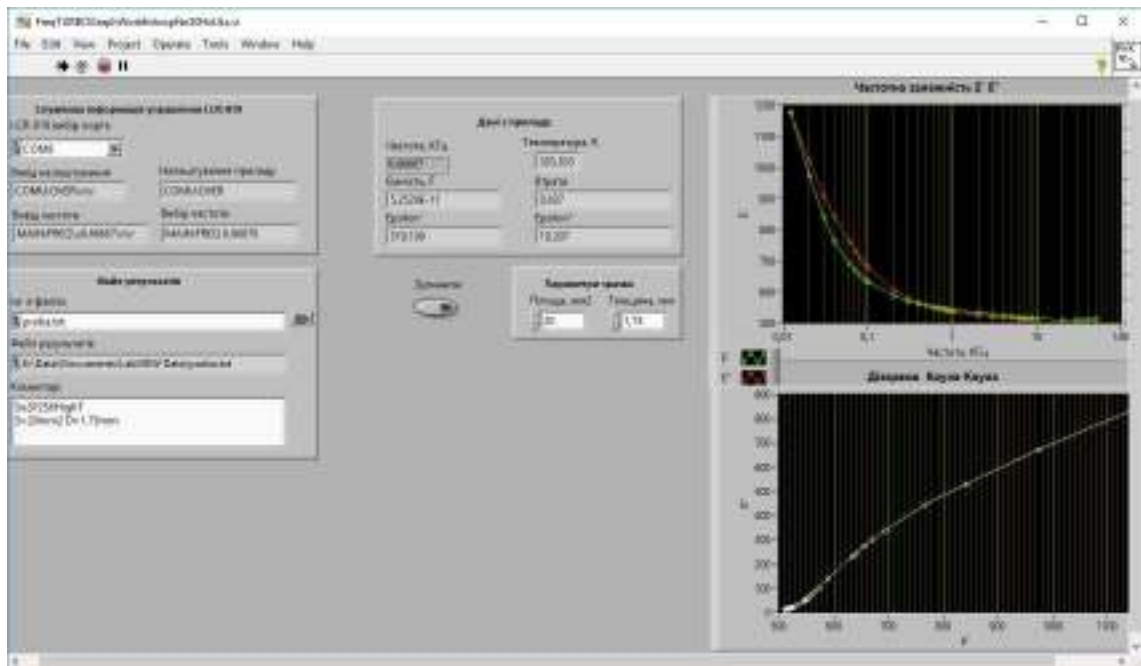
Використання кріостату занурюваного типу дозволяє проводити дуже довготривалі вимірювання (до 20 діб) без необхідності поповнення рідкого азоту.

В сучасних автоматизованих системах основна функція по керуванню експериментом, обробці та представленню отриманих даних в зручному форматі лягає на програмне забезпечення. В розробленій нами системі програмне забезпечення створено в графічному середовищі LabVIEW компанії National Instruments. Лицева панель та блок-схема програми керування експериментом приведена на рис. 3.2. Дана програма дозволяє змінювати температуру, частоту та амплітуду вимірної поля за заданим алгоритмом, та проводити обробку та представлення одержаних даних в вигляді графіків, з послідовним збереженням у файл.

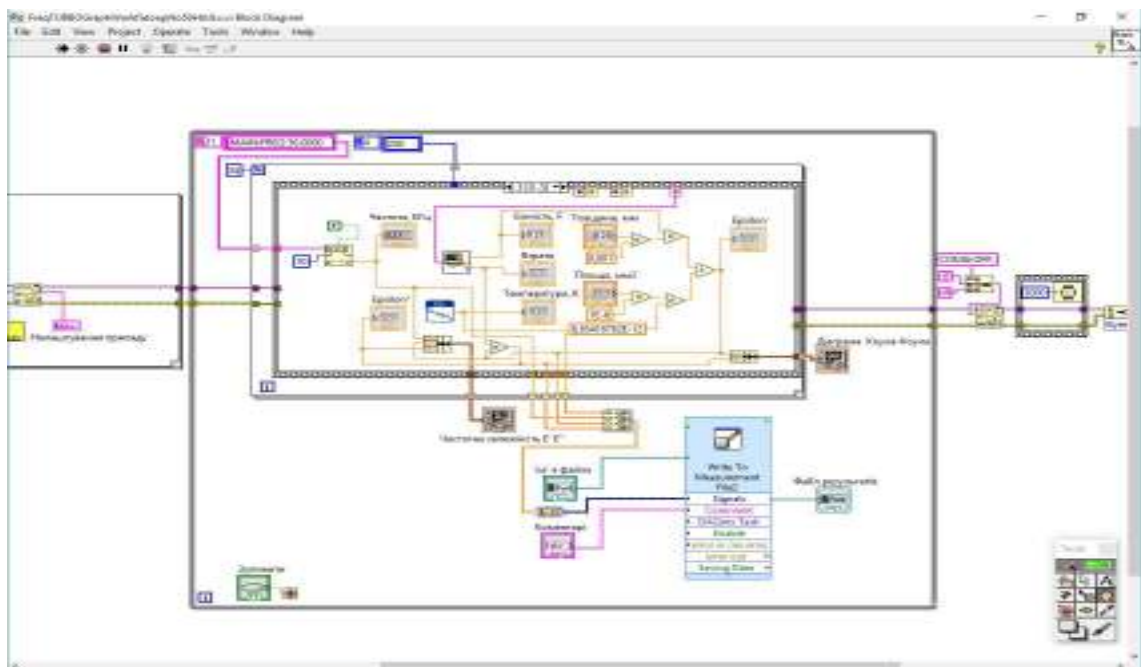
Табл. 3.1.

Основні метрологічні характеристики GoodWill LCR-819

Параметри	Робочий інтервал
Ємність (C)	0.00001 пФ ~ 99999 мкФ
Тангенс кута втрат (D)	0.0001 ~ 9999
Опір (R)	0.00001 Ом ~ 99999 кОм
Похибка вимірювання	0.05%
Частотний діапазон	12 Гц ÷ 100 кГц (503 значень)
Величина вимірної сигналу	5 мВ ~ 1.275 В (крок 5 мВ/крок)
Швидкість вимірювання	68 мс (мінімальна, всього 3)
Еквівалентна схема	Послідовна, паралельна
Інтерфейс підключення	RS-232



a.



6.

Рис. 3.2. Лицева панель (а) та блок схема (б) програми керування автоматизованої системи для дослідження діелектричних властивостей сегнетоелектриків-напівпровідників в області низьких частот.

При зміні частоти за логарифмічним законом, вимірювання діелектричного спектру в діапазоні від $12 \div 10^5$ Гц відбувається за 50 секунд,

що при малих швидкостях зміни температури (< 0.1 К/хв) дозволяє отримувати температурні або часові (при стабілізації температури) залежності діелектричних спектрів. Навпаки, при фіксації частоти вимірювань можемо отримати більшу кількість експериментальних точок (в 50 разів), що особливо важливо в околі фазових переходів або при дослідженні процесів, які швидко змінюються.

3.3. Вимірна система для дослідження діелектричних властивостей сегнетоелектриків-напівпровідників на високих частотах

На частотах до 100 МГц в колах із зосередженими параметрами реальний діелектрик із діелектричною проникністю ϵ і провідністю λ моделюється двополюсником із комплексним опором $\tilde{Z} = R + iX$ або комплексною провідністю $\tilde{\Lambda} = G + iY$ ділянки електричного кола, де певним чином забезпечується взаємодія електромагнітного поля з досліджуваною речовиною. У найпростіших випадках при нехтуванні опором контактів, ємністю діелектричного прошарку у твердих тілах та подвійним електричним шаром у рідинах, а також полями розсіювання такий двополюсник представляє собою паралельно або послідовно з'єднані конденсатор ємністю C_x і резистор R_x , а значення дійсної ϵ' та уявної ϵ'' частин комплексної діелектричної проникності $\tilde{\epsilon} = \epsilon' + i\epsilon''$ обчислюються з урахуванням геометричних факторів за виміряними значеннями комплексного опору \tilde{Z} або комплексної провідності $\tilde{\Lambda}$ двополюсника.

Розглянемо вимірювання ємності і провідності двополюсника генераторно-резонансним методом з використанням комутаційної модуляції, у якому в коливний контур вимірювального генератора (ВГ) (рис. 3.3) за допомогою автоматичного перемикача (АП) почергово приєднується вимірювальний конденсатор з досліджуваним діелектриком, представлений паралельною схемою заміщення з параметрами C_x , G_x , та зразкова комплексна провідність $\tilde{\Lambda}_0 = G_0 + iY_0 = G_0 + i\omega C_0$.

Амплітуда та частота коливань у випадку підключення до контуру генератора вимірюваного конденсатора описується виразами

$$U_x = 2 \cdot \sqrt{\frac{A_1 - (G + G_x)}{3A_2}}, \quad (3.1)$$

$$\omega_x = \frac{1}{\sqrt{L(C + C_x)}} \cdot \sqrt{1 + \frac{(G + G_x)\rho^2}{R}}, \quad (3.2)$$

де ρ – хвильовий опір контура, R , A_1 , A_2 – параметри нелінійного елемента генератора.

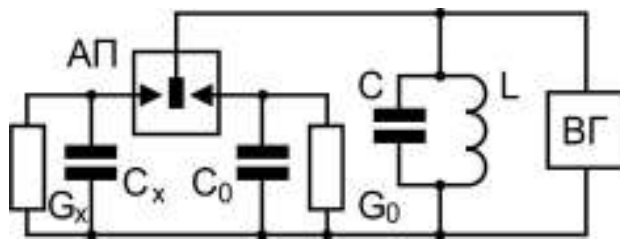


Рис. 3.3. Схема періодичного порівняння ємностей і активних провідностей генераторно-резонансним методом. АП – автоматичний перемикач, ВГ – вимірювальний генератор.

У випадку приєднання до коливного контуру зразкової комплексної провідності відповідна амплітуда і частота коливань матимуть вигляд

$$U_0 = 2 \cdot \sqrt{\frac{A_1 - (G + G_0)}{3A_2}}, \quad (3.3)$$

$$\omega_0 = \frac{1}{\sqrt{L(C + C_0)}} \cdot \sqrt{1 + \frac{(G + G_0)\rho^2}{R}}. \quad (3.4)$$

Якщо C_x , G_x і C_0 , G_0 будуть приєднуватися до контуру періодично з частотою $\Omega \ll \omega$, то на виході вимірювального генератора буде високочастотна пакетна напруга, яка модульована з частотою комутації як за частотою, так і амплітудою. Закон зміни з часом вихідної частоти і амплітуди вимірювального генератора без врахування перехідних процесів представлений на рис. 3.4.

Якщо знехтувати комутаційними розривами і процесами встановлення стаціонарного значення амплітуди генератора в моменти комутації, то коливання на виході ВГ можна представити у вигляді двох коливань:

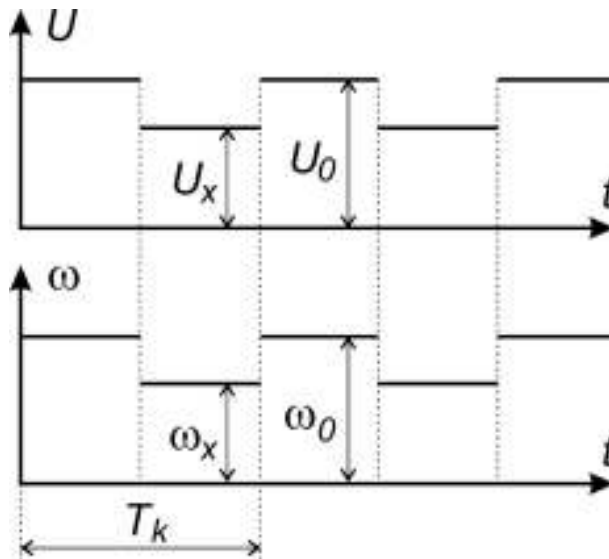


Рис. 3.4. Амплітуда U і частота ω вихідної напруги вимірювального генератора. T – період комутації.

$$U(t) = U_1(t) + U_2(t), \quad (3.5)$$

де $U_1(t)$ є неперервними коливаннями з частотою ω_x , амплітудою U_x та початковою фазою φ_x , які модульовані по амплітуді з глибиною 100% прямокутними імпульсами з частотою модуляції Ω . Аналогічно $U_2(t)$ є неперервними коливаннями з частотою ω_0 , амплітудою U_0 та початковою фазою φ_0 , які модульовані по амплітуді з глибиною 100% такими ж прямокутними імпульсами але зсунутими на півперіод комутації $T_k/2 = \pi/\Omega$. Тобто коливання $U_1(t)$ та $U_2(t)$ можна записати у вигляді

$$U_1(t) = U_x \cdot F_1(t) \cdot \sin(\omega_x t + \varphi_x), \quad (3.6)$$

$$U_2(t) = U_0 \cdot F_2(t) \cdot \sin(\omega_0 t + \varphi_0). \quad (3.7)$$

У формулах (3.6), (3.7) $F_1(t)$ та $F_2(t)$ – одиничні функції комутації, які представляються рядами Фур'є [66]

$$F_1(t) = \frac{1}{2} + \frac{2}{\pi} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\sin(2n-1)\Omega t}{2n-1} = \frac{1}{2} [1 + \text{signsin}\Omega t]; \quad (3.8)$$

$$F_2(t) = \frac{1}{2} - \frac{2}{\pi} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\sin(2n-1)\Omega t}{2n-1} = \frac{1}{2} [1 - \text{signsin}\Omega t]; \quad (3.9)$$

де $\text{signsin}\Omega t = \frac{4}{\pi} \cdot \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\sin(2n-1)\Omega t}{2n-1}$ – сигнум функція (огинаюча знаку періодичного процесу).

Отже вихідна напруга вимірювального генератора матиме вигляд

$$U(t) = U_x \sin(\omega_x t + \phi_x) \cdot \left[\frac{1}{2} + \frac{2}{\pi} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\sin(2n-1)\Omega t}{2n-1} \right] + \\ + U_0 \sin(\omega_0 t + \phi_0) \cdot \left[\frac{1}{2} - \frac{2}{\pi} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\sin(2n-1)\Omega t}{2n-1} \right], \quad (3.10)$$

або

$$U(t) = \frac{1}{2} U_x \sin(\omega_x t + \phi_x) \cdot [1 + \text{signsin}(\Omega t)] + \frac{1}{2} U_0 \sin(\omega_0 t + \phi_0) \cdot [1 + \text{signsin}(\Omega t)] = \\ = U_{\omega} (1 + m \text{signsin} \Omega t) \cdot \sin \left[\left(\omega_0 + \frac{\Delta \omega}{2} \text{signsin} \Omega t \right) t + \varphi \right], \quad (3.11)$$

де $U_{\omega} = \frac{U_x + U_0}{2}$, $\omega = \frac{\omega_x + \omega_0}{2}$ – амплітуда і частота несучої, $m = \frac{U_x - U_0}{U_x + U_0} = \frac{\Delta U}{U_x + U_0}$ –

коефіцієнт амплітудної модуляції, $\Delta \omega = \omega_x - \omega_0$ – індекс частотної модуляції.

Для визначення спектру пакетної напруги вираз (3.10) після тригонометричних перетворень можна переписати у вигляді

$$U(t) = \frac{1}{2} [U_x \sin(\omega_x t + \phi_x) + U_0 \sin(\omega_0 t + \phi_0)] + \\ + \frac{1}{\pi} \left\{ U_x \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\cos[\omega_x t - (2n-1)\Omega t + \phi_x]}{2n-1} - U_0 \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\cos[\omega_0 t - (2n-1)\Omega t + \phi_0]}{2n-1} \right\} - \\ - \frac{1}{\pi} \left\{ U_x \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\cos[\omega_x t + (2n-1)\Omega t + \phi_x]}{2n-1} - U_0 \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\cos[\omega_0 t + (2n-1)\Omega t + \phi_0]}{2n-1} \right\} \quad (3.12)$$

Із формул (3.11) та (3.12) слідує, що пакетна напруга, яка формується на виході вимірювального генератора, може бути аналітично представлена у виді суми гармонічних коливань частотами ω_x та ω_0 і бокових частот $[\omega_x \pm (2n-1)\Omega t]$ та $[\omega_0 \pm (2n-1)\Omega t]$, або у виді неперервного гармонічного коливання, яке модульоване по амплітуді і частоті прямокутними імпульсам частоти комутації.

Оскільки досліджуваний діелектрик приєднаний до контуру генератора тільки в один півперіод циклу комутації, то формулу (3.12) за умови $U_0=0$ можна використати для визначення напруги і частоти електричного поля, прикладеного до діелектрика. Легко бачити, що це коливання які мають лінійчатий спектр з середньою частотою ω_x і боковими частотами

$\omega = [\omega_x \pm (2n - 1)\Omega t]$, амплітуда яких зменшується за гіперболічним законом. Так, наприклад, при частоті вимірювань 100 кГц і частоті комутації 50 Гц амплітуди коливань частотою 95 кГц та 105 кГц буде складати всього 0.16 % від U_x . Тому режим вимірювання C_x та G_x з періодичним підключенням до контуру вимірювального генератора можна розглядати як дія моночастотного електричного поля на діелектрик.

За умови близькості значень C_0 , G_0 та C_x , G_x , виходячи з виразів (3.1) – (3.4) можна показати, що різниця амплітуд і частот пакетної напруги на виході ВГ

$$\Delta U = B_1 \frac{U_\omega}{2} (G_0 - G_x); \quad (3.13)$$

$$\Delta \omega = B_2 \omega \left[\frac{C_0 - C_x}{2C} - \frac{G_0 - G_x}{(\omega C)^2 R} \right], \quad (3.14)$$

де B_1 та B_2 – деякі коефіцієнти, які не залежать від C_x та G_x .

З останніх виразів слідує, що різниця частот і амплітуд вихідної напруги генератора є мірою відхилення C_x та G_x від значень C_0 та G_0 .

У випадку безпосередньої оцінки C_x та G_x з виразів (3.13), (3.14), загальна похибка вимірювань окрім похибок зразкових мір C_0 та G_0 , буде містити вклад від нестабільності каналів вимірювання ΔU та $\Delta \omega$. У додаток у діелектриках із значними втратами, нехтування поправкою до частоти у формулі (3.14) є недопустимим.

Формули (3.13), (3.14) можуть служити для визначення значень C_x та G_x та розрахунку параметрів досліджуваного діелектрика. Однак, при високих вимогах до точності вимірювань спосіб урівноваження є більш доцільним, оскільки результуюча похибка у такому випадку буде визначатись похибкою зразкових мір та похибкою урівноваження (чутливістю нуля індикатора).

У зв'язку з цим у розробленому лабораторному макеті системи для автоматичного вимірювання C_x та G_x , структурна схема якого наведена на рис. 3.5, застосований метод зворотного заміщення [67].

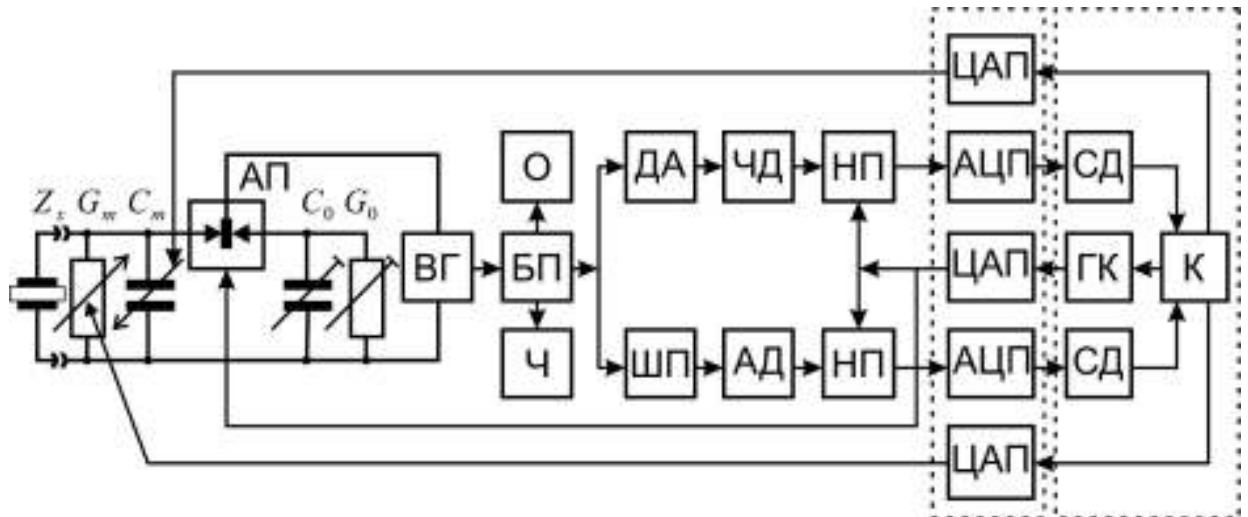


Рис. 3.5. Блок-схема експериментального макету системи автоматичного вимірювання ємності і провідності у діапазоні радіочастот генераторно-резонансним методом з використанням принципів зворотного заміщення та періодичного порівняння. АП – автоматичний перемикач, ВГ – вимірювальний генератор, БП – буферний підсилювач з високим входнім опором, О – осцилограф, Ч – частотомір, ДА – амплітудний дискримінатор, ШП – широкопasmовий підсилювач, ЧД та АД – частотний та амплітудний детектори, НП – низькочастотні фазочутливі підсилювачі, АЦП та ЦАП – аналого-цифрові та цифро-аналогові перетворювачі, СД – синхронні детектори, ГК – генератор комутаційних сигналів, К – комп’ютер.

У наведеній на рис. 3.5 схемі до вимірювального генератора ВГ періодично з частотою Ω , заданою генератором комутаційних сигналів ГК, автоматичним перемикачем АП приєднується вимірне C_m, G_m та опорне C_0, G_0 плечі, причому на початку вимірювань $C_m = C_0$ та $G_m = G_0$, тому амплітудна і частотна модуляції коливань генератора відсутня. Приєднання до вимірного плеча невідомої ємності C_x та провідності G_x приводить до появи на виході ВГ амплітудно- і частотно-модульованої напруги (3.11), яка через буферний високочастотний підсилювач БП поступає на два канали урівноваження – по

ємності і активній провідності. У каналі урівноваження ємності напруга (3.11) амплітудним дискримінатором ДА перетворюється в частотно-модульовані коливання постійної амплітуди і далі поступає на частотний детектор ЧД. Якщо S^ω та ω_n відповідно крутизна і середня частота частотного детектора, а значення ω_0 і ω_x не виходять за межі лінійності характеристики ЧД, то вихідна низькочастотна напруга детектора

$$U_f = S^\omega \Delta \omega \sin \Omega t, \quad (3.15)$$

яка пропорційнальна C_x .

У другому каналі напруга (3.11) підсилюється широкопasmовим підсилювачем ШП і демодулюється амплітудним детектором АД. Вихідна напруга амплітудного детектора

$$U_a = K S^u \Delta U \sin \Omega t, \quad (3.16)$$

де S^u – коефіцієнт передачі амплітудного детектора, K – коефіцієнт підсилення ШП. Напруга U_a пропорційнальна відповідно G_x .

Враховуючи вирази (3.13), (3.14), видно, що низькочастотні напруги (3.15), і (3.16) пропорційні різниці $(C_m + C_x) - C_0$ та $(G_m + G_x) - G_0$ і можуть бути використані для управління пристроями автоматичного урівноваження. Для цього напруги (3.15), (3.16) підсилюються низькочастотними фазочутливими підсилювачами НП та після аналого-цифрового перетворення (АЦП) поступають у комп'ютер К, де зазнають програмного синхронного детектування (СД). Цифрові сигнали синхронних детекторів запам'ятовуються і після математичної обробки та цифрово-аналогового перетворення (ЦАП) в напруги U^C та U^G і використовуються для управління значеннями вимірювальної ємності C_m та провідності G_m до тих пір, поки напруги U_f та U_a не стануть рівними нулю, що відповідає рівності ємностей і активних провідностей у вимірювальному і опорному плечах генератора, тобто

$$(C'_m + C_x) = C_0, \quad (3.17)$$

$$(G'_m + G_x) = G_0. \quad (3.18)$$

Враховуючи, що на початку вимірювань $C_m = C_0$ та $G_m = G_0$,

$$C_x = C_m - C'_m, \quad (3.19)$$

$$G_x = G_m - G'_m. \quad (3.20)$$

Таким чином значення ємності і активної провідності конденсатора з досліджуваним діелектриком дорівнюють зміні ємності і активної провідності вимірювальних конденсатора C_m і провідності G_m , які задаються цифровими сигналами на входах ЦАП та напругами U^C і U^G .

Описана схема роздільного автоматичного вимірювання ємності C_x та активної провідності G_x в паралельній схемі заміщення діелектрика побудована по замкнутій структурній схемі слідкуючого урівноваження з астатичною характеристикою [68], тому зміна коефіцієнтів перетворення ланок прямого кола компенсації зміни C_x та G_x не вносить похибок у результат вимірювань. Детальний аналіз похибок наведеної схеми виходить за межі даної роботи, тут тільки відмітимо, основні похибки у вимірюванні C_x та G_x пов'язані із точністю градуювання C_m та G_m , а також неідентичністю елементів вхідних кіл автоматичного перемикача АП.

Потребує окремого розгляду також питання апаратної реалізації вимірювальних ємності C_m та провідності G_m . У найпростішому випадку в якості вимірювальної ємності можуть бути використані варикапи з високою добротністю і температурною стабільністю [69], при використанні яких для захисту радіочастотних сигналів від зовнішніх кіл керуючу напругу необхідно подавати через ізолюючі резистори або високочастотні дроселі. Більш перспективними є напівпровідникові прилади на основі модуляції площі електродів [70] та керовані реактивні опори [71]. В якості активних провідностей зручно використовувати польові транзистори [72] а також оптронні пари [73], оскільки їм притаманні суттєві переваги, які полягають у великому діапазоні зміни провідності та відсутності гальванічного зв'язку між керуючим колом і вихідною провідністю.

Заслужовують в майбутньому уваги також конденсатори та резистори змінної ємності та провідності з цифровим управлінням [74] та на основі мікро-електромеханічних систем – МЕМС [75].

Застосування в генераторно-резонансному методі принципу періодичного порівняння і зворотного заміщення дозволило виключити вплив нестабільності параметрів елементів схеми і тим самим підвищити точність, а також автоматизувати процес вимірювань. Розроблена автоматизована система дозволяє вимірювати в діапазоні частот 50кГц – 50 МГц ємності від 0.05 пФ і більше з точністю не гірше 2% [76]. Чутливість схеми до зміни активної провідності і, відповідно, втрат в досліджуваному діелектрику залежить від частоти і амплітуди напруги генератора та типу і величини вимірювальної провідності. В практично проведених дослідженнях відносна похибка вимірювання G_x не перевищувала 5% [77].

3.4. Система стабілізації температури

При проведенні досліджень в околі фазових переходів особливий інтерес представляє вузький температурний діапазон ($\sim 0.1-0.5\text{K}$), у якому спостерігаються релаксаційні явища та критична поведінка параметрів, обумовлені 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 близько $0.01 \div 0.001\text{K}$ без «перерегулювання». Остання вимога означає 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 в випадку напівпровідникових матеріалів [78]. Більшість терморегуляторів, які використовуються в експериментальній практиці [79], не задовольняють перерахованим вимогам, тому для дослідження критичних явищ в сегнетоелектриках-напівпровідниках необхідно розробляти нестандартне обладнання.

3.4.1. Оцінка параметрів системи регулювання температури

Основні вимоги, які повинні забезпечувати підсистеми вимірювання та регулювання температури при дослідженні фазових переходів і критичних явищ є такими:

- робочий діапазон 80 – 480 K
- точність, r $\pm 0.001K$

Виходячи з приведених умов, можемо визначити основні параметри аналого-цифрового перетворювача (АЦП) вимірної системи. Динамічний діапазон $D = (T_{\max} - T_{\min})/r = 4 \cdot 10^5$, що відповідає АЦП з кількістю розрядів більше як 2^{19} . У зв'язку з тим, що промисловістю випускаються лише 18, 20, 24 і 32-х розрядні інструментальні АЦП, то з врахуванням шумів попереднього підсилювача і самого АЦП, пред'явленим вимогам краще всього відповідатиме 24-х розрядний аналого-цифровий перетворювач.

Падіння напруги на первинному перетворювачі (платиновому терморезисторі РТ100) (рис. 3.6), під'єднаному до вимірного кола, по якому протікає струм $\sim 250 \mu A$ складає в середньому $U_{1K} = 100 \mu V$ на один Кельвін (без врахування нелінійності). Струм у колі терморезистора обмежений явищем саморозігрівання (у нашому випадку $\sim 10^{-4} K$).

Максимальний вихідний сигнал з РТ100 $U_{480K} = I \cdot R_{480K} \approx 44 mV$. Ця величина набагато менша за верхню межу вхідної напруги АЦП ($U_{\max} = 5V$). Тому, для компенсації шумів та збільшення точності вимірювання, можемо U_{480K} підсилити у $K = U_{\max}/U_{480K} \approx 114$ разів. Таким чином, вхідний сигнал АЦП після масштабування складатиме $K \cdot U_{1K} = 11.4 mV/K$. При застосуванні 24-х розрядного аналого-цифрового перетворювача, отримуємо одиницю молодшого розряду, в перерахунку на температуру $2.8 \cdot 10^{-5} K$, що набагато менше за r . Однак, враховуючи шуми вхідного підсилювача, його температурний дрейф, а також шуми самого АЦП, проектована система із запасом повинна задовольняти пред'явленим вимогам.

Для регулювання температури з точністю 0.001K необхідно мати можливість змінювати температуру з такою ж точністю (або краще). Величина струму, яка змінить температуру кристалотримача на ΔT може бути оцінена за формулою:

$$I = \sqrt{\frac{c \cdot m \cdot \Delta T}{R \cdot t}}$$

де c – питома теплоємність (Дж/кг·К), m – маса (кг), ΔT – величина зміни температури (К), R – опір нагрівника (Ом), t – час (с).

Якщо швидкодія цифроаналогового перетворювача – ЦАП, який задає струм через нагрівник, складає ≈ 0.1 с, кристалотримач масою 0.04 кг виготовлений з міді ($c=0.385$ кДж/кг·К), а опір нагрівника 30 Ом, то для зміни температури на 0.001K через нагрівник має протікати струм величиною 72 мА.

Для виключення можливості перегріву системи вище 480 K максимальна величина вихідного струму підсилювача, який задає потужність нагрівника обмежена величиною 1 А. Якщо розрядність керуючого ЦАП =16, то одиниці його молодшого розряду відповідає струм $1\text{А}/2^{16} = 15\mu\text{А}$. Це означає, що 16 розрядів ЦАП вистачає і з значним запасом. Така ситуація може бути пояснена тим, що кількість тепла на нагрівнику є функцією часу, і відповідно, система регулювання температури частково працює за принципом широтно-імпульсної модуляції. Надлишковість розрядів ЦАП необхідна не для стабілізації, а для лінійної зміни температури з дуже малим кроком [80].

3.4.2. Опис експериментальної схеми

Спрощена схема терморегулятора представлена на рисунку 3.6. Вхідний сигнал з первинного перетворювача поступає на підсилювач масштабування П1, звідки потрапляє на вхід аналого-цифрового перетворювача. Отриманий цифровий код відповідає підсиленому падінню напруги на РТ100. Для його конвертації в температуру, застосовується табличний метод. У пам'яті комп'ютера, зберігається таблиця градуювання відповідності $R \rightarrow T$ з кроком в 1 К. Значення температури, що попадають в інтервал між двома точками

таблиці, визначаються інтерполяцією із застосуванням сплайна, що проходить по десяти сусідніх точках таблиці градуювання (п'ять точок вище і п'ять точок нижче інтервалу). Отримана величина T порівнюється із необхідною температурою стабілізації, і із застосуванням стандартного пропорційного інтегрально-диференціального (ПІД) алгоритму, визначається необхідна потужність нагрівача. Код, відповідний заданій потужності, через шину USB подається на цифро-аналоговий перетворювач. Напряга з ЦАП поступає на вхід підсилювача потужності (у нашому випадку підсилювач струму), і далі на нагрівник.

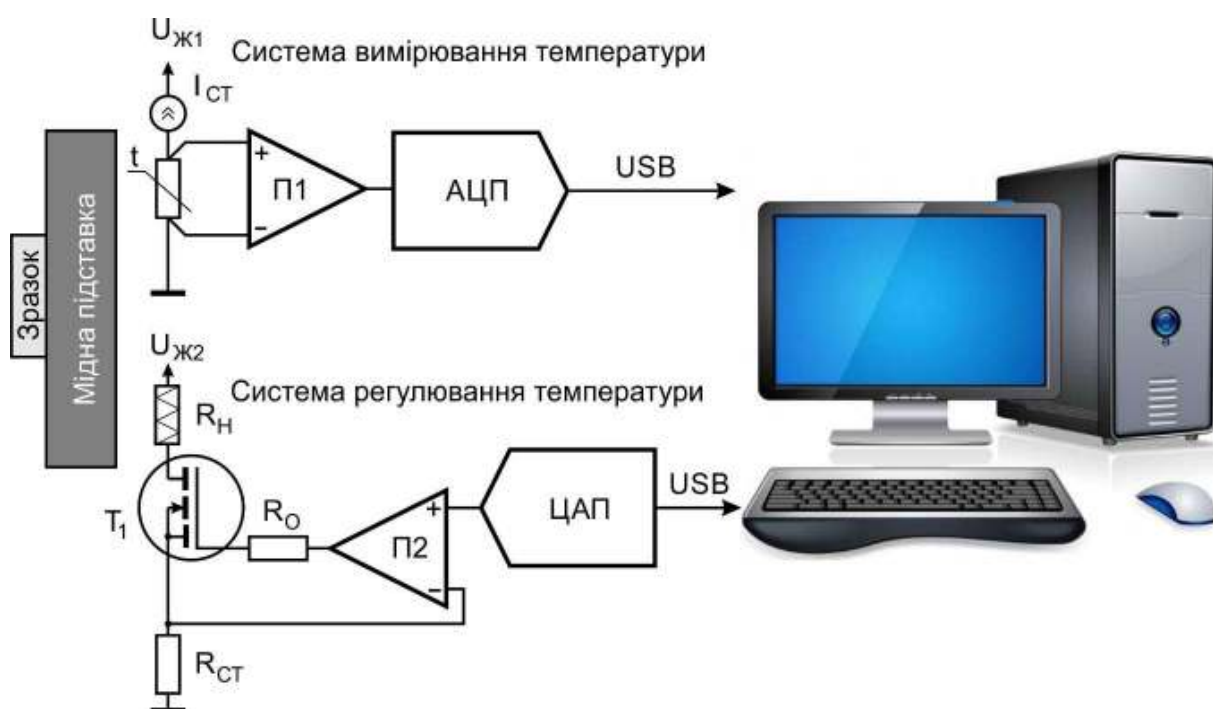


Рис. 3.6. Спрощена схема терморегулятора: П1 – підсилювач масштабування сигналу з терморезистора; АЦП – перетворювач спаду напруги в цифровий код; ЦАП – цифро-аналоговий перетворювач регулювання потужності; П2, R_0 , $R_{СТ}$ та T_1 – підсилювач струму.

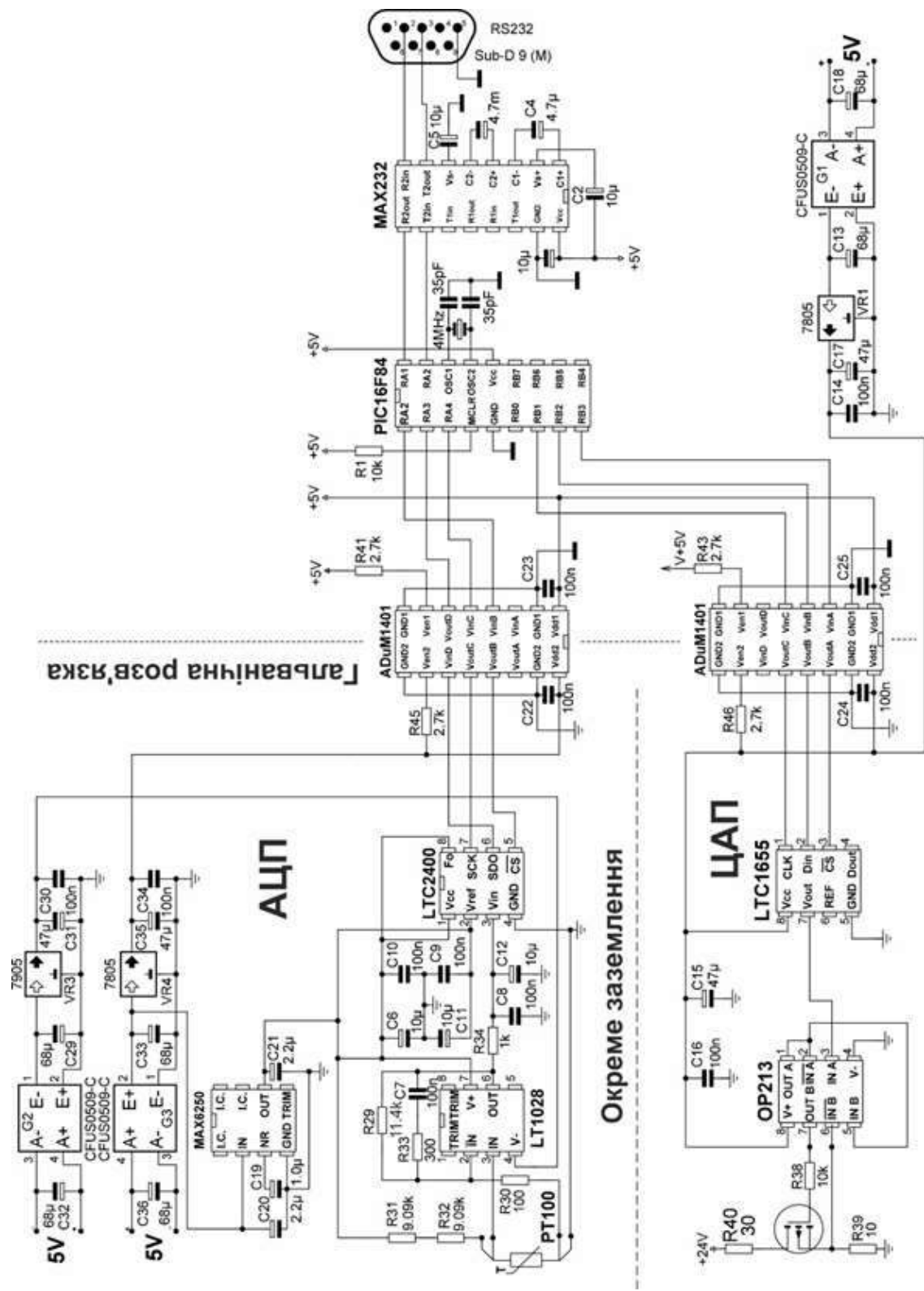


Рис. 3.7. Принципова схема пристрою вимірювання і стабілізації температури

3.4.3. Пристрій вимірювання і стабілізації температури.

Принципова схема приладу приведена на рис. 3.7. Як було вказано вище, в якості датчика температури використовується платиновий терморезистор PT100/1509A фірми TDI Ltd. (Англія) [81]. Його діаметр 0.9 мм, довжина 10 мм, постійна часу 0.01 с, корпус виготовлений з берилієвої кераміки. Струм в колі терморезистора задається за допомогою двох, послідовно з'єднаних прецизійних резисторів R_{31} і R_{32} , опором 9.09 кОм. Для живлення даної частини схеми застосовується прецизійне джерело опорної напруги MAX6250, що забезпечує нестабільність системи перетворення $R \rightarrow U$ менше за одиницю молодшого розряду аналого-цифрового перетворювача (АЦП).

Сенсор PT100 (як видно на рис. 3.7.) підключений по чотирьохдротовій схемі, що зменшує вплив опору з'єднуючих проводів на точність вимірювання. Напруга, пропорційна температурі, подається на підсилювач постійного струму, побудований на надмалошумному прецизійному операційному підсилювачі LT1028.

Коефіцієнт підсилення даного каскаду =114. У колі зворотного зв'язку операційного підсилювача (ОП) включений частотнозалежний ланцюжок R_{33} C_7 , який обмежує смугу пропускання та дозволяє зменшити величину шумів на виході. Підсилений сигнал з виходу LT1028 через резистор R_{34} подається на вхід АЦП LT2400 фірми Linear Technology. Резистор R_{34} спільно з конденсаторами C_8 і C_{12} утворюють фільтр низьких частот, і додатково зменшують вплив шумів вхідного каскаду. Як джерело опорної напруги АЦП використовується напруга живлення вхідного перетворювача (який задає струм в колі PT100), що дозволяє зменшити його вплив на точність вимірювань.

Цифровий код, відповідний вимірюваній температурі, через кола з гальванічною розв'язкою поступає на однокристальний мікроконтролер PIC16F84, який контролює роботу АЦП, та передає по стандартному інтерфейсу RS232 (або через перетворювач FTDI232 по USB) отримані

результати на IBM PC сумісний комп'ютер для подальшої обробки. Гальванічна розв'язка побудована із застосуванням мікросхеми чотирьохканального інтегрального цифрового ізолятора ADuM1401 фірми Analog Devices, який дозволяє суттєво зменшити шуми і завади, які генеруються «цифровою частиною» вимірювальної системи (мікроконтролером, перетворювачем рівня MAX232, інтерфейсом USB та самим IBM PC). У порівнянні з оптронами, які широко використовуються в аналогічних колах, цифрові ізолятори потребують набагато менше струму, більш швидкодіючі та створюють менше завад.

Канал регулювання температури побудований на основі 16 розрядного цифро-аналогового перетворювача (ЦАП) LT1655 фірми Linear Technology. Основна перевага даного інструментального ЦАП полягає в тому, що в ньому міститься прецизійне джерело опорної напруги (що суттєво спрощує схему) і працює він по послідовному цифровому інтерфейсу (що дозволяє зменшити складність гальванічної розв'язки).

Код, відповідний необхідній потужності нагрівача, поступає від керуючого комп'ютера по інтерфейсу RS232 (або USB) в мікроконтролер PIC16F84, який через кола гальванічної розв'язки передає його по інтерфейсу SPI на ЦАП LTC1655. Напруга, що відповідає даному коду (в межах $0 \div 5\text{В}$) подається на здвоєний операційний підсилювач (ОП) OP213 фірми Analog Devices.

Один з ОП даної схеми працює в режимі повторювача напруги, та зменшує вплив наступних кіл на точність ЦАП. Другий ОП мікросхеми OP213 використовується в схемі джерела струму, яке задає струм I_n в колі нагрівача. В якості силового елемента застосовується потужний польовий транзистор з ізольованим затвором, що суттєво зменшує навантаження на ОП. Напруга, яка відповідає струму в колі нагрівача, знімається з потужного резистора R_{39} з малим опором, включеного послідовно із нагрівачем і транзистором, та подається в коло зворотного зв'язку джерела струму.

Використання джерела струму в якості силового вузла в схемі регулювання потужності нагрівача в порівнянні з підсилювачем напруги дозволяє:

- суттєво спростити схему;
- збільшити надійність системи;
- відмовитися від захисту по короткому замиканню і перегріву силових елементів.

3.4.4. Алгоритм регулювання температури

Для стабілізації температури використаний ПІД регулятор, реалізований в середовищі LabView.

ПІД-регулятор [82] це пристрій в керуючому контурі системи автоматичного регулювання зі зворотним зв'язком, який формує керуючий сигнал, що є сумою трьох доданків. Перший - пропорційний різниці вхідного сигналу і сигналу зворотного зв'язку (сигнал неузгодження), другий – інтеграл по часу від сигналу неузгодження, а третій – похідна по часу від сигналу неузгодження. ПІД-регулятор реалізує закон регулювання:

$$Y(t) = K_{\Pi}x(t) + \frac{1}{\tau_I} \int_0^t x(t)dt + \tau_D \frac{dx(t)}{dt}$$

де Y - вихідний сигнал (наприклад потужність нагрівача), x - вхідний параметр неузгодження $x = (T_{\text{Поточне}} - T_{\text{Стаб}})$, K_{Π} - коефіцієнт передачі об'єкту, τ_I - постійна інтегрування а τ_D - постійна диференціювання. Інколи використовують так звану паралельну форму представлення ПІД закону:

$$Y(t) = K_{\Pi}x(t) + K_I \int_0^t x(t)dt + K_D \frac{dx(t)}{dt}; \quad K_I = \frac{K_{\Pi}}{\tau_I}; \quad K_D = K_{\Pi} \cdot \tau_D$$

В окремих випадках пропорційна, інтегральна чи диференціальна компоненти можуть бути відсутні, і тоді ці спрощенні регулятори називаються І-, П-, ПІ- чи ПІІ-регуляторами.

Компоненти цього рівняння мають максимальний вплив кожен в своїй області часу чи частот. Інтегральна компонента найбільш низькочастотна, відповідає за довгочасові процеси в контурі регулювання. В області середніх часів найбільший вплив проявляє пропорційна компонента. Диференціальна складова – найбільш високочастотна, відповідає за швидкі перехідні процеси в системі автоматичного регулювання.

При цьому слід врахувати що:

1. І-регулятор може застосовуватися тільки для автоматизації об'єктів із значним самовирівнюванням; П-, ПІ- і ПІД-регулятори можуть застосовуватися для автоматизації об'єктів як з самовирівнюванням, так і без самовирівнювання.
2. І-, ПІ-, і ПІД-регулятори забезпечують регулювання без статичної помилки (статична помилка не перевищує зони нечутливості регулятора). При регулюванні за допомогою П-регулятора можлива статична помилка.
3. Динамічна похибка (максимальне відхилення регульованої величини) має найбільше значення у разі використання І- регулятора і значно зменшується у разі П- і ПІ—регулятори. Ще менше динамічна похибка у ПІД-регулятора.
4. Мінімальний час регулювання забезпечується використанням П- і ПІД-регуляторів. Використання ПІ - регулятора приводить до значного (до 2 разів) зростання часу регулювання. Ще більший (часто неприпустимий) час регулювання дає І-регулятор.
5. Для найбільш розповсюджених систем, рекомендованим є ПІ-регулятори. ПІД—регулятор рекомендується застосовувати в тих випадках, коли ПІ—регулятор не в змозі задовільняти вимоги до якості регулювання.

Експериментально нами було встановлено, що для запобігання «пере регулювання» найбільш оптимальним є пропорційно-інтегральний (ПІ) регулятор [83].

3.4.5. Будова кріостата

В зв'язку з тим, що більшість запланованих експериментальних досліджень мали проводитись в інтервалі температур 80-480 К зі швидкостями охолодження або нагрівання менше за 0.1 К/хв (а на деяких ділянках і 0.001 К/хв.) було вирішено розробити і використовувати кріостат занурюваного типу. У таких системах кристалотримач занурюється безпосередньо у рідкий азот що знаходиться у посудині Дьюара. Це дає можливість проводити дуже довготривалі вимірювання (рідкого азоту в посудині Дьюарі СК-25 об'ємом 26 літрів вистачає приблизно на місяць безперервних досліджень). Кріостат занурюваного типу рис. 3.8. складається з мідного кристалотримача 2, двох

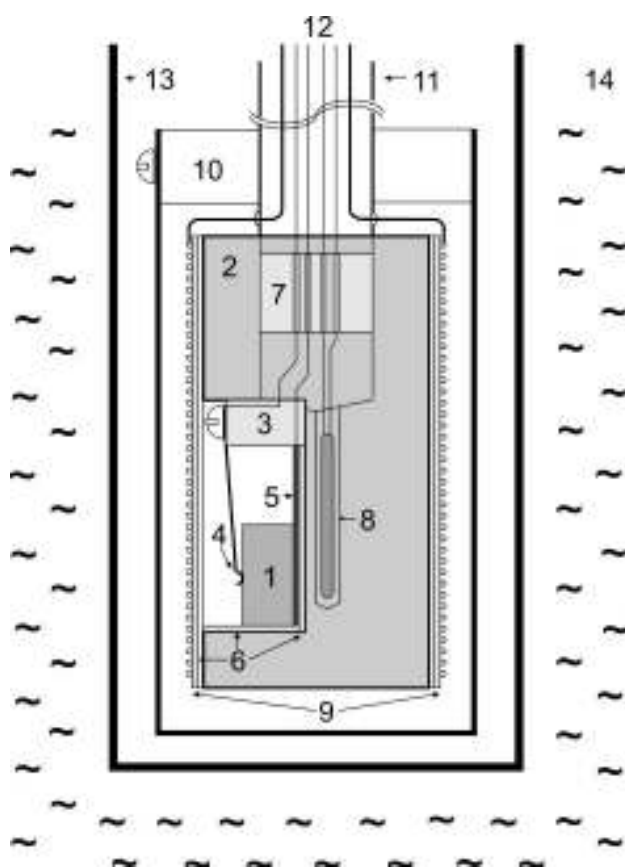


Рис. 3.8. Будова кріостата: 1 – зразок (максимум $10 \times 10 \times 5 \text{ мм}^3$), 2 – мідний кристалотримач, 3 – фторопластовий ізолятор, 4 – прижимний контакт з позолотою, 5 – основний позолочений плоский контакт, 6 – ізолятори зі слюди, 7 – фторопластовий водяний затвор, 8 – терморезистор Pt100, 9 – активний мідний термоекран (з вольфрамовим нагрівачем, ізольованим слюдою), 10 – пасивний алюмінієвий термоекран, 11 – трубка-тримач кріостату із нейзильбера МНЦ 15-20 (з малою теплопровідністю), 12 – екрановані коаксіальні з'єднувальні провідники у фторопластовій ізоляції, 13 – зовнішній пасивний термоекран, виготовлений з нержавіючої сталі, 14 – рідкий азот.

пасивних 10,13 та одного активного 9 термоскрана. Зовнішній екран 13 захищає систему від безпосереднього контакту з рідким азотом. Досліджуваний зразок 1 знаходиться в пазу кристалотримача 2, між позолоченими електродами 4,5. Контактна площадка 5 ізолювана від кристалотримача 2 прокладкою зі слюди 6. Безпосередньо під зразком, у спеціальному отворі в кристалотримачі 2 розташований платиновий терморезистор 8. Це означає, що в цій системі відбувається стабілізація температури кристалотримача, а не зразка. Однак за рахунок того, що зразок відносно маленький і знаходиться «всередині» мідного тримача, прижати до нього двома сторонами, а швидкість зміни температури менше за 0.1 K/хв. , в системі практично відсутні градієнти температур [84].

3.4.6. Результати експериментального випробовування

Описана система вимірювання, зміни та стабілізації температури використовувалась у всіх наших експериментах по дослідженню електрофізичних параметрів кристалів. Як видно на рис. 3.9. контролер забезпечує практично ідеальну лінійність зміни температури, навіть при над малих швидкостях ($\sim 0.002 \text{ K/хв.}$).

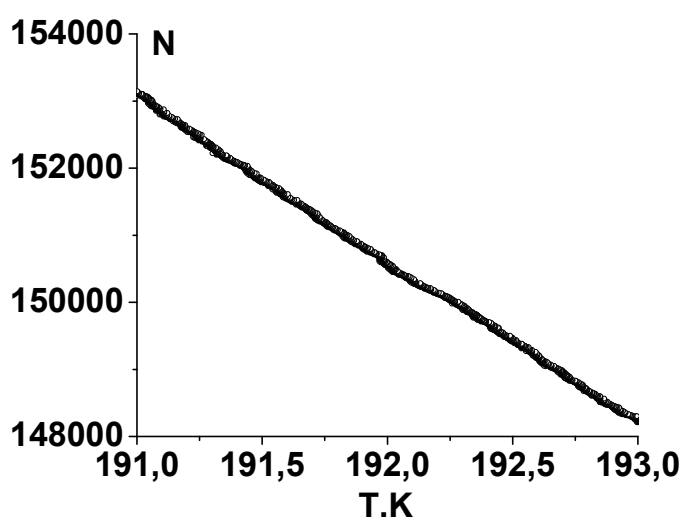


Рис. 3.9. Ділянка лінійної зміни температури як функція номеру вимірювання (часу).

Застосування цифрової комп'ютерної системи дає такі переваги:

- заміна сенсора температури вимагає лише зміни таблиці градування;
- за рахунок статистичної обробки результатів, є можливість істотного підвищення точності (компенсацією шумів та «викидів»);
- алгоритм стабілізації температури може бути змінений відповідно до поставлених завдань;
- параметри ПД регулювання можуть бути визначені автоматично (алгоритми Auto Tuning PID або Adaptive PID);
- за складних експериментальних умов (охолодження рідким азотом, рівень якого в посудині Дьюара постійно змінюється), можливий перехід на складніші алгоритми стабілізації із застосуванням елементів нечіткої логіки (Fuzzy Logic) [85].

3.5. Методи дослідження петель діелектричного гістерезису сегнетоелектриків

Одним із основних інтегральних методів вивчення кінетики доменної структури сегнетоелектриків можна вважати дослідження петлі діелектричного гістерезису (залежності заряду, що перемикається, від прикладеного електричного поля).

Характерний вид залежності поляризації сегнетоелектрика (P) від напруженості прикладеного електричного поля E_z є петлею діелектричного гістерезису (рис. 3.10, б, в).

Діелектричний гістерезис в сегнетоелектриках вимірюється за допомогою сегнетоелектричного конденсатора (сегнетоелектричної пластинки, покритої електродами) у змінному електричному полі (що змінюється по лінійному або синусоїдальному закону).

Класична схема вимірювань, запропонована Сойером і Тауером, в 1930 році приведена на рис. 3.10, а. [86]

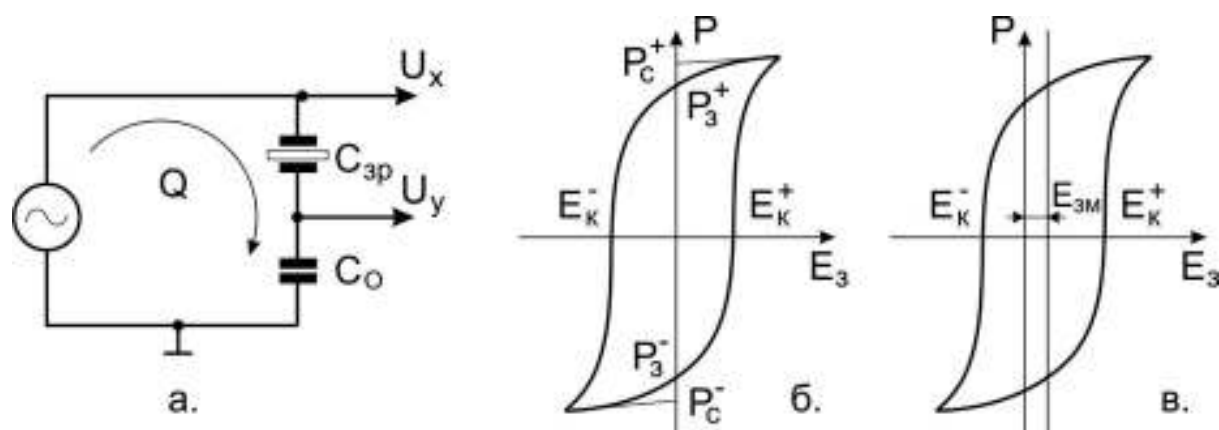


Рис. 3.10. Вимірна схема Сойера-Тауера (а) та петлі діелектричного гістерезису, (б) симетрична, (в) асиметрична.

Вимірювання петлі гістерезису дозволяє визначити такі важливі інтегральні характеристики сегнетоелектрика як:

1. Спонтанну поляризацію P_c
2. Залишкову поляризацію P_3 (residual polarization)
3. Коерцитивне поле, E_k^- і E_k^+ .

Величина залишкової поляризації P_3 визначається як величина поляризації при нульовому значенні поля. Вона менше максимального виміряного значення P_{max} на величину діелектричного вкладу і тієї частини сумарної поляризації, яка переключалася в початковий стан за рахунок самовільного зворотного перемикавання. Як видно з малюнка, значення коерцитивних полів визначаються по точках перетину петлі гістерезису з віссю $P = 0$. Як правило, абсолютні значення коерцитивних полів для різних гілок петлі гістерезису не рівні: $|E_k^-| \neq |E_k^+|$, що приводить до виникнення асиметричних петель гістерезису. В зв'язку з цим вводять ще одну характеристику — поле зсуву або зміщення $E_{зм}$ (bias field), яке визначає величину зсуву петлі гістерезису по осі поля відносно нуля. Поле зсуву є важливою характеристикою, оскільки дозволяє виміряти величину внутрішніх електричних полів в зразках.

Однак, використовуючи класичну схему Соєра-Тауєра для дослідження процесів перемикання, одержана петля дуже часто суттєво відрізняється від ідеальної. Це обумовлено тим, що в загальному випадку досліджуваний зразок треба розглядати як паралельно з'єднаний сегнетоелектрик, діелектрик та провідник. Діелектрична компонента, яка включає паразитну ємність зразка та електродів збільшує поляризацію (P) та спотворює петлю. Ця компонента дуже велика у випадку дослідження тонких плівок з використанням скануючої мікроскопії. Компонента, обумовлена провідністю, розширяє одержувану петлю вздовж осі P , що проявляється як наявність помилкової поляризації навіть у парелектричній фазі.

Існує багато методів компенсації недоліків класичної схеми Соєра-Тауєра. Наприклад компенсаційний метод полягає в підключенні паралельно до конденсатора, на якому фіксується заряд (чи компонента P), резистора зі змінним опором [87]. Змінюючи його, візуально добиваються найкращої форми петлі перемикання. Перевага цього метода - простота, але вона має і декілька дуже суттєвих недоліків. Перший з них, це можливість компенсації лише провідності зразка. Другий недолік - відсутня можливість автоматизації цього процесу як із за відсутності математичного критерію «найкращої» компенсації, так і із за того, що промисловість не випускає електронних потенціометрів з великим опором (10^6 - 10^8 Ом), здатних працювати при високій напрузі.

У кінці 20 століття появились роботи, в яких автори пропонують реалізовувати програмну компенсацію провідності та паразитної ємності [88]. Суть запропонованого метода полягає у наступному.

Якщо вимірний сигнал має трикутну форму, то формула компенсації має вигляд:

$$\begin{aligned} E'_1 &= E_1 - C_{xi}U/C_0 - U^2/2R_xC_0\beta, \\ E'_2 &= E_2 - C_{xi}U/C_0 + U^2/2R_xC_0\beta - U_m^2/R_xC_0\beta, \\ E'_3 &= E_3 - C_{xi}U/C_0 - U^2/2R_xC_0\beta, \end{aligned}$$

де E_1 , E_2 та E_3 некомпенсовані сигнали, а E'_1 , E'_2 та E'_3 компенсовані. β – швидкість зростання вихідної напруги.

При програмній апроксимації отриманої петлі переполаризації необхідно знайти значення R_x та C_{xi} . Для цього можемо апроксимувати отриману петлю двома наборами значень R_1 R_2 та C_1 C_2 , з яких R_1 та C_1 «перекоменсовують» а R_2 та C_2 «недокоменсовують» отримані експериментальні дані. Середнє значення цих величин як раз і буде відповідати оптимальним R_x та C_{xi} .

Згідно моделі Вейса:

$$P = N \mu \operatorname{th} (\mu(E + bP)/kT)$$

де μ дипольний момент, N кількість диполів на одиницю об'єму, b константа, k стала Больцмана.

З урахуванням нелінійного зв'язку між поляризацією та електричним полем, переполаризація доменів буде описуватися модифікованою формулою Вейса:

$$P = \operatorname{th} (a_0 + a_1 E + a_2 E^2 + a_3 E^3 + b_1 P + b_2 P^2)$$

a_0 , a_1 , a_2 , a_3 та b_1 , b_2 коефіцієнти, P та E нормалізовані значення поляризації та електричного поля, P' та E' їх виміряні значення.

$$P = P'/P'_c \text{ та } E = (E' - E'_k)/E'_m,$$

де P'_c спонтанна поляризація, E'_k коерцитивне поле, E'_m максимальне значення електричного поля.

За допомогою цих формул можлива апроксимація будь яких експериментальних петель переполаризації.

Однак, найбільш сучасним методом компенсації недоліків класичної схеми Сойера-Тауера слід вважати метод модифікації збуджуючого сигналу, який подається на досліджуваний зразок. У даному випадку замість синусоїдального сигналу використовують подвійний трикутний сигнал [89].

Цей метод, за рахунок подачі на зразок замість синусоїдального сигналу, уніполярного трикутного сигналу двічі, дозволяє одержувати другу петлю перемикавання, обумовлену другою півхвилею збудження, в якому зосереджені

всі паразитні компоненти вкладу в поляризацію досліджуваного зразка. Математично віднімаючи ці петлі одну від одної, одержуємо ідеальну петлю перемикавання, яка не містить компонент, пов'язаний з провідністю зразка та його паразитною ємністю. При цьому не використовується ручна компенсація, і весь процес дуже добре та легко автоматизується.

3.5.1. Вимірна система для дослідження петель переключення сегнетоелектриків-напівпровідників

Для проведення досліджень процесів перемикавання поляризації нами була розроблена автоматизована вимірна система з використанням модуля введення-виведення USB 6211 фірми National Instruments та створена програма керування процесом накопичення та обробки даних в графічному середовищі LabVIEW (рис. 3.11).

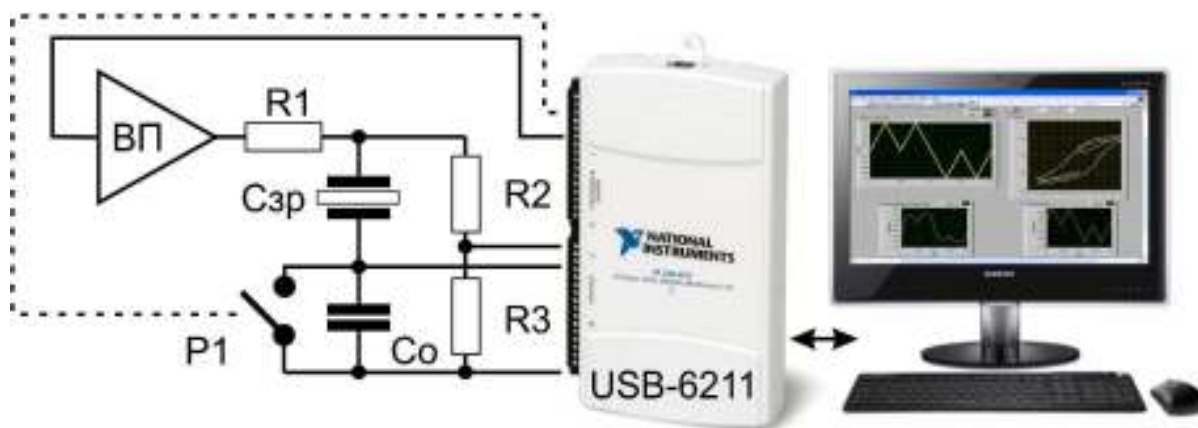


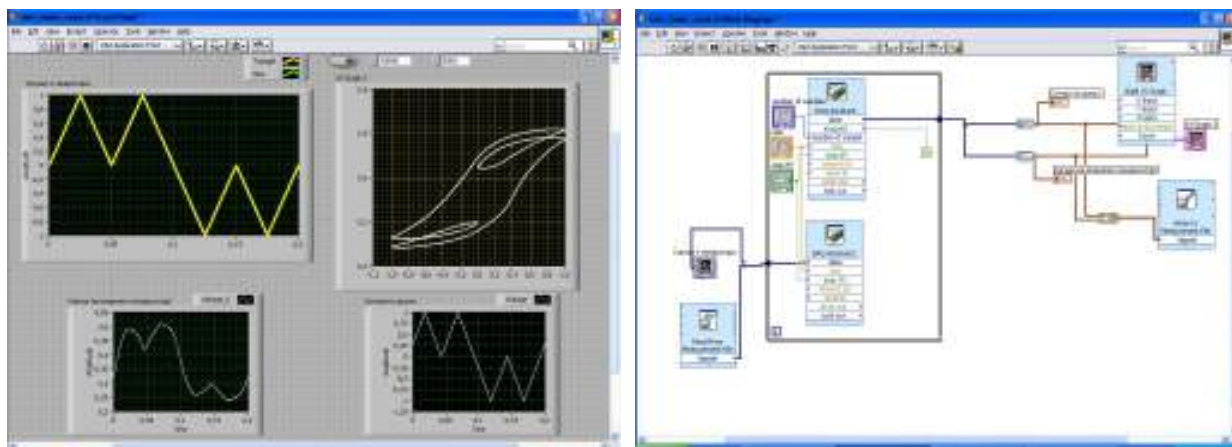
Рис. 3.11. Блок схема вимірної системи для дослідження петель діелектричного гістерезису.

Генерований програмно вимірний сигнал довільної форми (синусоїдальної, трикутної, подвійно трикутної чи ін.) з виходу цифро-аналогового перетворювача модуля USB 6211 подається на високовольтний підсилювач з якого поступає на класичну схему Соєра-Тауера, яка складається з послідовно з'єднаних досліджуваного сегнетоелектричного

конденсатора $C_{зр}$ та звичайного високовольтного опорного конденсатора C_o з малими втратами, ємністю 2.2мкФ.

Резистор R1 виконує функцію обмеження струму в колі. Вимірна напруга (масштабована дільником напруги R2 та R3) та сигнал з конденсатора C_o подаються на два входи модуля USB 6211, де після підсилення перетворюються за допомогою вбудованого аналого-цифрового перетворювача (АЦП) в цифровий код, та по інтерфейсу USB передаються в керуючий комп'ютер. В цій схемі передбачено програмне «обнуління» за допомогою електромагнітного реле, підключеного паралельно до конденсатора C_o . Це дозволяє починати виміри з нульового значення заряду на конденсаторі, та нулі генерованого трикутного сигналу. Високовольтний підсилювач (ВП) побудований на базі високовольтного операційного підсилювача (ОП) фірми Burr-Brown (нині Texas Instruments) 3584. Цей ОП спеціально розроблений для використання у системах з ємнісним навантаженням. Він є єдиним на сьогоднішній день інтегральним операційним підсилювачем, який має максимальну вихідну напругу в межах ± 150 Вольт, та діапазон робочих частот 60 МГц. Швидкість зростання вихідної напруги 160 В/мкс дозволяє проводити виміри до частот 1 МГц з максимальним розмахом вихідної напруги. Крім того, дана мікросхема має захист від короткого замикання по виходу, захист від зникнення живлення та вбудований захист від перегріву. Завдяки використанню у вхідних колах польових транзисторів у цій схемі, його вхідний струм є дуже малим (~ 20 пА), що дозволяє не навантажувати вихід попередніх каскадів (у нашому випадку ЦАП).

Процесом синтезу вимірної сигналу, накопиченням та обробкою отриманих експериментальних даних керує програма, створена в графічному середовищі LabVIEW (рис. 3.12) [90].



а.

б.

Рис. 3.12. Передня панель (а) та блок схема (б) керуючої програми LabVIEW вимірної системи для дослідження перемикання поляризації

3.5.2. Перевірка вимірної системи на зразках монокристалів $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$

Для оцінки працездатності методу використовувався монокристал $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ полярного зрізу товщиною $d = 0.06$ см та площею електродів (евтектика In-Ga) $S = 0.28$ см². Одержані петлі до та після обробки зображені на рис. 3.13.

Використовуючи дані про параметри вимірної схеми та зразка, можна розрахувати величину реверсивної частини спонтанної поляризації та ефективну провідність зразка.

Враховуючи що ємність еталонного конденсатора $C = 2.2$ мкФ, величина спонтанної поляризації може бути розрахована за формулою

$$P = \frac{CU}{S}$$

Спонтанна поляризація $P_c \sim 5$ мкКл/см² виявилась дещо нижчою від опублікованих раніше значень (14 мкКл/см²) [91]. Це може бути зумовлено наступними причинами. По-перше, в зразку можуть існувати області, в яких домени закріплені на дефектах, і вимірне значення становить лише реверсивну частину P_c . Про це зокрема свідчить асиметрія вимірних петель при відсутності перемикання, що може бути наслідком часткової

уніполярності зразка. По-друге, мала товщина зразка (0.6 мм) може бути причиною того, що значна частина об'єму знаходиться в за екранованому стані (великий об'єм при електродного шару) і також не приймає участі в процесах переключення. Нарешті, причиною відхилення може бути неточна орієнтація зразка, тобто відхилення нормалі до поверхні кристалічної пластинки від полярного напрямку.

Величина коерцитивного поля (порядку 600 В/см) добре корелює з літературними даними [92].

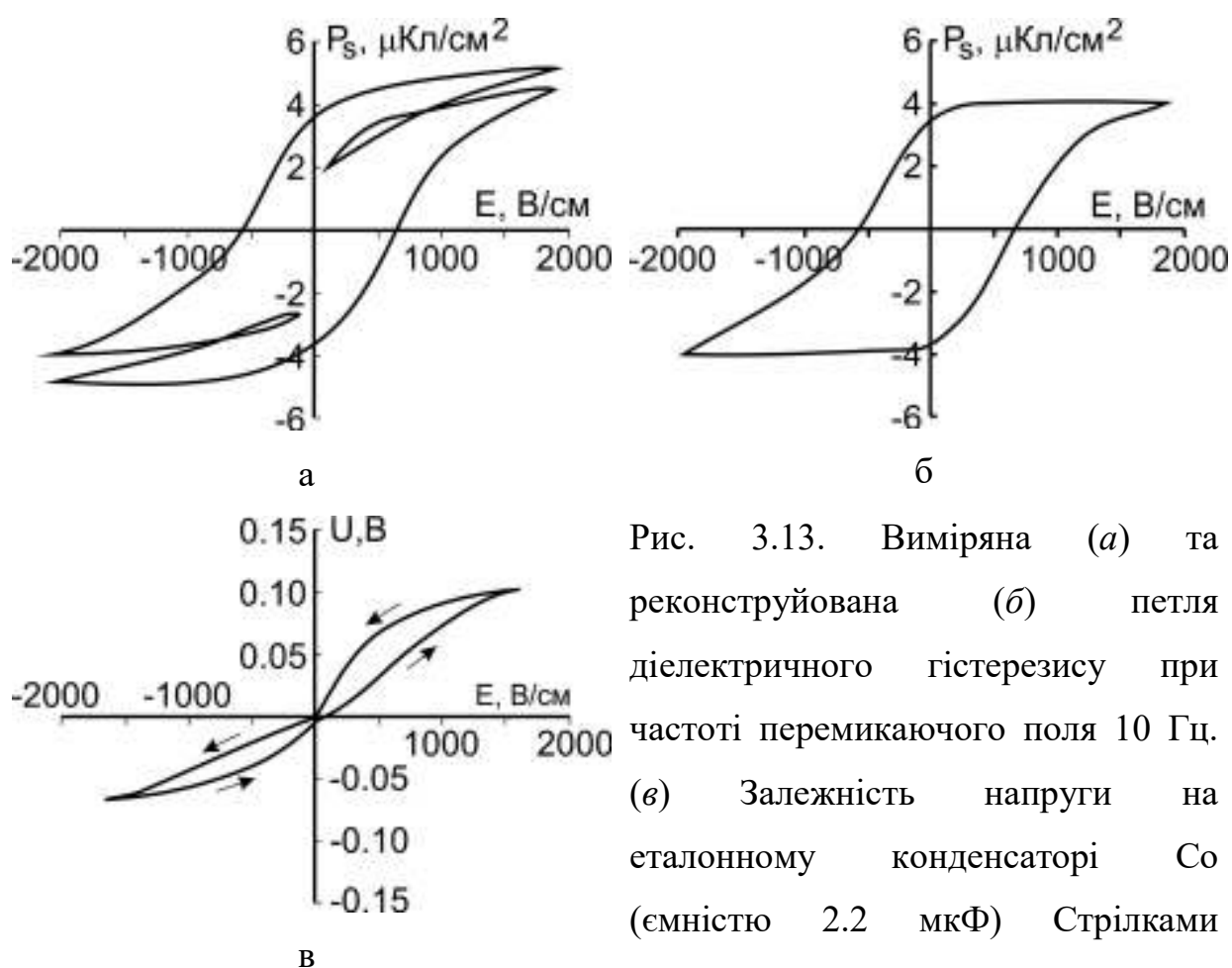


Рис. 3.13. Виміряна (а) та реконструйована (б) петля діелектричного гістерезису при частоті перемикаючого поля 10 Гц. (в) Залежність напруги на еталонному конденсаторі C_0 (ємністю 2.2 мкФ). Стрілками показано хід зміни прикладеної напруги.

Ефективну електропровідність зразка можна оцінити з даних приведених на рис. 3.13, в. Справді, при відсутності процесів перемикання збільшення напруги на еталонному конденсаторі C (у випадку коли зміна

напруги відбувається набагато швидше ніж розрядка конденсатора) може бути оцінена зі співвідношення $J = (C/S) (\Delta U/\Delta t)$, тобто за нахилом прямолінійної ділянки кривої на рис. 3.13, в. При зворотному ході прикладеної напруги ця залежність суттєво нелінійна, що викликано відносно великим значенням часу розрядки C . При опорному конденсаторі 2.2мкФ та входному опорі підсилювача 1ГОм , постійна часу входних кіл складає $2 \cdot 10^3$ сек. З використанням даних рис. 3.13, в. на позитивній ($E > 0$) ділянці залежності $U(E)$, отримуємо величину ефективної електропровідності $\sigma = J/E = 0.5 \cdot 10^{-7} (\text{Ом см})^{-1}$, що загалом добре узгоджується з відомими в літературі значеннями для «низькоомних» зразків $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ [91].

3.6. Методика вимірювань спектрів комбінаційного розсіювання світла.

Поблизу точок фазових переходів другого роду зростають теплові флуктуації деяких фізичних величин і, перш за все, флуктуацій параметра порядку. Це зростання - одна з найбільш характерних особливостей систем, що знаходяться поблизу точок втрати стійкості своєї конфігурації. Найбільш безпосереднім чином теплові флуктуації виявляються в ефектах розсіювання світла, рентгенівських променів і нейтронів. Таким чином, питання про аномалії розсіювання світла поблизу точок фазових переходів займає важливе місце [93].

Спектри комбінаційного розсіювання світла вимірювались нами на подвійному спектрометрі ДФС-24, з робочим діапазоном довжин хвиль від 400 до 850 нм, одним з найбільш світлосильних приладів радянських років. В даному приладі використовуються дві дифракційні решітки (репліки) з числом штрихів 1200 мм^{-1} , які працюють у першому дифракційному порядку, що дозволяє отримати високу роздільну здатність. В якості детектора світла використовувався фотоелектронний помножувач ФЕП-79. Послідовність усереднених з заданою постійною часу миттєвих значень інтенсивності світлового потоку реєструвалась самозаписуючим пристроєм ПДА-І (рис.

3.14). Отримані спектри в подальшому оброблялись за допомогою комп'ютера.

Для збудження використовувався He-Ne лазер ЛГН-215 (50 мВт), який працював в одномодовому режимі. Його випромінювання з довжиною хвилі $\lambda = 0.6328$ мкм вдало підходить для вивчення спектрів КР кристалів ($\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$, CuInP_2S_6), які мають червоно-помаранчевий колір. Застосовувалась 90° геометрія. Спектри розсіювання світла аналізувались з роздільною здатністю 1 см^{-1} . Відносна похибка вимірювання інтенсивностей в максимумах ліній, а також спотворення пів-ширин їх контурів по відношенню до істинних півширин спектральних ліній складала не більше ніж 1 %.

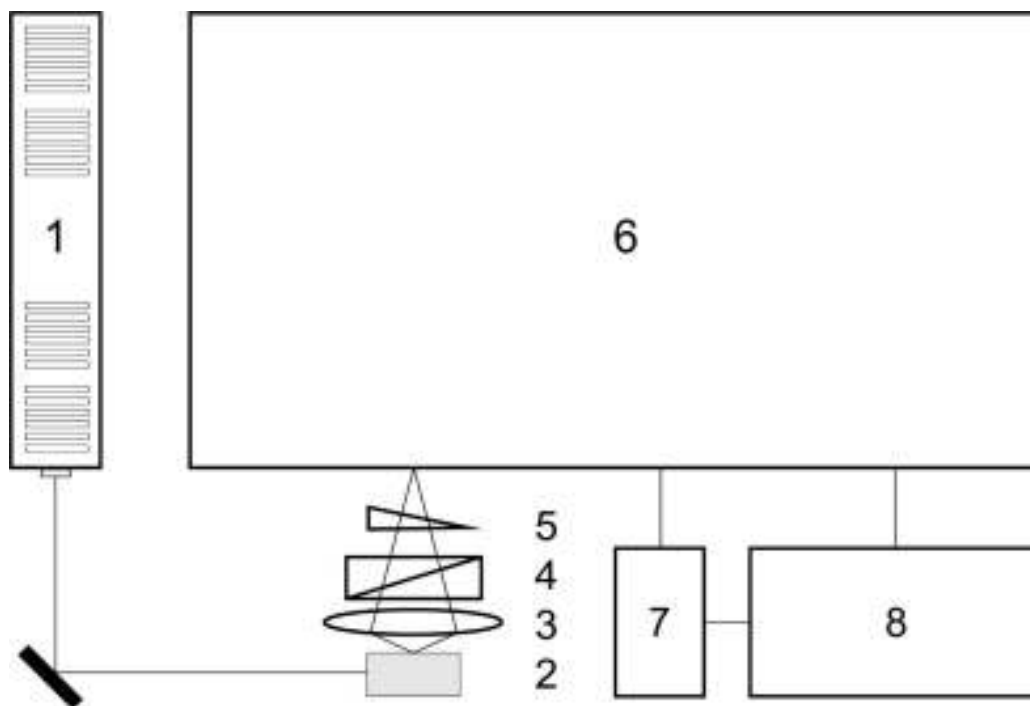


Рис. 3.14. Блок-схема установки, для дослідження спектрів комбінаційного розсіювання світла: 1 - лазер ЛГ-215; 2 - зразок в кріостаті «УТРЕКС»; 3 - конденсор; 4 - аналізатор; 5 - деполаризуючий клин; 6 - спектрометр ДФС-24; 7 - ФЕП-79; 8 - електронно-реєструючий пристрій.

При вивченні температурних залежностей спектрів КР (в інтервалі температур 80 – 350 К) зразки знаходилися у відкачаному кріостаті із

залишковим тиском не більше 10^{-3} мм. рт. ст., який мав віконця для проходження збуджуючого і розсіяного випромінювання, а також для спостереження за зразком. Температура контролювалася мідь-константановою термопарою з точністю ± 0.3 К. Температурна еволюція окремих ліній аналізувалась з роздільною здатністю 0.1 cm^{-1} .

ВИСНОВКИ до розділу 3

1. Найбільш зручним методом для дослідження сегнетоелектриків в широкому інтервалі частот f , значень діелектричної проникності (яка змінюється в 1000 разів на ФП) і тангенса кута діелектричних втрат, є метод амперметра-вольтметра або двох фазочутливих вольтметрів
2. При проведенні досліджень в околі фазових переходів особливий 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. В зв'язку з цим, виникають підвищені вимоги до алгоритму та системи зміни і стабілізації температури, яка повинна забезпечувати точність близько $0.01\div 0.001\text{K}$ без «перерегулювання». Більшість терморегуляторів, які використовуються в експериментальній практиці, не задовольняють перерахованим вимогам, тому для дослідження критичних явищ в сегнетоелектриках-напівпровідниках необхідно розробляти нестандартне обладнання. Експериментально нами встановлено, що для запобігання «перерегулювання» найбільш оптимальним є пропорційно-інтегральний (ПІ) регулятор і стабілізатор температури.
3. При дослідженні процесів переключення для компенсації провідності зразків найбільш оптимальним є використання вимірної сигналу в формі подвійного трикутника, що дозволяє отримати не лише величину спонтанної поляризації та коерцитивного поля, а і визначити провідність зразка.

РОЗДІЛ 4. РЕЛАКСАЦІЙНІ ЯВИЩА У СЕГНЕТОЕЛЕКТРИЧНІЙ ФАЗІ

4.1. Вклад динаміки доменних границь у діелектричну проникність кристалів сегнетоелектриків-напівпровідників

При дослідженні сегнетоелектриків слід звертати увагу на стан їх доменної структури, яка визначає специфіку поведінки ряду макроскопічних параметрів, в тому числі і діелектричних. Розбиття кристалу на домени приводить 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 коливань зразка, буде прямувати до нуля. Спостережуваний при цьому ефект «зажаття» кристалу приводить до зменшення діелектричної проникності. Поряд з цим, в слабкому вимірному полі доменні границі здійснюють коливання навколо положення рівноваги. При зміщенні доменної границі на віддаль Δx в полі E зміна поляризації становить $2\Delta x S_w P_s$, де S_w - сумарна площа доменних границь в одиниці об'єму кристала, P_s - спонтанна поляризація. Вклад в діелектричну проникність цих коливань становить:

$$\varepsilon_w \cong \frac{2P_s \Delta x S_w}{\varepsilon_0 E}. \quad (4.1)$$

В ряді сегнетоелектриків, наприклад в ТГС [94, 95, 96], сегнетовій солі [97], титанаті барію [98] вклад ε_w детально досліджений. Найбільш яскраво він проявляється в кристалах групи KDP [99, 100, 101, 102, 103], в яких аномально високі значення ε нижче температури сегнетоелектричного фазового переходу пояснюється високою рухливістю доменних границь.

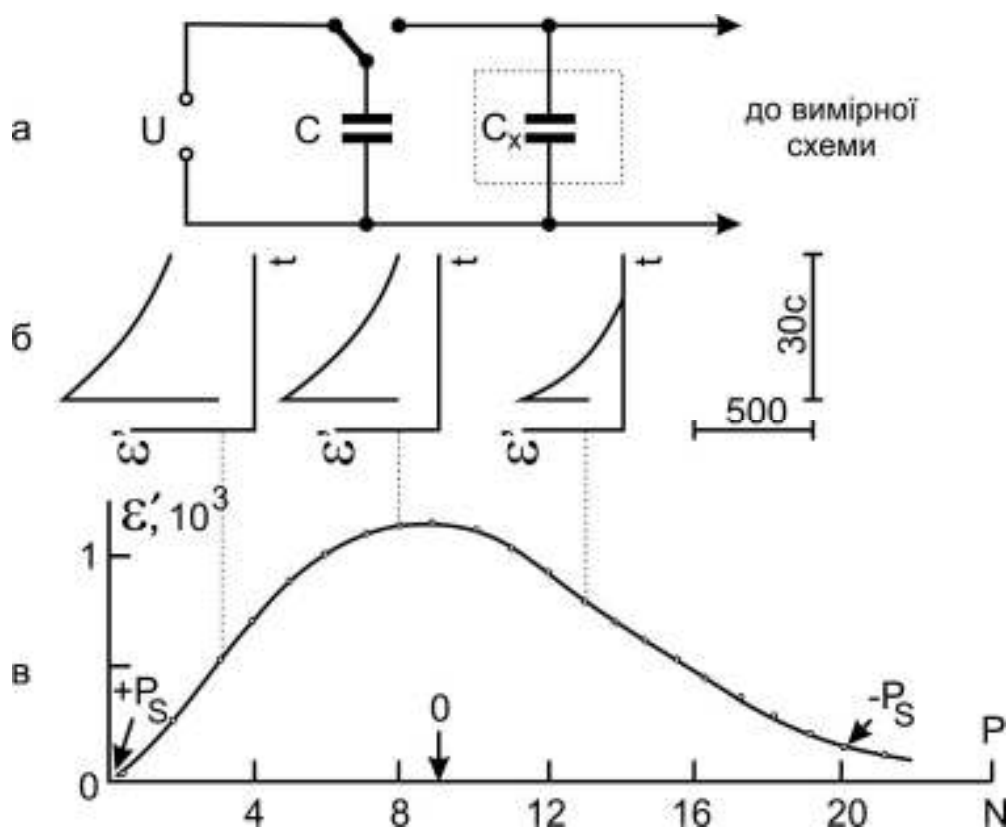


Рис. 4.1. Ступінчата переполаризація (СП) кристалу SbSI: (а) принципова схема СП, (б) кінетика зміни $\Delta\epsilon'$ на різних стадіях СП, (в) стаціонарне значення приросту $\Delta\epsilon'$ в залежності від числа кроків N СП.

Величина ϵ_w як видно з (4.1), пропорційна сумарній площі доменних границь. Перевірити це безпосередньо в кристалах SbSI та $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ представляє значні труднощі, оскільки застосувати оптичний метод спостереження і контролю доменної структури немає можливості. Тому нами використаний непрямий метод оцінки ϵ_w , який полягає в ступінчатій переполаризації (СП) кристалу [104]. В цьому методі спочатку зразок поляризується сильним постійним полем, що перевищує коерцитивне, протягом декількох хвилин. Такий кристал можемо вважати монодоменим, а його діелектрична проникність практично не змінюється після зняття поляризуючого поля. Потім конденсатор (див. рис. 4.1, а), заряджений до напруги U в кілька разів вищої коерцитивної, приєднується до кристалу C_x і створює в ньому поле, зворотне до початкового поляризуючого поля. При цьому проходить переключення

поляризації в деякій частині зразка, об'єм якої залежить від величини ємності конденсатора C і напруги U . Значення C і U можна вибрати таким чином, щоб повне переключення кристалу пройшло за n кроків. Для цього повинна виконуватись умова $CU \approx P_s \cdot S/n$, де S - площа поверхні зразка. Перші кроки переполіаризації приводять до утворення нових доменних границь і доменів. Їх число зростає з кожним кроком, поки сумарна поляризація зразка не стане рівною нулю. Наступні кроки приведуть до зростання доменів з поляризацією $-P_s$ і зменшення загальної площі доменних границь. Процес переполіаризації можна провести в зворотному напрямку, змінивши полярність напруги на конденсаторі. Якщо після кожного кроку ступінчатої переполіаризації виміряти приріст діелектричної проникності $\Delta\epsilon'$, забезпечивши умови, які виключають вклад п'єзодеформації, то можна прослідкувати за вкладом осциляцій доменних стінок у вимірному полі в ϵ^* .

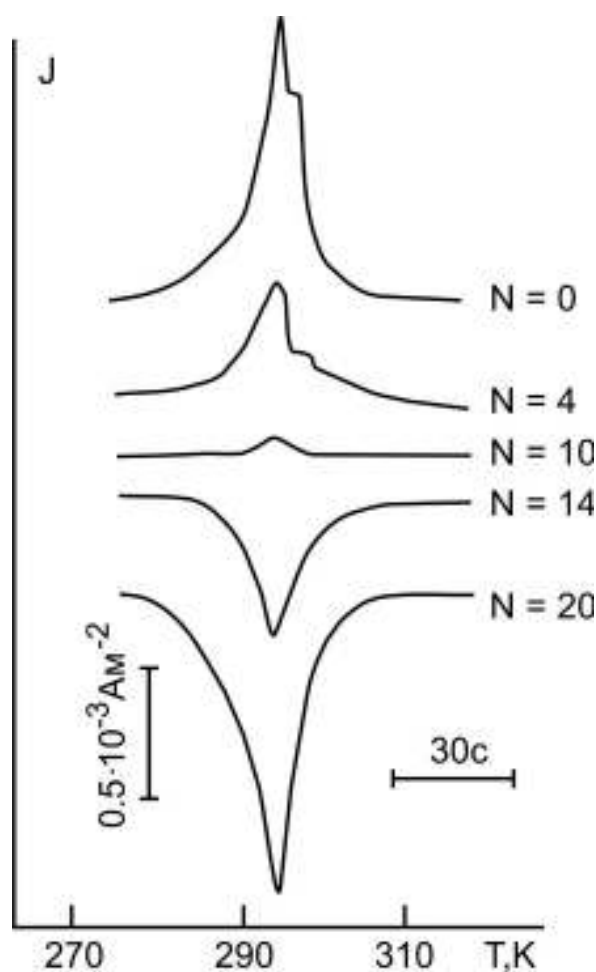


Рис. 4.2. Зміна піроструму в процесі СП в кристалах (N - номер кроку СП на рис. 4.1).

На рис. 4.1, в показано зміну діелектричної проникності одного із досліджених зразків кристалу SbSI при ступінчатій переполаризації. На залежності $\Delta\epsilon'$ від кількості кроків переполаризації спостерігається максимум, який обумовлений зростанням числа доменів при переключенні зразка.

На рис. 4.2 приведені піроелектричні струми, одержані в режимі нагрівання з постійною швидкістю 0.5 K/c, на різних стадіях ступінчатого переключення. З цих кривих очевидно, що поляризація зразка в процесі ступінчатого переключення змінюється від $+P_S$ до $-P_S$. Положення максимуму на кривій $\Delta\epsilon'(n)$, де n - номер кроку, не завжди співпадає з мінімальною уніполярністю зразка. Різний вид мають також криві кінетики зміни $\Delta\epsilon'(n)$, приведені на рис. 4.1, б, що зв'язано з процесами утворення або злиття доменів.

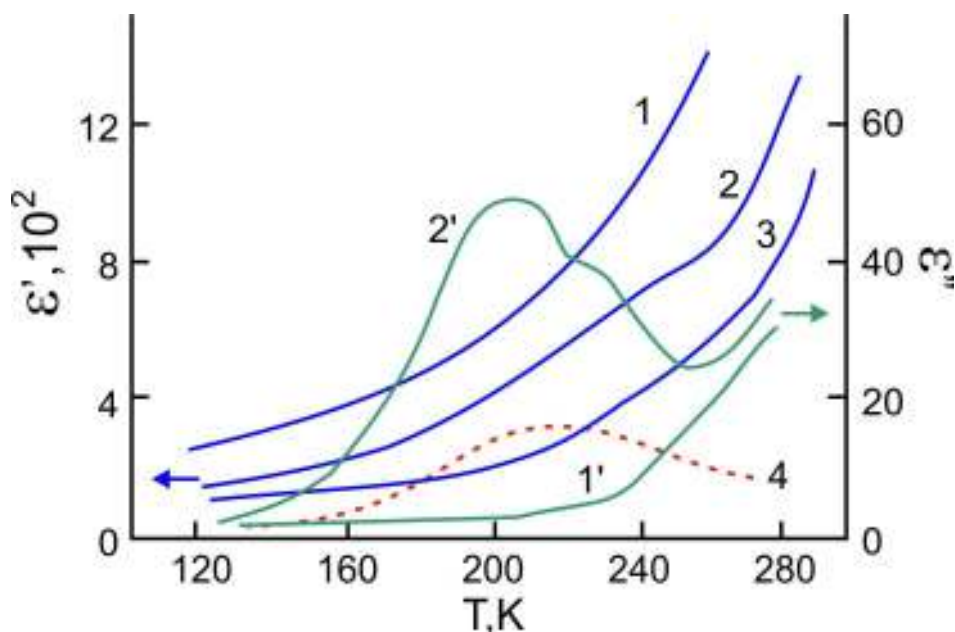


Рис. 4.3. Залежність від температури ϵ' (1,2,3) і ϵ'' (1',2') для моно- (1,1',3) і полі- доменного (2,2') монокристалу SbSI. 4 - вклад доменних границь в діелектричну проникність.

Потрібно відмітити, що однозначної залежності між кількістю кроків ступінчатого переключення і поляризацією зразку, а тим більше площею доменних стінок очікувати не слід, оскільки остання визначається геометрією доменної структури, яка формується при переключенні. Суттєву роль при

цьому грають процеси зворотного переключення, а також той факт, що переполаризація може йти не тільки шляхом зародження нових доменів при кожному кроці переключення, але і зміщенням уже наявних доменних границь без зміни їх загальної площі. Тому приведені на рис. 4.1 і 4.2 результати слід розглядати тільки як якісну ілюстрацію доменного вкладу в діелектричну проникність кристалу.

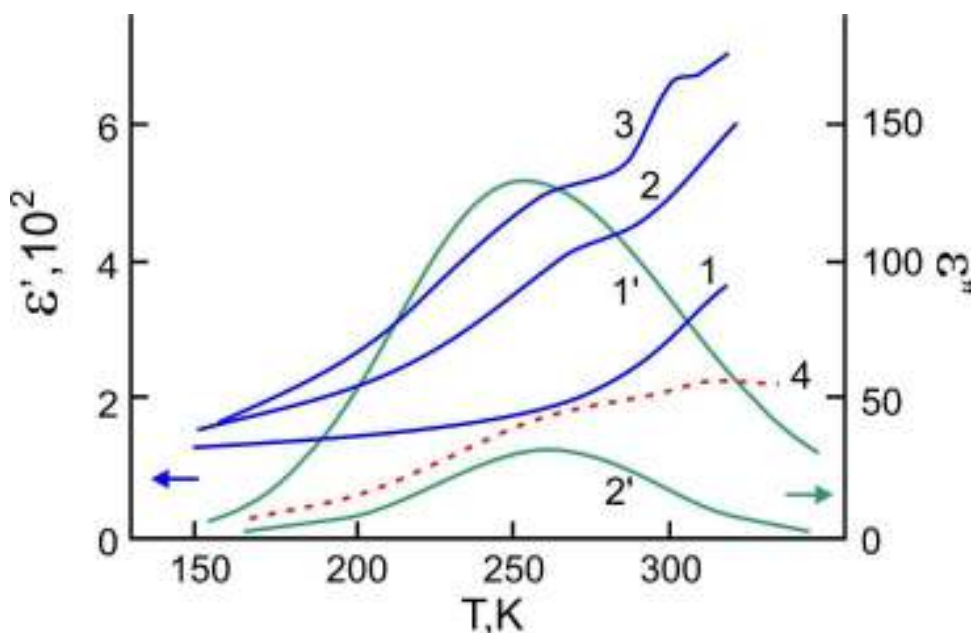


Рис. 4.4. Температурна залежність ε' (1,2,3) і ε'' (1', 2') моно- (3) і полідоменних (1,1', 2,2') кристалів $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ в різних вимірних полях E , В/м: 1,1'- 10^2 , 2,2'- $3 \cdot 10^3$. Крива 4 - вклад в ε' доменних границь в полі 10^2 В/м.

Досить чітко доменні ефекти проявляються при дослідженні температурних залежностей комплексної діелектричної проникності кристалів SbSI та $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$, які приведені на рис. 4.3 і 4.4. Спільним для всіх досліджень кристалів сегнетоелектричного зрізу, охолоджених в сегнетоелектричну фазу в темряві у відсутності зовнішніх зміщуючих електричних і механічних полів ϵ , як видно, наявність широкого максимуму на температурних залежностях ε'' в області температур 160...240 К для SbSI та

200...300 K [105] для $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$. Цим максимумам на кривих $\varepsilon'(T)$, відповідають перегини, або, при збільшенні вимірного поля, сильно розмитий максимум.

Характерною особливістю спостережуваних явищ є те, що вони мають місце тільки в полідоменних зразках, тобто зразках, охолоджених в полярну фазу без прикладання будь-яких зовнішніх полів. Монодомінізація кристала постійним зміщуючим полем E_b приводить до зникнення максимуму ε'' і перегинів ε' на їх температурних залежностях, при цьому аномалії ε^* відсутні як при прикладеному полі E_b , так і при виключеному зміщуючому полі після монодомінізації зразка. Величина ε' монодомінного кристалу, виміряна на частоті 10^5 Гц вища, ніж у полідоменного, що обумовлено п'єзоелектричним зажаттям кристалу.

В зразках несегнетоелектричного зрізу (ε^* вимірюється в напрямку, перпендикулярному до напрямку P_S) аномалій у вказаних вище температурних інтервалах не виявлено. Сильна анізотропія цих явищ дозволяє допустити, що вони не зв'язані з ізотропними мікроскопічними включеннями, які могли б обумовити релаксацію типу Максвелла-Вагнера в неоднорідному діелектрику. На зразках, виготовлених із одного і того ж кристалу, температурне положення піку ε'' і перегину на залежності $\varepsilon'(T)$ не залежить від розмірів зразка. Це приводить до висновку, що аномалії складових ε^* в сегнетоелектричній фазі не пов'язані з ефектом сильно демпфованого п'єзоелектричного резонансу. Про це свідчать також плавний температурний хід величин пружних податливостей і густини кристалів SbSI [106], $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ [107] в сегнетоелектричній фазі, які визначають резонансну частоту коливань зразка.

Оцінити величину вкладу осциляцій доменних границь в діелектричну проникність можна виходячи з наступних міркувань. Представимо діелектричну проникність полідоменного кристалу у вигляді

$$\varepsilon'_p = \varepsilon'_i + \varepsilon'_d + \varepsilon'_w \quad (4.2)$$

де ε'_i - діелектрична проникність монодомінного зажатого кристалу, ε'_d і ε'_w - складові, обумовлені відповідно п'єзоелектричною деформацією і наявністю доменних границь. Величина ε'_i може бути оцінена із значення проникності

монодоменного кристала ε_i' з врахуванням п'єзоелектричного зажаття. Для кристалів SbSI

$$\varepsilon_i' = \varepsilon_m' (1 - K_{33}^2), \quad (4.3)$$

де K_{33} - відповідний коефіцієнт електромеханічного зв'язку.

Допустимо, що при температурах менших 100 К доменний вклад в діелектричну проникність в слабому вимірному полі відсутній. Тоді різниця ε' моно- і полідоменного кристалу обумовлена тільки п'єзоелектричним зажаттям, а коефіцієнт K_{33} , оцінений із формули (4.3) становить 0.6, що співпадає з літературними даними [106]. Вважаючи K_{33} слабо залежним від температури в інтервалі температур 120-270 К із кривої 1 рис. 4.3 по формулі (4.3) була обчислена залежність $\varepsilon_i'(T)$ (крива 3 рис. 4.3), яка співпала з експериментальною залежністю $\varepsilon'(T)$, знятою на монодоменному зразку на частоті 10 МГц.

Оцінка величини ε_d' для кристалів ТГС і BaTiO_3 показала, що вона може досягти значень 8 і 5 відповідно. Для кристалів SbSI та $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ коефіцієнти електромеханічного зв'язку досить великі і внаслідок цього вклад в діелектричну проникність, обумовлений п'єзодеформацією, сягає кількох сотень, навіть тисяч одиниць. Оскільки п'єзоелектрична деформація сусідніх доменів в одновісних сегнетоелектриках SbSI та $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ протилежна, то у суттєво полідоменних неуніполярних зразках прямує до нуля, тому

$$\varepsilon_w' = \varepsilon_p' - \varepsilon_i' = \varepsilon_p' - \varepsilon_m' (1 - K_{33}^2). \quad (4.4)$$

Знайдений по формулі (4.4) вклад осциляцій доменних границь в діелектричну проникність полідоменних кристалів SbSJ і $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ зображений кривими 4 на рис. 4.3 і 4.4, відповідно. Як видно цей вклад суттєвий і досягає в інтервалі температур 200-250 К для обох кристалів до 50% загального значення ε' . Це свідчить про високу рухливість доменних стінок в SbSJ і $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$. При пониженні температури нижче 200 К для SbSJ і 250 К для $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ спостерігається різке, але нестрибокподібне зменшення ε' і в околі цих же

температур ε'' має максимум. Така поведінка складових комплексної діелектричної проникності характерна для релаксаційної поляризації.

Оцінка величини зміщення доменної границі в полях 10^3В/м з формули (4.1) при середніх розмірах доменів $5...20 \text{ мкм}$ [108, 109] дає значення порядку розмірів елементарної комірки кристалів ($\approx 10^{-10} \text{м}$), що є цілком прийнятною величиною і свідчить про адекватність приведеного розгляду фізичним явищам в кристалах SbSJ і $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$. Величина зміщення разом з цим вказує на те, що навіть в слабких змінних полях недопустимо нехтувати взаємодією доменної границі з потенціальним рельєфом ґратки кристалу.

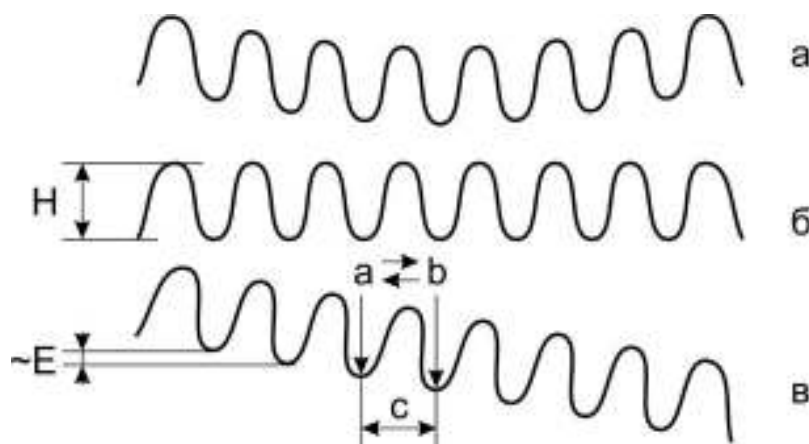


Рис. 4.5. Потенціальний рельєф для квазічастинки, еквівалентної доменній границі: а - в реальному кристалі, б - в ідеальному кристалі, в - в ідеальному кристалі, поміщеному в електричне поле.

Описати рух доменної границі в слабкому змінному вимірному полі можна користуючись слідуною моделлю. Доменна стінка в одній або декількох точках вважається жорстко закріпленою дефектами кристалу. При дії слабого зовнішнього електричного поля виникає тиск на стінку, внаслідок чого вона прогинається, подібно до навантаженої мембрани, закріпленої в кількох точках. Середня швидкість руху доменної границі у всіх практично можливих випадках мала, аж до електричних полів, при яких вже не існує доменів орієнтованих протилежно до поля. Тому зміною структури границі внаслідок її руху нехтується, тобто в слабких вимірних полях зміщення границі відбувається таким чином, коли, в основному, зберігається її паралельність

напрямку спонтанної поляризації. Тоді розподіл поляризації в рухомій доменній границі в першому наближенні буде таким же, як і в нерухомій [110]

$$P = P_s \tanh \frac{x - x_0}{\xi}, \quad (4.5)$$

де під x_0 слід розуміти залежну від часу координату середини граничного шару, ξ - ефективна ширина цього шару (доменної стінки). В цьому випадку доменній границі можна поставити у відповідність квазічастинку з деякою ефективною масою m^* і ефективним зарядом e^* , яка рухається в потенціальному рельєфі, зображеному на рис. 4.5. Потенціальний рельєф з багатьма мінімумами є суперпозицією послідовності періодично розміщених потенціальних ям однакової глибини і плавного параболічного потенціалу. Періодичні потенціальні ями зображають близькодіючу взаємодію доменної границі з кристалічною ґраткою, в якій енергія доменної границі є періодичною функцією її положення в ґратці. Градієнт параболічного потенціалу відповідає квазіпружній силі, обумовленій лінійним натягом доменної стінки при її прогибі внаслідок жорсткого закріплення окремих її ділянок. В силу великої ефективної в'язкості рух такої стінки має релаксаційний, а не резонансний характер, і тому, інерційними ефектами можна знехтувати [111]. Тоді рівняння руху частинки, еквівалентної доменній границі, може бути апроксимовано простим лінійним диференціальним рівнянням

$$\frac{1}{\mu} \frac{d\Delta x}{dt} = q\Delta x + Ee^*, \quad (4.6)$$

де μ - рухливість доменної границі, E - напруженість прикладеного електричного поля, q - коефіцієнт жорсткості закріплення границі. Встановлення рівноважного значення Δx , а значить і поляризації в постійному електричному полі буде проходити по закону

$$\Delta x = \Delta x_0 F(t) = \frac{Ee^*}{q} (1 - e^{-\mu q t}), \quad (4.7)$$

де $F(t)$ – функція релаксації з постійною часу $\tau = 1/\mu q$, а рівноважне зміщення $\Delta x_0 = Ee^*/q$.

В змінних полях ($E = E_0 \sin \omega t$) розв'язок рівняння (4.6) має вид

$$\Delta x = \left(\Delta x_1 + \frac{Ee^* \omega \mu}{\omega^2 + (\mu q)^2} \right) e^{-\mu q t} + E_0 e^* \mu \left(\frac{q \mu \sin \omega t}{\omega^2 + (q \mu)^2} + \frac{\omega^2 \cos \omega t}{\omega^2 + (q \mu)^2} \right) \quad (4.8)$$

Для $t \rightarrow \infty$ перший член в (4.8) прямує до нуля і тому, враховуючи введені вище позначення

$$\Delta x = \frac{Ee^*}{q} \left(\frac{\sin \omega t}{1 + (\omega \tau)^2} - \frac{\omega \tau \cos \omega t}{1 + (\omega \tau)^2} \right). \quad (4.9)$$

В більш загальному випадку в рівнянні (4.6) потрібно врахувати також і інерційний член, тоді рівняння руху доменної границі в змінному полі матиме вид

$$m^* \frac{d^2 \Delta x}{dt^2} + \frac{1}{\mu} \frac{d \Delta x}{dt} + q \Delta x = e^* E \sin \omega t, \quad (4.10)$$

а його стаціонарний розв'язок співпадає з (4.9)

$$\Delta x = \frac{Ee^*}{q'} \left(\frac{\sin \omega t}{1 + (\omega \tau')^2} - \frac{\omega \tau' \cos \omega t}{1 + (\omega \tau')^2} \right). \quad (4.11)$$

$$\text{де } q' = q \left(1 + \frac{\omega^2}{\omega_0^2} \right), \tau' = \frac{1}{q' \mu}, \omega_0 = \sqrt{\frac{q}{\mu}}.$$

Із співвідношень (4.9) і (4.11) видно, що зміщення доменної границі в змінному полі при частотах, значно менших ω_0 , можна розглядати як суму двох складових, одна з яких співпадає по фазі з полем E , а друга відстає на $\pi/2$. Підставляючи (4.9) в (4.1) легко знайти вклади в дійсну і уявну частини комплексної діелектричної проникності, обумовлені осциляцією доменних границь в вимірному полі:

$$\varepsilon'_w = \frac{2P_s S_w}{\varepsilon_0 q} \frac{1}{1 + (\omega \tau)^2} = \frac{\varepsilon_w^s}{1 + (\omega \tau)^2}, \quad (4.12)$$

$$\varepsilon_W'' = \frac{2P_S S_W}{\varepsilon_0 q} \frac{1}{1 + (\omega\tau)^2} = \frac{\varepsilon_W^S \omega\tau}{1 + (\omega\tau)^2} . \quad (4.13)$$

Одержані вирази (4.12) і (4.13), як відомо, описують релаксаційну поляризацію [112, 113].

Для оцінки температурної поведінки ε_W' і ε_W'' допустимо, що коефіцієнт q і S_W також P_S в області аномалій ε^* в сегнетоелектричній фазі слабо залежать від температури. Тоді залежності $\varepsilon'(T)$ і $\varepsilon''(T)$ визначаються температурним ходом часу релаксації τ , а значить і рухливості μ . Розглянемо рух доменної границі в ідеальному бездефектному кристалі ($q=0$), потенціальний рельєф для якого показаний на рис. 4.5. Легко бачити, що швидкість зміщення доменної границі визначається ймовірністю прямих $a \rightarrow b$ і зворотних $b \rightarrow a$ переходів через потенціальний бар'єр

$$x = \nu_0^* \left\{ \exp\left(-\frac{H - e^* Ec}{kT}\right) - \exp\left(-\frac{H + e^* Ec}{kT}\right) \right\} = 2\nu_0^* \left(sh \frac{e^* Ec}{kT} \right) \exp\left(-\frac{H}{kT}\right) \quad (4.14)$$

де ν_0^* - власна частота коливань доменної стінки навколо положення рівноваги, C - параметр ґратки.

У випадку слабких полів

$$x = 2\nu_0^* \frac{e^* Ec}{kT} \exp\left(-\frac{H}{kT}\right). \quad (4.15)$$

Звідки рухливість

$$\mu = \frac{x}{E} = 2\nu_0^* \frac{e^* E}{kT} \exp\left(-\frac{H}{kT}\right) \approx \mu_0 \exp\left(-\frac{H}{kT}\right) \quad (4.16)$$

Таким чином рухливість доменних стінок в розглядуваній моделі має термоактиваційний характер, а час релаксації підлягає закону Арреніуса. При суперпозиції далекодіючого параболічного потенціалу і періодичних потенціальних бар'єрів рухливість μ дещо зміниться, однак загальний характер її температурної поведінки залишиться попереднім.

Використовуючи (4.16) температурні залежності ε'_W і ε''_W можна записати в явному виді

$$\varepsilon'_W = \frac{2P_S S_W}{q\varepsilon_0} \cdot \frac{1}{1 + \omega^2 \tau_0^2 \exp \frac{2H}{kT}}, \quad (4.17)$$

$$\varepsilon''_W = \frac{2P_S S_W}{q\varepsilon_0} \cdot \frac{\omega \tau_0}{1 + \omega^2 \tau_0^2 \exp \frac{2H}{kT}}. \quad (4.18)$$

де $\tau = 1/\mu_0 q$.

У випадку низьких температур, тобто коли час релаксації великий, ($\omega\tau \gg 1$), зміщення доменної границі не встигає за зміною електричного поля і

$$\varepsilon'_W = \frac{2P_S S_W}{q\varepsilon_0 (\omega\tau_0)^2} \exp\left(-\frac{2H}{kT}\right), \quad (4.19)$$

$$\varepsilon''_W = \frac{2P_S S_W}{q\varepsilon_0 (\omega\tau_0)^2} \exp\left(-\frac{H}{kT}\right). \quad (4.20)$$

Залежності (4.19) і (4.20) представляють експоненціальний ріст як ε'_W так і ε''_W в області температур де $kT \sim H$.

При високих температурах ($\omega\tau < 1$) зміщення доменних стінок встигає встановитись за період зміни поля. В цьому випадку

$$\varepsilon'_W = \frac{2P_S S_W}{q\varepsilon_0}, \quad (4.21)$$

$$\varepsilon''_W = \frac{2P_S S_W \omega \tau_0}{q\varepsilon_0} \exp\left(\frac{H}{kT}\right). \quad (4.22)$$

На рис. 4.6 показані залежності ε'_W і ε''_W як функція $1/T$ для одного з досліджених зразків SbSJ. Очевидно, що співвідношення (4.19-4.22) дають якісне пояснення експериментальних результатів, однак кількісного співпаданя не спостерігається, що може бути зумовлено кількома факторами, зокрема широким розподілом часів релаксації (коефіцієнта q), температурною залежністю H у вихідних рівняннях. Тим не менше можна зробити висновок

про те, що різке зменшення діелектричної проникності і наявність відповідного максимуму втрат кристалів SbSJ і $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ в сегнетоелектричній фазі зв'язані із зменшенням рухливості доменних границь, тобто "заморожуванням" доменної структури кристалів.

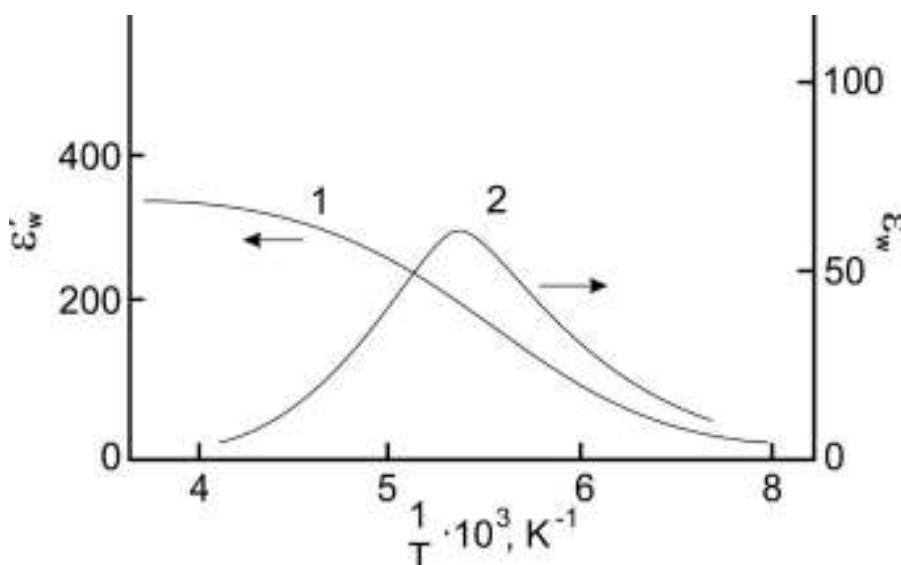


Рис. 4.6. Залежність від оберненої температури релаксаційного вкладу в діелектричну проникність SbSJ : 1 - ε' , 2 - ε'' .

4.2. Релаксаційні процеси в сегнетоелектрику-напівпровіднику $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ у низькотемпературній області сегнетоелектричної фази

Як відомо, сегнетоелектрик-напівпровідник $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ є перспективний - фоторефрактивний [114], фотоелектричний [115] та п'єзоелектричний [6] матеріал. Власний сегнетоелектричний фазовий перехід другого роду при $T_0 \approx 337 \text{ K}$ ($\text{P}2_1/\text{n} \rightarrow \text{Pn}$) пов'язаний з динамікою зміщення-порядок/безлад [3]. Нестабільність ґратки визначається нелінійною взаємодією моди $A_g B_u^2$ з повністю симетричним A_g та м'яким полярним B_u оптичними модами [116]. Вважається, що стереоактивність $5s^2$ неподіленої пари електронів катіонів олова є рушійною силою явища сегнетоелектрики. Тобто, кристали $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ - сегнетоелектрики-напівпровідники, властивості яких пов'язані з нелінійною взаємодією між фононними і електронними збудженнями.

Сегнетоелектричний стан визначається трьох-ямним локальним потенціалом, який активується стереоактивністю Sn^{2+} катіонів при залученні нелінійної взаємодії повністю симетричної A_g і полярної м'якої оптичної B_u коливання решітки [116, 117]. Їх оптичні та напівпровідникові властивості пов'язані з внутрішніми дефектами кристалічної структури, такими як вакансії сірки і олова [118, 119], а також з малими електронними і дірковими поляронами, які можуть бути як вільними так і обмеженими дефектами [120].

Згідно з результатами електронних спектральних досліджень [117] поява сегнетоелектричного стану в $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ описується послідовністю декількох етапів. Перший етап - зміна розподілу щільності електричного заряду в елементарній комірці внаслідок повністю симетричних режимів руху A_g моди. Цей перерозподіл електронної густини спонукає стереохімічну активність неподіленої пари електронів катіону олова і створює ковалентні зв'язки між атомами олова і атомами сірки та фосфору, які можна розглядати як другий етап цього процесу. На третьому етапі відбувається ослаблення відштовхування ближніх катіонів олова та фосфору внаслідок зниження їх зарядів при значному кулонівському відштовхуванні найближчих катіонів олова. Згадані другий та третій етапи представляють нелінійну взаємодію типу $A_g B_u^2$, які регулюють анізотропію полярного зсуву атомів і визначають зовнішній вигляд дипольних структур, які пов'язані з полярними нормальними координатами B_u симетрії. Четвертий важливий фактор - це диполь-дипольна взаємодія, яка корелює орієнтацію локальних диполів і визначає виникнення спонтанної поляризації в кристалічній структурі.

Напівпровідникові властивості кристалів $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ пов'язані з глибокими донорними рівнями в забороненій зоні, які обумовлені вакансіями сірки і відносно неглибокими акцепторними рівнями, пов'язаними з вакансіями олова [118, 119]. До схеми локальних станів у забороненій зоні також додано глибокий енергетичний рівень електронних поляронів малого радіусу, які самі потрапляють в пастку катіонів Sn^+ , а також мілкі енергетичні рівні дірчастих поляронів малого радіусу, що знаходяться в пастці S^- аніонів. Така енергетична

схема була успішно використана [118] для пояснення спостережуваних явищ фотоіндукованого оптичного поглинання [121] та фотоіндукованих сигналів ЕПР [122], а також для опису фоторефрактивних та термоелектричних властивостей кристалів $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ [119]. Очевидно, що особливості локальних станів, а саме мала енергетична позиція акцепторних рівнів разом з рівнями дірчатих поляронів та глибинними енергетичними рівнями донорних центрів, скоріше за все, пов'язані з іонно-ковалентним характером кристалічної структури. В кристалі присутні сильно заповнені аніонні комплекси $(\text{P}_2\text{S}_6)^{4-}$ (які побудовані за рахунок ковалентних P–S і P–P зв'язків). Ці аніони об'єднані з катіонами Sn^{2+} . Звичайно, іонні зв'язки не є унікальними через деяку ковалентність Sn–S зв'язків. Вказані характеристики локальних станів кристалів $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ чітко визначають “р”-тип провідності в темряві при кімнатній температурі та їх інверсію до “n”-типу електропровідності при нагріванні вище ≈ 450 К, що впливає з даних по термоелектриці [119].

Для отримання додаткової інформації про захоплення електронів, можуть бути використані різноманітні методи зондування окремих ділянок спектру. Електронні переходи з участю локалізованих станів можна перевірити шляхом аналізу даних люмінесценції. Раманівська спектроскопія є ефективним інструментом для зондування ангармонічності решітки. Низькочастотні діелектричні дослідження можуть надати інформацію про повільну динаміку поляронів [123]. Розглянемо можливість існування поляронних екситонів в сегнетоелектричній фазі кристалів $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ шляхом порівняння і аналізу отриманих нами експериментальних даних та раніше досліджених температурних залежностей фотолюмінесценції (ФЛ) [124, 125] і термолюмінесценції [126]. Досліджувались аномалії температурної залежності діелектричних спектрів в сегнетоелектричній фазі як в темряві, так і під впливом освітлення. Деякі із спостережуваних механізмів аномалій діелектричних втрат пов'язані з релаксацією діркових поляронів за участю електрон-діркової компенсації. Досліджено температурну залежність комбінаційного розсіяння для опису характеристики ангармонічності решітки

в сегнетоелектричній фазі, яка пов'язана з трьохямною формою локального потенціалу для флуктуацій параметра порядку фазового переходу ФП. Також вивчено вплив додаткового освітлення на спектри комбінаційного розсіювання. Порівняння температури гасіння фотолюмінесценції з даними про ангармонічність решітки свідчить про спільну природу сегнетоелектричних та поляронних станів у кристалах $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$.

Діелектрична проникність досліджувалася в діапазоні частот $10\text{-}10^5$ Гц при швидкості зміни температури 0.1 К/хв. Для освітлення зразка використовувався помаранчевий фотодіод (Vishay Semiconductor TLCO5100, $\lambda = 605$ нм, $I = 5000$ мкд). В експерименті використовувались монокристали $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ отримані методом хімічних транспортних реакцій та методом Бріджмена. Досліджені зразки були підготовлені у вигляді пластин з фізичними розмірами $5 \times 5 \times 3$ мм³ та нанесеними срібними електродами на найбільшій поверхні, яка була майже нормальною до напрямку спонтанної поляризації. Температурна залежність комбінаційного розсіювання досліджувалась за допомогою спектрометра з двома дифракційними ґратками і роздільною здатністю біля 1 см⁻¹ та стабілізацією температури краще ніж 1 К. Для збудження розсіювання був використаний He-Ne лазер (6328 Å). Для цього експерименту був також використаний зразок $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ отриманий із газової фази розмірами $5 \times 5 \times 5$ мм³ при застосуванні геометрії під прямим кутом $Z(XX)Y$ з осями X і Y , орієнтованими вздовж кристалографічних напрямків $[100]$ та $[010]$.

Раніше в роботі [127] в кристалах $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ була виявлена аномалія діелектричної релаксації на частоті 10^4 Гц з максимумом діелектричних втрат при 60 К. Температурна поведінка цього процесу характеризується законом Арреніуса з енергією активації близько 0.1 еВ і частотою зіткнень $3.5 \cdot 10^{11}$ Гц. Інший пік втрат також спостерігався в інтервалі температур $160\text{-}260$ К. Автори [127] приписали релаксації при найнижчій температурі (близько 60 К) до деяких розупорядкувань у сегнетоелектричній фазі.

При температурах $T \geq 250$ К в сегнетоелектричній фазі реальна і уявна частини діелектричної проникності демонструють чіткий температурний

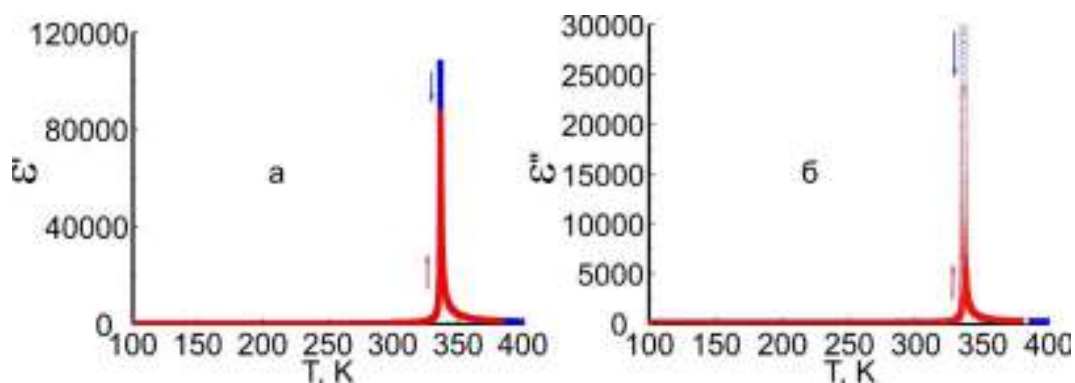


Рис. 4.7. Температурна залежність реальної (а) і уявної частин (б) діелектричної проникності кристалів $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ отриманих методом Бріджмена виміряних в режимі охолодження і нагрівання на частоті 10^4 Гц.

гістерезис, залежать від швидкості зміни температури і мають високу нелінійність - залежність від амплітуди вимірного електричного поля. В даному діапазоні діелектрична сприйнятливість може бути також ефективно зменшена монодомінізацією зразка, шляхом прикладання електричного поля вздовж полярного напрямку. В роботі [128] було зроблено припущення, що залежний від конкретного зразка сильний неергодичний діелектричний внесок, який спостерігається при $T \geq 250$ К, може бути пов'язаний з доменними стінками.

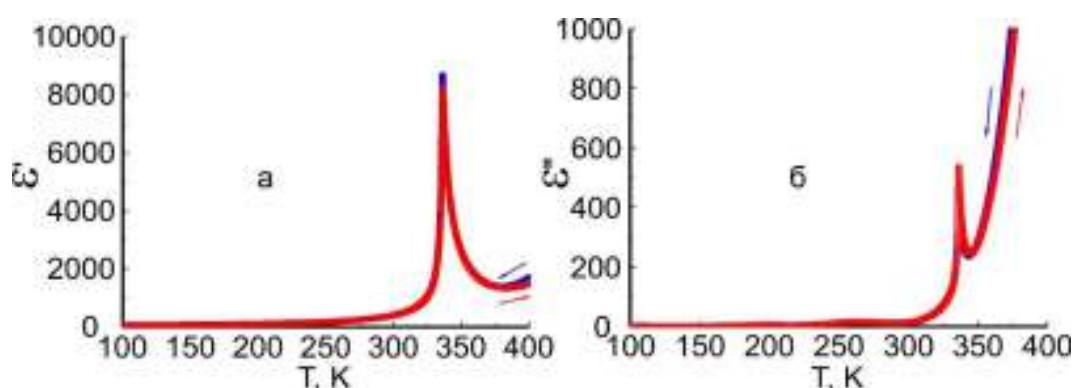


Рис. 4.8. Температурна залежність реальної (а) і уявної частин (б) діелектричної проникності кристалів $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ отриманих методом хімічних транспортних реакцій, виміряних в режимі охолодження і нагрівання на частоті 10^4 Гц.

Вищезазначені дані показують, що необхідні подальші дослідження релаксаційних явищ діелектричних властивостей в сегнетоелектричній фазі кристалів $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ та актуальними є їх співставлення з можливими внесками, пов'язаними з поляронами [129].

На рис. 4.7 і 4.8 представлені температурні залежності діелектричної сприйнятливості для зразків, отриманих як методом Бріджмена так і із газової фази в інтервалі температур 100-400 К. Крім сильної аномалії поблизу фазового переходу другого роду при 337 К, у газотранспортному зразку спостерігається своєрідна релаксаційна поведінка сприйнятливості в параелектричній фазі. Така релаксаційна аномалія відсутня для зразків $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ отриманих методом Бріджмена, але тут спостерігаються високі діелектричні втрати в сегнетоелектричній фазі, трохи нижче температури ФП [130].

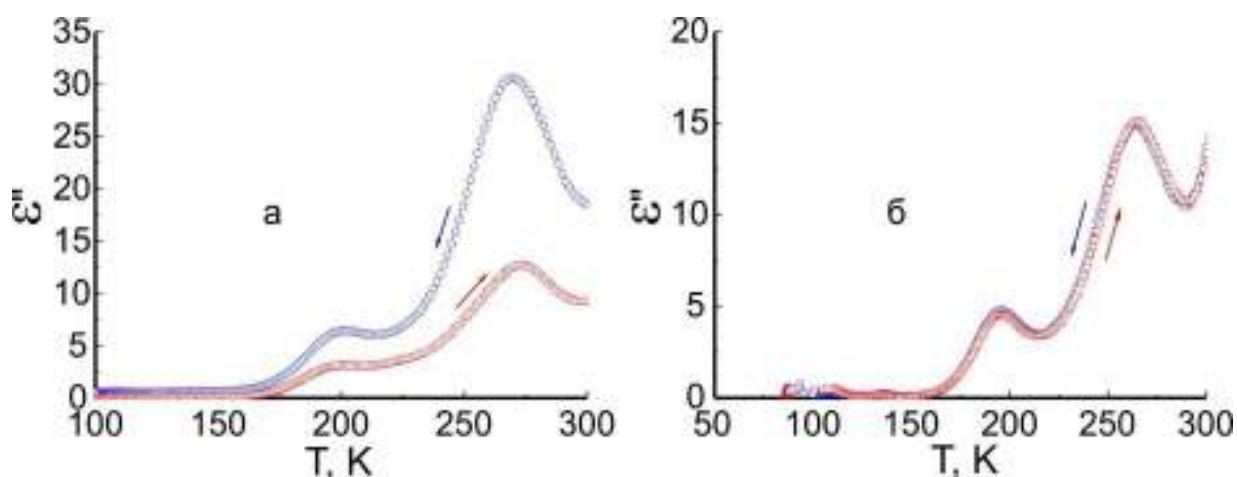


Рис. 4.9. Температурна залежність діелектричних втрат, виміряних в режимі нагрівання та охолодження, для кристалів $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ отриманих методом Бріджмена (а) і хімічних транспортних реакцій (б) на частоті 10^4 Гц.

На низькотемпературній ділянці $\varepsilon''(T)$ спостерігаються два максимуми діелектричних втрат для обох зразків, Бріджмена та ХТР (рис. 4.9). Ці максимуми розташовані на фоні температурної залежності діелектричної сприйнятливості, яка пов'язана з вкладом доменних стінок. Цей фоновий хід демонструє сильний температурний гістерезис для БР зразка, і майже відсутній для ХТР зразка.

Температурні залежності діелектричних втрат для різних частот (рис. 4.10) явно демонструють релаксаційну поведінку. Температурна еволюція відповідних діаграм Коул-Коул може бути описана за допомогою дебаєвських спектральних співвідношень з параметром розмиття α ; з Арреніусівською поведінкою часу релаксації $\tau_0^{-1} \approx 10^5$ Гц і 10^6 Гц, і енергією активації $E_a \approx 0.23$ еВ і 0.57 еВ для низько- та високотемпературної аномалії відповідно, у випадку зразка БР. Аналогічні характеристики процесів діелектричної релаксації були знайдені для вирощених методом ХТР кристала $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$. Параметр розмиття $\alpha \approx 0.5$ для обох процесів, і мають максимуми втрат близько 190 К і 270 К на частоті 10^4 Гц (рис. 4.10). Важливо зазначити, що при аналізі даних в роботі [127] при описі релаксаційного процесу при температурі близько 60 К також було отримане аналогічне значення $\alpha \approx 0.5$.

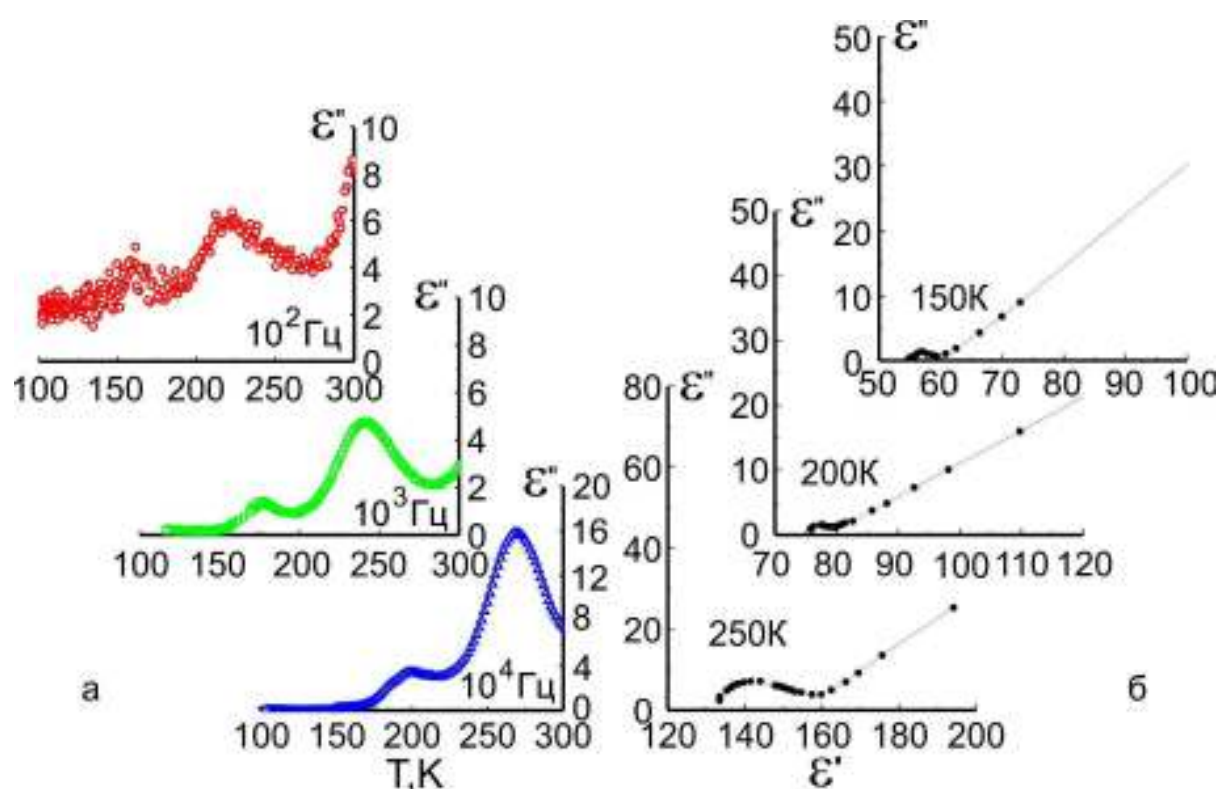


Рис. 4.10. Температурна залежність діелектричних втрат, виміряна на різних частотах (а) та діаграми Коула-Коула при різних температурах (б) для кристалів $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ отриманих методом Бріджмена.

Було також проведено дослідження впливу освітлення на діелектричні властивості кристалів $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ (рис. 4.11). Освітлення зразка, отриманого методом Бріджмена, понижує низькотемпературні ($T < 270\text{K}$) аномалії діелектричних втрат і підвищує діелектричні втрати при високих температурах в параелектричній фазі ($T > 340\text{K}$). Протилежний вплив освітлення спостерігається для зразків $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$, отриманих із газової фази. Тут, у сегнетоелектричній фазі, при низьких температурах ($T < 270\text{K}$) максимальні втрати зростають із підсвічуванням, і зменшуються при високих температурах ($T > 340\text{K}$) в параелектричній фазі.

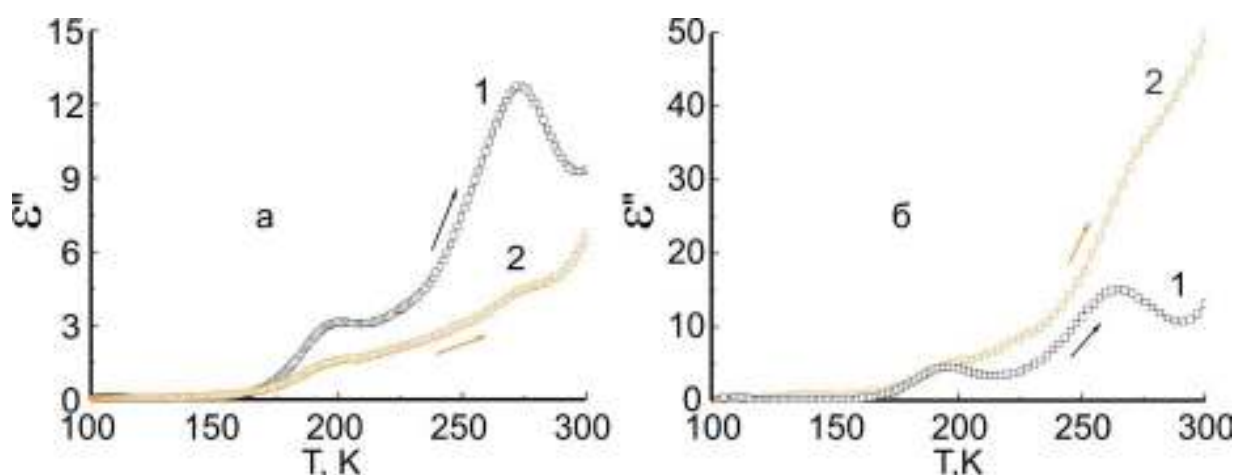


Рис. 4.11. Низькотемпературний діапазон температурної залежності діелектричних втрат, виміряний в режимі нагрівання на частоті 10^4 Гц для кристалів $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$, отриманих методом Бріджмена (а) і газового транспорту (б) у темряві (1) та при освітленні помаранчевим світлом (2).

Температурна залежність спектрів комбінаційного розсіювання дає додаткову інформацію про ангармонічність кристалічної решітки. Різниця відстаней між енергетичними рівнями квантового ангармонічного осцилятора проявляється в вигляді розщеплення спектральних ліній Раманівського спектру з появою додаткових піків (за прогнозами теорії груп) при підвищенні температури зразка. Для кристалу $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ всі низькочастотні зовнішні коливання ґратки та високочастотні внутрішні коливання структурних груп

P_2S_6 демонструють зростання асиметрії спектральних ліній комбінаційного розсіювання з їх розмиванням при нагріванні, що пов'язано з розщепленням та появою додаткових спектральних смуг. Наприклад, низькочастотна A' мода яка при 87 K знаходиться біля 40 см^{-1} при нагріванні зсувається в область нижчих частот з появою додаткових смуг (рис. 4.12). Це відхилення стає чітким при $T \geq 150\text{ K}$, що пов'язано з формою ангармонічного трьохямного локального потенціалу (рис. 4.13).

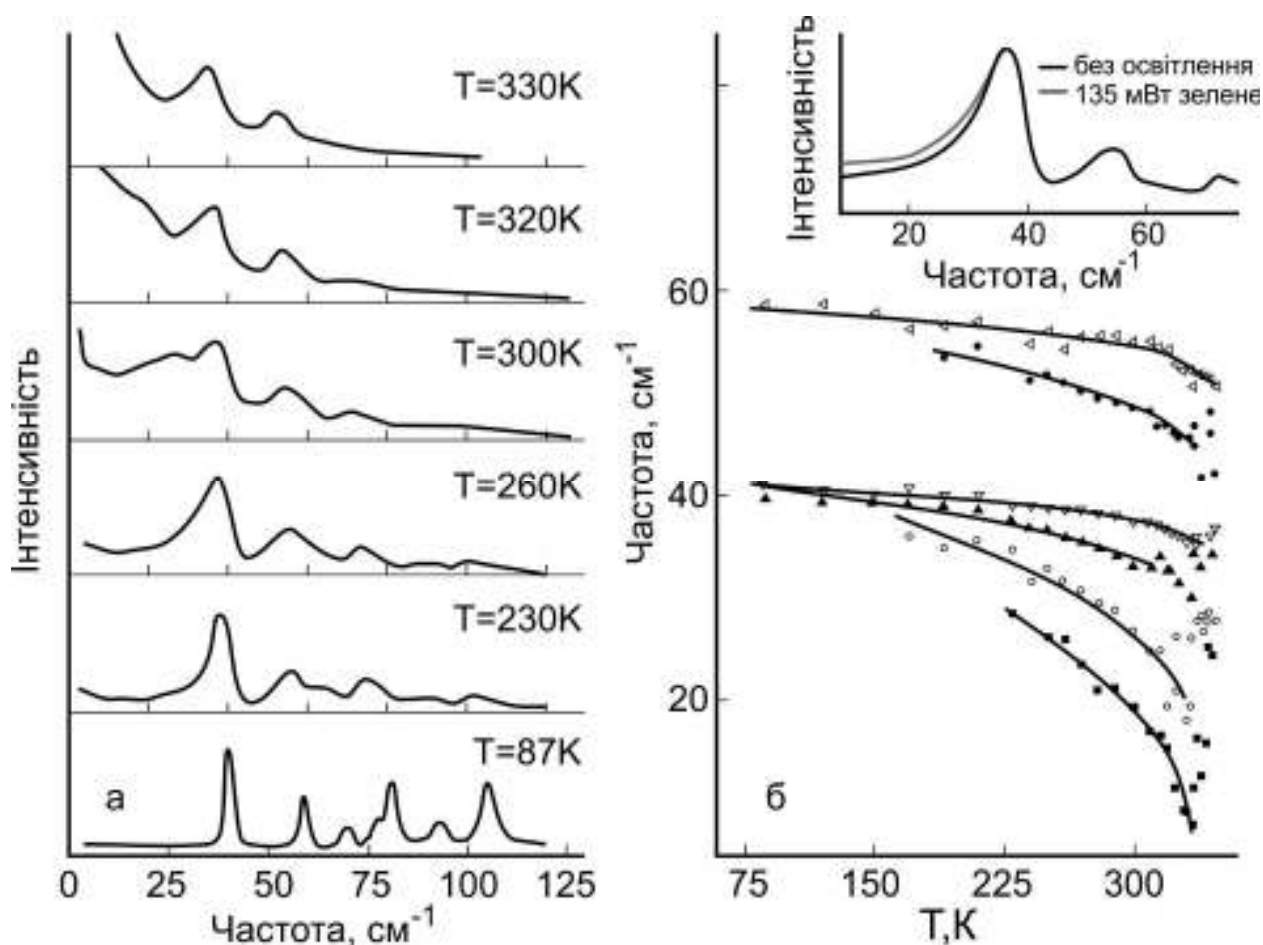


Рис. 4.12. Температурна залежність спектрів комбінаційного розсіювання (а) та частот низькоенергетичних смуг (б) кристала $Sn_2P_2S_6$ отриманого із газової фази. На вставці представлено вплив додаткового освітлення на спектр комбінаційного розсіювання [120].

Дані комбінаційного розсіювання світла демонструють сильну ангармонічність кристалічної ґратки, яка пов'язана з електрон-фононою

взаємодією. Поведінка сильно ангармонічних систем з різною формою локального потенціалу було теоретично проаналізовано в роботі [131], і аналогічно до експериментальних даних (рис. 4.12 та 4.13). При цьому було виявлено схожу температурну еволюцію фононних спектрів з появою додаткових спектральних ліній. Нами також було виявлено деяке збільшення інтенсивності низькочастотних спектральних ліній (рис. 4.12) при додатковому підсвічуванні зразків $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ під час запису Раманівських спектрів. Цей факт, очевидно, свідчить про те, що ангармонічність системи зростає при збудженні електронів через заборонену зону [132].

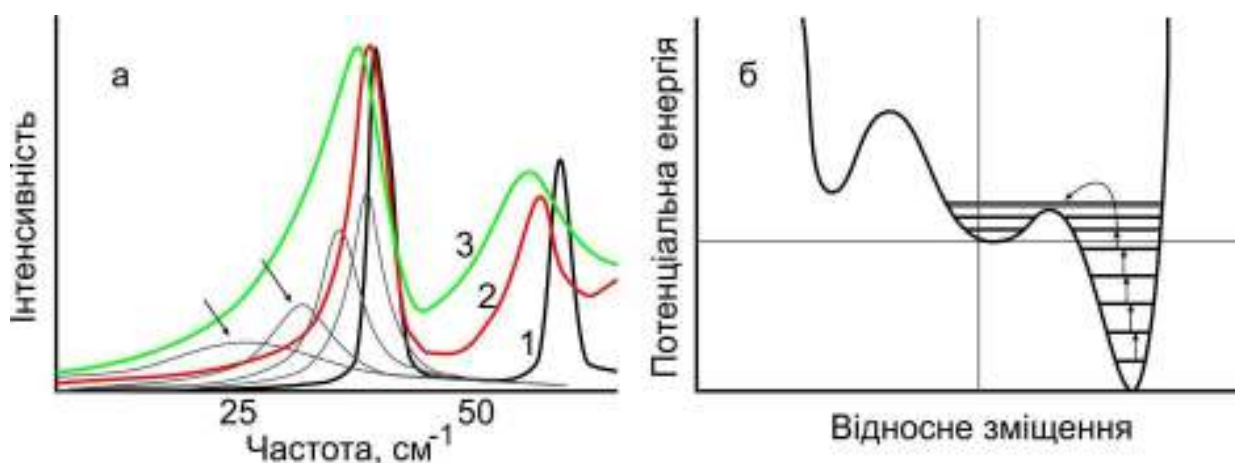


Рис. 4.13. (а) Низькочастотна ділянка спектру комбінаційного розсіювання для кристала $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ отриманого методом хімічних транспортних реакцій при: 1 - 87 К, 2 - 210 К, 3 - 260 К. Спектр при температурі 260 К екстрапольований кривою Гауса, додаткові спектральні лінії показані стрілками. (б) локальний ангармонічний потенціал [120].

Можна припустити, що низькотемпературні релаксаційні діелектричні аномалії в кристалах $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$, очевидно, пов'язані з рухом поляронів в вимірному електричному полі. Таке припущення базується на порівнянні характерних частот та енергії активації, що впливає з температурних залежностей діелектричних та оптичних даних, і узгоджується зі схемою [118]

локальних енергетичних станів малих діркових та електронних поляронів разом з акцепторними та донорними рівнями в забороненій зоні кристалів $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$.

Дослідження температурної залежності спектрів фотолюмінесценції (ФЛ) [124, 125] виявили наявність сильного «помаранчевого» піку з положенням в межах від 1.3 еВ до 2 еВ для різних зразків (рис. 4.14). Для зразків з домінуючими вакансіями олова (тобто "коричневими" або "темними" зразками [121], або зразками типу I, як було вказано в [124]), сильна ФЛ спостерігається зі спектральним максимумом в межах 1,6 еВ [124, 125].

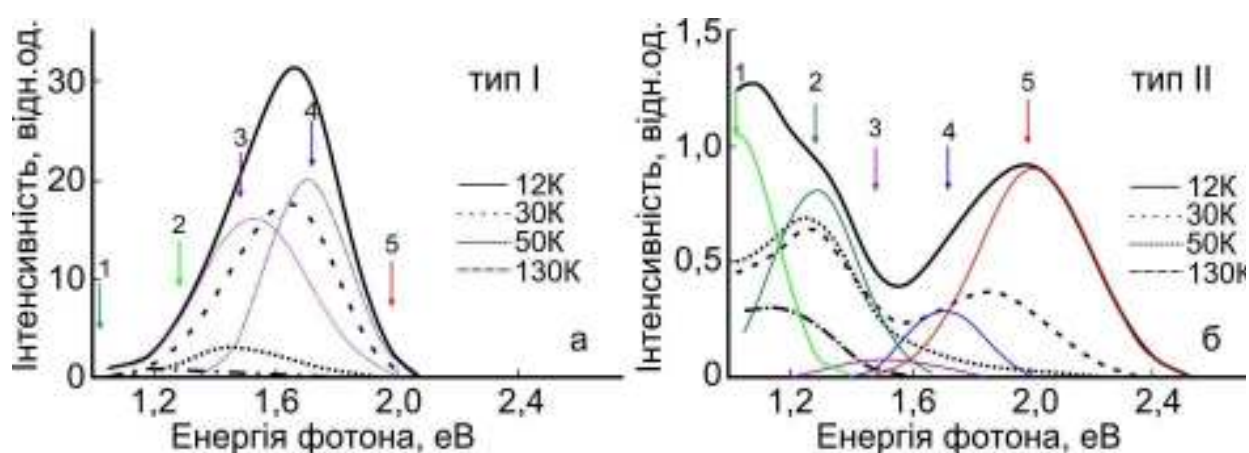


Рис. 4.14. Спектри фотолюмінесценції для зразків $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ отриманих методом хімічних транспортних реакцій типу I (а) та типу II (б) при різних температурах. Стрілки показують максимум позиції кривих Гауса, які відповідають апроксимації експериментальних спектрів [124, 125].

Для зразків $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ з великою концентрацією вакансій сірки ("жовті" зразки [121], або типу II [124]) спектральні максимуми ФЛ розміщуються поблизу 2 еВ, а його інтенсивність менша в 30 разів. При нагріванні зразків $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ типу I від 4.2 К до 130 К інтенсивність найбільш інтенсивних спектральних ліній ФЛ поблизу 1.5 та 1.7 еВ сильно зменшуються з енергією активації $E_a \approx 0.01$ еВ (рис. 4.16). Слід зазначити, що в спектрах фотолюмінесценції кристалів $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ було виявлено п'ять спектральних ліній [124, 125]: 1 - 1 еВ; 2 – 1.3 еВ; 3 – 1.5 еВ; 4 – 1.7 еВ; 5 - 2 еВ. Далі спробуємо

пояснити походження цих ліній з урахуванням запропонованої раніше енергетичної схеми локальних рівнів (рис. 4.16).

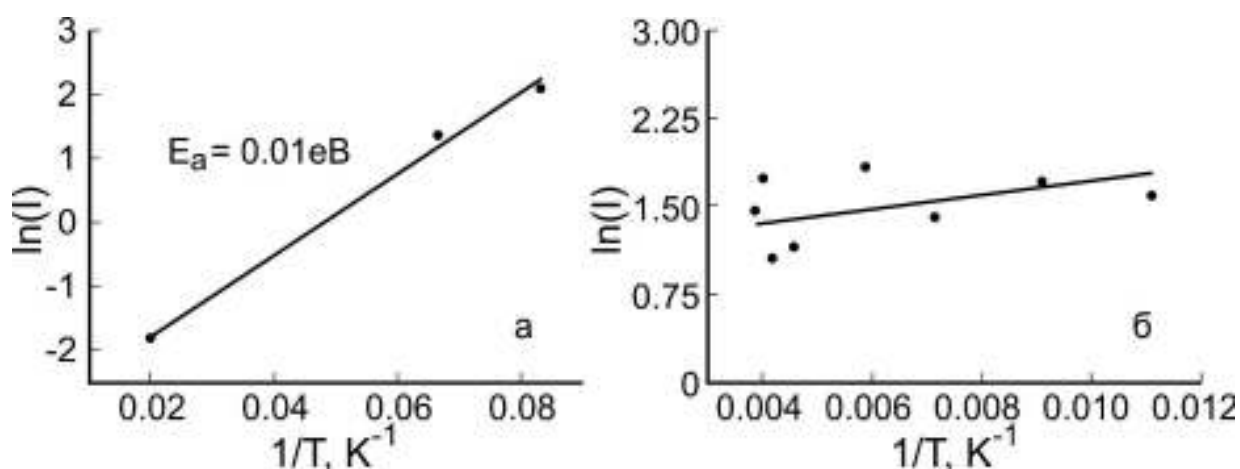


Рис. 4.15. Напівлогарифмічні ділянки температурної залежності спектральних смуг фотолюмінесценції номер 4 для зразка $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ типу I (а) та для додаткових Раманівських спектральних ліній (б) [120].

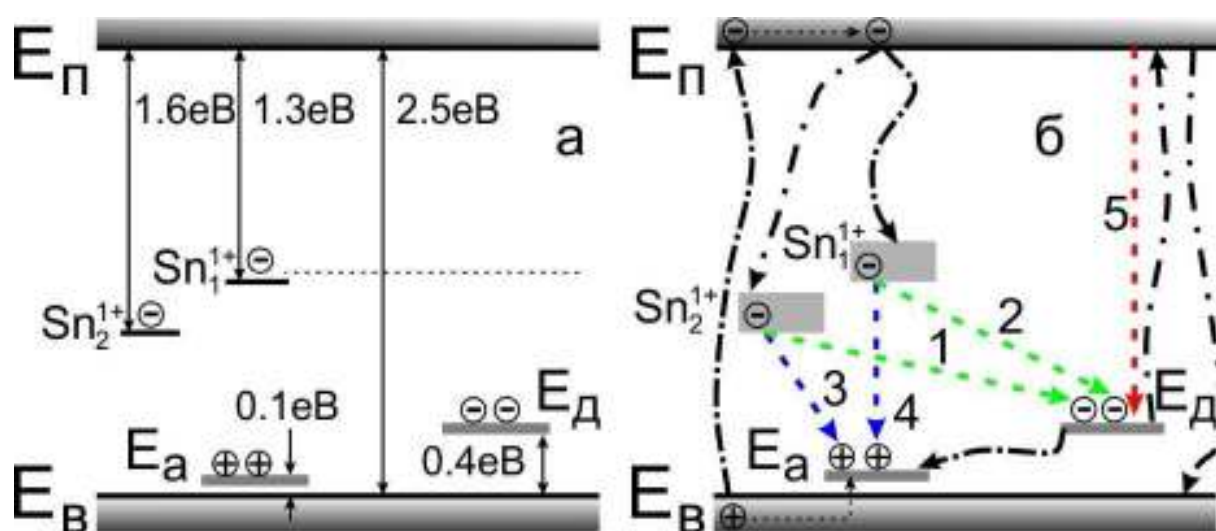


Рис. 4.16. Енергетична схема (а) акцепторних (E_a), донорних (E_d) та енергетичних рівнів електронних поляронів малого радіусу (Sn_1^{1+} , Sn_2^{1+}) в кристалах $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ з вакансіями олова та сірки [119]. На рисунку (б) показані процеси збудження та рекомбінації електронів. Стрілками з номерами від 1 до 5 показані процеси радіаційної рекомбінації, пов'язані з аналогічним номером спектральних смуг фотолюмінесценції (рис. 4.14).

Спектральні лінії "3" та "4" пов'язані з випромінюванням, яке обумовлене анігіляцією електронних та діркових поляронів. Лінії "1" та "2" пов'язані з радіаційною рекомбінацією електронних поляронів з іонізованими донорними центрами. Лінія "5" спричинена радіаційною рекомбінацією вільного електрона із зони провідності з іонізованими донорними центрами.

Очевидно, що найбільш інтенсивні спектральні лінії ФЛ "3" та "4" пов'язані з анігіляцією вільних поляронних екситонів (рис. 4.18, а) $S^- - Sn_1^+$ і $S^- - Sn_2^+$, де Sn_1^+ та Sn_2^+ позначають два типи катіонів олова в сегнетоелектричній фазі, а S^- представляє іони сірки (у сегнетоелектричній фазі існують шість типів іонів сірки).

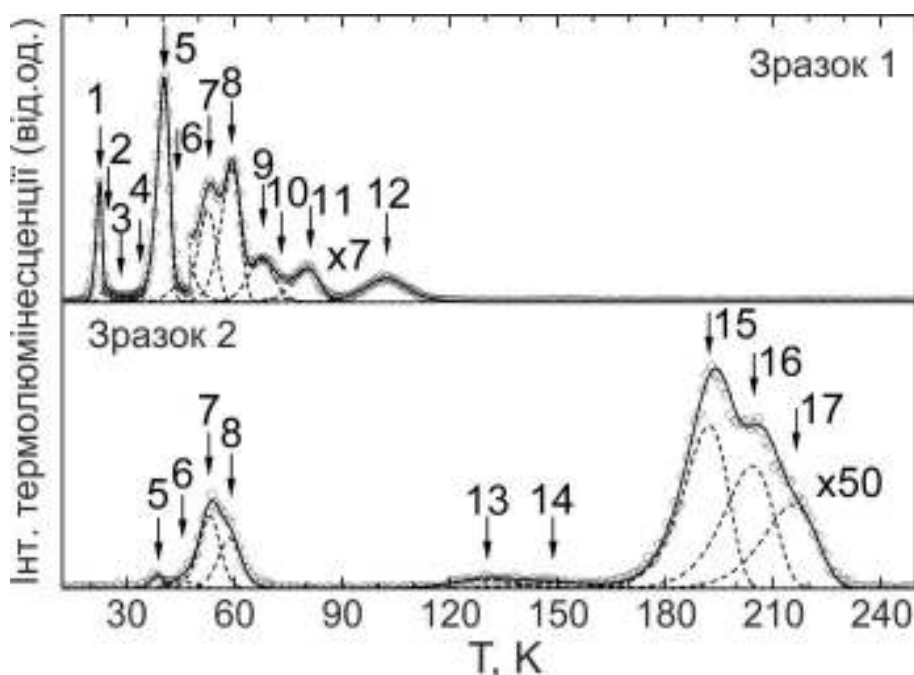


Рис. 4.17. Криві термолюмінесценції, отримані на двох різних зразках. Зразок 1 – отриманий із газової фази, зразок 2 – отриманий із розплаву [126].

Спектр термолюмінесценції (ТЛ) кристалу $Sn_2P_2S_6$ типу I містить декілька різких максимумів свічення нижче 100 К, які характеризуються енергією активації близько 0.1 еВ [125, 126]. Для зразка $Sn_2P_2S_6$ типу II спектр ТЛ має декілька розмитих максимумів нижче 100 К, але тут з'являються додаткові слабкі лінії в інтервалі температур 100-200 К з енергією активації

близько 0.2 eV і досить сильні та широкі лінії свічення в діапазоні температур 200-250 K з енергією активації близько 0.5 eV [126].

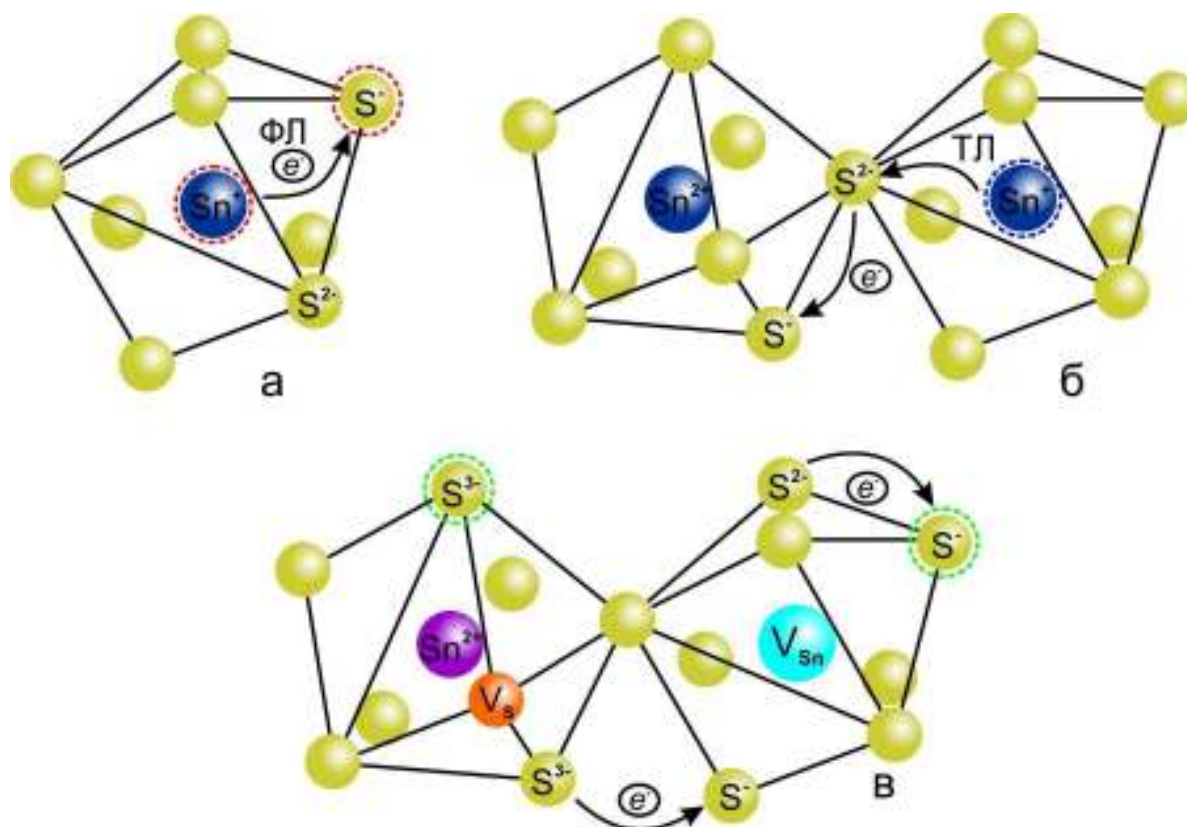


Рис. 4.18. Схеми: анігіляції діркових та електронних поляронів при фотолюмінесценції (а); стрибкоподібного переходу діркового полярону та його подальшої анігіляції з електронним поляроном при термолюмінесценції (б); орієнтаційна (в заданому додекаедрі сірки) і трансляційна (між різними додекаедрами сірки) стрибки з донорно-акцепторною компенсацією (в).

Слід відмітити, що спектр ТЛ нижче 100 K для зразків типу I є більш інтенсивним, ніж для зразків типу II. Очевидно, що термолюмінесценція пов'язана з радіаційною анігіляцією вільних електронних і діркових поляронів, які довго зберігаються (після вимкнення збуджуючого освітлення) і можуть рекомбінувати після зростання температури (рис. 4.18, б) до досягнення енергетичної відстані рекомбінації, що спостерігається при нагріванні зразка до 100 K. Очевидно, що діркові полярони мають більшу рухливість, ніж електронні полярони, а різні позиції восьми іонів сірки, які будують додекаедр,

оточені катіонами олова (рис. 4.18), що визначає кількість (сім) піків у ТЛ-спектрі нижче 100 К.

Для зразка типу II лінії свічення ТЛ в межах 100-250 К, скоріше за все, пов'язані з термічним стрибком зв'язаних поляронів при наявності високої концентрації вакансій сірки з сильними електричними диполями (Рис. 4.18, с).

Загалом можемо припустити, що при $T < 100\text{K}$ рух (або стрибки) збуджених світлом вільних діркових поляронів S^- відбувається всередині додекаедра іонів сірки навколо катіонів олова з енергією активації $E_a \approx 0.1\text{ eV}$. При нагріванні до 100 К найбільш інтенсивні спектральні лінії "3" та "4" (поблизу 1.5 eV та 1.7 eV) зменшуються на $E_a \approx 0.01\text{ eV}$ (рис. 4.16), що визначається температурним зсувом (релаксацією) параметру порядку (спонтанної поляризації) в трьохявному потенціалі. Це ілюструє спостережувана температурна залежність інтенсивності додаткової лінії в спектрі комбінаційного розсіювання (рис. 4.13), яка при нагріванні також зростає з аналогічною енергією активації (рис. 4.16).

В діапазоні 100-250 К зв'язані полярони вже рекомбінують внаслідок більш інтенсивних теплових рухів іонів та меншої нееквівалентності хімічних зв'язків у цьому температурному інтервалі, що впливає з форми локального трьохявного потенціалу (рис. 4.13). При $T \geq 200\text{ K}$, очевидно, у процесі випромінюючого розпаду поляронів бере участь донор-акцепторна компенсація з енергією активації $E_a \approx 0.5\text{ eV}$ (рис. 4.18, в).

Отже, спостережувані енергії активації пов'язані з формою локального потенціалу ($\approx 0.01\text{ eV}$), з енергією активації акцепторних та діркових поляронів ($\approx 0.1\text{ eV}$) а також енергією донорних рівнів ($\approx 0.5\text{ eV}$). Тепер, враховуючи ці характерні енергії, можна спробувати інтерпретувати процеси діелектричної релаксації. Найнижча температура релаксації (близько 60 К) з $E_a \approx 0.1\text{ eV}$ може бути пов'язана з переорієнтацією діркових поляронів усередині даного додекаедра іонів сірки (рис. 4.18, в). Проміжний максимум діелектричних втрат (при $\sim 190\text{ K}$ на 10^4 Гц), скоріше за все, також пов'язаний з переорієнтацією діркових поляронів, які вже обумовлені меншою

неврівноваженістю хімічних зв'язків та більшою амплітудою теплових рухів іонів при $T \geq 100$ К. Найбільш високотемпературні діелектричні релаксації з максимумом втрат близько 270 К на частоті 10^4 Гц і з $E_a \approx 0.5$ еВ можуть бути пов'язані з поступальним рухом діркових поляронів, яка підтримується донорно-акцепторною компенсацією (рис. 4.18, в).

Різний характер впливу освітлення також може бути пояснений в описаній поляронній схемі з акцепторними та донорними станами вакансій олова (V_{Sn}) та вакансіями сірки (V_S). Для зразка ХТР з високою концентрацією акцепторів (V_{Sn}) освітлення збільшує концентрацію діркових поляронів шляхом збудження електрона з верхівки валентної зони до зони провідності, а далі, шляхом створення електронних поляронів (рис. 4.16). При цьому діелектричні релаксації, пов'язані з дірковими поляронами. Для зразка, отриманого методом Бріджмена, з високою концентрацією донорних центрів (V_S), під час освітлення електрони збуджуються від донорного рівня до зони провідності, після чого утворюють електронні полярони. При цьому процес донор-акцепторної компенсації зменшується, а аномалії діелектричної релаксації стають меншими.

Слід зазначити, що діелектрична релаксація спостерігається і в умовах темряви, коли можуть бути залучені тільки діркові полярони. Ці полярони створюються вакансіями олова, які присутні у всіх зразках $Sn_2P_2S_6$, та мають особливо високу концентрацію у зразках отриманих методом хімічних транспортних реакцій. В кристалах, отриманих методом Бріджмена, характерна більш висока концентрація вакансій сірки, яка індукує донорний стан з сильними електричними диполями. Такі полярні дефекти можуть створювати додаткове обмеження руху діркових поляронів у кристалічній решітці $Sn_2P_2S_6$. Звичайно, різні концентрації внутрішніх і зовнішніх дефектів можуть визначати велику кількість центрів захоплення носіїв заряду в кристалах $Sn_2P_2S_6$. Завдяки цьому спектр часів релаксації діелектричного вкладу для діркових поляронів може бути різним.

Як згадувалось раніше [119], в кристалах $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ з високою концентрацією вакансій олова та діркових поляронів спостерігається велика електропровідність та присутнє сильне підвищення діелектричних втрат в параелектричній фазі при високих температурах (рис. 4.8). Для кристалів $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ з великою концентрацією вакансій сірки електропровідність низька, що відповідає меншій концентрації акцепторних центрів та їх ефективну компенсацію. Більш того, обмеженість руху поляронів сильними електричними диполями вакансій сірки визначає їхню низьку рухливість і низькі діелектричні втрати при нагріванні в параелектричну фазу (рис. 4.7).

Сильне закріплення або “pinning” доменних стінок у сегнетоелектричній фазі, трохи нижче T_0 , визначається носіями заряду в ХТР зразках $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ з високою провідністю. Слабке закріплення доменних стінок локальними дипольними дефектами спостерігається в Бріджменівських зразках $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ з низькою електропровідністю. Очевидно, що в останньому випадку наявні умови для температурного гістерезису діелектричного вкладу, обумовленого доменними стінками.

Для напівпровідникових кристалів $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ з локальним трьохямним потенціалом в основному стані, що пов'язано змінами хімічного зв'язку і перенесенням заряду при переході в сегнетоелектричну фазу, аномалії релаксації низькочастотної діелектричної сприйнятливості і їх зміна при освітленні можуть бути пов'язані з динамікою діркових поляронів малого радіусу з донорно-акцепторною компенсацією процесів в решітці з вакансіями олова і сірки. Температурна залежність форми спектральних смуг комбінаційного розсіювання, яка характеризує ангармонічність кристалічної ґратки, і спостережуване зменшення температури фотолюмінесценції [124, 125] збігаються з енергетичним бар'єром в локальному потенціалі. Енергія активації діелектричних релаксаційних процесів, а також спектральні смуги світіння термолюмінесценції [126] які корелюють з положенням в забороненій зоні позицій мілких акцепторних станів, обумовлених вакансією олова і

глибокими донорними рівнями, пов'язаними з вакансіями сірки, свідчать про динаміку поляронів спричиненими донорно-акцепторною компенсацією.

4.3. Трансформація хімічних зв'язків і поляронні ефекти в сегнетоелектриках типу $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}(\text{Se})_6$

При заміщенні сірки на селен, в кристалах $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$, іонність хімічного зв'язку, очевидно, стає меншою, ніж в аналогічній сполуці сірки. Цей важливий фактор зменшує електрон-фононну взаємодію і може ефективно змінити напівпровідникові і сегнетоелектричні властивості. Нещодавно було встановлено, що зниження LO-TO розщеплення полярної м'якої оптичної моди покращує лінійну взаємодію м'яких оптичних і акустичних гілок і індукує неспівмірну фазу при заміні сірки на селен [133]. Тому представляє інтерес вплив варіації хімічного зв'язку на властивості кристалів $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}(\text{Se})_6$. Для цього були проведені дослідження діелектричних властивостей вказаних матеріалів в низькотемпературній ділянці сегнетоелектричної фази на різних частотах.

Діелектричні властивості зразків в діапазоні частот 10^2 - 10^6 Гц досліджувались за допомогою ємнісного мосту HP4284A [134] в інтервалі температур 30-400 К. Для проведення вимірювань використовувались кристали $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ і $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ отриманих методом хімічних транспортних реакцій (ХТР) та методом Бріджмена (Бр) [3]. В процесі вирощування використовувався стехіометричний вміст високочистих складових компонент сполук - елементарного олова, фосфору, сірки або селену. Для створення електродів вимірного конденсатора на полярні зрізи зразків, з типовими розмірами близько $1 \times 5 \times 5$ мм³, була нанесена срібна паста.

Отримані температурні залежності діелектричної проникності демонструють явні аномалії на фазовому переході другого роду (ФП) поблизу $T_0 = 337$ К для кристала $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$, і другого роду (при $T_1 = 220$ К) та перехід першого роду ($T_c = 193$ К) з параелектричної фази в неспівмірну- і далі в

сегнетоелектричну фази в кристалах $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ [3]. Значення константи Кюрі-Вейса дорівнює $\sim 10^5$ К, аналогічно тому, що було вказано для параелектричної фази цих кристалів в попередніх дослідженнях [3]. Надалі будемо звертати більшу увагу на низькотемпературні релаксаційні особливості в сегнетоелектричній фазі кристалів $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ і $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$.

Для отриманих методом хімічних транспортних реакцій кристалів $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ спостерігаються три аномалії $\varepsilon''(T)$ поблизу температур 50 К, 170 К і 250 К на найнижчій частоті $\sim 10^3$ Гц (рис. 4.18). Подібні аномалії спостерігались і на залежностях $\varepsilon'(T)$ і $\varepsilon''(T)$ для зразків $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$, вирощених методом Бриджмана. В кристалах $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ спостерігаються дві аномалії діелектричних втрат біля температур 35 К і 90 К на частоті 10^3 Гц (рис. 4.19). Всі аномалії зсуваються до вищих температур із зростанням частоти, що вказує на їх релаксаційний характер.

За допомогою підгонки температурно-частотної еволюції отриманих діелектричних даних за співвідношенням Арреніуса:

$$\nu = \nu_0 \cdot e^{-\frac{E_A}{kT}} \quad (4.23)$$

де E_A - енергія активації, отримуємо наступні значення цього параметру для сполуки сірки 0.08 еВ (50 К), 0.27 еВ (170 К) і 0.49 еВ (250 К) (рис. 4.20); і відповідно 0.06 еВ (35 К) і 0.18 еВ (90 К) для сполуки селену (рис. 4.21). Для всіх спостережених релаксаційних процесів було виявлено розмиття часів релаксації з параметром розмивання $\alpha \approx 0.5$. Цей параметр отримується з емпіричної формули Коула-Коула:

$$\varepsilon^* = \varepsilon_\infty + \frac{\Delta\varepsilon}{1 + (1\omega\tau)^{1-\alpha}} \quad (4.24)$$

де $\Delta\varepsilon$ являє собою глибину діелектричної релаксації, τ є середнім і найбільш імовірним часом релаксації, ε_∞ відображає внесок всіх полярних фононів і електронної поляризації до діелектричної проникності, а $0 \leq \alpha \leq 1$ - параметр ширини функції розподілу Коула-Коула; Коли $\alpha = 0$ рівняння (4.24) зводиться до формули Дебая. Області діелектричної дисперсії в кристалах $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ та

$\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$, можуть бути апроксимовані формулою (4.24) з параметрами, які найбільш точно підходять для опису залежностей $\varepsilon^*(\omega)$.

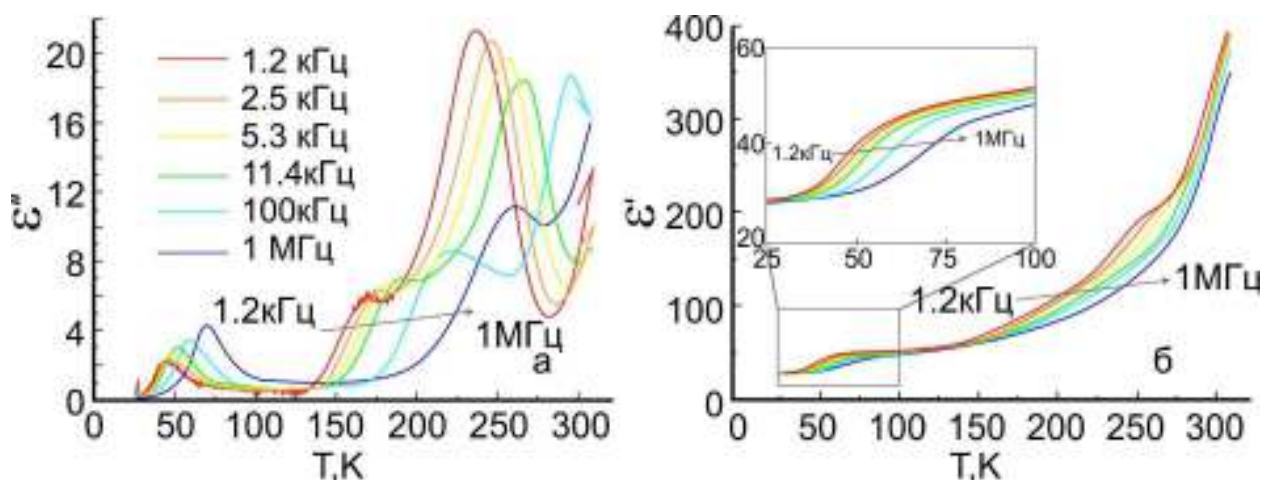


Рис. 4.18. Реальна (б) та уявна (а) частини низькотемпературної діелектричної проникності кристала $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ на різних частотах.

У попередніх дослідженнях діелектрична релаксація в кристалах $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ при низьких температурах пов'язувались з залишковим розупорядкуванням кристалічної ґратки [127]. Пізніше нами було встановлено, що ці явища обумовлені динамікою поляронів малого радіусу при найнижчих температурах та їх динамікою за рахунок процесів донорно-акцепторних

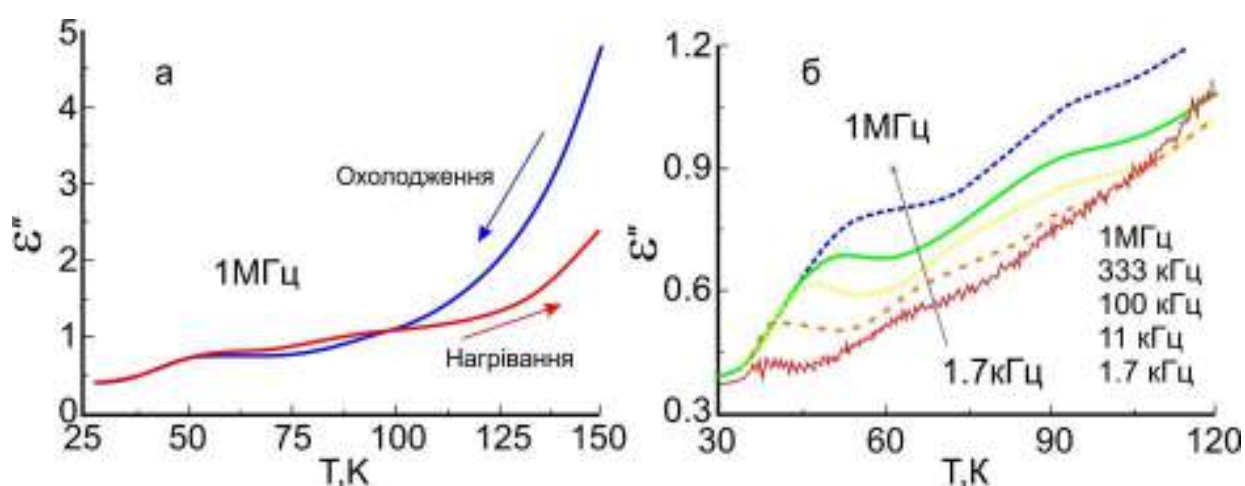


Рис. 4.19. Уявна частина діелектричної проникності при низькій температурі кристала $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ на різних частотах.

компенсацій при більш високих температурах [120]. Для кристалів $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ подібне тлумачення низькотемпературних діелектричних релаксацій також може бути застосовано, а отримані експериментальні дані свідчать про зменшення енергій активації для сполуки селеніду [135].

Формування та динаміка поляронів пов'язані з особливостями хімічних зв'язків та внутрішніми дефектами кристалічної ґратки. Для кристалів $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ раніше була встановлена провідна роль іонно-ковалентного зв'язку і стереоактивності катіону олова на сегнетоелектричний стан та проведені розрахунки в наближенні локальної густини (LDA) енергетичної структури цих кристалів для ідеальної ґратки, і в випадку нестачі (вакансій) сірки та олова [117, 118]. Було встановлено, що акцепторні стани, обумовлені вакансіями олова ($E_a \approx 0.1$ eV) та донорні стани, які пов'язані з вакансіями сірки ($E_d \approx 0.5$ eV), розташовані в забороненій зоні біля верхівки валентної зони [118, 119].

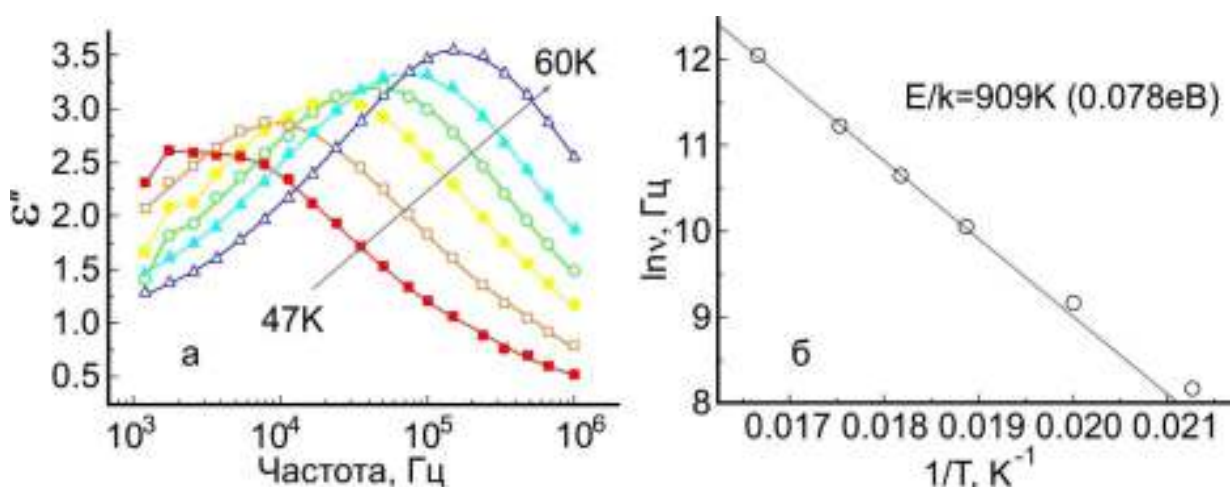


Рис. 4.20. Частотна залежність уявної частини діелектричної проникності кристалу $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ при низьких температурах (а) та діаграма Арреніуса характерної частоти ν , визначеної з максимуму частотної залежності уявної частини діелектричної проникності (б). Суцільна лінія відповідає найкращій апроксимації співвідношенням Арреніуса.

Таблиця 4.1.

Основні характеристики кристалів $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ та $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$

	$\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$	$\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$
$T_{\text{плавлення}}, \text{K}$	1051	947
$T_{\text{Дебая}}, \text{K}$	100	80
E_g , при 77K, eV	2,5	2
T_0, K	337	
T_i, T_c, K		220, 193
$P_s, \text{мкКл}\cdot\text{см}^{-2}$	16	10
$\Delta U_{\text{loc}}, \text{eV}$	≈ 0.01	≈ 0.01
$\omega_{\text{м'якої моди}}$ при 77K, см^{-1}	41	39

Проведені раніше [117, 118] квантово-механічні розрахунки з використанням теорії функціоналу густини (DFT) та в наближенні локальної густини (LDA) електронної структури з частковими густинами станів для параелектричної та сегнетоелектричної фаз кристалу $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$. Показове стереоактивність катіонів олова (подібно до кристалу $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$) як і високий внесок $\text{Sn}5s$ орбіталі у верхній частині валентної зони (рис. 4.22). Така гібридизація може бути представлена як sp^2 змішування $5s$ орбіталей олова з $4p$ орбіталями селену і з подальшим змішуванням отриманої антизв'язуючої частини з $5p$ орбіталями олова. Звичайно, для висококоординованих позицій атомів олова в межах октаєдрів селену гібридизація вищого порядку, така як sp^2d^5 , більш адекватно відображає змішування валентних орбіталей атомів металів та лігандів. $5s$ орбіталі іонів олова, які розміщуються в основному в діапазоні енергії від 6 до 8 eV (рис. 4.22), можна простежити по всій валентній зоні, навіть на його дні - біля 15 eV, де спостерігається змішування $5s$ орбіталей олова і $3s$ орбіталі фосфору та $3s$ орбіталю сірки. Це змішування відображає досить сильну ковалентність зв'язків в кристалі $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$. Підвищення ковалентності в кристалі $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ відображається в його основних властивостях [3] (табл. 4.1): температура плавлення кристалу T_n і температура

Дебая T_D зміщуються у бік низьких температур, разом із зменшенням ширини забороненої зони.

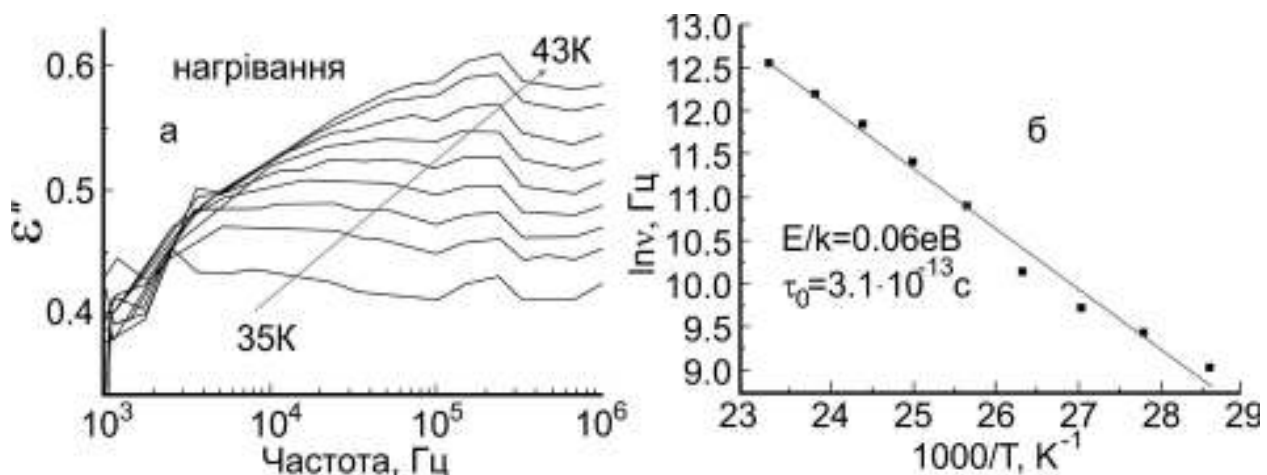


Рис. 4.21. Частотна залежність уявної частини діелектричної проникності кристала $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ при низьких температурах (а) та діаграма Арреніуса (б) характерної частоти ν , визначеної з максимуму частотної залежності уявної частини діелектричної проникності. Суцільна лінія відповідає найкращій апроксимації співвідношенням Арреніуса.

Стереоактивність катіонів олова в ґратці селеніду аналогічна тому, що було встановлено для кристала $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$. Отже, для $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ також може бути представлений аналогічний трьох-ямний локальний потенціал [118] для флуктуацій параметру порядку (спонтанної поляризації). Це підтверджено подібними значеннями частоти м'якої оптичної моди в сегнетоелектричній фазі при низьких температурах (табл. 4.1). Але для $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$, внаслідок меншої іонності, взаємодія між сусідніми комірками слабшає і знижується температура переходу від параелектричної фази до полярного сегнетоелектричного стану. Дійсно, за розрахунками LDA було встановлено,

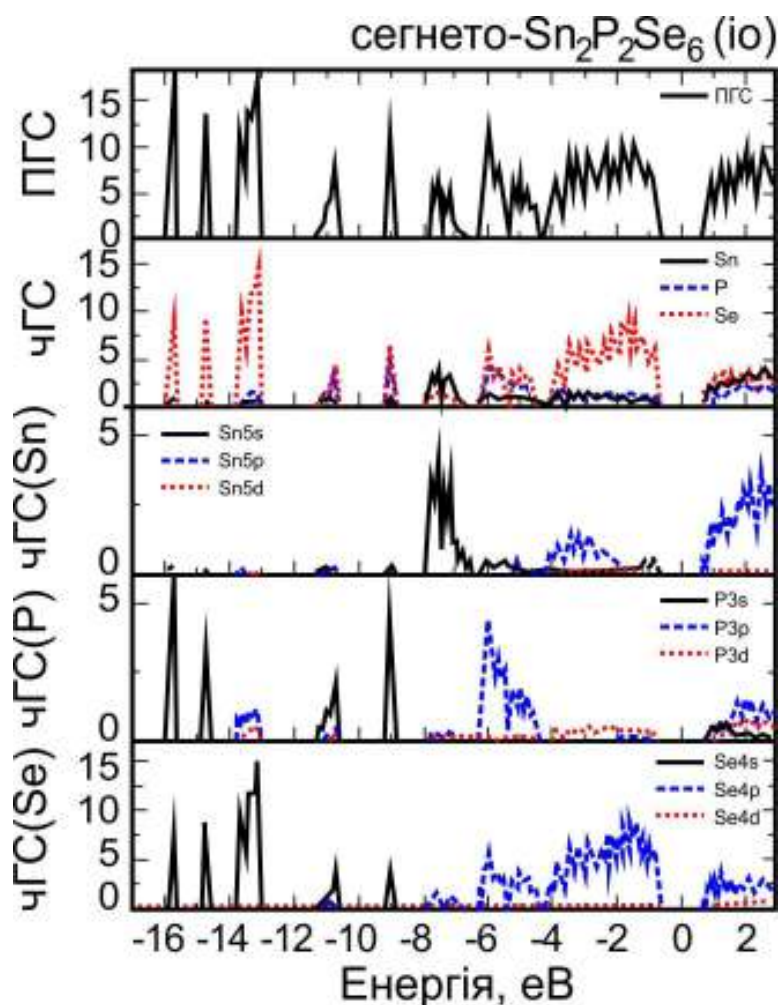


Рис. 4.22. Повна і часткова густина електронних станів кристала $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ в сегнетоелектричній фазі [135].

що для кристала $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ – заряд Маллікена для атомів олова менший за $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$, а повний електричний заряд катіонів олова зростає, при заміні сірки на селен. Це відображається розрахунковими електронними конфігураціями атомів олова в разі $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ ($\text{Sn} - 5s^{1.858}p^{1.291}d^{0.228}$ в параелектричній фазі, $\text{Sn}_1 - 5s^{1.870}p^{1.296}d^{0.226}$ і $\text{Sn}_2 - 5s^{1.869}p^{1.313}d^{0.225}$ в сегнетоелектричній фазі). Для кристалів $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ розрахунки дають наступні значення ($\text{Sn} - 5s^{1.866}p^{1.153}d^{0.222}$ в параелектричній фазі, $\text{Sn}_1 - 5s^{1.851}p^{1.164}d^{0.224}$ і $\text{Sn}_2 - 5s^{1.850}p^{1.175}d^{0.226}$ у сегнетоелектричній фазі [117]). Важливо зазначити, що в кристалах зі вмістом селену, нееквівалентність заряду катіонів Sn_1 та Sn_2 стає меншою порівняно з тою же для кристалів $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$. Відмінності в заселеності іонних орбіталей разом з різницею атомних координат в елементарній комірці кристалічної

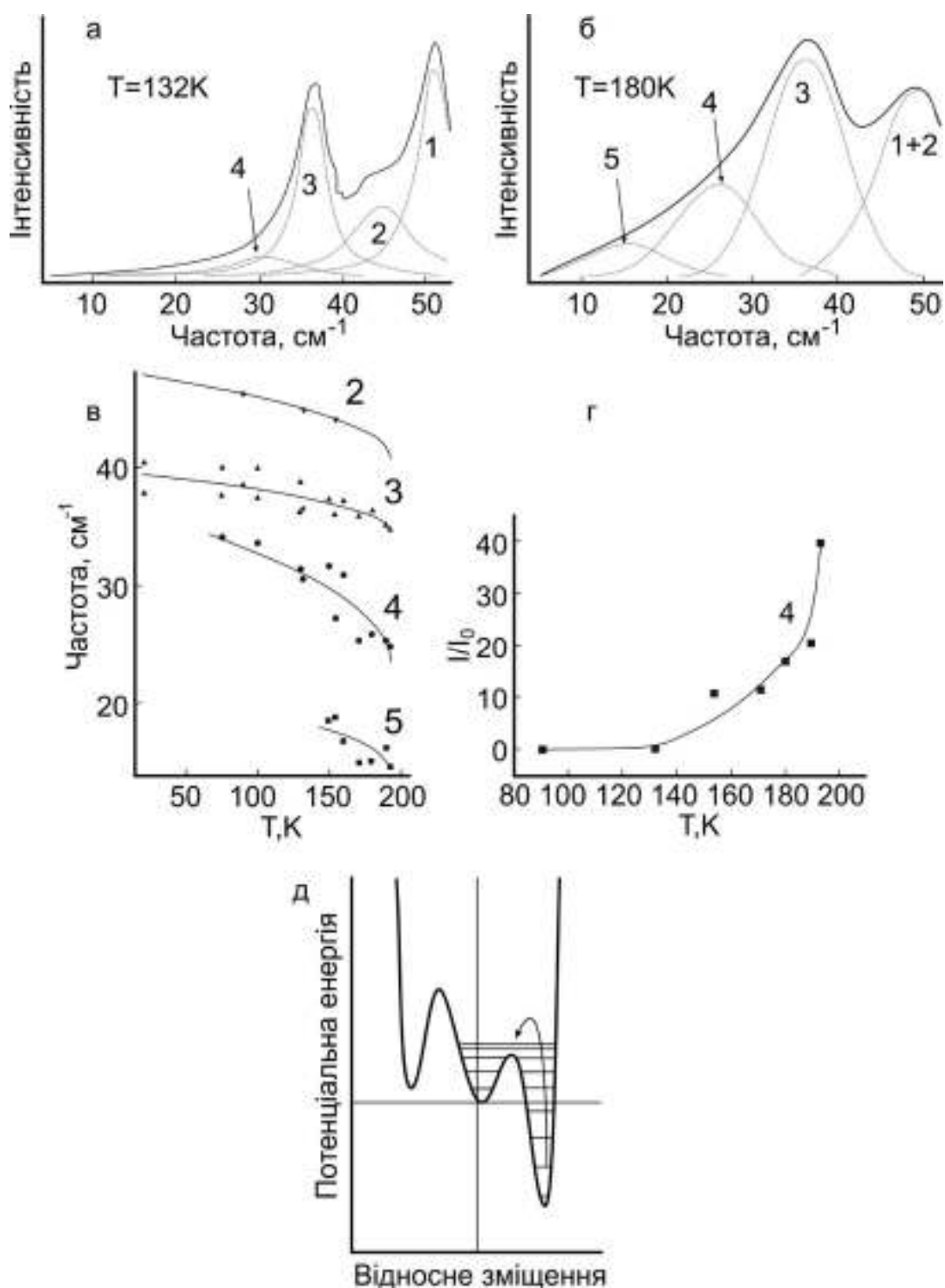


Рис. 4.23. Низькочастотні спектри комбінаційного розсіювання світла у кристалах $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ у сегнетоелектричній фазі при 132 K і 180 K (а, б). Спектри підігнані гауссовськими контурами з номерами 1, 2, 3, 4 і 5, додаткові спектральні лінії (цифри 4 і 5) показані стрілками. Температурні залежності частоти ліній комбінаційного розсіювання (в) та відносної інтенсивності додаткової лінії з номером 4 (г). Локальний трьох-ямний ангармонічний потенціал з ілюстрацією нееквідистантних рівнів енергії фононів (д) [135].

ґратки пропорційна спонтанній поляризації P_s , яка з'являється всегнетоелектричній фазі [136, 137]. Дійсно, значення P_s для кристала $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ менше, ніж у $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ (табл. 4.1). З цього випливає, що в кристалі $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ локальний трьох-ямний потенціал менш деформований внутрішнім електричним полем спонтанної поляризації, порівняно з кристалами $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$.

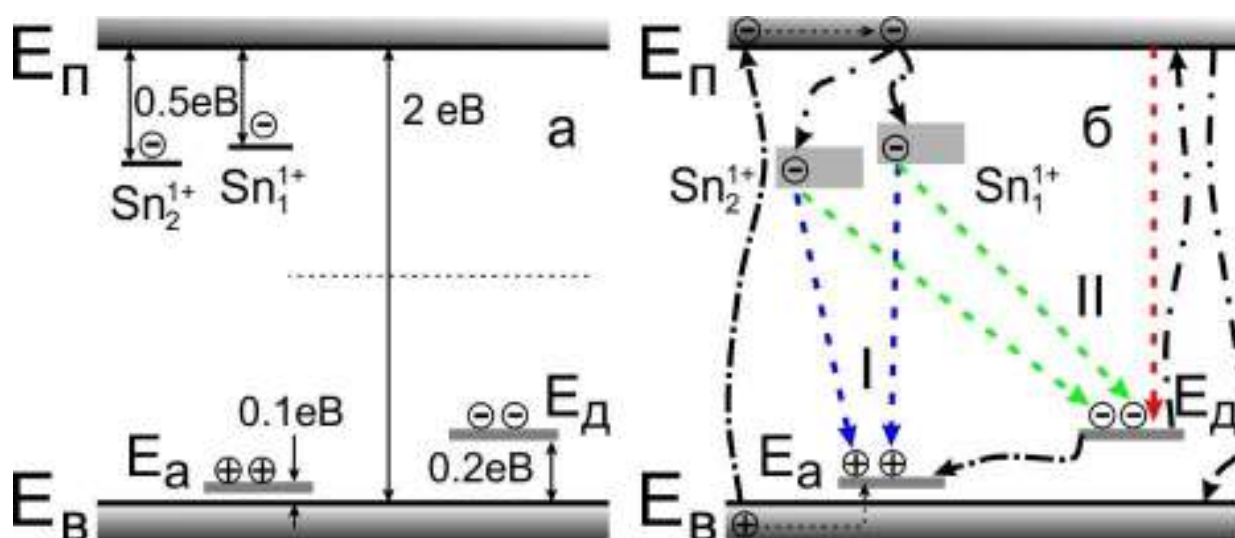


Рис. 4.24. Енергетична діаграма (а) акцепторних (E_a), донорних (E_d) енергетичних рівнів та електронних поляронів малого радіусу (Sn_1^{1+} , Sn_2^{1+}) в кристалах $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ з вакансіями олова та селену. На рис. (б) показані процеси збудження та рекомбінації електронів. Стрілки з номерами I та II показують процеси рекомбінації, пов'язані зі спектральними смугами фотолюмінесценції з подібними числам на (рис. 4.25). Вертикальна червона стрілка означає процес рекомбінації з зони провідності на вільних донорах.

Глибина бокового мінімуму локального потенціалу для кристалу $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ складала 0.01 eV [116]. Для сегнетоелектричного основного стану локальний потенціал визначається внутрішнім полем спонтанної поляризації, а енергетичний бар'єр між боковим мінімумом і центральним заглибленням можна оцінити в діапазоні 0.02-0.03 eV. У такому випадку для кристалу $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ цей бар'єр може бути меншим і, ймовірно, знаходиться в інтервалі від 0.01 до 0.02 eV. Ці оцінки можуть бути корисними для пояснення зменшення

температурної межі стійкості парaeлектричної фази з $T_0 = 337$ K в $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ до $T_i = 220$ K в $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$, а також для пояснення зростання ангармонічності решітки, на що вказує чітке зростання параметра Дебая-Валлера [3] та уширення і асиметрія спектральних ліній комбінаційного розсіювання при нагріванні вище 200 K у кристалі $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ і понад 100 K у випадку кристалу $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ [120, 138].

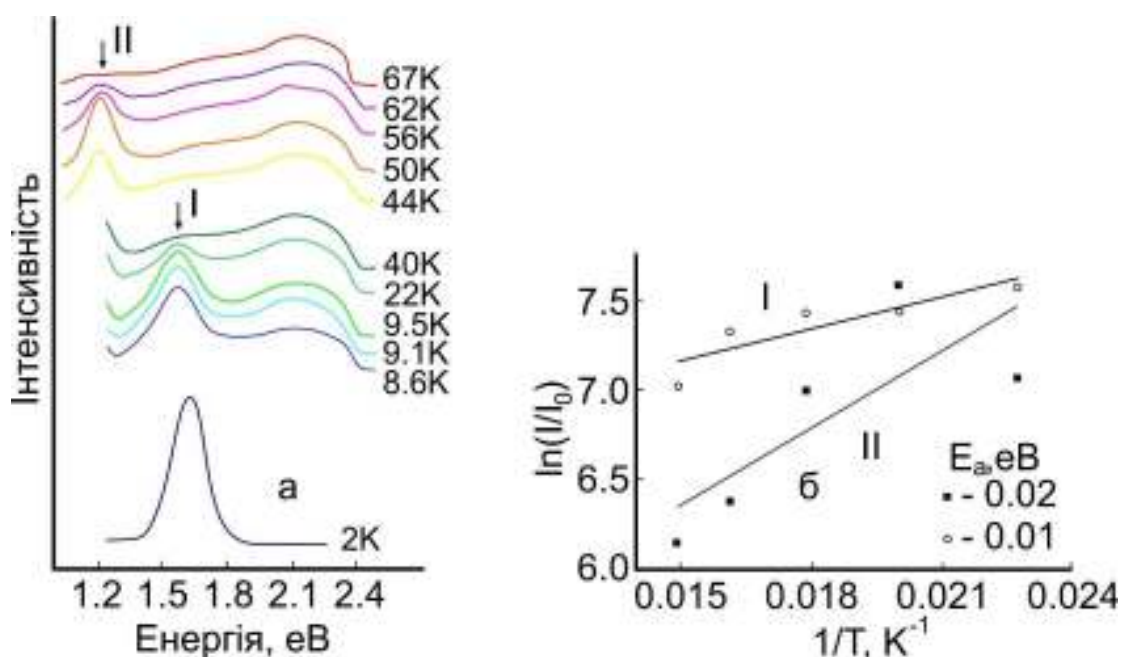


Рис. 4.25. Фотолюмінесценція кристалів $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ при різних температурах (а) [139, 140] та температурна залежність інтенсивності спектральних ліній з номерами I та II (б), визначені з підгонки Гауссових контурів.

Низькоенергетичні раманівські спекти отримані в сегнетоелектричній фазі кристалів $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$, раніше були інтерпретовані як результат пом'якшення оптичної моди та змішуванням з деяким континуумом збуджень [138]. Припустимо, що спостережуване зростання низькочастотного хвоста м'якої оптичної моди (рис. 4.23) пов'язане з додатковими спектральними лініями, які пов'язані з нерівномірно розташованим рівнем енергії фононів у сильному ангармонічному локальному потенціалі (рис. 4.23, в).

Аналіз термодинамічних характеристик і електронної зонної структури сульфідних і селенідних сполук, а також дослідження внутрішніх дефектів решітки показують, що найбільш імовірними слід вважати вакансії олова (V_{Sn}) і сірки (V_{S}) або селену (V_{Se}). LDA розрахунки дають енергії активації $E_a \approx 0.1$ еВ для акцепторів V_{Sn} та $E_d \approx 0.1 - 0.3$ еВ для донорів V_{Se} . Це можна порівняти з відповідними значеннями $E_a \approx 0.1$ еВ та $E_d \approx 0.4 - 0.5$ еВ для подібних вакансій у решітці $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ [118, 119]. Можна припустити, що за рахунок меншої іонності електрон-фононна взаємодія в кристалах $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ слабша, ніж в кристалах $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$. На підставі цього, енергетичні рівні в забороненій зоні можуть бути запропоновані для $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ (рис. 4.24), аналогічно раніше представленої в роботі [120] схемі для кристалів $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$. Для $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ енергетичні рівні, які пов'язані з електронними поляронами малого радіусу, локалізовані на катіонах Sn_1^+ та Sn_2^+ , і розташовані на рівні ≈ 0.5 еВ нижче дна зони провідності. Також, можливо, різниця енергій між рівнями менша в кристалі селену через слабку нееквівалентність катіонів олова порівняно з ситуацією в кристалі $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ [141].

На основі запропонованої енергетичної схеми можна пояснити температурну еволюцію фотолюмінесценції в кристалах $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ (рис. 4.25). Спектральна смуга I поблизу 1.6 еВ може бути пов'язана з випромінювальною рекомбінацією електронних поляронів з малими дірковими поляронами, які пов'язані з Se^- іонами. Можна припустити, що енергетичний рівень діркових поляронів, які відповідають за випромінювання світла (і локалізовані на іоні Se^-), розміщений на рівні 0.1 еВ вище вершини валентної зони, так само, як і енергетичний рівень акцепторних центрів Se^- іонів, локалізованих поблизу вакансій олова. Група ліній II близько 1.2 еВ, очевидно, пов'язана з рекомбінацією електронних поляронів з вільними (іонізованими) донорними центрами на вакансіях селену [142]. Широка спектральна лінія фотолюмінесценції в області 1.9 - 2 еВ очевидно з'являється у результаті рекомбінації із зони провідності на вільних донорних центрах, що показано вертикальною червоною стрілкою на рисунку 4.24b. При такій інтерпретації

нагрівання приводить до зменшення температури смуги I з енергією активації біля 0.01 eV, що впливає з релаксації через енергетичний бар'єр у локальному трьох-ямному потенціалі (рис. 4.23, e) [116, 117]. Більш висока енергія активації (близько 0.02 eV) для групи II може бути пов'язана з донорно-акцепторною компенсацією, яка підтримуються за рахунок перескоку закріплених малих діркових поляронів у кристалічній ґратці $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$, аналогічно раніше описаним в [120] процесам.

Взагалі кажучи, поява релаксаційних процесів діелектричної проникності [143] і дані про ангармонізм решітки, отримані в результаті досліджень спектроскопії комбінаційного розсіювання, разом з результатами фотолюмінесценції, яка свідчить про індуковану температурою перезаселенні центрів в забороненій зоні що обумовлено вакансіями олова, сірки або селену в кристалічній ґратці, підтверджує формування електронних та діркових поляронів малого радіусу дії та їх різну динаміку релаксації в кристалах $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ та $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ [144].

ВИСНОВКИ до розділу 4

1. Досліджено вклад доменних границь в комплексну діелектричну проникність монокристалів SbSI та $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$. Розглянута модель руху доменної стінки в потенціальному полі, створеному кристалічною ґраткою та дефектами кристалу, показано, що її рух носить релаксаційний характер. На основі одержаних результатів зроблено висновки про те, що аномалії діелектричних властивостей кристалів SbSI та $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ в сегнетоелектричній фазі обумовлені "заморожуванням" осциляцій доменних границь.
2. Для напівпровідникових кристалів $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ з локальним трьохямним потенціалом в основному стані, пов'язаному зі зміною хімічного зв'язку і перенесенням заряду при переході в сегнетоелектричну фазу, аномалії релаксації низькочастотної діелектричної сприйнятливості і їх зміна при

освітленні можуть бути обумовлені з динамікою діркових поляронів малого радіусу з донорно-акцепторною компенсацією процесів в решітці з вакансіями олова і сірки.

3. Енергія активації діелектричних релаксаційних процесів, а також спектральні смуги свічення термолюмінесценції які корелюють з положенням в забороненій зоні позицій мілких акцепторних станів, обумовлених вакансією олова і глибокими донорними рівнями, пов'язаними вакансіями сірки, свідчать про динаміку поляронів спричиненими донорно-акцепторною компенсацією.
4. Пониження іонності хімічних зв'язків в кристалах $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ 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 $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$.

РОЗДІЛ 5. ОСОБЛИВОСТІ ПОВЕДІНКИ ФІЗИЧНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ В ОКОЛІ ФАЗОВИХ ПЕРЕХОДІВ КРИСТАЛІВ

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

Одним з найбільш цікавих нерівноважних явищ, які характеризують неспівмірні (НС) системи, є ефект пам'яті. Якщо кристал знаходиться в НС-фазі при відносно стабільній температурі T_{cm} протягом досить тривалого часу, то при повторному проходженні цієї температури спостерігаються аномалії різних фізичних властивостей. Це обумовлено утворенням фази з фіксованим хвильовим вектором в НС-фазі, яка заблокована в певній температурній області навколо T_{cm} у зв'язку з фіксацією хвилі модуляції поляризації в НС-фазі. Ефект запам'ятовування спостерігався і раніше в різних системах з НС-фазою, включаючи власні та невласні сегнетоелектрики [145]. У всіх випадках ефект пояснювався зв'язуванням рухливих дефектів з параметром порядку хвилі модуляції [146], змушуючи дефекти дифундувати у полі потенціалу НС-фази. Однак характер дефектів та їх взаємодія з параметрами локального порядку залишаються невідомими. Мобільні заряджені дефекти також відіграють особливу роль у критичній поведінці кристалів. Наприклад, у сегнетоелектриках-напівпровідниках нестабільність кристалічної структури пов'язана з кінетикою електронної підсистеми. Варіація концентрації електронів на рівні прилипання може змінювати позицію точки Ліфшиця (ТЛ) і три критичної точки (ТКТ) на фазовій діаграмі та значно модифікувати критичні аномалії термодинамічних характеристик кристала [147]. Можна очікувати наслідки тривалої релаксації властивостей кристалів, які проявляються як у НС-фазі (аномальний температурний гістерезис, ефекти пам'яті), так і поблизу фазового переходу з високосиметричної до співмірної низькосиметричної фази. Тому були вивчені релаксаційні явища в сегнетоелектриках напівпровідниках $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ і $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$. На фазовій діаграмі твердого розчину $\text{Sn}_2\text{P}_2(\text{Se}_x\text{S}_{1-x})_6$ при $x_{TL} \approx 0.28$ існує точка Ліфшиця [148]. Кристал $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ є власним сегнетоелектриком з фазовим переходом (ФП)

другого роду з параелектричної ($P2_1/c$) до сегнетоелектричної фази (Pc) при $T_0 \approx 337K$. Для кристала $Sn_2P_2Se_6$ проміжна НС-фаза існує в інтервалі між $T_i \approx 221K$ і $T_c \approx 193K$. Для вивчення нерівноважних процесів були використані діелектричні [149] та оптичні [150] методи досліджень.

Нами також проведено порівняння даних з дослідження ефекту пам'яті в НС-фазі в кристалах $Sn_2P_2Se_6$ шляхом вимірювання температурних залежностей діелектричної проникності та раніше отриманих даних по двопротинезаломленню для зразків з різним опором та при різних умовах освітлення. Також наведені результати досліджень довготривалого релаксаційного ефекту діелектричних параметрів кристалів $Sn_2P_2S_6$ у параелектричній фазі та поява проміжного стану між параелектричною та сегнетоелектричною фазами. Проведено феноменологічний аналіз та порівняння ефектів релаксації в НС- та параелектричній фазах досліджуваних сегнетоелектриків-напівпровідників.

Для кристалів сегнетоелектриків-напівпровідників $Sn_2P_2S(Se)_6$ релаксація електронної підсистеми визначає положення точки Ліфшиця на фазовій діаграмі та закріплення хвилі параметра порядку (ефект пам'яті) в неспівмірній фазі. Для цих власних одновісних сегнетоелектриків обидва ефекти адекватно описуються феноменологічною моделлю, яка передбачає: перенормування просторової дисперсії коефіцієнта жорсткості для флуктуацій параметра порядку за рахунок релаксаційної варіації концентрації носіїв заряду на домішкових енергетичних рівнях в забороненій зоні кристала; локальні центри модуляції енергії, які обумовлені неоднорідним статичним полем параметра порядку в НС-фазі, що призводить до появи концентраційно-хвильового розподілу носіїв заряду.

5.1. Ефект пам'яті та релаксаційні явища в неспівмірній фазі кристалів $Sn_2P_2Se_6$.

Раніше було вивчено нерівноважність НС-фази у кристалах $Sn_2P_2Se_6$, отриманих методом хімічних транспортних реакцій, шляхом вимірювання

температурних залежностей оптичного подвійного променезаломлення $\Delta n(T)$ методом Сенармона [150].

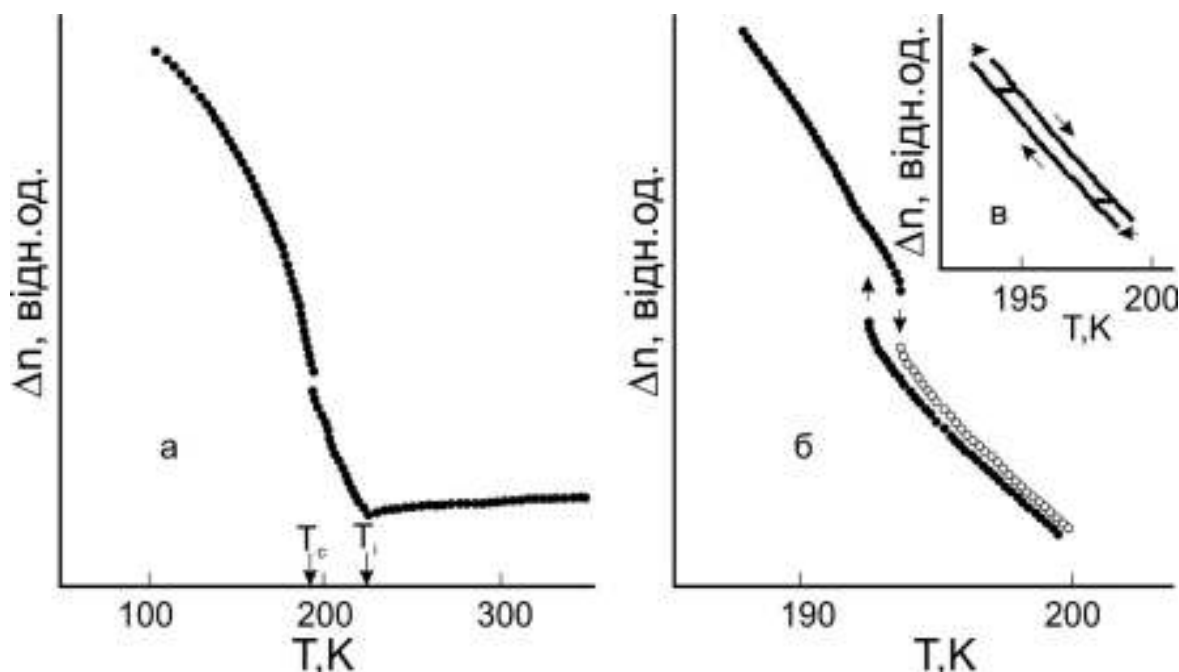


Рис. 5.1. Температурна залежність двоприменезаломлення кристала $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ (а), гістерезис в околі T_c (б) та петлі аномального гістерезису в неспівмірній фазі (в) [150].

Результати досліджень двоприменезаломлення для кристалів $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ у випадку світлового проміння, орієнтованого вздовж кристалографічного напрямку [001], представлені на рис. 5.1. На графіку залежності $\Delta n(T)$ спостерігається злом при $T_i \approx 221\text{K}$, тоді як при $T_c \approx 193\text{K}$ – стрибок. Така поведінка відповідає ФП другого роду при T_i та ФП першого роду при T_c . Дослідження проводились в режимі охолодження з попереднім «відпалом» протягом 2 годин при температурі 370 K що дозволяє усунути вплив внутрішніх полів.

Дані $\Delta n(T)$, отримані в режимах охолодження та нагрівання, приведені на рис. 5.1, б. На ньому чітко спостерігається температурний гістерезис ($\Delta T_c \approx 1\text{K}$) для ФП від НС- до сегнетоелектричної фази. Амплітуда гістерезису плавно зменшується в межах НС-фази і зникає при T_i . Залежність гістерезису від

спонтанного значення подвійного променезаломлення, $\Delta T_h(\Delta n_s)$ майже лінійна [150]. Це підтверджує той факт, що значення гістерезису пропорційно середньому значенню параметра порядку. Якщо температуру в межах НС-фази циклічно змінювати, спостерігаються специфічні петлі (див. рис. 5.1, б), аналогічні тим, що виявлені в діелектричних дослідженнях (рис. 5.5). При цьому немає зв'язку між гістерезисом та швидкістю зміни температури в межах від 3 К/год до 0.4 К/годин. Однак, якщо швидкість зміни температури зменшувалась до 0.4 К за годину, спостерігався перехід від безперервної до ступінчастої поведінки $\Delta n(T)$ (рис. 5.2).

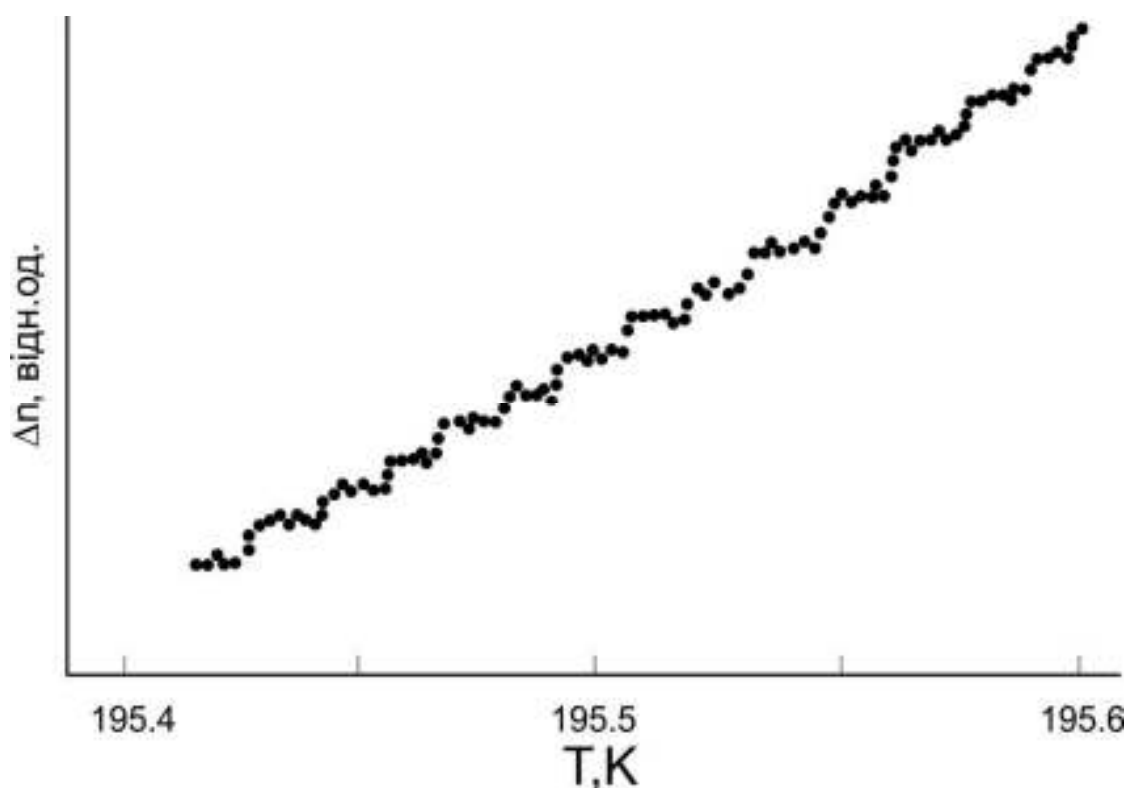


Рис. 5.2. Температурна залежність двопронезаломлення в неспівмірній фазі $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ при швидкості зміни температури 0.4 К/год [150].

У роботі [150] приведені детальні експериментальні дані, що до ефекту теплової пам'яті в $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$. Для його вивчення, після відпалу при $T = 370$ К, кристал охолоджувався та зберігався в НС-фазі при $T_{ст}$ протягом 3 годин. Стабілізація температури була не гіршою за ± 0.02 К. Після охолодження до сегнетоелектричної фази, зразок повільно нагрівався.

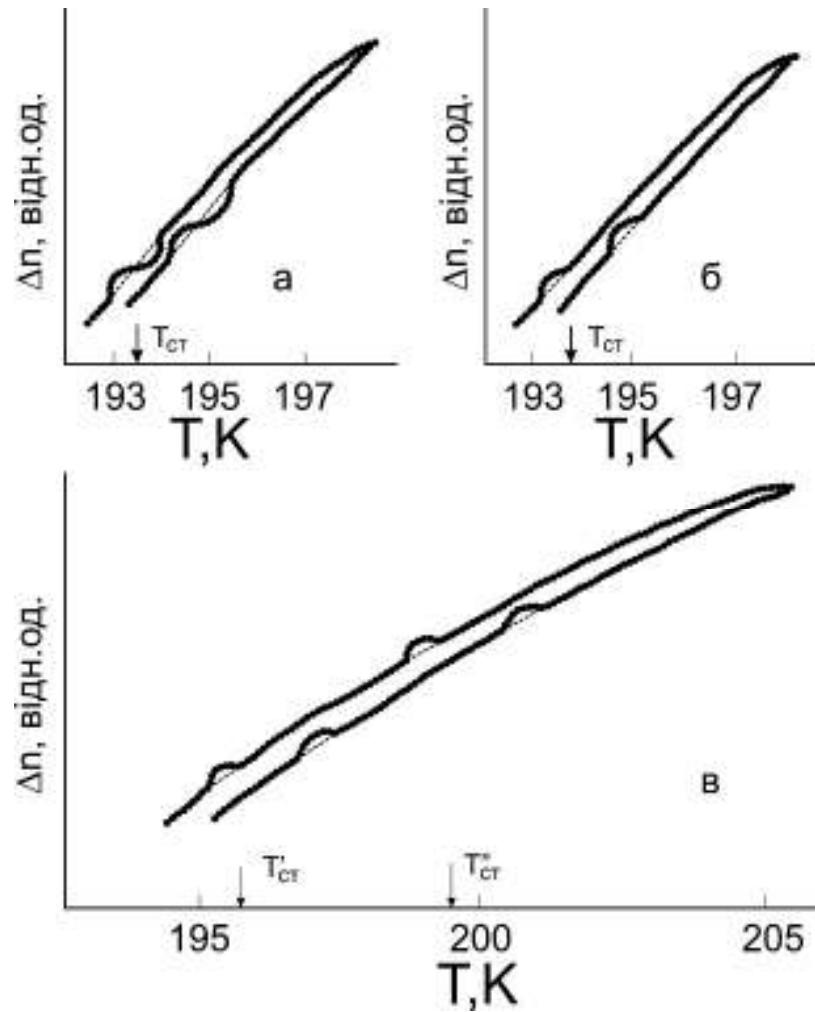


Рис. 5.3. Ефект пам'яті двопроменезаломлення в неспівмірній фазі $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ при різних періодах стабілізації температури: *a* – 8 год., *б* – 3 год., *в* – послідовна тригодинна стабілізація при температурах $T_{\text{ст}}'$ і $T_{\text{ст}}''$ [150].

Як видно (рис. 5.3, *a*), при $T_{\text{ст}} + \Delta T_h$ спостерігається невелике відхилення залежності $\Delta n(T)$ від плавної поведінки. Тут ΔT_h - аномальне значення гістерезису. У режимі охолодження відхилення відбувається при $T_{\text{ст}}$. Це відхилення залишається навіть після того, як зразок зберігається в сегнетоелектричній фазі протягом 15 годин, та навіть після короткого нагрівання в параелектричну фазі. Проте він зникає після відпалу в темряві при температурі $T_i + 1$ К протягом 1 години. Ці результати були отримані в режимі освітлення лазерним променем під час стабілізації температури. Для того, щоб досягти аналогічної ситуації, при вимкненому лазері (в темряві),

потрібно стабілізувати температуру при $T_{ст}$ вже упродовж 8 годин. У той же час стабілізація температури протягом 8 годин з включеним лазером (з освітленням) призводить до зміни форми аномального відхилення $\Delta n(T)$, тобто до появи точки згину (рис. 5.3). У разі нагрівання ця точка зміщується вгору за значенням гістерезису, тоді як у випадку охолодження його положення співпадає з температурою стабілізації. Подібно до 3-х годинного експерименту, відхилення залишається після тривалого перебування у сегнетоелектричній фазі (протягом 15 годин) і зникає під час експозиції зразка в параелектричній фазі (протягом 1 години). У випадку короткого опромінення світлом зразка в параелектричній фазі, записана аномалія не зникає. Можемо зауважити, що підсвічування при стабілізації сприяє появі ефекту пам'яті, тоді як витримка в сегнетоелектричній фазі зменшується його амплітуду. Рис. 5.3, в ілюструє результат послідовної стабілізації протягом 3х годин при двох значеннях температури зі включеним лазером. Видно, що при нагріванні та охолодженні чітко спостерігаються дві аномалії ефекту пам'яті. Також слід звернути увагу, що запис ефекту пам'яті не впливає ні на поведінку залежності $\Delta n(T)$ в околі ФП з НС-фази до сегнетоелектричної фази так і на значення T_i [150].

Дослідження діелектричних властивостей нами проводилися на частоті 10 кГц [149]. Процес стабілізації температури та вимірювання діелектричної проникності зразка контролювалися комп'ютером. Напруженість вимірного поля складала величину 0.05 В/см. Відносна похибка вимірювання ϵ' становила 0.1%, а ϵ'' – 0.5%. Температуру було стабілізовано з точністю ± 0.002 К, а швидкість його зміни варіювалась в межах 0.3-0.01 К/хв. Експерименти проводились на зразках з типовими розмірами $2 \times 2 \times 1$ мм³, вирізаними з кристалів $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$, вирощеними за допомогою хімічних транспортних реакцій та за методом Бріджмена. Золоті електроди були нанесені методом термічного напилення в вакуумі на грані (100). Кристали $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$, вирощені цими двома способами, суттєво відрізняються за електропровідністю. Зокрема, зразок типу Бріджмена, що використовувався в експерименті, мав питому

електропровідність при кімнатній температурі близько $10^{-10} \text{ Ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$, а провідність ХТР-зразка становила близько $10^{-7} \text{ Ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$ [151].

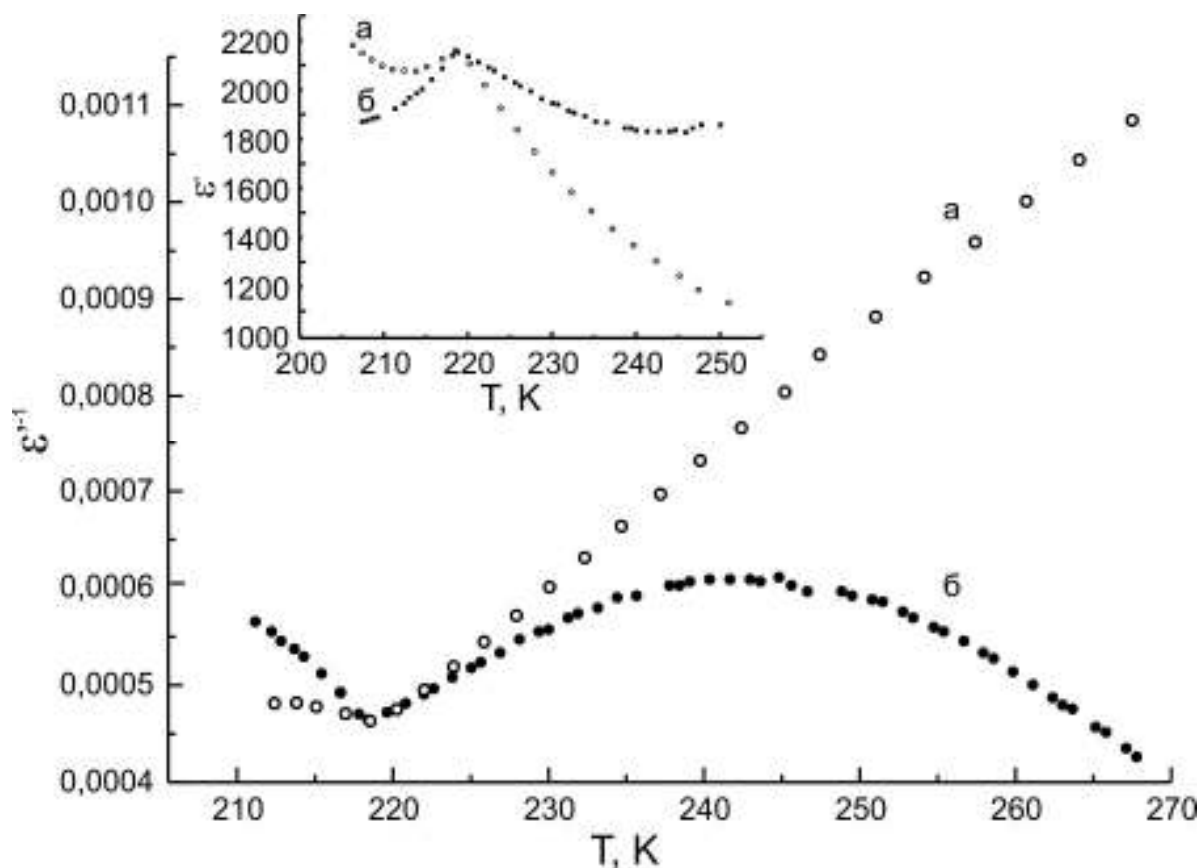


Рис. 5.4. Температурні залежності діелектричної проникності в області фазового переходу параелектрична-неспівмірна фаза для кристалів $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ одержаних методом Бріджмена (а) та методом хімічних транспортних реакцій (б).

Слід зазначити, що ці два типи кристалів помітно відрізняються також за іншими властивостями. Наприклад, кристали типу Бріджмена (БР) демонструють дуже великий внесок доменних стінок в діелектричну проникність нижче фазового переходу, характерний для власних сегнетоелектриків з неспівмірною фазою. Вплив доменних стінок на газотранспортні (ГТ) кристали набагато менший.

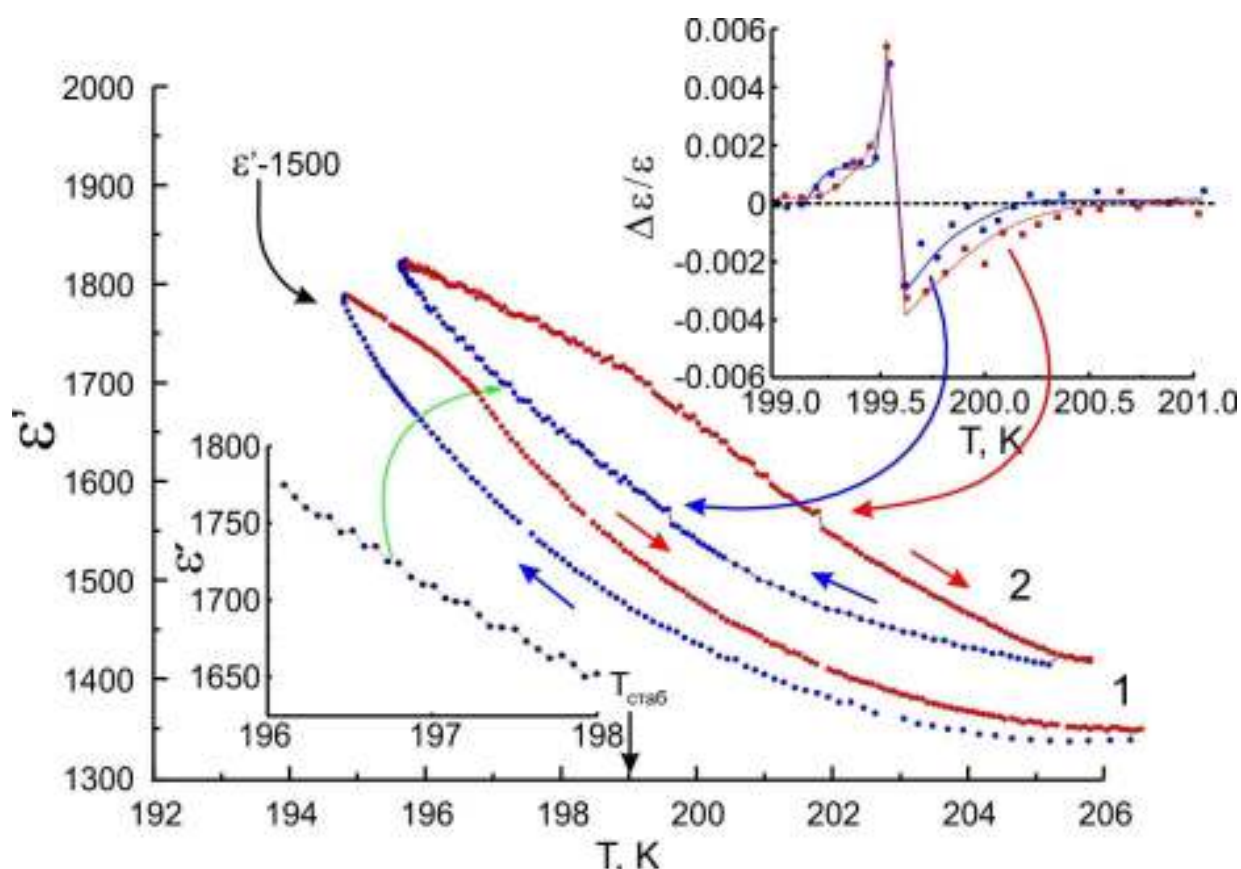


Рис. 5.5. Результати запису ефекту пам'яті на монокристалі $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ отриманого методом Бріджмена при стабілізації температури протягом 12 годин при температурі $T_{cm} = 199$ К у темряві (1) та при освітленні білим світлом (2). На вставках: знизу - сходинко-подібна поведінка $\varepsilon'(T)$ при $T < T_{cm}$ після запису ефекту пам'яті; зверху - збільшена аномальна частина діелектричної проникності, яка пов'язана з ефектом пам'яті.

На рис. 5.4 показані температурні залежності діелектричної проникності для двох типів кристалів $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ (БР та ХТР) в режимі охолодження в широкій температурній області. Можемо побачити залежність типу Кюрі-Вейса $\varepsilon'(T)$ в параелектричній фазі для кристала БР. У випадку ХТР-зразка електропровідність дуже сильно впливає на поведінку $\varepsilon'(T)$. Деяка різниця також виявляється для $\varepsilon'(T)$ в неспівмірній фазі цих двох зразків. В сегнетоелектричній фазі для кристала БР спостерігається дуже сильний діелектричний вклад, обумовлений доменними стінками. Для цього типу кристалів ефект пам'яті не з'являється при стабілізації температури в темряві

протягом до 12 годин (рис. 5.5). У той же час стабілізація температури зразків з одночасним їх освітленням білим світлом дозволяє отримати аномалію $\varepsilon'(T)$ за рахунок ефекту пам'яті відносно невеликої амплітуди (рис. 5.5). У цьому випадку, після температурної експозиції відбувається зміна поведінки $\varepsilon'(T)$ при $T < T_{ст}$, яка відповідає переходу з появою характерних «сходинок» або «диявольської драбини» на температурній залежності двопроменезаломлення при невеликій швидкості зміни температури (як і на рис. 5.2).

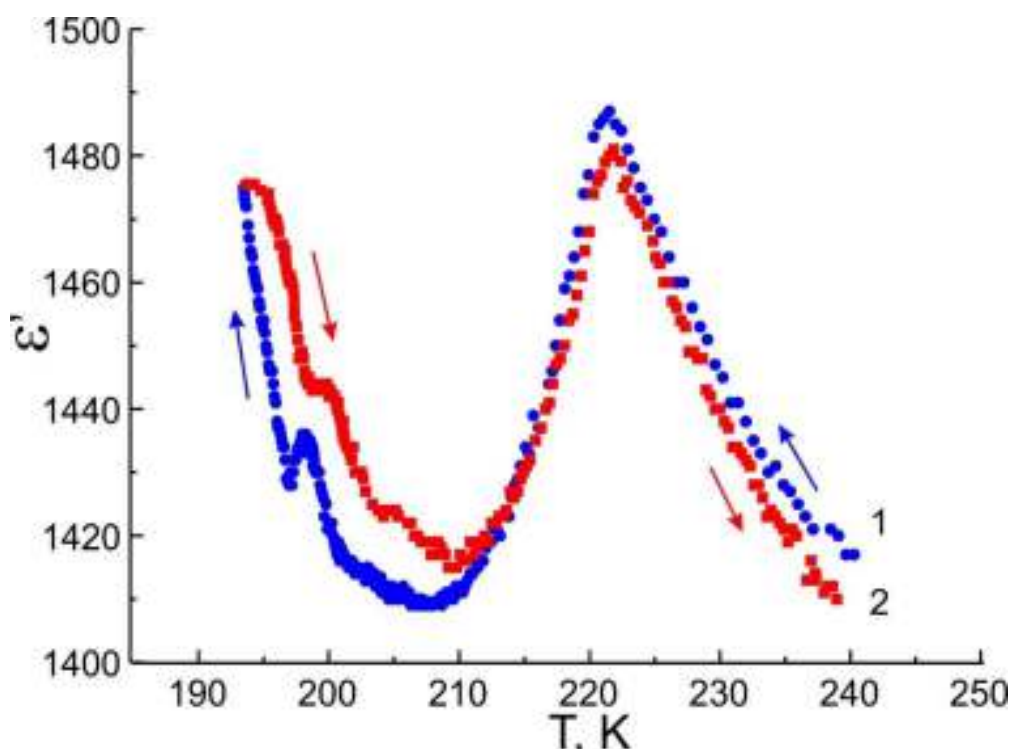


Рис. 5.6. Форма аномалії температурної залежності діелектричної проникності при фазовому переході від параелектричної до НС-фази ($T_i = 221$ K) до (1) та після (2) запис ефекту пам'яті після 2-х годинної стабілізації температури при $T_{ст} = 197.5$ K для газотранспортного кристалу $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$.

Ефект запам'ятовування дуже добре виражений для зразків, отриманих методом газового транспорту. Він фіксується вже після 2-х годинної експозиції в темряві (рис. 5.6). Треба відмітити, що після температурної експозиції зразка для запису "пам'яті" не спостерігається жодних змін аномалії $\varepsilon'(T)$ в околі ФП від параелектричної до неспівмірної фази (рис. 5.6).

Амплітуди та температурний інтервал ефекту пам'яті збільшується, якщо підсвічувати зразок білим світлом під час процесу стабілізації температури (рис. 5.7).

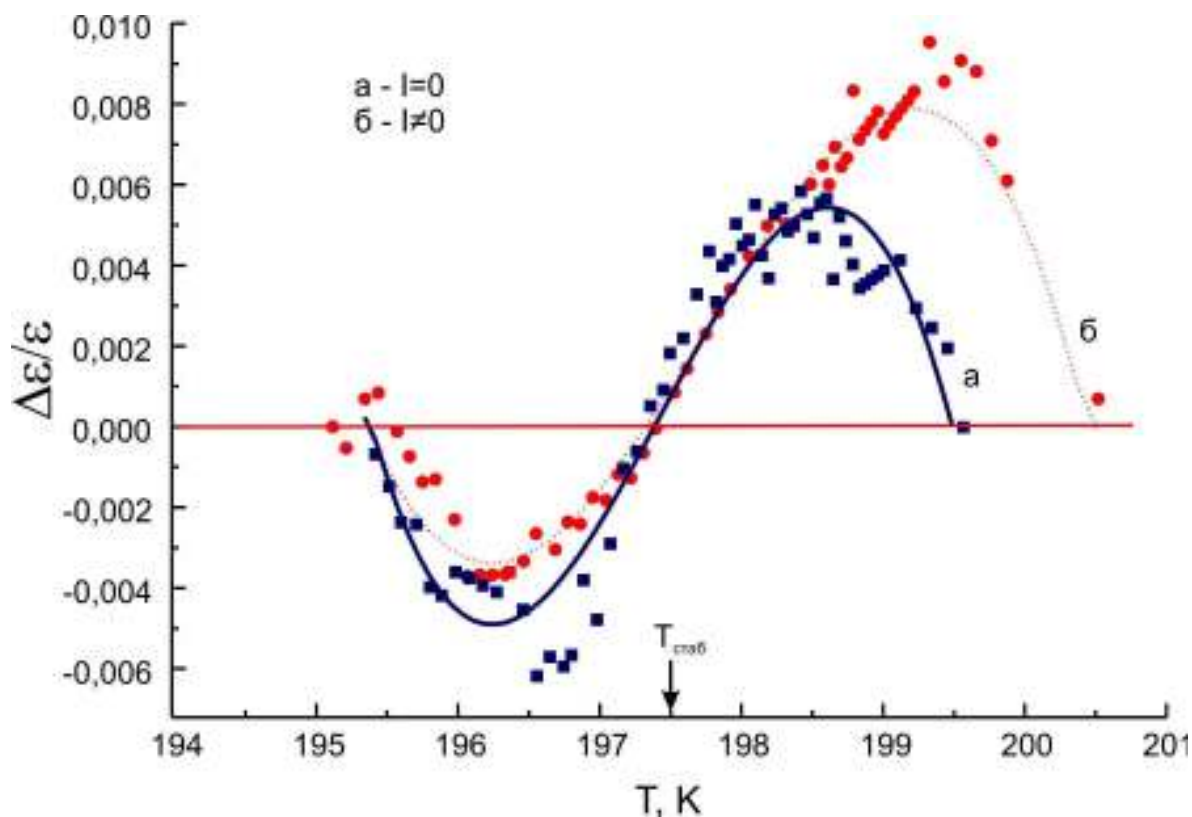


Рис. 5.7. Аномалія $\varepsilon'(T)$ пов'язана з ефектом пам'яті в ХТР кристалах $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ отримана в режимі охолодження після стабілізації на протязі 2-х годин при температурі $T_{cm} = 197,5\text{K}$ у темряві (а) та при освітленні білим світлом (б). Суцільна та пунктирна лінії демонструють результати поліноміальної екстраполяції.

Важливо відзначити також, що спостерігається чітка спектральна чутливість цього явища (рис. 5.8). Цей ефект найсильніший при освітленні кристала монохроматичним світлом з $\lambda=1$ мкм. Форма аномалій $\varepsilon'(T)$ ефекту пам'яті несиметрична (рис. 5.7), аналогічна асиметрія спостерігається і для двопроменезаломлення (рис. 5.3, б). Зміна асиметрії відбувається і в випадку переходу від охолодження зразка до його нагрівання (рис. 5.9). Після двох послідовних стабілізацій температури з'являються дві аномалії $\varepsilon'(T)$.

Розташування аномалій на кривих охолодження та нагрівання зміщується по температурі на величину глобального температурного гістерезису. Охолодження зразка в сегнетоелектричну фазу залишає незмінними індуковані аномалії. Отже, особливості прояву ефекту пам'яті в діелектричній сприйнятливості збігаються з даними двопронезаломлення (рис. 5.3).

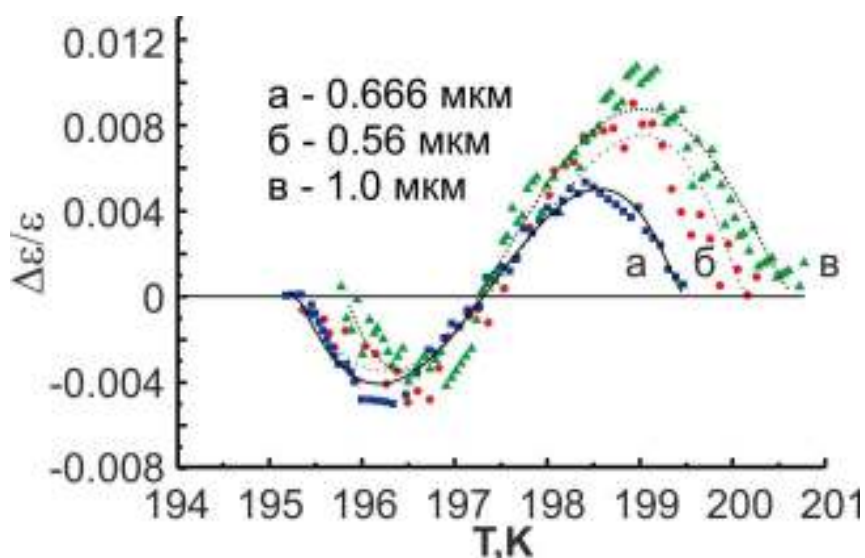


Рис. 5.8. Вплив освітлення випромінюванням з різними довжинами хвилі на ефект пам'яті для умов вказаних на рис. 5.6.

На рис. 5.10 представлені температурні залежності відносних аномальних частин діелектричної проникності, які пов'язані з ефектом пам'яті, для декількох часів стабілізації температури. Очевидно, що амплітуда та ширина аномалії зростають із збільшенням часу експозиції. Крім того, при збільшенні температури стабілізації, інтервал ΔT між мінімальним та максимальним значенням $\Delta\epsilon/\epsilon(T)$ також показує збільшення. Слід зазначити, що через високі діелектричні втрати при $T \geq 212\text{K}$ неможливо було простежити за зміною температури фазового переходу (T_i) [152].

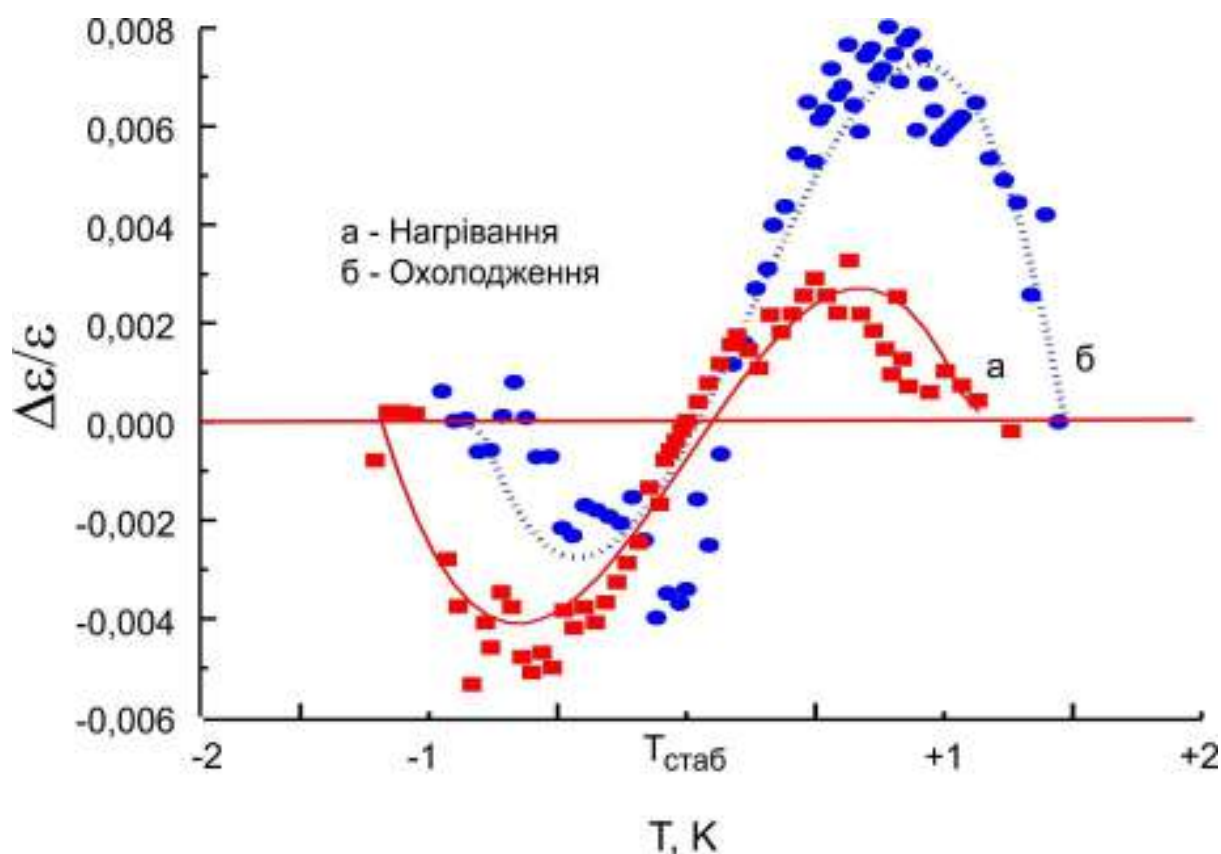


Рис. 5.9. Температурна залежність аномальної частини діелектричної проникності, пов'язаної з ефектом пам'яті (з рисунка 5.6) при режимах нагрівання та охолодження.

Нагрівання зразка в межах НС фази до T_i залишає аномалію ефекту пам'яті практично незмінною. Однак підвищення температури вище T_i супроводжується поступовим зникненням аномалії $\varepsilon'(T)$, яка пов'язана з ефектом пам'яті. Нарешті, нагрівання кристала вище приблизно 245 К призводить до повного зникнення ефекту пам'яті (Рис. 5.10).

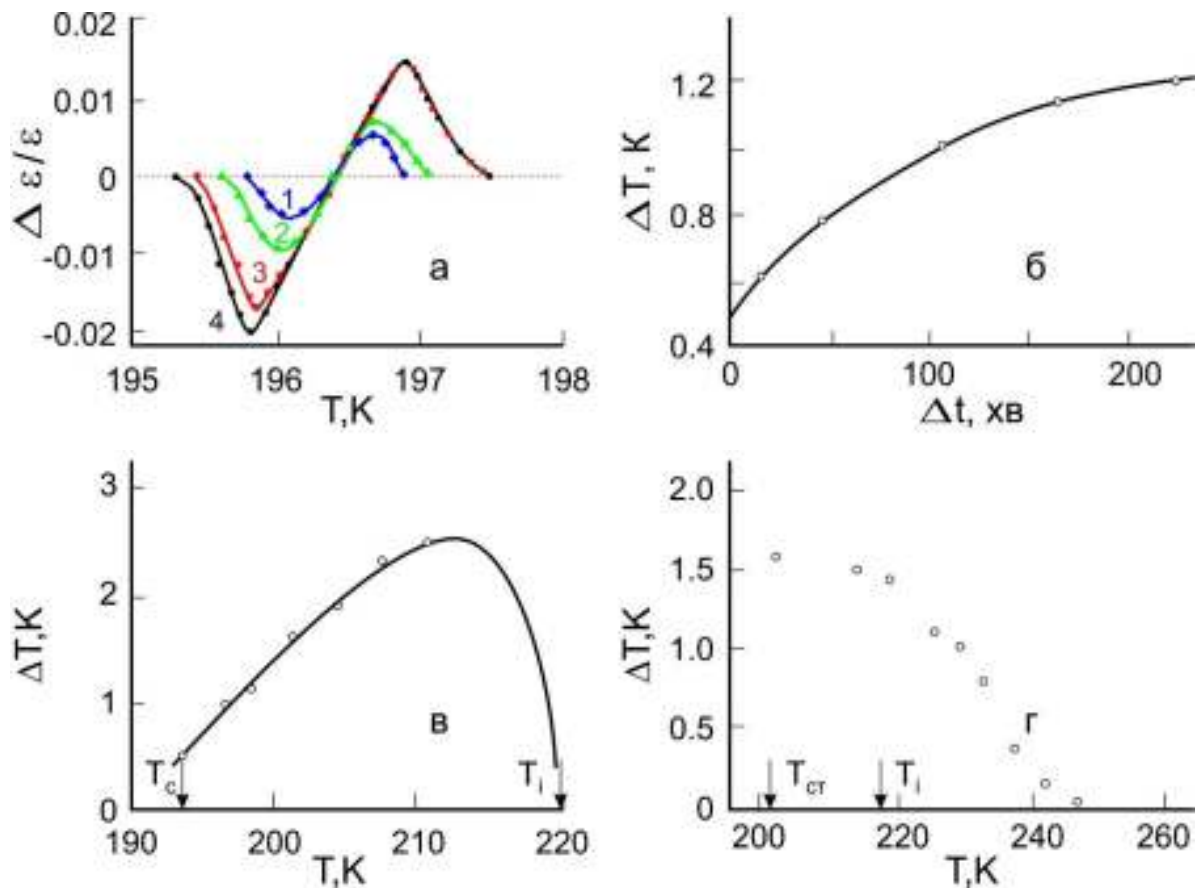


Рис. 5.10. (а) температурна залежність аномальної частини діелектричної проникності, пов'язаної з ефектом пам'яті при різних часах стабілізації при ($T_{cm} = 196.4 K$): 1 - 15 хв, 2 - 45 хв, 3 - 120 хв, 4 - 230 хв; (б) залежність температурного інтервалу ΔT між максимальним та мінімальним значенням $\Delta \varepsilon / \varepsilon$ від часу стабілізації ($T_{cm} = 196.5 K$). Суцільна лінія - результат апроксимації за експоненціальним законом [7]; (в) залежність інтервалу температур ΔT між максимумом та мінімумом $\Delta \varepsilon / \varepsilon$ від температури стабілізації. Час стабілізації становив 120 хв. Суцільна лінія результат апроксимації за рівнянням (5.11); (г) зміна ширини «locked» фази при нагріванні зразка вище температури стабілізації.

5.2. Релаксаційна зміна характеру фазового переходу кристалів $Sn_2P_2S_6$

Розглянемо експериментальні дані з довготривалої релаксації в параелектричній фазі для кристалів $Sn_2P_2S_6$, при фазовому переході другого роду безпосередньо з параелектричної до сегнетоелектричної фази [153]. Дослідження проводилися на зразках з розмірами $6 \times 6 \times 3 \text{ мм}^3$, виготовленими з

монокристалів $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$, вирощеними методами Бріджмена і газового транспорту. Електричні контакти були нанесені термічним осадженням золота на полярні зрізи (100). Тут основна увага зосереджена на експериментальних даних, отриманих для кристалів типу Бріджмана, в зв'язку з тим, що релаксаційні явища в околі фазового переходу в параелектричній фазі спостерігаються лише у цих зразках [154].

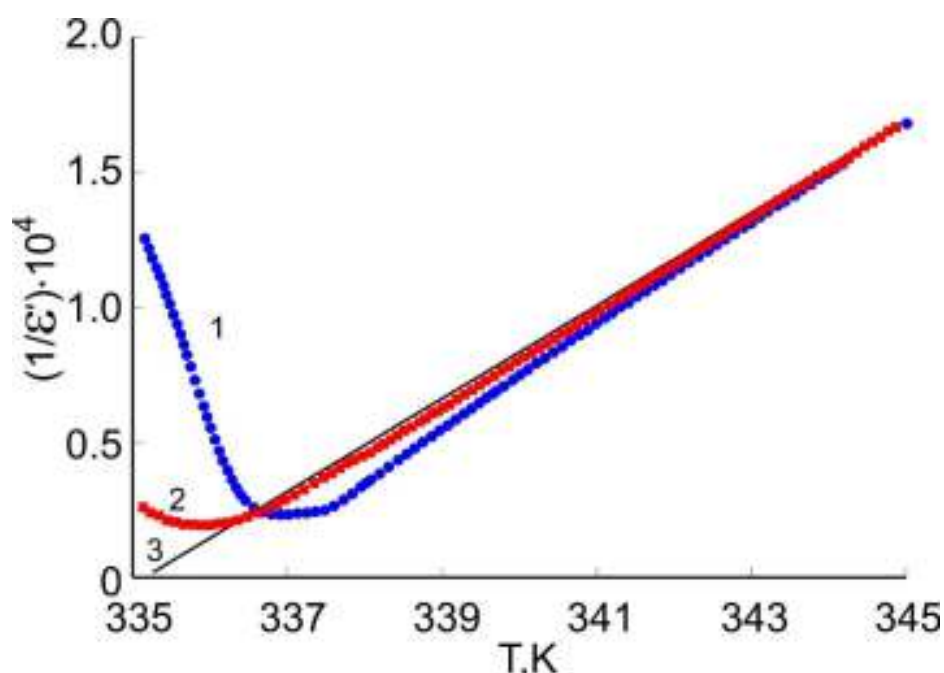


Рис. 5.11. Температурні залежності оберненої величини діелектричної проникності кристалів $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ одержаних методом хімічних транспортних реакцій (1) та методом Бріджмена (2). Суцільна лінія (3) відповідає закону Кюрі-Вейса.

Температурна залежність ε' для $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ вимірювалась в режимі охолодження після «відпалу» протягом трьох годин в параелектричній фазі при $T=373$ К. При швидкості охолодження 0.1 К/хв залежність від $\varepsilon'(T)$ відповідає закону Кюрі-Вейса в широкому діапазоні температур. На відміну від цього, для ХТР кристалів $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ спостерігається логарифмічне відхилення від закону Кюрі-Вейса в параелектричній фазі при $T \leq T_0 + 10$ К (рис. 5.11) [155].

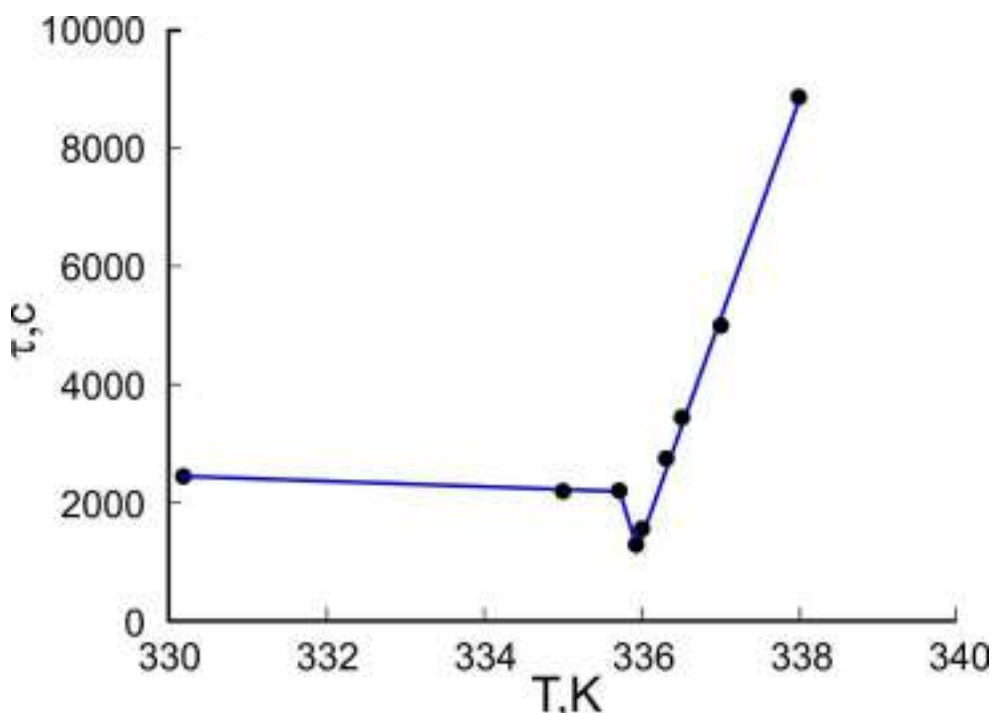


Рис. 5.12. Температурна залежність часу релаксації τ кристала $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ в околі сегнетоелектричного фазового переходу.

Залежність $\varepsilon''(T)$ екстраполюється до нульового значення при $T_0 \approx 335.2$ К, тоді як температура, яка відповідає максимуму $\varepsilon'(T)$, становить 335.95 К. При зменшенні швидкості охолодження нижче за 0.1 К/хв, спостерігається відхилення від вищезазначеного закону. Значення ε' зменшується в інтервалі температур від T_0 до $T_0 + 2$ К. Температура максимуму $\varepsilon'(T)$ знижується в процесі релаксації.

Тривала стабілізація температури в параелектричній фазі при $T > T_0 + 2\text{K}$ не викликає помітних змін ε' (не більше 1%). Однак часова релаксація була помітна в діапазоні від T_0 до $T_0 + 2$ К, а також у сегнетоелектричній фазі. Часова зміна діелектричної проникності описується експоненціальним законом.

$$\varepsilon'_t = \varepsilon'_0 + \Delta\varepsilon' e^{-\frac{t}{\tau}}.$$

При цьому встановлено, що існує різниця між механізмами релаксації діелектричної проникності в параелектричній та сегнетоелектричній фазі.

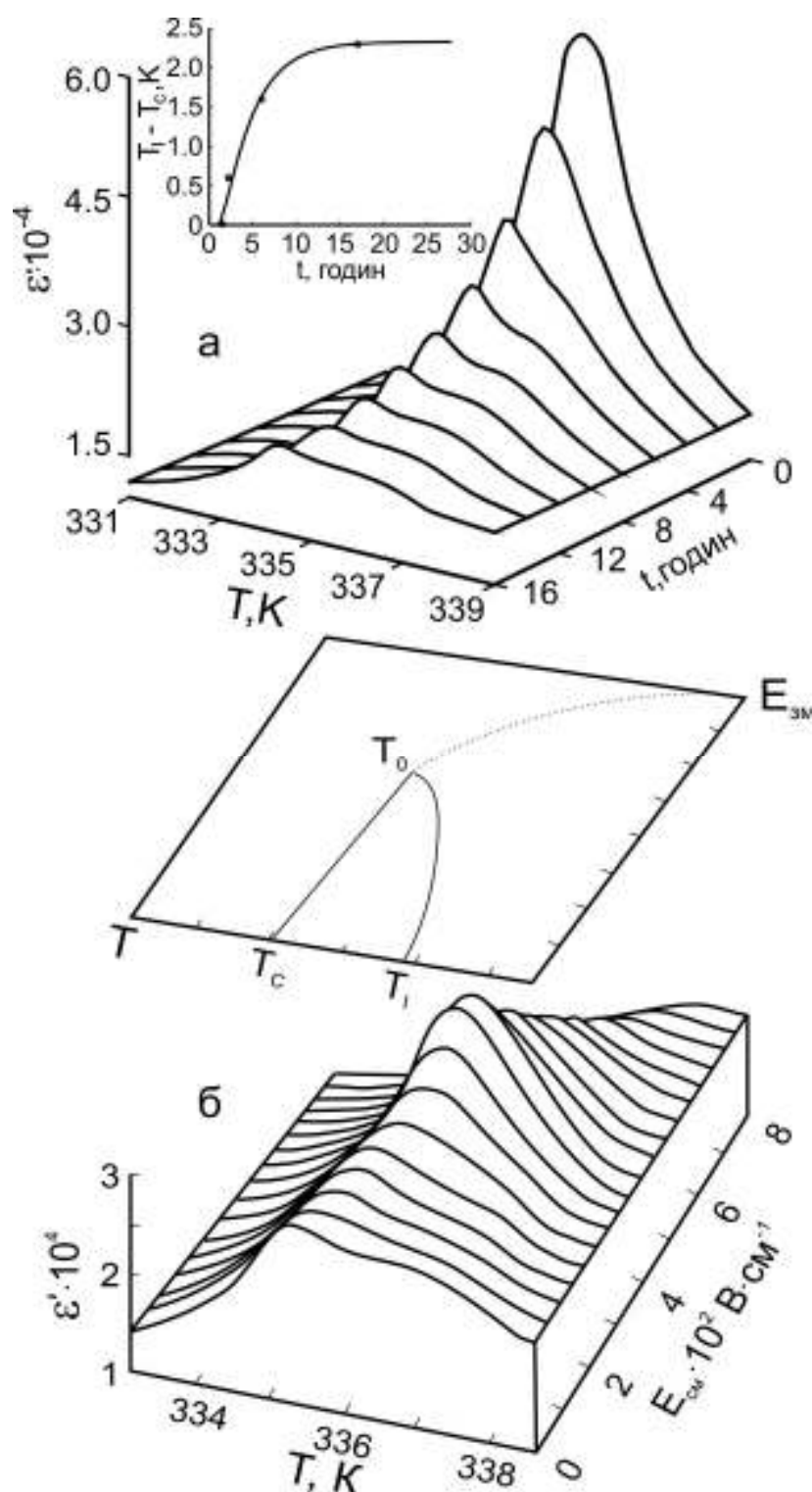


Рис. 5.13. Температурні залежності діелектричної проникності кристала $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ після витримки при $T = 336.2\text{K}$ (а). На вставці показано часову залежність температурного інтервалу $T_i - T_c$ при однаковій температурі експозиції (точки - експериментальні дані, а крива - розрахункові результати за співвідношенням (5.5)). Вплив постійного електричного поля (б), прикладеного паралельно до полярної осі [100]

Для $T < T_0$ значення τ практично не залежить від температури, і обумовлена релаксацією, викликаною перетворенням (розростанням або укрупненням) доменної структури. Характерним для механізму часової релаксації в параелектричній фазі в околі T_0 є те, що температурна залежність τ близька до лінійної (рис. 5.12) [149].

Ці факти вказують на складну кінетику сегнетоелектричного ФП в $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$: ФП змінює свою природу, коли система наближається до рівноваги [156]. Підтвердженням цього є експериментальні дані, отримані у таких умовах. Після «відпалу» в параелектричній фазі зразок охолоджувався зі швидкістю 0.1 К/хв до температури $T_0 + 1$ К. Як зазначалося раніше, при такій швидкості охолодження в параелектричній фазі не спостерігається відхилення від закону Кюри-Вейса. При цій температурі зразок витримувався протягом певного часу t (наприклад, протягом двох годин). Після цього температура зразка дещо підвищувалася (до $T_0 + 4$ К), і зі швидкістю 0.1 К/хв, і проводився цикл "охолодження-нагрівання" в діапазоні $T_0 - 2$ К до $T_0 + 4$ К. При збільшенні часу стабілізації t яскраво проявляються два піки на кривій $\varepsilon'(T)$ (рис. 5.13). У режимі охолодження відстань температури між піками, $T_i - T_c$, з часом збільшується, але стає практично постійним при $t > 17$ годин (вставка на рис. 5.13). Положення низькотемпературного піку зазвичай демонструє температурний гістерезис. Форма аномалій $\varepsilon'(T)$ залишається практично незмінною, при зміні частоти вимірного поля в межах від 10 Гц до 100 кГц. У рівноважному стані також спостерігаються два піки на залежності $\varepsilon''(T)$ (рис. 5.14), причому низькотемпературний пік $\varepsilon''(T)$ у порівнянні з $\varepsilon'(T)$ лежить нижче відповідного піка на кривій $\varepsilon'(T)$.

Проміжний стан в $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ зникає після нагрівання зразка до стану, в якому воно знаходиться в параелектричній фазі, а також після тривалого знаходження кристала на сегнетоелектричній фазі. Примітно, що освітлення зразка під час стабілізації температури в параелектричній фазі поблизу T_0 сприяє формуванню проміжного стану [157]. Наприклад, витримка зразка в темряві при $T_0 + 1$ К на протязі шістьох годин призводить до виникнення двох

піків на кривій $\varepsilon'(T)$ з температурним інтервалом $T_i - T_c$ між піками 1.5 К, а при освітленні зразка білим світлом, за один і той же час інтервал збільшується до $T_i - T_c = 2.3$ К [158].

Постійне електричне поле, прикладене паралельно до полярної осі [100], звужує інтервал $T_i - T_c$, в якому існує проміжний стан. Тут T_c зростає лінійно ($T_c(E) = T_c(0) + kE$), а T_i зменшується квадратично ($T_i(E) = T_i(0) - fE^2$) [159]. Проміжний стан (див. рис.5.13, б), отриманий при витримці зразка в темряві при $T_0 + 1$ К протягом шести годин, зникає в полях $E > 450$ В·см⁻¹ [149]. Отримані дані наводять на думку, що сегнетоелектричний ФП другого роду з $T_0 = 335,2$ К, який спостерігається при швидкостях зміни температури $dT/dt > 0.1$ К/хв (які найчастіше використовуються в експериментальній практиці), перетворюється в послідовність двох переходів, коли швидкість охолодження сильно зменшується, або температура в критичній області ($T_0 + 2$ К) стабілізується: на перехід другого роду (T_i) і перехід першого роду (T_c). Загальна форма залежності $\varepsilon'(T)$, та наявність температурного гістерезису в околі T_c нагадують спостережувану поведінку діелектричної проникності при наявності послідовних фазових переходів від параелектричної фази до НС-фази (T_i) та від НС-фази до сегнетоелектричної фази (T_c), в кристалах $\text{Sn}_2\text{P}_2(\text{Se}_x\text{S}_{1-x})_6$ з вмістом селену $x > x_{TL} \approx 0.28$ [4]. Форма польових діаграм E і T для проміжного стану також збігається з формою таких систем з НС-фазою у власних сегнетоелектриках [160]. Ці факти дозволяють припустити, що проміжний стан, який з'являється при стабілізації температури кристала $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ поблизу T_c , є неспівмірною фазою [161].

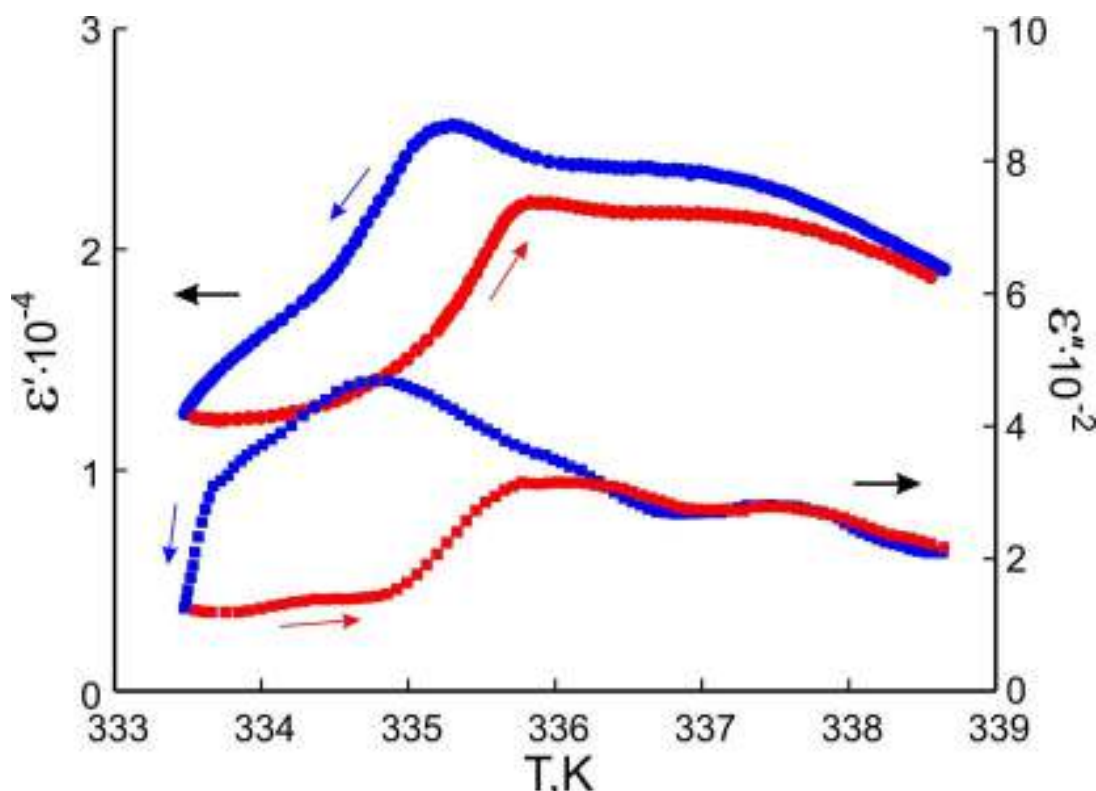


Рис. 5.14. Температурний гістерезис $\varepsilon'(T)$ та $\varepsilon''(T)$ після стабілізації зразка $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ при температурі $T = 336.2$ К протягом шести годин.

5.3. Феноменологічний аналіз релаксаційних явищ у кристалах $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ і $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$

Кристали сімейства $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$, як вже вказувалось, відносяться до класу сегнетоелектриків-напівпровідників. У цих кристалах важливу роль відіграє зв'язок між носіями заряду та параметром порядку ФП (спонтанною поляризацією). Це підтверджується і сильним впливом світла на ефект пам'яті в НС фазі кристала $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$, з характерним часом запису близько декількох годин. Можливою причиною тривалої кінетики ФП сегнетоелектриків $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ в критичній області може бути релаксація електронної підсистеми з експоненціальною часовою залежністю концентрації носіїв заряду на рівнях «прилипання» в забороненій зоні при фіксованій температурі

$$m = m_0 + \Gamma(1 - \exp(-t/\tau)). \quad (5.1)$$

де Γ – деякий компонент. Для одновісних сегнетоелектриків густина термодинамічного потенціалу визначається наступним розкладом:

$$\Phi = \Phi_0 + \frac{\alpha}{2}\eta^2 + \frac{\beta}{2}\eta^4 + \frac{\delta}{2}\left(\frac{\partial\eta}{\partial Z}\right)^2 + \frac{g}{2}\left(\frac{\partial^2\eta}{\partial Z^2}\right)^2 + \dots, \quad (5.2)$$

де $\alpha = \alpha_T(T - T_0)$. ФП другого роду в $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ описується потенціалом, заданим рівнянням (5.2) з наступними коефіцієнтами: $\alpha_T = 1.6 \cdot 10^6$ Дж·м·Кл⁻²·К⁻¹; $\beta = 7.4 \cdot 10^8$ Дж·м⁵·Кл⁻⁴; $\delta = 1.4 \cdot 10^{-10}$ Дж·м³·Кл⁻², і $g = 2.2 \cdot 10^{-27}$ Дж·м⁵·Кл⁻² [162].

Для $\text{Sn}_2\text{P}_2(\text{Se}_x\text{S}_{1-x})_6$ $\delta \sim (x_{\text{TЛ}} - x)$, $\beta \sim (x_{\text{ТКТ}} - x)$, і $g > 0$. При $\delta < 0$ з'являється НС-фаза з температурним інтервалом

$$T_i - T_c \approx \frac{\delta^2}{4g\alpha_T}. \quad (5.3)$$

Якщо, слідуючи [163], припустити, що α_T і δ є лінійними функціями t , тобто

$$\alpha_T(t) = \alpha_T + at, \quad \delta(t) = \delta + bt. \quad (5.4)$$

Рівняння (5.1) і (5.3) дають

$$T_i - T_c \approx \frac{[\delta + bt_0 + b\Gamma(1 - \exp(-\frac{t}{\tau}))]^2}{4g[\alpha_T + at_0 + a\Gamma(1 - \exp(-\frac{t}{\tau}))]}. \quad (5.5)$$

Таким чином, для $b < 0$ в кристалі $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ отримуємо НС-фазу, і вона зростає з часом. У експерименті зразок охолоджувався від температури «відпалу» $T_0 + 40$ К до $T_0 + 1$ К зі швидкістю 0.1 К/хв. При таких швидкостях зміни температури електронна підсистема кристала залишається "перегрітою", а із ростом часу стабілізації при $T_0 + 1$ К прагне до рівноваги. Рис. 5.13 показує, що температурний інтервал між двома аномаліями на температурній залежності ϵ' для $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ дійсно збільшується з часом.

Оцінимо, як нерівноважна електронна підсистема впливає на кінетику фазового переходу в сегнетоелектрику-напівпровіднику $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$. Час релаксації концентрації електронів на рівнях «прилипання» визначається наступним співвідношенням:

$$\tau_m = \{\mathcal{N}[n_0 + N_c \cdot \exp(-U_0 / kT)]\}, \quad (5.6)$$

і рівноважна концентрація таких електронів становить

$$m_0 = \frac{n_0 M}{n_0 + N_c \cdot \exp(-U_0 / kT)}. \quad (5.7)$$

Згідно з [147], можна припустити, що $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ характеризується такими параметрами: $n_0 \approx 10^8\text{-}10^{10} \text{ см}^{-3}$, концентрація електронів провідності; $N_c \approx 10^{19} \text{ см}^{-3}$ - густина станів в зоні провідності; $M \approx 10^{18} \text{ см}^{-3}$, концентрація рівнів прилипання; $U_0 \approx 0.7\text{eV}$, відстань від дна зони провідності до рівнів прилипання; $\gamma \approx 10^{-13} \text{ см}^3 \cdot \text{с}^{-1}$ коефіцієнт рекомбінації. Для $T = 335 \text{ K}$ отримуємо $\tau_m = 5\text{-}300 \text{ хв}$ і $m_0 \approx 5 \times 10^{14} \text{ см}^{-3}$ [149].

Коефіцієнт a у рівнянні (5.4) визначається електрон-фононою взаємодією. Її значення можна знайти за даними про зміни ширини забороненої зони E_g , індукованими спонтанною поляризацією у сегнетоелектричній фазі: $E_g = E_{g_0} + a'\eta^2$. За даними роботи [149], для $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ $a' = 10^{-18} \text{ Дж} \cdot \text{м}^4 \cdot \text{Кл}^{-2}$.

Вкладка на рис. 5.13. показує часову залежність, розраховану за рівнянням (5.5), температурного інтервалу $T_i\text{-}T_c$ для проміжного стану, що виникає, якщо кристал $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ зберігається в критичній області протягом тривалого часу.

Переважну роль в ефекті пам'яті в кристалі $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ відіграють носії заряду. Дійсно, просторова модуляція енергії домішкових рівнів, яка визначається розподілом поля спонтанної поляризації, призводить до модуляції імовірності збудження носіїв заряду, а отже, і до неспівмірного розподілу носіїв заряду над пастками. Результати роботи [152] з вимірювання термостимульованого струму підтверджують ідею електронного характеру ефекту пам'яті в $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$. Пік температурної залежності термостимульованого струму при $\approx 230 \text{ K}$ відповідає цій температурі, нагрівання вище якої призводить до різкого зменшення аномалії ефекту пам'яті (Рис. 5.10). Крім того, термостимульований струм повністю зникає біля 240 K , що співпадає з температурою нагрівання, вище якої аномалія зникає взагалі.

Теорія ефекту пам'яті, обумовлена захопленням носіїв заряду, була розроблена в роботі [147]. Ідея цієї моделі ґрунтується на виникненні неоднорідної густини носіїв на рівнях прилипання, обумовлених модуляцією енергії локальних центрів в забороненій зоні. Густина електронів на рівнях пасток визначається однорідними m_0 та неоднорідними компонентами: $m = m_0 + m_l(z)$. Неоднорідна частина описується виразом

$$m_l \approx \frac{N_c \cdot \exp(-U_0 / kT) \tilde{a} m_0 / kT}{n_0 + N_c \cdot \exp(-U_0 / kT)} P_q^2, \quad (5.8)$$

де \tilde{a} є коефіцієнт у виразі $U = U_0 + \tilde{a} P_q^2$, який описує залежність інтервалу між дном зони провідності та рівнями прилипання (пасток) від параметру порядку P_q .

Будемо вважати, що зв'язок між параметром порядку модуляції (P_q) та індукованою електронною поляризацією (P_{in}) буде лінійним. Представимо P_{in} у формі $P_{in} = m_l(z) P_0$, де $m_l(z)$ є густина електронів, зафіксованих локальними центрами, заданими (5.8) і P_0 - ефективний дипольний момент заряджених центрів. Виходячи з [146], потенціал зв'язку можна записати як

$$V = V_0 m(z) P_0 P_q \delta(q q^*), \quad (5.9)$$

де $q^* = q(T^*)$ відповідає хвильовому числу синусоїдальної модуляції індукованої електронної поляризації. Інтервал температур, в межах якого хвильове число q^* заблоковано, відповідно до [146]

$$\Delta T = \frac{\sqrt{2}}{\pi} \cdot \frac{(V P_q^{-2})^{1/2}}{\delta^{1/2} \varsigma}, \quad (5.10)$$

де $\varsigma = (dq / dT) |_{q=q^*}$ і δ коефіцієнти в рівнянні (5.2). Якщо підставити вирази для потенціалу зв'язку (рівняння (5.9)) та густина носіїв заряду на рівнях прилипання (рівняння (5.8)) у рівняння (5.10) отримаємо

$$\Delta T = \frac{\sqrt{2}}{\pi \delta^{1/2} \varsigma} \cdot \frac{(V_0 N_c \exp(-U_0 / kT) \tilde{a} m_0 P_q / kT)^{1/2}}{n_0 + N_c \exp(-U_0 / kT)}. \quad (5.11)$$

У цій формулі не врахована часова залежність густини заряджених центрів. Передбачається, що $P_q \sim (T_i - T)^{1/2}$. Якщо підігнати (5.11) до експериментальної температурної залежності (рис. 5.10), отримаємо $U_0 = 0.42 \pm 0.01$ еВ, $N_c = 10^{19}$ см⁻³ і $n_0 \sim 9 \cdot 10^9$ см⁻³ як параметри [152].

Як видно з рис. 5.10, б, ΔT має тенденцію до насичення із збільшенням часу стабілізації температури. Суцільна лінія на рис. 5.10, б є підгонкою по експоненціальному закону $\Delta T = 0.49 + 0.79(1 - \exp(-t/\tau))$ з $\tau \sim 100$ хв. Згідно з моделлю [147], в якій ефект пам'яті пов'язаний з неоднорідним розподілом носіїв заряду на рівнях прилипання, константа часу τ може бути віднесена до часу релаксації носіїв заряду на цих рівнях. Цей час релаксації визначається рівнянням (5.6).

Використовуючи для $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ значення $n_0 \sim 9 \cdot 10^9$ см⁻³, $N_c = 10^{19}$ см⁻³ і $U_0 = 0.4$ еВ, $T = 196$ К і $\gamma \approx 10^{-13}$ см³·с⁻¹ (що характерно для широкозонних напівпровідників [147]), τ виявляється рівним приблизно 140 хв. Ця величина досить гарно узгоджується з ΔT , яка отримана з залежності часу запису.

Слід зазначити, що у випадку механізму ефекту пам'яті, обумовленого дефектами, їх концентрація, яка забезпечує закріплення неспівмірної модуляції з довжиною хвилі 12-15 елементарних комірок, повинна бути дуже великою: порядку $10^{20} - 10^{21}$ см⁻³. Такі концентрації допустимі лише для «власних дефектів» кристалічної ґратки. Зміна заряду іонів може бути одним із механізмів створення такого роду дефектів. У випадку кристалів $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ можемо уявити такий механізм. Через електрон-фононну взаємодію вільні носії заряду локалізуються поблизу $(\text{P}_2\text{Se}_6)^{4-}$ аніонних квазімолекулярних груп, створюючи квазічастинки, подібні до полярону. Однак це лише одна з можливих конфігурацій, які можуть бути сформовані в кристалі за рахунок зміни заряду.

5.4. Вплив дефектів та провідності на аномалії діелектричних властивостей при фазових переходах кристалів $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$

При збільшенні концентрації статичних дефектів, яке має місце в твердих розчинах $(\text{Pb}_y\text{Sn}_{1-y})_2\text{P}_2\text{Se}_6$ і $\text{Sn}_2\text{P}_2(\text{Se}_x\text{S}_{1-x})_6$, спостерігається розмиття аномалій температурної залежності діелектричної постійної при ФП (T_i) з параелектричної фази до НС-фази і при переході (T_c) з НС -фази до сегнетоелектричної фази. У той же час збільшується гістерезис величини T_c при охолодженні і нагріванні, та аномальний температурний гістерезис термодинамічних властивостей кристала в НС-фазі [164, 165, 166].

Цікаво порівняти вплив статичних і динамічних дефектів на нерівноважну поведінку власних сегнетоелектриків напівпровідників в неспівмірній та сегнетоелектричній фазах. З цією метою досліджувались діелектричні властивості кристалів $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ з різними домішками і ефективність реєстрації ефекту теплової пам'яті в НС-фазі в цих кристалах. В якості домішок були використані атоми Pb, S і Mn.

У разі заміни Sn на Pb утворюється безперервний ряд твердих розчинів $(\text{Pb}_y\text{Sn}_{1-y})_2\text{P}_2\text{Se}_6$. У параелектричній фазі цих кристалів атоми металу займають центральносиметричні положення. У зв'язку з цим, атоми Pb в структурі $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ грають роль домішок типу «випадкова температура» [167]. Двох-модова еволюція спектрів комбінаційного розсіювання оптичних коливань низької енергії за участю зміщення атомів металів свідчить про те, що атоми Pb є досить «жорсткими» домішками [148]. Цей факт обумовлює зменшення T_i і T_c до 0K при збільшенні y до 0.4 і 0.65, відповідно [164]. При заміні Se на S в твердих розчинах $\text{Sn}_2\text{P}_2(\text{Se}_x\text{S}_{1-x})_6$ спостерігається одномодова концентраційна поведінка спектральної лінії м'якої оптичної моди [148]. Таким чином, заміна атомів індукує деформацію аніонів $(\text{P}_2\text{Se}_6)^{4-}$. Центр мас цих аніонів в параелектричній фазі збігається з центром симетрії елементарної комірки. Отже, атоми S в структурі $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ служать дефектами типу «випадкового поля» [167]. Такі дефекти, ймовірно, досить слабкі, оскільки

статичні диполі ацентричних аніонних комплексів вочевидь мало впливають на динаміку фероактивної катіонної під ґратки.

Відповідно до даних ЕПР [168] в кристалі $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ іони Mn^{2+} виступають домішками впровадження. Вони займають вільні місця в елементарній комірці кристала, які збігаються з центром інверсії в параелектричній фазі. Іони Mn^{2+} , вочевидь, поведуться як домішки типу «випадкова температура». Важливо, що введення Mn в структуру $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ сильно руйнує електронейтральність і змінює (суттєво підвищує) електропровідність кристалів.

Для досліджень використовувались кристали, отримані методом Бріджмена (БР) та методом хімічних транспортних реакцій (ХТР) [164]. Питомий опір використаних зразків приведений в таблиці 5.1.

Таблиця 5.1

Залежність питомого опору кристалів від технології отримання

Хімічний склад	Метод отримання	Питомий опір ρ , Ом·м
$\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$	БР	$5 \cdot 10^{10}$
$\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$	ХТР	$4.2 \cdot 10^8$
$(\text{Pb}_{0.05}\text{Sn}_{0.95})_2\text{P}_2\text{Se}_6$	ХТР	$3 \cdot 10^{10}$
$\text{Sn}_2\text{P}_2(\text{S}_{0.005}\text{Se}_{0.995})_6 + \text{Mn}$	ХТР	$5.5 \cdot 10^7$

Розміри зразків $\sim 4 \times 3 \times 1 \text{ мм}^3$. Золоті електроди були напилені в вакууме перпендикулярно полярному напрямку [100]. Вимірювання проводилися на частоті 10^4 Гц. Вибір частоти обумовлений зменшенням впливу електропровідності на діелектричну проникність на даній частоті. Напруженість вимірного поля складала 0.05 В/см. Параметри зразків визначались в умовах відсутності або контрольованої освітленості. Перед вимірами кристали «відпалювались» в параелектричній фазі (470К) протягом трьох годин. При запису теплової пам'яті температура стабілізувалась з точністю ± 0.002 К. Швидкість зміни температури складала 0.1 К/хв [169].

Діелектричні властивості двох видів кристалів $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ - типу Бріджмена (БР) і хімічних транспортних реакцій (ХТР) - помітно різняться. Спостерігається чітка неспотворена залежність $\epsilon'(T)$ за законом Кюри-Вейса в параелектричній фазі кристала типу БР (рис. 5.15). У разі кристала ХТР електропровідність сильно впливає на поведінку $\epsilon'(T)$ (рис. 5.16).

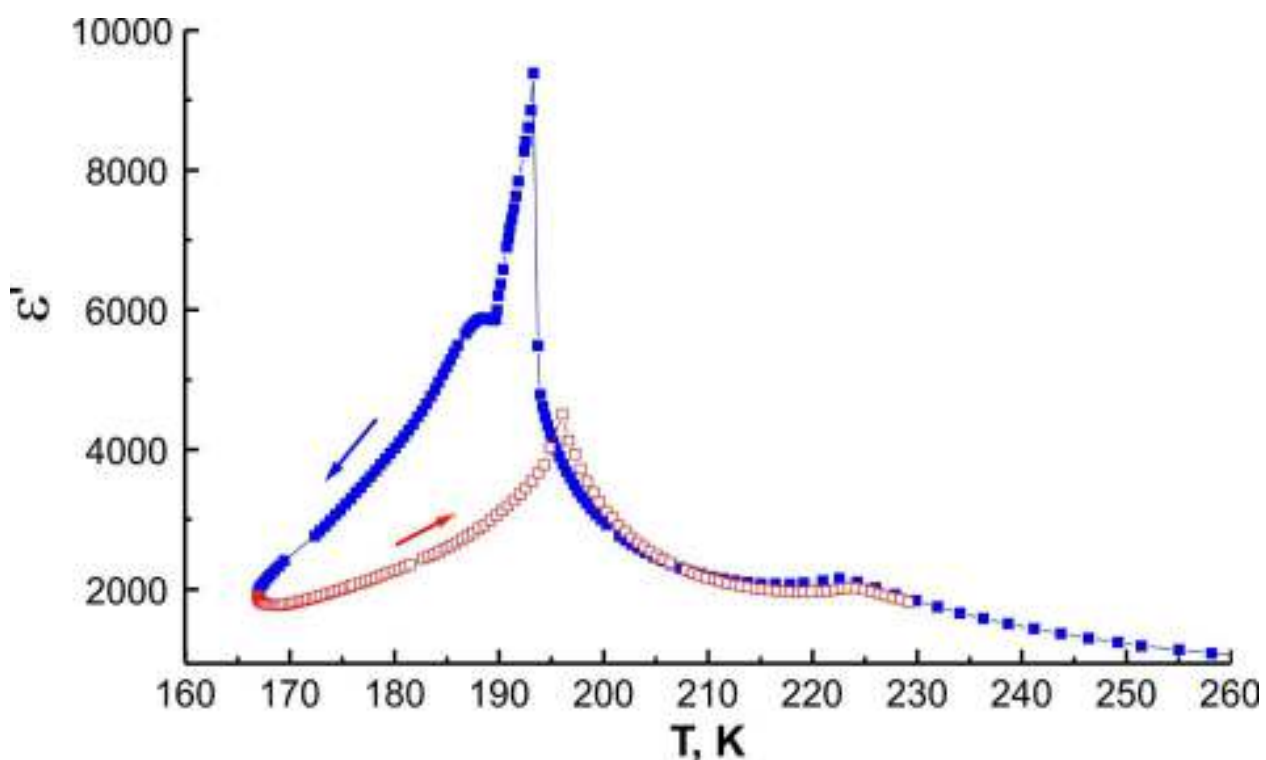


Рис. 5.15. Температурні залежності діелектричної проникності при охолодженні та нагріванні кристалів $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ з низькою електропровідністю (отриманого методом Бріджмана).

Певна різниця також існує і для температурної залежності діелектричної постійної в НС-фазі цих двох зразків. Значні відмінності виникають і в сегнетоелектричній фазі - тут бачимо в БР-зразках дуже сильний внесок доменних стінок в діелектричну проникність, та його «екранування» в зразках типу ХТР.

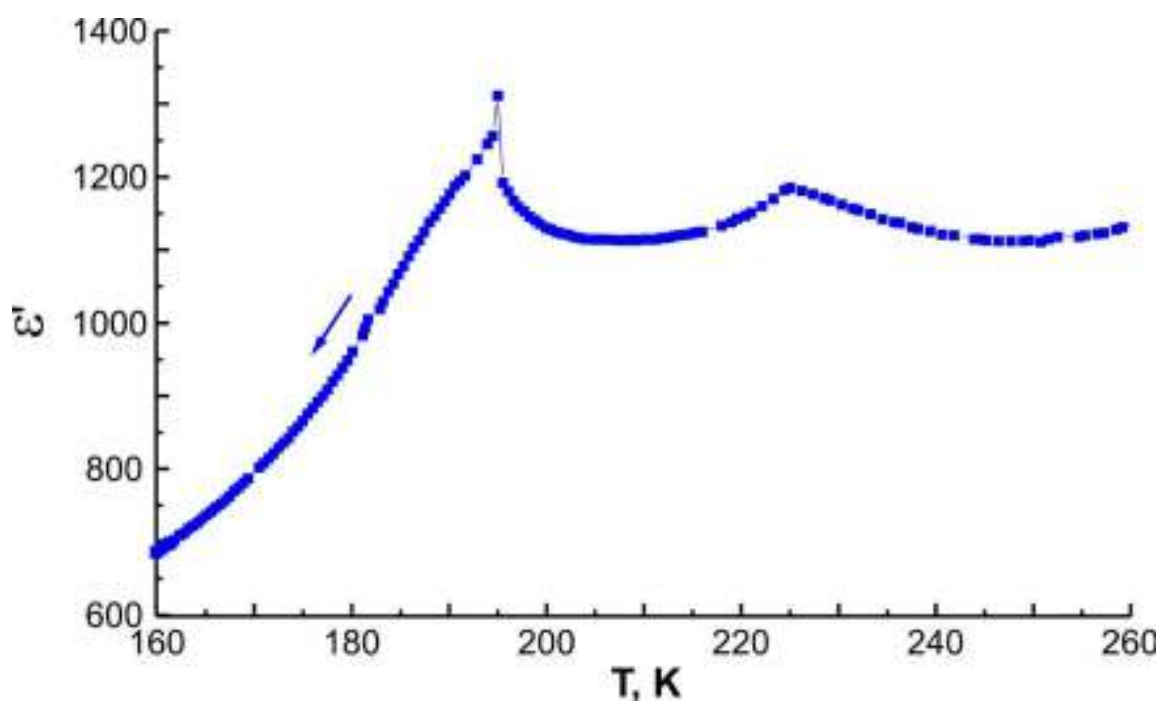


Рис. 5.16. Температурні залежності діелектричної проникності при охолодженні кристала $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ з високою електропровідністю (отриманого методом хімічних транспортних реакцій).

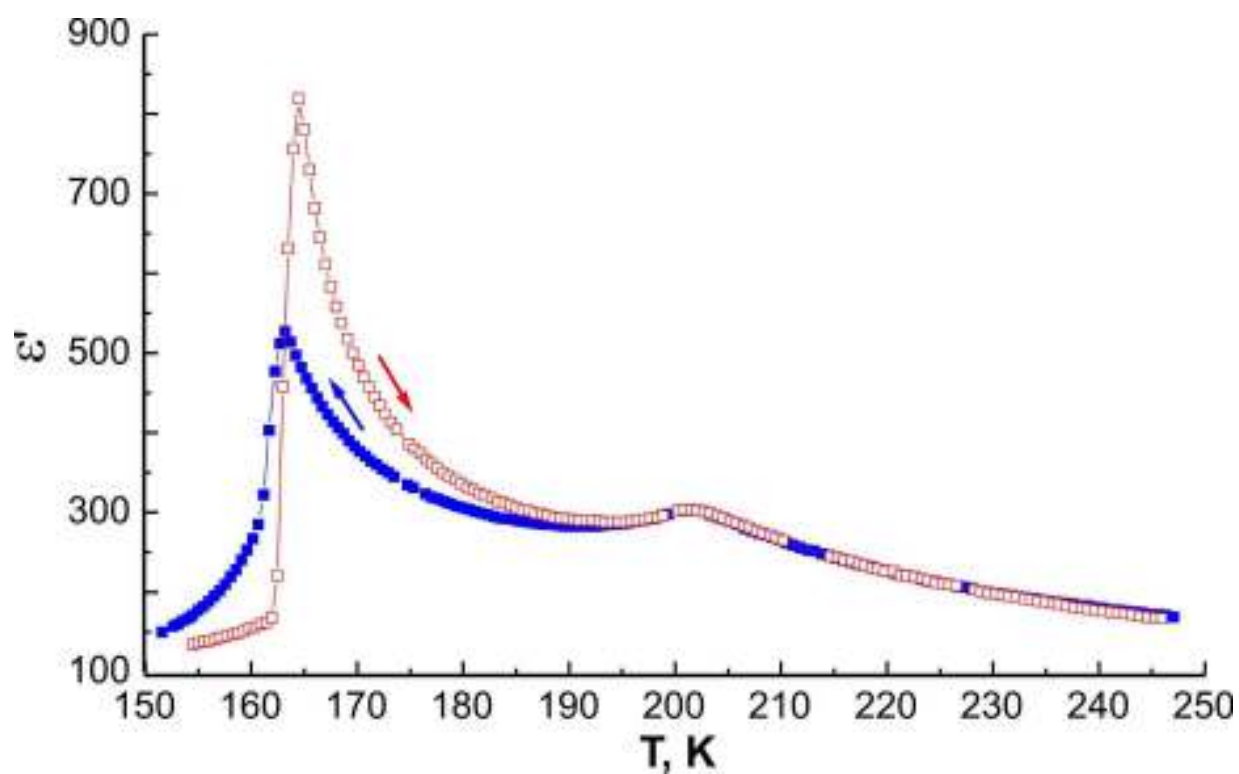


Рис. 5.17. Температурні залежності діелектричної проникності при охолодженні та нагріванні кристала $(\text{Pb}_{0.05}\text{Sn}_{0.95})_2\text{P}_2\text{Se}_6$.

Заміна Sn на Pb в твердому розчині $(\text{Pb}_y\text{Sn}_{1-y})_2\text{P}_2\text{Se}_6$ значно «розмазує» аномалію $\varepsilon'(T)$ при T_i , збільшує гістерезис температури фазового переходу T_c з НС-фази до сегнетоелектричної і зменшує діелектричний внесок доменних стінок в сегнетоелектричній фазі (рис. 5.17). Вплив катіонних заміщень дуже великий - наприклад, гістерезис T_c зростає від 0.5 при $y = 0$ до 12 K при $y = 0.2$ [170].

Було виявлено, що для кристалів $(\text{Pb}_{0.05}\text{Sn}_{0.95})_2\text{P}_2\text{Se}_6$ при стабілізації температури в НС-фазі протягом 5 годин при освітленні білим світлом аномалії $\varepsilon'(T)$, які характерні для ефекту пам'яті, не з'являються взагалі (рис. 5.18). Раніше в роботі [145] було показано, що при тих же умовах, для номінально чистих кристалів $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ з аналогічним рівнем питомої електропровідності ефект пам'яті проявляється досить сильно.

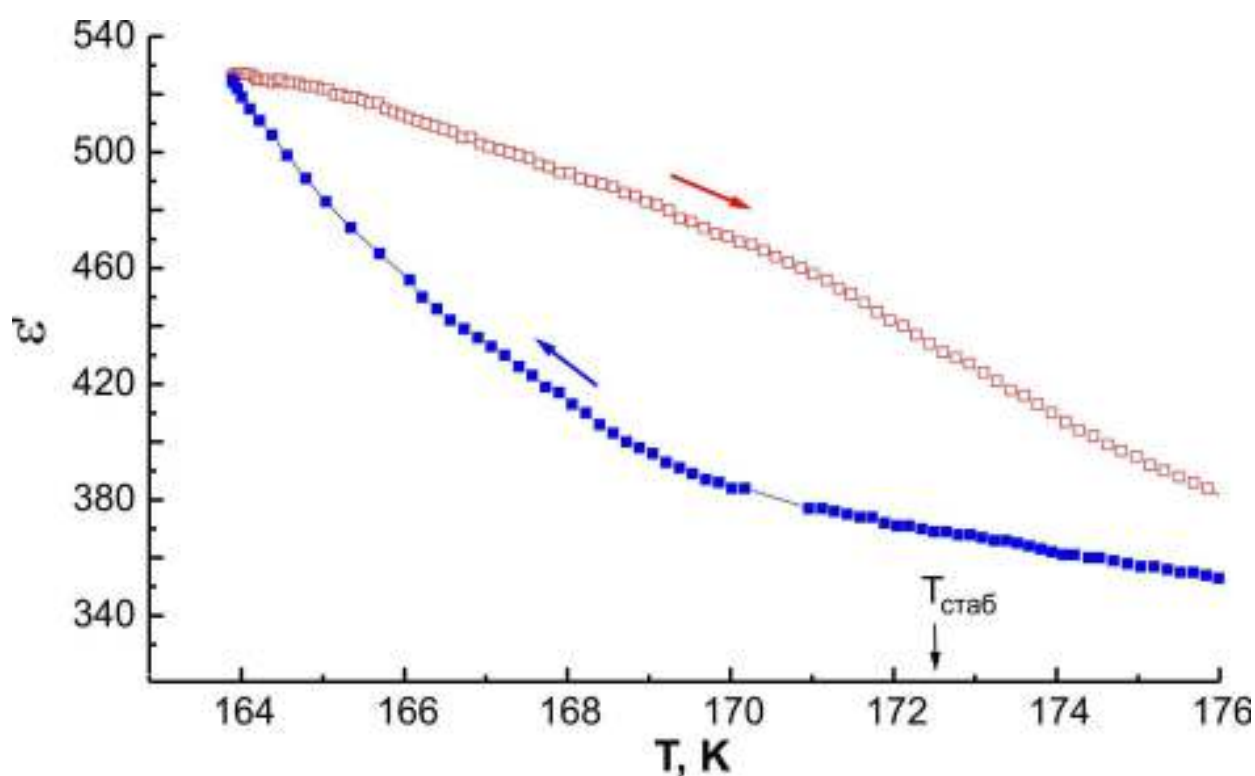


Рис. 5.18. Вплив освітлення білим світлом на результат запису термопам'яті в НС-фазі кристала $(\text{Pb}_{0.05}\text{Sn}_{0.95})_2\text{P}_2\text{Se}_6$ під час стабілізації температури на протязі 5 годин.

Часткова заміна Se на S незначно збільшує аномальний гістерезис $\epsilon'(T)$ в НС-фазі як і гістерезис при T_c (від 0.5 К при $x = 1$ до 1.5 К при $x = 0.5$) [164]. Введення домішкових атомів у аніонну підґратку також зменшує діелектричний внесок доменних стінок в сегнетоелектричній фазі. У той же час введення домішки Mn в $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ значно підвищує електропровідність зразків. З цього випадку аномалії при T_i на температурній залежності діелектричної проникності не спостерігаються (рис. 5.19). Вона «маскується» різким зростанням $\epsilon'(T)$, яке обумовлено вкладом електропровідності в діелектричні втрати зразка. Поряд з цим діелектричний внесок доменних стінок в сегнетоелектричній фазі сильно пригнічений. Це, скоріше за все, обумовлено «екрануванням» заряду доменних стінок вільними носіями заряду.

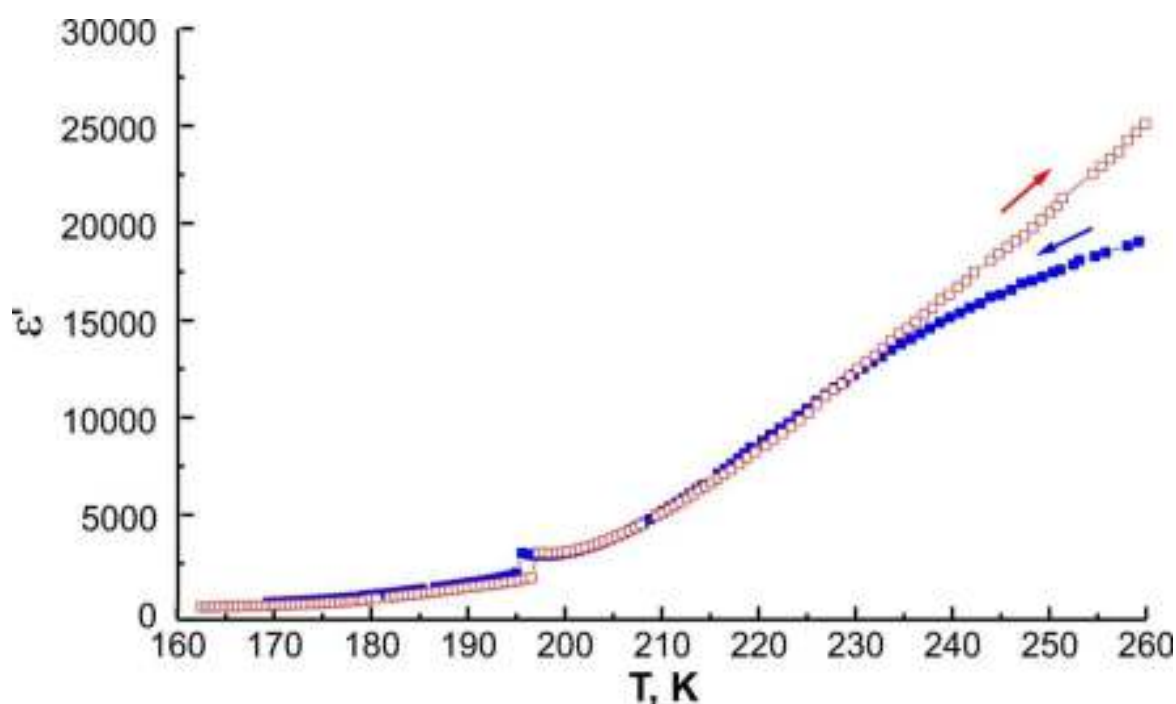


Рис. 5.19. Температурні залежності діелектричної проникності кристала $\text{Sn}_2\text{P}_2(\text{S}_{0.005}\text{Se}_{0.995})_6$ з домішкою Mn при охолодженні та нагріванні.

В кристалах $\text{Sn}_2\text{P}_2(\text{S}_{0.005}\text{Se}_{0.995})_6$ з домішкою Mn ефект "пам'яті" проявляється найсильнішим чином. Для цих кристалів освітлення при температурі стабілізації також значно покращує запис названого ефекту (рис. 5.19).

Було встановлено, що приріст концентрації статичних дефектів (Pb в $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$) унеможливорює запис ефекту пам'яті. При збільшенні концентрації вільних носіїв заряду (кристали $\text{Sn}_2\text{P}_2(\text{S}_{0.005}\text{Se}_{0.995})_6$ з домішкою Mn) запис «пам'яті» стає кращим. У той же час статичні дефекти розмивають аномалію $\epsilon'(T)$ при T_i , вони значно посилюють аномальний гістерезис і деформують аномалію $\epsilon'(T)$, в околі T_c . Але навіть при великій концентрації статичних дефектів ФП при T_c виглядає як різкий перехід першого роду - при нагріванні спостерігається явний стрибок залежності $\epsilon'(T)$ при T_c . Збільшення концентрації вільних носіїв заряду призводить до зменшення діелектричного вкладу доменних стінок в сегнетоелектричній фазі більш ефективно, ніж збільшення кількості статичних дефектів. При великій концентрації вільних носіїв ФП першого роду при T_c чітко проявляється на залежностях $\epsilon'(T)$, аномальний гістерезис незначно збільшується.

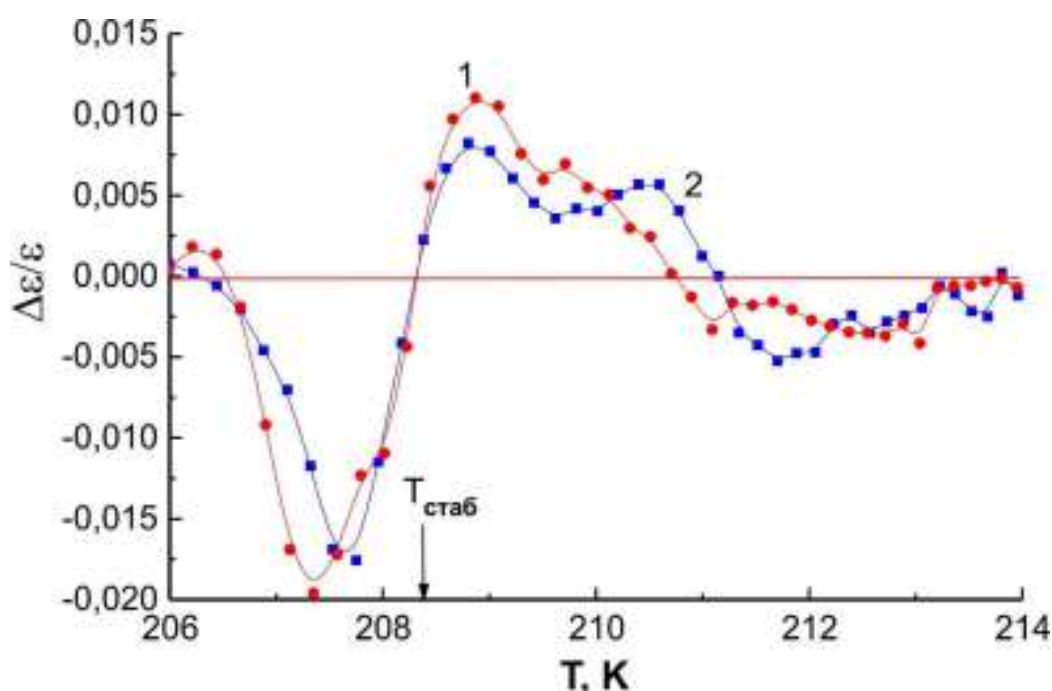


Рис. 5.20. Аномальна частина діелектричної проникності, яка пов'язана з ефектом теплової пам'яті в НС-фазі кристала $\text{Sn}_2\text{P}_2(\text{S}_{0.005}\text{Se}_{0.995})_6$ з домішкою Mn після стабілізації температури на протязі 2-х годин у темряві (1) та під впливом освітлення білим світлом (2).

5.5. Вплив релаксаційних явищ в НС фазі на доменну структуру в сегнетоелектричній фазі кристалів $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$

Для сегнетоелектриків-напівпровідників типу $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ ефект пам'яті в НС-фазі виникає через появу хвилі густини носіїв заряду. Ця хвиля з'являється в результаті дрейфу носіїв заряду в неоднорідному електричному полі хвилі спонтанної поляризації при тривалій стабілізації температури і після локалізації цих носіїв на рівнях прилипання з енергією близько 0.7 eV [145]. Теорія ефекту пам'яті, яка пов'язана із захопленням носіїв заряду, була розвинена в роботах [147, 152, 145].

Зникнення ефекту пам'яті в твердих розчинах $(\text{Pb}_y\text{Sn}_{1-y})_2\text{P}_2\text{Se}_6$ можна спробувати пояснити якісно наступним чином. Підвищення концентрації статичних дефектів сприяє руйнуванню когерентної хвилі спонтанної поляризації. При великій концентрації таких дефектів можна припустити навіть еволюцію фази НС в «хаотичну» фазу або стан дипольного скла. Особливості такого стану явно проявляються в твердих розчинах $(\text{Pb}_y\text{Sn}_{1-y})_2\text{P}_2\text{Se}_6$ з $0.4 < y < 0.65$, для яких НС-фаза існує в області 100-0К [164, 171, 172]. Одночасне заміщення Sn на Pb і Se на S руйнує дальній порядок у всьому температурному діапазоні неспівмірної фази [170]. Таким чином, умови виникнення релаксації хвилі густини носіїв заряду зникають, відповідно, можливість фіксувати ефект «пам'яті».

В даний час основна увага при аналізі експериментальних даних приділяється поясненню кореляції, яка спостерігається між ефективністю запису теплової пам'яті в НС-фазі і діелектричними властивостями доменної структури в сегнетоелектричній фазі.

Обидва чинники, збільшення концентрації статичних дефектів і збільшення концентрації вільних носіїв заряду, змінюють концентрацію і рухливість доменних стінок в сегнетоелектричній фазі і, як результат, їх внесок в діелектричну проникність [173].

Збільшення концентрації статичних дефектів збільшує кількість доменних стінок, які з'являються у зразку при ФП з НС-фази до сегнетоелектричної фази. Однак у цьому випадку їх внесок в ϵ' зменшується через зменшення їх рухливості (вони «фіксуються» дефектами).

У той же час збільшення концентрації вільних носіїв заряду сприяє компенсації деполяризуючого поля. При цьому при ФП з НС-фази до сегнетоелектричної фази з'являється невелика кількість доменних стінок, і навіть можливе утворення монодоменого стану. Якщо доменні стінки заряджені, їх можна ефективно компенсувати вільними носіями. Це викликає значне зниження рухливості доменних стінок. П'єзоелектрична взаємодія між спонтанною поляризацією і деформацією також змінює характеристики доменної структури.

В кристалах $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}(\text{Se})_6$ у сегнетоелектричній фазі існують 180° домени з антиколінеарною орієнтацією вектору спонтанної поляризації \vec{P}_s . Раніше домени в $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$, спостерігалися оптичним методом з використанням рідких кристалів [174] та за допомогою нелінійного оптичного ефекту на основі двопроменевої взаємодії [175]. Згідно з даними [176] про направлене розсіювання світла на доменних стінках в сегнетоелектричній фазі $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$, ці стінки орієнтовані під деяким кутом до вектору спонтанної поляризації і, отже, вони заряджені.

Аналіз властивостей доменної структури в одновісних сегнетоелектриках в наближенні середнього поля було виконано багатьма авторами [177, 178, 179, 180]. Дотримуючись цих робіт, будемо використовувати густину термодинамічного потенціалу у вигляді

$$F = F_0 + \frac{\alpha}{2} \cdot P^2 + \frac{\beta}{4} \cdot P^4 + \frac{\gamma}{6} \cdot P^6 + \frac{\delta}{2} \cdot \left(\frac{\partial P}{\partial z} \right)^2 + \dots, \quad (5.12)$$

де $\alpha = \alpha_T(T - T_0)$ і всі інші коефіцієнти позитивні. З (5.12) після мінімізації знаходимо

$$P^2 = P_0^2 \cdot \frac{sh^2 K \cdot z}{ch^2 K \cdot z + \frac{\gamma \cdot P_0^2}{2 \cdot \gamma \cdot P_0^2 + \frac{3}{2} \beta}}, \quad (5.13)$$

де

$$K = P_0 \cdot \sqrt{(\gamma \cdot P_0^2 + \frac{\beta}{2}) / \delta}, \quad (5.14)$$

і P_0 можна знайти з рівняння $\alpha + \beta \cdot P_0^2 + \gamma \cdot P_0^4 = 0$. Ширина доменної стінки дорівнює $r_c = K^{-1}$. При $\gamma = 0$ отримуємо

$$P = P_0 \cdot th\left(\frac{z}{r_c}\right), r_c = \sqrt{\frac{2 \cdot \delta}{\alpha}}, P_0 = \sqrt{-\frac{\alpha}{\beta}}. \quad (5.15)$$

В цьому випадку вираз для питомої поверхневої енергії доменної стінки має наступний вигляд [178]:

$$\sigma_0 = \frac{4 \cdot \delta \cdot P_0^2}{3 \cdot r_c}. \quad (5.16)$$

Після додавання до рівняння (5.13) густини кінетичної енергії

$$T = \frac{\rho}{2} \left(\frac{\partial u}{\partial t} \right)^2 = \frac{m}{2} \cdot \left(\frac{\partial P}{\partial t} \right)^2, m = \frac{\rho \cdot a^6}{e^{*2}}, \quad (5.17)$$

де: ρ - густина кристала, u - зміщення фероактивних іонів, a - розмір елементарної комірки, e^* - ефективний заряд, пов'язаний з рівноважною поляризацією P_0 і рівноважне зміщення u_0 визначається співвідношенням

$$P_0 = \frac{e^* \cdot u_0}{a^3}. \quad (5.18)$$

В цьому випадку поверхнева енергія доменної стінки, що рухається зі швидкістю v дорівнює

$$\sigma(v) = \frac{\sigma_0}{\sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}} = m(v) \cdot c_0^2. \quad (5.19)$$

Тут

$$c_0 = \sqrt{\frac{\delta}{m}}, \quad m(v) = \frac{\sigma_0}{c_0^2} \left(\sqrt{1 - \frac{v^2}{c_0^2}} \right)^{-1} = m_0 \cdot \left(1 - \frac{v^2}{c_0^2} \right)^{-\frac{1}{2}} \quad (5.20)$$

ефективна маса одиниці площі доменної стінки. При $v \rightarrow 0$ [178]

$$m_0 = \frac{\sigma_0}{c_0^2} \equiv \frac{4 \cdot P_0^2 \cdot m}{3 \cdot r_c}. \quad (5.21)$$

Рівняння руху доменної стінки в слабкому електричному полі E можна записати у вигляді

$$\Gamma \cdot \frac{dP}{dt} = E, \quad (5.22)$$

де Γ - кінетичний коефіцієнт. Рухливість доменної стінки

$$\mu = \frac{v}{E} = \frac{r_c}{P_0 \cdot \Gamma}. \quad (5.23)$$

Беручи до уваги енергію деполяризації і повну енергію доменних стінок в зразку товщиною ξ в полярному напрямі X , можна знайти рівноважну ширину d доменів в сегнетоелектричній фазі кристала

$$d = \sqrt{\frac{\varepsilon_0 \cdot \xi \cdot \sigma_0}{k \cdot P_0^2}}. \quad (5.24)$$

Тут $k = \frac{3.4}{1 + \sqrt{\varepsilon_x \cdot \varepsilon_z}}$, ε_x і ε_z - діелектрична проникність кристала у поздовжньому (полярному) і поперечному напрямку відповідно.

У присутності проміжної НС-фази у власному одновісному сегнетоелектрику в виразі (5.12) для густини термодинамічної потенціалу коефіцієнт $\delta < 0$ і повинні бути також враховані інваріанти

$$\frac{g}{2} \left(\frac{\partial^2 P}{\partial z^2} \right)^2 + \frac{\lambda}{2} \cdot P^2 \left(\frac{\partial P}{\partial z} \right)^2. \quad (5.25)$$

Для $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ два коефіцієнта (δ і β) від'ємні, а всі інші коефіцієнти в (5.12) є додатними [181], і в цьому випадку можемо знайти розв'язок для просторового розподілу спонтанної поляризації у вигляді [178]

$$P = P_0 \cdot thK \cdot z . \quad (5.26)$$

Тоді з (5.12) і (5.25) отримаємо

$$P_0^2 = -\frac{\beta}{2 \cdot \gamma} \cdot \left(1 + \sqrt{1 - \frac{4 \cdot \gamma \cdot \alpha}{\beta^2}} \right) \quad (5.27)$$

і

$$K^2 = \frac{k_i^2}{8} \left[\left(1 - \frac{\lambda}{2 \cdot \delta} \cdot P_0^2 \right) + \left\{ \left(1 - \frac{\lambda \cdot P_0^2}{2 \cdot \delta} \right)^2 - \frac{4 \cdot \alpha}{\alpha_i} \right\}^{0.5} \right] , \quad (5.28)$$

де

$$k_i^2 = -\frac{\delta}{2 \cdot g} , \quad \alpha_i = \alpha + \frac{\delta^2}{4 \cdot g} . \quad (5.29)$$

Тепер поверхнева енергія доменної стінки в сегнетоелектричній фазі становить $\sigma = h \cdot \frac{F_f}{K}$. Тут h - деякий коефіцієнт, а енергія сегнетоелектричної фази

$$F_f = \frac{-\beta^3 + 6 \cdot \alpha \cdot \beta \cdot \gamma - (\beta^2 - 4 \cdot \alpha \cdot \gamma)^{\frac{3}{2}}}{24 \cdot \gamma^2} . \quad (5.30)$$

У наближенні $\gamma = 0$ з рівнянь (5.15) і (5.16) отримуємо наступні температурні залежності для ширини, енергії і рухливості доменної стінки

$$r_c \sim |T - T_0|^{\frac{1}{2}} , \quad \sigma \sim |T - T_0|^{\frac{3}{2}} , \quad \mu \sim |T - T_0|^{-1} . \quad (5.31)$$

Поблизу точки Ліфшиця, де $\delta = 0$, ці залежності мають вигляд

$$r_c^{LP} = \left(\frac{g}{\alpha} \right)^{\frac{1}{4}} \sim |T_{LP} - T|^{\frac{1}{4}} , \quad \sigma^{LP} \sim \frac{g^{\frac{1}{4}} \cdot \alpha^{\frac{7}{4}}}{\mu} \sim |T_{LP} - T|^{\frac{7}{4}} , \quad (5.32)$$

$$\mu = \frac{r_c}{P_0 \cdot \Gamma} \sim |T_{LP} - T|^{\frac{3}{4}} .$$

Внесок доменних границь в діелектричну проникність визначається за формулою [177]

$$\varepsilon = \frac{2 \cdot P_0 \cdot \xi}{\varepsilon_0 \cdot E \cdot d}, \quad (5.33)$$

де ε_0 - діелектрична проникність, ξ - параметр зсуву доменних стінок.

Частотна залежність діелектричної проникності впливає з рівняння руху

$$M \cdot \frac{d^2 \xi}{dt^2} + N \cdot \frac{d\xi}{dt} + \tilde{K} \cdot \xi = 2 \cdot P_0 \cdot E, \quad (5.34)$$

де: $m_0 \approx \frac{m \cdot P_0^2}{r_c} \equiv M$ - ефективна маса одиниці квадрата доменної стінки,

$N \approx \frac{L \cdot P_0^2}{r_c}$ - коефіцієнт дисипації. Тут L - загасання м'якої оптичної моди, \tilde{K} -

жорсткість закріплення доменних стінок.

Таким чином, спектр реальної частини діелектричної проникності від вкладу доменної стінки описується виразом

$$\varepsilon' = \frac{4 \cdot P_0^2}{M \cdot \varepsilon_0 \cdot d} \cdot \frac{(\omega_0^2 - \omega^2)}{(\omega_0^2 - \omega^2) + \omega^2 \cdot \tau^2}, \quad (5.35)$$

Де відповідно

$$\tau \cong N / M \quad \text{і} \quad \omega_0 = \left(\tilde{K} / M \right)^{0.5} \quad (5.36)$$

коефіцієнт загасання і власна частота коливань доменної стінки. При апроксимації $\tau \rightarrow 0$ і $\omega \rightarrow 0$ з (24) можна знайти

$$\tilde{K} = \frac{4 \cdot P_0^2}{\varepsilon_0 \cdot d \cdot \varepsilon'}. \quad (5.37)$$

У сегнетоелектричній фазі, далеко від температури фазового переходу, можна оцінити характеристики доменних стінок в $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$. Будемо використовувати дані для 300 К. Тут об'єм елементарної комірки $V = 4.56 \cdot 10^{-28} \text{ м}^3$, $\rho = 3.56 \cdot 10^3 \text{ кг} \cdot \text{м}^{-3}$, $P_0 = 0.15 \text{ Кл} \cdot \text{м}^{-2}$, $u_0 = 0.26 \cdot 10^{-10} \text{ м}$, $\varepsilon_X \approx 200$ і $\varepsilon_Z \approx 50$. Коефіцієнти термодинамічного потенціалу (5.12) $\alpha_T \sim 1.6 \cdot 10^6 \text{ Дж} \cdot \text{м} \cdot \text{Кл}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$, $\beta \sim 7.4 \cdot 10^8 \text{ Дж} \cdot \text{м}^5 \cdot \text{Кл}^4$, $\gamma \sim 3.5 \cdot 10^{10} \text{ Дж} \cdot \text{м}^9 \cdot \text{Кл}^5$,

$\delta \sim 1.5 \cdot 10^{-10}$ Дж·м³·Кл² [181]. Згідно з даними ультразвукових досліджень [182] $\Gamma \sim 12.8 \cdot 10^{-6}$ Дж·м·с·Кл⁻².

Для перерахованих параметрів, використовуючи приведені вище формули, можемо оцінити: $e^* \approx 2.6 \cdot 10^{-18}$ Кл, $m \approx 1.1 \cdot 10^{-16}$ кг·м³·Кл⁻², $c_0 \approx 1.2 \cdot 10^3$ м·с⁻¹, $\sigma \approx 1.1 \cdot 10^{-3}$ Дж·м⁻², $r_c \approx 4.2 \cdot 10^{-9}$ м, $d \approx 1.6 \cdot 10^{-7}$ м, $\mu \approx 2.2 \cdot 10^{-3}$ Кл·м²·Дж⁻¹·с⁻¹, $M \approx 7.6 \cdot 10^{-10}$ кг·м⁻², $\tilde{K} \approx 3.2 \cdot 10^{14}$ Н·м⁻². У цьому випадку можемо оцінити частоту коливань доменних стінок $\varpi_0 \approx 10^{10}$ Гц.

Згідно з експериментальними даними з діелектричної [183] та ультразвукової [184] спектроскопії в сегнетоелектричній фазі кристалів Sn₂P₂S₆ і Sn₂P₂Se₆, коливання доменних стінок мають частоти в інтервалі 10⁷ - 10⁸ Гц.

Таким чином, невеликі значення експериментально визначених частот можуть бути викликані п'єзоелектричною взаємодією між поляризацією та деформацією в полярній фазі. Така взаємодія збільшує масу доменних стінок і, отже, зменшує частоту їх коливань [179]. Щоб врахувати цей ефект, до (5.12) необхідно додати енергію

$$F_{el} = c_{ijkl} \cdot u_{ij} \cdot u_{kl} + q_{ijkl} \cdot u_{ij} \cdot P_k^2 \quad (5.38)$$

де: u_{ij} - пружні деформації; c_{ijkl} - модуль пружності; $q_{ijkl} \equiv q_{el}$ - коефіцієнти електрострикції. Таким чином, одержується наступний вираз для ефективної маси доменної стінки [179]

$$M_{el} = \frac{2 \cdot P_0^4 \cdot l^2 \cdot q_{el}^2}{\varepsilon_X^2 \cdot \rho \cdot c^4 \cdot d} \quad (5.39)$$

Для перерахованих вище параметрів та значення швидкості звуку $c \approx 2.5 \cdot 10^3$ м·с⁻¹, коефіцієнту електрострикції $q_{el} \approx 3.5 \cdot 10^9$ Дж·м·Кл⁻² [181], розмірі зразка $l \approx 2 \cdot 10^{-3}$ м, використовуючи формули (5.36), (5.37) і (5.39), частота коливання доменної стінки становить $\varpi_0 \approx 3.8 \cdot 10^8$ Гц. Це значення співпадає з експериментальними даними [182, 183].

Відповідно співвідношенню (5.15) ширина доменної стінки при охолодженні зменшується від $\sim 4.3 \cdot 10^{-9}$ м при $T_0 - T = 20\text{K}$ до $\sim 1.3 \cdot 10^{-9}$ м при $T_0 - T = 100\text{K}$. Таким чином, при зниженні температури ширина доменних стінок зменшується до розмірів елементарної комірки кристалічної решітки. В цьому випадку спостерігається добре відомий ефект «заморожування» доменних стінок, який з'являється в $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ в якості максимуму діелектричних втрат при $T_0 - T \sim 100\text{K}$ і зменшення вкладу доменів в діелектричну проникність при $T_0 - T > 100\text{K}$ [184].

Раніше нами проведено аналіз доменної структури в сегнетоелектричній фазі діелектричних кристалів. Насправді кристали $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}(\text{Se})_6$ є сегнетоелектриками-напівпровідниками. Зміна концентрації вільних носіїв заряду і зміна густини станів донорних або акцепторних домішок може змінити конфігурацію доменної структури. Таким чином, розмір областей d залежить від концентрації вільних носіїв заряду n , а також залежить від густини домішок на поверхні зразка N_i [180]:

$$d = \left(\frac{2 \cdot \pi \cdot \sqrt{\pi}}{l \cdot \sqrt{\varepsilon_0 \cdot \varepsilon_Z \cdot \delta}} - \frac{1}{\varepsilon_0 \cdot \varepsilon_Z \cdot \tilde{\lambda}^2} \right)^{-\frac{1}{2}}, \text{ де } \tilde{\lambda}^2 = \frac{k_B \cdot T}{4 \cdot \pi \cdot e^2 \cdot n}, \quad (5.40)$$

і

$$d = \pi \cdot \left(\frac{2 \cdot \pi \cdot \sqrt{\pi}}{\sqrt{\varepsilon_0 \cdot \varepsilon_Z \cdot \delta} \cdot l} - \frac{32 \cdot \pi \cdot N_i \cdot e^2}{\Delta E \cdot \varepsilon_0 \cdot \varepsilon_Z \cdot l} \right)^{-\frac{1}{2}}. \quad (5.41)$$

Зі співвідношень (5.40) і (5.41) випливає, що при критичних концентраціях

$$n^{cr} = \frac{k_B \cdot T}{4 \cdot e^2 \cdot l} \cdot \sqrt{\frac{\pi \cdot \varepsilon_0 \cdot \varepsilon_Z}{\delta}} \quad (5.42)$$

і

$$N_i^{cr} = \frac{\sqrt{\pi \cdot \varepsilon_0 \cdot \varepsilon_Z}}{16 \cdot e^2} \cdot \frac{\Delta E}{\sqrt{\delta}} \quad (5.43)$$

зразок стає монодоменим ($d \rightarrow \infty$). Для зразка $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ з товщиною $l = 2 \cdot 10^{-3}$ м і з використанням раніше перерахованих параметрів та з врахуванням енергії домішкового рівня $\Delta E_i \approx 0.7 \text{ eV}$ [145] для температури 330К оцінюємо $n^{cr} \approx 6.8 \cdot 10^{19} \text{ м}^{-3}$ і $N_i^{cr} \approx 0.9 \cdot 10^{18} \text{ м}^{-2}$.

Для кристалів $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ і $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ обидва ефекти релаксації (теплова пам'ять в неспівмірній фазі $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ і розщеплення сегнетоелектричного ФП-другого роду після довготривалої стабілізації температури поблизу T_0 в параелектричеської фазі в $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$) пояснюються з використанням наступного набору напівпровідникових параметрів в цих сполуках: концентрація електронів провідності $n \approx 10^{14} - 10^{16} \text{ м}^{-3}$; концентрація рівня прилипання $N_a \approx 10^{24} \text{ м}^{-3}$ [145]. З приведених значень N_a слідує оцінка концентрації рівнів поверхневих домішок - $N_i \approx 10^{16} \text{ м}^{-2}$.

Як видно, значення концентрацій n і N_i , оцінені на основі експериментальних даних, значно менше їх критичних значень n^{cr} і N_i^{cr} . При цьому середня ширина домена, швидше за все, близька до раніше розрахованої величини $d \approx 3.4 \cdot 10^{-6}$ м. В досліджуваних зразках питомий опір ρ змінюється від $5 \cdot 10^{10}$ Ом·м для кристалів $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$, отриманих методом Бріджмена до $5.5 \cdot 10^7$ Ом·м для кристалів отриманих методом газотранспортних реакцій $\text{Sn}_2\text{P}_2(\text{Se}_{0.005}\text{S}_{0.995})_6$ з домішкою Mn. Для різних досліджених зразків провідність відрізняється на три порядки. У той же час було оцінено концентрація n носіїв заряду в зоні провідності для переважно провідних зразків $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$. З цього можна зробити висновок, що в усіх досліджених зразках концентрація носіїв заряду набагато менша за n^{cr} , при якому зразок стає монодоменим.

Таким чином, можна вважати, що зменшення діелектричного внеску доменних границь в сегнетоелектричній фазі кристалів $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ при збільшенні їх електропровідності в основному обумовлено зменшенням

рухливості доменних стінок. Мобільність зменшується у результаті компенсації заряджених доменних стінок вільними носіями заряду.

5.6. Нерівноважні явища в околі точки Ліфшиця в сегнетоелектриках з неспівмірною фазою

Мультифероїчні властивості та функціональність нано-розмірних об'єктів з неоднорідним просторовим розподілом параметрів порядку близько до поверхні, та з конкурентною взаємодією в об'ємі матеріалу може привести до екзотичних доменних структур [185] та/або хвиль модуляції в періодичному полі поляризації [186, 187] нижче температури фазового переходу (ФП) (тобто в полярній фазі). Сильна нелінійність локального потенціалу може обумовлювати своєрідну форму доменних стінок та їх температурну еволюцію в сегнетоелектричній фазі [186, 188, 189]. Коли розмір домену починає порівнюватись з довжиною хвилі модуляції в неспівмірній фазі (НС), можна було б очікувати, що їх інтерференція приведе до появи нових цікавих явищ. В матеріалах з точкою Ліфшиця [148, 190, 191] (*ТЛ*, див. далі) на фазових діаграмах склад-(або тиск)-температура період модуляції може змінюватись безперервно. Це робить їх хорошими кандидатами для вивчення таких інтерференційних явищ. Згодом, цікаві явища можуть виникнути шляхом перетворення доменної структури в модуляцію параметру порядку в НС-фазі при «lock-in» переході поблизу *ТЛ*.

Можливість дослідження подібних явищ з'являється в унікальному випадку твердих розчинів кристалів $\text{Sn}_2\text{P}_2(\text{Se}_x\text{S}_{1-x})_6$ [148]. З одного боку, кристали $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ (SPS) є власними одновісними сегнетоелектриками з фазовим переходом другого роду при $T_0 \sim 337$ К з моноклінної паракристалічної фази $P2_1/c$ до сегнетоелектричної фази Pc . Сильно нелінійний локальний потенціал для флуктуацій параметру порядку (поляризації) визначає змішаний характер цього фазового переходу типу зміщення-

порядок/безпорядок [192, 193, 194]. Відповідний ізоструктурний кристал $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ (SPSe) має неспівмірну фазу між переходом другого роду при $T_i \sim 221$ К і “lock-in” переходом першого роду при $T_c \sim 193$ К. У чистому $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ НС-фаза має період модуляції близько 14 елементарних комірок [195, 196]. В змішаних сполуках $\text{Sn}_2\text{P}_2(\text{Se}_x\text{S}_{1-x})_6$ НС-фаза з'являється при $x > x_{TL} \sim 0.28$, де x_{TL} позначає концентрацію Точки Ліфшиця на T - x діаграмі [148, 197, 198]. У цьому випадку TL є потрійною точкою між параелектричною, сегнетоелектричною та неспівмірною фазами фазової діаграми складу. Характерною рисою TL є те, що період модуляції постійно зростає з концентрацією x селену, починаючи з нуля до положення x_{TL} . Теорія середнього поля для TL з однокомпонентним параметром порядку та одним напрямком модуляції [191] передбачає, що хвильове число модуляції параметра порядку q_i змінюється відповідно до $q_i \sim (x - x_{TL})^{0.5}$, а діапазон температур НС-фази $T_i - T_c$ згідно до $T_i - T_c \sim (x - x_{TL})^2$. TL демонструє новий клас універсальності для критичних аномалій термодинамічних властивостей [190]. Критична поведінка відрізняється у випадку одновісних сегнетоелектриків [199] (одновісна точка Ліфшиця, OTL) і у випадку збігу з положенням трикритичної точки (одновісна трикритична точка Ліфшиця, $OTTL$) [200, 201, 202].

На мікроскопічному рівні НС-фаза та діаграма TL може бути описана в осьовій моделі взаємодії з найближчими сусідами (ANNNI) (the Axial (or Anisotropic) Next-Nearest-Neighbor Interaction (or Ising) model) [203], яка враховує силу взаємодії між найближчими та наступними за найближчими сусідами. Для сполуки $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ було встановлено, що заміщення сірки на селен збільшує ковалентність хімічного зв'язку [204, 205] і, отже, перебудовує між комірковою взаємодію. У фононних спектрах ця заміна призводить до зменшення LO-TO розщеплення для полярної м'якої моди з найменшою енергією та до посилення лінійної взаємодії м'яких оптичних та акустичних фононів, поляризованих у площині моноклінної симетрії [133]. “*Ab initio*” (з перших принципів) модель фазового переходу в кристалах $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ [186]

показала, що сильне зчеплення між низькоенергетичними полярними та повносиметричними модами призводить до сегнетоелектричної нестабільності в матеріалах класу $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$.

Феноменологічна теорія сегнетоелектриків з НС-фазою типу II, що включає в себе інваріант типу Ліфшиця в термодинамічному потенціалі Ландау та враховує неоднорідну взаємодію спонтанної поляризації з деформаціями, була розроблена в роботах [206, 207, 208]. Експериментально така взаємодія спостерігалася як лінійне зчеплення м'якої оптичної та акустичної гілок, і вивчалась за допомогою розсіяння нейтронів в кристалах $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ та $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ [196, 209]. Ця взаємодія також спостерігалася в твердих розчинах $\text{Sn}_2\text{P}_2(\text{Se}_x\text{S}_{1-x})_6$ поблизу T_L , де були встановлені чіткі ознаки одночасного пом'якшення поздовжніх та поперечних акустичних гілок в спектрах комбінаційного розсіюванні та ультразвукових експериментах [210].

В роботі [186] було встановлено, що у випадку кристала $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ залежність енергії як функції локального сегнетоелектричного спотворення вимагає використання поліноміального опису до 16-ої степеню включно. Нещодавно феноменологічне моделювання $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ показало, що відомі термодинамічні аномалії в НС-фазі вище “lock-in” фазового переходу при T_c можуть бути належним чином описані лише у випадку врахування вищих гармонік, що відображає високу не лінійність локального потенціалу [188, 189].

Нижче T_c , в сегнетоелектричній фазі, теоретичні та експериментальні дослідження неоднорідності спонтанної поляризації показали типову ширину домену близько декількох десятків мікрометрів [187]. Температурна зміна доменної структури також виявляє деяку метастабільність [211], яке було передбачено моделюванням методом Монте-Карло з використанням ефективного гамільтоніану, який базується на “*ab initio*” розрахунках із перших принципів [186].

Нещодавні високоточні експерименти по дослідженню теплопровідності [212], виконані в околі T_L в умовах дуже малої швидкості

оохолодження/нагрівання порядку 10 мК/хв показали, що критичні показники в параетричній та сегнетоеетричній фазах, а також співвідношення амплітуд, добре описуються теорією TL без врахування далекодіючої дипольної взаємодії. Це спостереження пов'язане із значним екрануванням дипольної взаємодії в $Sn_2P_2Se_6$ з відносно невеликою забороненою зоною і, отже, високою концентрацією вільних носіїв заряду. Більше того, було помічено цікаве явище: в експериментах виявлений тепловий гістерезис T_c вже для концентрацій $x = 0.26$ (тобто $x < x_{TL}$), де очікується фазовий перехід суто другого роду.

Цей гістерезис можемо пояснити наступним чином. При наближенні до TL з'являються дві просторові модуляції з подібною мезоскопічною шкалою: (I) для періоду модуляції параметра порядку НС-фази, яка визначається міжатомними взаємодіями, і (II) для ширини домену в сегнетоеетричній фазі, який додатково залежить від макроскопічних умов. Тому можемо очікувати суттєву взаємодію цих двох просторових модуляцій, таких як закріплення або заморожування ("pinning") доменної структури неспівмірною хвилею поляризації (і навпаки), що призводить до нерівноважних явищ у найближчому околі TL .

Тому були проведені дослідження залежності діелеетричних та акустичних властивостей твердих розчинів $Sn_2P_2(S,Se)_6$ при різних швидкостях оохолодження. Показано, що обидва фазових переходи – другого роду в неспівмірну фазу (при T_i) і "lock-in" перехід першого роду (при T_c) спостерігаються в зразках при $x = 0.28$, при найнижчій швидкості оохолодження 0.002 К/хв. Це означає, що концентрація координат TL очікується при меншому вмісті селену, ймовірно, поблизу $x = 0.26$. Аномалія, яка обумовлена "lock-in" переходом, зникає, коли швидкість оохолодження зростає до 0.1 К/хв. Тому слід зазначити, що положення координати TL визначається умовами проведення експериментальних досліджень.

Нами проведені високоточні дослідження діелеетричної проникності, швидкості ультразвуку та комбінаційного розсіювання. Особливу увагу було

приділено контролю температури. Швидкість зміни температури змінювались від 0.1 до 0.002 K/хв.

Вимірювання швидкості ультразвуку проводилась за допомогою комп'ютеризованого відлуння-імпульсного методу [213]. Точність вимірювання відносної швидкості була кращою за 10^{-4} . Стабілізація температури в ультразвукових експериментах була кращою, ніж 0.02 K. Зразок був ретельно відполірований, для отримання строго-паралельних граней (001). При дослідженні поздовжніх хвиль в якості акустично-сполучного середовища використовувалася силіконова олія. Вимірювання проводились на частоті 10 МГц, з використанням п'єзоелектричного перетворювача з LiNbO_3 .

Комбінаційне (Бріллюенівське) розсіювання досліджувалось в геометрії зворотного розсіювання з використанням He-Ne-лазера та трьохпрохідного інтерферометра Fabry-P'erot [210], контрольованого тиском, з різкістю 35 і спектральним діапазоном 2.51 cm^{-1} . Зразки поміщали в кріостат UTREX, в якому температура стабілізувалась з точністю 0.3 K.

Монокристали $\text{Sn}_2\text{P}_2(\text{Se}_x\text{S}_{1-x})_6$ були отримані за технологією хімічних транспортних реакцій з парової фази (ХТР) та з розплаву методом Бріджмена (БР). Вміст сірки та селену в отриманих зразках добре узгоджується з їхніми номінальними значеннями [197, 3]. Всі досліджувані зразки були підготовлені в вигляді пластин розмірами $5 \times 5 \times 3 \text{ mm}^3$. Електроди зі срібної пасти нанесені на найбільшу площу (001), що майже нормальне до напрямку спонтанної поляризації.

Температурна залежність діелектричної проникності кристалів $\text{Sn}_2\text{P}_2(\text{Se}_x\text{S}_{1-x})_6$ отриманих методом ХТР, показані на рис. 5.21. Для зразків зі складом $x = 0, 0.22$, і 0.28 , діелектрична проникність при $T_0(x)$ досягає максимального значення близько величини 8000. Для твердого розчину з $x = 0.4$ максимум діелектричної проникності менша: вона досягає значення близько 6000. Для чистого $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ спостерігаються дві аномалії: з максимальним значенням близько 3000 при T_c і близько 1500 у T_i .

Для кристалів $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ і $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$, отриманих за допомогою технології Бріджмена, діелектрична проникність в параелектричній фазі описується законом Кюрі-Вейса з постійною Кюрі $C = (0.6-0.7) \times 10^5$ К. Діелектрична проникність досягає дуже високих значень (вище 10^5) при сегнетоелектричному ФП другого роду при T_0 в сульфідній сполуці, та біля 3×10^4 при ФП першого роду T_c в кристалі селеніду (див. рис. 5.21). Різниця спостережуваних максимумів діелектричної проникності у зразках ХТР та БР пов'язана з різним внеском доменних стінок в діелектричну сприйнятливність у зразках з різною провідністю: зразки ХТР мають більшу електропровідність [214]. Також спостережуваний температурний гістерезис пов'язаний із вкладом доменних стінок. При малій швидкості зміни температури (0.005 К/хв) гістерезис положення максимумів при охолодженні і нагріванні становить близько 0.2 К для зразка БР і дещо більша (близько 0.25 К) для зразка ХТР $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$.

Для селеніду $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$, температурний гістерезис максимумів діелектричної проникності при “lock in” переході першого роду (T_c) становить приблизно від 1 і 2К для ХТР і БР зразків $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$, відповідно.

Температурний гістерезис всередині НС-фази для зразків БР та ХТР $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ не демонструє такої помітної різниці, як у випадку діелектричного внеску доменних стінок. Температурний гістерезис не спостерігається для фазового переходу параелектрична-НС-фаза при T_i для обох типів кристалів $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ як ХТР так і БР [215].

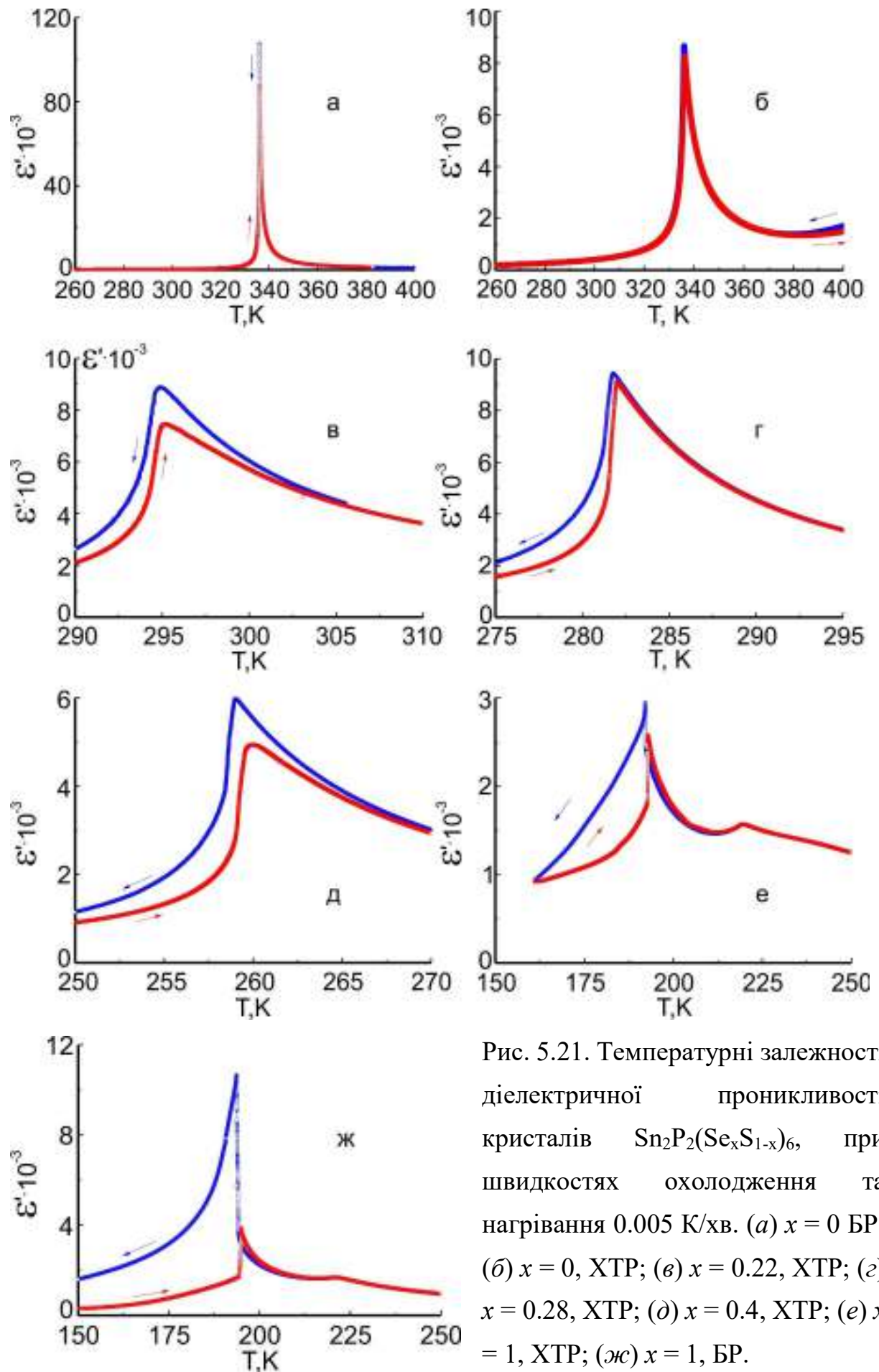


Рис. 5.21. Температурні залежності діелектричної проникливості кристалів $\text{Sn}_2\text{P}_2(\text{Se}_x\text{S}_{1-x})_6$, при швидкостях охолодження та нагрівання 0.005 К/хв. (а) $x = 0$ БР; (б) $x = 0$, ХТР; (в) $x = 0.22$, ХТР; (г) $x = 0.28$, ХТР; (д) $x = 0.4$, ХТР; (е) $x = 1$, ХТР; (ж) $x = 1$, БР.

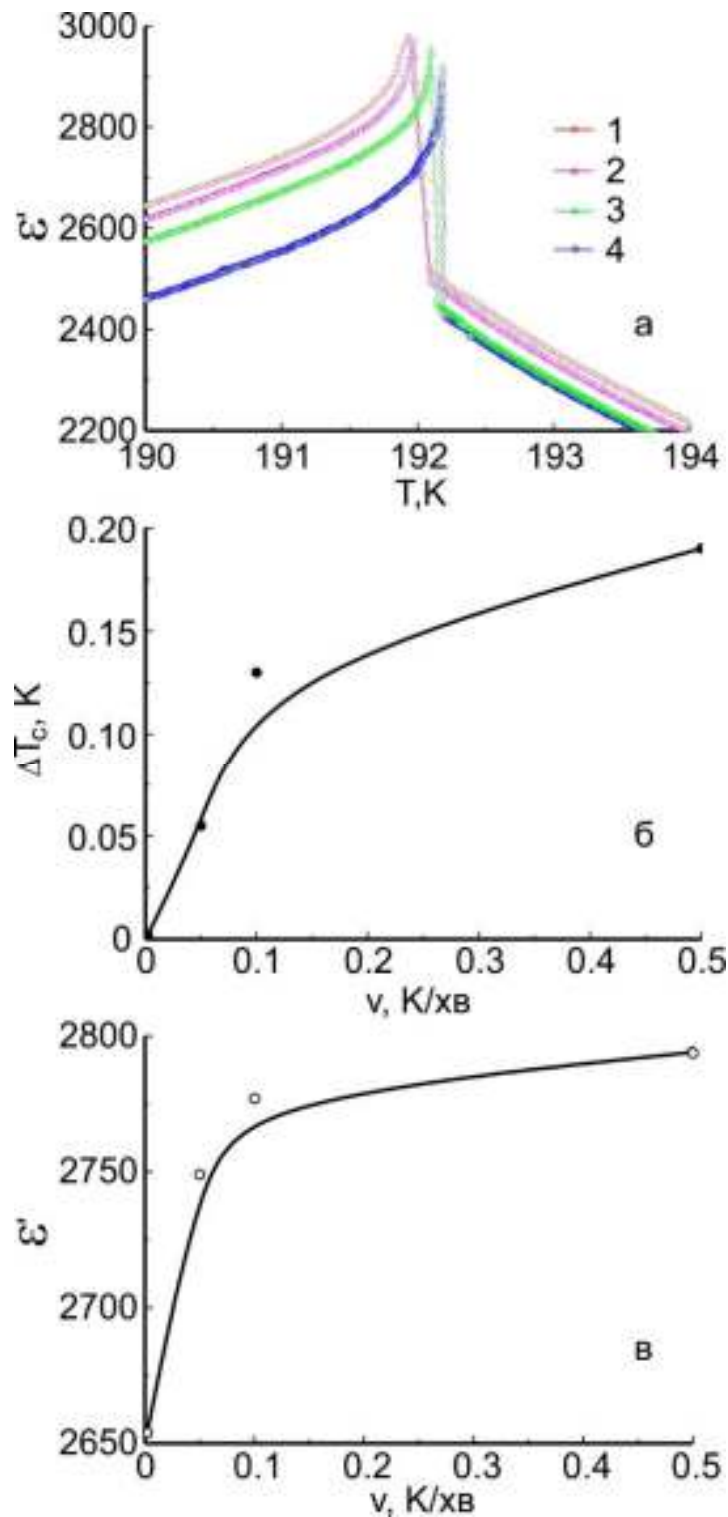


Рис. 5.22. (а) Температурна залежність діелектричної проникності при швидкостях охолодження: (1) 0.5 К/хв, (2) 0.1 К/хв, (3) 0.05 К/хв та (4) 0.005 К/хв, зразка $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ отриманого методом ХТР. Залежність від швидкості охолодження (б) ширини температури "lock-in" переходу та (в) діелектричної проникливості при $T_c - 0.5$ К. Лінії на графіках (б) та (в) приведені лише для ілюстрації.

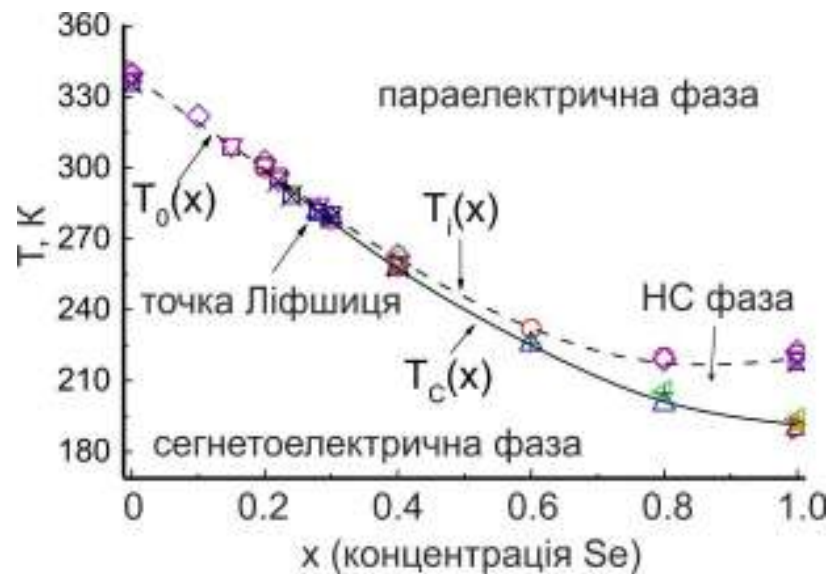


Рис. 5.23. Фазова діаграма сегнетоелектриків $\text{Sn}_2\text{P}_2(\text{Se}_x\text{S}_{1-x})_6$. Лінії фазових переходів другого роду з параелектричної в сегнетоелектричну фазу $T_0(x)$ (при $x < x_{\text{ТЛ}}$) та параелектричної-НС-фази $T_i(x)$ (при $x > x_{\text{ТЛ}}$) показані пунктирною лінією. Суцільною лінією представлені “lock-in” фазові переходи першого роду з НС- в сегнетоелектричну фазу. Різними точками представлені експериментальні дані для фазових переходів при температурах T_0 , T_i і T_c : \square - (теплова дифузія, T_0 , T_i) [212, 226]; \triangleright - (теплова дифузія, T_c) [212]; \circ - (рентгенівська дифракція, T_0 , T_i) [195, 197]; $+$ - (рентгенівська дифракція, T_c) [197]; \times - (діелектрична сприйнятливість, T_0 , T_i) [214, 222]; \triangle - (діелектрична сприйнятливість, T_c) [214]; ∇ - (ультразвук, T_0 , T_i) [210, 213]; \star - (ультразвук, T_c) [213]; \diamond - (теплоємність, T_0 , T_i) [221]; \triangleleft - (теплоємність, T_c) [221].

У будь-якому випадку поведінка діелектричних властивостей біля “lock-in” фазового переходу в кристалах $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ сильно залежить від режиму вимірювань. Ширина (або розмиття) температури переходу ΔT_c “lock-in” ФП збільшується від 0.002 К при охолодженні зі швидкістю зміни температури 0.005 К/хв до 0.13 К при швидкості 0.1 К/хв, а в подальшому до 0.19 К при швидкості 0.5 К/хв (див. рис. 5.22, б). Наприклад, діелектрична проникність у сегнетоелектричній фазі, на 0.5 К нижче T_c (див. рис. 5.22 (в)) швидко зростає при збільшенні швидкості охолодження з 0.005 до 0.1 К/хв. Для більш високих швидкостей зміни температури діелектрична проникність майже постійна.

Ці дані показують, що зростання діелектричної проникності при T_c обумовлена збільшенням внеску доменних стінок при більш високих швидкостях охолодження. Деяке зростання діелектричної сприйнятливості в низькотемпературному діапазоні неспівмірної фази (див. рис. 5.22, а разом з розширенням температурного інтервалу “lock-in” переходу рис. 5.22, б) також може бути пов'язане з більш високою концентрацією дефектів хвилі модуляції. Ці дефекти - ділянки з новим періодом модуляції (так звані нуклеації або смужки, [216, 217]), які з'являються при більш швидкому охолодженні [218].

Звичайно, виникає запитання: як впливає швидкість охолодження на діелектричні властивості в неспівмірній фазі з невеликим температурним інтервалом і слабким “lock-in” переходом першого роду в найближчому оточенні T_L ? В цьому інтервалі температур період хвилі модуляції великий і може бути порівняний з розмірами доменів в сегнетоелектричній фазі, що знаходиться нижче T_c . При зростанні швидкості охолодження, концентрація доменних стінок також може збільшуватись [219, 220]. Це створює можливість реалізації ситуації, коли розмір доменів буде близьким або дорівнюватиме довжині хвилі модуляції параметру порядку НС-фази. Тому, хвиля модуляції НС-фази може бути прикріплена до доменної структури. Це закріплення буде спостерігатися експериментально як “змазані” аномалії діелектричної проникності в околі T_L . Відомо, що біля T_L лінії фазового переходу $T_i(x)$ та $T_c(x)$ (які обмежують неспівмірну фазу) повинні тангенціально збігатися з лінією $T_0(x)$ прямого переходу з параелектричної фази в сегнетоелектричну [191]. Тому коректну фазову діаграму в околі T_L можна отримати лише в умовах експерименту, близької до рівноваги. У реальних експериментах такі умови можуть бути реалізовані лише при достатньо малій швидкості зміни температури, особливо в режимі охолодження. Для досягнення цих умов проведені прецизійні дослідження температурних залежностей акустичних та діелектричних властивостей кристалів $\text{Sn}_2\text{P}_2(\text{Se}_x\text{S}_{1-x})_6$ при швидкості охолодження (нагрівання), сповільненої до 0.002 K/хв.

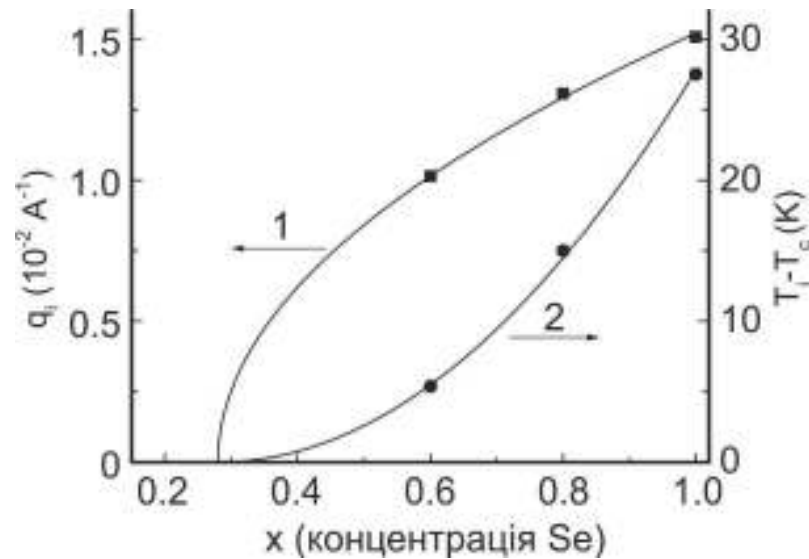


Рис. 5.24. Концентраційні залежності хвильового числа модуляції вздовж лінії $T_i(x)$ (1) та температурної ширини $T_i - T_c$ НС-фази (2) для кристалів $\text{Sn}_2\text{P}_2(\text{Se}_x\text{S}_{1-x})_6$. Точки позначають експериментальні дані з [197]. Лінії позначають результат підгонки за співвідношеннями $q_i \sim (x - x_{TL})^{0.5}$ і $T_i - T_c \sim (x - x_{TL})^2$.

Для початку узагальнимо доступні дані про фазову діаграму температура-концентрація (T - x) для твердих розчинів кристалів $\text{Sn}_2\text{P}_2(\text{Se}_x\text{S}_{1-x})_6$. Отримані нові дані щодо температурних положень аномалій діелектричних властивостей порівнюємо з відомими даними, отриманими в різних експериментах. Раніше фазові переходи в кристалах $\text{Sn}_2\text{P}_2(\text{Se}_x\text{S}_{1-x})_6$ досліджувались методами: оптичного поглинання [3], рентгенівської дифракції [195, 197], розсіюванням нейтронів [196], теплоємності [221], теплопровідності [212], комбінаційного розсіювання світла [133, 210], ультразвукових [210, 213] та діелектричних досліджень [222]. Діаграма T - x , що містить великий набір доступних експериментальних даних, представлена на рис. 5.23. Ця діаграма в $x_{TL} \sim 0.28$ показує наявність потрійної точки (а саме, TL), при якій лінія $T_0(x)$ фазових переходів другого роду з параелектричної до сегнетоелектричної фази безперервно розщеплюється на лінії $T_i(x)$ другого роду і лінію $T_c(x)$ переходів першого роду. Між цими лініями спостерігається

НС-фаза. Хвильове число $q_i = 2\pi/\lambda_i$ хвилі неспівмірної модуляції, що з'являється вздовж лінії $T_i(x)$, зменшується при наближенні до $TЛ$.

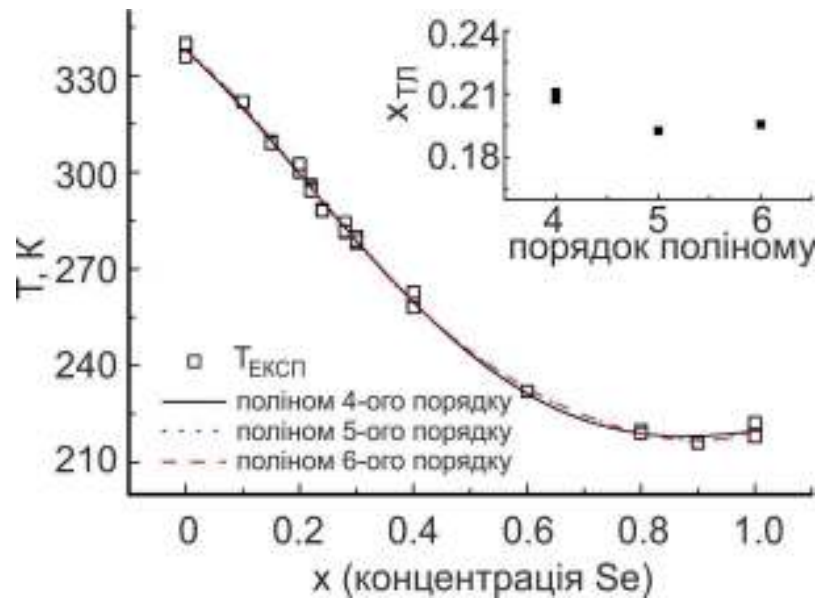


Рис. 5.25. Результати апроксимації ліній фазових переходів $T_0(x)$ (при $x < x_{TL}$) та $T_i(x)$ (при $x > x_{TL}$) на діаграмі $\text{Sn}_2\text{P}_2(\text{Se}_x\text{S}_{1-x})_6$ з використанням поліному четвертого, п'ятого та шостого порядку. Квадратами показані експериментальні дані T_0 та T_i (з рисунку 5.24). На вкладці: концентрація точки перегину (що може бути пов'язана з концентрацією $TЛ$) залежно від порядку поліному.

Концентраційні залежності [197] ширини температури НС-фази T_i-T_c та хвилі модуляції q_i (див. рис. 5.24) можуть бути інтерпольовані за теорією середнього поля [191] співвідношеннями $T_i-T_c \sim (x - x_{TL})^2$ та $q_i \sim (x - x_{TL})^{0.5}$. У випадку однокомпонентного параметра порядку та одного напрямку хвилі модуляції параметру порядку НС-фази очікується перегин лінії межі парелектричної фази в ТЛ [190, 191]. Тому можемо очікувати різну кривизну сегментів $T_0(x)$ і $T_i(x)$. Дійсно, для поліному, придатного для опису всіх наборів експериментальних даних про значення T_0 і T_i у кристалах $\text{Sn}_2\text{P}_2(\text{Se}_x\text{S}_{1-x})_6$, такий перегин чітко спостерігається (див. рис. 5.25), а точка перегину знаходиться біля $x = 0.22$.

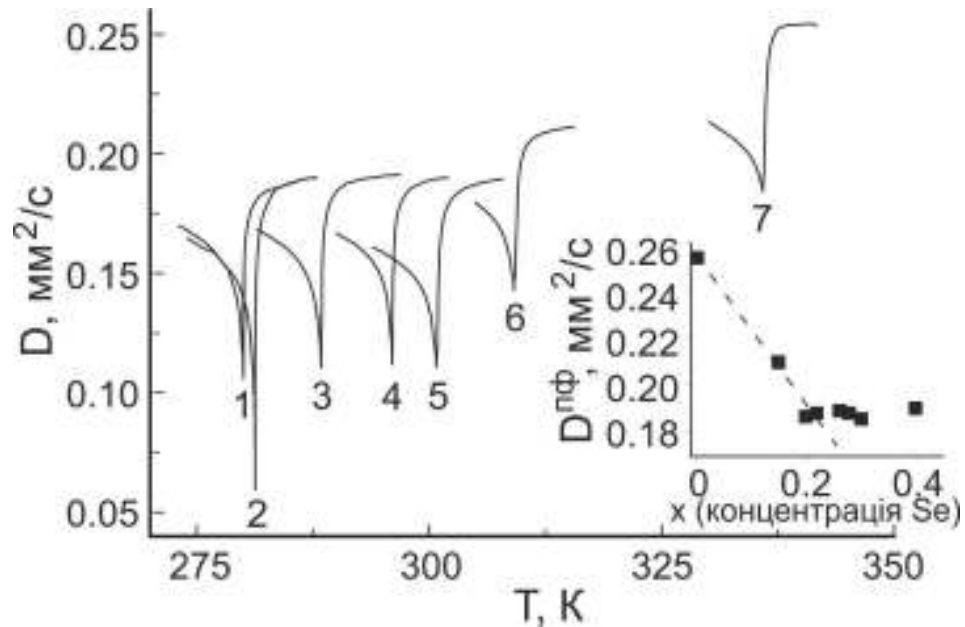
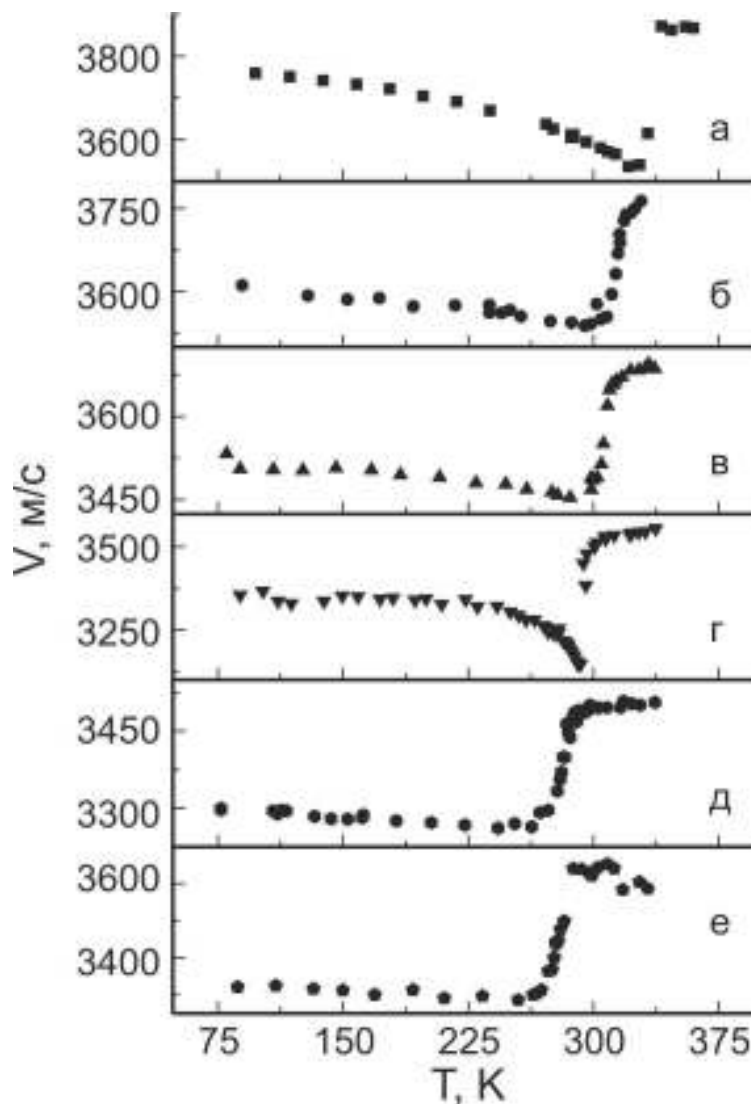


Рис. 5.26. Температурні аномалії коефіцієнту теплової дифузії в кристалах $\text{Sn}_2\text{P}_2(\text{Se}_x\text{S}_{1-x})_6$ з (1) $x = 0.30$, (2) $x = 0.28$, (3) $x = 0.26$, (4) $x = 0.22$, (5) $x = 0.20$, (6) $x = 0.15$, (7) $x = 0$, згідно з даними [212]. Вкладка ілюструє концентраційну залежність коефіцієнта теплової дифузії в пареелектричній фазі.

Положення T_I може бути оцінена також за еволюцією температурної залежності фононних спектрів при різних концентраціях x . Раніше дослідження нейтронного розсіювання [196] показало лінійну взаємодію низькоенергетичних м'яких оптичних та акустичних фононних гілок у кристалі $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$. Ця взаємодія була феноменологічно описана як інваріант типу Ліфшиця у функції термодинамічного потенціалу для власних одновісних сегнетоелектриків з НС-фазою типу II [196, 198, 206, 207, 208]. Така лінійна взаємодія поблизу T_I призводить до пом'якшення акустичних фононів, які спостерігались в кристалах $\text{Sn}_2\text{P}_2(\text{Se}_x\text{S}_{1-x})_6$ в експериментах з Бріллюєнівського розсіювання та в ультразвукових дослідженнях [210]. Природно, можна було сподіватися, що акустичні гілки, які пом'якшуються в якійсь частині оберненого простору поблизу центру зони Бріллюєна, будуть відображені у внеску фононів в теплопереніс. Дійсно, згідно з даними [212], теплопровідність в пареелектричній фазі кристалів $\text{Sn}_2\text{P}_2(\text{Se}_x\text{S}_{1-x})_6$

понижується, при заміні сірки на селен (див. рис. 5.26). Але таке пониження відбувається лише до концентрації селену $x = 0.22$, що менше, ніж очікуваний вміст селену в змішаному кристалі зі складом $x_{TL} \sim 0.28$.



Рим. 5.27. Температурна залежність повздовжньої швидкості гіперзвуку, отриманої при Бріллюєнівському розсіюванні в геометрії $Z(X\ X)-Z$ для змішаних кристалів $\text{Sn}_2\text{P}_2(\text{Se}_x\text{S}_{1-x})_6$ з $x = 0$ (а), $x = 0.10$ (б), $x = 0.15$ (в), $x = 0.22$ (г), $x = 0.28$ (д), $x = 0.30$ (е) [215].

Така особливість пояснюється тим, що в теплопереносі переважають короткохвильові фонони, оскільки вони мають відносно високу концентрацію (тобто високу щільність станів) і високу групову швидкість. Тому,

пом'якшення акустичних фононів у вузькому околі ТЛ не впливає на теплопровідність.

Результати Бріллюенівських досліджень представлені на рис. 5.27 як температурна залежність швидкості гіперзвуку. Для твердих розчинів $\text{Sn}_2\text{P}_2(\text{Se}_x\text{S}_{1-x})_6$ температурна залежність поздовжнього гіперзвуку в напрямку [001] аналогічна нещодавно повідомленим [133, 210] складам $x = 0$ і 0.28. Тут представлені результати розширеного набору складів для визначення концентраційної залежності швидкості гіперзвуку в параелектричній фазі. Виявляється, що така швидкість досягає свого мінімального значення біля очікуваного складу $x_{TL} = 0.28$.

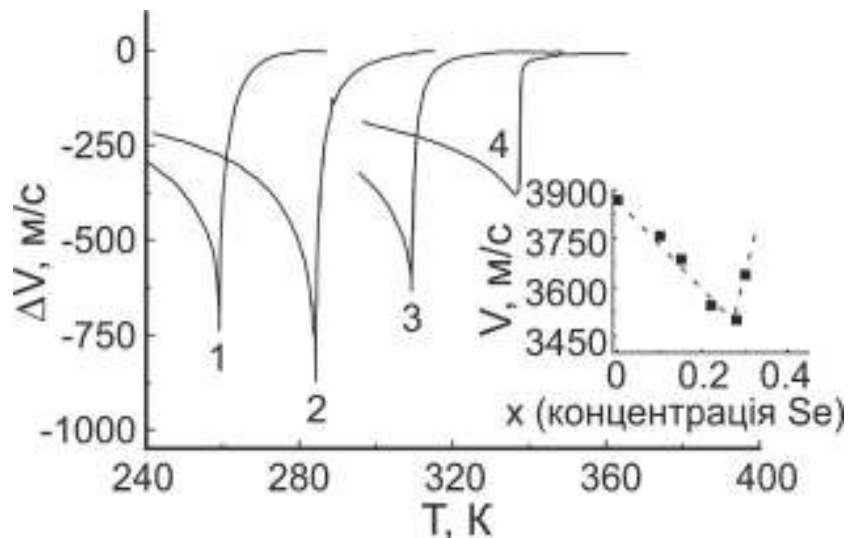


Рис. 5.28. Температурна залежність поздовжньої швидкості ультразвуку на фазовому переході в кристалах $\text{Sn}_2\text{P}_2(\text{Se}_x\text{S}_{1-x})_6$ при різних значеннях $x = 0.4$ (1) $x = 0.28$ (2); $x = 0.15$ (3); $x = 0$ (4). Вставка ілюструє концентраційну залежність швидкості гіперзвуку в параелектричній фазі за даними рис. 5.27 [215].

Найбільш глибокий мінімум температурної залежності швидкості ультразвуку спостерігається для складу $x = 0.28$, що пов'язано з положенням ТЛ (див. рис. 5.28). Подібний найглибший мінімум температурної залежності теплопровідності спостерігався точно при $x=0.28$ у змішаних кристалах $\text{Sn}_2\text{P}_2(\text{Se}_x\text{S}_{1-x})_6$ [212] (можемо порівняти з рис. 5.26). Для складу $x = 0.3$

аномалія швидкості ультразвуку стає меншою завдяки температурному гістерезису НС-фази та “lock-in” переходу першого роду.

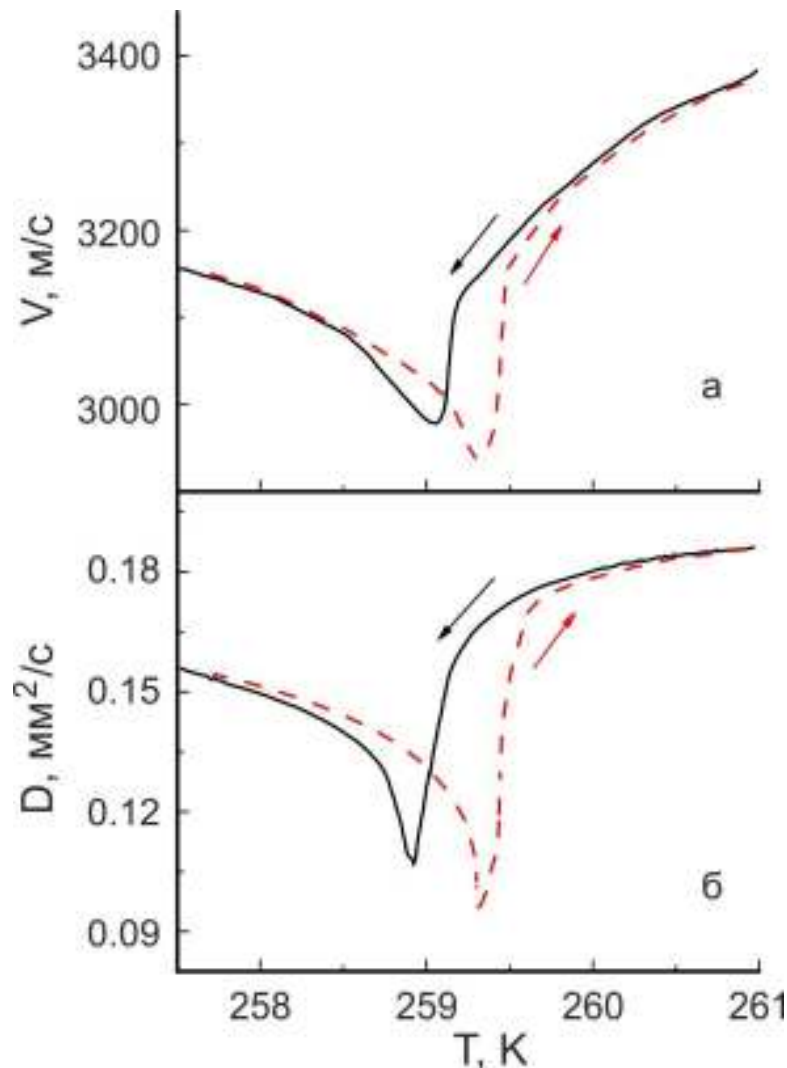


Рис. 5.29. Температурна залежність повздовжньої швидкості ультразвуку (а) та коефіцієнта теплової дифузії (б) [212], отримані в режимах охолодження та нагрівання на фазовому переході в кристалах $\text{Sn}_2\text{P}_2(\text{Se}_x\text{S}_{1-x})_6$ з $x = 0.4$.

Чітке розширення НС фази спостерігається [212] на аномалії теплової дифузії для зразка зі складом $x = 0.4$ (див. рис. 5.29, б). Ультразвукові дослідження для одного й того ж складу $x = 0.4$ (рис. 5.29, а) свідчать про те, що температурні аномалії швидкості звуку в режимах охолодження та нагрівання дуже схожі на аномалії дифузії тепла в подібних режимах. В цих експериментах температурний гістерезис складає близько 0.3 K (див. рис. 5.29,

б), що є свідченням достатньо сильного “lock-in” переходу першого роду при T_c . Цей гістерезис можна порівняти з температурним інтервалом НС-фази $T_i - T_c$ для цього складу.

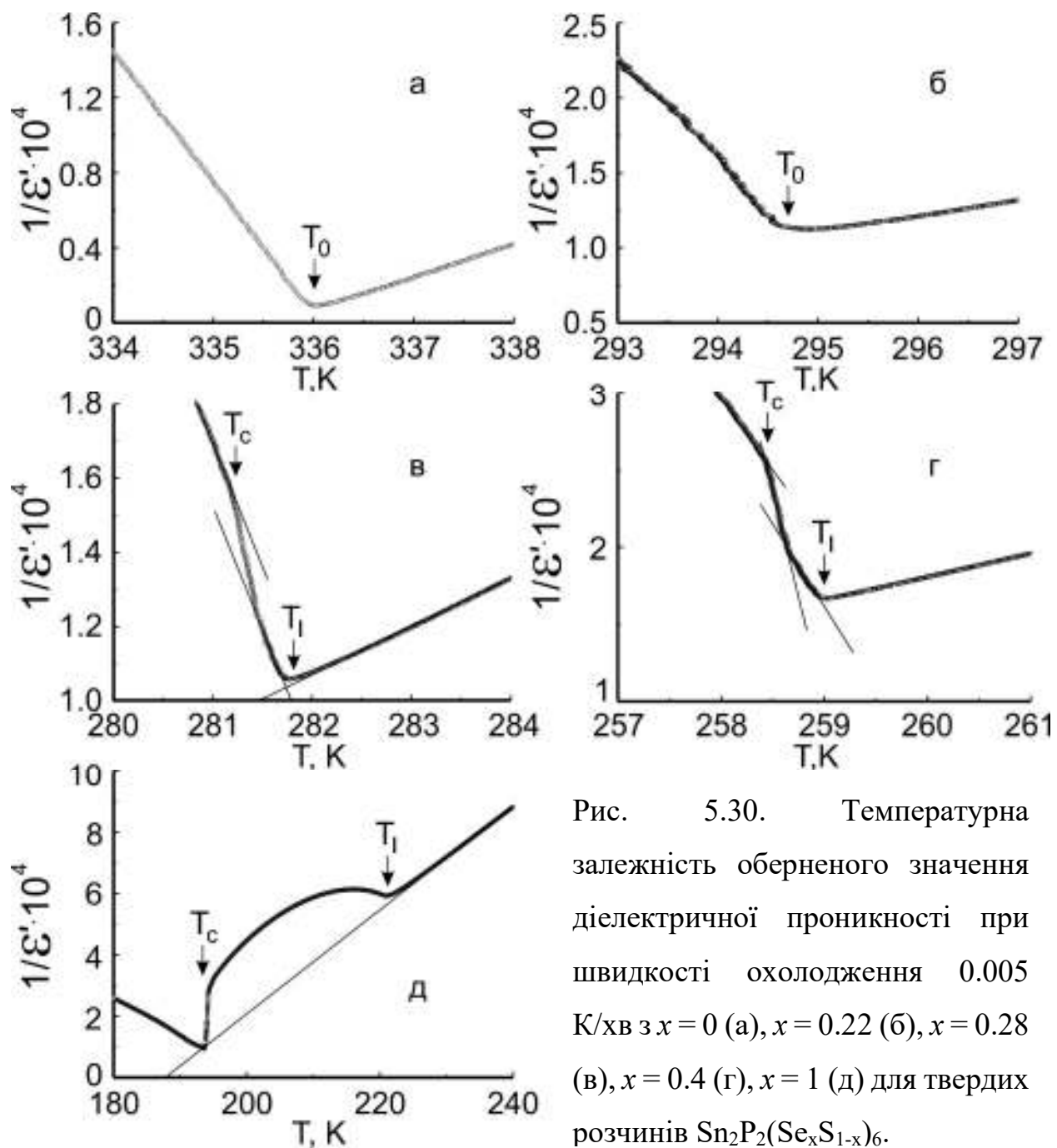


Рис. 5.30. Температурна залежність оберненого значення діелектричної проникності при швидкості охолодження 0.005 К/хв з $x = 0$ (а), $x = 0.22$ (б), $x = 0.28$ (в), $x = 0.4$ (г), $x = 1$ (д) для твердих розчинів $\text{Sn}_2\text{P}_2(\text{Se}_x\text{S}_{1-x})_6$.

Загалом, акустичні дані (які надають інформацію про фазову швидкість ультразвукових або гіперзвукових хвиль) та дані теплової дифузії (які характеризують групову швидкість короткохвильових фононів) разом із

загальною формою T - x діаграми для твердих розчинів $\text{Sn}_2\text{P}_2(\text{Se}_x\text{S}_{1-x})_6$ (що базується на широкому наборі різних експериментальних даних), свідчать про те, що ТЛ слід розміщувати при концентрації селену менше $x = 0.28$, в інтервалі $0.22 < x < 0.28$.

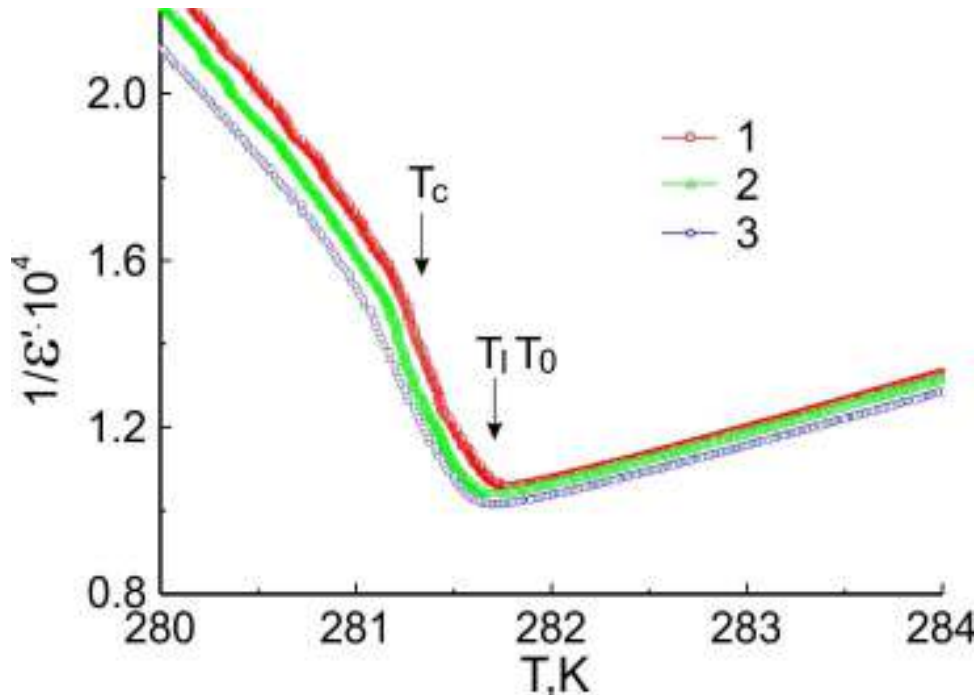


Рис. 5.31. Температурна залежність оберненого значення діелектричної проникності при різних швидкості охолодження: 0.005 К/хв (1); 0.05 К/хв (2); і 0.1 К/хв (3) для твердого розчину $\text{Sn}_2\text{P}_2(\text{Se}_x\text{S}_{1-x})_6$ з $x = 0.28$.

Розглянемо високоточні дані діелектричних властивостей, які могли б допомогти локалізувати ТЛ та перевірити наявність нерівноважних ефектів в його околі. Явна поведінка типу Кюри-Вейса спостерігається для оберненого значення діелектричної проникливості як в параелектричній, так і сегнетоелектричній фазах кристала $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ з ФП другого роду при T_0 (див. рис. 5.30). Для кристала $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ закон Кюри-Вейса виконується лише в параелектричній фазі. Майже симетричний максимум $1/\varepsilon(T)$ можемо побачити на фазовому переході ($T_i \sim 221$ К) з параелектричної до НС-фази. Чіткий стрибок діелектричної проникності відбувається на ФП першого роду ($T_c \sim 193$ К). З цих даних випливає, що в селенідній сполуці ширина НС-фази

коливається в температурному інтервалі $T_i - T_c \sim 28$ К. Для змішаних кристалів також спостерігається немонотонна поведінка залежності $1/\varepsilon(T)$, яку можемо використати для визначення межі НС-фази з шириною температурного інтервалу $T_i - T_c$ біля 0.7 К для зразка з $x = 0.4$ і близько 0.25 К для зразка з $x = 0.28$. Для твердого розчину $x = 0.22$ залежність $1/\varepsilon(T)$ вже показує поведінку, відповідну до закону Кюрі-Вейса в параелектричній та сегнетоелектричній фазах (див. рис. 5.30). Отже, при малій швидкості охолодження, НС-фаза чітко спостерігається для змішаного кристала з $x = 0.4$ і в дуже малому температурному інтервалі також і в зразку $x = 0.28$. Але при швидкому охолодженні стрибок на залежності $1/\varepsilon(T)$ розмазаний для цього зразка ($x = 0.28$) (див. рис. 5.31) і аномалія діелектричної проникності стає аналогічною до знайденої в разі концентрації $x = 0.22$.

Проаналізуємо фазову діаграму біля ТЛ (рис. 5.23). Як було зазначено вище, для одно компонентного параметра порядку наближення середнього поля передбачає [191], що температурний інтервал НС-фази має параболічну концентраційну залежність $T_i - T_c \sim (x - x_{TL})^2$. З урахуванням ефектів флуктуації фазова діаграма описується критичним індексом $\Phi = 0.625$ у співвідношенні $T_i - T_c \sim (x - x_{TL})^{1/\Phi}$ [204, 205]. Видно, що в наближенні середнього поля $\Phi = 0.5$. Також, концентраційна поведінка хвилі модуляції q_i вздовж лінії переходу $T_i(x)$ може бути описана за допомогою співвідношення $q_i \sim (x - x_{TL})^{\beta_q}$ з індексом $\beta_q = 0.5$ у наближенні середнього поля [191]. Критична поведінка біля ТЛ в одновісних сегнетоелектриках може бути модифікована за рахунок далекодіючої диполь-дипольної взаємодії [199]. Можлива близькість до трикритичної точки Ліфшиця відображена в новому класі універсальності в одновісних сегнетоелектриках [200, 201, 202].

Останні дослідження теплової дифузії [212] вказують на те, що точка Ліфшиця в змішаних кристалах $\text{Sn}_2\text{P}_2(\text{Se}_x\text{S}_{1-x})_6$ знаходиться поблизу $x = 0.28$. Критичні індекси і співвідношення критичних амплітуд теплоємності в параелектричній і сегнетоелектричній фазах задовольняють передбаченням критичної поведінки біля ТЛ в системах без далекодіючої взаємодії [212]. Така

особливість була пов'язана з можливим екрануванням диполь-дипольних взаємодій у напівпровіднику $\text{Sn}_2\text{P}_2(\text{Se}_x\text{S}_{1-x})_6$ з малою шириною забороненої зони [212]. Істинна критична поведінка спостерігається в дуже вузькому (8×10^{-3} до 5×10^{-5}) діапазоні низьких відносних температур $(T-T_0)/T_0$, або в інтервалі температур $T - T_0$ від 2.4 до 0.015 К біля температури переходу T_0 . У разі кристалів $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$, критична поведінка двоприменезаломлення [223], діелектричної проникності [224], швидкості ультразвуку [225], і теплоємності за даними теплової дифузії [226] задовольняє середньо польовому наближенню з невеликими мультиплікативними логарифмічними поправками [202]. Таким чином, можна очікувати, що для аналізу $T - x$ діаграми в змішаних кристалах $\text{Sn}_2\text{P}_2(\text{Se}_x\text{S}_{1-x})_6$, значення у наближенні середнього поля $\Phi = 0.5$ і $\beta_q = 0.5$ повинні бути відповідними.

Згідно з експериментальними даними (див рис. 5.23.) для чистої сполуки селену ($x = 1$), різниця температур $T_i - T_c \sim 28$ К. Як було вказано вище, T_L має знаходитися при $x = 0.28$, або при трошки меншій концентрації селену.

Використовуючи співвідношення $T_i - T_c \sim (x - x_{TL})^2$ можна оцінити що для твердого розчину з хімічним складом $x = 0.4$ температурна ширина НС-фази $T_i - T_c$ дорівнює 0.78 К. Якщо припустити, що T_L знаходиться при $x_{TL} = 0.26$, подібна оцінка дає температурний інтервал $T_i - T_c$, рівний 1 К для тієї ж концентрації $x = 0.4$. Отже, для зразка з $x = 0.28$ НС-фаза, як передбачається, має спостерігатись у дуже невеликому температурному діапазоні $T_i - T_c = 0.02$ К.

З температурних аномалій діелектричної проникності (див. рис. 5.30) випливає, що температурний інтервал НС-фази становить близько 0.6 К при $x = 0.4$ і 0.2 К при $x = 0.28$. Експериментально визначений діапазон температур НС-фази для складу $x = 0.4$, отриманий з припущення, що координата T_L дорівнює $x_{TL} = 0.28$. Проте, значно ширший експериментально спостережуваний діапазон температур (близько 0.2 К) НС-фази для зразка $x = 0.28$ не збігається з такими оцінками. Оцінений інтервал $T_i - T_c$ досягає

значення 0.17 K при $x = 0.28$ лише в тому випадку, якщо припустити, що T_L знаходиться при $x_{TL} = 0.22$.

Як впливає з вищезазначених оцінок, для зразка з $x = 0.4$ спостерігається справжня НС-фаза із температурною шириною близько 0.6 K (див. рис. 5.30). У твердому розчині з $x = 0.28$ спостерігається проміжний стан між параелектричною та сегнетоелектричною фазами, що, очевидно, може бути пов'язане з деякою просторовою інтерференцією довгохвильової хвилі модуляції з регулярною доменною структурою з дуже високою концентрацією доменних стінок. Ця просторова інтерференція спостерігається у температурній поведінці діелектричної проникливості для зразка $x = 0.28$ з різною швидкістю охолодження (див. рис. 5.31): для найнижчої швидкості 0.005 K/хв згадана залежність аналогічна тому, що спостерігається для зразка $x = 0.4$. Для найбільшої швидкості 0.1 K/хв ця залежність стає аналогічною формі аномалії у випадку $x = 0.22$ (можна порівняти з рис. 5.30).

Як було зазначено вище, кристали $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ та $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ є власними одновісними сегнетоелектриками. $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ має НС фазу з майже поперечною довгохвильовою модуляцією в результаті специфічної міжатомної взаємодії. Ця НС-фаза не пов'язана з симетрією, тому інваріант Ліфшиця відсутній у термодинамічному функціоналі. Тут модуляція в НС-фазі типу II майже гармонічна [227]. Принаймні, ніяких доказів існування вищих гармонік не були знайдені ні в рентгенівських ні в нейтронних дифракційних експериментах [195, 196]. Чітко спостерігається перехід першого роду між проміжною НС та сегнетоелектричною фазою [212, 221].

На низькотемпературному краю НС-фази температурна поведінка деяких термодинамічних властивостей (а саме, теплоємності, діелектричної сприйнятливості, теплового розширення) відхиляється від тієї, яка передбачається в одногармонійному наближенні [228]. Розбіжності все ще існують навіть тоді, коли враховуються вищі гармоніки в просторовій модуляції параметра порядку в НС-фазі. Це спостерігалось як кількісна різниця розрахункової та експериментальної температурної поведінки

термодинамічних властивостей та хвильового числа модуляції в НС-фазі поблизу “lock-in” переходу [229]. Тільки останнім часом вдалося успішно пояснити ці експериментальні дані, коли в функціоналі Ландау [188, 189] були враховані інваріанти вищого порядку (у тому числі 8-го та 10-ого порядку), а також біквадратичне зчеплення параметра порядку з його просторовою похідною. Таке пояснення добре узгоджується з сильним ангармонічним трьох-ямним локальним потенціалом $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ -подібних сегнетоелектриків, який був отриманий шляхом *ab initio* моделювання їх електронних та динамічних властивостей [186].

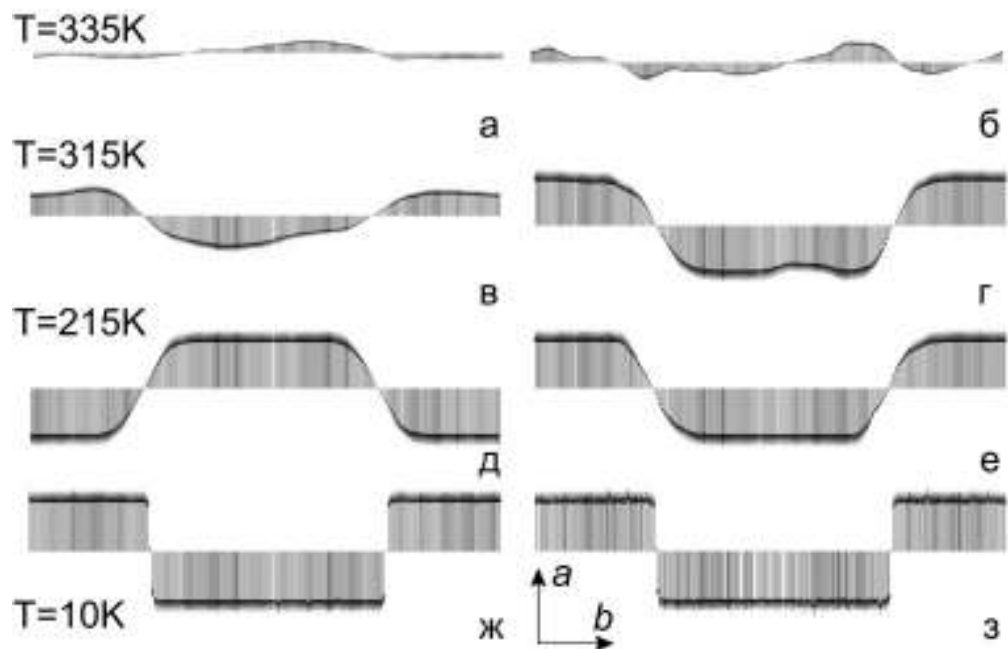


Рис. 5.32. Розрахована за методом Монте-Карло доменна структура кристалу $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ при різних температурах та різних довжині ланцюжків Маркова в режимі охолодження: (а), (в), (д), (ж) відповідає 10^6 ітераціям на псевдоспін (відповідає малій швидкості охолодження), а результати (б), (г), (е), (з) отримані для 10^5 ітерацій на псевдоспін (тобто швидке охолодження) [215].

Сильна не лінійність сегнетоелектриків типу $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ дозволяє отримати спеціальну доменну структуру з широкими доменними стінками, які включають неполярні області [186, 211]. Для того, щоб імітувати вплив швидкості охолодження на конфігурацію областей $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$, проведені

розрахунки методом Монте-Карло гамільтоніану ефективного трьохмного потенціалу, отриманого з *ab initio* досліджень [186]. Цей Гамільтоніан залежить від амплітуди локальної моди, який у нашому випадку описує атомні переміщення двох низькоенергетичних оптичних мод: полярної B_u моди, для якого катіони Sn зміщені по фазі відносно аніонних $[P_2S_6]^{2-}$ комплексів, а також повно-симетричної A_g моди, яка описує зміщення по фазі зсуви в підрешітці Sn. Ефективний Гамільтоніан чітко визначає такі взаємодії локальних мод: (I) самостійну взаємодію, яка в нашому випадку сильно ангармонічна (див. дискусію в [186]); (II) близькодіючу міжкоміркову взаємодію; (III) далекодіючу кулонівську взаємодію; (IV) пружну енергію; і (V) анізотропну взаємодію локальної моди з пружними деформаціями. У моделюванні Монте-Карло (МК) використовувалася суперкомірка $1 \times 200 \times 1$. Це означає, що була дозволена еволюція доменів у кристалографічному напрямку b (як це спостерігається експериментально), тоді як в інших напрямках було припущено поведінка по теорії середнього поля. Цей ефективний гамільтоніан був розрахований в режимі охолодження, починаючи з 600 К, з температурними кроками від 5 К до 10 К. Зміна швидкості охолодження була змодельовані різними числами ітерацій псевдоспіну. У так званому «швидкому» режимі охолодження використовувалось 10^5 ітерацій для кожного псевдоспіну як для циклу рівноваги, так і для циклів зміни. Повільне охолодження було імітовано 10^6 ітераціями. Температурна еволюція доменної структури з різною швидкістю охолодження та кількома температурами показана на рис. 5.32. Ясно видно, в районі температури фазового переходу (~ 337 К) конфігурація домену, отримана в швидкому режимі, виявляє короткоперіодичні мікро домени. Це відрізняється від режиму повільного охолодження, де приведена конфігурація домену майже гармонічна з періодом імітаційної комірки. Вплив швидкості охолодження на конфігурацію домену важливий лише поблизу фазового переходу. При подальшому охолодженні доменна структура в обох випадках виявляє дві чітко виділені області з протилежними напрямками поляризації.

Різкі доменні стінки з неполярними областями спостерігаються при дуже низьких температурах.

Слід зауважити, що аналогічна екзотична температурна еволюція доменної структури була нещодавно прогнозована симуляцією Монте-Карло, і, як наслідок, була підтверджена в експериментах з п'єзорезонансної мікроскопії (*Piezoresponse force microscopy*) [211].

Підвищення концентрації доменних стінок в режимі нагрівання в сегнетоелектричній фазі кристалів $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ було знайдено аналітично моделюванням з використанням фазових полів [187]. Нижче температури “lock-in” переходу T_c середній розмір доменів досить малий, а ширина доменних стінок досить значний, тобто доменна структура стає схожою на періодично модульований просторовий розподіл спонтанної поляризації в НС-фазі. Можлива схожість просторового розподілу спонтанної поляризації, що знаходиться трохи нижче і вище T_c , також підтверджується наявністю малого стрибка в оптичному двопроменезаломленні при “lock-in” переході в $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ [230]. Високий діелектричний відгук доменних стінок нижче “lock-in” переходу (див. рис. 5.21), очевидно, також пов'язаний з їх високою концентрацією.

При наближенні до T_L період модуляції НС-фази збільшується і при певних умовах може стати порівняним з розмірами доменів в сегнетоелектричній фазі поблизу T_L . Також температурний діапазон $T_i - T_c$ НС-фази зникає при наближенні до T_L . Очевидно, що безпосередньо вище T_c хвиля модуляції, як очікується, буде гармонічною. Деякий стрибок в діелектричних властивостях при T_c поблизу T_L пов'язаний з невеликою різницею просторового профілю спонтанної поляризації в НС і сегнетоелектричних фазах. Концентрація доменних стінок залежить від швидкості охолодження. Тому стрибок, який спостерігається при T_c в діелектричній сприйнятливості може змінюватись, при зміні швидкості охолодження.

Спробуємо розглянути доменні стінки одновісних сегнетоелектриків як скалярні топологічні дефекти. Дійсно, в розглянутому випадку фазового переходу, з параелектричної фази з $2/m$ – точковою групою до сегнетоелектричної з групою симетрії m відбувається дискретна зміна симетрії. У той же час, домени з протилежним напрямом спонтанної поляризації, відділяються доменними стінками, в яких поляризація проходить через нуль. Ці стінки можна класифікувати як θ - сфери або скалярні топологічні дефекти [231]. Згідно з теорією Кіббле-Зурека [219, 220], концентрація таких дефектів залежить від швидкості охолодження через перехід другого роду від параелектричної до сегнетоелектричної фази. Коли система проходить через фазовий перехід зі зміною симетрії (від симетричної фази до іншої, зі спонтанно порушеною симетрією), параметр порядку може обрати різні напрямки в різних ділянках, створюючи полярні домени. Домени з різним напрямком поляризації, при сусідстві, створюють дефекти у вигляді доменних стінок. Розмір цих доменів, а отже, щільність дефектів, обмежений швидкістю, з якою система проходить через перехід, і швидкістю, з якою поширюється інформація про параметр порядку. При малій швидкості охолодження різні ділянки зразка можуть поширювати свій вибір фази: великі області отримують один і той самий вибір, що приводить до малої щільності дефектів. При великій швидкості охолодження менше часу на передачу вибору фази. Тому з'являється багато малих областей з різним вибором фаз, тобто щільність дефектів висока.

При застосуванні теорії Кіббле-Зурека до сегнетоелектриків, було доведено [232], що для швидкого охолодження через точку фазового переходу, відстань, на яку інформація може бути передана, відносно коротка, і стає рівною найменшій кореляційній довжині $\xi(T)$. Тому, коли розмір домену невеликий, відбувається заморожування, і, отже, концентрація топологічних дефектів, якими є доменні стінки n_w , велика. Навпаки, при повільному охолодженні відстань для передачі інформації велика і не стає рівною $\xi(T)$, доки не буде досягнута температура фазового переходу, де $\xi(T)$ стає великим.

У цьому випадку утворюються великі домени та спостерігаються деякі топологічні дефекти, такі як доменні стінки. Кількісно теорія Кіббла-Зурека передбачає наступну залежність розміру домену d від швидкості охолодження [219, 220]:

$$d = \xi_0 \left(\frac{\tau_q}{\tau_0} \right)^{\frac{\nu}{1+\mu}}, \quad (5.44)$$

де ξ_0 - довжина кореляції при нульовій температурі, яка пропорційна ширині доменної стінки; $\tau_0 = \frac{T_0}{\nu_T}$ - співвідношення температури фазового переходу T_0

до швидкості охолодження $\nu_T = \frac{dT}{dt}$; $\tau_0 = \frac{\xi_0}{\nu_s}$ - час релаксації при нульовій

температурі, де ν_s - швидкість звуку. Критичні індекси μ та ν визначають розбіжність довжини кореляції та часу релаксації при температурі переходу.

$$\xi(T) = \xi_0 \left(1 - \frac{\tau}{\tau_0} \right)^{-\nu}; \quad \tau(T) = \tau_0 \left(1 - \frac{\tau}{\tau_0} \right)^{-\mu}. \quad (5.45)$$

Можемо використати ці відношення для оцінки концентрації доменних стінок як функцію швидкості охолодження через фазовий перехід другого роду з параелектричної до сегнетоелектричної фази в кристалах $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$. Будемо вважати, що така оцінка концентрації доменних стінок буде коректною нижче лінії $T_0(x)$ до межі TL . В околі TL в одновісних сегнетоелектриках типу $\text{Sn}_2\text{P}_2(\text{Se}_x\text{S}_{1-x})_6$ поблизу три критичної точки на T - x діаграмі [148, 198] можемо привласнити клас універсальності $OTTL$ (Одновісна Три критична Точка Ліфшиця). Така полікритична точка описується в теорії середнього поля індексами з малими мультиплікативними логарифмічними поправками [202], а для оцінок можуть бути використані значення $\nu = 0.5$ і $\mu = 1$. Як впливає з розрахунків на основі теорії функціонала густини (DFT) з використанням Гамільтоніана [186], ширина доменних стінок з найменшою енергією в кристалах $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ становить близько двох елементарних комірок, тобто $\xi_0 \approx 20 \text{ \AA}$. Експериментально було визначено, що

для кристалів $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ швидкість поперечних акустичних хвиль у параелектричній фазі $v_s \approx 2200$ м/с і знижується до 2000 м/с в змішаних кристалах з $x = 0.28$ [210].

З цим набором параметрів зі співвідношення (5.44) випливає, що при швидкості охолодження $dT/dt = 0.005$ К/хв розмір домену d становить близько 230 мкм. При швидкості охолодження 0.1 К/хв значення d зменшується до ≈ 50 мкм. Можемо припустити, що аналогічний масштаб доменної структури має спостерігатися і трохи нижче лінії $T_0(x)$, коли концентрація селену зростає з 0 до $x_{TL} = 0.28$. Така шкала розмірів може бути порівнянна з довжиною хвилі модуляції і складає декількох мікрометрів $\lambda_i = 2\pi/q_i$ для $q_i \approx 10^{-3} \text{ \AA}^{-1}$ поблизу TL на відстані концентрації $x - x_{TL} \approx 0.01$ (див. рис. 5.24).

5.7. Аналіз термодинамічних властивостей кристалів $\text{Sn}_2\text{P}_2(\text{Se}_x\text{S}_{1-x})_6$ у моделі середнього поля в параелектричній, неспівмірній та сегнетоелектричній фазах

При описі аномалії фізичних властивостей кристалів в околі структурних фазових переходів (ФП) доводиться враховувати взаємодію флуктуацій параметра порядку з неоднорідностями різного просторового масштабу, а також їх зв'язок з іншими ступенями вільності кристалічної решітки, зокрема, з пружними деформаціями. Ці аспекти також відіграють важливу роль при аналізі аномалій термодинамічних функцій при фазових переходах, які обмежують неспівмірну фазу. До теперішнього часу були зроблені спроби щодо розуміння особливостей критичної поведінки невластивих сегнетоелектриків K_2SeO_4 з неспівмірною фазою (типу I за класифікацією [233]). Тут аномалії властивостей в околі ФП з параелектричної до НС-фази (T_i) описуються, взагалі кажучи, тривимірною моделлю Гейзенберга з двокомпонентним параметром порядку ($3D$ ху модель) [234]. В цьому випадку перехід від НС-фази до сегнетоелектричної фази (T_c) має назву «lock-in»

перехід, а еволюцію властивостей при зниженні температури в НС-фазі задовільно описуються з врахуванням вищих гармонік модуляції параметру порядку та перетворенням синусоїдальної хвилі поляризації в доменну структуру [235]. Для власного сегнетоелектрика NaNO_2 , з НС-фазою II типу [233], можна також очікувати, що критична поведінка властивостей поблизу T_i може бути описана в рамках $3D$ ху класу універсальності [234]. Проте, походження «lock-in» переходу залишається невідомим [236]. З'ясування ролі вищих гармонік модуляції параметра порядку на низькотемпературній межі НС-фази і повний опис ФП першого роду при T_c також залишається проблематичним. Тут необхідно враховувати не тільки взаємодію параметра порядку з пружними деформаціями [236], але і внесок в енергію системи взаємодій, які обумовлені наявністю теплових коливань доменних стінок (взаємодія типу Ван-дер-Ваальса) [237].

Кристали типу $\text{Sn}_2\text{P}_2(\text{Se}_x\text{Se}_{1-x})_6$ відносяться до класу одновісних сегнетоелектриків. Їх температурно-концентраційна діаграма при $x_{TL} \approx 0.28$ проходить через точку Ліфшиця (ТЛ) і при $x > x_{TL}$ спостерігається НС-фаза типу II (рис. 5.33) [148]. Критична поведінка такого типу кристалів була проаналізована теоретично в роботах [199, 238]. Експериментальні дані властивостей кристалів $\text{Sn}_2\text{P}_2(\text{Se}_x\text{Se}_{1-x})_6$ у порівнянні з передбаченнями теорії представлені в [160, 239, 240]. Однак, як походження «lock-in» переходу в $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ так і концентраційні зміни властивостей в НС-фазі вздовж лінії $T_c(x)$ кристалів типу $\text{Sn}_2\text{P}_2(\text{Se}_x\text{Se}_{1-x})_6$ до точки Ліфшиця потребує подальших роз'яснень.

Тут приведено феноменологічний аналіз властивостей кристалів $\text{Sn}_2\text{P}_2(\text{Se}_x\text{Se}_{1-x})_6$ з врахуванням вищих гармонік просторової модуляції параметра порядку і впливу пружних сил дальнього радіусу дії.

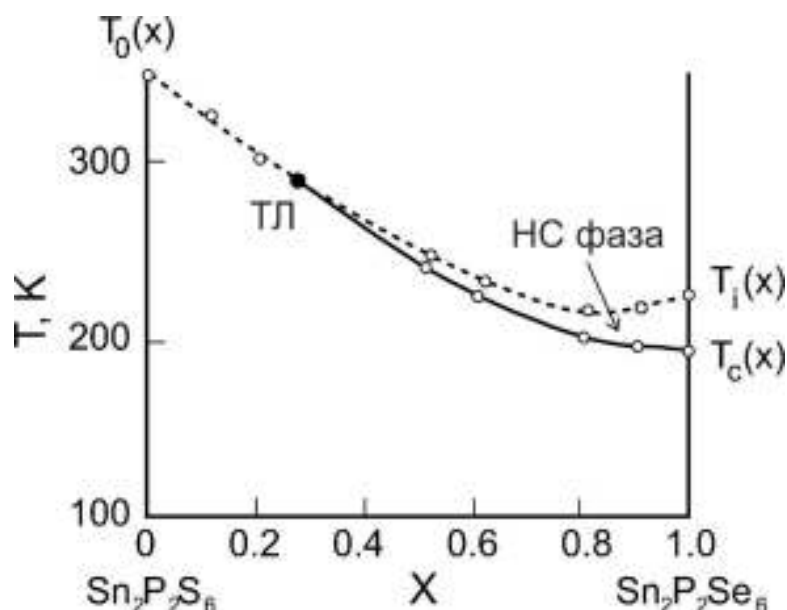


Рис. 5.33. Температурно-концентраційна фазова діаграма системи $\text{Sn}_2\text{P}_2(\text{Se}_x\text{S}_{1-x})_6$. точка ТЛ – Точка Ліфшиця; пунктирна лінія - фазових переходів другого роду; суцільна лінія - фазових переходів першого роду.

5.7.1. Перехід від параелектричної до сегнетоелектричної фази. Кристали типу $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$.

Відомо, що в кристалах тиогіподифосфату олова ($\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$) при температурі $T_0 \approx 337\text{K}$ спостерігається структурний фазовий перехід другого роду [148]. Симетрія параелектричної фази $P2_1/c$ зменшується в цьому випадку до підгрупи Pc в сегнетоелектричній низькотемпературній фазі. Вектор спонтанної поляризації P_s лежить в площині симетрії, близькою до $[100]$ і в основному обумовлений зміщенням атомів Sn від центрально-симетричних позицій на 0.26\AA . На основі вище перерахованого можемо зробити наступний висновок: кристал $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ є власним одновісним сегнетоелектриком з параметром однокомпонентного порядку ($P_s \equiv P_x$).

Нагадаємо, що симетрійний аспект є центральним при аналізі ФП з точки зору теорії Ландау. Це дозволяє побудувати термодинамічний потенціал у вигляді розкладання в ряд по параметру порядку. Подальша процедура відома як метод термодинамічного потенціалу [241], де похідна функції стану

$F(P, T, x)$ над незалежними змінними дає вирази для спостережуваних фізичних параметрів.

Для кристала $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ можемо записати щільність термодинамічного потенціалу, як:

$$\varphi = \varphi_0 + \frac{\alpha}{2} P^2 + \frac{\beta}{4} P^4 + \frac{\gamma}{6} P^6, \quad (5.46)$$

де, як правило, коефіцієнт $\alpha = a(T - T_0) \equiv at$, ($t = (T - T_0)$, $a = (\partial\alpha / \partial T)$ (пов'язаний з постійною Кюрі-Вейса). Для досягнення ФП другого роду, коефіцієнт β повинен бути додатнім. Останній член в (5.46) з коефіцієнтом $\gamma > 0$ виконується, якщо система, подібна $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$, близька до трикритичної точки (в цьому випадку коефіцієнт β набагато менше його атомарного значення, $\beta \ll \beta_{at}$).

З умови мінімуму

$$\frac{\partial \varphi}{\partial P} = 0, \quad \frac{\partial^2 \varphi}{\partial P^2} > 0 \quad (5.47)$$

ми знаходимо рівноважне значення параметра порядку в сегнетоелектричній фазі:

$$P_0^2 = \frac{\beta}{2\gamma} (\sqrt{1 - 4At} - 1), \quad A = \frac{\gamma a}{\beta^2}. \quad (5.48)$$

Підставляючи (5.48) в (5.46) отримуємо вираз для енергії сегнетоелектричної фази:

$$\varphi_f = \varphi_0 - \frac{\beta^3}{24\gamma^2} \left[(1 - 4At)^{3/2} - 6At - 1 \right]. \quad (5.49)$$

Тут φ_0 - значення енергії для параелектричної фази. Ізобарна теплоємність в сегнетоелектричній фазі

$$C_p^{E=0} = -T \left(\frac{\partial^2 \varphi}{\partial T^2} \right)_P^E = C_{p,0}^E + \frac{a^2}{2\beta} \cdot \frac{T}{\sqrt{1 - 4At}}. \quad (5.50)$$

де $C_{p,0}$ величина теплоємності в параелектричній фазі.

Рівняння стану в присутності постійного електричного поля E має наступний вигляд: $E = (\partial\varphi / \partial P)$.

Таким чином, знаходимо вираз для діелектричної проникності:

$$\left(\frac{\partial^2 \varphi}{\partial P^2} \right)_{p,T}^{E=0} = \chi^{-1} = at + 3\beta P^2 + 5\gamma P^4. \quad (5.51)$$

Беручи до уваги, що в параелектричній фазі параметр порядку $P = 0$, а в сегнетоелектричній фазі вона дорівнює рівноважному значенню (5.48), і маємо:

$$\chi^{-1} = \begin{cases} at & , T > T_0 \\ \frac{\beta^2}{\gamma} (1 - \sqrt{1 - 4At} - 4At) & , T < T_0 \end{cases}. \quad (5.52)$$

Температурна залежність піроелектричного коефіцієнту в сегнетоелектричній фазі знаходиться як:

$$\gamma_i^p = - \left(\frac{\partial^2 \varphi}{\partial E_i \partial T} \right)_p = - \left(\frac{\partial P_0}{\partial T} \right)_p = \frac{\sqrt{2}}{2} \cdot \frac{\alpha_T \gamma^{1/2}}{\beta^{3/2}} \cdot \left[(1 - 4At)^{3/2} + 4At - 1 \right]^{-1}. \quad (5.53)$$

Поява вектору поляризації P в сегнетоелектричній фазі супроводжується деформацією u_{ij} кристалічної решітки. Це, в свою чергу, призводить до виникнення стрибка в температурної залежності пружного модуля c_{ijkl} в точці ФП. Для того, щоб в цьому впевнитися, знову розглянемо вираз з додаванням тієї частини вільної енергії, яка відповідає за пружні ступені вільності, а саме (5.46):

$$\varphi_{el} = \frac{1}{2} c u^2 + r u P^2. \quad (5.54)$$

Тут $c = c_{ijkl}$ матриця пружного модулю, $u \equiv u_{ij} = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial u_i}{\partial x_j} + \frac{\partial u_j}{\partial x_i} \right)$ є тензор деформації, $r = r_{ijkl}$ - коефіцієнт електрострикції. Стан рівноваги (5.47)

доповнюється виразом для модуля пружності:

$$c = \left(\frac{\partial^2 \varphi}{\partial u^2} \right) = c^0 - \frac{2r^2}{\beta} (1 - 4At)^{-1}. \quad (5.55)$$

де c модуль пружності у параелектричній фазі.

5.7.2. Фазові переходи: параелектрична-неспівмірна-сегнетоелектрична фази. Кристал $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$.

У кристалі $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ перехід з параелектричної до неспівмірної фази відбувається через ФП другого роду при $T_i \approx 221$ К [148]. Температурний інтервал існування НС-фази приблизно 28 К. Модуляція хвильового вектору k лежить в площині симетрії кристала по нормалі до осі [010]. Період модуляції 12-14 елементарних комірок вихідної структури [245]. Зі зниженням температури вектор k плавно зменшується (рис. 5.34) і в точці $T_c \approx 193$ К стрибком приймає нульове значення: в цій точці спостерігається “lock-in” фазовий перехід першого роду в співмірний сегнетоелектричний стан. Симетрія параелектричної фази $P2_1/c$ зменшується в цьому випадку до підгрупи Pc в сегнетоелектричній низькотемпературній фазі [148].

Для опису фазових переходів, які обмежують НС-фазу, необхідно вираз термодинамічного потенціалу (5.46) доповнити градієнтними умовами $\sim \frac{\partial P_i}{\partial x_j}$.

Тут можна виділити два випадки: симетрія системи дозволяє побудувати

інваріант Ліфшиця типу $\sim \left(\frac{\partial P_i}{\partial x_j} - \frac{\partial P_j}{\partial x_i} \right)$ з використанням просторових

похідних, і такий перехід в НС-фазу відноситься до типу I (відповідно до класифікації [233]). ФП які обмежують НС-фазу в тих кристалах, в яких початкова симетрія параелектричної фази забороняє існування інваріанта Ліфшиця - відноситься до переходів типу II.

Так як кристал $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ є власним одновісним сегнетоелектриком, ФП до НС-фази слід розглядати як ФП типу II, аналогічно до ситуації в кристалі

NaNO_2 . В цьому випадку термодинамічний потенціал $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ виражається в наступному вигляді [236]

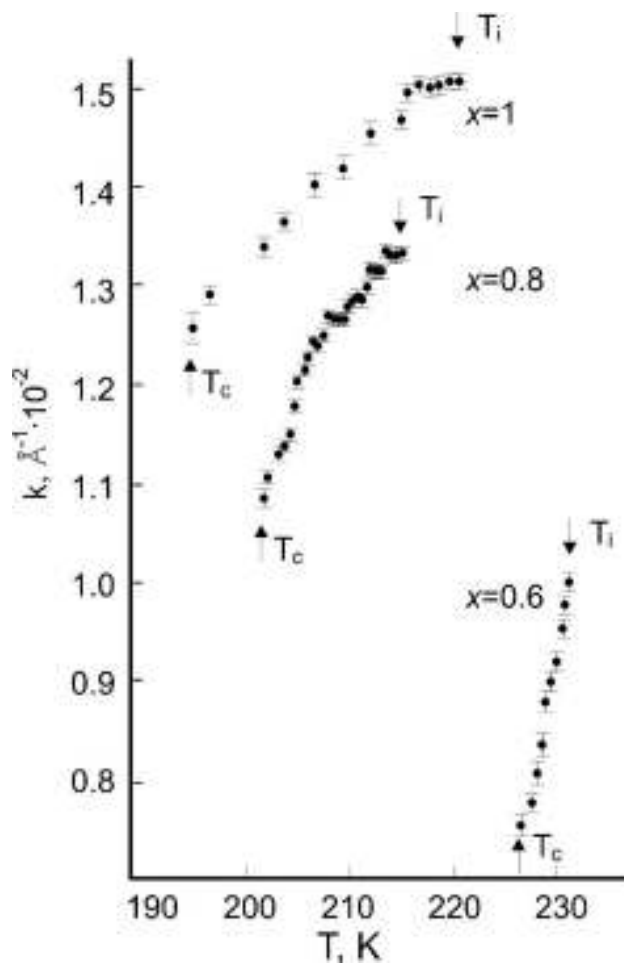


Рис. 5.34. Температурні залежності хвильового вектору модуляції в неспівмірній фазі для кристалів $\text{Sn}_2\text{P}_2(\text{Se}_x\text{S}_{1-x})_6$ [197].

$$F = \int \varphi dV, \quad \varphi = \varphi_0 + \frac{\alpha}{2} P^2 + \frac{\beta}{4} P^4 + \frac{\gamma}{6} P^6 + \frac{\delta}{2} (P')^2 + \frac{\lambda}{2} (P'')^2 + \frac{\eta}{2} (P')^2 P^2. \quad (5.56)$$

Знову $\alpha \equiv at$. Тут P' - просторові похідні. Коефіцієнти λ і η додатні, $\delta < 0$, і це визначає наявність НС-фази [148, 236]. Тепер доводиться розглядати $\beta < 0$ в рівномірній частині розкладу (5.46), так як при відсутності НС-фази при фазовому переході в сегнетоелектричну фазу будемо мати ФП першого роду [160]. Останній доданок в (5.56) має той же порядок малості, що і інші градієнтні члени. Включення цього виразу має важливе значення при описі температурної залежності хвильового вектору в НС-фазі і поведінки фізичних властивостей при “lock-in” переході [236].

Рівняння руху Ейлера-Лагранжа для параметра порядку в НС-фазі має наступний вигляд:

$$\lambda P^{IV} - \delta P^{II} - \eta \left[P^2 P^{II} + P (P^I)^2 \right] + \alpha P + \beta P^3 + \gamma P^5 = 0. \quad (5.57)$$

Загальний розв'язок такого рівняння досить проблематичний, проте, відомі окремі рішення [242], які показують, що серед їхнього різноманіття можуть існувати солітонні рішення (типу доменної стінки).

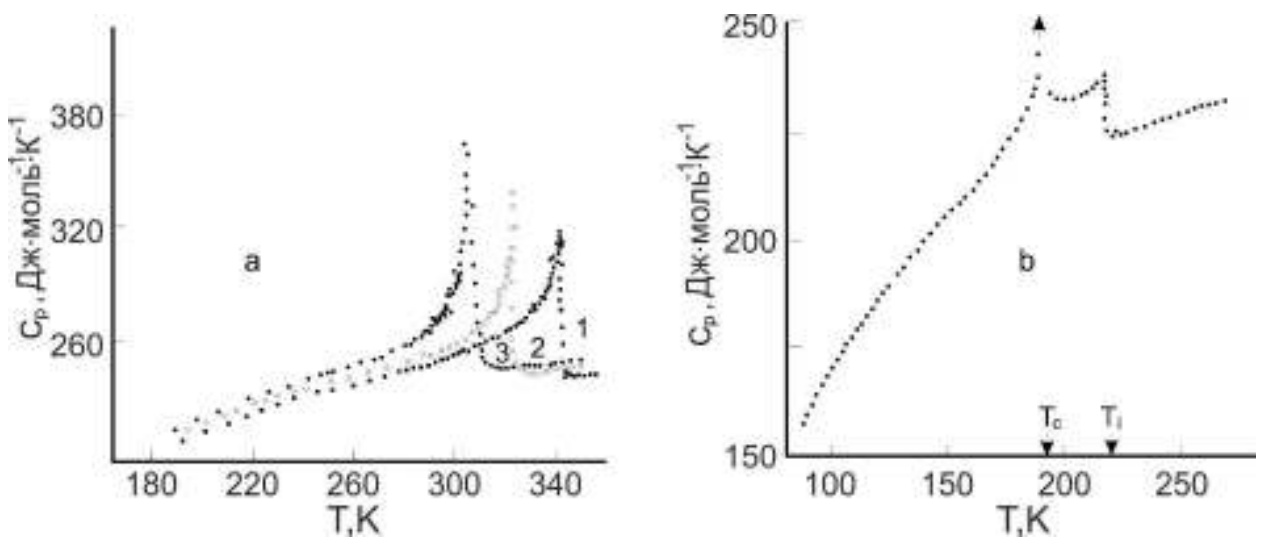


Рис. 5.35. Температурні залежності теплоємності для кристалів типу $\text{Sn}_2\text{P}_2(\text{Se}_x\text{S}_{1-x})_6$. а - $x=0$ (1); $x=0.1$ (2); $x=0.2$ (3). б - $x=1$ [160].

Дійсно, можна показати, що одноперіодичний розв'язок першого модифікованого рівняння Кортевега-де Фріза [242]:

$$P^{III} - 6AP^2P^I + BP^I = 0, \quad (5.58)$$

який має вигляд солітонної решітки $P \approx sh(z)$, рівняння (5.57) при належному виборі констант A , B і другого інтегралу C . Константи A , B , C в цьому випадку виражаються через коефіцієнти при термодинамічному потенціалі в такий спосіб [242]:

$$A = \frac{\eta}{\lambda} \pm \sqrt{\left(\frac{\eta}{\lambda}\right)^2 - 32 \frac{\gamma}{3\lambda}},$$

$$B = \frac{\left(\frac{\beta}{\lambda} - \frac{2A\delta}{\lambda}\right)}{\left(20A - \frac{2\eta}{\lambda}\right)}, \quad (5.59)$$

$$C = \frac{\left(\frac{\alpha}{\lambda} + \left(B + \frac{\beta}{\lambda}\right)B\right)}{\left(\frac{\eta}{\lambda} - 12A\right)}.$$

Точні розв'язки рівняння (5.57) були знайдені в [243] для деяких випадків, однак, перехід від НС-фази до сегнетоелектричної фази, є безперервним, що суперечить наявним експериментальним даним (зокрема, для $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$), які стверджують, що в цьому випадку маємо перехід першого роду [148].

Згадані вище випадки, коли можуть бути отримані розв'язки для параметра порядку у вигляді солітонної решітки, відносяться до зажатого кристалу і не враховують пружні ступені вільності. При проведенні експерименту, як правило, використовуються не зажаті кристали, тобто треба враховувати пружні ступені вільності. При описі властивостей НС-фази врахування цих ступенів вільності тим більш необхідно, оскільки просторово неоднорідний розподіл поляризації призводить до появи просторово неоднорідної деформації. Як відомо з [236], за рахунок пружних сил дальнього радіусу дії виникає енергетичний "розрив" між станами з однорідною і нерівномірною деформацією.

При розв'язуванні (5.47) з врахуванням поправок зроблених для пружних ступенів свободи могли б очікувати, що отримаємо "lock-in" фазовий перехід першого роду, так як пружні сили дальнього радіусу дії, як це буде показано нижче, суттєво впливають на еволюцію синусоїдального розподілу параметра порядку з переходом до солітонного або доменного типу розподілу.

Надалі будемо слідувати діям авторів [236] для опису ФП в NaNO_2 . Для цього розгляду, в якості основи, візьмемо одногармонічне (синусоїдальне) наближення. Тоді будемо брати до уваги лише перші по порядку "вищі" гармоніки і будемо визначити важливість їх включення в описі температурної поведінки фізичних властивостей НС-фази. І, нарешті, спробуємо визначити вплив пружних сил дальнього радіусу дії на "lock-in" перехід.

При розгляді сегнетоелектричної фази в виразі (5.56) градієнтні члени можуть бути опущені, і можемо враховувати тільки однорідну частину розкладу в наступному вигляді:

$$\varphi = \varphi_0 + \frac{1}{2}atP^2 + \frac{1}{4}B_0P^4 + \frac{1}{6}\gamma P^6. \quad (5.60)$$

Тут φ_0 є енергія параелектричної фази, $B_0 = \beta - 4K$ пере нормований за рахунок рівномірної деформації коефіцієнт β (зауважимо, що для $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ $B_0 < 0$, тобто при відсутності НС-фази мав спостерігатись прямий перехід з параелектричної до сегнетоелектричної фази фазовим переходом першого роду [160]).

Мінімізуючи (5.60) по P , можемо знайти вираз для параметра порядку:

$$P^2 = -\frac{B_0}{2\gamma} \left(1 + \sqrt{1 - 4At} \right), \quad A \equiv \frac{a\gamma}{B_0^2}. \quad (5.61)$$

Підставляючи вираз (5.61) в (5.60) отримуємо енергію сегнетоелектричної фази:

$$\varphi_f = \varphi_0 + \frac{B_0^3}{24\gamma^2} \left[(1 - 4At)^{3/2} - 6At + 1 \right]. \quad (5.62)$$

Обернене значення діелектричної сприйнятливості:

$$\chi^{-1} = \frac{B_0^2}{\gamma} \left[(1 - 4At)^{1/2} - 4At + 1 \right]. \quad (5.63)$$

Ізобарна теплоємність описується співвідношенням:

$$\Delta C_p^E = \frac{a^2}{2B_0} \cdot \frac{T}{\sqrt{1 - 4At}}. \quad (5.64)$$

У параелектричній фазі, параметр порядку дорівнює нулю, $P = 0$, а енергія - φ_0 , в той час як теплоємність в присутності електричного поля

$C_{p,0}^E = -T \left(\frac{\partial^2 \varphi}{\partial T^2} \right)_E$. Для параелектричної фази рівняння стану має наступний

вигляд:

$$\alpha P_0 = E, \quad (5.65)$$

де P_0 поляризація, індукована полем E . Тоді зворотне значення діелектричної сприйнятливості в параелектричній фазі описується виразом:

$$\chi^{-1} = \left(\frac{\partial E}{\partial P_0} \right)_{E \rightarrow 0} = \alpha t. \quad (5.66)$$

5.7.3. Неспівмірна фаза. Одногармонічне наближення

Виникнення просторово неоднорідного розподілу поляризації в модульованій фазі призводить до появи нерівномірної деформації. Беручи до уваги пружні ступені вільності у вигляді доданка (5.54) до виразу (5.55) термодинамічного потенціалу тензора деформації u_{ij} , будемо відокремлювати однорідну частину u_{ij}^0 :

$$u_{ij} = u_{ij}^0 + \sum_{k=0} i k_j u_i(k) e^{i \vec{k} j \vec{r}}. \quad (5.67)$$

Тут $u_i(k)$ є Фур'є-компоненти зсуву u_i . Мінімізуючи вираз (5.54) окремо по однорідній та неоднорідній деформації, отримаємо [207].

$$F_{ee} = \int \varphi_{ee} dV = -K \sum_k P_k^2 P_{-k}^2 - \sum_{k \neq 0} \tilde{K} P_{k^i} P_{-k^i - k} P_{-k^{ii}} P_{k^{ii} + k}. \quad (5.68)$$

Коефіцієнти K і \tilde{K} в ізотропному випадку записуються у вигляді:

$$K = \frac{r^2}{2\alpha}, \quad \tilde{K} = \frac{r^2}{2 \left(\chi + \frac{4}{3} \mu \right)}, \quad (5.69)$$

де $r = r_{ijj}$ коефіцієнти електрострикції, χ і μ об'ємний модуль пружності і модуль пружності зсуву, відповідно.

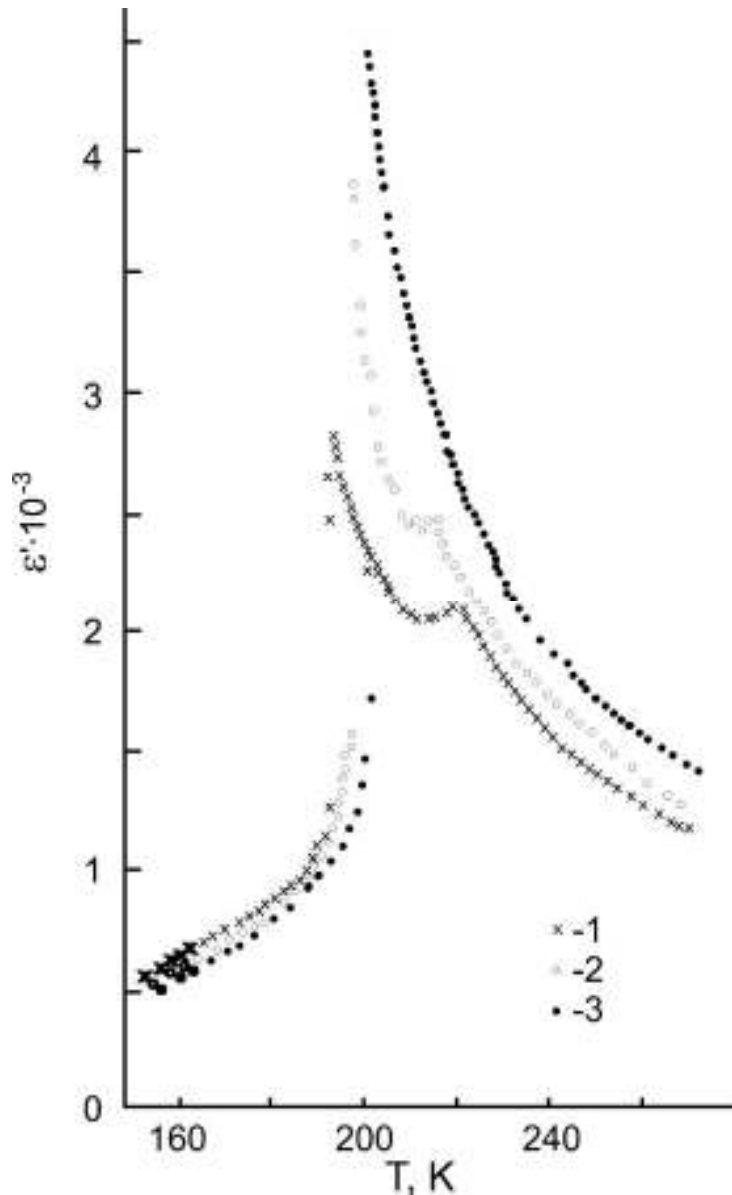


Рис. 5.36. Температурні залежності діелектричної проникності для кристалів $\text{Sn}_2\text{P}_2(\text{Se}_x\text{S}_{1-x})_6$. $x=1$ (1); $x=0.9$ -(2); $x=0.8$ -(3) [160].

Для НС-фази термодинамічний потенціал (5.56) з врахуванням пружних ступенів свободи (5.68) в одно гармонічному наближенні має наступний вигляд:

$$\varphi_{\text{НС}} = \alpha(k)P_k P_{-k} + \frac{3}{2}B_1 P_k^2 P_{-k}^2 + \frac{10}{3}\gamma P_{-k}^3 P_k^3. \quad (5.70)$$

тут:

$$\alpha(k) = \alpha + \delta k^2 + \lambda k^4, \quad (5.71)$$

$$B_1 = B_0 + \Delta + \frac{2}{3}\eta k^2, \quad (5.72)$$

$$B_0 = \beta - 4K, \quad \Delta = \frac{4}{3}(K - \widetilde{K}). \quad (5.73)$$

Δ - енергетичний "проміжок" який визначається дією пружних сил великого радіусу дії [236, 207].

З умови $\frac{\partial \alpha(k)}{\partial k} = 0$, температура T_i , при переході з НС-фази знаходиться

як:

$$T_i = T_0 + \frac{\delta}{4\lambda a}, \quad (5.74)$$

і вектор хвилі модуляції в точці T_i є:

$$k_i = -\frac{\delta}{2\lambda}. \quad (5.75)$$

Нижче T_i вектор \vec{k} має температурну залежність, яку можемо отримати з умови мінімуму:

$$\frac{\partial \varphi_{НС}}{\partial k} = 0, \quad k^2 = k_i^2 - \frac{\eta}{2\lambda} P_k P_{-k}. \quad (5.76)$$

Підстановка (5.76) і (5.75) в (5.70) дає наступну формулу для термодинамічного потенціалу НС-фази:

$$\varphi_{НС} = (\alpha - \alpha_i) P_k P_{-k} + \frac{3}{2} B_1^* P_k^2 P_{-k}^2 + \frac{10}{3} \gamma^* P_k^3 P_{-k}^3, \quad (5.77)$$

де

$$\alpha_i = \frac{\delta^2}{4\lambda} \equiv a(T_i - T_0), \quad (5.78)$$

$$B_1^* = B_0 + \Delta + \frac{2}{3} \eta k_i^2, \quad (5.79)$$

$$\gamma^* = \gamma - \frac{3}{40} \frac{\eta^2}{\lambda}. \quad (5.80)$$

З умови мінімуму $\frac{\partial \varphi_{НС}}{\partial P_{\pm k}} = 0$ можемо знайти вираз для температурної

залежності квадрату амплітуди хвилі поляризації в НС-фазі:

$$P_k P_{-k} = \frac{3B_1^*}{20\gamma^*} \left(\sqrt{1 - \frac{40}{9} A^* t_i} - 1 \right), \quad (5.81)$$

де $A^* \equiv \frac{a\gamma^*}{B_1^*}, t_i \equiv (T - T_i)$.

Енергія НС-фази:

$$F_{HC} = -\frac{27B_1^*}{1200\gamma^{*2}} \cdot \left[\left(1 - \frac{40}{9} A^* t_i \right)^{3/2} + \frac{180}{27} A^* t_i - 1 \right]. \quad (5.82)$$

Температурна поведінка теплоємності в НС-фазі описується співвідношенням:

$$\Delta C_p = \frac{a^2}{3B_1^*} \cdot \frac{T}{\sqrt{1 - \frac{40}{9} A^* t_i}}. \quad (5.83)$$

Постійне електричне поле E індукує поляризацію P_0 , яка додає до виразу (5.70) для НС-фази доданок $P_0 P_k P_{-k}$. Залишивши для простоти тільки члени які є істотними при розгляді діелектричної сприйнятливості, будемо записувати цю частину потенціалу в формі (5.70):

$$\varphi_{HC} = \left[\alpha(k) + 3B_2 P_0^2 \right] P_k P_{-k} + 15\gamma P_0^2 (P_k P_{-k})^2 + \alpha P_0^2 - P_0 E. \quad (5.84)$$

Тут

$$B_2 = B_0 + 2\Delta + \frac{1}{3}\eta k^2. \quad (5.85)$$

З розкладу (5.84) в одногармонічному наближенні знайдемо вираз для оберненого значення діелектричної сприйнятливості

$$\chi_{0h}^{-1} = \alpha + 6B_2 P_k P_{-k} + 30\gamma P_k P_{-k}, \quad (5.86)$$

або, після підстановки виразу для $P_k P_{-k}$ з (5.81), отримаємо:

$$\chi_{0h}^{-1} = \alpha t - \frac{3\gamma B_1^{*2}}{\gamma^{*2}} A^* t_i + \frac{9B_1^*}{10\gamma^*} \left(B_2 - \frac{3\gamma B_1^*}{2\gamma^*} \right) \cdot \left(\sqrt{1 - \frac{40}{9} A^* t_i} - 1 \right). \quad (5.87)$$

5.7.4. Неспівмірна фаза. Врахування вищих гармонік

Спробуємо знайти вираз для діелектричної сприйнятливості, який враховує внесок вищих гармонік модуляції поляризації. Оскільки електричне поле E породжує всі типи гармоніки (мається на увазі парні і непарні), то перші додаткові гармоніки після основної $P_{\pm k}$ будуть другі гармоніки $P_{\pm 2k}$. У цьому випадку наступні члени повинні бути додані до виразу (5.70) або (5.84) (ці доданки мають бути того ж порядку малості, та істотними при розгляді питання про діелектричну сприйнятливість):

$$\Delta\varphi_{HC}(2k) = \left[\alpha(2k) + 6B_2^1 P_k P_{-k} + 30\gamma P_k^2 P_{-k}^2 \right] P_{2k} P_{-2k} + 3B_3 P_0 \left(P_k^2 P_{-2k} + P_{-k}^2 P_{2k} \right) + 20\gamma P_0 P_k P_{-k} \left(P_{-k}^2 P_{2k} + P_k^2 P_{-2k} \right). \quad (5.88)$$

Тут $\alpha(2k)$ відповідає виразу (5.71) в якому k замінено на $2k$:

$$B_2^1 = B_0 + 2\Delta + \frac{5}{3}\eta k^2, \quad (5.89)$$

$$B_3 = B_0 + 3\Delta + \eta k^2. \quad (5.90)$$

В результаті мінімізації потенціалу $\Delta\varphi_{HC}(2k)$ по другій гармоніки $P_{\pm 2k}$ знайдемо додатковий внесок до “одногогармонічної” діелектричної сприйнятливості (5.86, 5.87) [236]:

$$\Delta\chi_{2h}^{-1} = -\frac{2(3B_3 + 20\gamma P_k P_{-k}) P_k^2 P_{-k}^2}{\alpha + 8\alpha_i + 6B_2^1 P_k P_{-k} + 35\gamma P_k^2 P_{-k}^2}. \quad (5.91)$$

Тут необхідно використовувати вираз (5.81) для $(P_k P_{-k})$. Якщо спростити ситуацію і не враховувати нелінійні члени $P_k^3 P_{-k}^3$ в НС-фазі, тобто встановити $\gamma = 0$, то вирази (5.86) і (5.91) для діелектричної сприйнятливості спрощуються, і після підстановки амплітуд

$$P_k P_{-k} = -\frac{\alpha - \alpha_i}{3B_i^*}, \quad (5.92)$$

матиме такий вигляд:

$$\chi_{HC}^{-1} = \chi_{0h}^{-1} + \chi_{2h}^{-1} = \alpha - 2(\alpha - \alpha_i) \frac{B_2}{B_1^*} - \frac{2(\alpha - \alpha_i)^2 \left(\frac{B_2^1}{B_1^*} \right)}{\alpha + 8\alpha_i - 2(\alpha - \alpha_i) \frac{B_2}{B_1^*}}. \quad (5.93)$$

Розглянемо внесок вищих гармонік в теплоємність НС-фази. Для отримання більш яскравого представлення будемо використовувати наближення "слабкої" нелінійності, тобто встановлюємо $\gamma = 0$ і $\eta = 0$ в розкладі (5.56). Крім того, будемо нехтувати пружними ступенями вільності.

При відсутності електричного поля E нелінійний член $\beta \cdot P^3$ генерує непарні гармоніки більш високого порядку, тобто третя гармоніка $P_{\pm 3k}$ стає наступною після основної гармоніки P_k . Тоді розклад термодинамічного потенціалу НС-фази в прийнятому наближенні приймає наступний вигляд:

$$\begin{aligned} \varphi_{HC}^{E=0} = & \alpha(k) P_k P_{-k} + \frac{3}{2} \beta P_k^2 P_{-k}^2 + \alpha(3k) P_{3k} P_{-3k} + \frac{3}{2} \beta P_{3k}^2 P_{-3k}^2 + \\ & + 6\beta P_k P_{-k} P_{3k} P_{-3k} + \beta (P_k^3 P_{-3k} + P_{-k}^3 P_{3k}). \end{aligned} \quad (5.94)$$

З умови мінімуму $\frac{\partial \varphi}{\partial P_{\pm 3k}} = 0$ отримуємо:

$$P_{\pm 3k} = - \frac{\beta P_{\mp k}^3}{\alpha(3k) + 6\beta P_k P_{-k}}, \quad (5.95)$$

де $\alpha(3k)$ аналогічно (26) з заміною $k \rightarrow 3k$. Підстановка (5.95) в (5.94) дає:

$$\varphi_{HC}^{E=0} = (\alpha - \alpha_i) P_k P_{-k} + \frac{3}{2} P_k^2 P_{-k}^2 - \frac{\beta^2}{\alpha + 36\alpha_i} P_k^3 P_{-k}^3. \quad (5.96)$$

Мінімізуючи вираз (5.96), отримаємо температурну залежність амплітуди хвилі поляризації в НС-фазі з урахуванням «вищих» гармонік:

$$P_k P_{-k} = \frac{\alpha + 63\alpha_i}{2\beta} \left[1 - \sqrt{1 - \frac{4}{3} \frac{\alpha - \alpha_i}{\alpha + 63\alpha_i}} \right]. \quad (5.97)$$

Підставляючи (5.97) в (5.96) знаходимо енергію, а потім отримуємо вираз для теплоємності НС-фази з вкладом вищих гармонік:

$$\Delta C_p^{E=0} = \frac{T_i a^2}{3\beta} \left[1 - \frac{2}{3} \cdot \frac{\alpha - \alpha_i}{\alpha + 63\alpha_i} \right]. \quad (5.98)$$

5.7.5. Еволюція неспівмірної фази з наближенням до точки Ліфшиця. Концентраційна залежність фізичних властивостей кристалів $\text{Sn}_2\text{P}_2(\text{Se}_x\text{S}_{1-x})_6$

Заміна атомів Se в $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ атомами S, призводить до утворення безперервного ряду твердих розчинів $\text{Sn}_2\text{P}_2(\text{Se}_x\text{S}_{1-x})_6$. Температура фазового переходу другого роду при T_0 в $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ зменшується із зростанням концентрації селену. Лінія фазового переходу другого роду $T_0(x)$ на діаграмі $T-x$ розщеплюється в точці Ліфшиця (при $x_{LP} \approx 0.28$) на лінію $T_i(x)$ переходів другого роду і $T_c(x)$ першого роду (ці лінії обмежують неспівмірну НС-ІС). У $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ температурний інтервал існування НС-фази становить 28 К (рис. 5.33) [148].

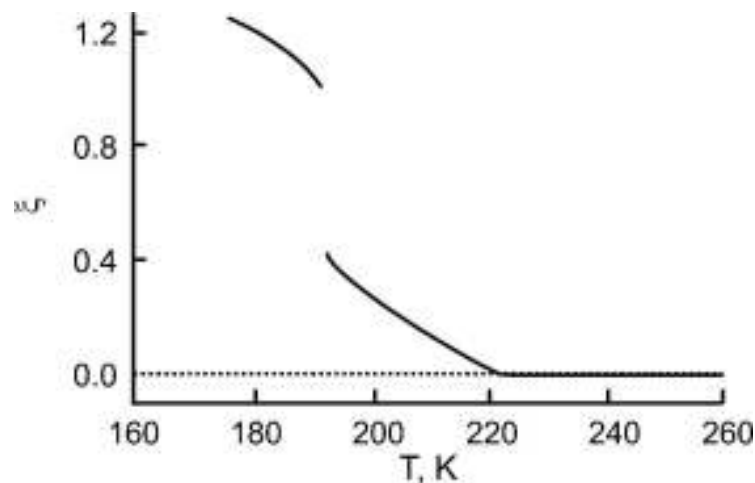


Рис. 5.37. Теплове розширення кристала $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ [246]. ξ - нормований на значення при T_c .

У підрозділах 5.7.1 та 5.7.2 виконано феноменологічний аналіз температурної поведінки основних фізичних параметрів при фазових переходах "параелектрична-сегнетоелектрична фази" і "параелектрична-неспівмірна-сегнетоелектрична фази", які відповідають ситуації в $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ і $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$. При аналізі ситуації в $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ з НС-фазою був застосований

термодинамічний потенціал для $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ з додаванням градієнтних членів. Оскільки фізичні властивості твердих розчинів $\text{Sn}_2\text{P}_2(\text{Se}_x\text{S}_{1-x})_6$ безперервно залежать від концентрації домішок, коефіцієнти термодинамічного потенціалу $\alpha, \beta, \gamma, \delta, \lambda$ і η які однозначно характеризують стан кристала скоріше за все також мають залежати від концентрація домішок. Таким чином, на відміну від чистих кристалів, тверді розчини, крім звичайних параметрів, мають специфічну характеристику - концентрацію компонент домішок, що описує нові додаткові ступені вільності, і відповідно, повинні бути прийняті до уваги при побудові термодинамічного потенціалу.

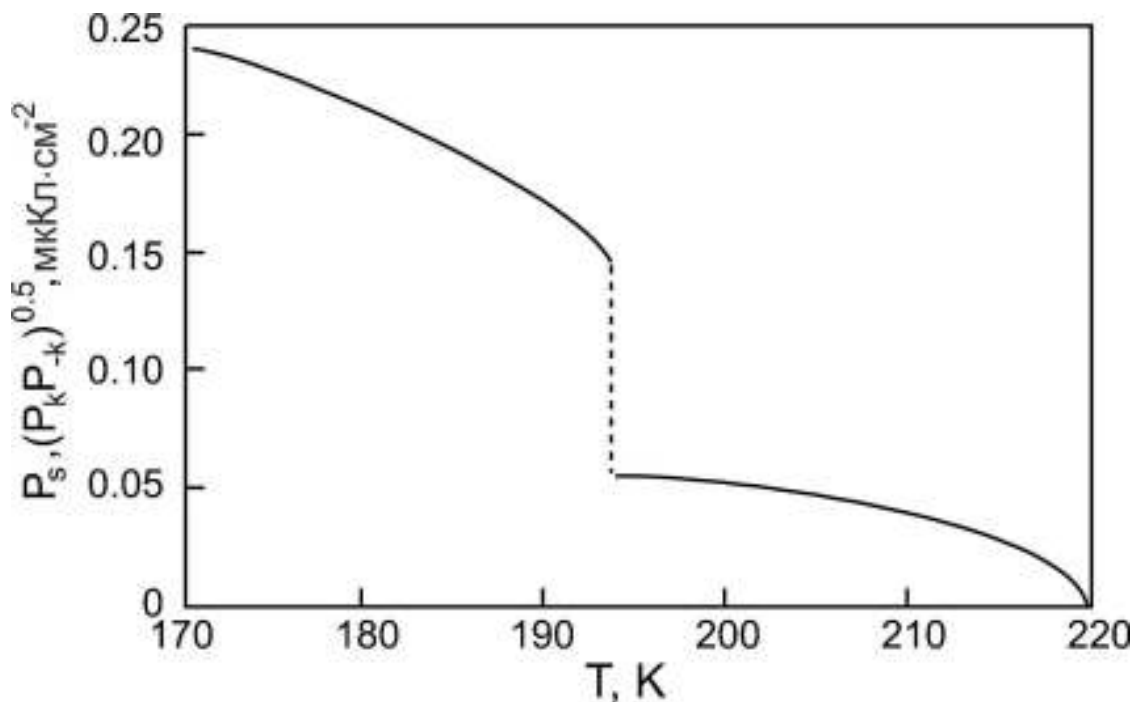


Рис. 5.38. Розрахована за співвідношенням (5.97) температурна залежність спонтанної поляризації P_s в сегнетоелектричній фазі ($T < T_c = 193\text{K}$) і амплітуда модуляції $(P_k P_{-k})^{0.5}$ в неспівмірній фазі ($T_c < T < T_i = 221\text{K}$) для кристал $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$.

Відповідно до висновків теорії Ландау [241], густина термодинамічного потенціалу системи на одну молекулу речовини домішки може бути представлена у вигляді найпростішого бінарного виразу

$$\Phi = \varphi(P, T) + xkT \ln \frac{x}{1} + x\varphi_1(p, T) + x^2\varphi_2(P, T), \quad (5.99)$$

де x визначає концентрацію домішки; перший елемент відповідає за поведінку термодинамічного потенціалу в точці $x=0$ (тобто потенціал основної підсистеми у вигляді розкладу (5.56)), другий елемент визначає внесок концентраційної підсистеми а два останніх характеризують їх взаємодію з φ , φ_1 і φ_2 що є функціями одних і тих же змінних. Термодинамічний потенціал всієї системи в цьому випадку представляється у вигляді суперпозиції трьох складових ($\Phi = \Phi_f + \Phi_x + \Phi_{fx}$), де перший елемент описує сегнетоелектричну підсистему (розклад в статичний ряд по поляризації P і P'), другий визначає концентраційну підсистему (розклад в статичний ряд по концентрації домішок: $x^i, (1-x^i), x^j(1-x^i)$, де $i, j=1,2$), а третій елемент регулює взаємодію між підсистемами (з точки зору розкладу типу $x^i P^{2j}$, де $i, j=1,2,\dots$). Після групування членів з тієї ж поляризацією і виконання елементарних перетворень можна записати термодинамічний потенціал системи в звичайному вигляді, в якому коефіцієнти розкладу будуть залежати від концентрації:

$$\begin{aligned} \Phi = \Phi_0 + \frac{1}{2}\alpha(T,x)P^2 + \frac{1}{4}\beta(T,x)P^4 + \frac{1}{6}\gamma(T,x)P^6 + \frac{1}{2}\delta(T,x)\left(\frac{\partial P}{\partial z}\right)^2 + \\ + \frac{1}{2}\lambda(T,x)\left(\frac{\partial^2 P}{\partial z^2}\right) + \frac{1}{2}\eta(T,x)P^2\left(\frac{\partial P}{\partial z}\right)^2, \end{aligned} \quad (5.100)$$

де $\alpha(T,x) = a(x)[T - T_0(x)]$. Якщо ввести позначки для крайніх сполук $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ і $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ $a(x=0) \equiv a_1$, $a(x=1) \equiv a_2$ і, аналогічно $T_0(x=0) \equiv T_{01}$, $T_0(x=1) \equiv T_{02}$ то в лінійному наближенні по концентрації можемо написати:

$$\begin{aligned} \alpha'_T(x) &= (1-x) \cdot a_1 + x a_2, \\ T_0(x) &= (1-x) \cdot T_{01} + x T_{02}. \end{aligned} \quad (5.101)$$

Аналогічно для коефіцієнтів β і γ отримуємо:

$$\begin{aligned} \beta(x) &= (1-x)\beta_{01} + x\beta_{02}, \\ \gamma(x) &= (1-x)\gamma_{01} + x\gamma_{02}. \end{aligned} \quad (5.102)$$

У точці Ліфшиця $\delta(T_{LP}, x_{LP}) = 0$ і в його околі цей коефіцієнт може бути розкладений в ряд за ступенями $(x - x_{LP})$ і $(T - T_{LP})$. Залишивши члени першого порядку, отримуємо [244, 245]:

$$\delta(T, x) = \left(\frac{\partial \delta}{\partial x} \right)_T (x - x_{LP}) + \left(\frac{\partial \delta}{\partial T} \right)_x (T - T_{LP}), \quad (5.103)$$

або $\delta(T, x) = \delta_x (x - x_{LP})$, де

$$\delta_x \equiv \left\{ \left(\frac{\partial \delta}{\partial x} \right) + \left(\frac{\partial \delta}{\partial T} \right) \left(\frac{\partial T_0}{\partial x} \right)_{LP} \right\}. \quad (5.104)$$

Інші коефіцієнти розкладу (λ, η) слід вважати постійними. Тоді вектор хвилі модуляції k_i на лінії $T_i(x)$ в околі точки Ліфшиця має наступну концентраційну залежність:

$$k_i^2(x) = -\frac{\delta(x)}{2\lambda} = \frac{\delta_x}{2\lambda} (x_{LP} - x). \quad (5.105)$$

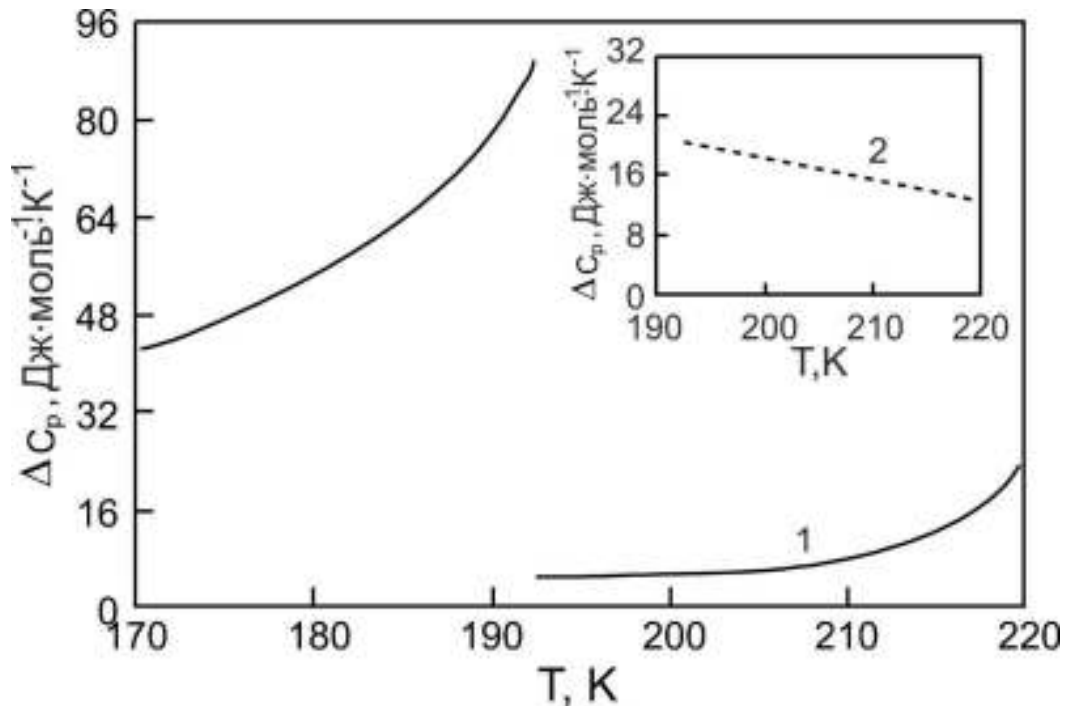


Рис. 5.39. Розрахована за співвідношеннями (5.64) та (5.98) температурна залежність теплоємності кристала $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$. 1 – із врахуванням нелінійності $(\gamma \neq 0)$, але з нехтуванням вищих гармонік модуляції $(P_{3k}P_{-3k} = 0)$; 2 - $P_{3k}P_{-3k} \neq 0$, $\gamma = 0$.

Використовуючи аналітичні вирази для фізичних характеристик крайніх сполук $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ і $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$, отримані в пунктах 5.7.1 і 5.7.2, а також використовуючи умови (5.101-5.104) для концентраційної залежності коефіцієнтів термодинамічного потенціалу, отримуємо перетворення температурних аномалій термодинамічних функцій при наближенні до точки Ліфшиця.

Порівняємо результати феноменологічного аналізу з наявними експериментальними даними. Для цього розрахуємо коефіцієнти термодинамічного потенціалу α_T , B_0 , γ для кристала $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$. За допомогою температурної залежності діелектричної проникності в параелектричній фазі знаходимо значення Кюрі-Вейса $C = 0.7 \cdot 10^5 \text{ K}^{-1}$ [160]. Коефіцієнт $a = (C\varepsilon_0)^{-1}$. В результаті одержуємо $a \approx 1.6 \cdot 10^6 \text{ Дж} \cdot \text{м} \cdot \text{К}^{-1} \cdot \text{Кл}^{-2}$. Коефіцієнт $B_0 = \beta - K$ визначається зі стрибка теплоємності в $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ при T_0 використовуючи співвідношення $\Delta C_p = \frac{T_0 a^2}{2B_0}$. Беручи значення стрибка теплоємності $\Delta C_p = 170$

$\text{Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$ (Рис. 5.35) і використовуючи наведені вище значення для α_T для B_0 одержуємо значення $B_0 = 7.4 \cdot 10^8 \cdot \text{Дж} \cdot \text{м}^5 \cdot \text{Кл}^{-4}$. Атомарне значення β_{at} далеко від точки фазового переходу знаходиться з умови $aT_0 \sim \beta_{at} P_{sat}$ де $P_{sat} = 0.15 \text{ Кл} \cdot \text{м}^{-2}$. Таким чином, було отримано досить мале значення B_0 , що вказує на те, що ФП другого роду в кристалі $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ знаходиться близько до трикритичної точки, в якій $B_0 \rightarrow 0$. Мале значення коефіцієнта B_0 обґрунтовує включення наступного інваріантного члена P^6 у вираз для розкладу термодинамічного потенціалу. Коефіцієнт γ обчислюється з температурної залежності теплоємності в сегнетоелектричній фазі: $\gamma = 3.5 \cdot 10^{10} \text{ Дж} \cdot \text{м}^9 \cdot \text{Кл}^{-6}$ [160]. Співвідношення для температурної залежності поляризації (5.48), теплоємності (5.50) і діелектричної проникності (5.52) дозволяють розрахувати їх аномалії при ФП. При цьому одержується задовільне співпадіння з експериментальними даними, за винятком невеликої ділянки

температур в параелектричній фазі ($T_0, T_0 + 5K$), де мають місце "хвости" залежності $C_p(T)$ і $P_s(T)$ [240] і спостерігається відхилення від закону Кюрі-Вейса для $\varepsilon(T)$ [239].

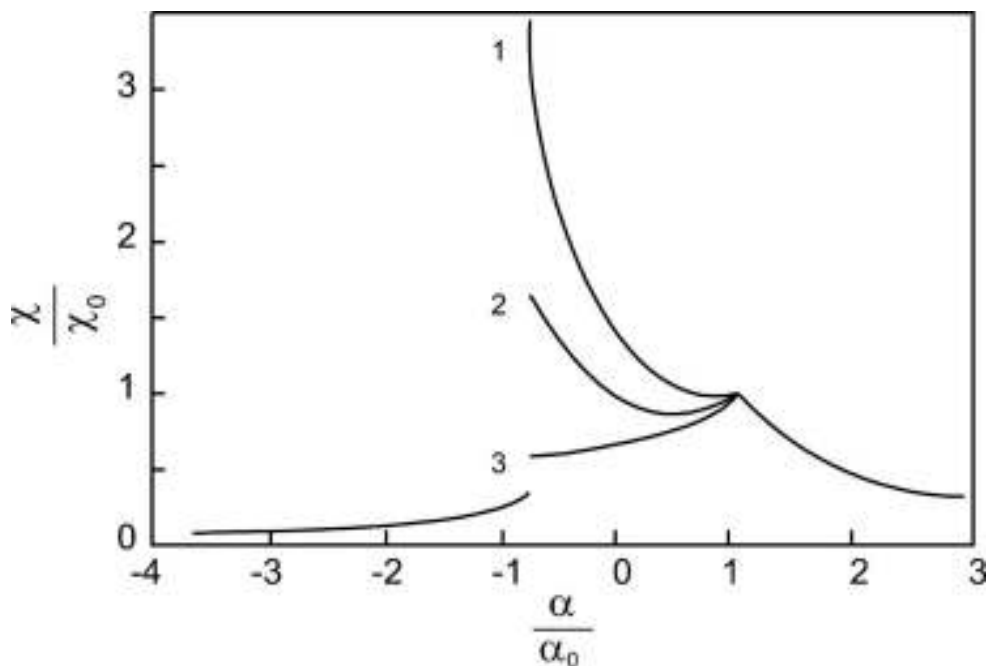


Рис. 5.40. Розрахована за формулами (5.87), (5.91), (5.93) температурна залежність діелектричної сприйнятливості (відносні одиниці) для кристала $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ при різних умовах: 1 - з врахуванням вищих гармонік, але $\Delta = 0$; 2 - $P_{2k}P_{-2k} \neq 0$, $\Delta \neq 0$; 3 - $P_{2k}P_{-2k} = 0$, $\Delta = 0$. Для всіх випадків $\gamma = 0$.

Для кристала $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$, коефіцієнти a, β_0 і γ знаходяться аналогічно до $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$. Тут $a = 1.6 \cdot 10^6$ Дж·м·Кл⁻²·К⁻¹, так як константа Кюрі-Вейса близька до сталого значення [160], $B_1 = 1.2 \cdot 10^9$ Дж·м⁵·Кл⁻⁴. Можна зробити висновок, що з точки зору лінійного наближення концентраційної залежності коефіцієнта B_0 , при заміні S→Se, B_0 змінює знак при $x = 0.6$ і для $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ дорівнює $B_0 = -4.8 \cdot 10^8$ Дж·м⁵·Кл⁻⁴. Отже, у відсутності НС-фази в $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ мав би спостерігатись фазовий перехід першого роду. Однак, оскільки в цьому

кристалі відбувається ФП другого роду до НС-фази при T_i , має виконуватись

$$\text{умова: } \frac{\delta^2}{4\lambda} > \frac{3B_0^2}{16\gamma}.$$

З виразів (5.74) і (5.75) для ширини НС-фази і значення хвильового вектора \vec{k}_l , знаходимо коефіцієнти δ і λ : $\delta \approx -4 \cdot 10^{-10}$ Дж·м³·Кл⁻², $\lambda \approx 2.2 \cdot 10^{-27}$ Дж·м⁵·Кл⁻². Величина η визначається з температурної залежності хвильового вектора k в НС-фазі: $\eta \approx 1.2 \cdot 10^{-8}$ Дж·м⁷·Кл⁻⁴. Коефіцієнти електрострикції r_{ijkl} можна оцінити по-різному: використовуючи дані лінійного теплового розширення, або за стрибком поздовжньої швидкості ультразвуку в точці ФП. Отримані оцінки K і \tilde{K} дають значення енергії "щілини": $\Delta = 1.7 \cdot 10^8$ Н·м⁻² [160].

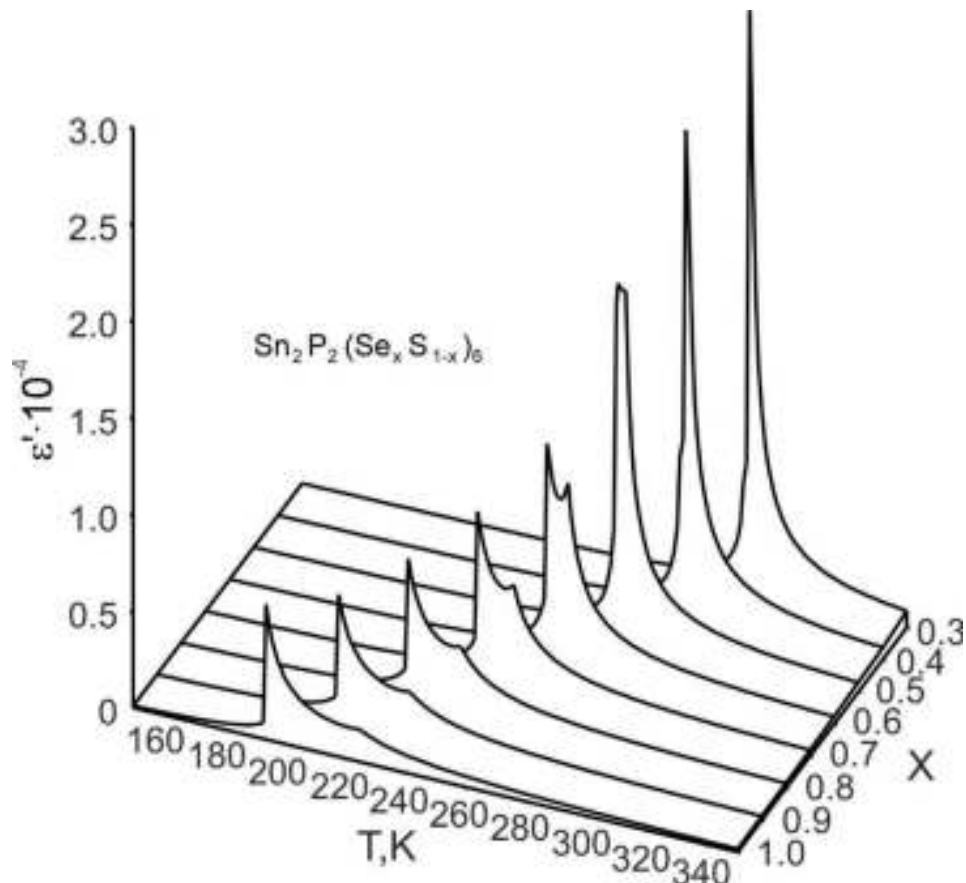


Рис. 5.41. Розрахована за співвідношенням (5.93) концентраційна еволюція температурної залежності діелектричної проникності кристалів $\text{Sn}_2\text{P}_2(\text{Se}_x\text{S}_{1-x})_6$

$$P_{2k}P_{-2k} \neq 0; \Delta \neq 0.$$

На рисунку 5.38. показана температурна залежність параметра порядку, обчислена для $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$. Формула (5.97) добре описує експериментальні дані [246], однак, в НС-фазі в околі T_c параметр порядку має дещо інші експериментальні температурні залежності. Ізобарна теплоємність розрахована за формулою (53) для $\gamma \neq 0$ зображена на рис. 5.39. На цьому ж рисунку представлена температурна залежність теплоємності при $\gamma = 0$ з врахуванням наступної (третьої) гармоніки. Явне зростання C_p добре видно на фоні "плато", яке типове для синусоїдального наближення при охолодженні до T_c . Цей стрибок ілюструє «внесок» вищих гармонік.

Результати температурної залежності діелектричної проникності розраховані за співвідношеннями (5.87), (5.91) і (5.93) зображені на рис. 5.40. При цьому вказано внесок "першої" і "другої" гармонік. Видно, що "друга" гармоніка грає істотну роль в поведінці ε' в НС-фазі в околі T_c . Вплив пружних сил дальнього радіусу дії також видно на рисунку 5.40., де діелектрична проникність, розраховується з врахуванням «розриву» Δ та його відсутності. Можемо побачити, що присутність Δ в виразі для ε' підсилює ознаки "lock-in" переходу першого роду.

Порівняємо розраховані дані з експериментальними результатами. Загалом, якщо взяти до уваги вищі гармоніки просторових модуляцій параметра порядку, залежність параметра порядку від пружних деформацій і нелінійності $(\frac{\gamma}{6}P^6, \frac{\eta}{2}P^2(P')^2)$ інваріантів), температурна залежність дійсної частини діелектричної сприйнятливості протягом майже всієї температурної області існування НС-фази описується задовільно (див рис. 5.36, 5.41). Основні особливості концентраційної зміни аномалій $\varepsilon(T)$ в твердих розчинах $\text{Sn}_2\text{P}_2(\text{Se}_x\text{S}_{1-x})_6$ при зміні складу та при наближенні до точки Ліфшиця (рис. 5.41) також пояснюються досить не погано. Проте, для складу в безпосередній близькості до ТЛ обчислена залежність $\varepsilon'(T)$ має мінімум. Відсутність цього мінімуму на експериментальній залежності (рис. 5.36) може бути наслідком

слабкої нелінійності концентраційної залежності коефіцієнтів термодинамічного потенціалу. Цю невідповідність також можемо віднести до дефектності кристалів змішаної структури.

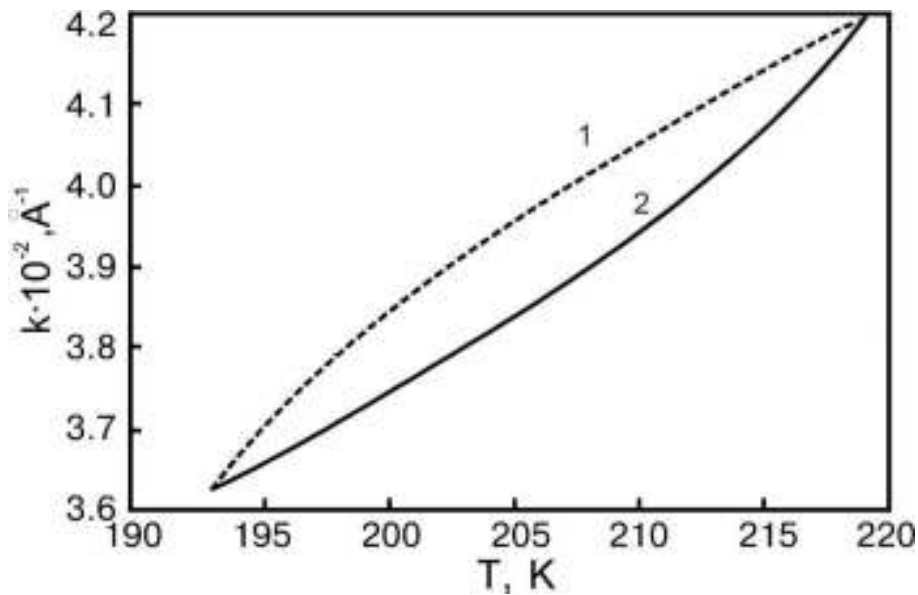


Рис. 5.42. Температурна залежність величини хвильового вектору модуляції в неспівмірній фазі кристала $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$, розраховане за співвідношенням (5.76). Враховані вищі гармоніки модуляції ($P_{2k}P_{-2k} \neq 0$). 1- $\gamma = 0$; 2- $\gamma \neq 0$.

Для кристала $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ використання коефіцієнтів термодинамічного потенціалу, які дозволяють добре описати залежність $\varepsilon'(T)$, дає розбіжність між експериментальними даними та розрахунками для температурної залежності теплоємності (рис. 5.35, 5.39) і квадрату параметру порядку (рис. 5.37, 5.38) на низькотемпературній ділянці НС-фази. Очевидно, що кількість вищих гармонік хвилі модуляції параметра порядку, які прийняті до уваги, недостатні для опису зростання C_p і P^2 , який спостерігається в НС-фазі при охолодженні до T_c .

Найвиразніша розбіжність між розрахованими і експериментальними даними виявляються при аналізі температурної залежності модуляції хвильового вектору $k(T)$ в НС-фазі (рис. 5.34, 5.42). Таким чином, для $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ спостерігається підвищення швидкості зміни k при охолодженні до T_c .

Включення вищих гармонік модуляції, дійсно, дозволяє описати цю тенденцію. Разом з тим, врахування нелінійності ($\frac{\gamma}{6}P^6$ інваріант) призводить до появи чіткого відхилення розрахованої залежності $k(T)$ від експериментальної: розрахунки в цьому випадку дають залежність $k(T)$ з протилежним знаком кривизни. Слід зазначити, що лише $\gamma \neq 0$ дозволяє значно збільшити теплоємність в НС-фазі при нагріванні кристалу до T_i (рис. 5.39).

Можемо підсумувати, що в наближенні середнього поля, припускаючи лінійну концентраційну залежність коефіцієнтів термодинамічного потенціалу з врахуванням вищих гармонік модуляції просторового параметра порядку в НС-фазі, а також беручи до уваги взаємозв'язок між параметром порядку і пружними деформаціями в власних одновісних сегнетоелектриках типу $\text{Sn}_2\text{P}_2(\text{Se}_x\text{S}_{1-x})_6$, можуть бути задовільно описані наступні параметри: I) форма температурно- композиційної діаграми з точкою Ліфшиця при $x_{TL} \approx 0.28$ і "віртуальною" трикритичною точкою поблизу $x=0.6$; II) аномалії температурних залежностей основних термодинамічних характеристик (тобто параметра порядку, діелектричної сприйнятливості, теплоємності) на межі стійкості параелектричної фази ($T_0(x)$ при $x < x_{TL}$, $T_i(x)$ при $x > x_{TL}$) і в НС-фазі в околі "lock-in" переходу (лінії $T_c(x)$ при $x > x_{TL}$). Проте, виникають певні труднощі, при порівнянні даних, отриманих з кількісних розрахунків аномалій різних властивостей з експериментальними даними, в основному, для температурної ділянки навколо "lock-in" фазового переходу (T_c). Ця невідповідність найвиразніше проявляється при аналізі температурної залежності модуляції хвильового вектору в НС-фазі. До речі, до теперішнього часу немає ніяких вказівок про вклад вищих гармонік модуляції в НС-фазі кристалів $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ [197], що ускладнює їх адекватне включення при аналізі термодинамічних властивостей.

Для досягнення найкращого розуміння походження “lock-in” переходу в власних сегнетоелектриках з НС-фазою, необхідно враховувати енергію взаємодії доменних стінок, які виникають внаслідок їх теплової флуктуації. Така взаємодія поблизу T_c має важливе значення [237]. Можливість співіснування солітонних і синусоїдальних структурних модуляцій [247, 248] також повинно бути враховано для неспівмірної фази кристалів $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$.

Амплітуди флуктуаційних ефектів в сегнетоелектриках $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ і $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ не дуже великі поблизу $T_0(T_i)$ [239], [240]. Але, як впливає з теоретичного аналізу [249], для твердих тіл, коливання в будь-якому випадку можуть змістити координати трикритичної точки. Таким чином, форма фазової діаграми сегнетоелектриків $\text{Sn}_2\text{P}_2(\text{Se}_x\text{S}_{1-x})_6$, яка була визначена в наближенні середнього поля, скоріше за все, повинна бути переосмислені з врахуванням впливу флуктуацій. Природно вважати, що дефекти можуть також мати сильний вплив на властивості НС-фази [250].

ВИСНОВКИ до розділу 5

1. Прояв ефекту теплової пам'яті в низькочастотних діелектричних властивостях та оптичному двопроменезаломленні є подібним. Стан електронної підсистеми кристалів $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ визначає умови для запису ефекту пам'яті: ефект спостерігався у низькоомних зразках і не був помічений в високоомних, а ефективність запису залежить від довжини хвилі освітлення.
2. Термічна пам'ять в 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 кристала.
3. 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.
4. Ефект теплової пам'яті в НС-фазі для $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ та релаксаційний вигляд проміжного стану в $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ добре описуються з урахуванням раніше визначених значень констант термодинамічного потенціалу для цих кристалів, та адекватних значень напівпровідникових параметрів.
 5. Перенормування просторової дисперсії коефіцієнта жорсткості для коливань параметра порядку, яка обумовлена зміною концентрації носіїв заряду на домішкових енергетичних рівнях, зміщує положення точки Ліфшица на діаграмі стану і призводить до появи НС-фази в кристалах $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$. Одночасно модуляції енергії локальних центрів в забороненій зоні напівпровідника $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$, викликані неоднорідним статичним полем параметра порядку в НС-фазі, призводять до появи хвилі концентрації носіїв заряду, яка відображається через ефект теплової пам'яті.
 6. Для твердих розчинів $\text{Sn}_2\text{P}_2(\text{Se}_x\text{S}_{1-x})_6$ з концентрацією селену поблизу точки Ліфшица $x_{\text{ТЛ}} \sim 0.28$, аномалії діелектричної проникності чітко виявили існування неспівмірної фази з температурним інтервалом, що залежить від швидкості охолодження.
 7. В наближенні середнього поля, припускаючи лінійну концентраційну залежність коефіцієнтів термодинамічного потенціалу з врахуванням вищих гармонік модуляції просторового параметра порядку в НС-фазі, а також беручи до уваги взаємозв'язок між параметром порядку і пружними деформаціями у власних одновісних сегнетоелектриках типу $\text{Sn}_2\text{P}_2(\text{Se}_x\text{S}_{1-x})_6$, можуть бути задовільно описані температурно-концентраційні залежності фізичних параметрів системи.
 8. Для досягнення найкращого розуміння походження “lock-in” переходу в власних сегнетоелектриках з НС-фазою, необхідно враховувати енергію взаємодії доменних стінок, які виникають в наслідок їх теплової флуктуації. Така взаємодія поблизу T_c має важливе значення. Можливість співіснування солітонних і синусоїдальних структурних модуляцій також повинно бути враховано для неспівмірної фази кристалів $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$.

РОЗДІЛ 6. ФАЗОВІ ПЕРЕХОДИ В КРИСТАЛАХ ТИПУ $(\text{Pb}_y\text{Sn}_{1-y})_2\text{P}_2\text{S}_6$

6.1. Сегнетоелектричні властивості твердих розчинів $(\text{Pb}_y\text{Sn}_{1-y})_2\text{P}_2\text{S}_6$ у моделі випадкового поля Блюме-Емері-Гріффітса

Кристал $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ - одновісний сегнетоелектрик з трьохямним локальним потенціалом для флуктуацій параметра порядку [251]. Цей потенціал може бути описаний за допомогою моделі Блюме-Емері-Гріффітса (BEG) для аналізу систем зі псевдоспіном 0 та ± 1 [252, 253, 254]. Така модель передбачає можливість трикритичної точки (ТКТ) на діаграмах стану, де лінія фазових переходів другого роду (ФП) перетворюється в лінію ФП першого роду. Цю точку можна спостерігати реально, оскільки температура переходу зменшується внаслідок зростання гідростатичного тиску або зміни хімічного складу. Окрім лінії переходу першого роду, також передбачаються принаймні метастабільні параелектричні та сегнетоелектричні стани [253]. Крім того, фазова діаграма також може бути ускладнена, наприклад, за рахунок квадрупольних станів [254].

У змішаних кристалах дефекти типу випадковий зв'язок та випадкове поле можуть сильно вплинути на фазову діаграму, яка передбачена BEG моделлю. Координати ТКТ можуть зміщуватись, і сегмент раніше відомої лінії ФП першого роду можна спостерігати як неперервні переходи 2 роду [255]. В околі ТКТ анізотропія зменшується через сплюснення поверхні вільної енергії [256], що підтверджує вплив розупорядкування в змішаних кристалах. Крім того, на фазовій діаграмі можуть з'явитись ділянки дипольного скла або феро-скла [257].

Як впливає з аналізу температурної поведінки швидкості ультразвуку, при усесторонньому стисненні сегнетоелектричний перехід другого роду в $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$, очевидно, змінює свій характер на ФП першого роду при $p \approx 0.4$ ГПа і $T \approx 250$ К [258]. Експериментальні дані по дифракції нейтронів показують [259], що трикритична точка досягається на фазовій діаграмі температура-тиск при 0.6 ГПа. Високоточні дослідження температурної залежності

рентгенівської дифракції при різних тисках також чітко демонструють характер сегнетоелектричного ФП першого роду в кристалах $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ при тиску 1.2 ГПа, при цьому температура переходу зменшується до 110 К [260].

При заміні $\text{S} \rightarrow \text{Se}$ в твердих розчинах $\text{Sn}_2\text{P}_2(\text{Se}_x\text{S}_{1-x})_6$ ТКТ на фазовій діаграмі знаходиться при $x \approx 0.6$ та $T \approx 240$ К [181]. В цьому випадку ТКТ є віртуальною, тому що неспівмірна фаза з'являється при $x \geq x_{\text{LP}} \approx 0.28$ (x_{LP} - координата точки Ліфшиця) [148].

Трьохямний потенціал в кристалах $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ пов'язаний зі стереоактивністю відокремлених пар $5s^2$ електронів катіонів Sn^{2+} [251]. При заміщенні селену сіркою, ковалентність хімічних зв'язків збільшується, в результаті чого зменшується міжкоміркова взаємодія при аналогічній формі локального трьохямого потенціалу, при цьому температура сегнетоелектричного фазового переходу зменшується. При стисненні іонність хімічних зв'язків збільшується, а стереоактивність катіонів Sn^{2+} слабшає. Цей факт приводить до сильної деформації трьохямого локального потенціалу, бокові стінки якого стають більш пологими, що понижує температуру сегнетоелектричного фазового переходу і приводить до зменшення ТКТ до 250 К.

Цікаво з'ясувати еволюцію сегнетоелектричного переходу із заміщенням олова на свинець в змішаних кристалах $(\text{Pb}_y\text{Sn}_{1-y})_2\text{P}_2\text{S}_6$. У випадку кристалів PbTiO_3 , стереоактивність неподіленої пари $6s^2$ електронів разом з ковалентністю зв'язків $\text{Ti}-\text{O}$ визначає найсильніші сегнетоелектричні властивості в сім'ї оксидних перовскітів. Проте, енергетична відстань між $6s$ орбіталями Pb та $3p$ орбіталями S в халькогенідних матеріалах більша за відстань між енергетичними рівнями $2p$ орбіталей O у PbTiO_3 . Звідси, природно, стереоактивність двічі заряджених катіонів свинцю в халькогеніді, як очікується, буде слабшою, ніж у випадку окислу, і вона також може бути меншою порівняно зі стереоактивністю катіону олова. Для $\text{Pb}_2\text{P}_2\text{S}_6$ параелектричний стан може бути стійким навіть до найнижчих температур. У перших структурних дослідженнях кристалів $\text{Pb}_2\text{P}_2\text{S}_6$ [48] повідомлялось про

приналежність до просторової групи $P2_1/c$, але згодом при кімнатній температурі була запропонована ацентрична структура Pn [261]. Експериментальні дослідження піроелектричних та п'єзоелектричних властивостей підтверджують висновок, зроблений раніше, про центросиметричну структуру кристала $Pb_2P_2S_6$ при кімнатній температурі [3]. Крім того, спектроскопія комбінаційного розсіювання показує збільшення ангармонічності $Pb_2P_2S_6$ з охолодженням: частота оптичного фонона трохи зменшується при зниженні температури [3]. Цей висновок можна інтерпретувати як можливість віртуального або дуже низькотемпературного сегнетоелектричного фазового переходу в кристалі $Pb_2P_2S_6$. Отже, катіони Pb^{2+} , мабуть, мають деяку "залишкову" стереореактивність у решітці $Pb_2P_2S_6$.

У змішаних кристалах $(Pb_ySn_{1-y})_2P_2S_6$ із збільшенням концентрації свинцю температура сегнетоелектричного переходу знижується до 4.2 К при $y=0.61$ [3]. Крім того, низькотемпературне сегнетоелектричне упорядкування або, можливо, стан дипольного скла було продемонстровано при $y > 0.61$ за допомогою діелектричних досліджень [262]. В цілому змішані кристали $(Pb_ySn_{1-y})_2P_2S_6$ представляють собою гарну можливість для дослідження дипольного упорядкування в системі, яка може бути описана в моделі BEG з дефектами типу випадкове поле. У кристалах сімейства $Sn_2P_2S_6$ катіони металів розташовані в загальних положеннях [211], заміщення олова свинцем порушує інверсну симетрію елементарної комірки та індукує випадково розподілені заряджені диполі.

Нами отримані та представлені низькочастотні діелектричні, ультразвукові та гіперзвукові дослідження бріллюенівського розсіювання змішаних кристалів $(Pb_ySn_{1-y})_2P_2S_6$, які свідчать про те, що ТКТ досягається при $y > 0.2$ та існує співіснування фаз на фазовій діаграмі температура-склад ($T-y$). Отримані експериментальні дані порівнюються з моделлю BEG, яка передбачає обов'язкове перетворення фазового переходу другого в перший рід, зниження температури переходу та розмивання деякого сегмента лінії переходу роду під впливом випадкового поля [255].

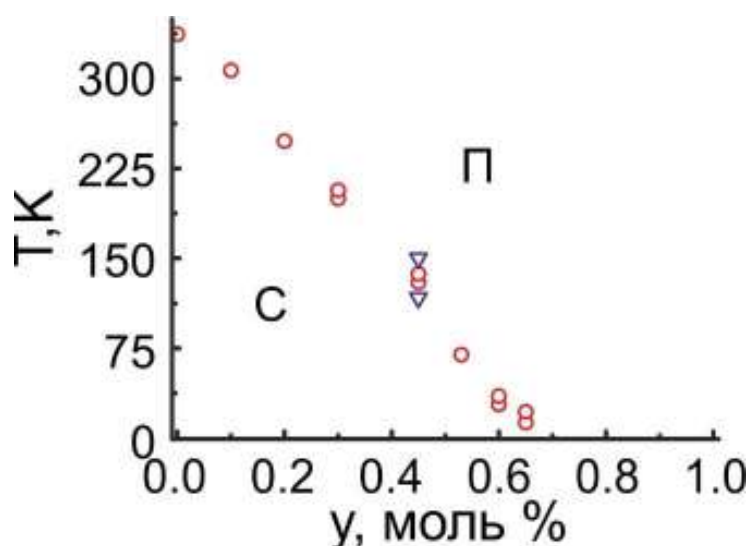


Рис. 6.1. Залежність температури фазового переходу від об'ємної частки атомів свинцю y змішаному кристалі $(\text{Pb}_y\text{Sn}_{1-y})_2\text{P}_2\text{S}_6$ (П: параелектрична фаза, С: сегнетоелектрична фаза). Температурне положення двох аномалій (діелектричні та ультразвукові дані) показані для складів $y = 0.3$ і $y = 0.45$. Для складу $y = 0.45$ температурний інтервал гістерезису і можливо співіснування фаз представлений трикутниками. Для складу $y = 0.53, 0.61$ та 0.66 позиції діелектричних аномалій показані відповідно до даних роботи [262].

Швидкість зміни температури складала $0.1 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$. Досліджені зразки були підготовлені в вигляді пластин розмірами $5 \times 5 \times 3 \text{ мм}^3$ з електродами зі срібної пасти нанесеними на найбільші грані (001), які майже нормальні до напрямку спонтанної поляризації.

Спектри Бріллюєнівського розсіювання були вивчені з використанням He-Ne-лазера та трьохпрохідного інтерферометра Фабрі-Перо контрольованого тиском з різкістю 35 і роздільною здатністю 2.51 см^{-1} . Розсіяне світло в геометрії $Y(XX)\bar{Y}$ було зібрано з основної частини досліджених зразків. Кристали поміщались в кріостат типу UTREX, в якому температура стабілізувалася з точністю близько 0.3 K [133].

Вимірювання повздожньої швидкості ультразвуку та коефіцієнта його затухання проводилось за допомогою відлуння-імпульсного обладнання керованого комп'ютером [210]. Точність вимірювання відносної швидкості була кращою, ніж 10^{-4} . Температура стабілізувалась з точністю 0.02 К. Зразок ретельно відшліфовувався для отримання точно паралельних граней, нормальних до осі Y. Для реалізації акустичного зв'язку використовувалася силіконова олія. Вимірювання проводились на частоті 10 МГц за допомогою п'єзоелектричних перетворювачів з LiNbO_3 . Для досліджень застосовувались зразки $(\text{Pb}_y\text{Sn}_{1-y})_2\text{P}_2\text{S}_6$ отримані методом хімічних транспортних реакцій з парової фази. Декартові осі X і Y зразків співпадали з кристалографічними напрямками $[100]$ і $[010]$.

Для змішаних кристалів $(\text{Pb}_y\text{Sn}_{1-y})_2\text{P}_2\text{S}_6$ з експериментальних даних температурної залежності діелектричної проникливості, швидкості ультразвуку та температурній аномалії швидкості гіперзвуку була визначена залежність положення сегнетоелектричного фазового переходу як функція хімічного складу y . Ці дані разом з результатами, отриманими раніше, показані на рис. 6.1. Зі збільшенням концентрації свинцю до $y = 0.2$ температура фазового переходу другого роду T_0 зменшується до приблизно 248 К (рис. 6.2 і 6.3). При $y \gtrsim 2$, сегнетоелектричний перехід явно змінює свій характер на перший рід, що видно з перетворення форми аномалії температурної залежності низькочастотної діелектричної проникності (рис. 6.2). Для зразка з $y = 0.3$ аномалії реальної та уявної частин діелектричної проникності стають ширшими і мають чіткий температурний гістерезис. Для цих композицій температурна залежність діелектричних втрат розмивається в сторону сегнетоелектричної фази. Для $y = 0.45$ діелектричні втрати мають найбільше значення поблизу фазового переходу першого роду, а температурна залежність має максимум майже симетричної форми (рис. 6.3) [263].

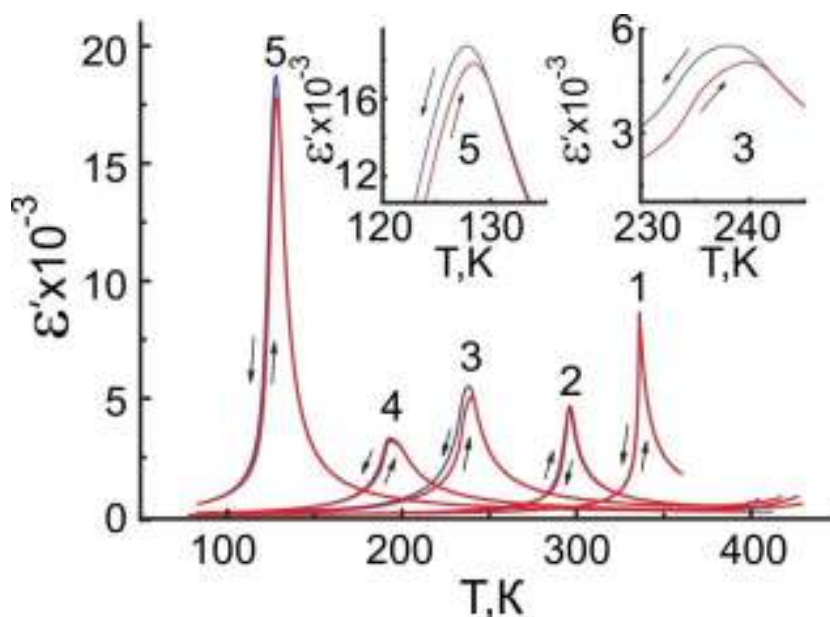


Рис. 6.2. Температурні залежності реальної частини діелектричної проникності на частоті 10^4 Гц, отримані при охолодженні (сині лінії) та нагріванні (червоні лінії) для змішаних кристалів $(\text{Pb}_y\text{Sn}_{1-y})_2\text{P}_2\text{S}_6$ з $y = 0 - 1$; 0.1 - 2; 0.2-3; 0.3 - 4; 0.45 - 5. Температурний гістерезис для різних y показаний на вставках.

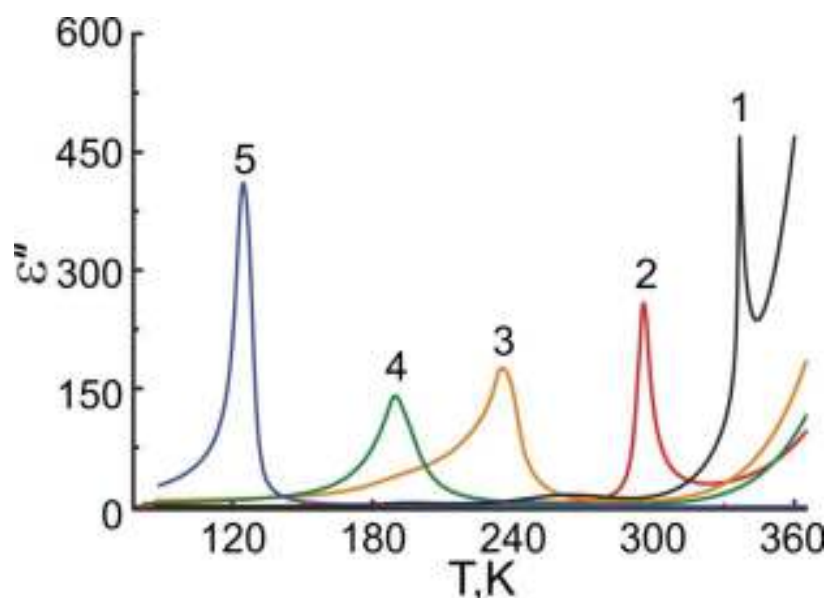


Рис. 6.3. Температурні залежності уявної частини діелектричної проникності на частоті 10^4 Гц отримані в режимі охолодження для змішаних кристалів $(\text{Pb}_y\text{Sn}_{1-y})_2\text{P}_2\text{S}_6$ з $y = 0 - 1$; 0.1 - 2; 0.2-3; 0.3 - 4; 0.45 - 5.

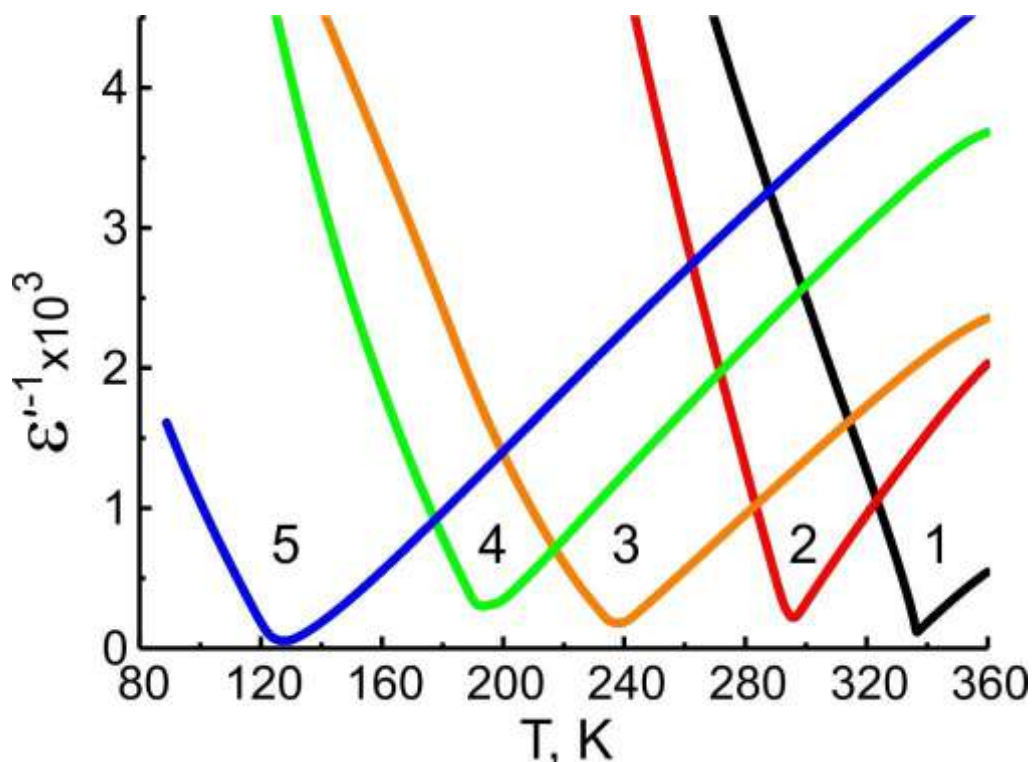


Рисунок 6.4. Температурні залежності оберненого значення реальної частини діелектричної проникності отримана в режимі охолодження на частоті 10^4 Гц для змішаних кристалів $(\text{Pb}_y\text{Sn}_{1-y})_2\text{P}_2\text{S}_6$ з $y = 0 - 1$; 0.1 - 2; 0.2-3; 0.3 - 4; 0.45 - 5.

Температурна залежність оберненого значення діелектричної проникності (рис. 6.4) для чистої сполуки $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ демонструє співвідношення кута нахилу в сегнетоелектричній та параелектричній фазах близько 4, що свідчить про близькість до трикритичної точки. Для змішаних кристалів кути нахилу майже рівні і не можуть бути описані в межах простої моделі безперервного фазового переходу 2-го роду.

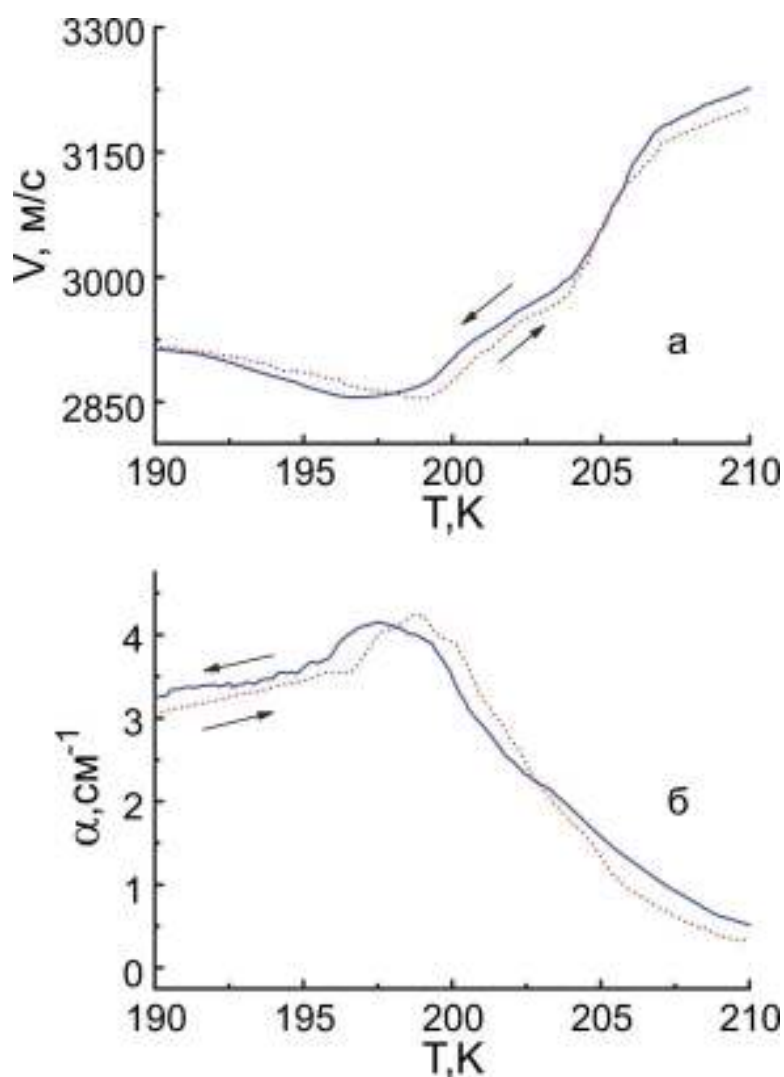


Рис. 6.5. Температурні залежності швидкості ультразвуку (а) та затухання (б) при охолодженні (сині суцільні лінії) та нагріванні (червоні пунктирні лінії) в області фазового переходу для кристала $(\text{Pb}_{0.3}\text{Sn}_{0.7})_2\text{P}_2\text{S}_6$ [275].

Для зразків з $y = 0.1$ та 0.2 температурна залежність затухання ультразвуку аналогічна очікуваній в моделі Ландау-Халатнікова для фазових переходів другого роду, вона має асиметричний пік з максимальними значеннями близько 6 cm^{-1} та температурним інтервалом 2 і 4 K на рівні півширини (на рівні 3 cm^{-1}) відповідно (рис. 6.6). Для більшого вмісту свинцю у змішаному кристалі з $y = 0.3$ аномалії швидкості ультразвуку якісно змінюються - з'являється додатковий підйом на температурній залежності

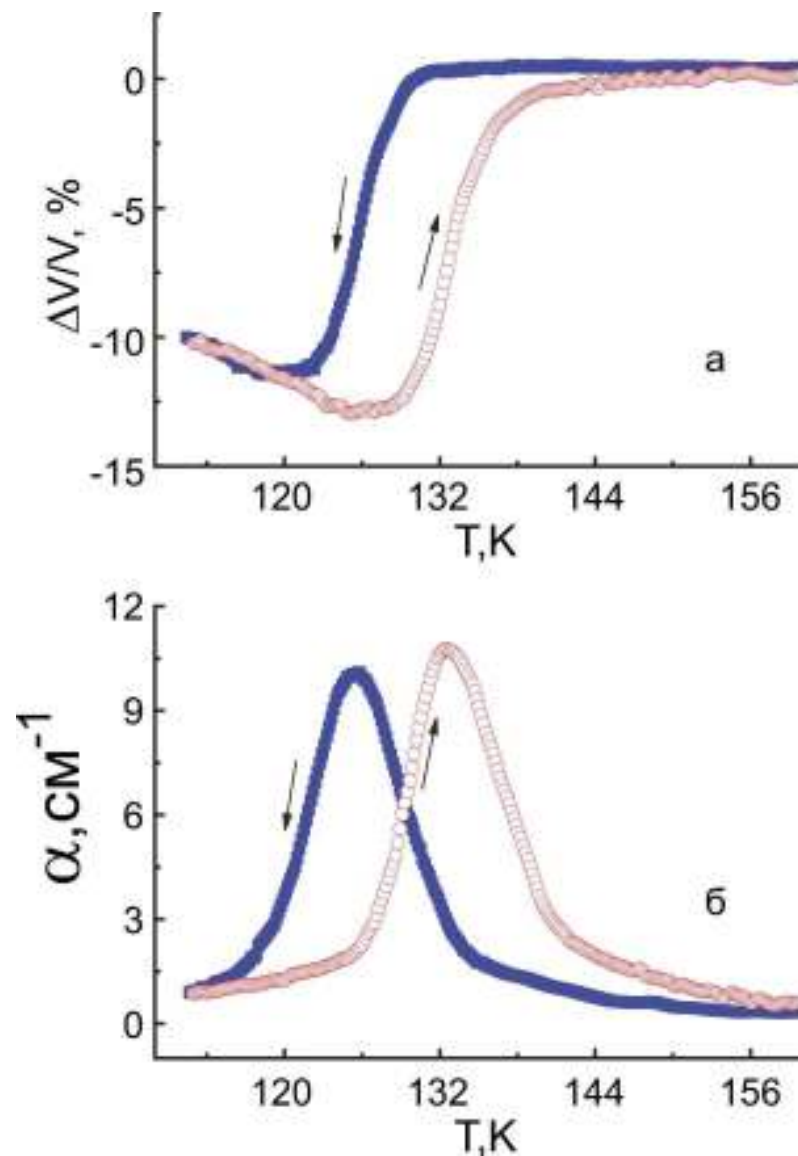


Рисунок 6.6. Температурні залежності швидкості ультразвуку (а) та затухання (б) при охолодженні (сині заповнені символи) та нагріванні (червоні пусті символи) в області фазового переходу для кристалів $(\text{Pb}_{0.45}\text{Sn}_{0.55})_2\text{P}_2\text{S}_6$ [275].

швидкості звуку (рис. 6.5, а), а максимум на температурній залежності затухання ультразвуку розвивається як в параелектричній, так і у сегнетоелектричній фазах (рис. 6.5, б). Можна припустити, що фазовий перехід першого роду відбувається вже в складі $y = 0.3$, а фазове співіснування призводить до ускладнення аномалії швидкості звуку та розмиття максимального значення затухання.

Для твердого розчину $y = 0.45$ чітко спостерігається температурний гістерезис діелектричної проникності та швидкості звуку (рис. 6.2, рис. 6.6), що пов'язано зі зміною характеру сегнетоелектричного фазового переходу біля 132 К на першій рід. Для температурної залежності швидкості та затухання ультразвуку, температура гістерезису дорівнює приблизно 10К. В режимі нагрівання на температурній залежності швидкості та затухання звуку спостерігається аномальне розмиття в параелектричній. Максимальне значення затухання становить 10 см^{-1} при охолодженні та 11 см^{-1} при нагріванні. У обох режимах цей максимум має температурну ширину близько 30К. Більш широкий гістерезис по температурі ультразвукових аномалій на частоті 10^7 Гц (рис. 6.6) в порівнянні з температурним гістерезисом діелектричних аномалій (10^4 Гц) (рис. 6.2) може бути пов'язаний з перетворенням розподілу часів релаксації, який визначається просторовою неоднорідністю спонтанної поляризації.

Використовуючи теорію Ландау ФП другого роду, можна описати аномалії швидкості та ослаблення ультразвуку. Для випадку однокомпонентного параметра порядку та його взаємодії з деформацією термодинамічний потенціал може бути представлений у такому вигляді:

$$\Phi = \Phi_0 + \frac{1}{2}\alpha P^2 + \frac{1}{4}\beta P^4 + \frac{1}{6}\gamma P^6 + c_{ij}u_i u_j + q_{ijk}u_i P^2 + r_{ijkl}u_i u_j P^2 + \dots \quad (6.1)$$

Тут $\alpha = \alpha_T(T - T_0)$, β та γ не залежать від температури, c_{ij} - еластичні модулі, q_{ijk} - коефіцієнти електрострикції, r_{ijkl} - біквадратичні коефіцієнти електрострикції. В наближенні одного часу релаксації $\tau = \tau_0 / (T - T_0)$ для динаміки параметрів порядку, як це передбачено в моделі Ландау-Халатников [264], можуть бути отримані наступні вирази для температурної залежності швидкості та затухання звуку:

$$V_{ij}^2 = V_{ij\infty}^2 - \frac{1}{1 + \omega^2 \tau^2} \left[\frac{2q_{11i}q_{11j}}{\rho\beta\sqrt{1 - \frac{4\alpha\gamma}{\beta^2}}} + \frac{r_{11ij}\beta}{2\gamma\rho} \left(\sqrt{1 - \frac{4\alpha\gamma}{\beta^2}} - 1 \right) \right] \quad (6.2)$$

$$\alpha = \frac{V_{\infty}^2 - V^2}{2V^3} \omega^2 \tau. \quad (6.3)$$

Аналіз температурної залежності поздовжньої швидкості звуку, який поширюється вздовж напрямку $[010]$ в кристалах $(\text{Pb}_y\text{Sn}_{1-y})_2\text{P}_2\text{S}_6$ (рис. 6.7 і 6.9), виконаний за допомогою рівняння (6.2) із значеннями коефіцієнтів β і γ для термодинамічного потенціалу із рівняння (6.1), показаний на рис. 6.11. Слід зауважити, що коефіцієнт α_T практично не залежить від концентрації, і його значення складає близько 1×10^6 Дж·м·Кл⁻²·К⁻¹ і 1.25×10^6 Дж·м·Кл⁻²·К⁻¹ для експерименту гіперзвуку та ультразвуку, відповідно. Встановлено, що для всіх складів при описі аномалій швидкості гіперзвуку можуть бути використані наступні значення для електрострикції $q_{112} = 3.4 \times 10^9$ Дж·м·Кл⁻² та $r_{1122} = 0.1 \times 10^{10}$ Н·м²·Кл⁻². Для опису аномалій швидкості ультразвуку були використані значення $q_{112} = 3.2 \times 10^9$ Дж·м·Кл⁻² і $r_{1122} = 6.6 \times 10^{10}$ Н·м²·Кл⁻². Температурна залежність часу релаксації характеризується значеннями коефіцієнта τ_0 , який також показаний на рис. 6.11.

Затухання ультразвуку та гіперзвуку, розраховане за формулою (6.3) для сегнетоелектричної фази (рис. 6.8 і 6.10) більше для всіх складів змішаних кристалів, ніж експериментально отримані дані затухання. Ця переоцінка може бути виправлена з урахуванням декількох часів релаксації та коефіцієнтів Грюнайзена. Ці коефіцієнти більш коректні як параметри взаємодії, ніж коефіцієнт електрострикції, як це було детально описано раніше

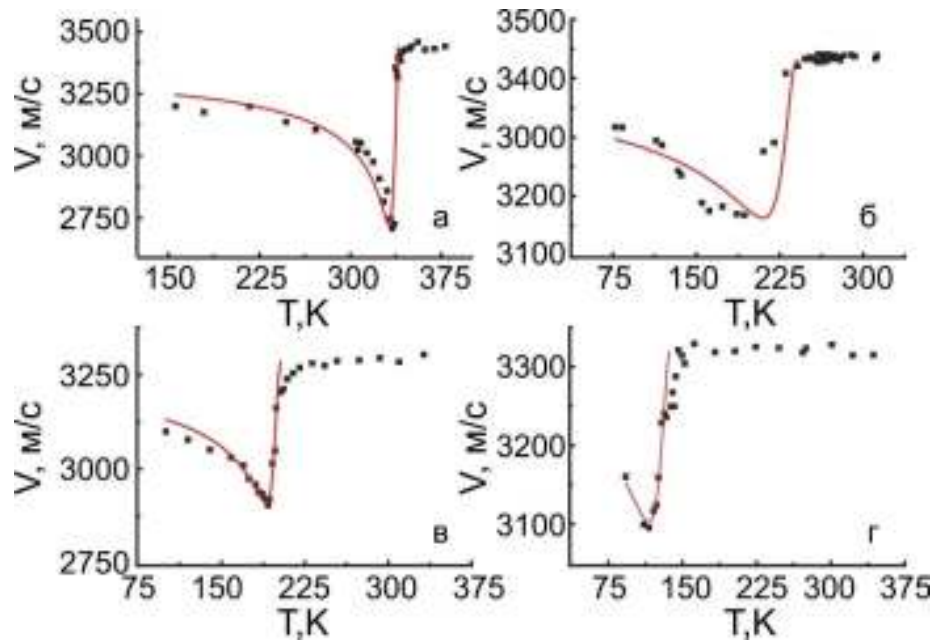


Рис. 6.7. Температурні залежності швидкості гіперзвуку для кристалів $(\text{Pb}_y\text{Sn}_{1-y})_2\text{P}_2\text{S}_6$ (символи) та результати підгонки аномалій (лінії) за моделлю Ландау-Халатнікова (рівняння (6.2)): (а) $y = 0$; (б) $y = 0.2$; (в) $y = 0.3$; (г) $y = 0.45$ [275].

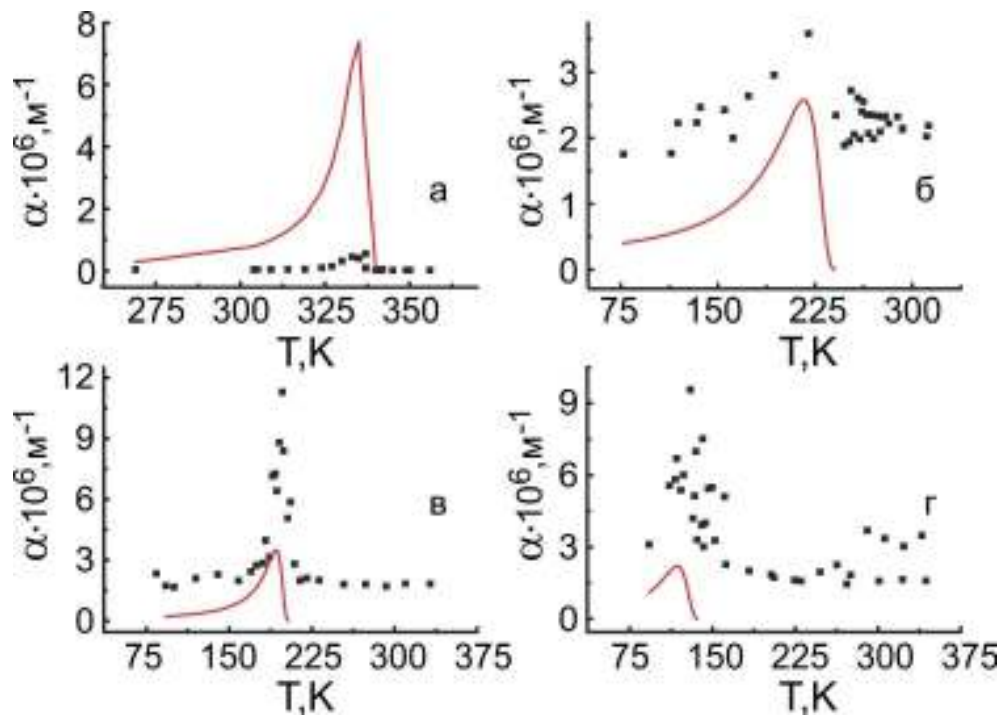


Рис. 6.8. Температурні залежності затухання гіперзвуку для кристалів $(\text{Pb}_y\text{Sn}_{1-y})_2\text{P}_2\text{S}_6$ (символи) та результати підгонки аномалій (лінії) за моделлю Ландау-Халатнікова (рівняння (6.3)): (а) $y = 0$; (б) $y = 0.2$; (в) $y = 0.3$; (г) $y = 0.45$ [275].

для чистих кристалів $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ [265]. При охолодженні в сегнетоелектричній фазі також можна спостерігати додаткове затування, що обумовлено доменними стінками [265].

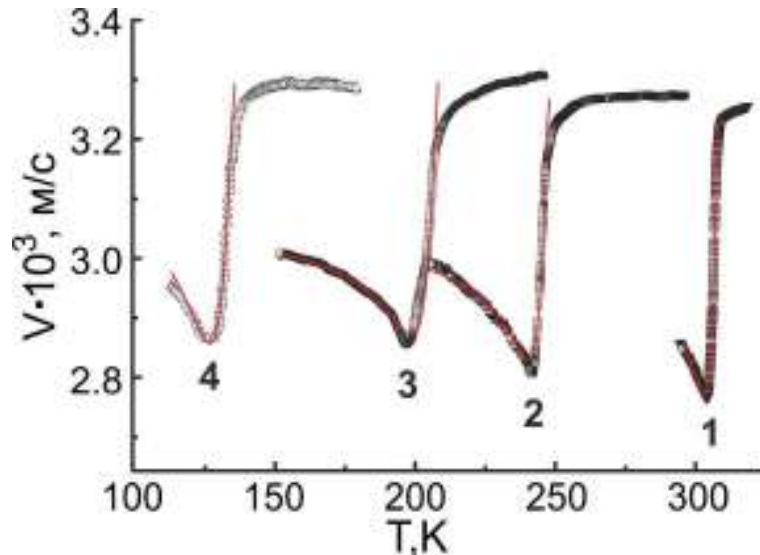


Рис. 6.9. Температурні залежності швидкості ультразвуку для кристалів $(\text{Pb}_y\text{Sn}_{1-y})_2\text{P}_2\text{S}_6$ (символи) та результати підгонки аномалій (червоні лінії) за моделлю Ландау-Халатнікова (рівняння (6.2)): 1 - $y = 0.1$; 2 - $y = 0.2$; 3 - $y = 0.3$; 4 - $y = 0.45$ [275].

Аномальний ріст затування гіперзвуку на частоті 10^9 Гц для складу $y = 0.3$ (рис. 6.8) може бути пов'язаний з досить малими та швидкими гетерофазними флуктуаціями в околі сегнетоелектричного фазового переходу першого роду. Для зразка $y = 0.45$ гетерофазні коливання стають більш розширеними та повільнішими і беруть участь у процесах релаксації на нижчих частотах, що продемонстровано сильним зростанням діелектричних втрат на частоті 10^4 Гц (рис. 6.3) та затування ультразвуку на частоті 10^7 Гц (рис. 6.10).

Крім того, збільшення часу релаксації за рахунок заміщення олова на свинець (рис. 6.11), очевидно, пов'язано з динамікою сильно ангармонічного параметра порядку в локальному трьоххвиному потенціалі для фазових

переходів поблизу ТКТ, що досягається між $y = 0.2$ і 0.3 при температурі близько 240K [266].

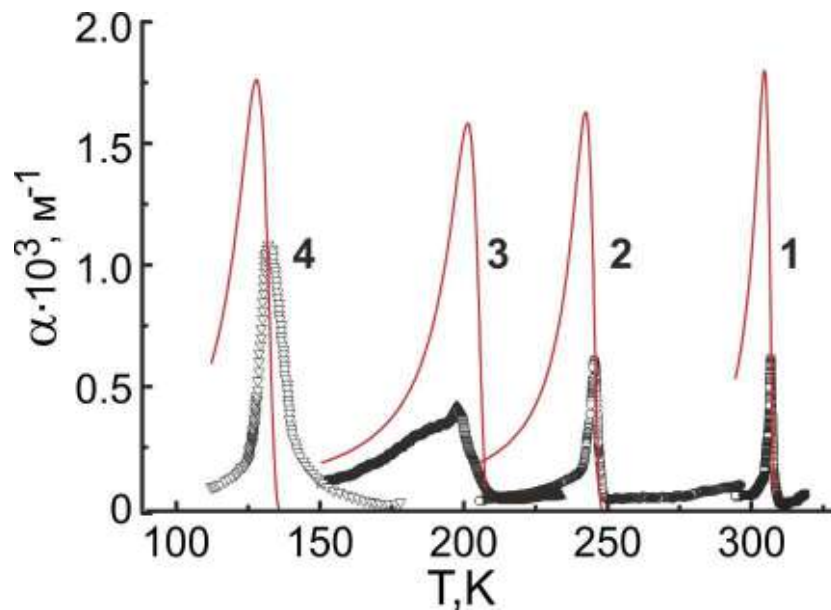


Рис. 6.10. Температурна залежність затухання ультразвуку для кристалів $(\text{Pb}_y\text{Sn}_{1-y})_2\text{P}_2\text{S}_6$ (символи) та апроксимація аномалій (червоні лінії) за моделлю Ландау-Халатнікова (рівняння (6.3)): 1 - $y = 0.1$; 2 - $y = 0.2$; 3 - $y = 0.3$; 4 - $y = 0.45$ [275].

На рис. 6.13 порівнюється розташування ТКТ на T - P діаграмі для $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$, на T - x діаграмі для $\text{Sn}_2\text{P}_2(\text{Se}_x\text{S}_{1-x})_6$, та на T - y діаграмі для (змішаних) кристалів $(\text{Pb}_y\text{Sn}_{1-y})_2\text{P}_2\text{S}_6$. Для кристала $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ ТКТ, очевидно, знаходиться при $P \geq 0.4$ ГПа і $T \leq 250\text{K}$ [258], а для твердих розчинів $\text{Sn}_2\text{P}_2(\text{Se}_x\text{S}_{1-x})_6$ віртуальна ТКТ (всередині неспівмірної фази) передбачався при $x \approx 0.6$ та $T \approx 240\text{K}$ [148, 160]. Інтригує те, що для змішаних кристалів $(\text{Pb}_y\text{Sn}_{1-y})_2\text{P}_2\text{S}_6$ ТКТ може також бути розташована при аналогічній температурі - біля 240K при $y > 0.2$.

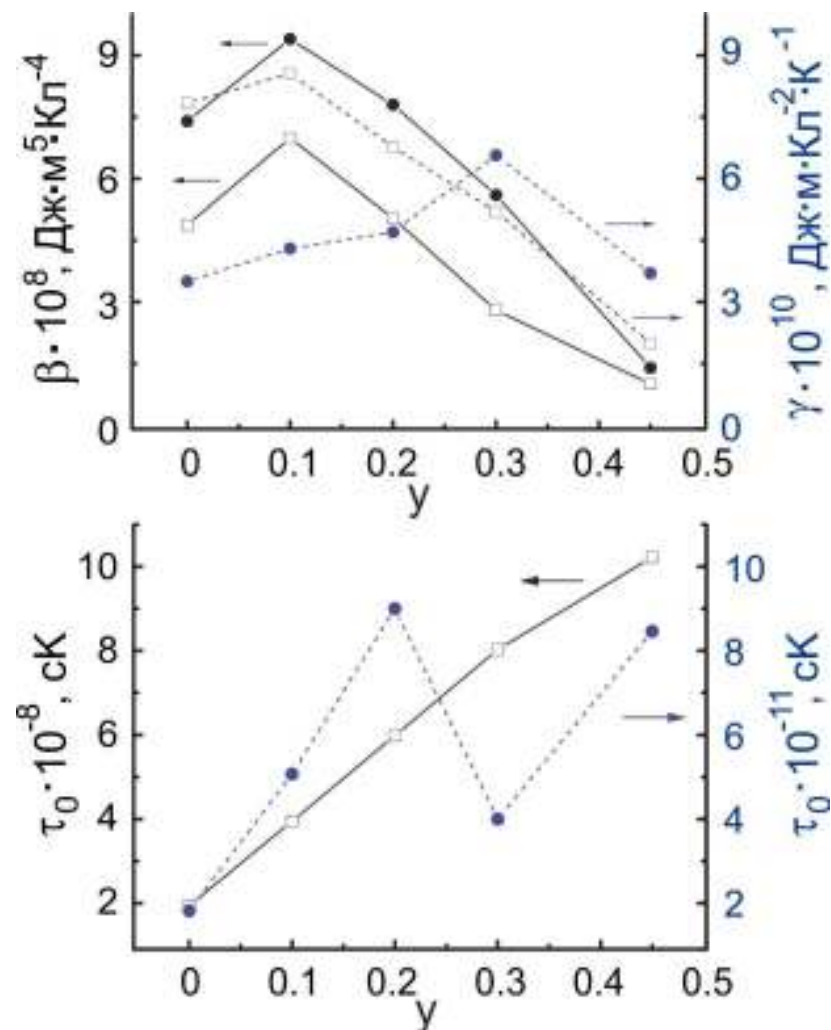


Рис. 6.11. Композиційні залежності коефіцієнтів β і γ (зверху) термодинамічного потенціалу (6.1) та τ_0 (знизу) отримані з температурної залежності часу релаксації, визначені при аналізі температурних аномалій швидкості та згасання ультразвуку (пусті символи) і гіперзвуку (заповнені символи) в моделі Ландау-Халатнікова (рівняння (6.2) та (6.3)) [275].

Для розбавленої моделі BEG сегмент лінії фазового переходу першого роду (трохи нижче рівня ТКТ в ідеальній системі) переходить в індуковану безладом лінію безперервних фазових переходів (рис. 6.12) [253, 255]. Проте, з подальшим зміщенням точки фазового переходу вниз до нижчих температур, проявляється явний першорідний характер ФП [267]. Традиційний аналіз в теорії середнього поля композиційної залежності коефіцієнтів термодинамічного потенціалу, виконаного для змішаних кристалів $\text{Sn}_2\text{P}_2(\text{Se}_x\text{S}_{1-x})_6$ [148, 160], може бути складним для розчинів типу

$(\text{Pb}_y\text{Sn}_{1-y})_2\text{P}_2\text{S}_6$. Дійсно, в останньому випадку композиційна залежність коефіцієнтів нелінійна.

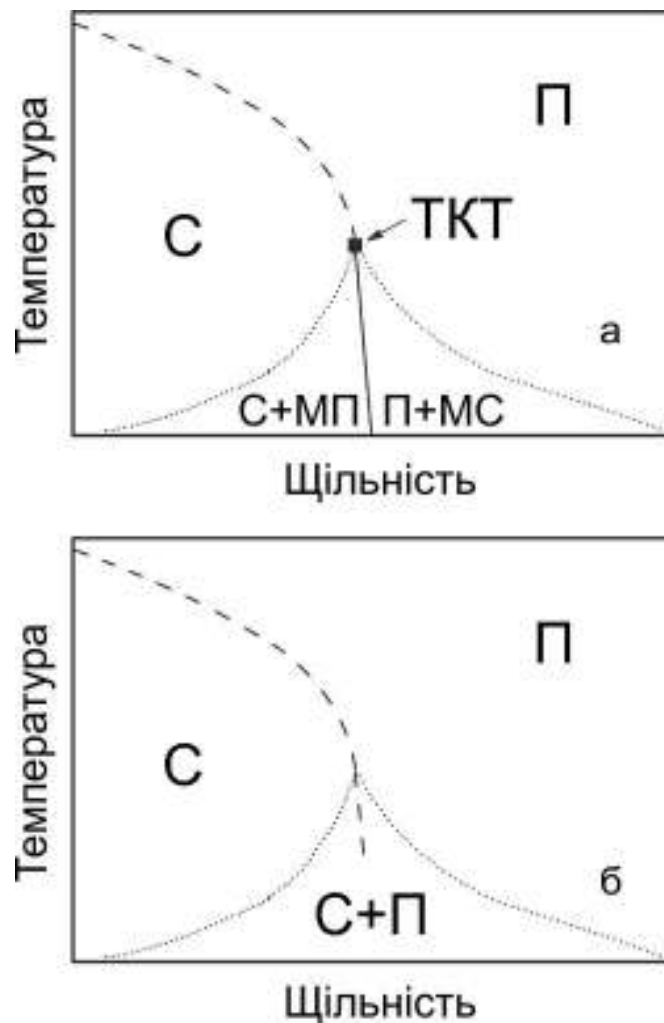


Рис. 6.12 Вплив дефектів типу випадкове поле на фазову діаграму з трикритичною точкою: (а) фазова діаграма бездефектної системи [253] з параелектричною (П), сегнетоелектричною (С), метастабільною параелектричною (МП) та метастабільною сегнетоелектричною (МС) фазами. Штрихові та суцільні лінії вказують на переходи другого та першого роду, відповідно. Пунктирними лініями показані межі метастабільних параелектричної та сегнетоелектричної фаз. (б) Фазова діаграма системи з дефектами типу випадкове поле [255]. Штрихова лінія вказує на перехід другого роду, пунктирні лінії позначають межі параелектричного та сегнетоелектричного фазового співіснування.

Як було показано раніше [188, 189] шляхом аналізу температурних залежностей теплоємності кристалів $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$, їх діелектричної проникності та хвильового числа модуляції, в межах неспівмірної фази для кристалів $\text{Sn}_2\text{P}_2(\text{Se}_x\text{S}_{1-x})_6$, мають бути враховані більш високі (восьмий та десятий) інваріанти у виразі Ландау. Така нелінійність пов'язана з наявністю трьохямного локального потенціалу. Очевидно, ці інваріанти більш високого порядку або лінійна температурна залежність коефіцієнта γ [189] можуть бути враховані для кращого опису температурних аномалій швидкості звуку в кристалах $(\text{Pb}_y\text{Sn}_{1-y})_2\text{P}_2\text{S}_6$ та уникнення немонотонної залежності коефіцієнтів β та γ від концентрації свинцю (рис. 6.11).

Визначене місце розташування трикритичної точки на однаковому температурному рівні ("температура ватерлінії") для різних механічних чи хімічних впливів (тиск на $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$, заміщення $\text{S} \rightarrow \text{Se}$ або $\text{Sn} \rightarrow \text{Pb}$) (рис. 6.13) можна пояснити наступним чином. У результаті заміщення сірки на селен міжкоміркова взаємодія стає слабшою внаслідок сильної ковалентності хімічних зв'язків [204, 205], проте стереоактивність катіонів Sn^{2+} та форма локального потенціалу очевидно залишаються майже незмінними. Ці фактори, в основному ослаблення міжкоміркової взаємодії, визначають зниження температури ФП другого роду до досягнення ТКТ [268, 269].

Для чистого кристалу $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ під тиском стереоактивність катіонів Sn^{2+} зменшується, що зменшує глибину бокових мінімумів локального трьохямного потенціалу. За рахунок цього, при практично незмінній міжкомірковій взаємодії, температура ФП другого роду знижується до тих пір, поки на T - P діаграмі стану не з'являться "температура ватерлінії" ТКТ та лінія сегнетоелектричного фазового переходу першого роду [270].

Що стосується заміщення олова на свинець, то підґратка відносно сильно стереоактивних катіонів Sn^{2+} «розбавляється» слабо стереоактивними катіонами Pb^{2+} , які також мають більший іонний радіус. Окрім ефекту розбавлення, збільшується іонність хімічних зв'язків Sn-S [205], а стереоактивність залишків катіона Sn^{2+} зменшується. Комбінований вплив

зміцнення міжкоміркової взаємодії та зменшення стереоактивності двох катіонних підгруп визначає зменшення температури сегнетоелектричного ФП другого роду до вищезазначеної "температури ватерлінії" ТКТ.

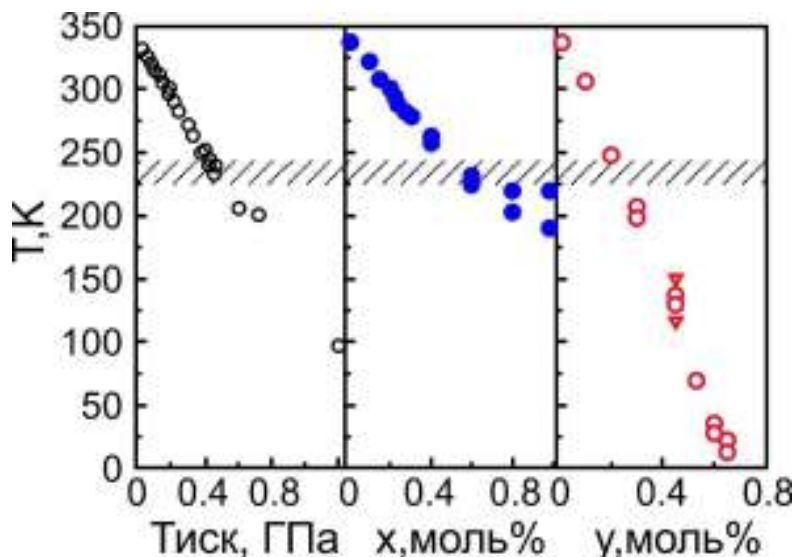


Рис. 6.13. Незаштриховані символи (зліва) показують залежність температури фазового переходу в кристалі $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ від тиску на основі даних нейтронної дифракції [259] та рентгеноструктурних даних [260]. Заштриховані символи (в центрі) позначають залежність температури фазового переходу від складу в кристалах $\text{Sn}_2\text{P}_2(\text{Se}_x\text{S}_{1-x})_6$ з проміжною неспівмірною фазою при $x > 0.28$ [148,160]. Композиційна залежність температури фазового переходу кристалів $(\text{Pb}_y\text{Sn}_{1-y})_2\text{P}_2\text{S}_6$ показана пунктирними символами (праворуч, докладніше див. Рис. 6.1). Горизонтальна заштрихована стрічка показує "температуру ватерлінії", яка співпадає з положеннями трикритичних точок на діаграмах T - P , T - x та T - y .

Для стиснення решітки чистої сполуки $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ спостережувана T - P фазова діаграма може бути пов'язана з тим, що передбачено BEG моделлю [252-254]. При заміні сірки на селен можуть з'являтися дефекти типу «випадкове поле», але їхній вплив згладжується: у твердих розчинах $\text{Sn}_2\text{P}_2(\text{Se}_x\text{S}_{1-x})_6$ не спостерігається розмиття дуже гострих критичних аномалій

при фазових переходах [212]. Це, скоріше за все, пов'язано з безперервним просторовим розподілом електронної густини в аніонних групах $[\text{P}_2\text{S}(\text{Se})_6]^{4-}$. Очевидно, для опису поведінки цих змішаних кристалів може бути доречною BEG модель у поєднанні з відомою ANNNI-моделлю [203, 271], яка пояснює ефекти фрустрації та виникнення проміжної неспівмірної фази при $x > x_{TL} \approx 0.28$ [3].

Для випадку заміщення олова свинцем з'являються сильні дефекти типу «випадкове поле» за рахунок гібридизації різних електронних орбіталей навколо катіонів Sn^{2+} і Pb^{2+} [272]. Така складна ситуація може бути описана шляхом порівняння експериментально побудованої T -у діаграми з діаграмою, передбаченою розбавленою BEG моделлю [255].

Для сегнетоелектричних систем це перше підтвердження найважливішого висновку BEG моделі щодо обов'язкової зміни роду фазового переходу з другого на перший (тобто необхідно досягнення 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 трохісного 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 спостерігається експериментально в кристалах $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ [258, 260]. При аналогічному значенні температури або поблизу температури "ватерлінії" 250 К, ТКТ виявляється для фазового переходу параелектрик-сегнетоелектрик в змішаному кристалі $\text{Sn}_2\text{P}_2(\text{Se}_x\text{S}_{1-x})_6$ з вмістом селену $x \approx 0.6$ [148,160]. З експериментальних даних дослідження 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 досягнуто, 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 неупорядковану сегнетоелектричну систему, яка може бути описана BEG моделлю з дефектами типу «випадкове поле» [273].

6.2. Квантовий параелектричний стан у кристалах $\text{Pb}_2\text{P}_2\text{S}_6$

В сегнетоелектриках $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$, як випливає з розрахунків з перших принципів [251], спонтанна поляризація визначається локальним трьохямним потенціалом для флуктуацій параметра порядку. Безперервний фазовий перехід можна описати вторинним ефектом Яна-Теллера, пов'язаним зі стереоактивністю катіонів Sn^{2+} , які розташовані в середині багатогранників, утворених іонами сірки [251, 274]. Для кристалічної ґратки $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ (рис. 6.14) в механізмі явища сегнетоелектрики, головною рушійною силою є гібридизація $5s$ орбіталей Sn та $3p$ орбіталей S. Термодинаміка такого переходу може бути описана за допомогою відомої моделі Блюма-Емері-Гріффітса (БЕГ) [252] з двома параметрами порядку (дипольним та квадрупольним) та трьома можливими значеннями псевдоспіну: $-1, 0, +1$. Найважливішою особливістю моделі БЕГ є наявність трикритичної точки (ТКТ) на діаграмах станів [252, 253] - при пониженні температури фазового переходу з тиском або шляхом легування в змішаних кристалах перехід стає першого роду. Дійсно, нижче "ватерлінії" трикритичної температури $\sim 220\text{-}240$ К, а при стисненні більше ніж 0.6 ГПа, сегнетоелектричний фазовий перехід в кристалах $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ еволюціонує до переходу першого роду [259, 260]. Крім того, за допомогою заміщення олова на свинець в змішаних кристалах $(\text{Pb}_y\text{Sn}_{1-y})_2\text{P}_2\text{S}_6$, при $y > 0.3$ та нижче 220 К, з'являється гістерезис, який пов'язаний зі співіснуванням параелектричної та сегнетоелектричної фаз, що свідчить про дискретний характер фазового переходу [275] (ФП 1-го роду).

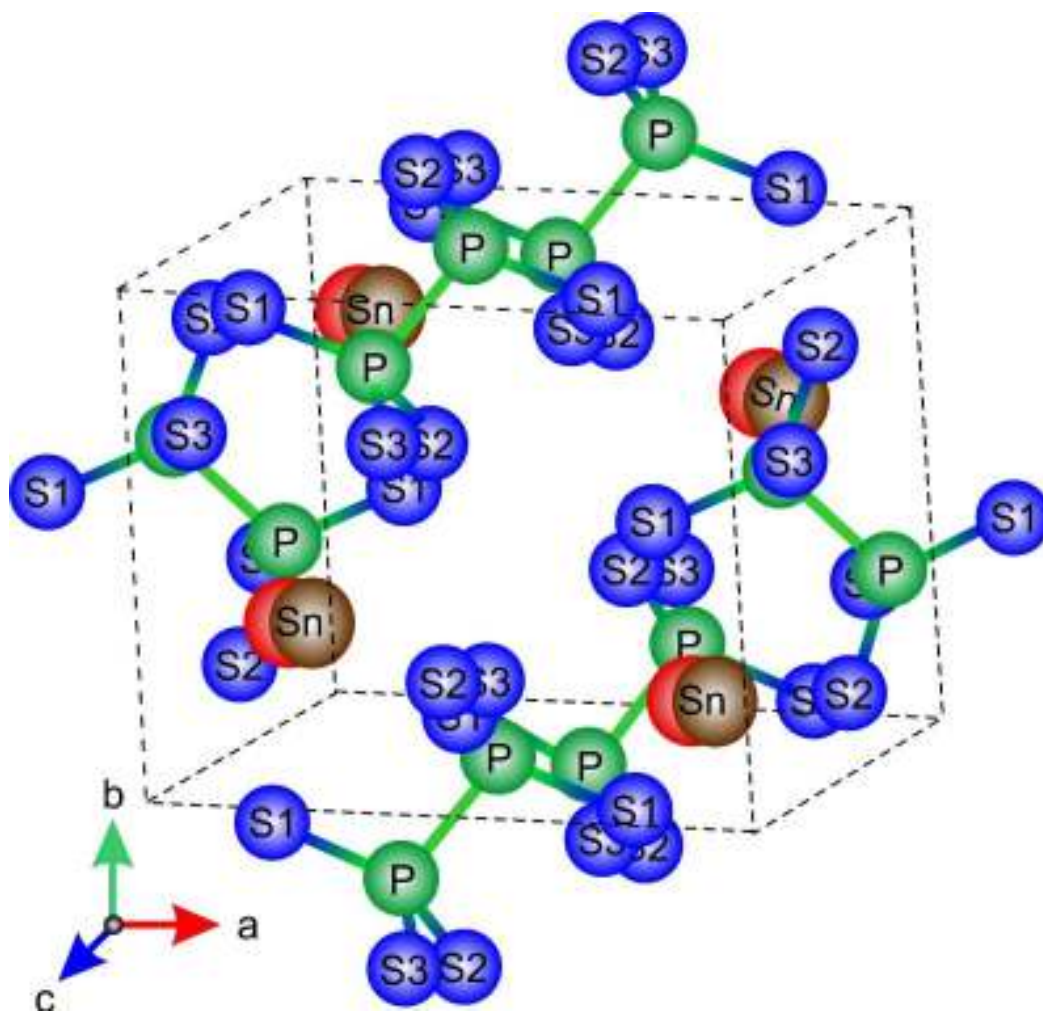


Рис. 6.14. Структура кристалів типу $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ в параелектричній ($P2_1/n$) фазі та змінами атомів катіона в сегнетоелектричній (Pn) фазі.

Ще однією особливістю обговорюваних Т-Р та Т-у фазових діаграм є обмежений діапазон існування сегнетоелектричної фази. З підвищенням тиску температура сегнетоелектричного фазового переходу в кристалі $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ зменшується до $T_K \sim 110$ К при 1.2 ГПа. Залежність $T_K(P)$ при лінійній екстраполяції досягає 0 К при тиску 1.5 ГПа. Для (змішаних) кристалів типу $(\text{Pb}_y\text{Sn}_{1-y})_2\text{P}_2\text{S}_6$ параелектрична фаза стає стабільною до 0К при $y > 0.78$. Порівняння залежностей $T_K(P)$ і $T_K(y)$ (рис. 6.15) показує, що стійкість параелектричного стану сполуки $\text{Pb}_2\text{P}_2\text{S}_6$ може бути подібною до поведінки кристалу $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ при тиску 2.2 ГПа. Зі зростанням тиску збільшується енергія пружності, що робить вторинний ефект Яна-Теллера несприятливим, і

сегнетоелектричний стан в сполуці $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ зникає. При переході від $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ до більш іонної сполуки $\text{Pb}_2\text{P}_2\text{S}_6$ при нормальному тиску ефект Яна-Теллера слабшає, оскільки $6s$ орбіталі Pb мають енергію, яка приблизно на 1 еВ нижче, ніж у $5s$ орбіталей Sn. Таке зростання енергетичної відстані між $3p$ S і $6s$ Pb орбіталями призводить до зменшення стереоактивності катіонів Pb^{2+} [274].

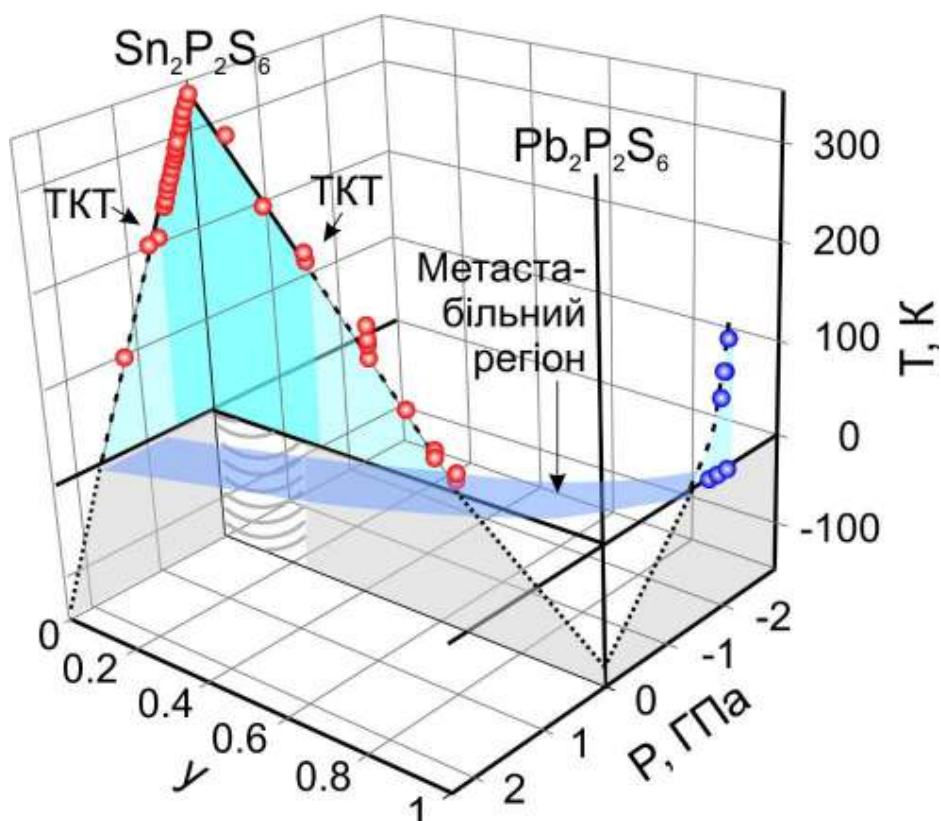


Рис. 6.15. Фазова діаграма температура-тиск для кристала $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ та фазова діаграма температура-склад для змішаних кристалів $(\text{Pb}_y\text{Sn}_{1-y})_2\text{P}_2\text{S}_6$. Трикритичні точки розташовані поблизу 220 К для тиску $P = 0.6$ ГПа [6] або для концентрації $y \approx 0.3$ [275]. Для кристала $\text{Pb}_2\text{P}_2\text{S}_6$ показана розрахована фазова діаграма температура-тиск. Метастабільна область в основному стані ($T=0\text{K}$) з можливим співіснуванням параелектричних та сегнетоелектричних фаз затінена [293].

Згідно з експериментальними даними [221, 260], основний параелектричний стан в $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ може бути стійким при $P > 1.5$ ГПа, а в змішаних кристалах $(\text{Pb}_y\text{Sn}_{1-y})_2\text{P}_2\text{S}_6$ при $y > 0.7$ і нормальному тиску. При 0 К

квантова критична точка (ККТ) може бути досягнута шляхом зміни тиску або складу [276]. Раніше ККТ, була виявлена явно в квантовому параелектрику SrTiO_3 при збільшенні концентрації ізоотопів ^{18}O [277]. В цьому матеріалі сегнетоелектрична фаза проявляється практично безперервно до $\sim 45\%$ вмісту ^{18}O , а для $\text{SrTi}^{18}\text{O}_3$ СФ спостерігається нижче $T_K \approx 25$ К. При охолодженні до ККТ обернене значення діелектричної проникності пропорційне T^2 , що є найважливішим критерієм квантової критичної поведінки сприйнятливості. Але для більшості експериментальних спостережень сегнетоелектричне або магнітне упорядкування з'являється за рахунок фазового переходу першого роду і квадратична поведінка відповідних сприйнятливостей спостерігається лише в деякому обмеженому інтервалі температур. Таке перетворення ККТ за рахунок фазового переходу першого роду при $T = 0$ К можна пояснити взаємодією між різними параметрами порядку, які порушують різні елементи симетрії параелектричної фази [276, 277].

Для твердих розчинів $(\text{Pb}_y\text{Sn}_{1-y})_2\text{P}_2\text{S}_6$ зі складом $y \approx 0.61$ і $y \approx 0.65$, які близькі до переходу при нульовій температурі з полярної фази ($y < 0.7$) в параелектричну ($y > 0.7$), діелектрична проникність демонструє квантову критичну поведінку $\chi^{-1} \sim T^2$ в околі ФП першого роду при $T_K \approx 35$ К і 20 К відповідно. Цікавим є питання природи квантового параелектричного стану при високих тисках в сполуці $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ або в змішаних кристалах $(\text{Pb}_y\text{Sn}_{1-y})_2\text{P}_2\text{S}_6$ при високій концентрації свинцю.

Виникнення спонтанної поляризації при низьких температурах в основному може бути пов'язане з електронними кореляціями. Раніше за допомогою розширеної моделі Фалікова-Кімбала (РФК) [278, 279, 280] було показано, що гібридизація між орбіталями локалізованих носіїв у верхній частині валентної зони та рухливими електронами в нижній частині зони провідності може знищити центр симетрії кристалічної ґратки. В цьому випадку спонтанна поляризація в основному стані з'являється разом з екситонним конденсатом. Модель РФК може бути пов'язана з моделлю Хаббарда [281], яка також враховує спіни ферміонів. Цікаво, що останній, як

правило, перетворюється в анізотропну XYZ модель Гейзенберга, а при певному наборі параметрів - в ізотропну XXZ модель Гейзенберга. Слід зазначити, що ізотропна модель Гейзенберга може бути еквівалентною моделі БЕГ [282], а в ферміонному представленні модель БЕГ також пов'язана з моделлю РФК [278].

До теперішнього часу ніхто не знайшов експериментальних доказів існування сегнетоелектриків «електронного» типу. Довга історія так званої вібронної теорії сегнетоелектричних фазових переходів [283] стимулює пошук електронного походження спонтанної поляризації кристалічних решіток. Моделі вібронів в основному пов'язані з ефектом Яна-Теллера [284], і вони ґрунтуються на електрон-фононній взаємодії. Очевидно, що ефект Яна-Теллера може бути основним при описі сполук з сегнетоелектричними фазовими переходами при високих температурах. Обидва ефекти, Яна-Теллера другого порядку (ЯТДП) та модель електронних кореляцій, мають бути використані для опису сегнетоелектричних систем з трьохямним локальним потенціалом. Для випадку з двома параметрами порядку (дипольним та квадрупольним) при пониженні температури фазового переходу другого роду (шляхом стиснення або за рахунок зміни хімічного складу) досягається ТКТ. Далі лінія переходів першого роду знижується до 0 К. Очевидно, що тут реалізується квантовий параелектричний стан і з'являється можливість перевірки слабких ефектів, пов'язаних з електронними кореляціями. Звичайно, передбачається певний внесок фононів в електронну кореляцію, що враховується в моделях типу Гольштейна-Хаббарда [285, 286]. Релаксації спарених у реальному просторі Андерсонівських електронів [282, 287, 288] або фононний Кондо-скринінг [289, 290, 291] також можуть бути задіяні в деяких наближеннях для опису фонон-подібних збуджень в низькотемпературному квантовому параелектричному стані.

Для пояснення незвичайної поведінки параелектричної фази кристала $\text{Pb}_2\text{P}_2\text{S}_6$ можуть бути використані експериментальні дані по Т-Р фазовій діаграмі кристалів $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ та Т-у фазові діаграми твердих розчинів типу

$(\text{Pb}_y\text{Sn}_{1-y})_2\text{P}_2\text{S}_6$. Для даного кристала проведено моделювання з перших принципів фазового переходу з параелектричного стану до сегнетоелектричного під впливом від'ємного тиску.

Беручи до уваги ідеї щодо стрибків валентності [292] та зарядової диспропорції, в рамках моделі РФК у роботі [279] проаналізоване електронне походження можливої спонтанної поляризації кристалічної ґратки $\text{Pb}_2\text{P}_2\text{S}_6$. Також були використані наближення в моделі Хаббарда та відповідної моделі BEG [282] для розгляду спрощеної картини навіл заповненої ґратки з ділянками, які включають атомні групи SnPS_3 з 27 валентними електронами. Запропонована мінімальна енергетична модель, яка розглядає 26 валентних електронів на гібридизованих зв'язаних орбіталях структурних одиниць SnPS_3 в якості ядра, і одним електроном в кожному положенні. Процес зарядової диспропорції $\text{P}^{4+} + \text{P}^{4+} \rightarrow \text{P}^{3+} + \text{P}^{5+}$ є енергетично більш вигідним для стрибків валентності P^{4+} іонів фосфору та перезарядки типу $3s^1 + 3s^1 \rightarrow 3s^2 + 3s^0$. Локальне кулонівське відштовхування U_C діє в протилежному напрямку до цього процесу диспропорціонування з коефіцієнтом підсилення енергії U_{disp} . Гібридизація орбіталей звичайно ускладнює цю картину, але також викликає ацентричний стан. Можемо оцінити енергію диспропорціонування, яка є основним джерелом ацентричного основного стану за умови подавленого ефекту ЯТДП. При $U_C \approx |U_{disp}| \approx E_g \approx 2eV$, де E_g – ширина забороненої зони, яка в моделі РФК використовувалась для оцінки електронного внеску до діелектричної проникності.

Нами досліджена діелектрична проникність та спектри комбінаційного розсіювання кристалів $\text{Pb}_2\text{P}_2\text{S}_6$, отриманих із газової фази. Температурна залежність діелектричної проникності досліджувалась в діапазоні частот 10^4 Гц [275]. Для дослідження спектрів комбінаційного розсіювання в якості джерела збудження було використано He-Ne лазер, а в якості спектрометра ДФС-24 з роздільною здатністю 1 см^{-1} . Спектри були апроксимовані за допомогою функцій Войта.

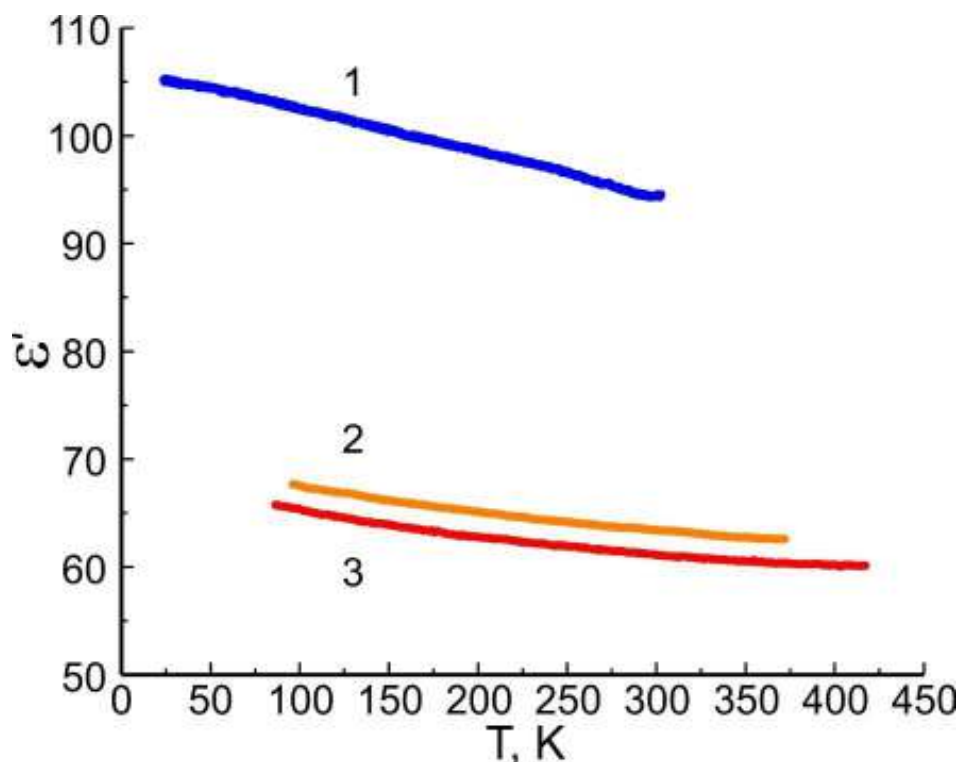


Рис. 6.16. Температурна залежність діелектричної проникності кристалів $\text{Pb}_2\text{P}_2\text{S}_6$. 1 – на частоті 24 кГц [293], 2 – на частоті 10 кГц при освітленні білим світлом, 3 – на частоті 10 кГц в темряві.

Температурна залежність реальної частини діелектричної проникності для різних частот показана на рис. 6.16. Під час охолодження ϵ' збільшується приблизно на десять відсотків при зміні температури на триста кельвін. Різні значення діелектричної проникності (1 та 3) рис. 6.16. скоріше за все пов'язані з відхиленням від стехіометрії досліджуваних зразків (вони отримані на різних кристалах). Нажаль, подібна поведінка характерна для кристалів типу $\text{Me}_2\text{P}_2\text{S}_6$. Крива 2 рис. 6.16. показує досить суттєвий вплив освітлення на абсолютне значення діелектричної проникності, що також може служити додатковим підтвердженням «електронної» природи поведінки $\epsilon'(T)$.

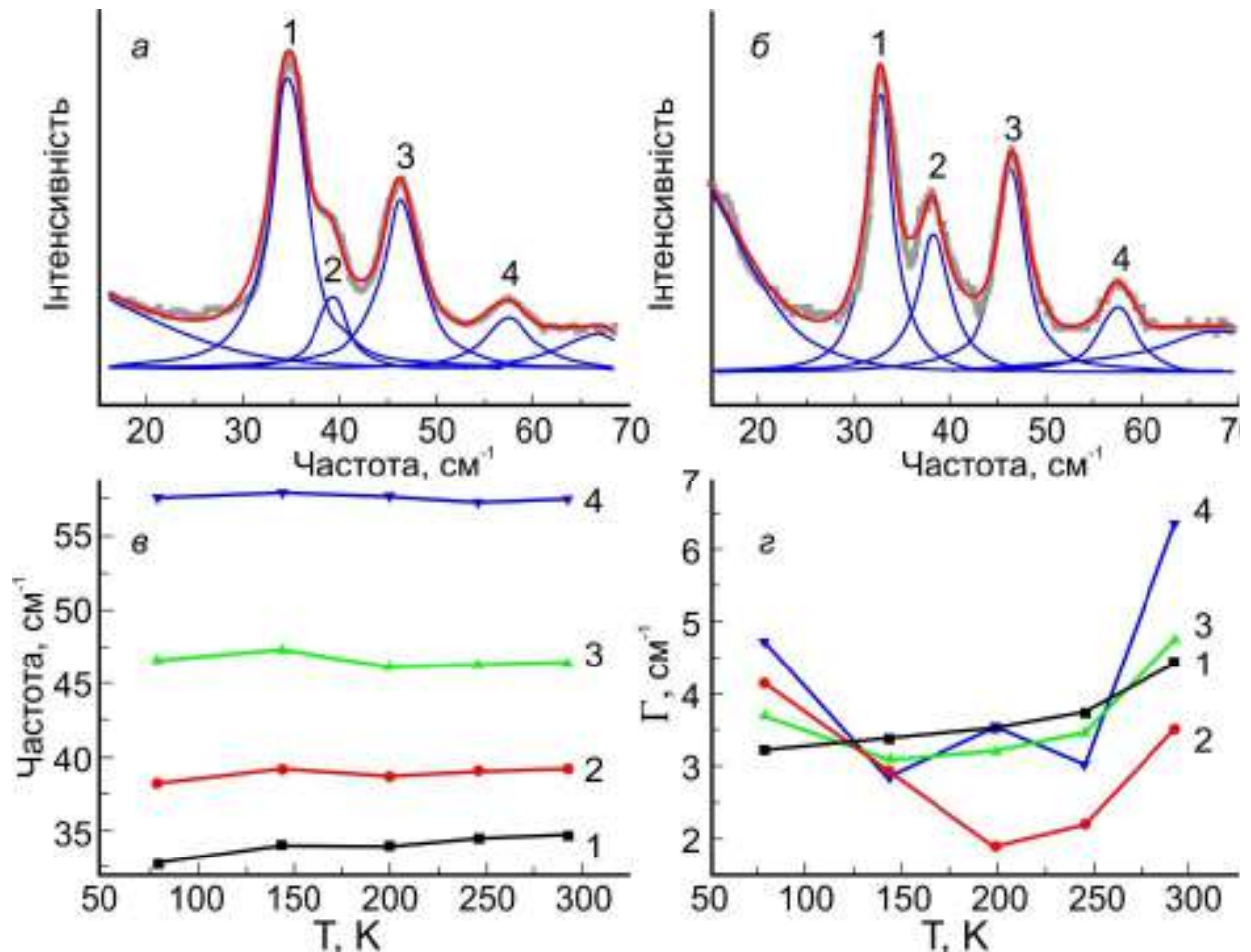


Рис. 6.17. Спектри комбінаційного розсіювання світла для низькоенергетичних оптичних мод в кристалах $\text{Pb}_2\text{P}_2\text{S}_6$ при 293 К (а) і 79 К (б), а також температурна залежність частот спектральних ліній (в) та затухання (г) [293]. Мітки 1-4 позначають окремі піки.

Відповідно до температурної еволюції спектрів комбінаційного розсіювання (рис. 6.17), найнижча за енергією оптична мода при зміні температури від кімнатної до 79 К пом'якшується приблизно на 2 cm^{-1} . При пониженні температури низькочастотний спектральний хвіст і затухання оптичних фононів також зростають. Така поведінка співпадає з раніше виявленим [294] збільшенням ангармонічності кристалічної ґратки $\text{Pb}_2\text{P}_2\text{S}_6$ відповідно до зростання параметра Грюнайзена при охолодженні згідно до даних бріллюенівського розсіювання акустичними фононами. Спостережуване зростання діелектричної проникності на $\sim 10\%$ при охолодженні корелює зі зниженням частоти оптичної моди на 1 cm^{-1} .

Раніше, в роботах [251, 274] для сегнетоелектриків $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ стереоактивність катіонів Sn^{2+} , які розміщені в середині октаедра, утвореного атомами сірки, розглядалася лише як джерело локальних диполів, які існують вже в параелектричній фазі, оскільки катіони олова займають загальне положення в моноклінній елементарній комірці. Ця стереоактивність визначається ковалентністю міжатомних орбіталей олова та молекулярними орбіталями P_2S_6 груп, і може розглядатися як вторинний ефект Яна-Теллера, який також включає орбіталі атомів фосфору. При ослабленні цього ефекту, обумовленого тиском або заміщенням олова свинцем можна спостерігати ще одне джерело ацентричності кристалу. Перша з них - диспропорція катіонів фосфору $\text{P}^{4+} + \text{P}^{4+} \rightarrow \text{P}^{3+} + \text{P}^{5+}$. Цей процес також пов'язаний з перезарядкою найближчих аніонів сірки, що враховується поляризованістю найближчого оточення [295].

Енергія диспропорціонування може бути визначена як $U_{\text{disp}} = U_{\text{vac}} - U_{\text{pol}}$. Тут $U_{\text{vac}} = I_5 - I_4$ - різниця потенціалів іонізації для іонів P^{5+} і P^{4+} в вакуумі. Енергія поляризації визначається формулою Борна [295]

$$U_{\text{pol}} = (e^2 / 2R^+) (1 - \gamma / \epsilon_\infty), \text{ де } \gamma = 1 - \left(R^+ / (R^+ + R^-) \right) (1 - \epsilon_\infty / \epsilon_0).$$

В цю формулу включені феноменологічні параметри - аніонні та катіонні радіуси R^+ і R^- , відповідно, та діелектричні константи ϵ_0 і ϵ_∞ .

Значення $U_{\text{vac}} \approx 13.1$ еВ оцінювалось за допомогою енергій іонізації $I_5 = 62.74$ еВ для катіонів P^{5+} та $I_4 = 49.63$ еВ для катіонів P^{4+} . Значення $\gamma \approx 0.82$ було знайдено для наступного набору параметрів: S^{2-} аніонний радіус $R^- \approx 2.03$ Å, відповідно до міжатомної відстані S-P [261], P^{4+} катіонний радіус $R^+ \approx 0.42$ Å; діелектричні константи $\epsilon_0 \approx 50$ і $\epsilon_\infty \approx 7.84$ [3]. За такими параметрами знайдено енергію поляризації $U_{\text{pol}} \approx -15.1$ еВ і, отже, $U_{\text{disp}} \approx -2$ еВ.

Від'ємне значення U_{dispr} відображає ефект стрибків валентності, що сприяє електронній конфігурації $3s^0$ та $3s^2$ катіонів P^{5+} і P^{3+} замість конфігурації $3s^1$ іонів P^{4+} .

Диспропорціонування зарядів іонів фосфору або процес валентного упорядкування можна розглядати як решітку Андерсонівських пар електронів [287], яка стабілізується поляризацією навколишніх сірчаних багатогранників. Енергію, необхідну для зміщення кожного атома S на відстань x можна записати як $E_{ab} = Cx^2/2 - gx(q_a - qb)$ [282], де $q_a - qb$ - це різниця заряду між двома найближчими сусідніми атомами фосфору, g і C - константи зв'язку. Гамільтоніан типу Хаббарда можна застосувати для опису стрибків електронів в зоні з вкладом орбіталей фосфору. Такий гамільтоніан містить як внутрішні та зовнішні компоненти кулонівської взаємодії. Перший визначається постійною U_C . Зовнішня взаємодія для простоти може бути представлена лише короткодіючою взаємодією $e^2\alpha/6\epsilon a$, де α - постійна Маделунга, a - параметр ґратки, e - заряд електрону і ϵ - діелектрична проникність.

При умові обмеження смуги пропускання у спіновому представленні, модель Хаббарда може бути відображена в моделі BEG [281, 282]

$$H = \Delta \sum_i m_i^2 + J \sum_{\langle ij \rangle} m_i m_j \quad (6.4)$$

Тут параметри Андерсінівських електронних пар отримані з моделі Хаббарда $-\Delta = (U_C - 6g^2/C)/2$ і $J = g^2/C + e^2a/6\epsilon a$. Змінна m_i , яка відповідає за псевдоспін, має значення +1, 0, -1 і може бути пов'язана зі станами P^{3+} , P^{4+} і P^{5+} катіонів фосфору. Загальний вигляд розрахованої за BEG моделлю фазової діаграми (рис. 6.18) корелює з експериментальними спостереженнями. Дійсно, при стисненні константа жорсткості решітки C збільшується, а період ґратки a понижується і слідує за локальною енергією Δ , а енергія взаємодії J залишається майже незмінною.

При заміні олова на свинець жорсткість трохи зменшується [294], але період ґратки демонструє деяке зростання [261]. Отже, енергія міжвузлової взаємодії J залишається майже незмінною. Але в сполуці свинцю іонність більша, ніж в випадку $Sn_2P_2S_6$, і локальне кулонівське відштовхування U_C ,

очевидно, більша. При цьому локальна енергія Δ також зростає при заміні Sn на Pb. Такий вплив хімічного складу на основний стан системи якісно узгоджується з отриманою в рамках апроксимації Хаббарда [296] фазовою діаграмою, де фазовий перехід з параелектричної фази до стану з дипольним упорядкуванням регулюється різницею енергій заповнених орбіталей катіонів двох типів в кристалічній решітці. У нашому випадку різниця між енергією орбіталей $3p$ P та $5s$ Sn або $6s$ Pb зростає майже на 1 еВ при переході від $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ до $\text{Pb}_2\text{P}_2\text{S}_6$. Очевидно, що зростання іонності стабілізує параелектричну фазу, що узгоджується з експериментальним спостереженням.

Можемо оцінити деякі параметри, використовуючи наступні значення: температура фазового переходу другого роду кристала $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ ($T_0 \approx 337$ K), координати трикритичних точок ($T_{\text{ТКТ}} \approx 220$ K) на діаграмах T-у і T-P, при складі $y \approx 0.7$ або тиску $P \approx 1.5$ ГПа, при якому температура фазового переходу понижується до нуля. Порівнюючи експериментальну діаграму (рис. 6.15) з розрахованою (рис. 6.18), можна визначити $J \approx 110$ K для розглянутих сегнетоелектриків. При майже постійному значенні енергії міжвузлової взаємодії (параметр J), фазова діаграма склад-температура-тиск в основному визначається локальною енергією Δ . Величина параметру Δ відносно мала і визначається балансом двох значущих характеристик – локальним кулонівським відштовхуванням U_C та енергією диспропорції U_{disp} . Перший має значення вище 2 еВ, відповідно до ab-initio GGA+U розрахунків [297], які пояснюють спостережувану оптичну ширину забороненої зони $E_g \approx 2.4$ еВ для кристала $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$. Енергію диспропорції U_{disp} можна порівняти зі співвідношенням $6g^2/C$ і вона дорівнює приблизно -2 еВ. Очевидно, що для кристала $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ можемо визначити Δ (рис. 6.18) для деякого тиску P або вмісту свинцю y . При $\Delta \approx 0$ або за умови $U_C \approx U_{\text{disp}}$ коливання валентності сильно розвинені, і, можливо, вони все ще достатньо сильні при підйомі значення Δ до 3 J, а температура фазового переходу T_C знижується до 0 K. Отже, коливання валентності або заряду можуть сприяти зростанню

діелектричної проникності для кристалів $(\text{Pb}_y\text{Sn}_{1-y})_2\text{P}_2\text{S}_6$ з $y > 0.7$ і для сполуки $\text{Pb}_2\text{P}_2\text{S}_6$.

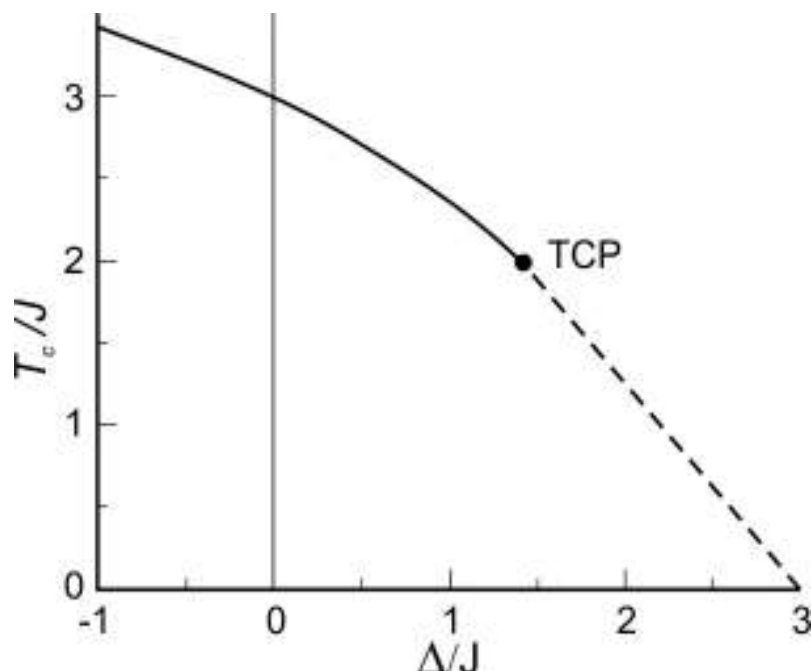


Рис. 6.18. Температура фазового переходу, як функція Δ/J , розрахована в наближенні середнього поля з використанням БЕГ моделі (6.4). Суцільна лінія позначає ФП другого роду а пунктирні лінії ФП першого роду з переходом через трикритичну точку [282].

Недавні розрахунки в моделі Хаббарда показують [296], що в параелектричному основному стані густина заряду для різних катіонів (фосфору і свинцю в нашому випадку) сильно залежить від температури. Ця особливість, очевидно, пов'язана з температурною залежністю діелектричної проникності.

Коливання $2e$ Андерсонівських електронних пар, як джерело росту діелектричної проникності при охолодженні в широкому температурному інтервалі можна порівняти з явищем кондо-скринінгу [288, 289, 290, 291] При некогерентних флуктуаціях $2e$ пар сприйнятливість зростає при охолодженні за законом $\sim T^{-1}$, але нижче певної температури, з'являється когерентність електронних пар, і сприйнятливість досягає певної постійної величини.

Модель ефекту Кондо з залученням фононного каналу однозначно передбачає збільшення діелектричної сприйнятливості при охолодженні системи.

При досить низьких температурах, близько 0 К, самі електронні кореляції можуть викликати ацентричність системи. Електронна природа явища сегнетоелектрики було передбачено [279, 280] внаслідок гібридизації електронної хвильової функції та появою екситонного конденсату. Екситонний параметр порядку корелює з ацентричним просторовим розподілом густини заряду, що впливає з моделі РФК. Для основного стану в параелектричній фазі при наближенні до переходу в полярну фазу, шляхом зміни рівня енергії рухомого електрона E_f , діелектрична сприйнятливість, як очікується, зростатиме відповідно до співвідношення [279]

$$\varepsilon = \frac{2N\mu_z^2}{\Omega} \frac{\operatorname{arccot} h\left(\frac{E_f}{W}\right)}{W - U_c \operatorname{arccot} h\left(\frac{E_f}{W}\right)}, \quad (6.5)$$

де μ_z – міжзонний дипольний матричний елемент, Ω – об'єм елементарної комірки, N – кількість положень, $2W$ – смуга пропускання. Було прийнято $W = 0.02$ еВ та $E_f = 2$ еВ за оцінками, зробленими з GGA розрахунків.

Як було зазначено вище, для кристалів $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ при нормальному тиску дуже тонкий енергетичний баланс $U_c \approx U_{disp}$ служить для розвитку флуктуацій заряду. Більше того, ширина забороненої зони між зоною валентності та зоною провідності $E_g \approx 2.45$ еВ також може бути порівняна з оцінками в 2 еВ для U_c та $|U_{disp}|$. Такі умови дозволяють сподіватися на можливе електронне походження збільшення діелектричної проникності при охолодженні в параелектричній фазі. Оцінка діелектричної проникності $\text{Pb}_2\text{P}_2\text{S}_6$ при $T = 0$ К в моделі РФК (2) дає значення $\varepsilon \approx 100$ для міжзонного дипольного моменту $\mu \approx 3$ е.Å. При нагріванні сприйнятливість зменшується за рахунок теплової розорієнтації локальних електричних диполів.

Таким чином флуктуації валентності відіграють важливу роль у характері сегнетоелектричних та квантових параелектричних станів в

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'язано з перезарядкою структурних груп SnPS_3 (або PbPS_3). Це наближення дозволяє розглянути спрощену модель кристалічної ґратки як набір навпіл заповнених ділянок. 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 прямуванням 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 $\text{Pb}_2\text{P}_2\text{S}_6$ пояснюється на основі електронних та фононних обчислень з перших принципів та узгоджується з моделями електронних кореляцій. Ковалентність хімічних зв'язків явно ускладнює картину диспропорціонування заряду і може бути представлене як $\text{P}^{4+} + \text{P}^{4+} \rightarrow \text{P}^{(4-x)+} + \text{P}^{(4+x)}$, а визначення параметру x є цікавим при подальшому розвитку електронних кореляційних моделей [298, 299].

ВИСНОВКИ до розділу 6

1. Для сегнетоелектричних систем перше підтверджено найважливіший висновок БЕГ моделі щодо обов'язкової зміни роду фазового переходу з другого на перший (тобто необхідно досягнення 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 трьохямного 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 $(\text{Pb}_y\text{Sn}_{1-y})_2\text{P}_2\text{S}_6$.
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 неупорядковану сегнетоелектричну систему, яка може бути описана BEG моделлю з дефектами типу «випадкове поле».

3. Флуктуації валентності відіграють важливу роль в характері сегнетоелектричних та квантових параелектричних 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 структурних груп SnPS_3 (або PbPS_3).
4. Дані про підвищення діелектричної сприйнятливості при охолодженні кристала $\text{Pb}_2\text{P}_2\text{S}_6$ може бути пояснена квантовим параелектричним станом цих матеріалів.

РОЗДІЛ 7. ФІЗИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ШАРУВАТИХ ХАЛЬКОГЕН- ФОСФАТІВ ТИПУ $\text{CuInP}_2\text{S}(\text{Se})_6$

7.1. Дослідження Раманівських спектрів в околі фазового переходу сегнетоелектрик-параелектрик в шаруватих кристалах CuInP_2S_6

Сполуки, які містять аніони $(\text{P}_2\text{X}_6)^{4-}$ ($\text{X}=\text{S}$ або Se), які зв'язані між собою катіонами металів, утворюють велике сімейство твердих речовин [15, 25, 48, 300, 301, 302], і демонструють надзвичайно різноманітну цікаву фізичну поведінку. Координаційні уподобання різних катіонів, враховуючи здатність етан-подібної групи витримати варіації довжин P-P та P-X зв'язків призводить до утворення тривимірних (3D) або шаруватих структур. У той час як існують лише декілька з'єднань типу $\text{M}_2\text{P}_2\text{X}_6$ ($\text{M} = \text{Sn}, \text{Pb}, \text{Eu}, \text{Sr}$) з тривимірною морфологією [48], шаруватих халькоген фосфатів дуже багато. Гетерозарядне заміщення двовалентного M у шаруватих $\text{M}_2\text{P}_2\text{X}_6$ ($\text{M}=\text{Fe}, \text{Ni}, \text{Mn}, \text{Cd}, \text{Zn}$) дозволяє отримати такі фази, як $\text{A}^{\text{I}}\text{B}^{\text{III}}\text{P}_2\text{X}_6$ (I-III) і $\text{A}^{\text{I}}_{2x}\text{M}^{\text{II}}_{2-x}\text{P}_2\text{X}_6$ (2I-II), в яких $\text{A}=\text{Ag}, \text{Cu}$, $\text{B}=\text{V}, \text{Cr}, \text{In}, \text{Sc}$ а $\text{M}=\text{Mn}, \text{Cd}, \text{Zn}$ [25,145,301]. В шарах з цих матеріалів катіони металів та P-P пари займають восьмигранні порожнечі, визначені структурою халькогену. A, B і M I-III та $x=1$ 2I-II фази утворюють зигзагоподібні ланцюжки або трикутні мотиви в межах площини. Введення вакантних восьмигранних ділянок у шар, який має лише один тип катіонів, дає іншу варіацію шаруватої структури халькоген фосфату [303, 304], як в випадку $\text{In}^{\text{In}}_{4/3}\text{P}_2\text{S}_6$ або $\text{Sn}^{\text{IV}}\text{P}_2\text{S}_6$.

Нещодавно було повідомлено про дипольне упорядкування у шаруватих кристалах $\text{Cu}^{\text{I}}\text{B}^{\text{III}}\text{P}_2\text{S}_6$ ($\text{B} = \text{Cr}, \text{In}$) [17, 18, 28, 305]. Останній є незвичайним прикладом колінеарної сегнетоелектричної 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 K внаслідок безперервної теплової еволюції положення Sn^{II} в межах координаційної оболонки сірки [306, 307]. CuInP_2S_6 -

сегнетиелектрик при $T < T_c = 315$ К (моноклінна просторова група C_c), 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. Зміщення від центру на 1.6 Å для Cu^{I} і 0.2 Å для In^{III} можна пояснити нестабільністю Яна-Теллера другого порядку, пов'язаного з електронною конфігурацією d^{10} [17]. Пластинчаста матриця поглинає структурні деформації за допомогою гнучких P_2S_6 груп, обмежуючи антипаралельний зсув катіонів, що мінімізує витрати енергії на дипольне упорядкування. У параелектричній фазі (просторова група $C2/c$) щільність ймовірності Cu^{I} приймає форму, яка є з двох сторін симетричною відносно центру октаедричної CuS_6 групи і продовжується уздовж нормалі до шару, та далі в простір між шарами. Дані Раманівської спектроскопії та рентгенівської дифракції [17, 308] CuBP_2S_6 ($B = \text{Cr}, \text{In}$) вказали на динамічну інтерпретацію цього розупорядкування. Тобто, неполярна фаза характеризується термічним перескоком між мінімумами двохмного потенціалу яка визначається коміркою S_6 , та між одним з мінімумів і міжшаровим розміщенням. Таким чином, фазовий перехід відбувається через кооперативне заморожування міжрядкових рухів, що порушує подвійну симетрію. Цей перехід найбільш ймовірно першого роду, типу лад-безлад [28]. При $T \gg T_c$ також знайдені докази міграції іонів через решітку [29].

Нами проведені дослідження комбінаційного розсіювання світла в кристалах CuInP_2S_6 при різних температурах, як перший підхід до вивчення динаміки фазового переходу сегнетиелектрик-параелектрик. Для ідентифікації спостережуваних смуг були використані наявні дані по коливальній спектроскопії для 3D та шаруватих халькоген фосфатів. У цьому контексті також описані Раманівські спектри шаруватих кристалів типу SnP_2S_6 .

Пластинчасті кристали CuInP_2S_6 , розмірами приблизно $5 \times 6 \times 0.2$ мм³ були синтезовані твердофазною реакцією, описаною раніше [28]. Також використовувався аналогічно підготовлений зразок SnP_2S_6 розмірами

$3 \times 2 \times 0.1$ мм³. Кожен кристал CuInP_2S_6 був орієнтований таким чином, щоб кристалографічні осі \vec{a} і \vec{b} збігалися з лабораторними осями X і Y , а нормаль до шарів (\vec{c}^+) з віссю Z . Для SnP_2S_6 \vec{a} та \vec{c} відповідно співпадали з осями X і Z . У більшості експериментів була використана ортогональна $Y(ZZ)X$ конфігурація світлорозсіювання. Збудження забезпечувалось поляризованим випромінюванням від He-Ne газового лазера з довжиною хвилі 6328 Å та потужністю близько 30 мВт. Розсіювання під кутом 90° виходило по поверхні зразка та аналізувалось спектрометром ДФС-24 з двома решітками та роздільною здатністю 2 см⁻¹.

Зразки були розташовані в парах азоту в кріостаті типу UTRECS. Температура контролювалась з точністю ± 0.5 К. Спектр комбінаційного розсіювання нормалізувався відносно інтенсивності смуги біля 380 см⁻¹ і проаналізовано шляхом опису спектральних ліній функцією Лоренца за допомогою програми JANDEL Scientific Corporation PEAKFIT. Сприйнятливість $\chi''(\omega)$ була визначена для підмножини спектрів, беручи до уваги теплову заселеність фононів.

Спектри поляризованого комбінаційного розсіювання для CuInP_2S_6 , виміряні між 5 та 600 см⁻¹ при кімнатній температурі в геометрії $Y(ZZ)X$ та $Y(ZY)X$, показані на рис. 7.1. Ці спектри повинні виявити A' і A'' моди симетрії відповідно (див. нижче). Деяке розмиття цих смуг різної симетрії пов'язано з використанням зразків відносно малої товщини. Також можуть бути присутні ефекти деполяризації, обумовлені двопроменезаломленням та оптичною активністю. Для цілей даного дослідження досить провести спостереження теплової еволюції $Y(ZZ)X$ -спектрів (переважно в Z -поляризованому режимі).

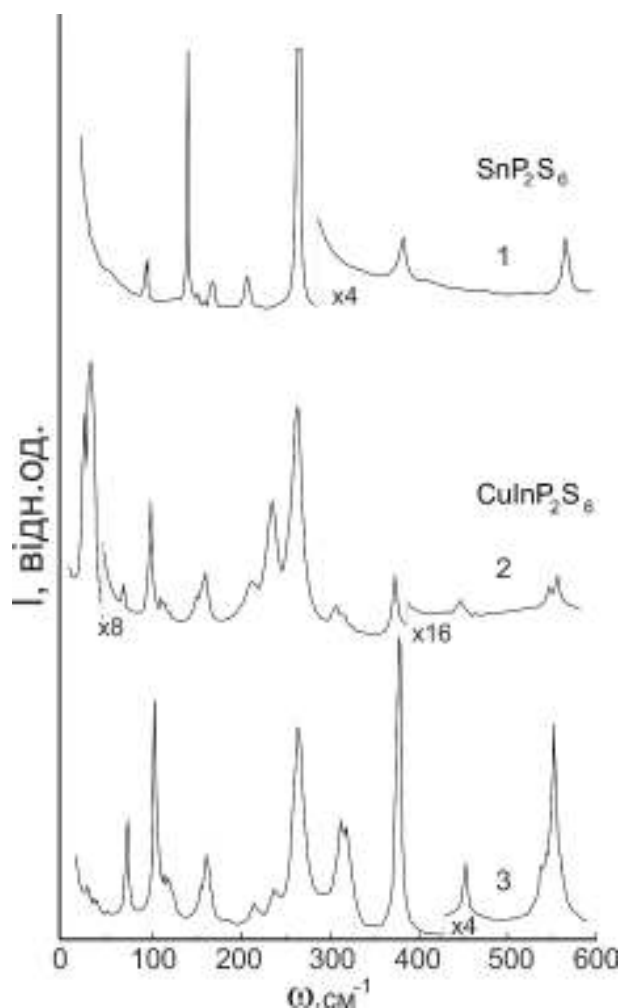


Рис. 7.1. Спектри комбінаційного розсіювання кристалів CuInP_2S_6 в геометрії $Y(ZY)X$ – 3, та $Y(ZZ)X$ – 2, і SnP_2S_6 в геометрії $Y(ZZ)X$ – 1.

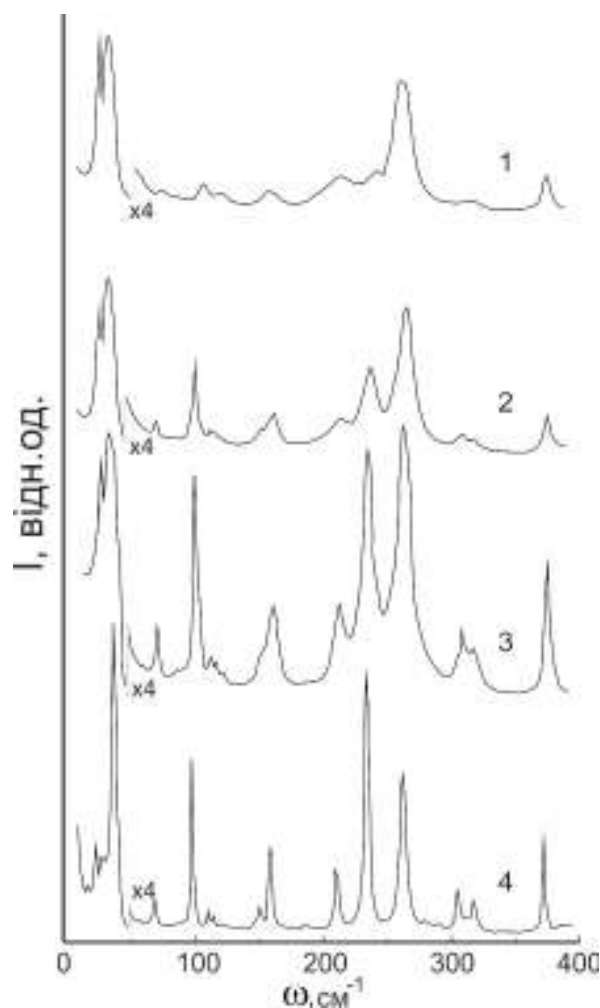


Рис. 7.2. Спектри комбінаційного розсіювання кристалу CuInP_2S_6 в геометрії $Y(ZZ)X$ при різних температурах: 1 - 340 К; 2 - 300 К; 3 - 250 К; 4 - 120 К.

Зміщений від центру катіон, відповідальний за спонтанну поляризацію в CuInP_2S_6 , рухається вздовж нормалі до шарів (лабораторної осі Z). Крім того, невироджена м'яка мода, якщо вона існує, повинна бути Раманівськи активною і повністю симетричною в полярній площині, а також бути типу A' в CuInP_2S_6 . На рис. 7.1 також показаний спектр комбінаційного розсіювання для шаруватого $\text{Sn}^{\text{IV}}\text{P}^2\text{S}_6$, отриманого в геометрії $Y(ZZ)X$ (моди A). Це може бути корисним у визначенні смуг для CuInP_2S_6 , що буде розглянуто в наступному розділі.

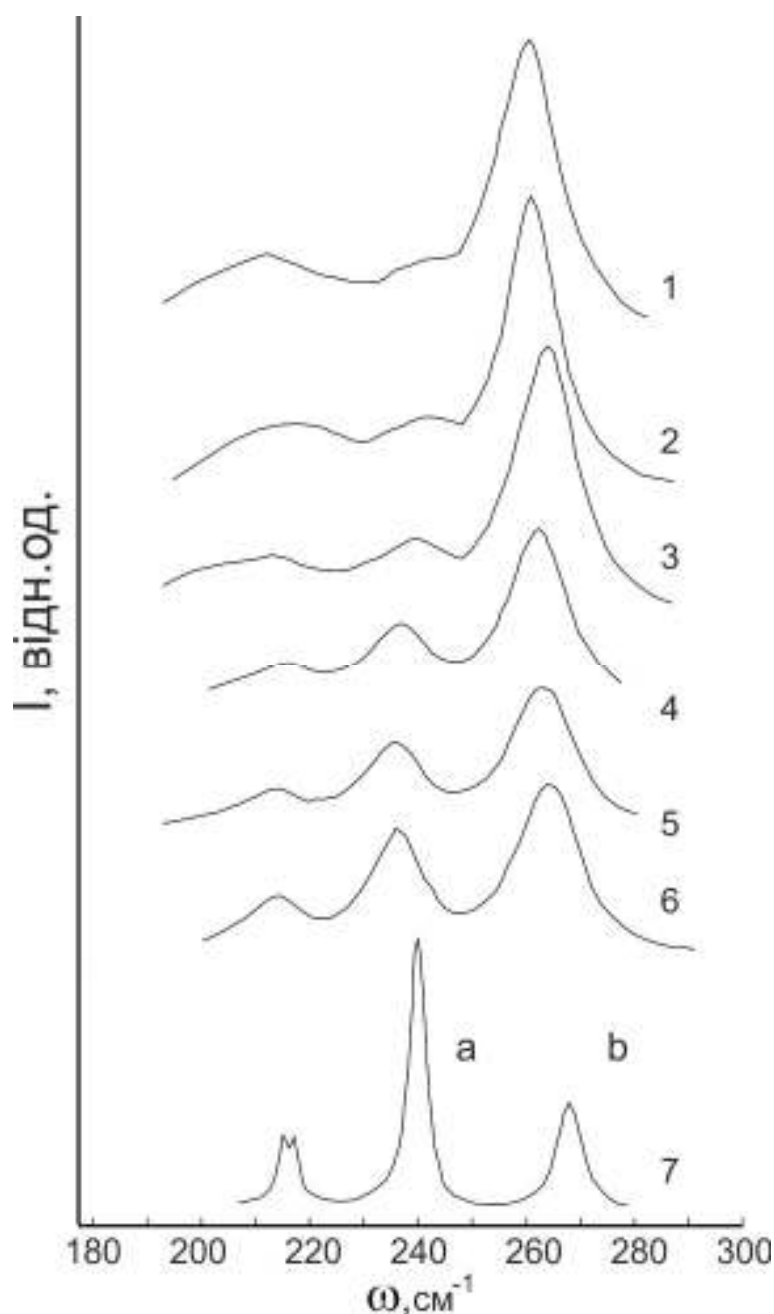


Рис. 7.3. Спектральні лінії в енергетичному діапазоні режимів деформації P_2S_6 в $CuInP_2S_6$ при різних температурах: 1-370 К; 2-329 К; 3-319 К; 4-311 К; 5-306 К; 6-299 К; 7-95 К.

На рис. 7.2 показана серія спектрів, виміряних за геометрією $Y(ZZ)X$ для $CuInP_2S_6$ при різних температурах. Як і очікувалось, у параелектричній фазі спостерігається менша кількість ліній, ніж в сегнетоелектричній фазі. Більш яскравими є теплові зміни ширини і відносної інтенсивності, виявлені на частотах нижче 350 см^{-1} . Були проведені вимірювання при декількох

температурах, для двох вузьких енергетичних вікон, в яких зміни найбільш виражені: а саме при $190 < \omega < 290 \text{ см}^{-1}$ і $10 < \omega < 60 \text{ см}^{-1}$. Відповідні спектри представлені на рис. 7.3 та 7.4. Для кращого зображення відносного внеску низькоенергетичних фононів, сприйнятливість $\chi''(\omega)$ була розрахована для спектрів у діапазоні менших енергій (рис. 7.4, справа).

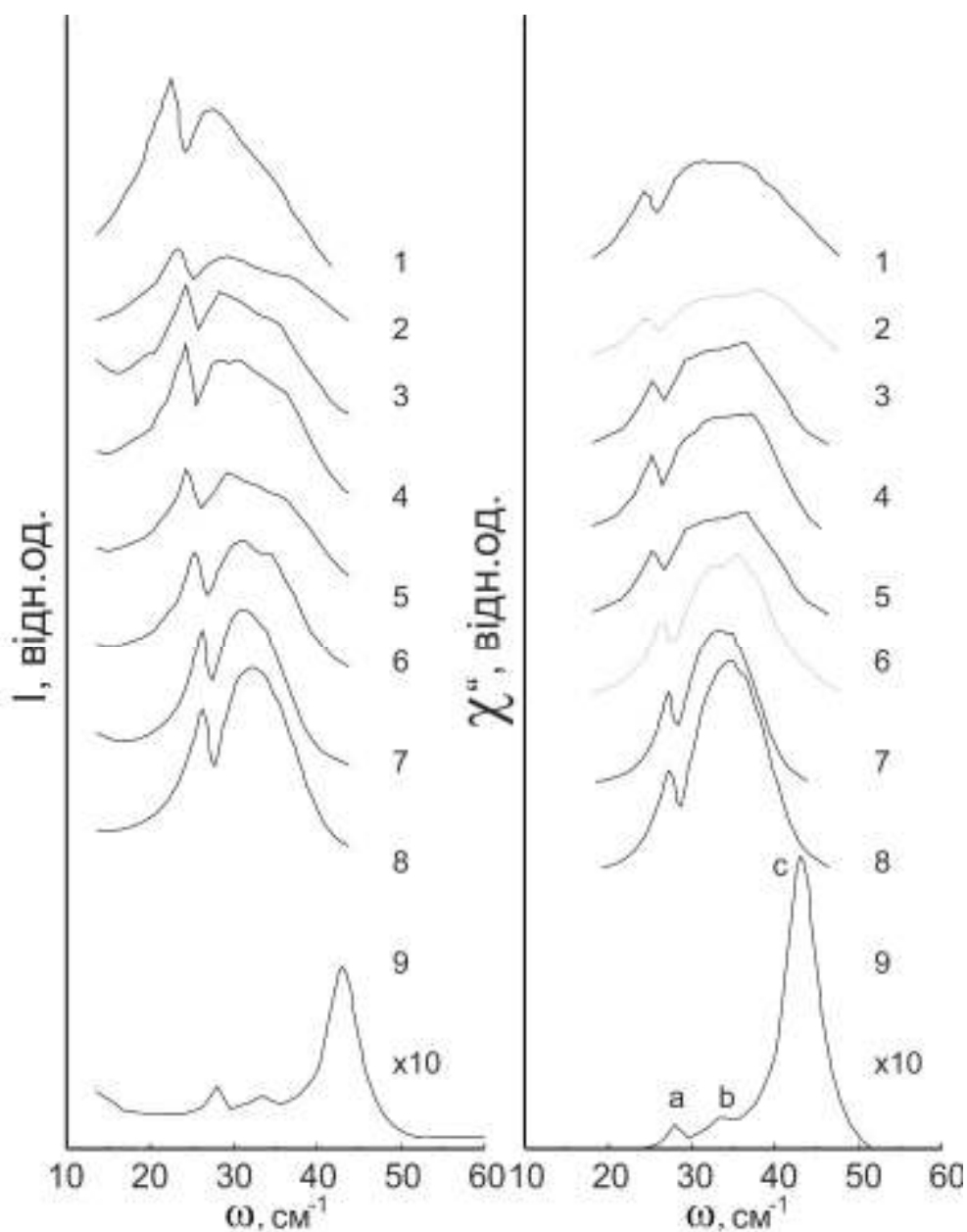


Рис. 7.4. Низькочастотні коливальні смуги катіона в кристалі CuInP_2S_6 при різних температурах: 1-370 К; 2-329 К; 3-321 К; 4-319 К, 5-316 К; 6-311 К; 7-306 К; 8-299 К; 9-95 К. Представлені також відповідні криві сприйнятливості $\chi''(\omega)$.

Підгонка за допомогою Лоренцових лінійні була виконана на повному наборі даних. Еволюція спектральних характеристик узагальнена шляхом побудови параметрів підгонки як функція температури (рис. 7.5).

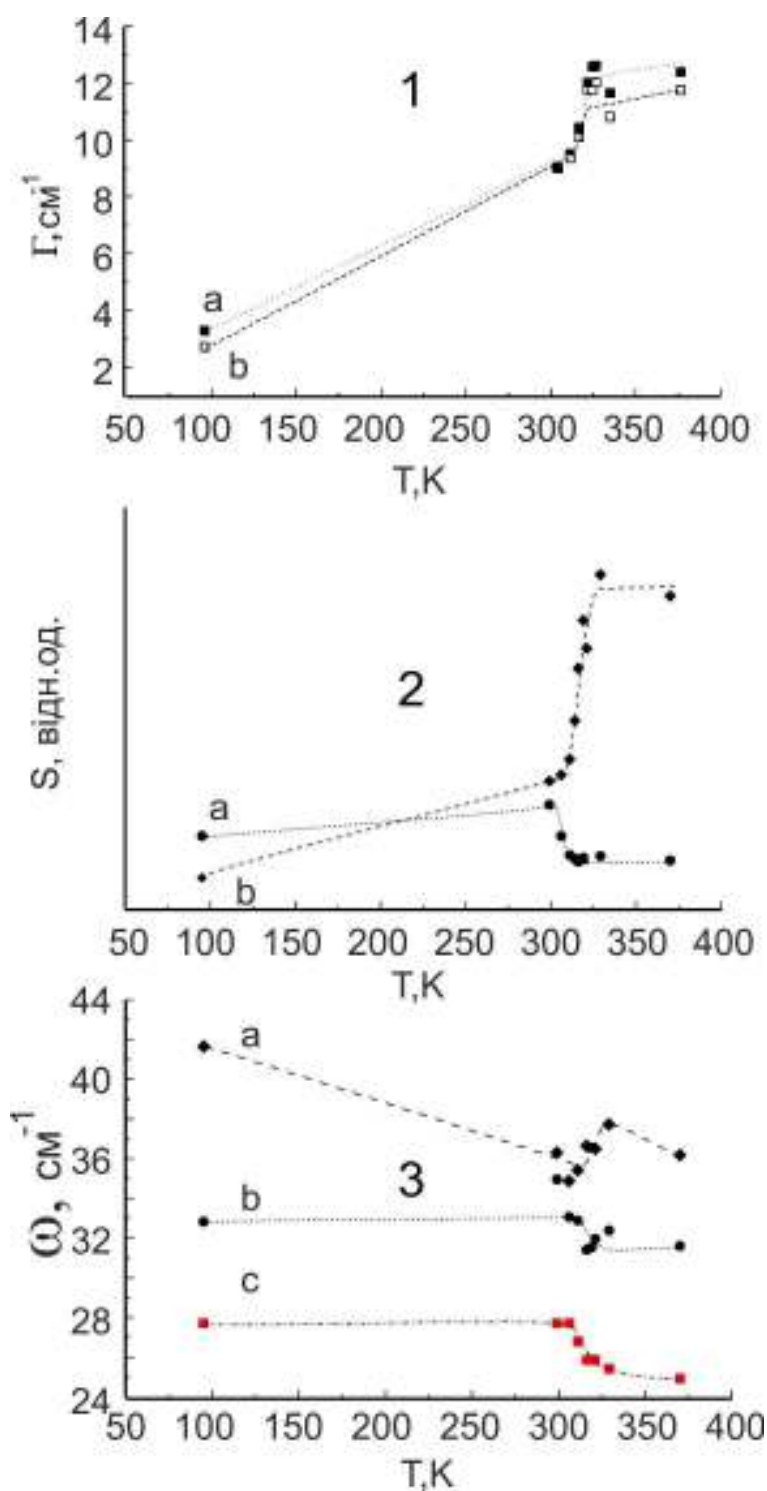


Рис. 7.5. Температурна залежність ширини піку або загасання (I) і інтегральна інтенсивність (II) спектральних ліній, позначених а та б на рис. 7.3, і частоти смуги фононів (III) з позначкою а, б та с на рис. 7.4.

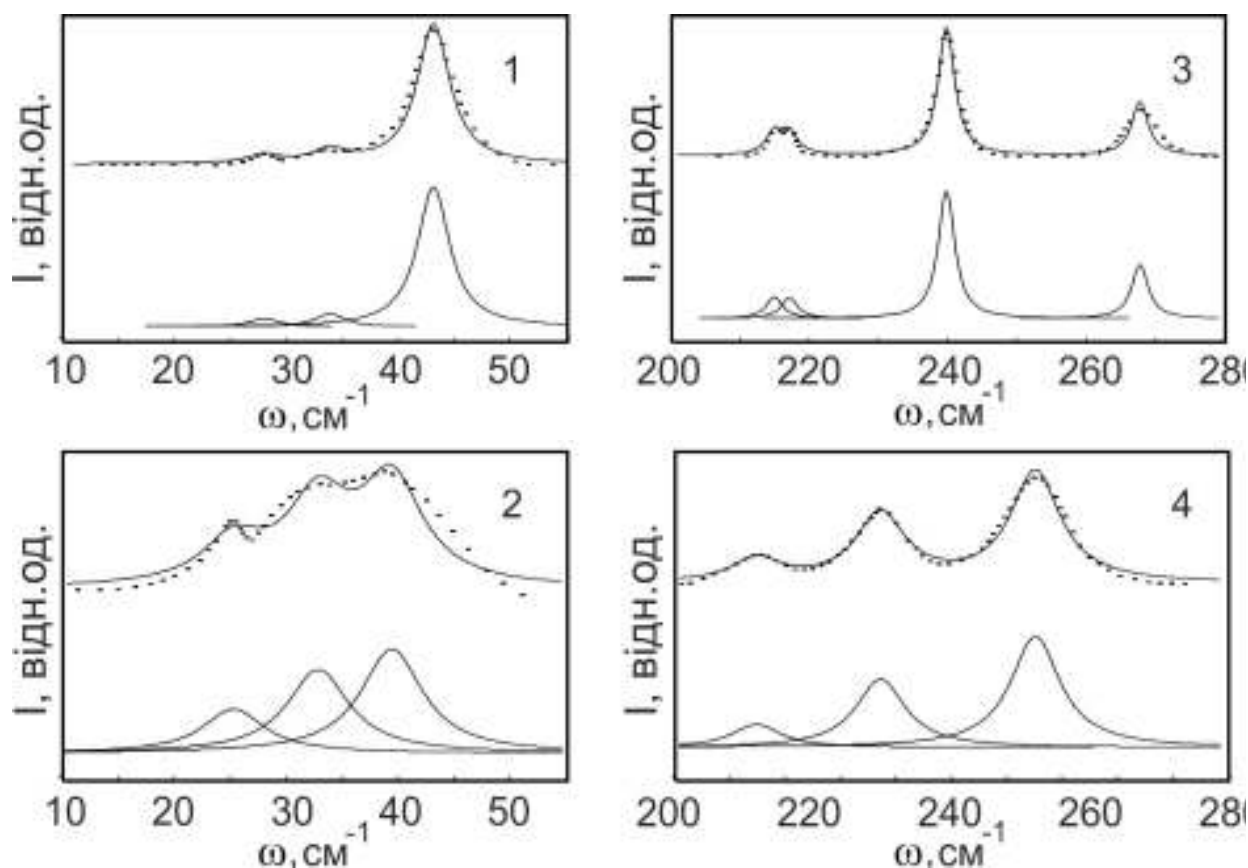


Рис. 7.6. Приклад підгонки спектральних ліній комбінаційного розсіювання за допомогою контурів Лоренца. 1 - 95K, 2 - 311K, 3 - 95K, 4 - 311K.

У високочастотному діапазоні півширина при пів-максимумі смуг на 240 і 280 cm^{-1} мають аномальну зміну в інтервалі 305-325 K. Зокрема, півширина піку 240 cm^{-1} плавно зростає від приблизно 3 cm^{-1} при 95 K до 10 cm^{-1} при 300 K, а потім швидко до 13 cm^{-1} трохи вище 320 K, після чого теплова зміна менш значна. Подібна поведінка спостерігається і для температурної залежності відносної інтенсивності цих двох смуг. У діапазоні низьких енергій чітко спостерігаються піки при 28, 33 та 43 cm^{-1} при 95 K (рис. 7.4 і 7.5). Найвища енергетична смуга цієї групи опускається до 34 cm^{-1} при нагріванні до 300 K, а потім до вищих хвильових чисел до 330 K, і назад до нижчих енергій з подальшим нагріванням. Аномальні зменшення хвильових чисел двох інших низькоенергетичних мод також спостерігаються при $305 < T < 325$ K, але ні в якому разі не відбувається перехід до нульової частоти. Можемо відзначити значний перерозподіл інтенсивності цих трьох смуг низької енергії

при збільшенні температури. З'являється дуже слабка смуга близько 22 см^{-1} при $T > 310 \text{ К}$ (рис. 7.4). Вищезазначені спостереження відповідають появі фазового переходу першого роду в кристалах CuInP_2S_6 в інтервалі між 305 і 325 К.

Симетрійний аналіз коливальних мод кристалу CuInP_2S_6 впливає з кореляції групи симетрії аніонів $(\text{P}_2\text{S}_6)^{4-}$ і тих, що знаходяться в катіонних ділянках з точковою групою кристала. Вільні $(\text{P}_2\text{S}_6)^{4-}$ аніони мають D_{3d} симетрію та мають наступні внутрішні моди [309]:

$$\Gamma_{\text{int}}(\text{P}_2\text{S}_6) = 3A_{1g}(R) + A_{1u} + 2A_{2u}(IR) + 3E_g(R) + 3E_u(IR),$$

де R та IR позначають моди, які активні в Раманівських та інфрачервоних спектрах, відповідно. Внутрішні коливання можна розділити на чотири групи, які будуть називатися режимами P-S, P-P, S-P-S та S-P-P. Чотири хвилі розтягування P-S зв'язків (ν) визначають $A_{1g} + A_{2u} + E_u + E_g$. Рухи в протифазі PS_3 груп розтягують зв'язки P-P і мають симетрію A_{1g} . Режими деформації S-P-S (δ), які змінюють кути S-P-S, дають інший набір $A_{1g} + A_{2u} + E_u + E_g$. Коливання згину S-P-P, тобто згину PS_3 групи відносно P-P зв'язку, призводять до моди $E_u + E_g$. Мода A_{1u} відповідає коливанням кручення $(\text{P}_2\text{S}_6)^{4-}$.

Структура CuInP_2S_6 у сегнетоелектричній фазі (просторова група Cc , точкова групи m) [28 і 17] описується чотирма формульними одиницями в елементарній комірці та всіма атомами в загальних положеннях (C_I). Елементарна комірка містить дві формульні одиниці в межах одного шару. Незвідні представлення оптичних та акустичних коливань

$$\Gamma_{\text{opt}} = 28A' + 29A'', \quad \Gamma_{\text{acoust}} = 2A' + A''$$

де як A' , так і A'' активні як в Раманівських, так і в інфрачервоних спектрах. Тут внутрішні $(\text{P}_2\text{S}_6)^{4-}$ моди розщеплюються на $36A$ коливання за рахунок резонансної взаємодії між двома аніонами в одній елементарній комірці. Зовнішні трансляції та лібрації аніонів припадають на $12A$ моди, а інші моди відносяться до рухів катіонів. У параелектричній фазі (просторова група $C2/c$, точкова група $2/m$) [17] елементарна комірка все ще містить дві формульні

одиниці. Cu та In знаходяться в двічі симетричних положеннях (C_2), тоді як атоми P і S займають загальні позиції. Очікувані моди

$$\Gamma_{opt} = 14A_g(R) + 16B_g(R) + 13A_u(IR) + 14B_u(IR), \quad \Gamma_{acoust} = A_u + 2B_u.$$

Внутрішні $(P_2S_6)^{4-}$ коливання дають $9A_g + 9B_g + 9A_u + 9B_u$. Існує 21 зовнішніх оптичних мод, для яких $2A_g + 4B_g + 2A_u + 4B_u$ пов'язано з трансляціями катіонів.

Структура при кімнатній температурі $Sn^{IV}P_2S_6$ була описана в межах нецентросиметричної групи $R3$ з усіма атомами у положеннях C_3 [304]. Ромбоєдрична елементарна комірка містить лише один $(P_2S_6)^{4-}$ і один катіон, і тому моди

$$\Gamma_{opt} = 8A + 8E, \quad \Gamma_{acoust} = A + E,$$

де обидва A і E проявляються як в спектрах комбінаційного розсіювання, так і в інфрачервоних спектрах. Внутрішні аніонні моди визначаються $\Gamma_{int}(P_2S_6) = 6A + 6E$. $3A + 3E$ зовнішні моди, і лише $2A + 2E$ є оптичними.

Для кристалів $CuInP_2S_6$ і $Sn^{IV}P_2S_6$ аніон $(P_2X_6)^{4-}$ описується кристалічним полем у халькоген фосфатній серії $A^I B^{III} P_2 X_6 - M^{II} P_2 X_6 - M^{IV} P_2 X_6$. Розщеплення внутрішніх мод аніону буде значним при наявності двох типів катіонів, принаймні в SnP_2S_6 . Наступним найбільш симетричним випадком є шаруватий $Fe_2P_2Se_6$, в якому $(P_2Se_6)^{4-}$ знаходиться в позиціях C_3 і має одну формульну одиницю на одну елементарну комірку, а також $Fe_2P_2S_6$ з $(P_2S_6)^{4-}$ в позиції C_{2h} [310, 311]. До іншої крайності можемо віднести 3D - з'єднання типу $Sn^{II}P_2S_6$, який в параелектричній фазі (просторова група $P2_1/c$) має елементарну комірку з двома формульними одиницями і $(P_2S_6)^{4-}$ в позиції C_i [306]; внутрішні аніонні моди такі ж, як у параелектричному $CuInP_2S_6$. Зовнішні коливання ґратки також розвиваються подібно до серії халькогенфосфатів: SnP_2S_6 має 4 зовнішніх оптичних мод, тоді як обидва параелектричні $Sn_2P_2S_6$ і $CuInP_2S_6$ мають 21.

Результати детальних досліджень поляризованих раманівських спектрів $Sn^{II}P_2S_6$ були представлені в роботі [306]. Відомо, що внутрішні аніонні

коливання в цьому матеріалі спостерігаються в діапазоні від 160 до 600 см^{-1} . Валентні коливання P-S з'являються в інтервалі частот 550-600 см^{-1} , коливання обумовлені розтягуванням P-P зв'язків близько 380 см^{-1} , коливання деформації S-P-S в області 190-260 см^{-1} а рухи згину S-P-P близько 170 см^{-1} . Внутрішні моди тієї ж симетрії можуть з'єднуватись, наприклад таким чином, що P-P (P-S) моди можуть сприяти коливанням 550-600 см^{-1} (380 см^{-1}). Зовнішні моди спостерігаються нижче 150 см^{-1} , аніонні лібрації в діапазоні від 85 до 150 см^{-1} , а катіонні переміщення в інтервалі від 26 до 70 см^{-1} . Для шаруватих тіофосфатів внутрішні та зовнішні моди розташовані в діапазонах хвильових чисел, аналогічних до 3D $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ [310, 312, 313, 314, 315, 316, 317, 318, 319, 320] Оскільки група $(\text{P}_2\text{S}_6)^{4-}$ має більш відкриті базальні трикутники та більш різноманітні можливі середовища катіонів у шаруватих структурах, зв'язування тих самих мод симетрії там відрізнятиметься від тих, що спостерігається у випадку 3D кристалів.

Таблиця 7.1.

Розподіл по симетрії для внутрішніх коливань $(\text{P}_2\text{X}_6)^{4-}$ аніонів і для внутрішніх і зовнішніх оптичних коливань $\text{MM}'\text{P}_2\text{X}_6$ кристалічної ґратки.

Склад	Прос- торова група	Z	Мол. сим.	Site сим.	Внутр. колив. аніонів	Група.	Внутр. оптичні колив.	Зовнішн. оптичні колив.
SnP_2S_6	C_3^4 (R3)	1	D_{3d}	C_3	6A + 6E	C_3	6A+6E	2A+2E
$\text{Fe}_2\text{P}_2\text{Se}_6$	C_3^4 (R3)	1	D_{3d}	C_3	6A + 6E	C_s	6A+6E	3A+3E
$\text{Fe}_2\text{P}_2\text{S}_6$	C_{2h}^3 (C2/m)	1	D_{3d}	C_{2h}	6A _g +3B _g +4A _u +5B _u	C_{2h}	6A _g +3B _g + 4A _u +3B _u	2A _g +4B _g + 1A _u +2B _u
$\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ $\text{Pb}_2\text{P}_2\text{S}_6$	C_{2h}^5 (P2 ₁ /c)	2	D_{3d}	C_i	9A _g +9A _u	C_{2h}	9A _g +9B _g + 9A _u +9B _u	6A _g +6B _g +5A _u + 4B _u
CuInP_2S_6	C_{2h}^6 (C2/c)	2	D_{3d}	C_1	18A	C_{2h}	9A _g +9B _g + 9A _u +9B _u	5A _g +7B _g +4A _u +5 B _u

Не всі $28 A' + 29 A''$ моди Раманівських спектрів спостерігаються експериментально, із тих, що очікувались теоретично в сегнетоелектричному CuInP_2S_6 . Двадцять смуг спостерігаються в спектрі $Y(ZZ)X$ та 21 в $Y(ZY)X$ (рис. 7.1). Деякі з них можуть бути деполяризованими. Можна вважати, що найбільш інтенсивні з них відповідають $14A_g + 16B_g$ параелектричної фази, а більш слабкі смуги, що походять з $13A_u(IR) + 14B_u(IR)$. Подібні ефекти [306] спостерігались у випадку $\text{Sn}^{\text{II}}\text{P}_2\text{S}_6$. Слабка Раманівська активність смуг A' , які слідує з моделей A_u і B_u , також узгоджується з відносно невеликою спонтанною поляризацією в сегнетоелектричному CuInP_2S_6 . Спектр $Y(ZZ)X$ SnP_2S_6 містить 11 смуг, тобто більше, ніж $8A$, передбачений аналізом симетрії. Додаткові лінії - це, швидше за все, деполяризовані E моди.

Незважаючи на неоднозначність, накладену згаданими деполяризуючими ефектами, призначення смуг може бути встановлено шляхом перехресного посилення в сімействі галоген фосфатів. Для обох сполук, в яких досліджувались Раманівські спектри, лінії від 140 до 570 cm^{-1} можуть бути пов'язані з внутрішніми аніонними коливаннями, а ті, що мають менші хвильові числа, зовнішніми режимами. $6A$ внутрішні $(\text{P}_2\text{S}_6)^{4-}$ коливання в SnP_2S_6 тоді будуть пов'язаними з $\nu(\text{P-S})$ і $\nu(\text{P-P})$ при 566 і 380 cm^{-1} , $\delta(\text{S-P-S})$ на 173 , 209 і 266 cm^{-1} , а $\delta(\text{S-P-P})$ при 144 cm^{-1} ; лінія при 100 cm^{-1} , швидше за все, пов'язана з аніонними лібраціями, а слабка смуга при 57 cm^{-1} зі зміщенням Sn^{IV} . Аналогічний аналіз може бути проведений і для більш багатого на спектральні особливості CuInP_2S_6 з $\delta(\text{S-P-P})$ і $\delta(\text{S-P-S})$ модами в діапазоні $140 < \omega < 340 \text{ cm}^{-1}$. Нові смуги в діапазоні від 300 до 320 cm^{-1} і кілька піків в інтервалі 90 - 120 cm^{-1} , (скоріше за все аніонні лібрації) та 20 - 70 cm^{-1} (зміщення катіонів) виникають у присутності двох типів катіонів. Це також було помічено і в $\text{Cu}_{2-x}^{\text{I}}\text{M}_{2-x}^{\text{II}}\text{P}_2\text{S}_6$ ($M = \text{Mn}, \text{Cd}$) [313], де пари $\text{Cu}^{\text{I}}\text{-Cu}^{\text{I}}$ випадково замінюють M^{II} . У цих сполуках I-II більший вміст міді призводить до збільшення інтенсивності смуги при 300 - 320 cm^{-1} і зменшення смуги при 270 cm^{-1} . Таким чином, ці режими деформації аніону тісно пов'язані зі спотвореннями комірки S_6 ,

зайнятими Cu^{I} . Низькочастотні смуги пов'язані з T' відносними зміщеннями Cu^{I} та In^{III} , а також центру мас P_2S_6 аніона, але можна вважати, що катіонні вклади домінують. На підставі порівняння спектрів комбінаційного розсіювання $\text{M}_2\text{P}_2\text{S}_6$ і $\text{Cu}_{2x}^{\text{I}}\text{M}_{2-x}^{\text{II}}\text{P}_2\text{S}_6$ ($M = \text{Mn}, \text{Cd}$) моди, які зумовлені Cu^{I} в останньому, з'являються при хвильових числах нижче, ніж у модах M^{II} . Припускаючи, що для катіонних мод у CuInP_2S_6 маємо ті ж самі умови, смуги нижче (вище) 50 cm^{-1} можуть бути віднесені до Cu^{I} (In^{III}). Однак, не можна виключити змішаний катіонний характер цих ліній.

Теплова еволюція, яка спостерігається в $Y(ZZ)X$ спектрах CuInP_2S_6 , в першу чергу пов'язана зі зміщенням катіонів та режимами деформації P_2S_6 . Жодна з низькочастотних катіонних коливань не пов'язана з лінією збудження при підході температури T до T_c ; тобто фазовий перехід не зумовлений конденсацією м'якого фонону. Це узгоджується не тільки з очікуванням фазового переходу типу лад-безлад а не з переходом типу зміщення, а також з відсутністю тунелювання з передбачуваним дволямним потенціалом [321]. Як впливає з результатів кристалографічних досліджень CuBP_2S_6 ($B = \text{Cr}, \text{In}$), перехід у цих матеріалах відбувається шляхом упорядкування підрешітки Cu^{I} . У CuInP_2S_6 тоді з'ясовується, що T -залежні позиційні зміщення [17] в In^{III} не містять компоненту зсуву, а динаміка переходу буде релаксаційною. Зміни хвильового числа та відносної інтенсивності смуг на низьких частотах можуть бути пояснені зв'язком між квазігармонічними осциляторами, тобто фононами при 28 та 33 cm^{-1} , які взаємодіють з 43 cm^{-1} . Проте більш інтуїтивне пояснення низькочастотної поведінки може бути дано за допомогою термічно активованих катіонних рухів. Останнє видається правдоподібним, враховуючи, що режими деформації P_2S_6 також зазнають теплових змін.

У $\text{Cu}_{2x}\text{Mn}_{2-x}\text{P}_2\text{S}_6$ при нагріванні також спостерігається перерозподіл інтенсивності серед низькочастотних смуг комбінаційного розсіювання [313]. Це було змодельовано припускаючи наявність термічно активованого процесу, опосередкованого нелінійним зв'язком між коливаннями ґратки та модами зміщення Cu^{I} , нормальними до шару. Зокрема, було запропоновано,

що заселення збуджених станів для мод деформації P_2S_6 дає змогу Cu^I пройти через базальний трикутник комірки S_6 і в між шаровий простір. Зі смугами при 60 і 45 cm^{-1} пов'язаними з T'_z коливаннями Cu^I , розташованими в шарах та в міжшарових просторах, відповідно, зміни відносних інтенсивностей відповідатимуть Т-підвищеній зайнятості останнього. Оскільки в діапазоні 250-350 cm^{-1} не було виявлено спільної термічної еволюції, було передбачено, що T'_z потенціал міді з нагріванням істотно не змінюється.

Випадок $CuInP_2S_6$ схожий, але дещо відрізняється [322]. У звичайній структурі іони Cu^I не існують в вигляді "статичних" біметалічних пар, як в $Cu_{2x}Mn_{2-x}P_2S_6$, а окремо займають одиницю S_6 . Результати кристалографічних досліджень показали, що деякі стрибкові рухи міді можуть відбуватись вже при $153\text{ K} < T < T_c$ між не-центральним внутрішньо шаровим простором та його подвійним еквівалентом, а також між внутрішньо- та між шаровими положеннями. При $T > T_c$ іони міді розподілені по різних дворазово-симетричних можливих положеннях. Таким чином, тут існують два термічно активовані процеси: один, який відповідає за втрату полярності; та інший, який посилюється в неполярній фазі і передує іонній провідності [29]. Можна передбачити взаємозалежність між збудженими станами P_2S_6 мод і появою обох типів стрибків між вузлами. На це вказують структурні дані [17]. З Cu^I у верхньому позацентровому мінімумі двохяного потенціалу, PS_3 групи піддаються повороту за годинниковою стрілкою, що пов'язано з малим зменшенням центрування Р-Р пари і подовженням (зменшенням) відстані Р-S, зменшенням (збільшенням) кутів розсіювання S-P-S у верхній (нижній) PS_3 групі. Кути S-P-P також більші і більш різноманітні у верхній піраміді, в порівнянні з нижньою. Перевертання вверх та вниз диполя Cu^I супроводжується поворотами P_2S_6 елементів. Крім того, виявилось, що дисперсія в довжинах Р-S зв'язків більша в параелектричній, ніж у сегнетиелектричній фазі, і значно більша, коли може бути уточнене часткове заповнення міжшарового простору.

Розумна інтерпретація залежності спектрів комбінаційного розсіювання світла від температури T , яка представлена на рис. 7.3-5 може бути отримана, приписавши низькочастотні смуги до зміщень Cu^{I} . Лінія при 43 см^{-1} у спектрі при 95 К має бути пов'язана з коливаннями T'_z у сприятливому, верхньому, позацентровому положенні в межах шару. T_i , що мають нижчі частоти, швидше за все, обумовлені коливаннями T'_z в інших вузлах міді або T'_{x-y} модами. «Пом'якшення» лінії 43-см^{-1} в межах сегнетоелектричної фази відображає ангармонічність потенціалу навколо верхнього зміщення від центру, що дозволяє займати впадини в нижньому зміщенні відносно центру, та деяким покидати шар. Перерозподіл інтенсивності між лініями низької частоти та між смугами деформації P_2S_6 при $220 < \omega < 280 \text{ см}^{-1}$, а також затухання останнього при $T < T_c$, найбільш імовірно може бути пов'язано зі стрибкоподібними рухами Cu^{I} в полярній фазі. Усі аномальні зміни спостерігаються між 305 та 325 К (рис. 7.5) звичайно, маємо справу з відновленням подвійної симетрії за рахунок стрибків в двохявному потенціалі; це призводить до стрибків в міжшаровий простір по мірі заселення деформаційних мод P_2S_6 . Зміни частоти зміщення Cu^{I} на рівні $305 < T < 325 \text{ К}$ вказують на модифікації форми іонного потенціалу при фазовому переході. Потенціал визначається сірковим оточенням, який, в свою чергу, визначається станом P_2S_6 при заданому T . Відносна інтенсивність у низькочастотному спектрі потім розвивається відповідно до T -залежних мінімумів потенціалу. Нарешті, варто зауважити, що відсутність теплових змін у смугах деформації P_2S_6 в $\text{Cu}_{2x}\text{Mn}_{2-x}\text{P}_2\text{S}_6$ підтверджує, що ті, які спостерігаються тут, пов'язані з втратою полярності.

Середня амплітуда коливань катіонів у напрямку Z (осі c^*) може бути оцінена з компоненти U_{33} теплового фактору, отриманого в кристалографічному дослідженні [17]. При 153 К $\langle u_z^2 \rangle^{1/2}$ становить 0.22 Å для Cu^{I} в позацентровому внутрішньшаровому положенні та 0.10 Å для In^{III} ; вони зростають до 0.35 та 0.14 Å відповідно при кімнатній температурі. Середня

амплітуда також може бути оцінена в гармонічному наближенні з частоти T'_z за допомогою рівняння Круікшанка [313]. Таким чином, для діапазону 40 cm^{-1} при 153 K і 35 cm^{-1} при 300 K отримуємо 0.19 і 0.31 Å , відповідно. Ці значення досить добре співпадають з кристалографічними даними для позацентрового Cu^I . Запропоноване вище тлумачення для температурної залежності спектрів комбінаційного розсіювання також узгоджується з даними по розсіюванню нейтронів в CuInP_2S_6 . Квазіпружне розсіювання, яке свідчить про стрибкові рухи, спостерігалось при $T > T_c$ і зникло лише значно нижче переходу. Більше того, непружний пік, який, ймовірно, представляє більше одного оптичного фонону, був виявлений приблизно при 3.7 MeV (30 cm^{-1}). Оскільки переріз нейтронного розсіювання для індію відносно незначний, ці особливості, швидше за все, пов'язані з динамікою іонів міді.

І на решті, отримані 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 режимами деформації P_2S_6 груп та коливаннями Cu^I ; вони у свою чергу впливають на виникнення фазового переходу та іонний транспорт у цій системі. Для подальшого дослідження поляризаційних механізмів були проведені діелектричні вимірювання. Зрозуміло, що для більш кількісного опису динаміки переходу важливо провести комплексне дослідження поляризованої раманівської спектроскопії, яка дозволить виявити всі теоретично прогнозовані коливання.

7.2. Дипольне упорядкування і критична поведінка статичних і динамічних властивостей в тривимірних і шаруватих кристалах типу $M/M_2P_2X_6$ ($M1, M2$ - Sn, Cu, In; X - S, Se)

Раніше були суперечки про природу розупорядкування міді (статичного чи динамічного) у неполярній фазі CuMP_2S_6 . Крім того, можливо, що ФП в CuInP_2S_6 містить компоненту типу зміщення іонів In^{3+} . У більш загальному

сенсі, CuMP_2S_6 можна розглядати як незвичайний модельний матеріал для вивчення кооперативних дипольних ефектів у двовимірній матриці. Таким чином, було б цікаво вивчити критичну поведінку статичних та динамічних властивостей у цих шаруватих тіофосфатах. Також можна очікувати нових особливостей, що супроводжують дипольне упорядкування в сполуках, які демонструють іонну провідність. У цьому контексті нами проведені вимірювання діелектричних властивостей та спектрів комбінаційного розсіювання в кристалах CuInP_2S_6 .

Для досліджень кристали CuInP_2S_6 були приготовані, як було описано раніше [28]. Зразки мали розмір приблизно $4 \times 3 \times 0.2$ мм³. Для формування вимірного конденсатора срібна паста наносилася на поверхні (001), тобто діелектричні вимірювання проводились перпендикулярно до кристалічних шарів. Температурна залежність діелектричної проникності вимірювалась за допомогою комп'ютеризованого обладнання [224]. Точність вимірювань становила 0.1% для реальної частини ϵ' та 0.5% для уявної частини ϵ'' комплексної діелектричної проникності. До зразків було прикладено вимірне електричне поле 50 мВ в діапазоні частот 10 - 10^5 Гц в темряві. Перед вимірюванням зразки відпалювались протягом однієї години; зміна температури здійснювалась зі швидкістю 0.1 К/хв.

Для дослідження комбінаційного розсіювання використовувалась ортогональна геометрія світлорозсіювання $X(ZZ)Y$. Декартові осі X і Y співпадають з кристалографічними осями a та b в площині шару, тоді як ось Z збігається з напрямком, нормальним до шарів (c^*). Для збудження використовувалось поляризоване випромінювання від He-Ne газового лазера з довжиною хвилі 6328 Å та потужністю близько 30 мВт. Випромінювання від нього було сфокусоване на поверхню шаруватих кристалів.

Найбільш яскраво виражені аномалії теплової зміни реальної і уявної частин діелектричної проникності кристала CuInP_2S_6 поблизу ФП на частоті 10^5 Гц представлені на рис. 7.7. В параелектричній фазі спостерігається

поведінка Кюрі-Вейса $\varepsilon' = C(T - T_0^+)^{-1}$ з константою $C=4700$ та температурою Кюрі $T_0 \sim 300\text{K}$ ($\varepsilon'^{-1}(T) \rightarrow 0$ коли $T \rightarrow T_0^+$). На фазовому переході першого роду із параелектричної в сегнетоелектричну фазу значення ε' "різко зменшується". Температура переходу отримується зі значення T , що відповідає нульовій похідній від ε' , та співпадає зі значенням $T_c \sim 323\text{K}$. Стрибкоподібна зміна при переході визначається з кривої ε'' , яка пропорційна діелектричним втратам. Варто зазначити, що величина ε'' досить велика у всьому досліджуваному температурному діапазоні параелектричної фази.

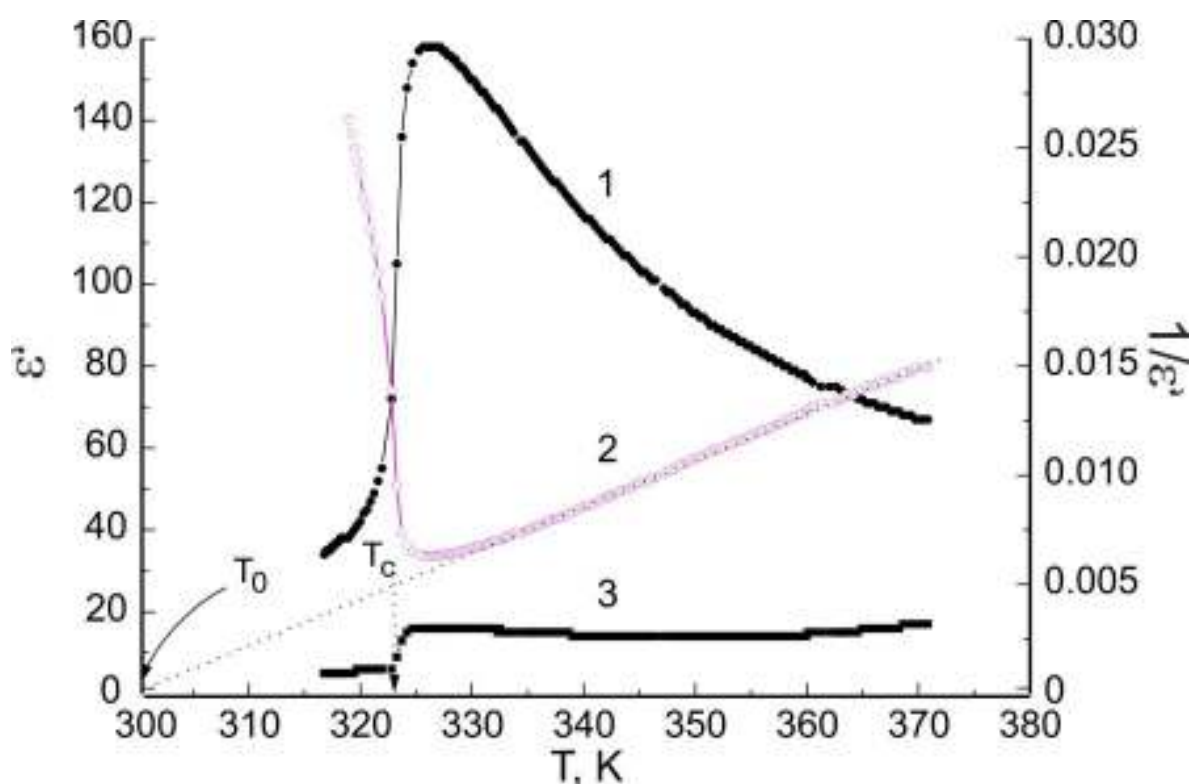


Рис. 7.7. Температурна залежність діелектричних властивостей кристалів CuInP_2S_6 отриманих в режимі охолодження на часті 10^5 Гц: 1- ε' ; 2- $1/\varepsilon'$; 3- ε'' .

Складові комплексної діелектричної проникності ε' і ε'' вимірювались на різних частотах в режимі нагрівання та охолодження (рис. 7.8, 7.9). Чітко спостерігається температурний гістерезис аномалій, біля ФП, шириною близько 3 К. Такий гістерезис характерний для фазового переходу першого роду.

Зниження частоти вимірювального поля призводить до зростання ϵ' при T_c (рис. 7.8) та вираженого відхиленні від закону Кюри-Вейса для $\epsilon'^{-1}(T)$ в параелектричній фазі.

Останнє свідчить про низькочастотні поляризаційні механізми. Існування цих механізмів очевидно з їх вкладу до $\epsilon''(T)$, виміряних на різних частотах (рис. 7.9). Два низькочастотних механізми поляризації можуть бути помічені на додаток до тих, що виникають внаслідок критичного уповільнення коливань параметра порядку при ФП. Вони скоріше за все можуть бути пов'язані з наступними властивостями. По-перше, максимум спостерігається на кривій $\epsilon''(T)$ при температурі, яка зменшується при зменшенні частоти вимірювального поля. По-друге, при найнижчих частотах 10 і 100 Гц ϵ'' зростає з підвищенням температури в параелектричній фазі. Ці низькочастотні криві також демонструють додатковий діелектричний внесок при $T < T_c$ (рис. 7.8, 7.9).

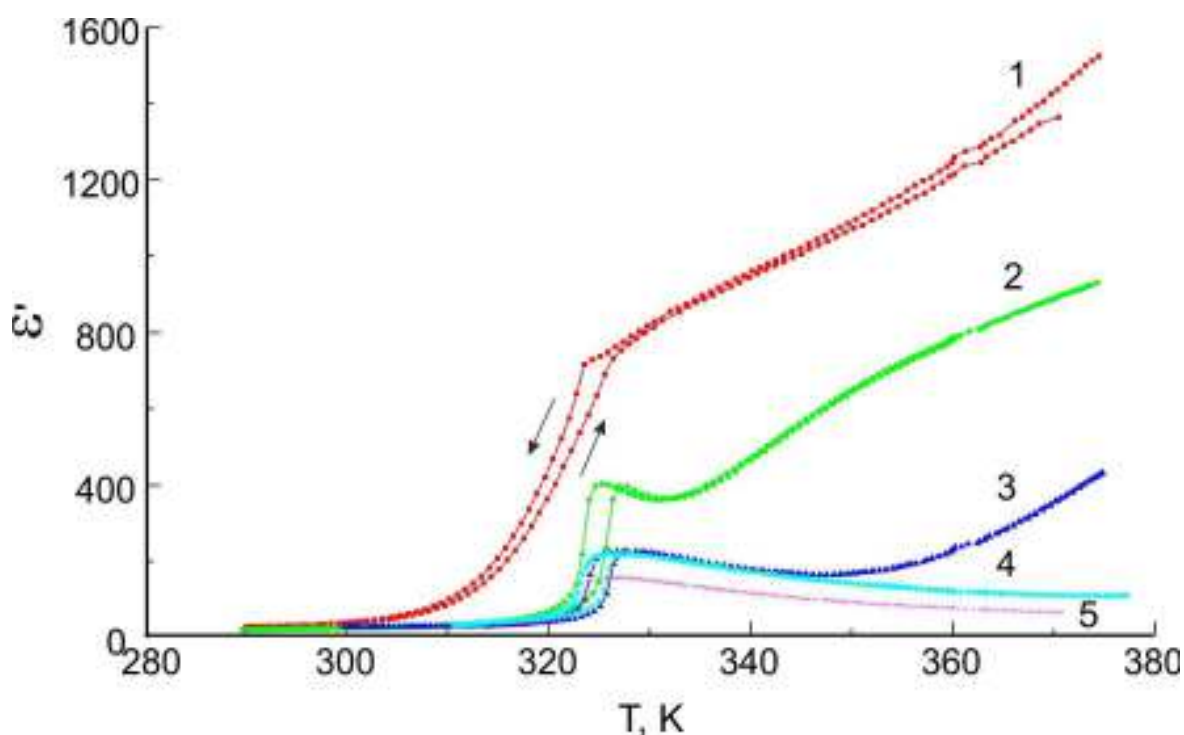


Рис. 7.8. Температурна залежність реальної частини діелектричної проникності ϵ' при охолодженні та нагріванні на різних частотах: 1-10; 2- 10^2 ; 3- 10^3 ; 4- 10^4 ; 5- 10^5 Гц.

Діаграми Коула-Коула чітко демонструють наявність двох низькочастотних механізмів поляризації (рис. 7.10). Найбільш низькочастотна дисперсія, ймовірно, обумовлена іонною провідністю: її внесок зникає при $T < 300$ К і збільшується при нагріванні кристала в параелектричній фазі. Більш кількісно ефекти релаксацийної поляризації можна описати за допомогою рівняння Дебая:

$$\varepsilon^* = \varepsilon' - i \cdot \varepsilon'' = \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty}{(1 + \omega^2 \cdot \tau^2)} - i \cdot \frac{(\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty) \cdot \omega \cdot \tau}{1 + \omega^2 \cdot \tau^2}, \quad (7.1)$$

де: τ - час релаксації для заданого поляризаційного механізму; $\varepsilon' = \varepsilon_0$ при $\omega = 0$; а $\varepsilon' = \varepsilon_\infty$ при $\omega \gg \tau^{-1}$.

Дуги кола діаграм Коула-Коула екстраполюються з кривої, визначеної високочастотними даними. Спектральне «розмивання», тобто існування розподілу часів релаксації, зміщує центр цих дуг від осі ε' .

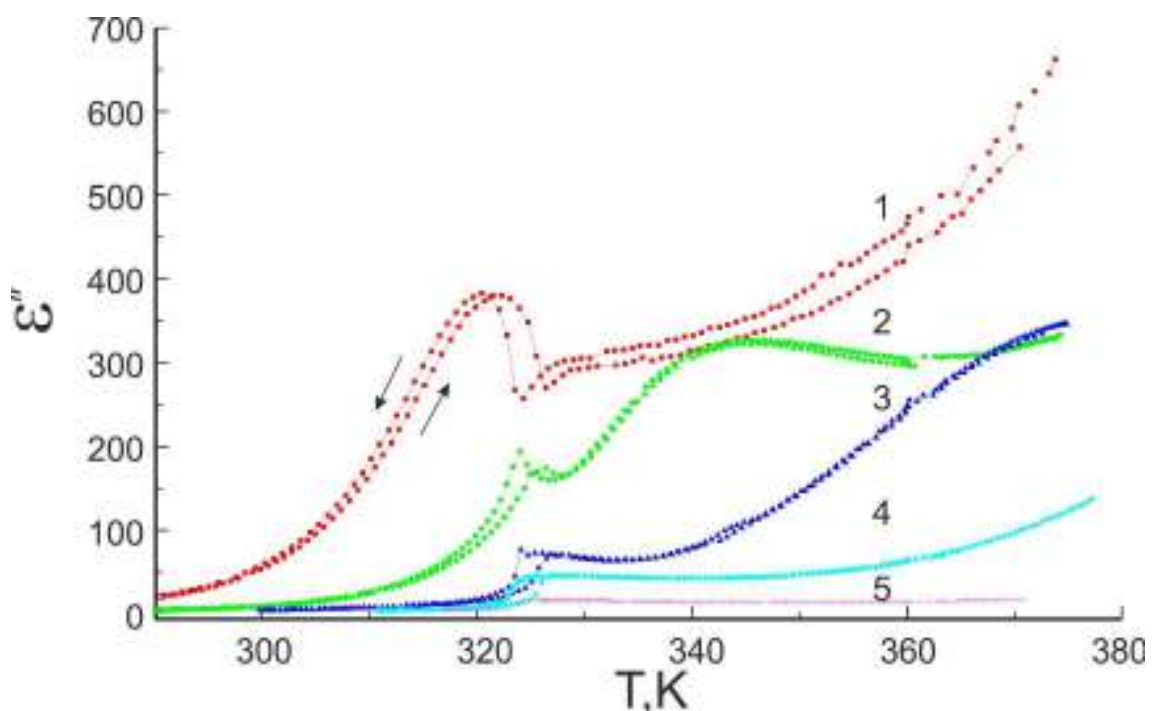


Рис. 7.9. Температурна залежність уявної частини діелектричної проникності ε'' при охолодженні та нагріванні на різних частотах: 1-10; 2- 10^2 ; 3- 10^3 ; 4- 10^4 ; 5- 10^5 Гц.

Як слід з даних рис. 7.10 при 330K, розмивання найбільше в районі T_c . Температурна залежність ϵ_∞ , яка визначається з діаграми комплексної діелектричної проникності, співпадає з рівнем $\epsilon'(T)$, виміряної на 10^5 Гц (рис. 7.11). Значення ϵ_0 зменшується при підвищенні температури, що узгоджується з температурною поведінкою поляризації через механізм теплової поляризації.

Дані показують, що частота релаксації збільшується при нагріванні кристала в параелектричній фазі. Для динаміки релаксації температура поведінки часу релаксації звичайно задовольняє закону Арреніуса:

$$\tau = \tau_0 \cdot e^{\frac{U}{kT}}.$$

У такому випадку графік в координатах $\ln\tau^{-1}$ як функція T^{-1} дає енергію активації $U \sim 1.17$ еВ.

Механізм поляризації на високих частотах пов'язаний з фазовим переходом першого роду типу лад-безлад. Його діелектричний внесок (за нашими позначеннями), виміряний на 10^5 Гц, задовольняє закону Кюри-Вейса $\epsilon' = C(T - T_0)^{-1}$, з $T_0 \sim 300$ К і $C \sim 4700$ К. Флуктуації параметру порядку структурного фазового переходу, ймовірно, містять дві компоненти. Одна з них є релаксацією за своїм характером і обумовлена стрибками міді в межах двоїмного потенціалу, що визначається сіткою S_6 і які спрямовані по нормалі до шару. Інша - коливальна, і відноситься до атома In, який зміщується від центросиметричного положення. Нещодавно перша компонента спостерігалася в нейтронних спектрах, отриманих за допомогою квазіпружного розсіювання на $5-10$ см $^{-1}$, а друга - як розм'якшення фононів в експериментах по розсіюванню світла.

Таким чином, дані діелектричних вимірювань кристалів CuInP_2S_6 дозволяють зробити висновок, що в досліджуваному діапазоні температур існують три механізми поляризації

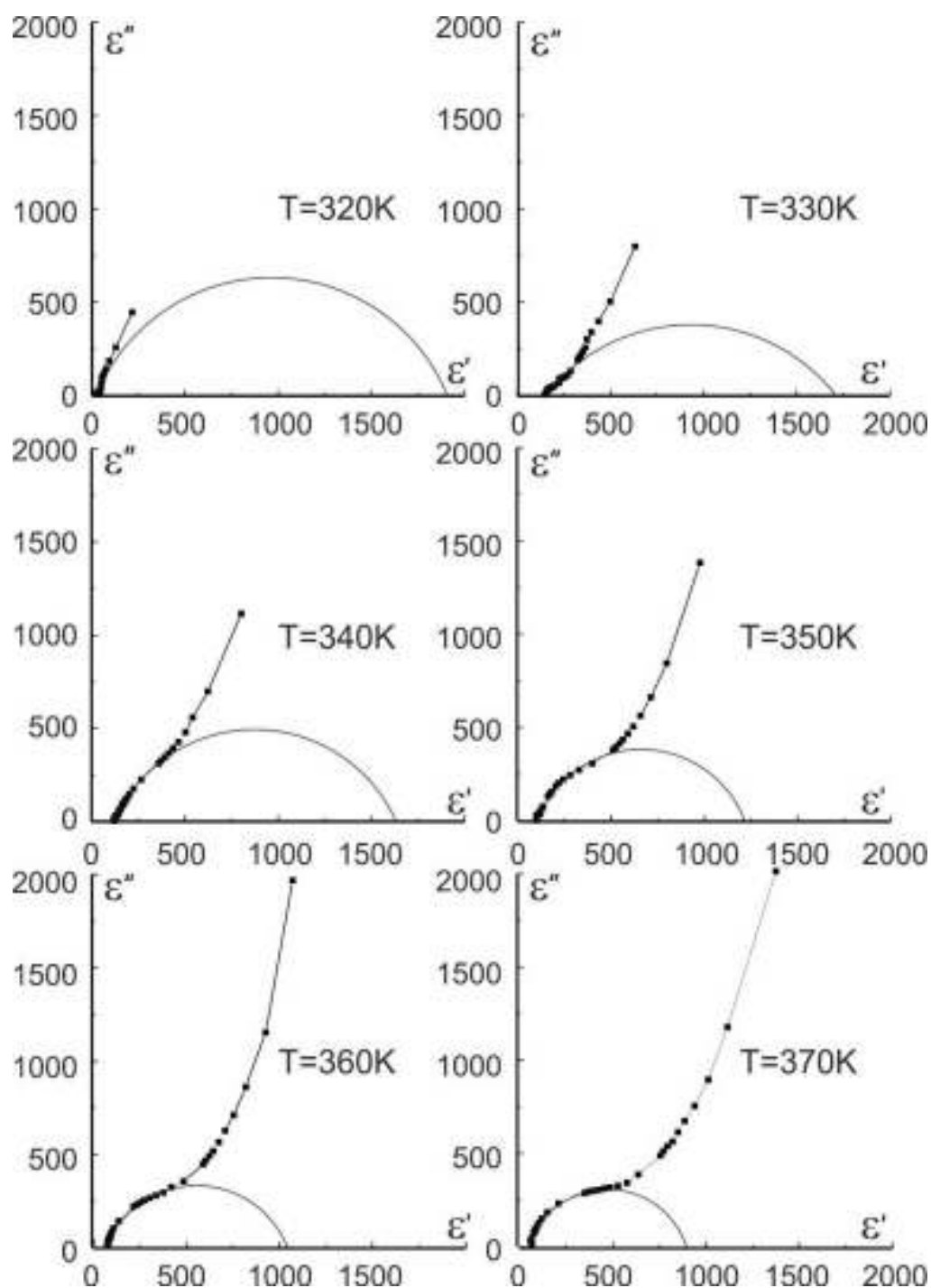


Рис. 7.10. Діаграми Коула-Коула для CuInP_2S_6 при різних температурах

Низькочастотний механізм релаксаційної поляризації виявляється на частотах нижче 10^3 Гц. Його спектр задовольняє дисперсійному відношенню Дебая. При $T > T_c$ температурна залежність частоти релаксації задовольняє закону Арреніуса, який описує теплову поляризацію в найпростішому наближенні; знайдено енергію активації $U \sim 1.17$ еВ. Діелектричний внесок

$\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty$ цього поляризаційного механізму збільшується при охолодженні (рис. 7.10). З рівнянь (7.1) та (7.2) значення ε' на фіксованій частоті, наприклад, на 10 Гц, зменшується зі зменшенням температури в параелектричній фазі. Також важливо відзначити стрибок $\varepsilon(T)$ на кривій 10 Гц. Температура, при якій цей розрив відбувається, співпадає з температурою стрибка кривої $\varepsilon'^{-1}(T)$, виміряною на 10^5 Гц. Цей факт підтверджує необхідність врахування перенормування енергії активації спонтанною поляризацією при $T < T_c$. У найпростішому наближенні $U_F = U_P + aP_s^2$. Раптове збільшення енергії активації при ФП в ацентричну фазу вповільняє процес релаксації переполіаризації зразка у вимірному полі. Отже, діелектричний внесок цього поляризаційного механізму зникає навіть при дуже низькій частоті 10 Гц. При $T < 300$ К цей компонент теплової поляризації практично «заморожується». Низькочастотний діелектричний внесок, ймовірно, визначається термічним "закиданням" атомів Cu у Ван-дер-Ваальсівський проміжок. Це узгоджується з кристалографічними доказами для ненульової ймовірності знаходження атомів Cu у проміжному міжшаровому просторі при $T > 300$ К і посилюється при нагріванні [17].

"Хвіст" на діаграмах Коула-Коула (рис. 7.10) вказує на наявність діелектричного вкладу, який збільшуються при $\omega \rightarrow 0$. Це вказує на присутність провідності в зразку. Як видно на кривих 1 і 2 рис. 7.11, провідність викликає збіжність при високих температурах ($T > 350$ К) між температурною залежністю ε' виміряною на 10 Гц і діелектричним внеском ε_0 , розрахованим для попереднього релаксаційного механізму поляризації. В CuInP_2S_6 , явно домінує провідність, яка обумовлена іонним транспортом Cu^+ . Така іонна провідність дійсно спостерігалася в CuInP_2S_6 [29], а також в ізоморфних $(\text{Mn}_{0.78}\text{Cu}_{0.26})_2\text{P}_2\text{S}_6$ кристалах [318]. З графіків комплексної проникності (рис. 7.9) можна визначити температурну залежність діелектричних втрат, пов'язаних з провідністю. Припускаючи, що такий іонний транспорт має активаційний характер, оцінка енергії активації може

бути отримана за допомогою побудови залежності $\ln \Delta \varepsilon = f(T^{-1})$, що дає значення $U_{tr} \sim 0.5 \text{ eV}$, яке узгоджується з тим, що знайдено в попередньому дослідженні [29].

Три механізми поляризації в CuInP_2S_6 взаємопов'язані. Зникнення спонтанної поляризації з нагріванням кристалів призводить до збільшення ймовірності того, що іони Cu^+ "закидаються" у Ван-дер-Ваальсові прогалини. Такі термічні «закидання» є необхідною умовою появи іонної провідності.

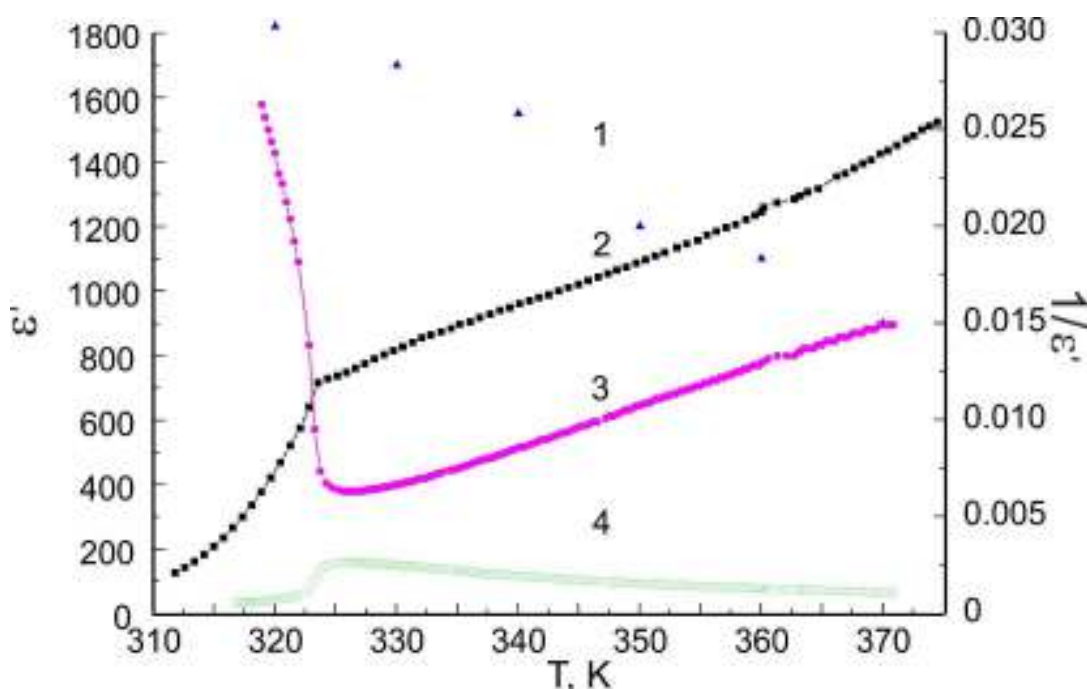


Рис. 7.11. Порівняння температурних залежностей в режимі охолодження ε_0 - 1; ε' на частоті 10 Гц - 2, $1/\varepsilon'$ при 10^5 Гц - 3; ε'' на 10^5 Гц - 4.

Вищеприведені результати з дослідження діелектричних властивостей та комбінаційного розсіювання з розділу 7.1. дозволяють зробити висновок, що флуктуації параметру порядку фазового переходу в кристалах CuInP_2S_6 відбуваються в діапазоні частот вище 10^5 Гц. Таким чином, діелектрична проникність на цій частоті, містить повну інформацію про аномалію сприйнятливості цих кристалів поблизу фазового переходу. Невелике значення константи Кюри-Вейса підтверджує характер ФП типу лад-безлад.

При переході з параелектричної до сегнетоелектричної фази спонтанна поляризація в CuInP_2S_6 виникає як наслідок впорядковування іонів Cu^+ в межах двохмного потенціалу всередині шарів, а також іонів In^{3+} , які зміщуються з центросиметричних положень. Температурно-залежне квазіеластичне розсіювання, яке спостерігається в нейтронних спектрах з шириною близько 5 см^{-1} , швидше за все, обумовлене динамікою упорядкування в цій системі. Наявність компоненти "зміщення" в спектрі флуктуацій параметру порядку ФП проявляється в сегнетоелектричній фазі через температурну еволюцію частот режимів зміщення решітки. Власні вектори цих низькочастотних мод містять відносні поступальні рухи катіонів Cu^+ і In^{3+} і центру маси аніонів $(\text{P}_2\text{S}_6)^{4-}$.

Цілком природно очікувати лінійну взаємодію нормальних коливань B_u -симетрії, які поляризовані вздовж осі Z перпендикулярно до шарів і містять зміщення Cu^+ та In^{3+} у цьому напрямку з сильно ангармонічною релаксаційною динамікою катіона Cu^+ . Значну роль також має відігравати взаємодія зазначених мод ґратки з внутрішніми коливаннями $(\text{P}_2\text{S}_6)^{4-}$ аніонів, які мають однакову симетрію.

Розупорядкування катіонів Cu^+ при переході в параелектричну фазу та їх теплове «закидання» в міжшаровий простір спричиняє зростання неоднорідності кристалічного поля всередині шарів при підвищенні температури. Це мало би підсилювати нееквівалентність $(\text{P}_2\text{S}_6)^{4-}$ аніонів і викликати загасання їх внутрішніх коливань при нагріванні.

У зв'язку з вищесказаним важливо зазначити, що динаміка розупорядкування іонів Cu^+ була виведена зі спектрів комбінаційного розсіювання та інфрачервоних спектрів кристалів CuCrP_2S_6 через порушення правила вибору для просторової групи $C2/c$.

Кореляція між температурними залежностями затухання та інтенсивності деформаційних мод аніонів та реальної частини діелектричної проникності на низькій частоті (10 Гц) (рис. 7.8) є дуже хорошою. Для

зазначених властивостей швидкість зміни з температурою найбільша в діапазоні 300 - 323 К в сегнетоелектричній фазі поблизу ФП.

"Кривизна" потенційної ями для іонів Cu^+ в міжшаровому просторі та в шарах повинна відрізнятися. Таким чином, в діапазоні $30\text{-}60\text{ см}^{-1}$ у спектрі комбінаційного розсіювання CuInP_2S_6 повинні спостерігатись дві смуги. Така ж ситуація має місце у випадку $(\text{Mn}_{0.78}\text{Cu}_{0.26})_2\text{P}_2\text{S}_6$ [318]. Ці смуги обумовлені рухами іонів Cu^+ вздовж осі Z у різних потенціальних ямах. При підвищенні температури змінюється кількість зайнятих «станів» іонів Cu^+ . Цей факт відображається в перерозподілі інтенсивності відповідних спектральних ліній, що відбувається при нагріванні вище 300 К. Швидкість зміни найбільша в інтервалі 300-323К, що аналогічно температурній поведінці низькочастотної діелектричної проникності $\epsilon'(T)$ на 10 Гц (рис. 7.8).

Очевидно, при нагріванні спонтанна поляризація зменшується, що пов'язано з розупорядкуванням іонів Cu^+ . Це, в свою чергу, збільшує ймовірність термічного «закидання» Cu^+ у міжшаровий простір. Такі "закидання" є передумовою появи іонної провідності. Значна ангармонічність внутрішніх деформацій аніонів $(\text{P}_2\text{S}_6)^{4-}$, які обумовлена зміною кутів S-P-S та S-P-P, дає чіткі спектроскопічні докази нестабільності позицій Cu^+ поблизу площини базального халькогену в досліджуваних шаруватих кристалах.

У кристалах CuInP_2S_6 нами було чітко простежено три поляризаційних механізми, які виникають у широкому діапазоні частот, і вони тісно пов'язані з тепловою еволюцією спектрів комбінаційного розсіювання. Вказані механізми та взаємозв'язкові процеси включають в себе: релаксаційне критичне уповільнення рухів 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^+ ; низькочастотна релаксаційна динаміка та зовнішні $(\text{P}_2\text{S}_6)^{4-}$ деформації, які "закидають" іони Cu^+ в міжшаровий простір; і іонна провідність, яка слідує за частковим заповненням міжшарових позицій міді.

7.3. Дослідження діелектричних властивостей шаруватих кристалів $\text{CuInP}_2\text{Se}_6$: послідовні переходи в сегнетоелектричний стан через неспівмірну фазу

Кристали халькогенофосфату побудовані з етан-подібних P_2X_6 ($\text{X}=\text{S}, \text{Se}$) груп і відцентрованих катіонів металів, та виявляють різні типи кооперативних дипольних ефектів [48]. Зокрема, як було показано вище, дипольне упорядкування спостерігається в шаруватому кристалі CuInP_2S_6 . Нижче $T_c < 315 \text{ K}$; іони Cu^{I} та In^{III} утворюють полярні підґратки, які зміщені в антипаралельних напрямках відносно середньої площини шару, що призводить до виникнення спонтанної поляризації (перпендикулярно до площини шарів) і формування сегнетоелектричного стану [17]. ФП в цій системі обумовлений активацією рухів іонів міді в двохявному потенціалі (еквівалентні позацентровим положенням) і визначається як ФП першого роду типу лад-безлад (моноклінна просторова група C_s до C_2/c) [28]. Селеновим аналогом цього кристалу є $\text{CuInP}_2\text{Se}_6$ який відноситься до відносно нового матеріалу цього класу. Калориметричні дані про існування широкого ФП в інтервалі між 220 і 240 K у цій сполуці були представлені роботі [37]. Рентгеноструктурні дослідження цих монокристалів показали, що високо- та низькотемпературні структури $\text{CuInP}_2\text{Se}_6$ (тригональної просторової групи $\text{P}\bar{3}1\text{c}$ та $\text{P}31\text{c}$, відповідно) дуже схожі на CuInP_2S_6 в параелектричній та сегнетоелектричній фазах, причому позацентрове зміщення Cu^{I} було меншим у першому випадку, ніж у останньому [323]. Ці дані вказують на те, що перехідні ефекти в сполуці селену і, можливо, твердих розчинах типу $\text{CuInP}_2(\text{Se}_x\text{S}_{1-x})_6$ потребують більш глибокого вивчення.

Кристали $\text{CuInP}_2\text{Se}_6$ були отримані комбінованим методом газотранспортних реакцій з наступною рекристалізацією. Досліджений монокристалічний шаруватий зразок мав червоно-чорний колір з приблизним розміром $5 \times 5 \times 0.1 \text{ мм}^3$. Діелектричні властивості визначались методом вимірювання комплексного опору на частоті 10^4 Гц з напруженістю вимірною

поля 10 В/см [149]. Електроди створювались шляхом нанесення графітової пасти на поверхні зразка, перпендикулярно напрямку [001], що збігається з віссю симетрії C_3 . Температуру зразка змінювалась зі швидкістю 0.1 К/хв та контролювалась з точністю ± 0.1 К.

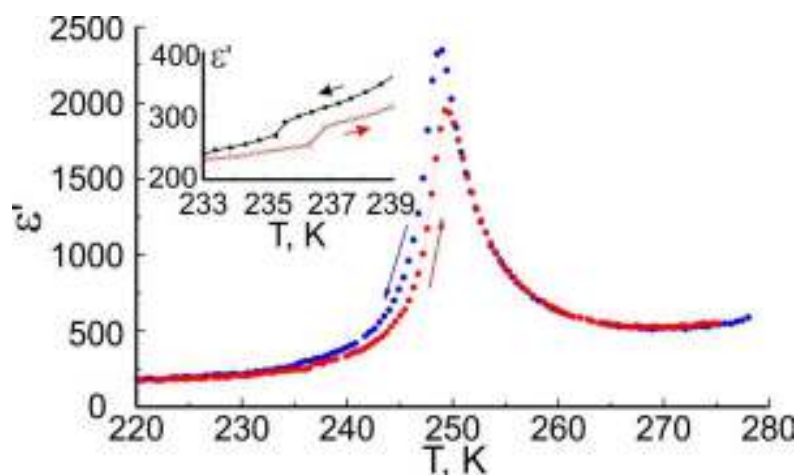


Рис. 7.12. Температурна залежність реальної частини діелектричної проникності ϵ' кристалу $\text{CuInP}_2\text{Se}_6$ при охолодженні та нагріванні. Вставка: збільшена ділянка поблизу $T=T_c$.

Температурна залежність реальної та уявної частин діелектричної проникності ϵ' і ϵ'' $\text{CuInP}_2\text{Se}_6$ показана на рис. 7.12 і 7.13, відповідно. На обидвох графіках чітко спостерігається максимум при $T_i \approx 248.5$ К в режимі охолодження. Менш помітно, але присутня аномальна зміна ϵ' та ϵ'' і при $T_c \approx 235.5$ К.

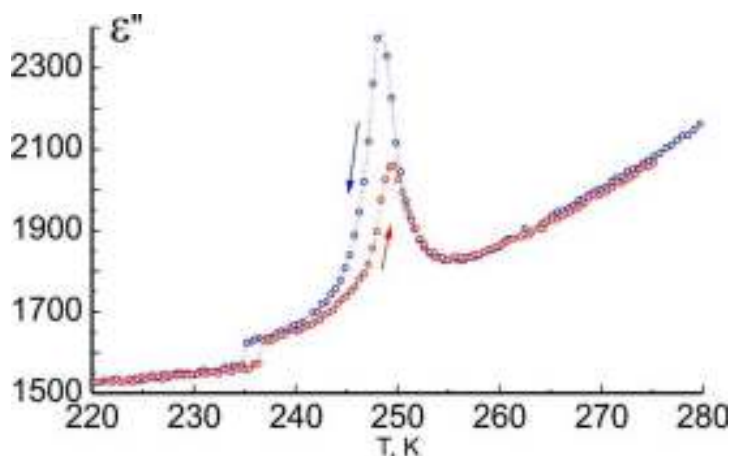


Рис. 7.13. Температурна залежність уявної частини діелектричної проникності ϵ'' кристалу $\text{CuInP}_2\text{Se}_6$ при охолодженні та нагріванні.

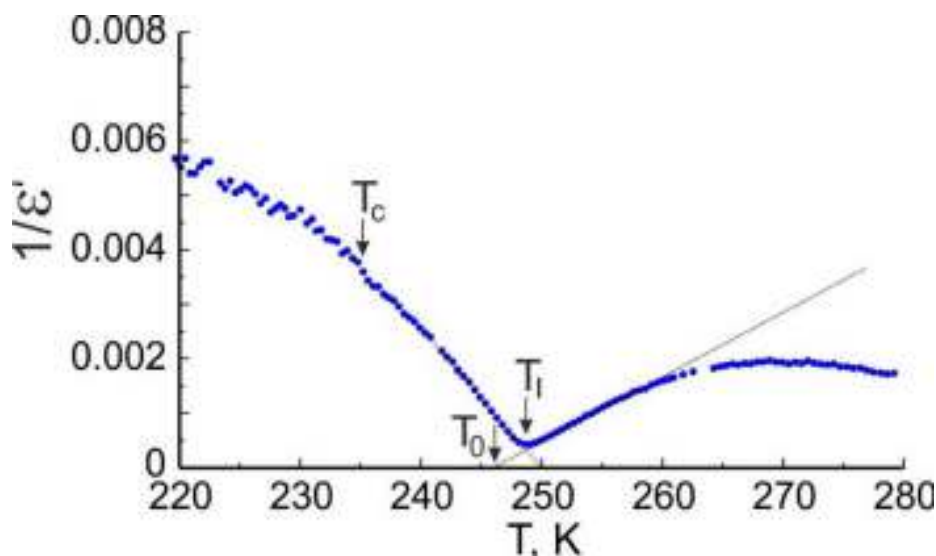


Рис. 7.14 Температурна залежність ϵ''^{-1} в режимі охолодження. Пунктирними лініями показані криві Кюрі-Вейса, які підходить для параелектричної та проміжної фаз.

Таким чином, в кристалах $\text{CuInP}_2\text{Se}_6$ відбуваються два фазових переходи, а не один широкий (як вважалось раніше). Другий перехід, вперше виявлений нами, включає порівняно слабкі ефекти ($\Delta\epsilon' \approx 50$, $\Delta\epsilon'' \approx 70$ при T_c), які не спостерігались раніше калориметричними та дифракційними дослідженнями [37]. Існує також деяка невідповідність щодо температури першого переходу T_i , так як вона спостерігається на декілька градусів вище в наших дослідженнях [37]. Така різниця була відзначена також у випадку CuInP_2S_6 і, як здається, нижчі температури переходу, як правило, виявляються при вивченні тонких полікристалічних зразків замість макроскопічних монокристалів [28]. Рис. 7.12. і 7.13. підтверджують параелектричну і сегнетоелектричну природу фаз високої та низької температур відповідно і забезпечують перші докази існування проміжної фази при $T_c < T < T_i$ у цьому матеріалі.

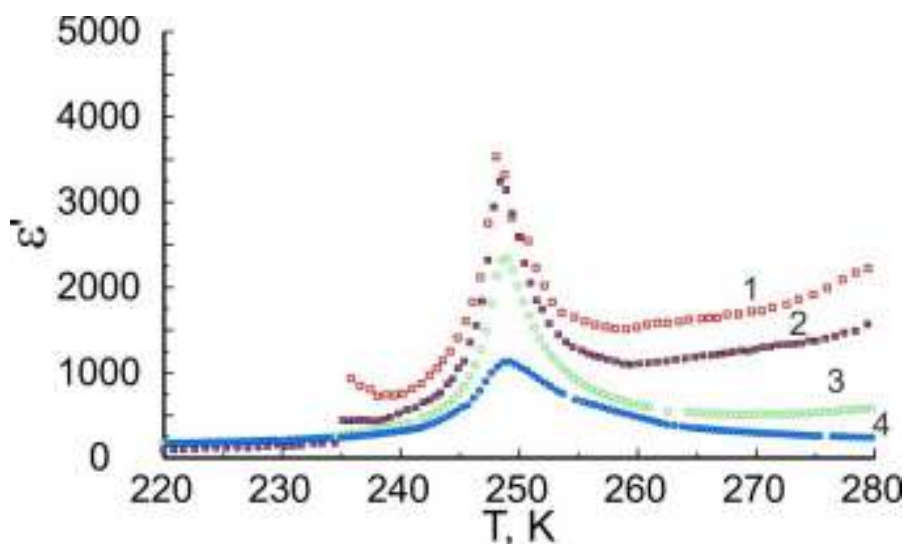


Рис. 7.15. Температурна залежність діелектричної проникності кристалів $\text{CuInP}_2\text{Se}_6$ на різних частотах: 1 – 100 Гц, 2 – 1 кГц, 3 – 10 кГц, 4 – 100 кГц.

Обидва переходи в $\text{CuInP}_2\text{Se}_6$ демонструють температурний гістерезис. Збільшення температури ФП на 1.5 К в T_c в режимі нагрівання скоріше за все означає, що цей ФП є переходом першого роду. З іншого боку, гістерезисні ефекти в інтервалі $T_c < T < T_i$ включають не тільки зсув вгору на < 1.5 К значення T_i , але, що більш важливо, досить велике зменшення значень ϵ' і ϵ'' майже у всьому температурному діапазоні під час циклу нагрівання. Останнє спостереження вказує на те, що цей ФП в проміжну фазу може бути другого роду.

Аналіз кривої ϵ' на відповідність поведінки згідно закону Кюрі-Вейса (КВ) виявляється досить інформативним. У параелектричній фазі закон Кюрі-Вейса виконується в інтервалі температур $249 < T < 260$ К (рис. 7.14).

$$\epsilon' = \frac{C^I}{T - T_0}$$

з константою $C^I = 7.5 \times 10^3$ К, а $1/\epsilon'$ екстраполюється до нуля при $T_0 = 246$ К. Відхилення від поведінки КВ, яке спостерігається при $T > 260$ К, може бути пов'язано з виникненням іонної провідності при підвищенні температури, як було показано для CuInP_2S_6 [28]; одночасне зростання кривої ϵ'' вище $T = 260$ К також свідчать про це. У проміжній фазі також виконується закон Кюрі-Вейса

з $C^{\text{II}} = 4 \times 10^3 \text{ K}$ і $T^{\text{II}}_0 = 251 \text{ K}$ (рис. 7.14). Значення констант Кюрі, визначені тут, мають величини, характерні для переходів типу "лад-безлад". Більше того, вони порівнянні з тими, що були знайдені для CuInP_2S_6 ($4,7 \times 10^3 \text{ K}$) [28], маючи на увазі схожі дипольні сили в сполуках сірки та селену. Це співпадає з тим, що і очікувалось, з огляду на те, що ті самі катіони, Cu^{I} та In^{III} , сприяють виникненню спонтанної поляризації P_s в обох матеріалах за рахунок різного відцентрового руху по відношенню до структури халькогену, що і призводить до виникнення слабкої P_s в селенодифосфаті, у порівнянні з тіофосфатом [323]. Відповідно виникає питання про можливу природу проміжної фази між параелектричним та сегнетоелектричним фазами, особливо з оглядом на те, що під час останніх рентгеноструктурних досліджень монокристалів [323] не були зафіксовані структурні у діапазоні температур 230-250 K. Просторова група низькотемпературної структури $P31c$ (C_{3v}^4) це підгрупа, яка складається з високотемпературної групи, $P-31c$ (D_{3d}^2); з кількістю формульних одиниць однаковою в обох фазах. У сегнетоелектричній фазі P_s з'являється вісь третього порядку C_3 , що визначає зникнення центру інверсії. Таким чином, беручи до уваги лише дві кінцеві фази, параметр порядку (полярний вектор $P_s \parallel Z$) буде перетворюватися відповідно до непривідного представлення A_{2u} точкової групи D_{3d} , і флуктуації P_s відповідно до представлення A_1 C_{3v} . Можна вважати, що проміжна фаза також описується точковою групою C_{3v} . Однак це означатиме, що ФП при T_c є ізоструктурним і супроводжується зміною модуля вектору P_s . Відомо, що такі ізоструктурні ФП є сильними переходами першого роду [235].

Альтернативною гіпотезою буде проміжна фаза, яка характеризується модульованою структурою. Зокрема, можна припустити, що T_i позначає перехід у неспівмірну (НС) фазу і що ФП при T_c є lock-in переходом, тобто модуль хвильового вектору q_m , який описує модульований просторовий розподіл P_s в проміжній фазі знижується до нуля при охолодженні до T_c . Тоді "не критичний" характер переходу при T_c можна інтерпретувати наступним

чином. Для власних сегнетоелектриків (де перехід зберігає об'єм елементарної комірки, наприклад, NaNO_2 [236] і $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ [148]), ϵ' у НС фазі визначається за допомогою внеску амплітудону та фазону. В одногармонійному наближенні синусоїдальної модуляції параметру порядку очікується, що діелектрична проникність буде меншою при T_c , ніж при T_i : збільшення частоти амплітудону при охолодженні призводить до зменшення діелектричного внеску (вклад фазону може збільшуватися, але лише трохи). Діелектрична проникність може бути збільшена внеском високих гармонік, які виникають, коли профіль модуляції P_s в НС фазі стає домено-подібним при охолодженні до T_c [324]. У CuInP_2S_6 спостерігається квазіпрямокутна петля діелектричного гістерезису [17], що вказує на дуже слабку рухливість доменних стінок і відсутність вкладів вищого порядку в ϵ' . Швидше за все, $\text{CuInP}_2\text{Se}_6$ поводить себе так само, відповідно ϵ' в НС фазі визначається лише амплітудоном. Крім того, для сегнетоелектриків-напівпровідників, таких як ці халькогенфосфати, рухливість доменних стінок в сегнетоелектричній фазі може суттєво зменшуватися носіями заряду (за рахунок екранування); подібне зниження рухливості може мати місце для "солітонів" в НС фазі. Це добре проілюстровано на прикладі різних складів системи $\text{Sn}_2\text{P}_2(\text{Se}_x\text{S}_{1-x})_6$, в яких дійсно дуже мала аномалія ϵ' спостерігається при lock-in переході (T_c) в одному з кристалів з найбільшою провідністю [214]. Варто також зазначити, що сильний температурний гістерезис для кривих ϵ' і ϵ'' у всьому інтервалі проміжної фази спостерігається і в НС фазі інших відомих сегнетоелектричних матеріалів [148, 208].

Гіпотеза проміжної НС фази може бути продовжена для припущення можливого існування ТЛ, тобто параметр неупорядкування x може мінятися таким чином, щоби хвильовий вектор модуляції q_m безперервно зменшувався до нуля, оскільки лінії ФП $T_i(x)$ і $T_c(x)$ на T - x діаграмі сходяться до потрібної точки $T(x_0)$ [202, 244, 325, 326, 327]. Поява та поведінка ТЛ в гексагональних

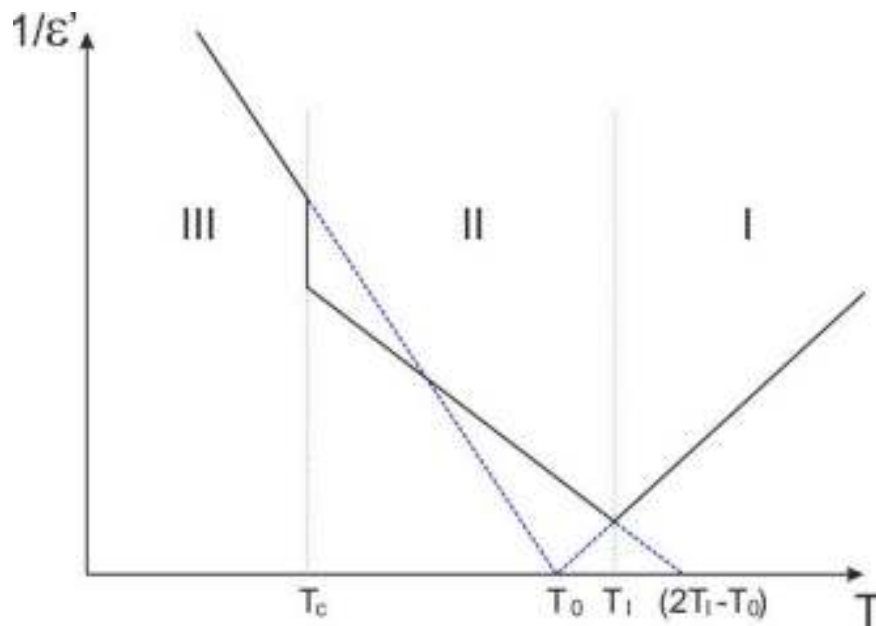


Рис. 7.16. Обернене значення діелектричної проникності поблизу поздовжньої ТЛ. Суцільна крива задовольняє наступним рівнянням у: параелектричній фазі (I), $\varepsilon' = C(T - T_0)^{-1}$; неспівмірній фазі (II), $\varepsilon' = C(2T_i - T_0)^{-1}$; і сегнетоелектричній фазі (III), $\varepsilon' = 2C(T_0 - T)^{-1}$.

та тригональних кристалах розглядалась теоретично в роботах [214, 325]. Для $P_s \parallel [001] \parallel C_3$ можливі два типи ТЛ, кожна з яких пов'язана з поздовжньою ($q_m \parallel [001]$) та поперечною ($q_m \perp [001]$) модуляцією [326]. Наприклад, для поздовжнього випадку магнітної системи з коротко діючою взаємодією, сприйнятливості змінюється неперервно при T_i і має місце стрибок при T_c [244]. Крім того, встановлено, що температури ФП задовольняють співвідношенню:

$$\frac{(T_0 - T_c)}{(T_i - T_0)} \approx 4.4$$

Слабкий ФП першого роду виявляється у поперечному випадку, а характер ФП першого роду стає сильнішим, оскільки збільшується анізотропія базової площини. Критична поведінка одновісного сегнетоелектрика з гексагональною симетрією в околі ТЛ досліджувалась також і ренорм груповими методами [199, 327], однак, у цій роботі аналізується лише випадок поперечної модуляції. Слід звернути увагу, що на діаграмах станів

гексагональних кристалів рідкоземельних металів Tb, Dy та Ho [328] спостерігається поперечна модуляція та поведінка ТЛ.

Співвідношення $(T_0 - T_c)/(T_i - T_0) \approx 4.2$ у нашому випадку, а крива $1/\varepsilon'$ на рис. 7.14 має схожу форму до оберненої сприйнятливості поздовжньо модульованої системи, яка вважається близькою до ТЛ як у роботі [214] (рис. 7.15). Однак на рис. 7.14 представлені результати вимірювань, проведених далеко від ТЛ (якщо воно існує), оскільки температурна ширина НС фази $T_i - T_c$ зменшується, з наближенням до ТЛ, тобто $T_i - T_c \propto (x - x_{LP})^2$, де x_{LP} локалізує ТЛ на T - x діаграмі. Порівняння можна зробити зі $\text{Sn}_2\text{P}_2(\text{Se}_x\text{S}_{1-x})_6$, де $x - x_{LP} = 0.72$ та $T_i - T_c = 28$ К для $x = 1$. Перехід до ТЛ може бути передбачений, змінюючи x поступово в $\text{CuInP}_2(\text{Se}_x\text{S}_{1-x})_6$. На наявність ТЛ буде вказувати збільшення значення діелектричної проникності вздовж лінії $T_i(x)$ і $T_c(x)$: $\varepsilon'(T_i)$ і $\varepsilon'(T_c) \propto |x_{LP} - x|^{-1}$. Дослідження цих можливостей, безумовно, повинно передувати дифракційному дослідженню, який має визначити існування та детальний характер НС фази в $\text{CuInP}_2\text{Se}_6$ в інтервалі між T_i і T_c .

До цього дослідження сегнетоелектричний характер низькотемпературної фази $\text{CuInP}_2\text{Se}_6$ був прийнятий за аналогією з CuInP_2S_6 , але поява проміжної, можливо, НС фази, була непевною. Проте свідченням останнього, наведеним тут, не є дивним. Мало того, що така НС-фаза є добре сформованим явищем у тісно пов'язаній системі $\text{Sn}_2\text{P}_2(\text{Se}_x\text{S}_{1-x})_6$, однак також відомо, що шаруватий CuCrP_2S_6 також містить проміжну фазу, хоча й ще погано вивчену, і яка знаходиться в інтервалі між параелектричною фазою $T > 190$ К і антисегнетоелектричною $T < 150$ К фазами [305, 329]. Існування ТЛ, яка виникає на фазовій діаграмі $\text{CuIn}(\text{Se}_x\text{S}_{1-x})_6$, робить цей твердий розчин перспективною моделлю поведінки ТЛ в квазідвовірній системі; крім того, у ній може бути знайдена морфотропна фаза (від моноклінної до тригональної зміни симетрії). Ці висновки підтверджують багатство кооперативних дипольних ефектів, які можуть бути сформовані в межах шаруватої матриці CuMP_2X_6 .

7.4. Фазові переходи в шаруватих кристалах $\text{CuInP}_2(\text{Se}_x\text{S}_{1-x})_6$

На фазовій діаграмі змішаних кристалів типу $\text{CuInP}_2(\text{Se}_x\text{S}_{1-x})_6$ спостерігається морфотропна фазова межа між моноклінною та тригональною фазами. Нами досліджувались температурні залежності діелектричних властивостей твердих розчинів $\text{CuInP}_2(\text{Se}_x\text{S}_{1-x})_6$ від концентрації x .

Діелектрична проникність вимірювалась на частоті 10^4 Гц в слабкому електричному полі (~ 0.5 В/см) [331]. Температура зразків змінювалась зі швидкістю 0.1 К/хв. Використовувались електроди з графітової пасти. Монокристалічні пластини $\text{CuInP}_2(\text{Se}_x\text{S}_{1-x})_6$ з розмірами $5 \times 5 \times 0.1$ мм³ вирощувались методом газотранспортних реакцій [45].

Температурна залежність реальної частини $\epsilon'(T)$ діелектричної проникності кристалів $\text{CuInP}_2(\text{Se}_x\text{S}_{1-x})_6$ показана на рисунках 7.17-7.20. При заміщенні сірки на селен в CuInP_2S_6 температура ФП першого роду досить швидко зменшується. Можемо побачити, що заміщення 2% сірки на селен зменшує T_c з 315 К до 300 К. Аномалія $\epsilon'(T)$ при T_c стає меншою і температурний гістерезис цієї аномалії збільшується. Важливо, що, крім аномалії при T_c , при нижчих температурах з'являються дві аномалії (рис. 7.17). Найнижчий в районі 120 К, очевидно, пов'язаний з "замерзанням" доменної структури. На кривій $\epsilon''(T)$ з'являється чіткий максимум уявної частини діелектричної постійної, пов'язаної з цим процесом релаксації. Подібні аномалії $\epsilon'(T)$ і $\epsilon''(T)$ спостерігаються і в сегнетоелектричній фазі CuInP_2S_6 (див. вставку на рис. 7.17, а). Через низьку рухливість і невелику концентрацію доменних стінок вони менші. Насправді в CuInP_2S_6 [145] коерцитивне поле становить декілька десятків кВ/см, а петлі діелектричного гістерезису майже прямокутні.

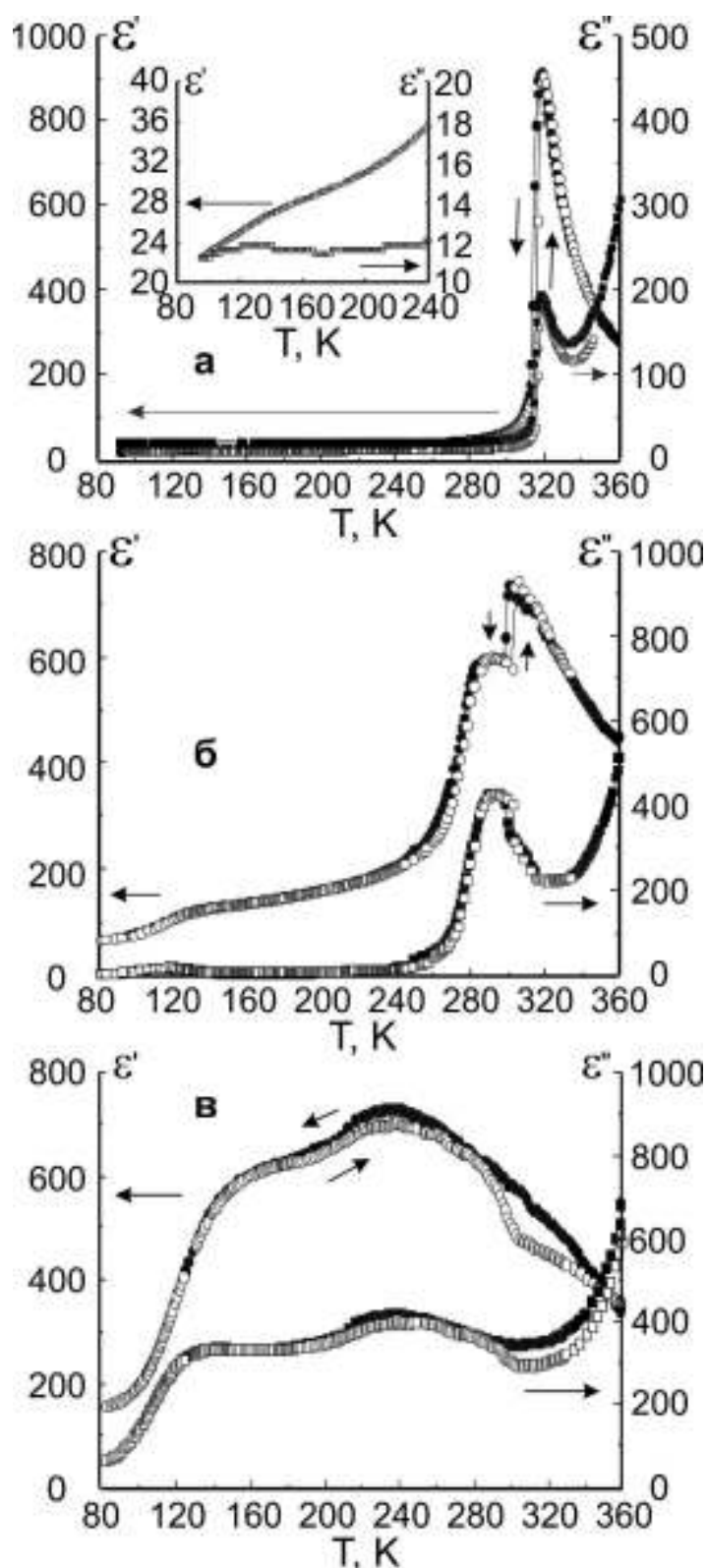


Рис. 7.17. Температурна залежність реальної та уявної частин діелектричної проникності на частоті 10^4 Гц для кристалів $\text{CuInP}_2(\text{Se}_x\text{S}_{1-x})_6$ в режимі охолодження (заштриховані символи) та нагрівання (не заштриховані символи) $x = 0$ (а), 0.02 (б) і 0.03 (в). У вставці - збільшена частина зображення для $x = 0$ в інтервалі 80 - 240 К.

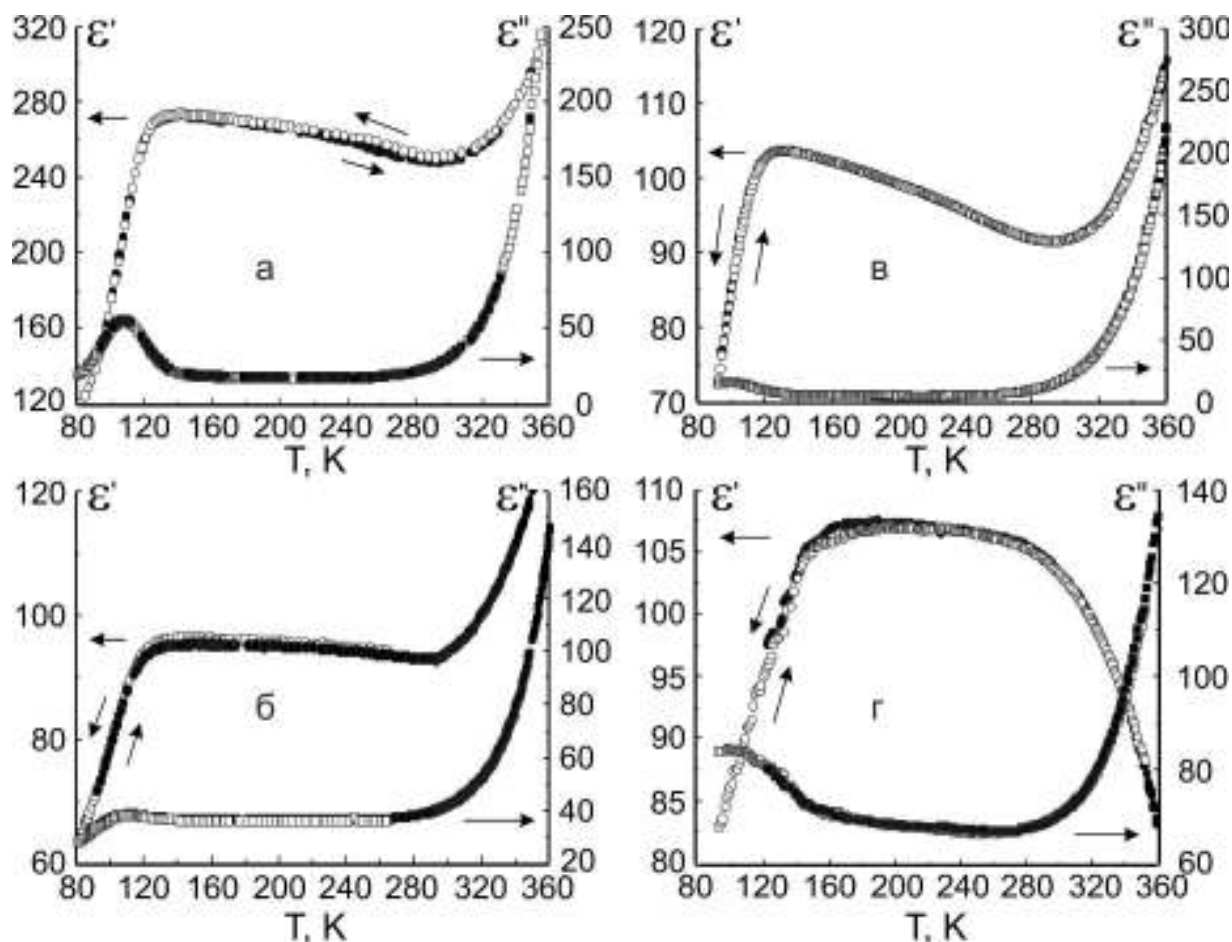


Рис. 7.18. Як і на рис. 7.17. для $x = 0.1$ (а), 0.2 (б), 0.3 (в) і 0.4 (г).

В твердих розчинах $\text{CuInP}_2(\text{Se}_x\text{S}_{1-x})_6$ за рахунок дефектів кристалічної ґратки концентрація доменних стінок збільшується. Це, очевидно, приводить до зростання аномалій близько 120 К при заміні S на Se (рис. 7.17).

Цікаво, що для складу $x = 0.02$ аномалії $\epsilon'(T)$ і $\epsilon''(T)$ явно з'являються трохи нижче T_c , поблизу $T_1 \approx 290$ К (рис. 7.17). Скоріше за все має існувати новий механізм дипольного упорядкування в твердих розчинах $\text{CuInP}_2(\text{Se}_x\text{S}_{1-x})_6$ на додаток до сегнетоелектричного ФП при T_c в кристалах CuInP_2S_6 . При збільшенні x обидві аномалії і при T_c і при T_1 розширюються. При $x = 0.03$ можемо побачити (рис. 7.17) широкий максимум на $\epsilon'(T)$ тільки поблизу 240 К. При подальшому збільшенні концентрації селену цей максимум перетворюється на плато, яке простягається від 280 К до 120 К при $x = 0.1, 0.2, 0.3$ і 0.4 (рис. 7.18).

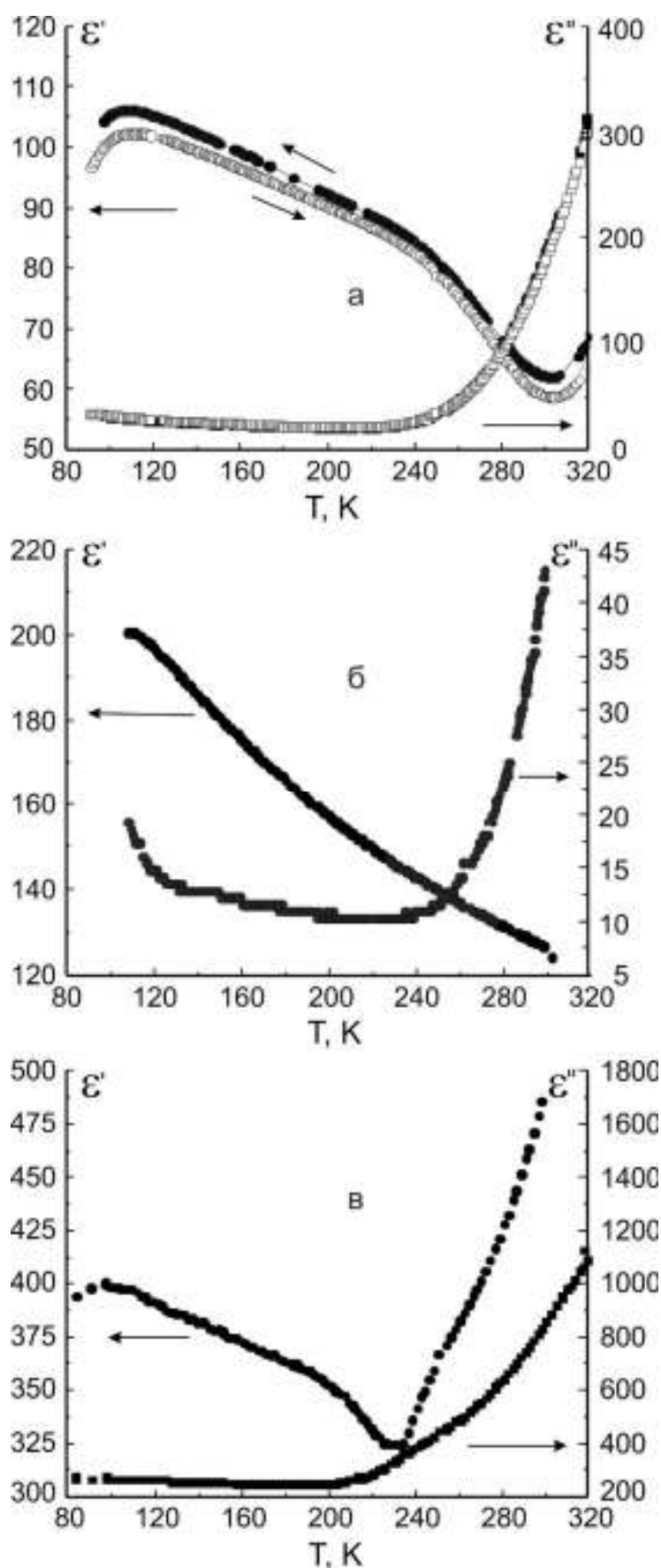


Рис. 7.19. Як і на рис. 7.17, для $x = 0.5$ (а) 0.6 (б) і 0.75 (в).

В середині концентраційної залежності, як це чітко продемонстровано при $x = 0.5$ і 0.6 , а також при $x = 0.75$, діелектрична сприйнятливість постійно зростає (рис. 7.19). При заміщенні селену сіркою в $\text{CuInP}_2\text{Se}_6$ температура обох фазових переходів при T_i і T_c зменшується (рис. 7.20). Наприклад, для $x = 0.95$ виникає максимум $\epsilon'(T)$ при $T_i \approx 215$ К, і з'являється аномалія при $T_c \approx 198$ К. При більш високих концентраціях сірки аномалія при T_c розширюється. Гістерезис спостерігається лише в інтервалі T_i , $T_i - 20$ К. Для високих концентрацій сірки при $x = 0.8$ та 0.7 аномалія при ФП другого роду (T_i) також стає достатньо широкою (рис. 7.20).

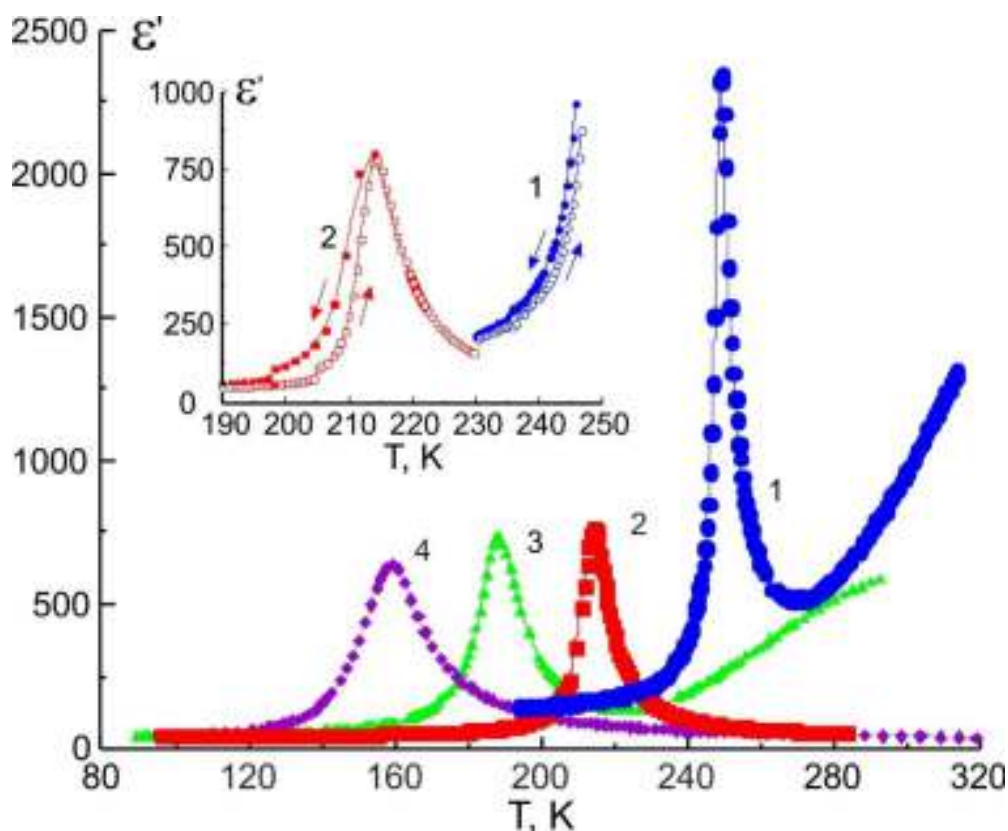


Рис. 7.20. Температурна залежність реальної частини діелектричної проникності на частоті 10^4 Гц для кристалів $\text{CuInP}_2(\text{Se}_x\text{S}_{1-x})_6$ отриманих в режимі охолодження при $x = 1$ - 1, 0.95 - 2, 0.9 - 3 та 0.8 - 4. На вставці - збільшена частина графіка при $x = 1$ - 1 і 0.95 - 2, що ілюструє стрибок $\epsilon'(T)$ при переходах від проміжної до сегнетоелектричної фази.

На основі температурного положення аномалій $\epsilon'(T)$ побудована фазова діаграма для сегнетоелектриків типу $\text{CuInP}_2(\text{Se}_x\text{S}_{1-x})_6$ (рис. 7.21). Фазовий перехід першого роду в кристалі CuInP_2S_6 при T_c і заміні S на Se розщеплюється - спостерігаються аномалії при T_c і T_i . При збільшенні концентрації x, за рахунок сильно розмитих фазових переходів визначення точних температур з доступних діелектричних даних є проблематичним. На рис. 7.21. представлено положення дуже широкої високотемпературної аномалії $\epsilon'(T)$ (в інтервалі 210-290 K) та положення низькотемпературного максимуму $\epsilon''(T)$ (з інтервалом 140 - 80 K).

Проміжна фаза між T_i та T_c в $\text{CuInP}_2\text{Se}_6$ при заміщенні $\text{Se} \rightarrow \text{S}$ зміщується в бік більш низьких температур з невеликою зміною інтервалу $T_i - T_c$ (рис. 7.20 і 7.21). При $x > 0.9$ переходи на лінії $T_c(x)$ розширюються. Лінії переходів $T_i(x)$ можна простежити до $x = 0.8$.

Різка зміна кривої $\epsilon'(T)$ відбувається в інтервалі між $x = 0.8$ і $x = 0.75$ (рис. 7.17 і 7.18). Для складу $x = 0.8$ спостерігається максимум $\epsilon'(T)$ при $T_i > 160$ K. Тут, в сегнетоелектричній фазі при низькій температурі біля 100 K $\epsilon' \approx 50$. Для кристалу $x = 0.75$ також біля 100 K $\epsilon' \approx 400$ і максимум, який можна віднести до T_i , не може бути виявлений.

Діелектричні дані дозволяють визначити межі морфотропної фази $x_m(T)$ між параелектричними фазами C2/c та P-31c та сегнетоелектричними фазами Cc та P31c в твердих розчинах $\text{CuInP}_2(\text{Se}_x\text{S}_{1-x})_6$. Очевидно, що ця границя знаходиться між $x = 0.8$ та 0.75, де чітко змінюються діелектричні властивості параелектричної (при $T > 160$ K) та сегнетоелектричної фази (близько 100-150 K).

Цікаво відзначити, що морфотропна фазова межа зміщується на фазовій діаграмі $\text{CuInP}_2(\text{Se}_x\text{S}_{1-x})_6$ до складів з більш високою концентрацією селену. Для $x > x_m$ чітко спостерігається ФП другого роду на лінії $T_i(x)$: тут аномалії $\epsilon'(T)$ трохи ширші порівняно з чистим $\text{CuInP}_2\text{Se}_6$. З іншого боку, сильно розмиті ФП мають місце в твердих розчинах з $x < x_m$. Різниця, ймовірно, пов'язана з більшим розміром атомів Se. Очевидно, що заміщення $\text{S} \rightarrow \text{Se}$ в

CuInP_2S_6 сильніше впливає на локальний потенціал іонів Cu^+ , ніж на заміщення $\text{Se} \rightarrow \text{S}$ в $\text{CuInP}_2\text{Se}_6$. Це підтверджується більш високою швидкістю зниження T_c з концентрацією біля $x = 0$ у порівнянні з T_i поблизу $x = 1$: $\delta T_c / \delta x \approx 8\text{K} / \text{моль}\%$, $\delta T_i / \delta x \approx 5\text{K} / \text{моль}\%$.

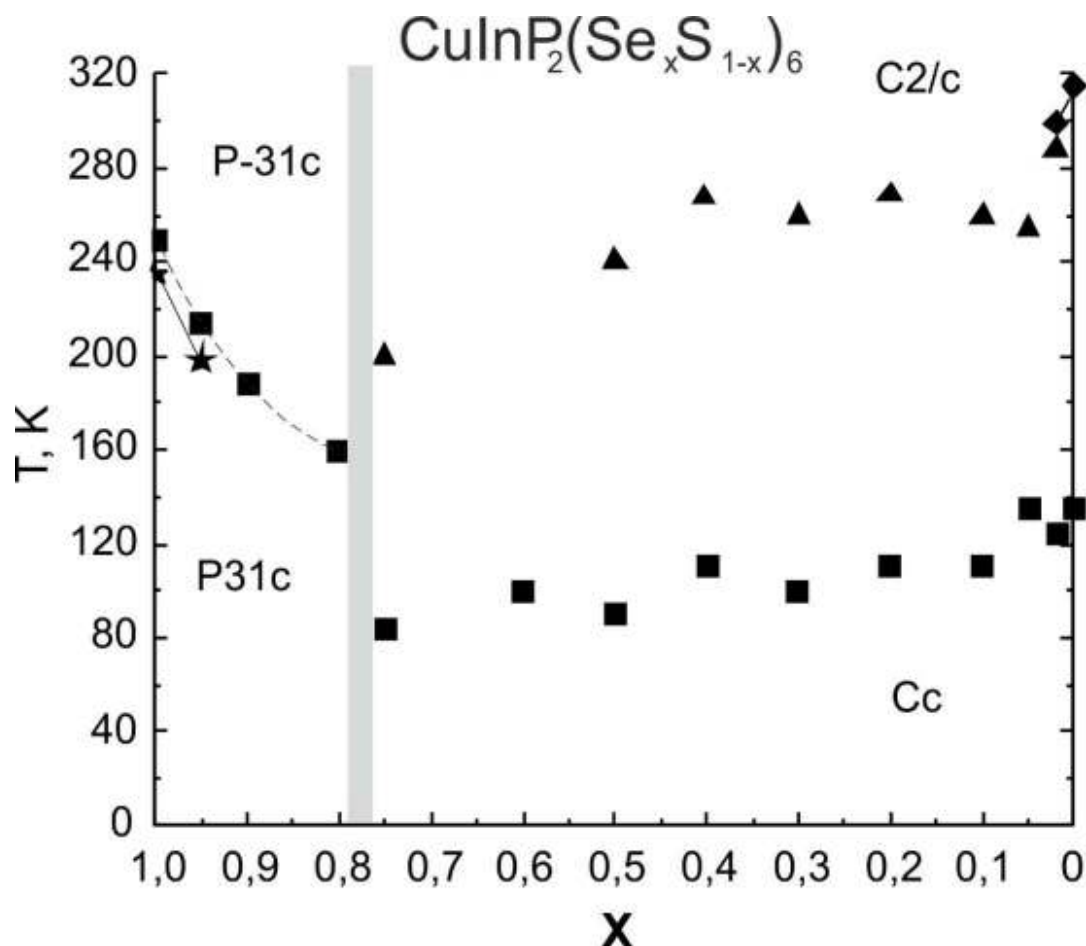


Рис. 7.21. Діаграма температура-концентрація для змішаних кристалів типу $\text{CuInP}_2(\text{Se}_x\text{S}_{1-x})_6$. Вертикальна тіньова лінія позначає морфотропну фазову межу.

Для твердих розчинів тривимірних кристалів $\text{Sn}_2\text{P}_2(\text{Se}_x\text{S}_{1-x})_6$ розширення сегнетоелектричних фазових переходів досить слабе [223]. Для них підгратка катіонів Sn^{2+} є фероактивним, а ФП мають змішаний характер – типу зміщення та лад/безлад [192]. У випадку шаруватих кристалів $\text{CuInP}_2\text{S}(\text{Se})_6$ ФП мають чіткий характер - лад/безлад і відбуваються при упорядкуванні іонів Cu^+ в багатоямному локальному потенціалі, утвореному атомами халькогену в

аніонній підґратці $[P_2S(Se)_6]^{4-}$ [37, 145]. Більш слабка кореляція флуктуацій Cu^+ (порівняно з Sn^{2+}), очевидно, визначає розширення ФП при деякому неоднорідному розподілі атомів халькогену в кристалах $CuInP_2(Se_xS_{1-x})_6$ при $x < x_m$.

Морфотропна фазова границя у змішаних сегнетоелектричних кристалах $CuInP_2(Se_xS_{1-x})_6$ між моноклінною параелектричною та сегнетоелектричними фазами зі сторони $CuInP_2S_6$ і тригональною параелектричною та сегнетоелектричною фазами зі сторони $CuInP_2Se_6$ спостерігається між $x = 0.75$ і $x = 0.8$. При змішуванні атомів халькогену в підґратці аніону $[P_2S(Se)_6]^{4-}$ упорядкування іонів Cu^+ ефективно сприяє розширенню фазових переходів типу лад/безлад. Спостерігається сильне розширення при заміщенні менших атомів сірки більшими атомами селену в $CuInP_2S_6$. Воно зростає з концентрацією Se до x_m . В 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 сегнетоелектричної фази, повністю зникають [330].

7.5. Фононні спектри та фазові переходи в сегнетоелектриках $CuInP_2(Se_xS_{1-x})_6$

Незважаючи на діелектричні дослідження залишаються відкритими два питання, які стосуються фазової діаграми сегнетоелектриків типу $CuInP_2(Se_xS_{1-x})_6$: характер нестабільності ґратки при морфотропних фазових переходах поблизу $x \approx 0.75$ та походження сильних релаксаційних діелектричних аномалій в сегнетоелектричній фазі для твердих розчинів з $x < 0.75$?

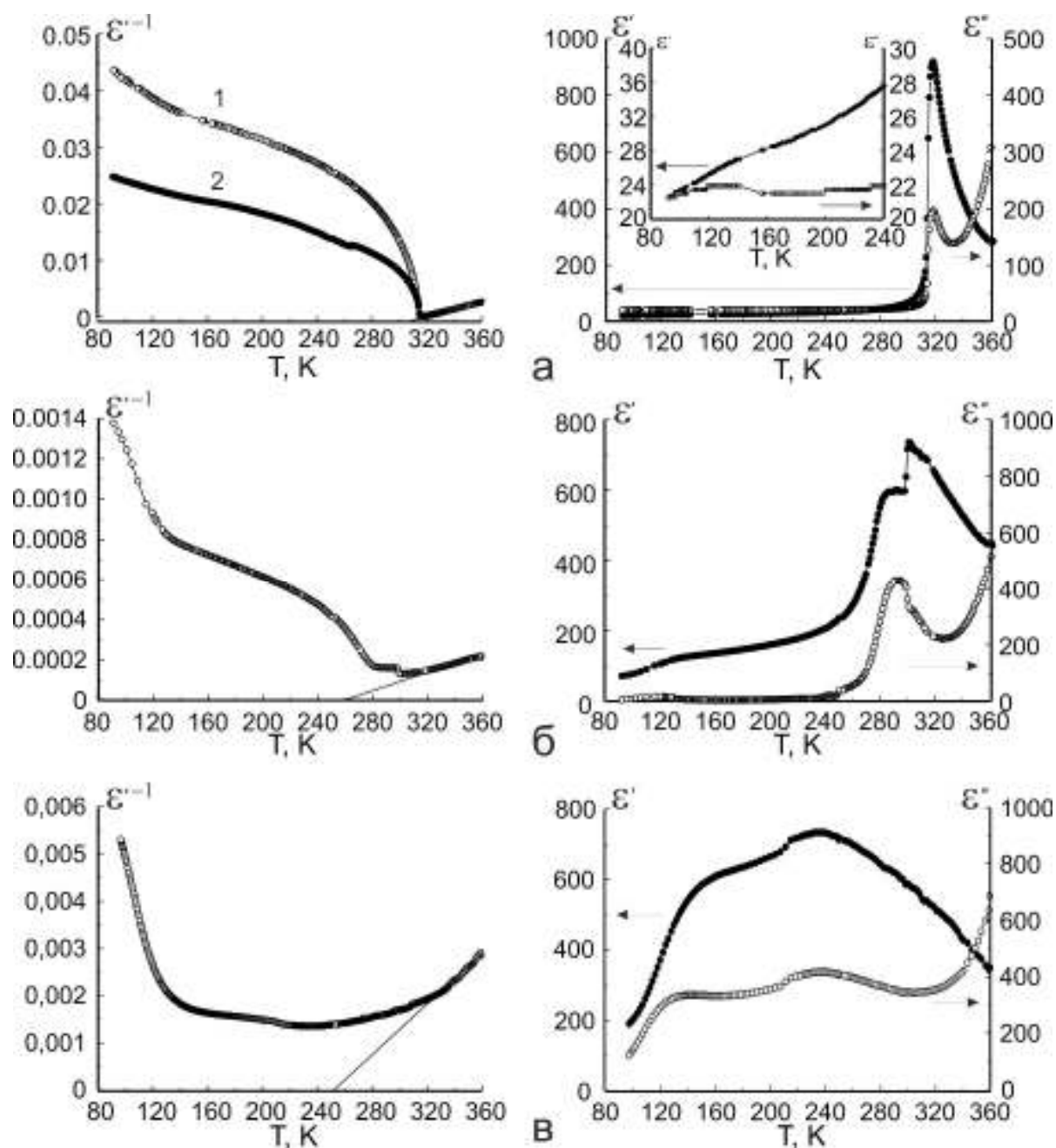


Рис. 7.22. Температурні залежності реальної та уявної частин діелектричної проникності (праворуч) та оберненого значення діелектричної проникності (ліворуч) для кристалів $\text{CuInP}_2(\text{Se}_x\text{S}_{1-x})_6$ на частоті 10^4 Гц виміряні в режимі охолодження для складів $x = 0$ (а), 0.02 (б) та 0.05 (в). На вставці показана збільшена частина графіка $x = 0$ в інтервалі температур 80-240 К. Для температурних залежностей оберненого значення діелектричної проникності на частоті 10^4 Гц (для зразків CuInP_2S_6 отриманих методом Бріджмена (1) та методом газотранспортних реакцій (2)) показано лінійне наближення в параелектричній фазі.

Нами були досліджені властивості твердих розчинів $\text{CuInP}_2(\text{Se}_x\text{S}_{1-x})_6$ з малими концентраціями атомів селену, для яких все ще спостерігається сегнетоелектричний фазовий перехід між моноклінними фазами. Ми вивчали відносно невеликий інтервал концентрацій, але отримані дані можуть бути використані для деяких висновків щодо всієї фазової діаграми (рис. 7.21). Досліджувались ефекти аніонної заміни в змішаних кристалах $\text{CuInP}_2(\text{Se}_x\text{S}_{1-x})_6$ на спектрах комбінаційного розсіювання в низькочастотному діапазоні, які представляють зовнішні коливання ґратки, в інтервалі $0 \leq x \leq 0.25$. Вимірювання Раманівських спектрів проводились для ZZ-компонент тензора розсіювання, використовуючи He-Ne ($\lambda = 632.8$ нм) лазер в якості джерела збудження. Роздільна здатність була не гірша за 2 см^{-1} [331, 332, 333]. Для зразків з $x = 0, 0.02$ та 0.05 діелектрична проникність в діапазоні $10^2 - 10^4$ Гц досліджувалась, як описано раніше [45], для отримання інформації про процеси "заморожування" в сегнетоелектричній фазі. Для візуалізації поведінки температурної поведінки параметра порядку в сегнетоелектричній фазі кристалу CuInP_2S_6 були проведені вимірювання оптичного двопроменезаломлення методом Сенармона. Досліджені монокристали були отримані методом газотранспортних реакцій [45]. Діелектричні властивості визначені також і для зразка CuInP_2S_6 , вирощеного методом Бріджмана.

Попередні діелектричні дослідження [45] дозволили запропонувати фазову діаграму для сегнетоелектриків $\text{CuInP}_2(\text{Se}_x\text{S}_{1-x})_6$, показану на рис. 7.21. Як видно з рис. 7.22, *a* та 7.23, для кристалів CuInP_2S_6 фазовий перехід першого роду знаходиться при $T_c \approx 315 \text{ K}$.

В сегнетоелектричній фазі також спостерігаються невеликі аномалії в реальній та уявній частинах діелектричної проникності поблизу 120 K . Вклад в діелектричну проникність, який обумовлений внеском доменних стінок, як правило, виявляється при $T > 240 \text{ K}$. Як видно з залежностей $\epsilon^{-1}(T)$ (рис. 7.22, *a* та 7.23) для різних зразків CuInP_2S_6 (отриманих методами газового транспорту або методом Бріджмена) поведінка Кюри-Вейса в параелектричній фазі схожа, а температура Кюри $T_0 \approx 300 \text{ K}$. В сегнетоелектричній фазі реальна

частина діелектричної проникності різна, що ілюструє вплив дефектів кристалічної структури на діелектричний вклад доменних стінок та низькотемпературний (близько 120 К) вклад релаксаційного механізму поляризації. У сегнетоелектричній фазі близько 120К спостерігається чітка частотна дисперсія ϵ^* (рис. 7.23), при тому майже відсутній температурний гістерезис діелектричної проникності [334].

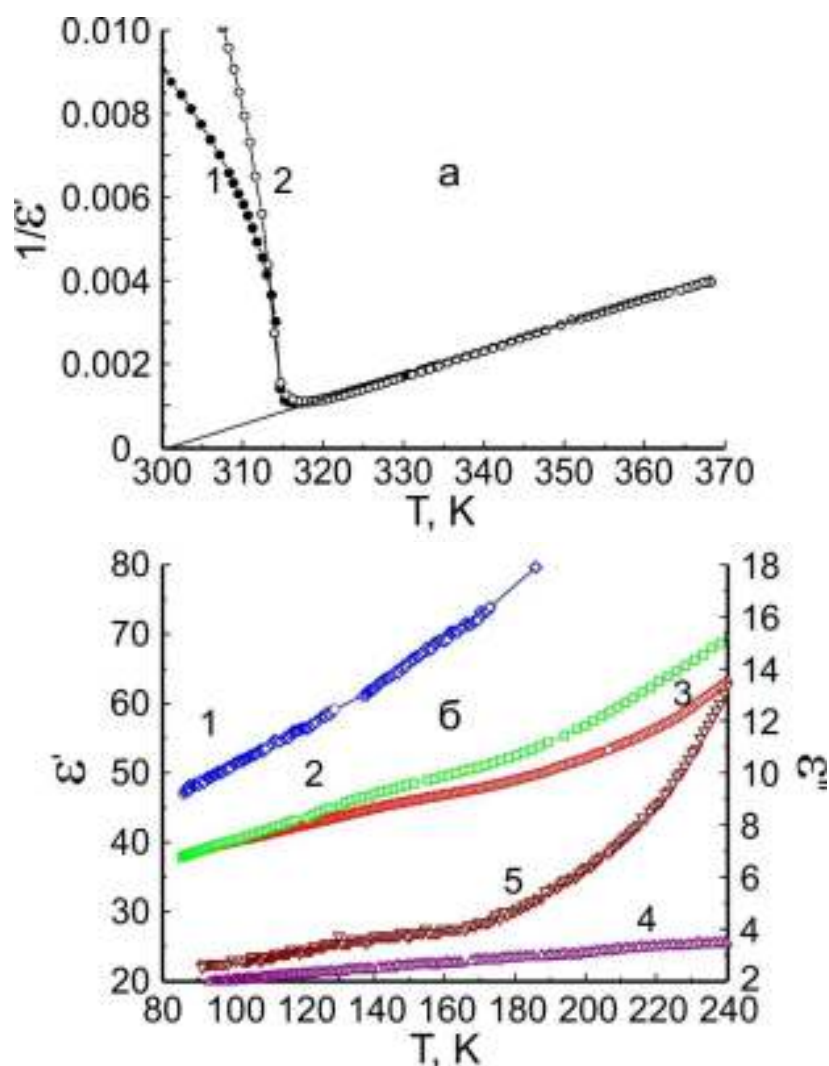


Рис. 7.23. Температурні залежності діелектричних властивостей кристалів CuInP_2S_6 : (а) обернене значення діелектричної проникності на 10^4 Гц поблизу фазового переходу в зразках, вирощених методами Бріджмена (1) та газового транспорту (2); (б) температурні залежності реальної (1 - 10^2 , 2 - 10^3 , 3 - 10^4 , 4 - 10^5 Гц) та уявної (10^5 Гц) частин діелектричної проникності в сегнетоелектричній фазі для газотранспортного зразка.

Температурна залежність оптичного двопроменезаломлення для кристала CuInP_2S_6 (отриманого із газової фази), показана на рис. 7.24, яка чітко ілюструє фазовий перехід першого роду біля $T_c \approx 315$ К, а також підтверджує відсутність будь-якої аномалії спонтанної поляризації в сегнетоелектричній фазі. Так, дійсно, близько 120 К існують лише деякі процеси "замороження", які з'являються в діелектричній проникності.

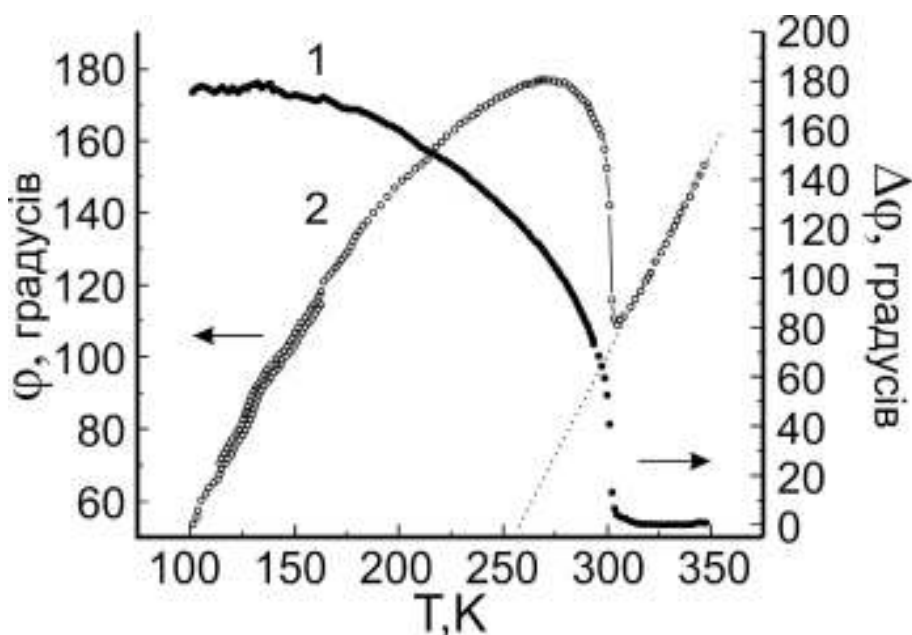


Рис. 7.24. Температурна залежність двопроменезаломлення (1) та її аномальної частини (2) у сегнетоелектричній фазі кристала CuInP_2S_6 [333].

При невеликих відсотках заміни S на Se ($x = 0.02$) температура фазового переходу сильно знижується ($T_c \approx 300$ К, $T_0 \approx 260$ К) (рис. 7.17, б), а вклад доменних стінок при 240-300 К і релаксацийний діелектричний внесок близько 120 К стають яскравішими. Для зразка з $x = 0.05$ стрибок $\epsilon'(T)$ при T_c вже не спостерігається. Тут на залежностях $\epsilon'(T)$ та $\epsilon''(T)$ спостерігаються максимуми близько 240 К, а лінійна екстраполяція $\epsilon^{-1}(T)$ з параелектричної фази також показує, що T_0 знаходиться поблизу тої же температури (рис. 7.22, в). Отже, для даного складу сегнетоелектричній фазовий перехід першого роду ($C2/c \leftrightarrow Cc$) вже сильно розмитий.

Очевидно, що при зростанні вмісту Se температура T_c швидко зменшується, як показано пунктиром на рис. 7.21. Діелектричний внесок, в околі 120 К обумовлений "заморожуванням" стає домінуючим в області $x = 0.3-0.75$, а його наявність показана не заштрихованими квадратами на рис. 7.17. Можна припустити, що на середній ділянці фазової діаграми твердого розчину $\text{CuInP}_2(\text{Se}_x\text{S}_{1-x})_6$ сегнетоелектричний полярний стан не реалізується, але, швидше за все, з'являється стан дипольного скла. Очевидно, що перетин пониження лінії $T_c(x)$ з незмінною її температурною позицією (не штриховані квадрати) та "процес заморожування" в обговорюваній частині T - x фазової діаграми, яка містить моноклінні фази (рис. 7.21), очевидно, пов'язаний з різними умовами для упорядкування Cu^+ іонів і для «заморожування» при охолодженні для чистої сполуки CuInP_2S_6 і для твердих розчинів, легованих селеном.

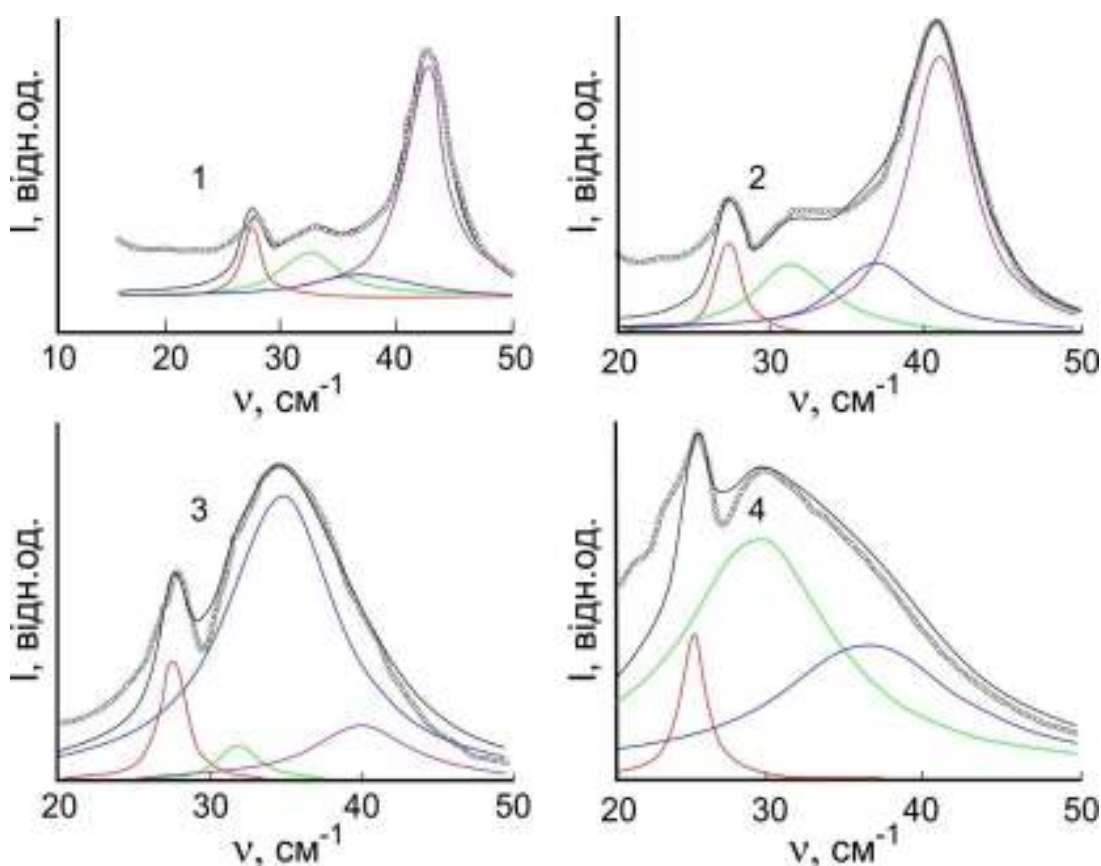


Рис. 7.25. Підгонка ліній спектрів комбінаційного розсіювання симетрії A' при 95 К (1) та 314 К (2) в сегнетоелектричній фазі та симетрії A_g при 321 К (3) та 370 К (4) в парелектричній фазі кристалу CuInP_2S_6 [333].

Проаналізуємо дані комбінаційного розсіювання. Температурна залежність спектрів для повносиметричних мод (A' при $T < T_c$, A_g при $T > T_c$) в кристалі CuInP_2S_6 показана на рис. 7.25. Елементарна комірка для цього кристала містить дві формульні одиниці в двох шарах структури. Отже, як впливає з попереднього аналізу [331, 332], на низьких частотах крім трьох трансляційних мод іонів Cu^+ також можуть бути представлені три спектральні лінії, пов'язані з коливаннями "жорстких шарів".

Дійсно, аналіз спектрів комбінаційного розсіювання (рис. 7.25) з підгонками контурами Лоренца показує, що крім трьох сильно затухаючих мод в області $30\text{-}50\text{ см}^{-1}$ (пов'язаних з динамікою міді [331, 332]) представлена досить чітка спектральна лінія біля 28 см^{-1} . Остання може бути обумовлена коливаннями іншого характеру - відносним переміщенням структурних шарів в цілому (моди "жорстких шарів"). Подібна мода також може бути пов'язаний з малою інтенсивністю смуги близько 20 см^{-1} . Температурна залежність частот та коефіцієнтів загасання для обговорюваних спектральних ліній представлена на рис. 7.26. Можна бачити, що затухання найнижчої частоти є найменшою і вона не зростає при переході до парелектричної фази.

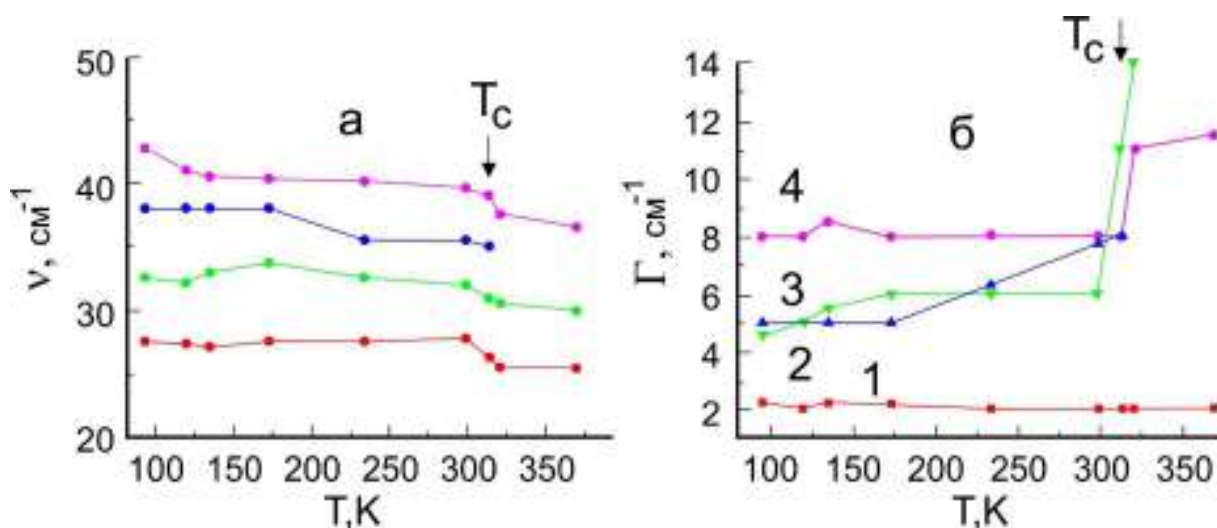


Рис. 7.26. Температурна залежність частоти (а) та затухання (б) низькоенергетичних повносиметричних оптичних мод в кристалі CuInP_2S_6 [333].

Концентраційна залежність фононних спектрів в твердих розчинах 2D шаруватих кристалів $\text{CuInP}_2(\text{Se}_x\text{S}_{1-x})_6$ (рис. 7.27) демонструє суттєві відмінності від тривимірних кристалів $\text{Sn}_2\text{P}_2(\text{Se}_x\text{S}_{1-x})_6$ [333]. Для змішаних кристалів $\text{Sn}_2\text{P}_2(\text{Se}_x\text{S}_{1-x})_6$ спостерігаються 6 додаткових смуг у частотному інтервалі $240\text{--}380\text{ см}^{-1}$, які пов'язані з внутрішніми коливаннями різних $(\text{P}_2\text{Se}_k\text{S}_{6-k})^{4-}$ ($k = 1, \dots, 6$) конфігурацій аніонів. Концентраційна залежність їх інтенсивностей свідчить про статистичний розподіл атомів халькогену в цих розчинах [335].

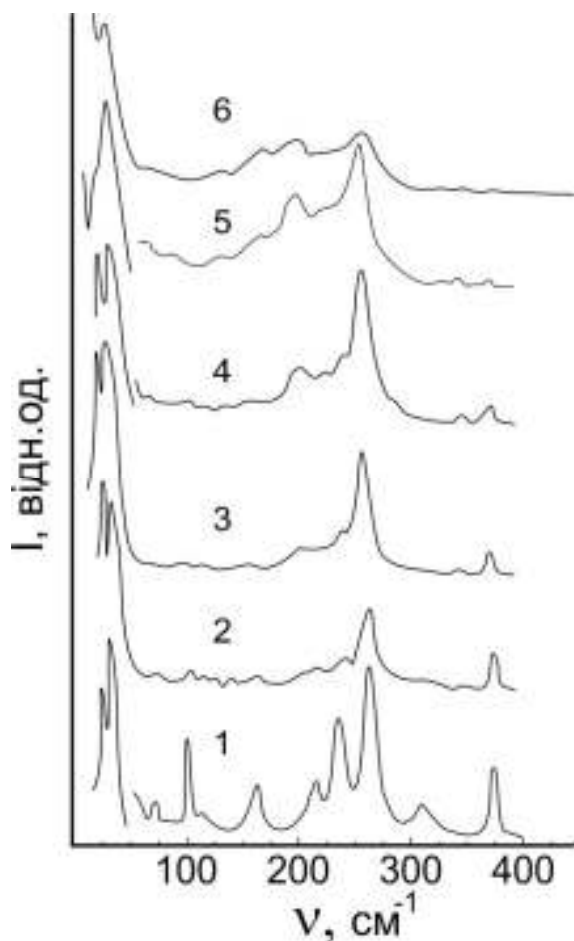


Рис. 7.27. Спектр комбінаційного розсіювання для кристалів CuInP_2S_6 - 1, $\text{CuInP}_2(\text{Se}_x\text{S}_{1-x})_6$: $x = 0.02$ - 2, $x = 0.05$ - 3, $x = 0.1$ - 4, $x = 0.2$ - 5 і $x = 0.25$ - 6 при кімнатній температурі [333].

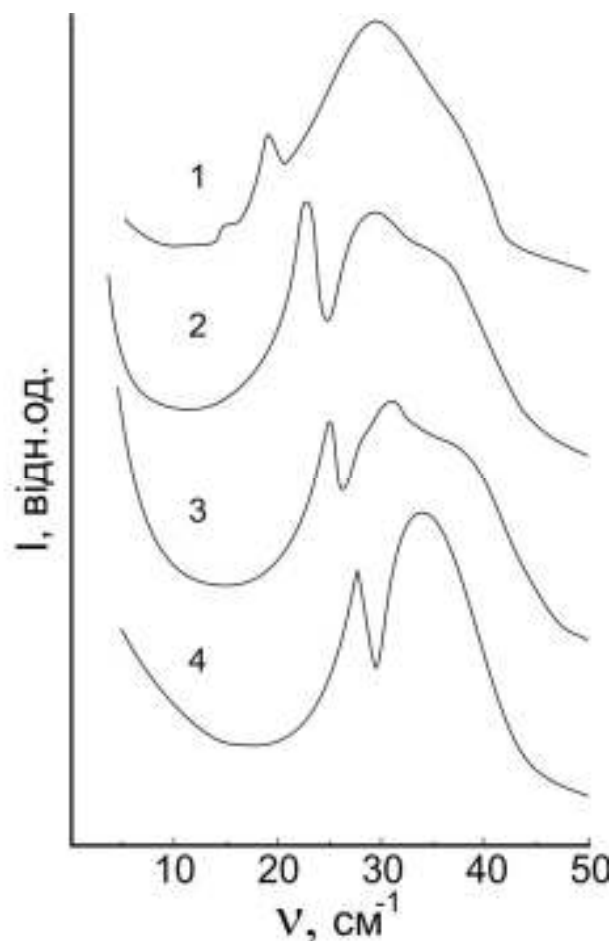


Рис. 7.28. Низькочастотні спектри комбінаційного розсіювання для кристалів CuInP_2S_6 324 К (параелектрична фаза) - 1, і для кристалів $\text{CuInP}_2(\text{Se}_x\text{S}_{1-x})_6$: $x = 0.05$ - 2, $x = 0.1$ - 3, $x = 0.2$ - 4 при кімнатній температурі [333].

Концентраційна поведінка спектрів комбінаційного розсіювання для кристалів $\text{CuInP}_2(\text{Se}_x\text{S}_{1-x})_6$ має більш складний характер, що, очевидно, пов'язано з перетворенням конфігурації аніонів $[\text{P}_2\text{X}_6]^{4-}$ (X - S, Se) при переході з 3D до 2D структур. До речі, дані комбінаційного розсіювання [333] підтверджують статистичний розподіл атомів халькогену по ділянках кристалічної ґратки та утворення твердих розчинів $\text{CuInP}_2(\text{Se}_x\text{S}_{1-x})_6$ за рахунок заміщення відповідних атомів.

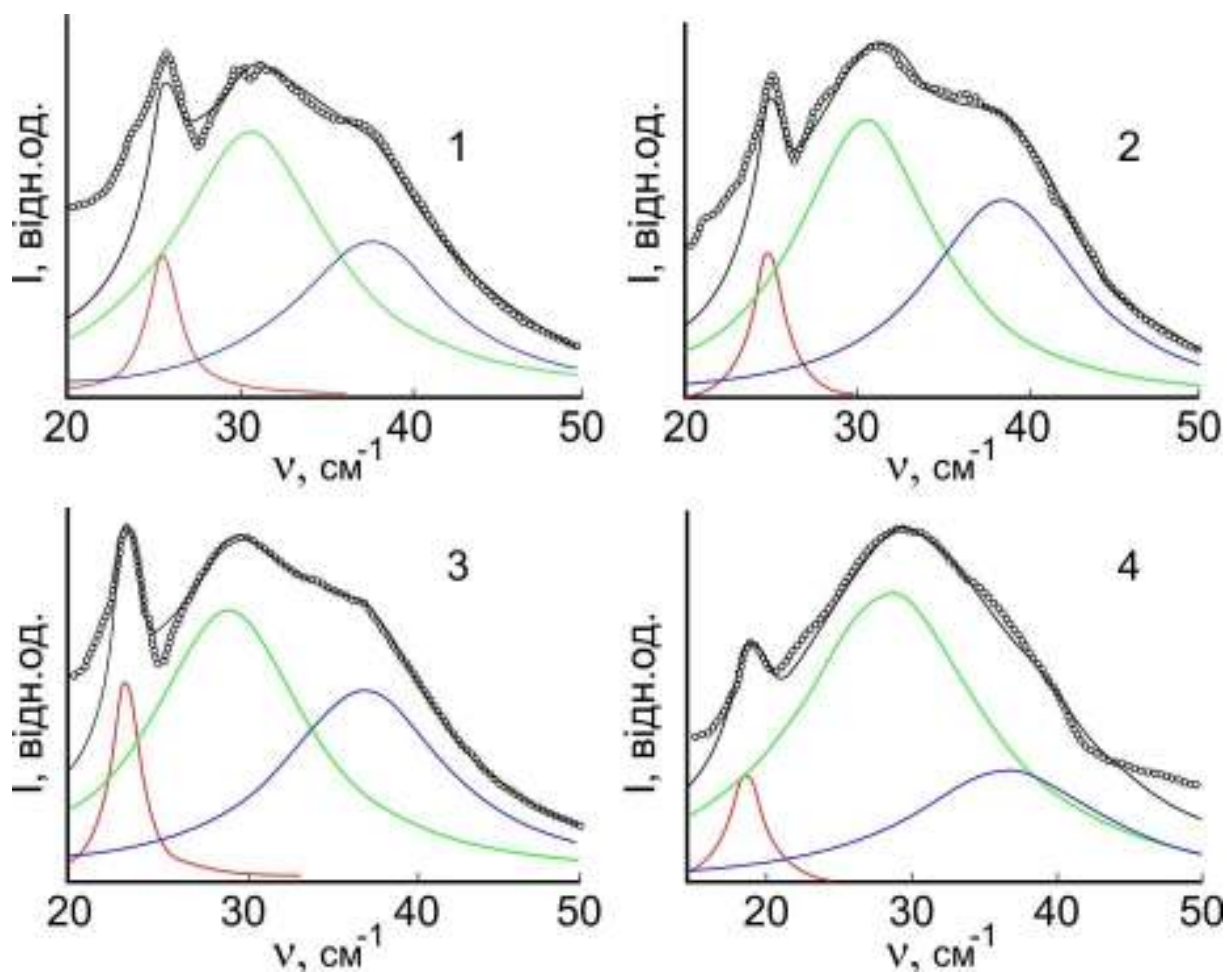


Рис. 7.29. Підгонка низькоенергетичних спектрів комбінаційного розсіювання шляхом суперпозиції трьох контурів Лоренца (точки - експериментальні дані) для твердих розчинів $\text{CuInP}_2(\text{Se}_x\text{S}_{1-x})_6$ з $x = 0 - 1$, 0.05 - 2, 0.1 - 3, 0.2 - 4 [333].

Важливо зазначити, що концентраційне перетворення низькоенергетичних спектрів комбінаційного розсіювання для змішаних

кристалів $\text{CuInP}_2(\text{Se}_x\text{S}_{1-x})_6$ (рис. 7.27 і 7.28) показує іншу поведінку в порівнянні з обговорюваною раніше (рис. 7.4) температурною залежністю спектрів для низькоенергетичних оптичних мод решітки в кристалі CuInP_2S_6 . При апроксимації низькочастотних спектрів твердих розчинів контурами Лоренца (рис. 7.29) було встановлено, що при підвищенні концентрації Se частота раніше позначених мод "жорсткого шару" сильно зменшується (рис. 7.30).

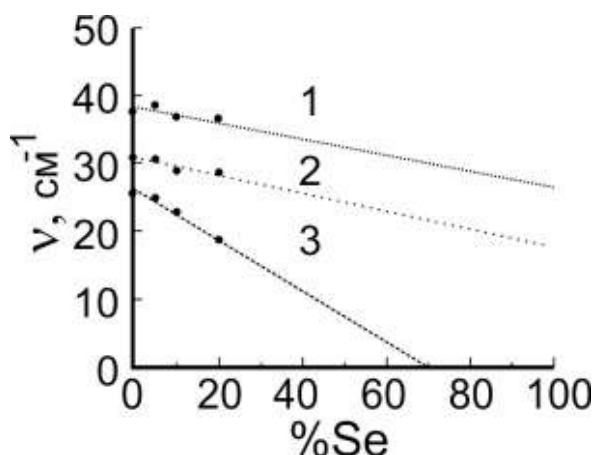


Рис. 7.30. Концентраційна залежність частот низькоенергетичних оптичних мод в твердих розчинах $\text{CuInP}_2(\text{Se}_x\text{S}_{1-x})_6$ при кімнатній температурі.

З представлених даних комбінаційного розсіювання можна побачити визначити різницю в характері нестійкості ґратки при температурно-індукованому фазовому переході з полярного в центросиметричну фазу в кристалі CuInP_2S_6 і індукованому заміною S на Se морфотропному фазовому переході з моноклінної в тригональну фазу в твердих розчинах $\text{CuInP}_2(\text{Se}_x\text{S}_{1-x})_6$. Перший перехід пов'язаний з упорядкуванням іонів Cu^+ , який представлений в спектрах комбінаційного розсіювання шляхом сильного затухання мод решітки [331, 332], а в діелектричних спектрах - релаксаційною дисперсією в області $10^8 - 10^{10}$ Гц [336]. Очевидно, морфотропні фазові переходи пов'язані з відносним переміщенням шарів кристалічної структури, що може бути продемонстровано нестійкістю моди «жорсткого шару».

7.6. Фазові переходи і ефекти розупорядкування в шаруватих сегнетоелектриках $\text{CuInP}_2\text{S}(\text{Se})_6$

Для уточнення фазової діаграми твердих розчинів $\text{CuInP}_2(\text{Se}_x\text{S}_{1-x})_6$ проведені дослідження дифракції рентгенівських променів, оптичного двопроменезаломлення, комбінаційного розсіювання світла та порівняння отриманих даних з низькочастотними діелектричними властивостями кристалів.

Дослідження дифракції рентгенівського випромінювання проводились з використанням порошкового дифрактометра ДРОН-3, який працює у геометрії Брегга-Брентано з використанням Ni-фільтрованого випромінювання CuK_α . Отримані дифрактограми були проаналізовані за допомогою програмного забезпечення XTLSM.

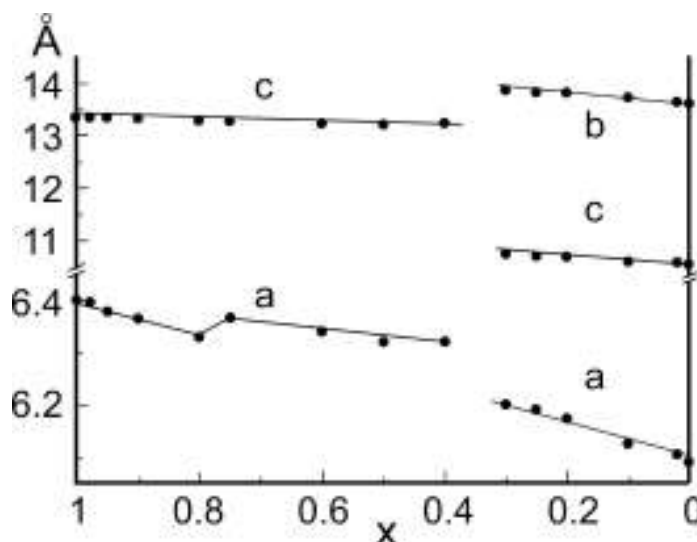


Рис. 7.31. Концентраційна залежність параметрів ґратки моноклінної (при $x \leq 0.3$) або тригональної (при $x \geq 0.4$) елементарної комірки для змішаних кристалів $\text{CuInP}_2(\text{Se}_x\text{S}_{1-x})_6$ при 295 К.

Дані рентгенівської дифракції показують, що при кімнатній температурі структура твердих розчинів $\text{CuInP}_2(\text{Se}_x\text{S}_{1-x})_6$ в діапазоні $0 \leq x \leq 0.3$ моноклінна, а параметри ґратки збільшуються в інтервалах $a = 6.096\text{--}6.201$ Å, $b = 10.565\text{--}10.756$ Å, $c = 13.623\text{--}13.871$ Å, $\beta = 107.09\text{--}107.18^\circ$. Структура фази в межах складу в діапазоні $0.4 \leq x \leq 1$ тригональна, тут при підвищенні вмісту селену

параметри ґрати збільшуються в інтервалі $a = 6,331\text{--}6,402 \text{ \AA}$, $c = 13,242\text{--}13,358 \text{ \AA}$ (рис. 7.31). В моноклінних фазах напрямки $[100]$ та $[010]$ розміщуються в структурних шарах, а напрямок $[010]$ збігається з віссю симетрії C_2 . У тригональних фазах напрямок $[001]$ перпендикулярний до шарів і збігається з віссю симетрії C_3 .

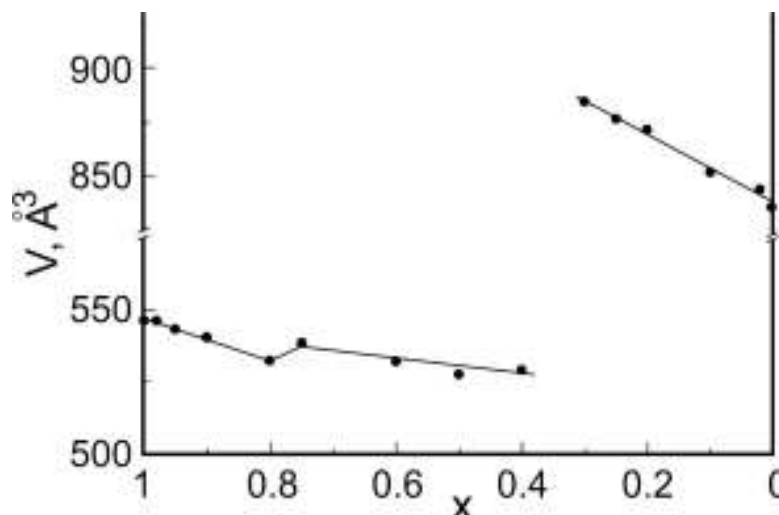


Рис. 7.32. Концентраційна залежність об'єму елементарної комірки для змішаних кристалів $\text{CuInP}_2(\text{Se}_x\text{S}_{1-x})_6$ при 295 К.

Концентраційна залежність об'єму елементарної комірки показана на рис. 7.32. Добре видно стрибок цієї залежності в інтервалі між $x = 0.3$ і 0.4 та злом поблизу $x = 0.8$. Останнє, очевидно, визначається різкою зміною параметра a ґратки між $x = 0.75$ і 0.8 , яка пов'язана з розташуванням структури уздовж шарів (рис. 7.31).

Поляризаційні оптичні спостереження показують, що в області концентрації між $x = 0.4$ та $x = 0.8$ при кімнатній температурі твердий розчин має одновісну кристалічну структуру. Отже, при $x \approx 0.8$ явно реалізується перехід між фазами з віссю симетрії третього порядку.

Згідно оптичних та діелектричних даних [54, 337] (див. також рис. 7.17 та 7.20) при заміщенні сірки на селен в CuInP_2S_6 параелектрична фаза $C2/c$ при кімнатній температурі існує лише до $x \approx 0.05$. При цій концентрації фазовий перехід в сегнетоелектричну фазу Cc вже сильно розмивається. В даному

випадку спостерігається лише невелике відхилення на концентраційній залежності параметра решітки поблизу $x = 0.05$ (рис. 7.31).

Для вимірювання температурної поведінки параметра порядку в сегнетоелектричній Cc фазі кристалів $\text{CuInP}_2(\text{Se}_x\text{S}_{1-x})_6$ в інтервалі $x = 0 \div 0.1$ була використана методика оптичного двопронезаломлення. Встановлено, що температура сегнетоелектричного переходу між моноклінними фазами швидко зменшується в результаті заміщення сірки на селен. При цьому спостерігається явний стрибок двопронезаломлення при фазовому переході першого роду в чистих кристалах CuInP_2S_6 (рис. 7.33). Але в випадку змішаних кристалів $x = 0.05$ температурна залежність аномалії двопронезаломлення вже розмивається, і більше того, для складу $x = 0.1$ можемо спостерігати лише слабке безперервне зростання нижче 240 К. Також можна побачити швидке зменшення аномального внеску до температурної залежності двопронезаломлення в сегнетоелектричній фазі при заміні сірки на селен.

Дослідження комбінаційного розсіювання світла свідчить про багатомодовий характер перетворення фононних спектрів в змішаних кристалах $\text{CuInP}_2(\text{Se}_x\text{S}_{1-x})_6$ у частотному інтервалі внутрішніх валентних коливань $[\text{P}_2(\text{Se}_x\text{S}_{1-x})_6]^{4-}$ аніонів, а саме біля 380 cm^{-1} [329]. Для твердих розчинів типу $\text{Sn}_2\text{P}_2(\text{Se}_x\text{S}_{1-x})_6$ додаткові смуги з максимальною інтенсивністю у цій частотній області розташовані в центрі інтервалу концентрацій, а в випадку кінцевих значень концентрацій сульфїду та селенїду, пов'язані з внутрішніми коливаннями різних аніонних домішкових конфїгурацій. Інтенсивність додаткових смуг пропорційна ймовірності появи структурних груп $\text{P}_2(\text{Se}_k\text{S}_{6-k})$ ($k = 1, \dots, 6$) з певним вмістом S та Se для заданої концентрації x твердого розчину і свідчить про статистичний розподіл атомів халькогену в твердих розчинах $\text{Sn}_2\text{P}_2(\text{Se}_x\text{S}_{1-x})_6$ [333]. Концентраційна поведінка спектрів комбінаційного розсіювання кристалів $\text{CuInP}_2(\text{Se}_x\text{S}_{1-x})_6$ (рис. 7.27) має аналогічний, але більш складний характер, що, очевидно, пов'язано з більш сильною взаємодією між $[\text{P}_2\text{S}(\text{Se})_6]^{4-}$ аніонами в межах шарів шаруватих

кристалів $\text{CuIn}_2\text{S}(\text{Se})_6$ порівняно з такими ж взаємодіями у випадку кристалів $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}(\text{Se})_6$ з тривимірною решіткою.

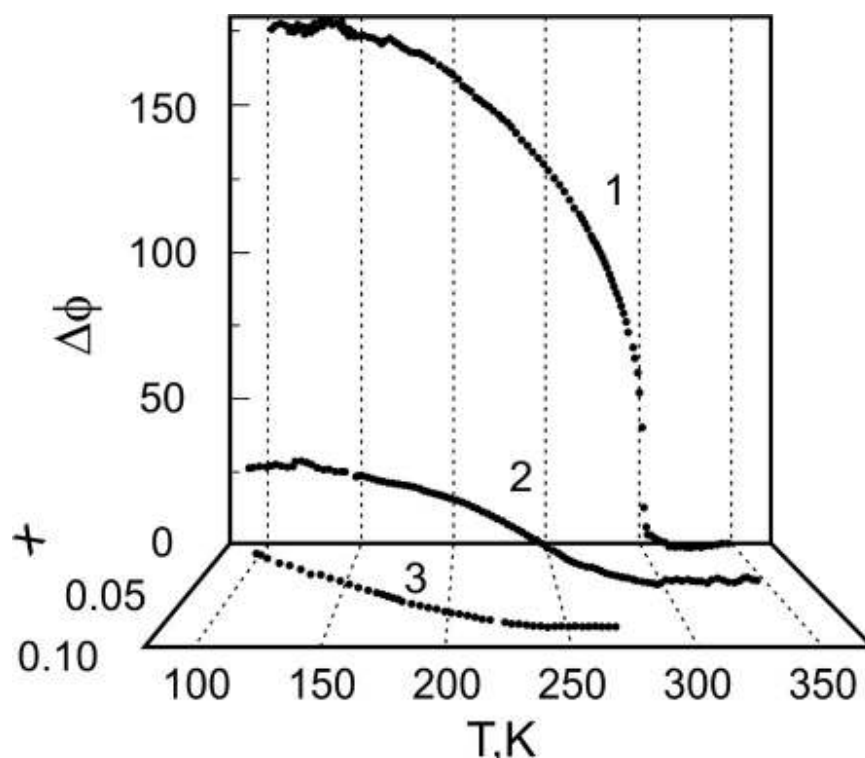


Рис. 7.33. Температурно-концентраційні залежності аномальної частини оптичного двопронезаломлення для змішаних кристалів $\text{CuInP}_2(\text{Se}_x\text{S}_{1-x})_6$ з 1 - $x=0$; 2 - $x=0.05$; 3 - $x=0.1$ [55].

У спектральній низькоенергетичній області зовнішніх ($<150 \text{ см}^{-1}$) та деформаційних мод ($150\text{-}300 \text{ см}^{-1}$), запропонованою раніше класифікацією [329], поблизу $x = 0.3$ спостерігається перехід з моноклінної фази в вищу симетрію що проявляється в вигляді перерозподілу інтенсивностей ліній комбінаційного розсіювання. Крім того, спектральні смуги в твердих розчинах розмазані, очевидно, за рахунок композиційного «розрідження» кристалічної ґратки.

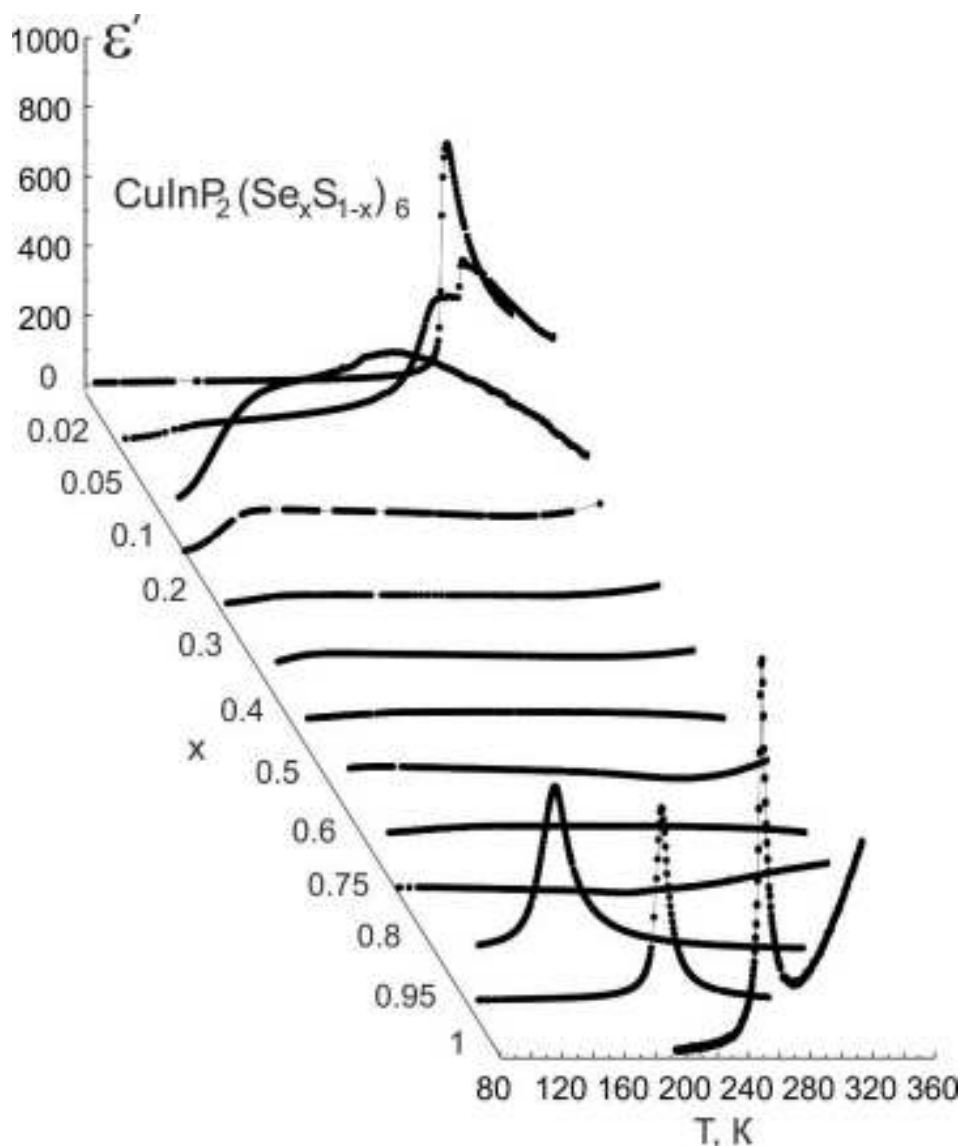


Рис. 7.34 Температурна залежність реальної ϵ' частини діелектричної проникності твердих розчинів $\text{CuInP}_2(\text{Se}_x\text{S}_{1-x})_6$ на частоті 10^4 Гц.

Раніше описана трансформація концентраційної залежності параметрів ґратки та спектрів комбінаційного розсіювання при кімнатній температурі, та еволюція температурних залежностей двопротонезаломлення для твердих розчинів $\text{CuInP}_2(\text{Se}_x\text{S}_{1-x})_6$ збігаються з температурно-концентраційною залежністю низькочастотних діелектричних властивостей (рис. 7.34). Насправді, тільки для складів з $x \leq 0.1$ можемо побачити відносно великі аномалії реальної і уявної частин діелектричної проникності. Ці аномалії пов'язані з фазовим переходом з параелектричної C2/c до сегнетоелектричної Cc фази. При великих концентраціях селену ($x \geq 0.8$) спостерігаються аномалії,

які пов'язані з переходом від параелектричної Р-31с до сегнетоелектричної (Р31с) фази. У середньому інтервалі концентрацій $0.2 < x < 0.8$ відсутні відносно помітні аномалії на температурній залежності діелектричної сприйнятливості.

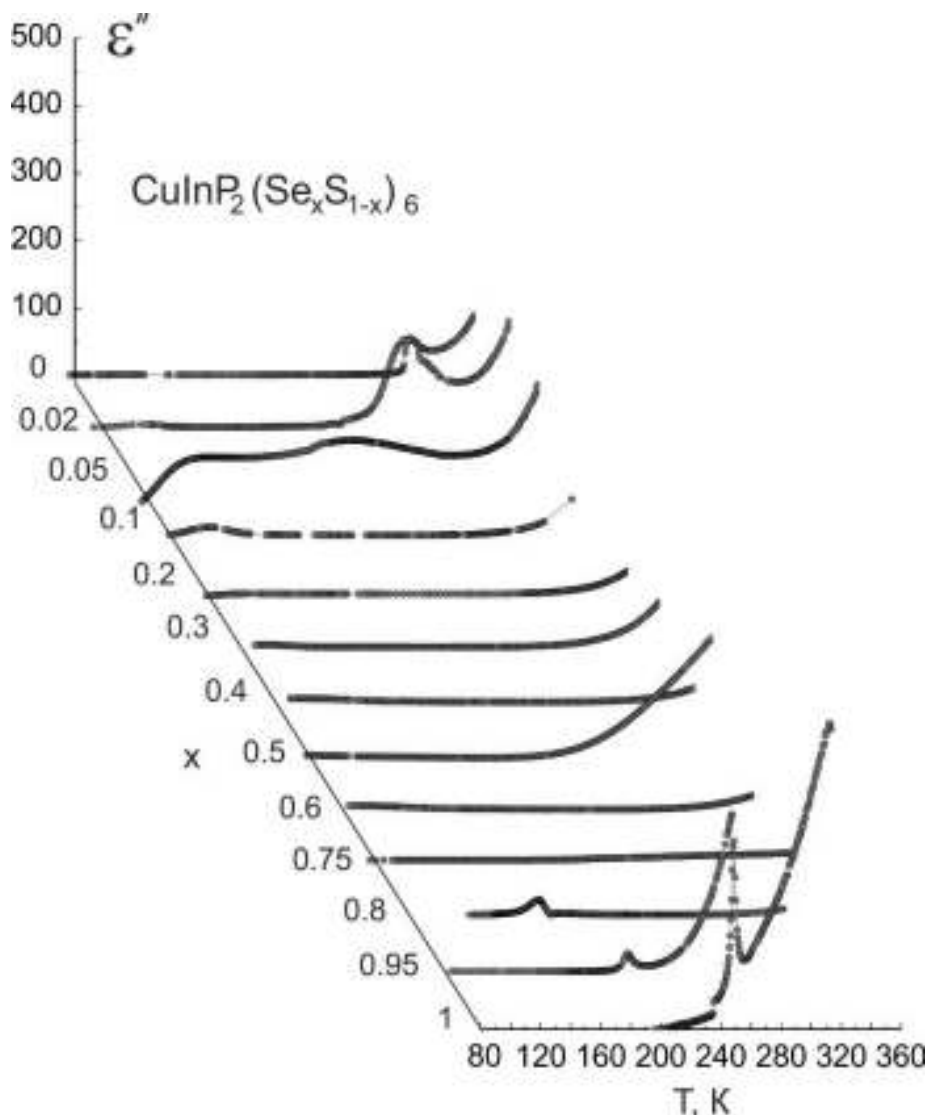


Рис. 7.35. Температурна залежність уявної ϵ'' частини діелектричної проникності твердих розчинів $\text{CuInP}_2(\text{Se}_x\text{S}_{1-x})_6$ на частоті 10^4 Гц.

ВИСНОВКИ до розділу 7

1. В шаруватих кристалах CuInP_2S_6 спостерігається фазовий перехід першого роду типу лад-безлад в сегнетоелектричну фазу. Для цих кристалів були чітко виявлені різні поляризаційні механізми в широкому діапазоні частот, за допомогою вимірювань діелектричних

властивостей та спектрів комбінаційного розсіювання світла. До таких механізмів відносяться внутрішні коливання $(P_2S_6)^{4-}$ аніонів; зовнішні коливання ґратки, в яких беруть участь іони In^{3+} і Cu^{+} ; релаксаційне критичне уповільнення за рахунок Cu^{+} , яке призводить до фазового переходу типу лад-безлад; низькочастотна релаксаційна динаміка, яка приводить до викиду іонів Cu^{+} в між шаровий простір, чим обумовлена іонна провідність.

2. Еволюцію температурної залежності спектрів комбінаційного розсіювання можна пояснити термічно активованими процесами шляхом зв'язку між режимами деформації P_2S_6 груп та коливаннями Cu^{+} ; вони в свій час впливають на виникнення фазового переходу та іонному транспорту у цій системі. Отримані результати вказують на релаксаційну, а не на резонансну реакцію $CuInP_2S_6$ і узгоджуються з гіпотезою динамічного безладу в параелектричній фазі.
3. На температурній залежності діелектричних властивостей шаруватих кристалів $CuInP_2Se_6$ виявлено два фазових переходи: другого роду при $T_i \approx 248$ К і першого роду при $T_c \approx 236$ К: ці спостереження підтверджують передбачуваний параелектричний та сегнетоелектричний характер фаз високо- та низько- температурних областей і дають перше свідчення можливого проміжного дипольного стану, яка існує в даному матеріалі. Імовірно, що в інтервалі між T_i і T_c , спостерігається неспівмірна фаза.
4. На основі досліджень низькочастотної діелектричної сприйнятливості шаруватих змішаних кристалів $CuInP_2(Se_xS_{1-x})_6$ можна зробити висновок, що межа морфотропної фази знаходиться між $x = 0.75$ і 0.8 . Спостерігається розширення аномалій фазового переходу в $CuInP_2S_6$ при заміні сірки на атоми селену. При заміщенні селену сіркою в $CuInP_2Se_6$ 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 повністю зникають.

5. В твердих розчинах типу $\text{CuInP}_2(\text{Se}_x\text{S}_{1-x})_6$ в інтервалі концентрацій $x = 0.3 - 0.75$ існує стан, схожий на дипольне скло. Температурна залежність низькоенергетичної частини спектра комбінаційного розсіювання кристалів CuInP_2S_6 та концентраційне перетворення цих спектрів в твердих розчинах $\text{CuInP}_2(\text{Se}_x\text{S}_{1-x})_6$ призводить до того, що морфотропні фазові переходи між моноклінною та тригональною фазами можуть бути пов'язані з нестабільністю моди переміщення "жорсткого шару".

РОЗДІЛ 8. 2D КРИСТАЛИ ТИПУ $M/M_2P_2S(Se)_6$

8.1. Дослідження природи проміжної квазіантиполярної фази в кристалах $CuCrP_2S_6$

Кристали $CuCrP_2S_6$ належать до шаруватих квазідвовірних структур $CuMP_2S_6$, ($M=Cr, In$) [305, 308, 329, 338]. Вони формуються шарами, утвореними каркасами з атомів сірки, в яких катіони металів та P-P пари заповнюють октаедричні пустоти. Іони Cu^+ можуть перебувати в двох позиціях, заповненість яких змінюється з температурою: не центральні (зміщені від центру октаедрів) позиції $Cu1$ та близькі до центральних позиції $Cu2$. В свою чергу, розрізняють два типи позицій для $Cu1$: $Cu1^u$, які зміщені “вверх” від середини шару (центрів октаедрів), та $Cu1^d$, які зміщені “вниз” від середини шару.

За даними калориметричних, діелектричних та рентгено-структурних досліджень [308] у кристалах $CuCrP_2S_6$ мають місце два ФП - при $T_{c1} \approx 190K$ та $T_{c2} \approx 150K$, які розділяють три фази: неполярну параелектричну [1, 3] ($T > T_{c1}$), антиполярну антисегнетоелектричну [305] ($T < T_{c2}$) та проміжну квазіантиполярну в інтервалі температур $T_{c2} < T < T_{c1}$ [329]. Рентгеноструктурні дослідження свідчать [308], що симетрія параелектричної фази $C2/c$, а симетрія антисегнетоелектричної Rc . Іони Cu^+ які при $T > T_{c1}$ розподілені рівноймовірно серед різних позицій, “заморожуються” в проміжній фазі таким чином, що “верхні” $Cu1^u$ та “нижні” $Cu1^d$ позиції заповнені у співвідношенні 71% - 29%. При $T < T_{c2}$ відбувається “заморожування” стрибків іонів Cu^+ в одній із нецентральної позицій, що приводить до появи статичних диполів та антиполярного упорядкування в підґратці міді. Крім згаданих ФП, у кристалах $CuCrP_2S_6$, виявлено антиферромагнітну структуру магнітних іонів Cr^{3+} при $T < T_N \approx 30K$ [37, 308].

Таким чином, проміжна фаза в кристалах $CuCrP_2S_6$ характеризується неповним антиполярним упорядкуванням підґратки атомів міді і розглядається як певний вид дипольного скла [308, 329]. Метою нашої роботи

було вивчення природи проміжної фази шляхом температурних досліджень діелектричної проникності та краю власного поглинання.

Кристали CuCrP_2S_6 були отримані методом хімічних транспортних реакцій [145]. Температурні залежності діелектричної проникності досліджувалися методом вимірювання комплексних опорів [224]. Для нанесення електродів на природні поверхні пластинчатих зразків використовувався аквадаг. Відносна похибка вимірювання діелектричних параметрів складала біля 0.2% для ϵ' та 0.5% для ϵ'' . Швидкість зміни температури була рівна 0.1 К/хв. Температура зразка, який знаходився в парах азоту, визначалася з точністю 0.1 К.

Дослідження краю поглинання проводилися на кристалах різної товщини ($d=60\text{-}150\text{мкм}$) в широкій області температур (77 - 325 К). Світловий пучок поширювався вздовж нормалі до площини шарів. Падаюче світло було лінійно-поляризованим, вектор напруженості електричного поля коливався у площині паралельній до кристалографічної осі Y ($E\parallel Y$). Використовувалася кристалографічна установка [339], при якій вісь Y у кристалах моноклінної сингонії співпадає з віссю другого порядку (для просторової групи параелектричної фази $C2/c$) або з нормаллю до площини симетрії (для просторової групи антисегнетоелектричної фази Pc). Для вимірювання коефіцієнтів пропускання та відбивання використовувався дифракційний монохроматор МДР-3.

Спектральна роздільна здатність складала близько 1 Å. Застосовувався кріостат типу "Утрекс", що забезпечувало стабілізацію температури з точністю 0.1К. Значення коефіцієнта поглинання α розраховувалися з відносною похибкою $\Delta\alpha/\alpha$ яка не перевищувала 10% при $0.3 \leq \alpha d \leq 3$ [340].

Температурна поведінка діелектричних властивостей досліджена в діапазоні частот $10^2\text{-}10^4$ Гц [341]. Вивчено вплив величини напруженості вимірювального поля і підсвітки на температурні аномалії діелектричної проникності та діелектричних втрат в околі ФП. В області ФП першого роду при $T_{c2}\approx 150\text{К}$ спостерігається розмита стрибкоподібна температурна

поведінка дійсної частини діелектричної проникності $\epsilon'(T)$ з температурним гістерезисом близько 5K (рис. 8.1). При цій же температурі має місце стрибок на температурній залежності діелектричних втрат $\epsilon''(T)$ (рис. 8.2). У проміжній фазі зафіксований аномальний температурний гістерезис залежностей $\epsilon'(T)$, що є характерним для неспівмірних фаз. В околі ФП при $T_{c1} \approx 190K$ спостерігається розмитий злом температурної залежності $\epsilon'(T)$. Відсутність помітного температурного гістерезису підтверджує, що ФП при T_{c1} є переходом другого роду. При зменшенні частоти зростає діелектрична проникність в параелектричній фазі (рис. 8.1). Освітлення зразка приводить до появи слабого максимуму $\epsilon''(T)$ при T_{c1} (рис. 8.2).

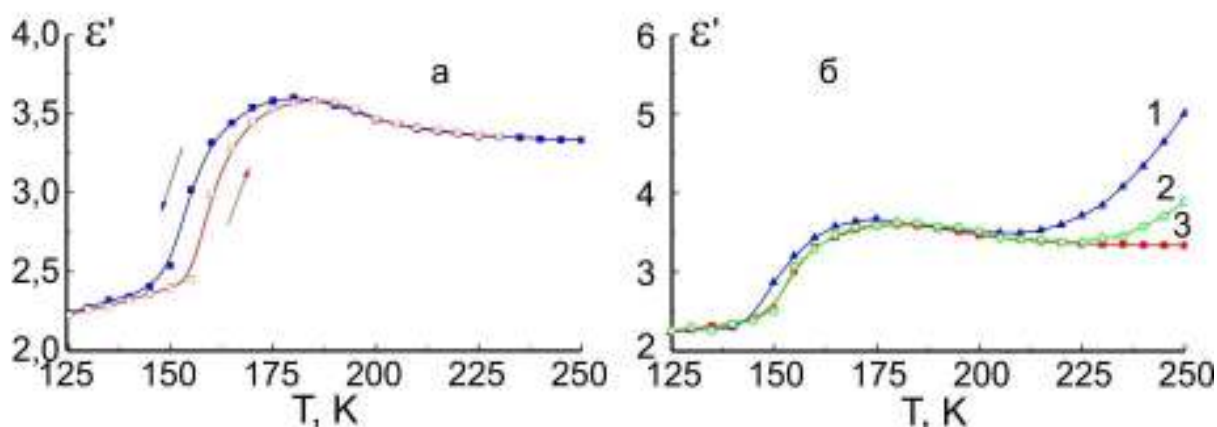


Рис. 8.1. Температурна залежність діелектричної проникності кристалу CuCrP_2S_6 : (а) на частоті 10^4 Гц, при охолодженні та нагріванні; (б) при охолодженні на частоті 10^2 Гц (1), 10^4 Гц (2) та 10^6 Гц (3).

При цьому помітно зростають діелектричні втрати при нагріванні зразка в параелектричній фазі. Підвищення напруженості вимірного поля суттєво впливає на температурну залежність діелектричних параметрів лише при $T > T_{c2}$ (рис. 8.3). Загалом, діелектричні дослідження при освітленні зразка та при підвищенні напруги вимірного поля дозволяють спостерігати відмінність впливу зміни провідності кристалу CuCrP_2S_6 на його діелектричні властивості. Як видно, такий вплив добре проявляється в параелектричній фазі та непомітний у проміжній фазі.

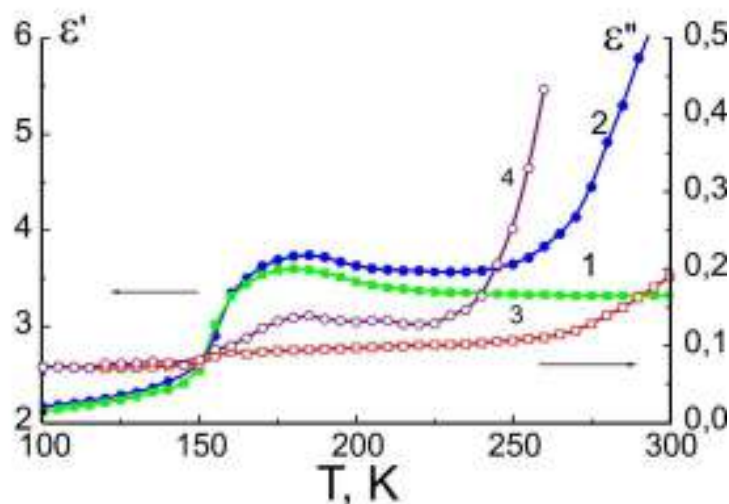


Рис. 8.2. Температурна залежність дійсної та уявної частин діелектричної проникності кристалу CuCrP_2S_6 в на частоті 10^4 Гц в режимі охолодження зразка в темноті (1, 3) та при освітленні (2, 4).

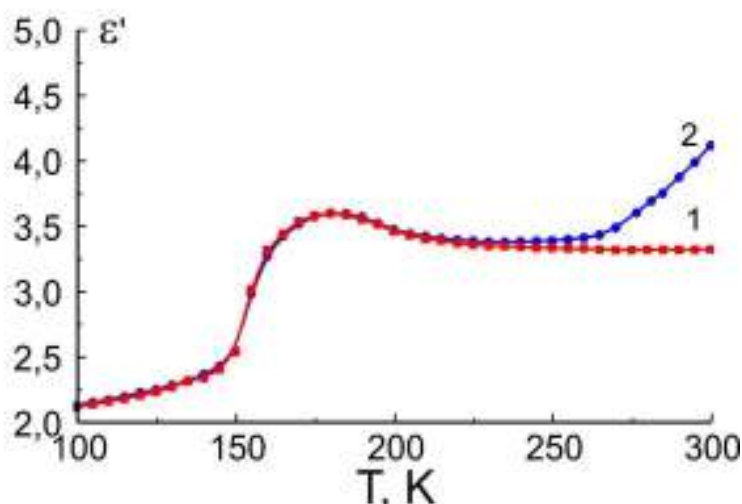


Рис. 8.3. Температурна залежність діелектричної проникності кристалу CuCrP_2S_6 на частоті 10^4 Гц при напруженості вимірного поля 12 В/см та 600 В/см.

Злом на температурній залежності $\epsilon'(T)$ при ФП другого роду з параелектричної фази в проміжну фазу (T_{c1}) характерний для ФП у невластних сегнетоелектриках, або для переходів у НС фазу, з якими пов'язана динамічна нестійкість кристалічної ґратки біля границі зони Бріллюена (приклад - сегнетоелектрики сімейства K_2SeO_4). Таким чином, температурна залежність діелектричної проникності кристалів CuCrP_2S_6 дозволяє припустити, що

проміжна фаза, ідентифікована в [329] як квазі-антиполярна фаза, очевидно являється НС фазою.

Для отримання додаткової інформації про природу проміжної фази в CuCrP_2S_6 досліджено оптичні властивості цих кристалів.

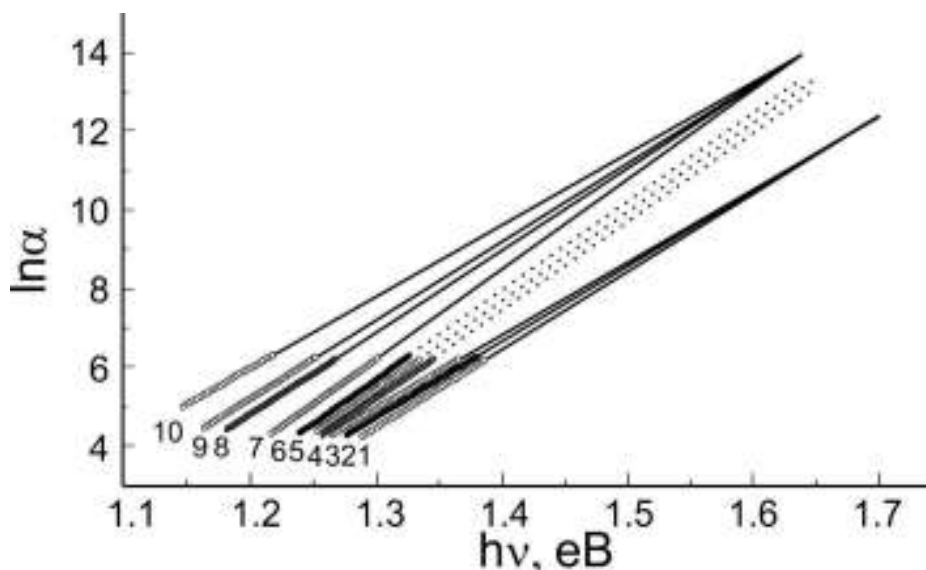


Рис. 8.4. Спектральні залежності логарифма коефіцієнта поглинання кристалу CuCrP_2S_6 при різних температурах (К): 1-77, 2-100, 3-130, 4-150, 5-160, 6-178, 7-205, 8-250, 9-273, 10-325 [341].

Спектри краю поглинання кристалів CuCrP_2S_6 , отримані в інтервалі температур 77—325 К, представлені на рис. 8.4. На відміну від кристалів CuInP_2S_6 , та $\text{CuInP}_2\text{Se}_6$, в яких при низьких температурах спостерігаються відповідно прямі дозволені оптичні переходи та екситонні смуги поглинання, в кристалах CuCrP_2S_6 , край поглинання в досліджуваному інтервалі температур має експоненціальну форму і описується емпіричним правилом Урбаха:

$$\alpha(h\nu) = \alpha_0 \cdot \exp\left[\frac{h\nu - E_0}{w}\right], \quad (8.1)$$

де w - енергетична ширина краю поглинання; α_0 та E_0 - емпіричні параметри. Встановлено, що для антисегнетоелектричної ($T < T_{c2}$) та параелектричної ($T > T_{c1}$) фаз координати збіжності експоненціальних ділянок урбахівського краю поглинання α_0 та E_0 відрізняються (табл. 8.1). У проміжній фазі

($T_{c2} < T < T_{c1}$) точка збіжності відсутня і спостерігається паралельне зміщення експоненціального краю поглинання. Температурні залежності енергетичної ширини краю поглинання w для антисегнетоелектричної та параелектричної фаз в моделі Ейнштейна можуть бути описані за допомогою співвідношення [342]

$$w = w_0 + w_1 \left[\frac{1}{\exp(\theta_E / T) - 1} \right], \quad (8.2)$$

де w_0 та w_1 - деякі постійні величини, θ_E - температура Ейнштейна, яка відповідає усередненій частоті фононних збуджень. Значення параметрів w_0 та w_1 , отриманих при описі експериментальних температурних залежностей w (рис. 8.5) співвідношенням (8.2), приведені в табл. 8.1.

В околі ФП спостерігаються зміни температурної залежності енергетичної ширини краю поглинання w , причому в області проміжної фази вона є температурно-незалежною. На рис. 8.5 також зображена поведінка параметра $\sigma = kT / w$, температурна залежність якого в антисегнетоелектричній та параелектричній фазах описується відомим [343] співвідношенням:

$$\sigma(T) = \sigma_0 \cdot \left(\frac{2kT}{\hbar\omega_p} \right) \cdot th \left(\frac{\hbar\omega_p}{2kT} \right), \quad (8.3)$$

де $\hbar\omega_p$ - енергія ефективного фонона в одноосциляторній моделі, що описує електрон(екситон)-фононну взаємодію (ЕФВ); σ_0 - параметр, зв'язаний з постійною ЕФВ g співвідношенням $\sigma_0 = 2/3g$ [343]. Отримані значення $\hbar\omega_p$ та σ_0 приведені в табл. 8.1. У кристалах CuCrP_2S_6 $\sigma_0 < 1$, що свідчить про сильну ЕФВ [344].

Згідно результатів роботи [345] аномалії у температурній поведінці параметрів урбахівського краю поглинання α_0 , E_0 , σ (або w) визначають зміну ширини забороненої зони при ФП. Оскільки для кристалів CuCrP_2S_6 прямі дозволені переходи замасковані експоненціальними "хвостами" поглинання,

то ширину прямої забороненої зони визначити неможливо. У зв'язку з цим, для опису температурного зміщення краю поглинання доводиться користуватися

Таблиця 8.1.

Енергетичне положення краю поглинання E_g^α при $\alpha=800\text{ см}^{-1}$ та енергетична ширина краю поглинання w при $T=325\text{K}$; параметри урбахівського краю поглинання α_0 та E_0 , параметри ЕФВ $\hbar\omega_p$ та σ_0 , а також параметри, θ_E , w_0 та w_1 , які отримані при описі експериментальних результатів співвідношеннями (8.1), (8.2), (8.3) для кристалів CuInP_2S_6 та CuCrP_2S_6 .

Кристал	CuInP_2S_6	CuCrP_2S_6	
E_g^α (eV)	2.623	1.239*	
w (meV)	107.5	55.2	
Темп. інт. (K)	315-573	77-150	190-273
α_0 (см^{-1})	1.66×10^5	2.55×10^5	1.25×10^6
E_0 (eV)	3.195	1.702	1.641
σ_0	0.269	0.380	0.625
$\hbar\omega_p$ (meV)	17.5	38.4	47.7
θ_E (K)	203	446	554
w_0 (meV)	32.3	50.6	38.3
w_1 (meV)	65.1	104.2	76.3

* Для кристалу CuCrP_2S_6 значення E_g^α при $\alpha=800\text{ см}^{-1}$ визначене лінійною екстраполяцією залежності $\ln\alpha(\hbar\nu)$ в область високих рівнів поглинання.

так званим енергетичним положенням краю поглинання E_g^α , визначеним при фіксованому значенні коефіцієнта поглинання α . На температурній залежності E_g^α (при $\alpha=400\text{ см}^{-1}$) спостерігаються слабкий розмитий стрибок в області ФП першого роду при $T_{c2} \approx 150\text{K}$ та зміна нахилу температурної залежності в області ФП другого роду при $T_{c1} \approx 190\text{K}$ (рис. 8.6).

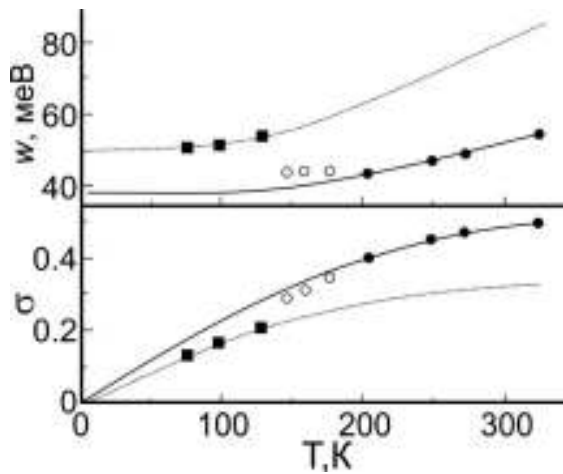


Рис. 8.5. Температурні залежності характеристик експоненціального краю поглинання кристалу CuCrP_2S_6 : енергетичної ширини w та параметра $\sigma_0 = kT/w$. Експериментальні значення для $T < T_{c2}$ представлені темними прямокутниками, для $T_{c2} < T < T_{c1}$ - світлими кільцями, а для $T > T_{c1}$ - темними кільцями. Розрахункові залежності, одержані за допомогою (8.2) і (8.3), для $T < T_{c2}$ представлені штрихованими лініями, а для $T > T_{c1}$ - суцільними лініями [341].

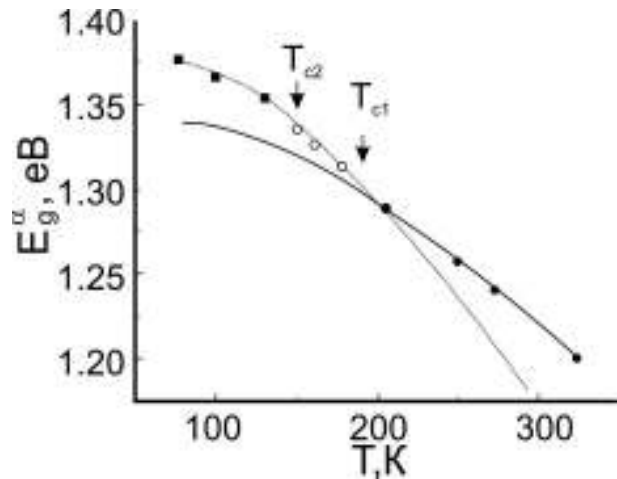


Рис. 8.6. Температурна залежність енергетичного положення краю поглинання E_g^α (при $\alpha=400\text{см}^{-1}$) отримана в режимі нагрівання. Штрихованою та суцільною лініями представлено залежності розраховані за допомогою співвідношень

$$E_g^\alpha(T) = E_g^\alpha(0) - S_g \cdot k\theta_E \cdot [\exp(\theta_E/T) - 1]$$

для $T < T_{c2}$ $E_g^\alpha(0) = 1.376$ еВ, безрозмірна постійна $S_g = 18.0$; для $T > T_{c1}$ - $E_g^\alpha(0) = 1.33$ еВ, $S_g = 12.2$ [341].

Відомо [345], що зміну ширини забороненої зони ΔE_g можна представити у вигляді розкладу в ряд по парним ступеням параметра порядку фазового переходу η . Обмежуючись першим членом розкладу, можна записати:

$$\Delta E_g = a\eta^2, \quad (8.4)$$

де a - коефіцієнт. Зміна ширини забороненої зони при ФП визначається як приріст E_g^α у низькотемпературній фазі відносно високотемпературної:

$$\Delta E_g^\alpha(T) = E_{g,l}^\alpha(T) - E_{g,h}^\alpha(T), \quad (8.5)$$

де $E_{g,l}^\alpha(T)$ - значення енергетичного положення краю у низькотемпературній фазі отримується з експериментальних даних поглинання, $E_{g,h}^\alpha(T)$ - екстраполяція значень для високотемпературної фази низькотемпературну область. Використовуючи співвідношення (8.1), енергетичне положення краю поглинання в низькотемпературній фазі можна записати як:

$$E_{g,l}^\alpha = E_0 - \frac{kT}{\sigma(T)} \ln \left(\frac{\alpha_0}{\alpha} \right) + \alpha \eta^2. \quad (8.6)$$

Якщо в зміну ΔE_g^α вносять вклад зміни всіх параметрів α_0 , E_0 , σ то (8.6) можемо записати як:

$$E_{g,l}^\alpha = E_{0,l} - \frac{kT}{\sigma_l(T)} \ln \left(\frac{\alpha_{0,l}}{\alpha} \right), \quad (8.7)$$

де

$$\begin{aligned} E_{0,l} &= E_0 + \beta \eta^2, \\ \ln \alpha_{0,l} &= \ln \alpha_0 - \frac{\sigma(T)}{kT} \gamma \eta^2, \\ \sigma_l(T) &= \frac{\sigma(T)}{1 - \frac{\sigma(T)}{kT} \delta \eta^2}, \end{aligned} \quad (8.8)$$

β , γ , δ – деякі постійні коефіцієнти.

Таким чином, зміну ΔE_g^α при ФП можна записати [345] як

$$\Delta E_g^\alpha = \beta \eta^2 + \gamma \eta^2 + \ln(\alpha_0 / \alpha) \delta \eta^2, \quad (8.9)$$

де $\beta \eta^2$ - вклад від зміни E_0 , $\gamma \eta^2$ - вклад від зміни α_0 , $\ln(\alpha_0 / \alpha) \delta \eta^2$ - вклад від зміни σ . Ситуація, коли вклад в ΔE_g^α вносять всі три параметри у співвідношенні Урбаха чітко спостерігається в кристалах з сильним ФП першого роду [345, 346]. В області ФП другого роду параметри σ , α_0 та E_0

повинні неперервно змінюватися, що може привести до відсутності точки збіжності в низькотемпературній фазі. Така ситуація реалізується в кристалах CuCrP_2S_6 при $T_{c2} < T < T_{c1}$.

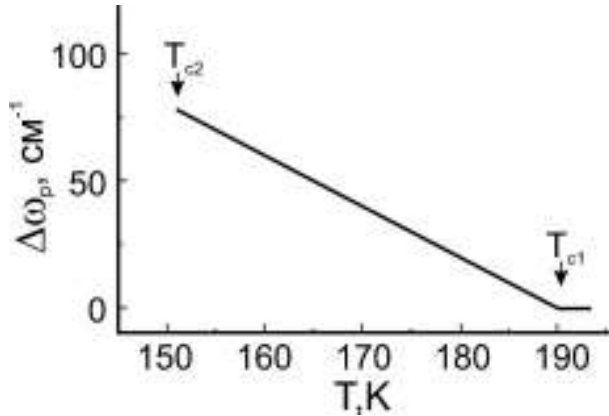


Рис. 8.7. Температурна залежність зміни “ефективної” частоти $\Delta\omega_p$ для кристалу CuCrP_2S_6 в області проміжної фази [341].

Важливо відзначити, що збіжність залежностей $\ln\alpha(h\nu)$ відсутня у всьому інтервалі проміжної фази $T_{c2} < T < T_{c1}$. Причиною цього може бути наявність модуляції просторового розподілу спонтанної поляризації. Така модуляція зумовлює зміну правил відбору по хвильовому вектору, що в певній мірі подібне на прояв розупорядкування, характерного для стекл. При $T < T_{c2}$ модуляція структури зникає і знову має місце точка збіжності. Іншою цікавою особливістю проміжної фази є температурна незалежність енергетичної ширини краю поглинання w ($w = \text{const}$). Згідно (8.2) це можливе тільки в тому випадку, коли $(\theta_E / T) = \text{const}$. Звідси випливає температурна залежність $\theta_E(T)$ або “ефективної” (усередненої) частоти фононів $\omega_p = k\theta_E / \hbar$. Якщо усереднену частоту фононів у параелектричній фазі позначити як $\omega_{p,p}$ то її температурну залежність у проміжній неспівмірній фазі можна представити як

$$\omega_{p,i}(T) = \omega_{p,p} - \Delta\omega_p(T), \quad (8.10)$$

де $\Delta\omega_p(T)$ - характеризує зміну фононного спектру внаслідок модуляції структури. Розрахунки показують, що $\Delta\omega_p$ у проміжній фазі CuCrP_2S_6 лінійно зростає із зменшенням температури (рис. 8.7).

Розглянемо температурну поведінку краю поглинання, використовуючи дані рентгеноструктурних досліджень [308] та з позиції процесів розупорядкування, що відбуваються в кристалічній структурі CuCrP_2S_6 . Відомо [347], що температурні залежності E_g та w відображають вплив різних типів розупорядкування на край оптичного поглинання: температурного (квазігармонічні теплові коливання атомів) та структурного (динамічного та статичного) розупорядкування. В антисегнетоелектричній фазі підгратка міді у кристалах CuCrP_2S_6 є результатом повного почергового заповнення “верхніх” Cu1^u та “нижніх” Cu1^d позицій. Атоми міді формують упорядковану структуру із протилежно направлених диполів із сумарною нульовою поляризацією. Перебуваючи у згаданих позиціях, атоми міді здійснюють майже гармонічні коливання. Отже, температурна поведінка урбахівського краю поглинання в цій фазі визначається температурним розупорядкуванням за рахунок теплових коливань атомів ґратки та статичним структурним розупорядкуванням за рахунок різного роду дефектів. У проміжній фазі спостерігається зміна ступеня заповненості позицій Cu1 , яка приводить до перерозподілу імовірностей знаходження атомів міді в позиціях Cu1^u та Cu1^d у кожній елементарній комірці. В результаті цього у сусідніх комірках почергово має місце така ступінь заповнення позицій: Cu1^u - 59% та Cu1^d - 41%; Cu1^d - 79% та Cu1^u - 21%. Така квазі-антиполяристість підгратки міді у проміжній фазі очевидно є наслідком виникнення модуляції структури, характерної для неспівмірних фаз. У параелектричній фазі в усіх елементарних комірках заповнення позицій Cu1 однакове. Крім того, відбувається поступове заповнення позицій Cu2 . Стрибки Cu1 - Cu2 приводять до виникнення динамічного структурного розупорядкування у катіонній підгратці міді. Слід відмітити, що стрибковий рух є причиною виникнення іонної провідності [29].

При порівнянні краю поглинання кристалів CuInP_2S_6 та CuCrP_2S_6 помічено, що заміщення In - Cr приводить до суттєвого зменшення ширини забороненої зони E_g^a ($\sim 1.38\text{eV}$) та енергетичної ширини краю поглинання w ($\sim 52\text{meV}$). На відміну від CuInP_2S_6 , в якому урбахівська форма краю

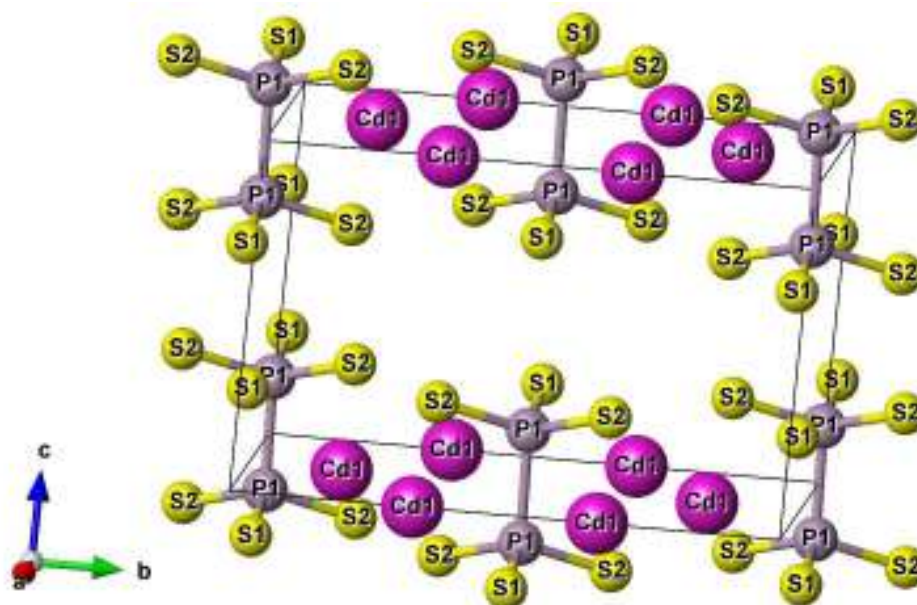
поглинання спостерігається тільки в параелектричній фазі (нагадаємо, що в сегнетоелектричній фазі наявні прямі оптичні переходи), в CuCrP_2S_6 урбахівський край спостерігається в антисегнетоелектричній та параелектричній фазах, причому з різними координатами точки збіжності. Заміщення $\text{In} - \text{Cr}$ приводить до послаблення ЕФВ (збільшення σ_0) та збільшення енергії ефективного фонона $\hbar\omega_p$. Майже у два рази більше значення w в параелектричній фазі у кристалі CuInP_2S_6 ймовірно пов'язано з тим, що розупорядкування в них додатково здійснюється за рахунок стрибкового руху іонів Cu^+ з позицій Cu1 в позиції Cu2 . Позиції Cu2 сприяють проникненню іонів Cu^+ у міжшаровий Ван-дер-Ваальсівський простір [17].

8.2. Властивості шаруватих кристалів $\text{Cd}_2\text{P}_2\text{S}_6$.

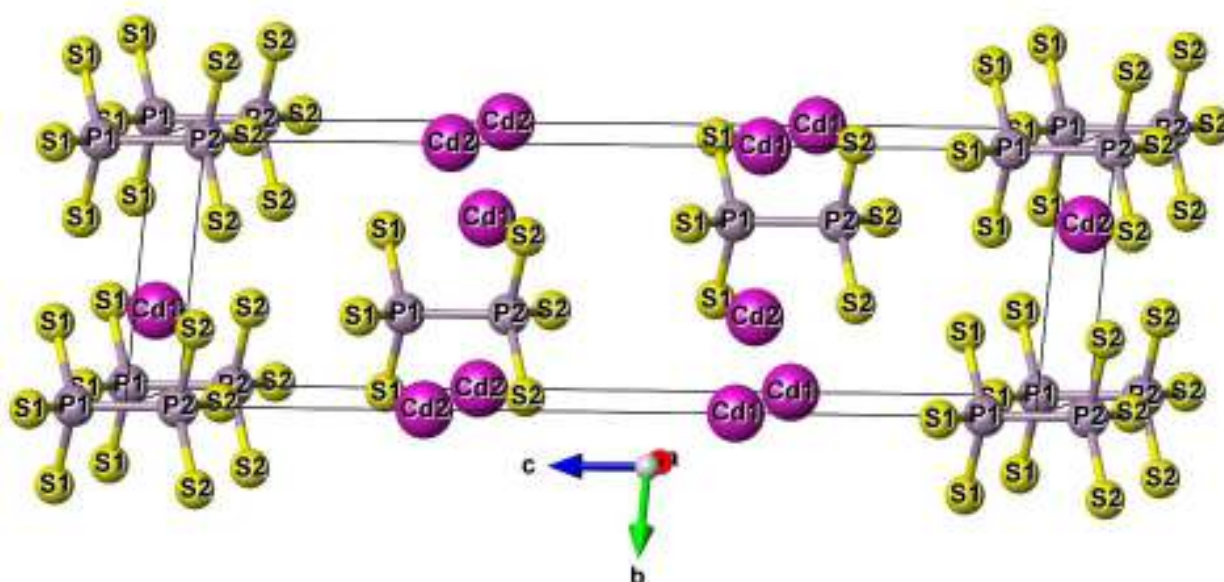
Монокристалічні гексатіогіподифосфати кадмію, або $\text{Cd}_2\text{P}_2\text{S}_6$ (в літературі часто позначені як CdPS_3), за останні декілька десятиліть привернули велику увагу за рахунок легкої можливості інтеркаляції різними неорганічними та органічними речовинами [348]. Вони є перспективними кандидатами для створення композитних матеріалів завдяки його винятковим хімічним і фізичним властивостям. $\text{Cd}_2\text{P}_2\text{S}_6$ використовувався як матеріал для вікон сонячних елементів гетеропереходах, з метою уникнення рекомбінації генерованих світлом носіїв, та в вигляді квантових точок, які покращують ефективність сонячних елементів. Внесення електропровідного полімеру в міжшаровий Ван-дер-Ваальсовий простір $\text{Cd}_2\text{P}_2\text{S}_6$ призводить до різкої модифікації його фізичних властивостей, що призвело до різних застосувань, таких як магнітні матеріали [349] або нелінійні оптичні матеріали [350].

У цих кристалах, як було показано в роботі [351], спостерігається фазовий перехід першого роду з високотемпературної фази $C2/m$ в низькотемпературну $R3$ при температурі 260 K зі співіснуванням фаз в інтервалі температур 16 K. Подальші дослідження (див. [352]) підтвердили наявність фазового переходу першого роду, однак його температура вказана

дещо нижчою, біля 228 К. Було проведено багато рентгеноструктурних досліджень [351, 352], які виявили, що крім розломів укладання, низькотемпературний стан CdPS_3 істотно відрізняється від того, який спостерігається при кімнатній температурі як режимом укладання (тип CdI_2 проти CdCl_2), з одного боку, так і впорядкованістю атомів Cd на октаедричних нецентричних позиціях з іншого (рис. 8.8.).



а.



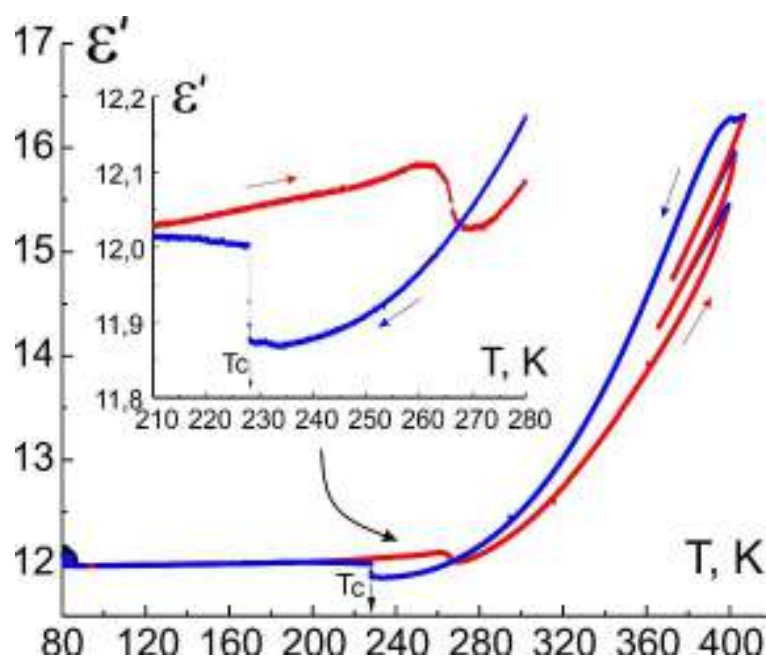
б.

Рис. 8.8. Структура кристалів $\text{Cd}_2\text{P}_2\text{S}_6$ (а) у високотемпературній фазі $C2/m$, і (б) в низькотемпературній фазі - $R3$.

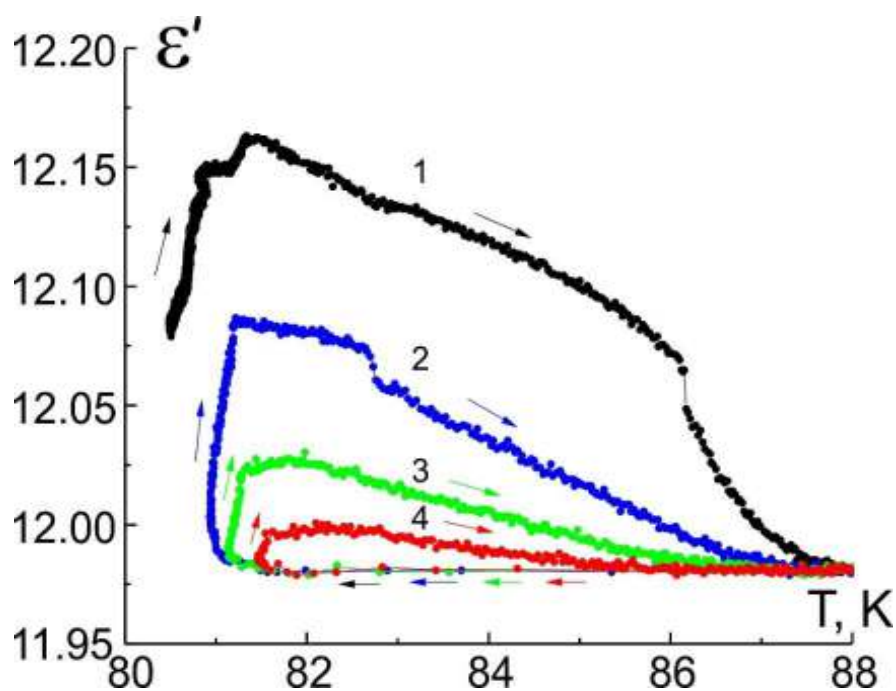
Структуру кристалів $\text{Cd}_2\text{P}_2\text{S}_6$ можна описати [348], як двовимірні шари, що складаються зі щільно упакованих сульфідних іонів разом з іонами P_2^{8+} і Cd^{2+} , які займають октаедричні пустоти. У випадку $\text{Cd}_2\text{P}_2\text{S}_6$, укладання ABCABC було виявлено у високотемпературній моноклінній фазі, а ABAB укладання сульфідів призводить до ромбоедричної структури, виявленої в низькотемпературному стані. Небажання атомів Cd зайняти центр октаедричних S_6 ділянок і їх тенденція зміщуватися вздовж кристалографічного напрямку c впливає з ефекту Яна-Теллера другого порядку, що включає $5p$ і можливо $5s$ орбіталі Cd. Високотемпературна моноклінна модифікація структури $\text{Cd}_2\text{P}_2\text{S}_6$ представляє донорно-акцепторні взаємодії між найбільшою зайнятою молекулярною орбіталлю і найменшою незайнятою молекулярною орбіталлю $\text{P}_2\text{S}_6^{4-}$ у сусідніх шарах, які відсутні в низькотемпературній ромбоедричній фазі. Позацентровий зсув атомів Cd у низькотемпературній фазі (рис. 8.8, б) не має відношення до зміни порядку укладання, пов'язаної з фазовим переходом [348].

Хоча останнім часом з'явилося відносно багато робіт, присвячених синтезу та дослідженням фізичних та хімічних властивостей $\text{Cd}_2\text{P}_2\text{S}_6$, проте практично відсутні дані що до електрофізичних властивостей даних кристалів. З роботи [353] відома лише ширина забороненої зони кристалів CdPS_3 , яка складає $\sim 3.3\text{--}3.5$ еВ. Тому нами були проведені дослідження температурної залежності діелектричних спектрів монокристалів $\text{Cd}_2\text{P}_2\text{S}_6$.

Кристали $\text{Cd}_2\text{P}_2\text{S}_6$ отримувались при нагріванні складових елементів у стехіометричних пропорціях (1:1:3) у вакуумованій кварцевій ампулі при температурі 983 К, яка підтримувалась протягом 10 днів [354]. Отриманий матеріал містив в основному дрібні напівпрозорі кристали білого кольору, але включав і декілька великих тонких монокристалів площею близько 1 см^2 і товщиною 5–20 мкм. В якості електродів використовувалась срібна паста та графіт. Обидва типи електропровідних шарів давали однакове значення діелектричної проникності та тангенсу кута втрат.

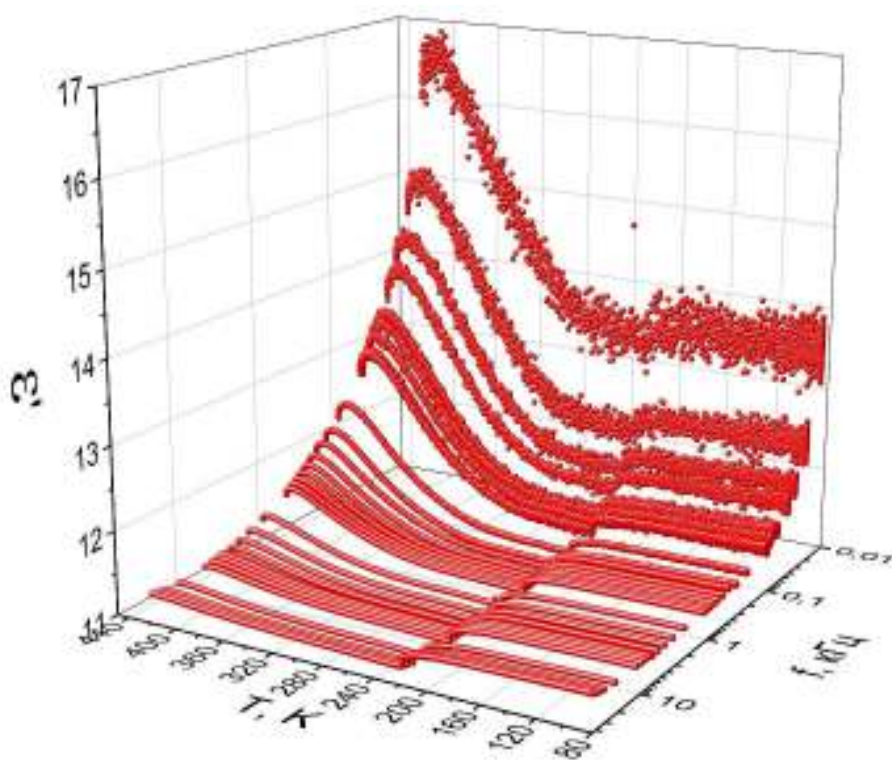


а.

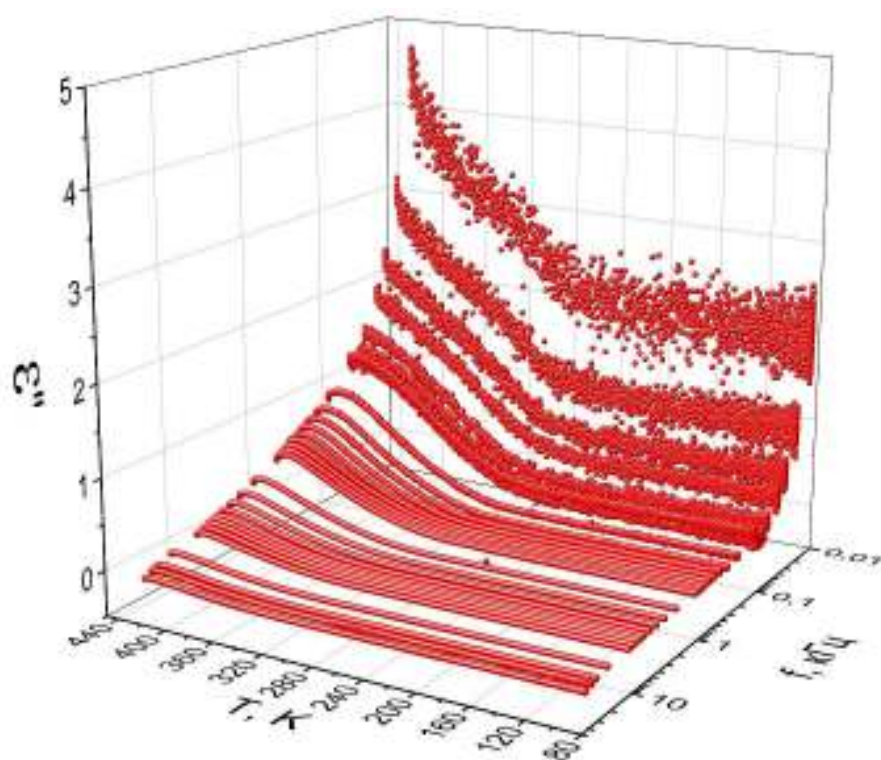


б.

Рис. 8.9. Температурні залежності діелектричної проникності кристалів $\text{Cd}_2\text{P}_2\text{S}_6$ (а), отримані в режимі нагрівання та охолодження. На вставці збільшена ділянка околу фазового переходу. $\epsilon'(T)$ в області низьких температур при циклюванні T (б). Цифрами позначено номер циклу. Всі графіки отримані на частоті вимірного поля 10 кГц.



а.



б.

Рис. 8.10. Температурні залежності реальної (а) та уявної (б) частин діелектричної проникності, отримані на різних частотах.

Для дослідження нами використовувалось обладнання, описане вище у розділі 3.

На температурних залежностях діелектричної проникності (рис. 8.9, *а*) чітко спостерігається стрибкоподібна зміна $\epsilon'(T)$ при температурі 228 К в режимі охолодження та при 265 К в режимі нагрівання. Така поведінка та існування великого температурного гістерезису підтверджує ФП першого роду в кристалах $\text{Cd}_2\text{P}_2\text{S}_6$. На нашу думку, цим і пояснюється розбіжність температур фазових переходів вказаних в роботах [351, 352]. Скоріше за все, вимірювання рентгенівської дифракції в роботі [351] проводилось в режимі нагрівання, а в роботі [352] в режимі охолодження. При цьому, незважаючи на велику ширину забороненої зони кристалів $\text{Cd}_2\text{P}_2\text{S}_6$, у високотемпературній фазі спостерігається напівпровідникова поведінка як реальної так і уявної частини діелектричної проникності. Це проявляється в активаційному характері температурної залежності параметрів (зростання провідності зі зростанням температури, що проявляється у зростанні компонент $\epsilon^*(T)$). При повторних циклах зміни температури, тобто зміни режиму нагрівання на охолодження, $\epsilon^*(T)$ зростає (рис. 8.9, *б*). Протилежну поведінку, зменшення $\epsilon^*(T)$ при циклюванні температури, можемо спостерігати при низьких температурах, однак природа цього явища поки не встановлена і потребує додаткових досліджень.

Як досвід показує, аномальна поведінка $\epsilon(T)$ при модифікації напрямку або швидкості зміни температури (як було продемонстровано в попередніх розділах) є характерним майже для всіх матеріалів класу $\text{Me}_2\text{P}_2\text{S}_6$, що скоріше за все вказує на велику роль нерівноважності електронної підсистеми на температурні залежності електрофізичних параметрів даних кристалів, і ще раз підтверджує необхідність проведення вимірювань в квазістаціонарних умовах.

На рис. 8.10 представлені температурні залежності реальної та уявної частин діелектричної проникності, отримані на різних частотах f . На них спостерігається зростання як $\epsilon'(T)$ так і $\epsilon''(T)$ з пониженням f , що скоріше за все

пов'язано із зростанням провідності зразків зі зменшенням частоти вимірного поля.

Слід звернути увагу також на те, що при проведенні досліджень тонких шаруватих гексатіогіподифосфатів в зв'язку з малою товщиною зразків (інколи долі мкм) особливо уважно треба вибирати напруженість вимірного поля. Стандартні прилади, як правило, забезпечують вихідну напругу на рівні одиниць вольт, що створює напруженість вимірного поля на рівні одиниць кіловольт на сантиметр (при товщині зразка 1 мкм). З врахуванням можливої іонної провідності (як наприклад в випадку $\text{CuInP}_2\text{S}(\text{Se})_6$) такі поля можуть привести до зміни властивостей зразків під впливом вимірного поля (аж до їх руйнування), а як мінімум, до суттєвої нелінійності досліджуваних параметрів. Така нелінійність спостерігалась нами і в випадку кристалів $\text{Cd}_2\text{P}_2\text{S}_6$. Як видно з рис. 8.11, обидві компоненти діелектричної проникності суттєво залежать від напруженості вимірного поля. З врахуванням цього, всі вимірювання проводились при мінімальній напрузі яка подавалась на зразок (в нашому випадку 50 мВ).

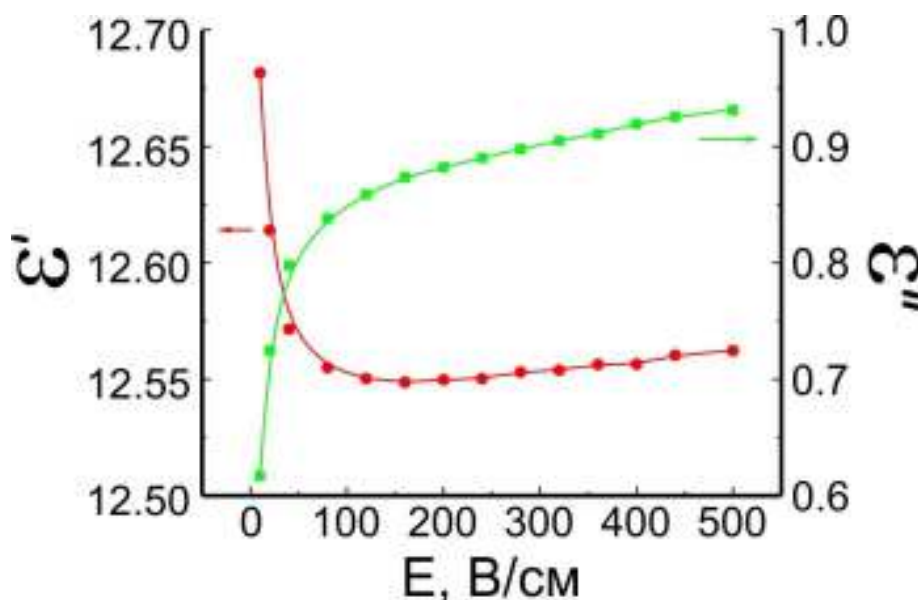


Рис. 8.11. Залежність компонент комплексної діелектричної проникності від напруженості вимірного поля для кристалів $\text{Cd}_2\text{P}_2\text{S}_6$.

ВИСНОВКИ до розділу 8

1. 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 $\epsilon''(T)$ у всьому інтервалі проміжної фази.
2. Особливості температурної залежності діелектричної проникності (злом при ФП другого роду, наявність аномального температурного гістерезису в інтервалі $T_{c2} < T < T_{c1}$) та оптичного поглинання (паралельне зміщення експоненціального краю поглинання при зміні температури в інтервалі $T_{c2} < T < T_{c1}$) дозволяють припустити, що проміжна фаза в кристалах CuCrP_2S_6 є неспівмірною фазою.
3. Вперше отримані температурні залежності діелектричної проникності чистих кристалів $\text{Cd}_2\text{P}_2\text{S}_6$, які підтвердили наявність в них фазового переходу першого роду, про що свідчить стрибкоподібна зміна $\epsilon'(T)$ на фазовому переході (при $T = 228\text{ K}$ в режимі охолодження і $T = 265\text{ K}$ при нагріванні) і великий температурний гістерезис ФП в 37 K .

РОЗДІЛ 9. ВПЛИВ МОДИФІКАЦІЇ ХІМІЧНОГО СКЛАДУ НА РЕЛАКСАЦІЙНІ ЯВИЩА В КРИСТАЛАХ $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$

Сегнетоелектричні кристали тіогіподифосфату олова ($\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$) активно вивчаються як ефективні фоторефрактивні матеріали, що знаходять широке застосування в схемах обробки інформації, динамічної інтерферометрії, фазового спряження та корекції лазерних пучків тощо, які базуються на принципах динамічної голографії. Фоторефрактивні параметри цих матеріалів, котрі визначаються високими значеннями лінійних електрооптичних коефіцієнтів та фоточутливістю в червоній і ближній інфрачервоній області спектра, характеризуються високою дифракційною ефективністю і водночас досить короткими (мілісекунди) часами формування фоторефрактивних голограм [355]. Дифузійний механізм формування просторового заряду, що визначає нелокальний характер фоторефрактивного відклику в цих матеріалах, забезпечує стаціонарний енергообмін між взаємодіючими світловими променями, і це дозволяє їх використання в динамічних голографічних схемах, оснований на ефекті з двоххвильової взаємодії лазерного випромінювання.

Оптичні, діелектричні, фотоелектричні і фоторефрактивні параметри $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ можуть бути суттєво змінені шляхом їх легування. Як було показано раніше [355], найбільш ефективним методом є легування цього кристала Sb, Te та Bi в процесі росту, що дозволяє істотно підвищити коефіцієнти енергообміну двох хвиль. Однак, подальший пошук як нових ефективних легуючих домішок, так і інших способів модифікації зразків, є як і раніше важливим завданням.

Нами проведені комплексні дослідження діелектричних параметрів кристалів $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$, модифікованих різними способами, а саме: за допомогою легування при вирощуванні кристалів з газової фази різними металами (Mn, Tl, Ag, Cu, Cr), шляхом зміни їх стехіометрії, а також і методом термодифузії з поверхні в об'єм раніше вирощених зразків $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$. Встановлені оптимальні

умови для термоіндукованого процесу атомної дифузії, тобто температури, тривалості та кристалографічних напрямків. Виявлено, що серед всіх випробуваних хімічних елементів, найбільш ефективно відбувається дифузія міді, забезпечуючи практично рівномірний розподіл об'єднаних домішок. Порівняння оптичних і діелектричних параметрів легованих і дифундованих $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ кристалів показує суттєві відмінності, що може бути зумовлено різними позиціями домішкових атомів міді в кристалічній ґратці, що реалізуються в цих випадках. Подібні особливості властиві кристалам $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$, модифікованими легування та термодифузією Ag.

9.1. Діелектричні властивості легованих кристалів $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$

Як було встановлено раніше [356], напівпровідникові властивості даних кристалів суттєво впливають на їхні оптичні властивості [357], тому зміна електрофізичних параметрів монокристалів $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ має суттєве практичне значення. Для оптимізації показників монокристалів $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ були проведені дослідження температурної та частотної залежності діелектричної проникності легованих монокристалів $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$.

Спектри діелектричної проникності в діапазоні 10 Гц - 100 кГц і температури між 100 К і 400 К вимірювались на різних зразках. Серед них були як номінально чисті кристали $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$, отримані методом газотранспортних реакцій, так і зразки вирощені методом Бріджмена з відхиленням від стехіометрії, а також ряд легованих кристалів. Встановлено, що нестехіометричні зразки демонструють діелектричний відгук типу Дебая в області низьких частот, а параметри дисперсії ($\Delta\epsilon$ і час релаксації τ) сильно залежать від типу легуючої домішки та стехіометрії зразка. Для всіх цих кристалів параметри оцінювались при різних температурах, як в пара-, так і в сегнетоелектричній фазах. Крім того, додаткові діелектричні аномалії, які були виявлені в низькотемпературній області, найімовірніше пов'язані з сегнетоелектричними доменами. Легуючі елементи виконували одночасно дві

функції - походились як дефекти, які взаємодіяли з доменними стінками (служили точками закріплення для доменних стінок, та зменшували їхню рухливість), та за рахунок збільшення або зменшення електропровідності зразків приводили до збільшення або зменшення екранування поляризації.

Як показали результати наших вимірювань, легуюча добавка у вигляді Mn збільшує провідність кристалів $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$, що проявляється у зростанні діелектричних втрат (уявної частини діелектричної проникності) на низьких частотах та особливо в параелектричній фазі (рис. 9.1). Як видно на рис 9.3. в області фазового переходу з'являється ще один додатковий релаксатор, який скоріше за все пов'язаний з метастабільними областями в об'ємі кристалу. Вони найбільш сильно проявляються у кристалографічному напрямку X. Крім того, до особливостей впливу легуючої добавки Mn слід додати появу аномалії в параелектричній фазі вище температури фазового переходу до 360K. Для вивчення природи цього явища необхідні додаткові дослідження.

Також досліджені діелектричні спектри кристалів $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ легованих 1% Ag. Легуюча добавка у вигляді Ag також збільшує провідність кристалів $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$, що проявляється у зростанні діелектричних втрат (уявної частини діелектричної проникності) на низьких частотах та особливо в параелектричній фазі (рис. 9.4). Це приводить до деформації діаграми Коула-Коула. Аналогічна поведінка в вигляді частотно залежних максимумів діелектричної проникності та втрат в параелектричній фазі спостерігались і в деяких чистих кристалах $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ [358]. Параметри релаксаційного процесу, який спостерігається в кристалах $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ легованих 1% Ag приведені на рис 9.6. Збільшена провідність скоріше за все обумовлена рухом заряджених атомів срібла, які при сильних вимірних полях навіть можуть формувати «дендрити» між обкладинками вимірного конденсатора та приводити до короткого замикання зразка. Тому, для уникнення подібних явищ, при монодомінізації та вимірюваннях електрофізичних властивостей даних кристалів слід використовувати малі значення вимірного сигналу.

На основі отриманих діелектричних спектрів кристалів $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ легованих 1% Cu (рис. 9.7-9.9) можемо зробити наступні висновки. Легуюча добавка міді суттєво зменшує провідність кристалів $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$, що проявляється в зменшенні діелектричних втрат (уявної частини діелектричної проникності) особливо на низьких частотах та в параелектричній фазі. Подібний вплив міді був несподіваним, так як в більшості кристалів типу $\text{Me}/\text{Me}_2\text{P}_2\text{S}_6$ іони міді приводять до зростання іонної провідності зразків, що проявляється у зростанні діелектричних втрат та зменшенні діелектричної проникності за рахунок екранування.

Таблиця 9.1.

Значення діелектричної проникності та тангенсу кута діелектричних втрат чистих та легованих кристалів $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ при кімнатній температурі вимірюваних за кристалографічним напрямком X

Напрямок X	12 Гц		10 кГц	
	ϵ'	$\text{tg}\delta$	ϵ'	$\text{tg}\delta$
$\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ (ХТР)	661	0.5	180	0.02
$\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ (Бріджмен)	396	0.1	332	0.01
$\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6+\text{Mn}$	653	0.23	520	0.02
$\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6+\text{Cr}$	680	0.08	599	0.02
$\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6+\text{In}$	253	0.7	51	0.02
$\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6+\text{Cu}$	513	0.2	416	0.01
$\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6+\text{Ag}$	216	8.8	280	0.0025
$\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6+\text{Te}$	900	1.3	636	0.02
$\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6+\text{Sn}$	-	-	1300	0.02
$\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6+2\%\text{Sb}$	360	0.003	331	0.003

Всі леговані кристали отримані методом ХТР

В таблицях 9.1-9.3 представлені значення діелектричної проникності та тангенса кута діелектричних втрат в легованих кристалах $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ при

кімнатній температурі [359], для різних кристалографічних напрямків. Ці дані можуть бути використані при створенні зразків $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ з наперед заданими характеристиками [360].

Таблиця 9.2.

Значення діелектричної проникності та тангенсу кута діелектричних втрат легованих кристалів $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ при кімнатній температурі виміряних за кристалографічним напрямком Y

Напрямок Y	12 Гц		10 кГц	
	ϵ'	$\text{tg}\delta$	ϵ'	$\text{tg}\delta$
$\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6+\text{Mn}$	75	0.9	35	0.0004
$\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6+\text{Cu}$	131	6.4	36	0.04
$\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6+\text{Ag}$	206	5.3	27	0.037

Всі леговані кристали отримані методом ХТР

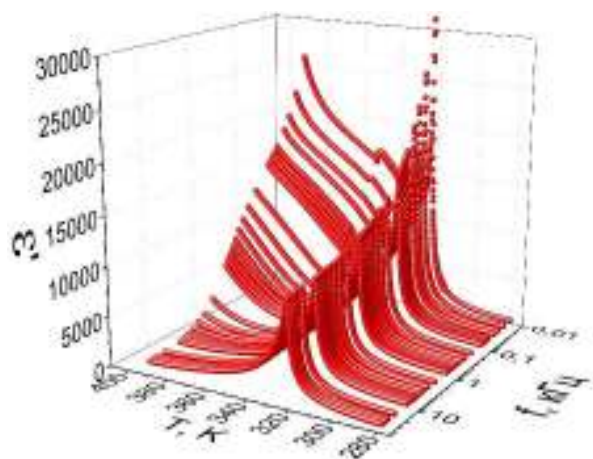
Таблиця 9.3.

Значення діелектричної проникності та тангенсу кута діелектричних втрат легованих кристалів $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ при кімнатній температурі виміряних за кристалографічним напрямком Z

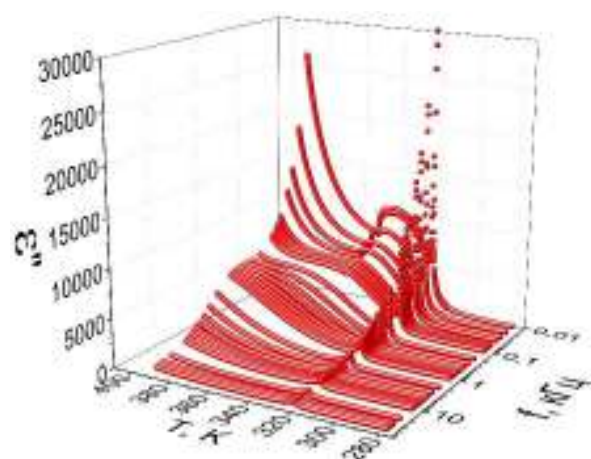
Напрямок Z	12 Гц		10 кГц	
	ϵ'	$\text{tg}\delta$	ϵ'	$\text{tg}\delta$
$\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6+\text{Mn}$	118	1	52	0.003
$\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6+\text{Cu}$	295	3.6	121	0.01
$\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6+\text{Ag}$	485	2.1	55	0.09

Всі леговані кристали отримані методом ХТР

X

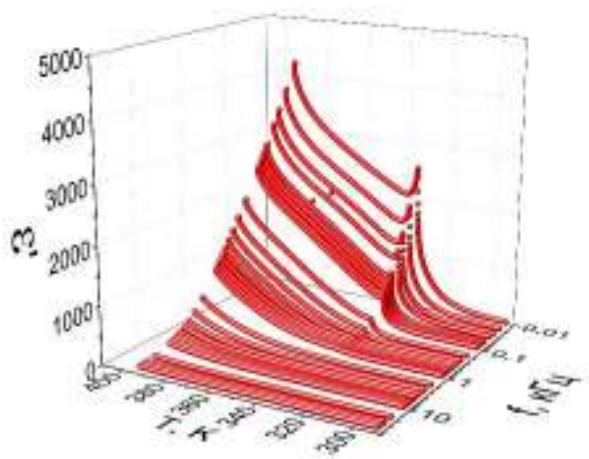


а.

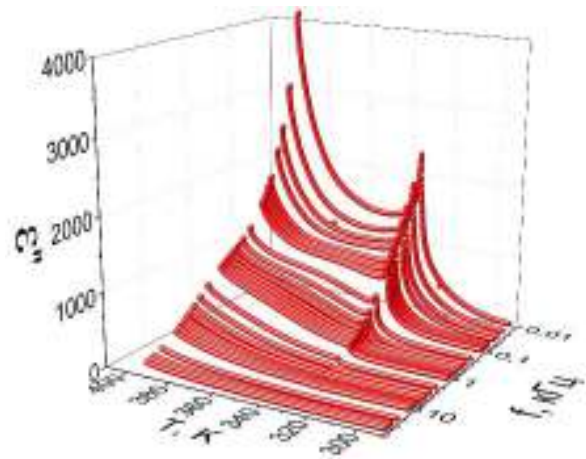


б.

Y

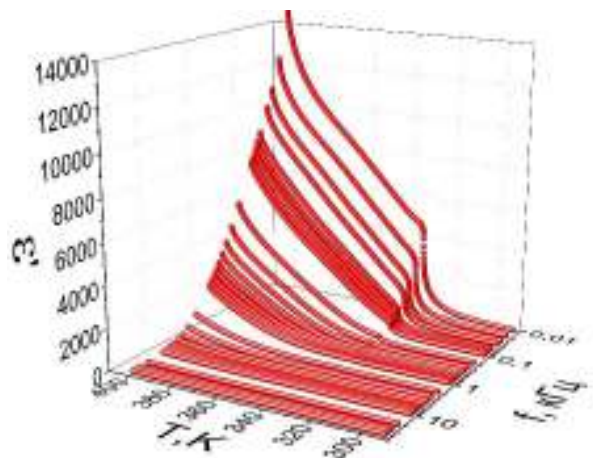


в.

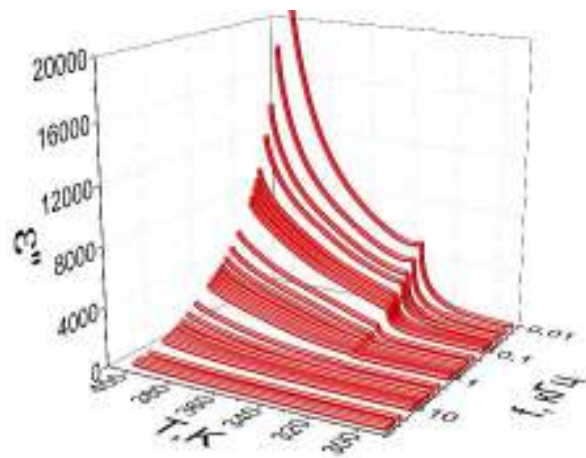


г.

Z



д.



е.

Рис. 9.1. Залежності діелектричної проникності кристалів $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ з вмістом 1% Mn від температури та частоти у різних кристалографічних напрямках.

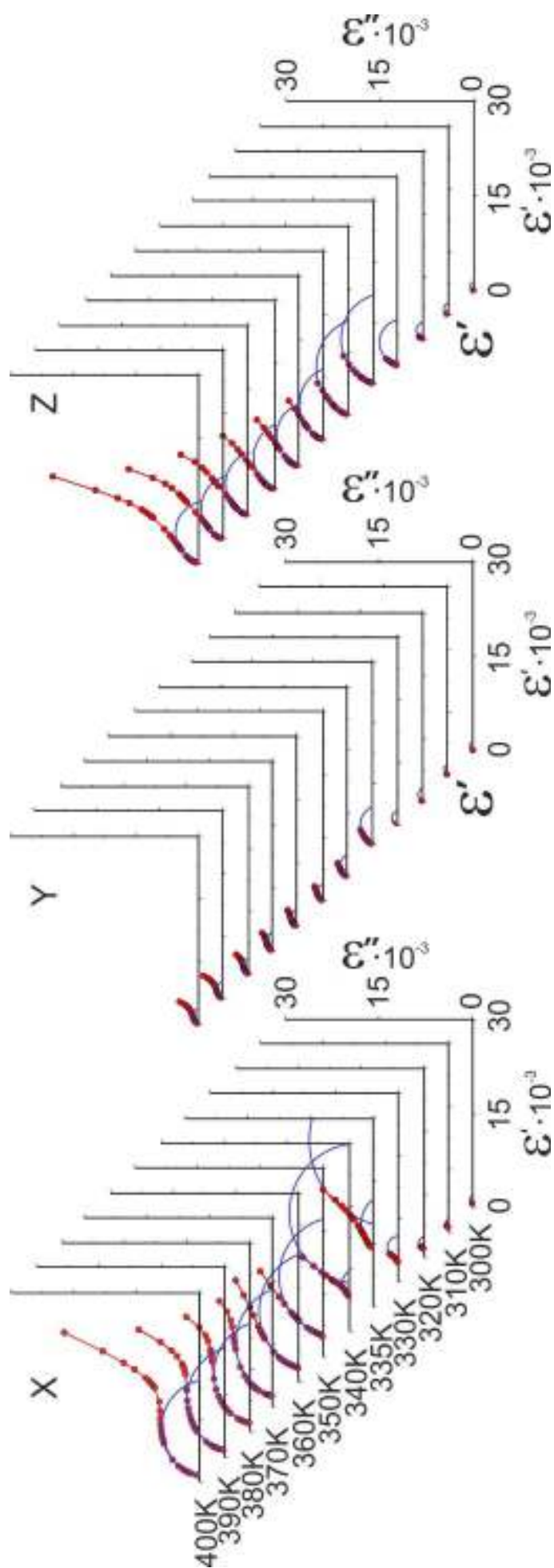


Рис. 9.2. Температурна еволюція діаграм Коула-Коула для кристалів $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ з вмістом 1% Mn по основних кристалографічних напрямках.

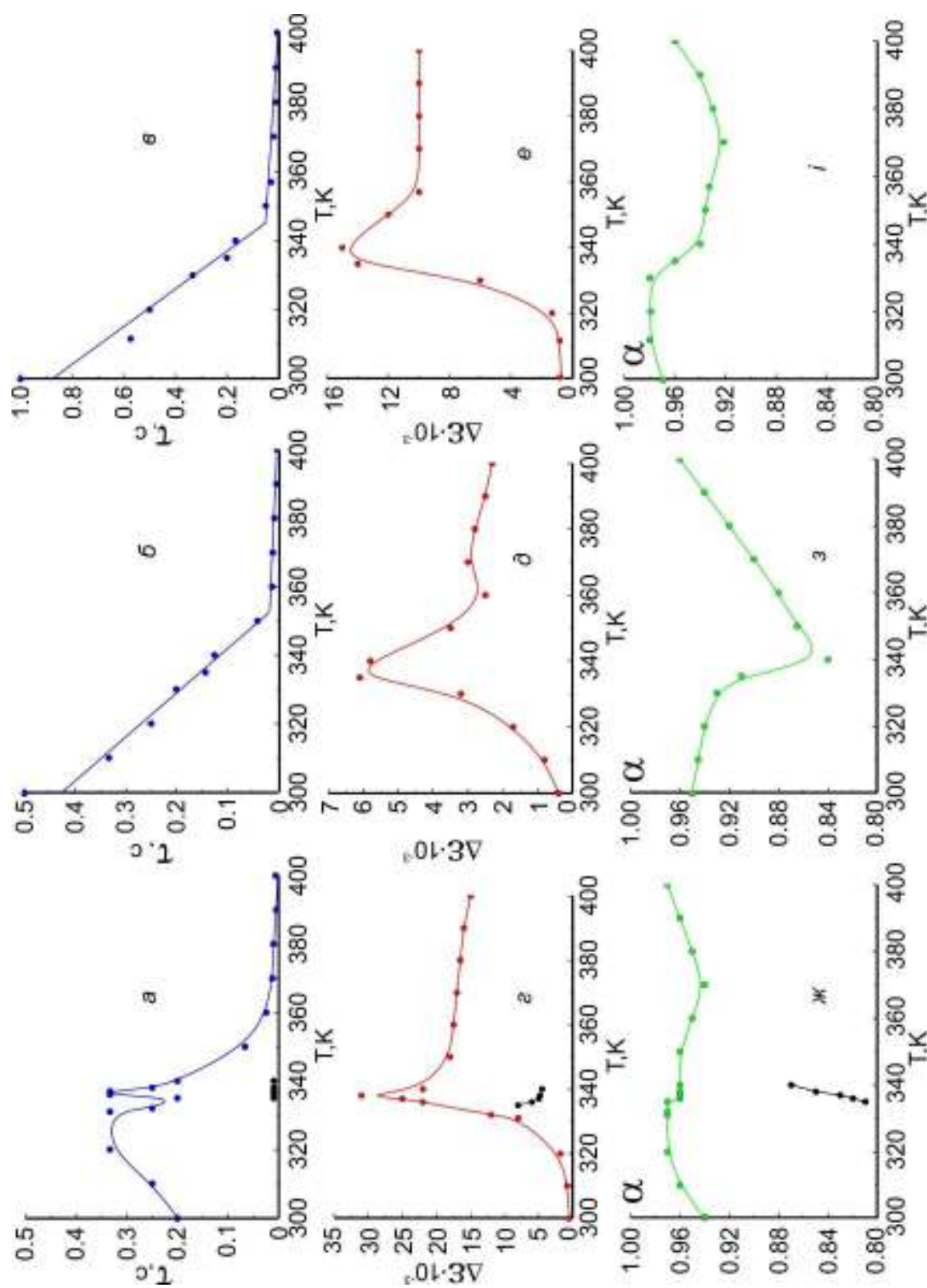
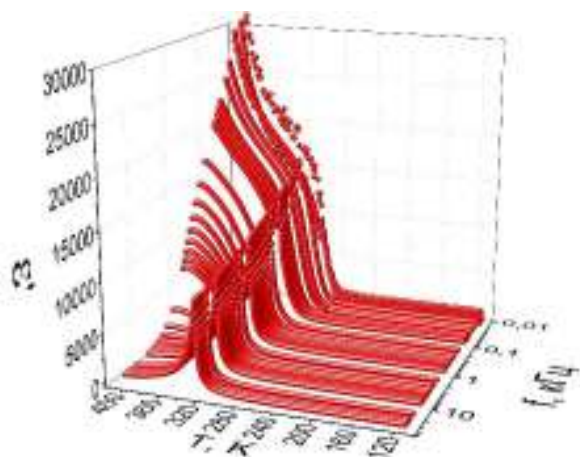
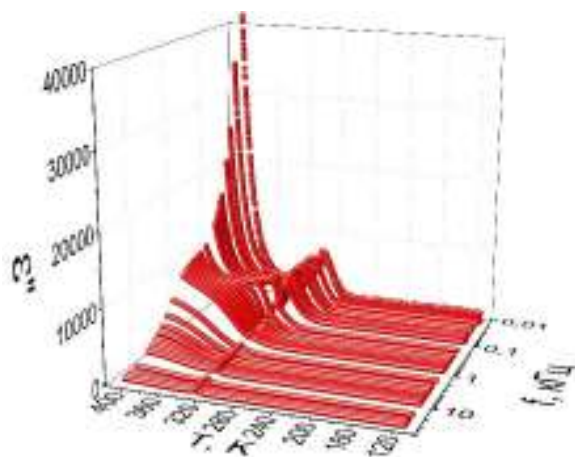


Рис. 9.3. Температурні залежності параметрів релаксационних процесів отриманих із діаграм Коула-Коула для кристалів $\text{Sn}_2\text{P}_7\text{S}_6$ з вмістом 1% Mn по основних кристалографічних напрямках (*a, g, ж* – X, *b, d, z* – Y, *e, e, i* – Z).

X

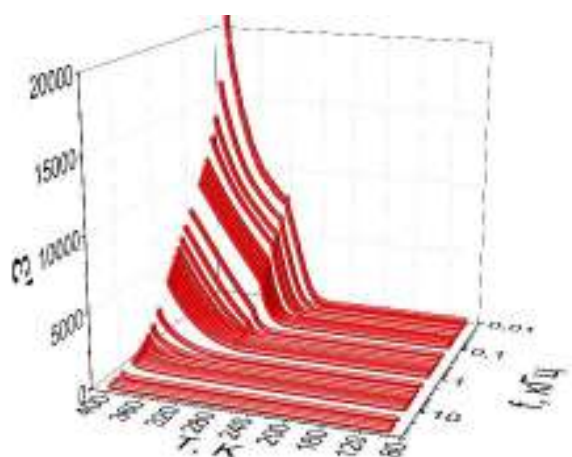


а.

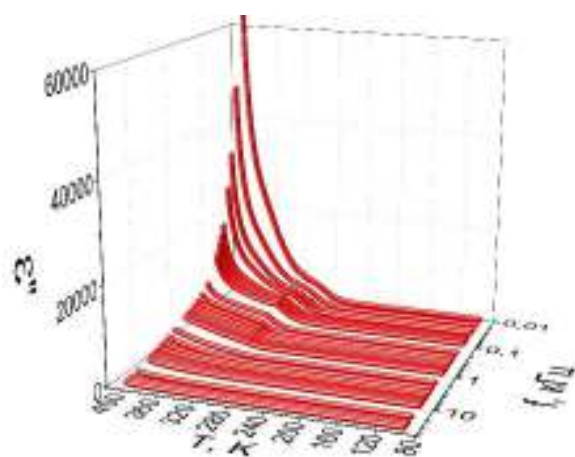


б.

Y

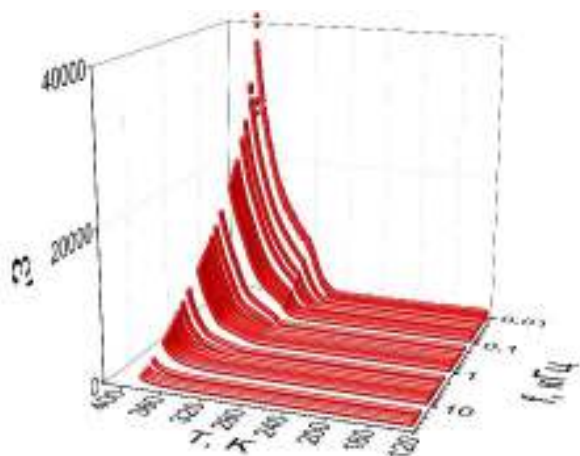


в.

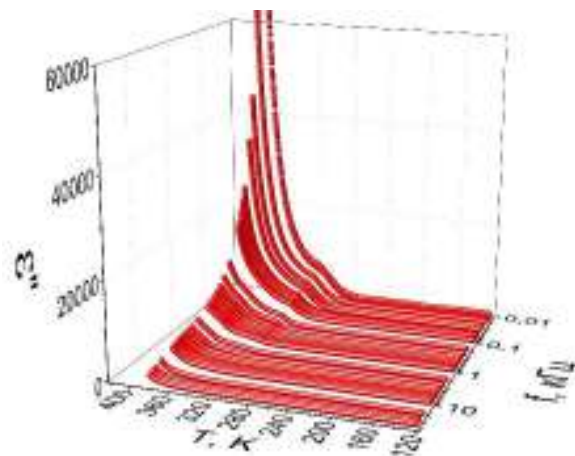


г.

Z



д.



е.

Рис. 9.4. Залежності діелектричної проникності кристалів $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ з вмістом 1% Ag від температури та частоти у різних кристалографічних напрямках.

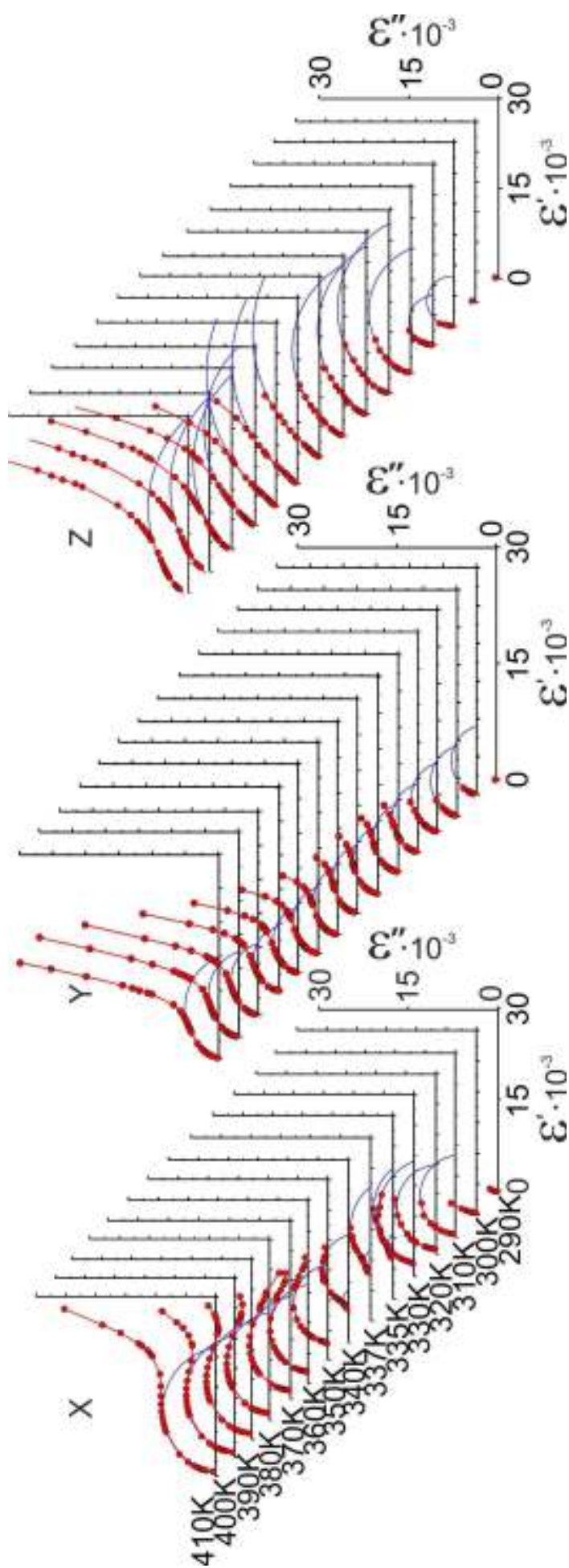
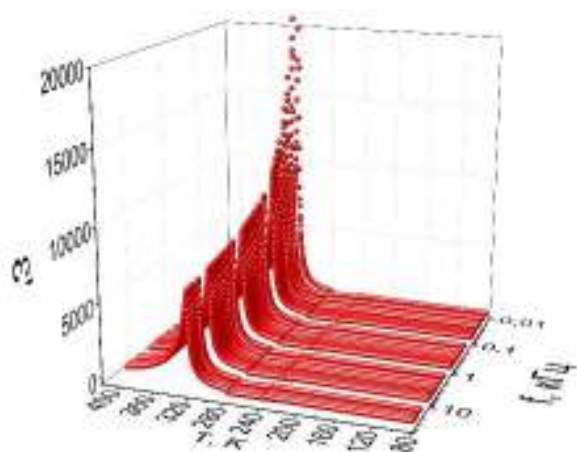
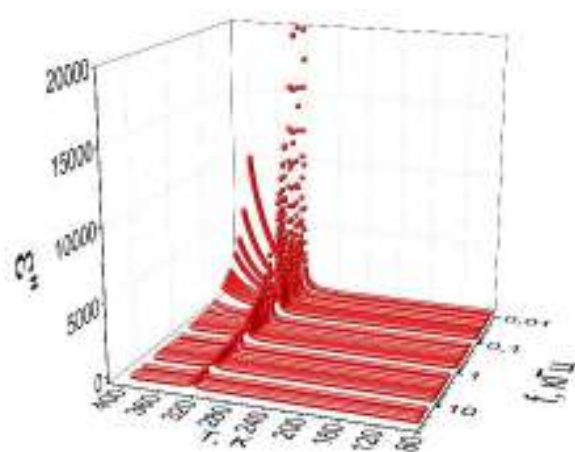


Рис. 9.5. Температурна еволюція діаграм Коула-Коула для кристалів $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ з вмістом 1% Ag по основних кристалографічних напрямках.

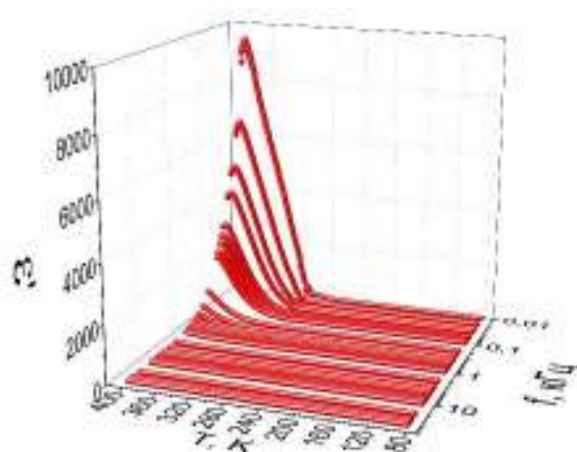


а.

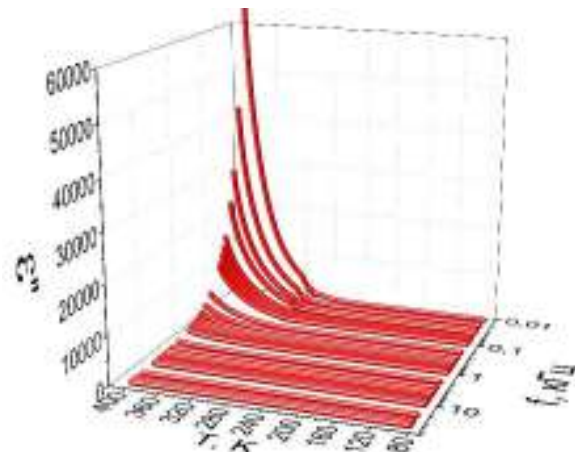


б.

Y

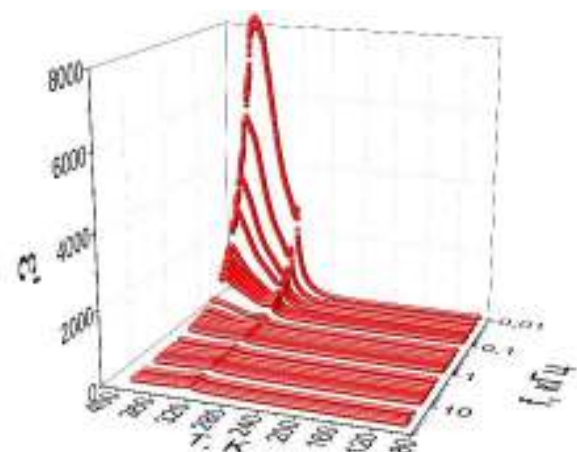


в.

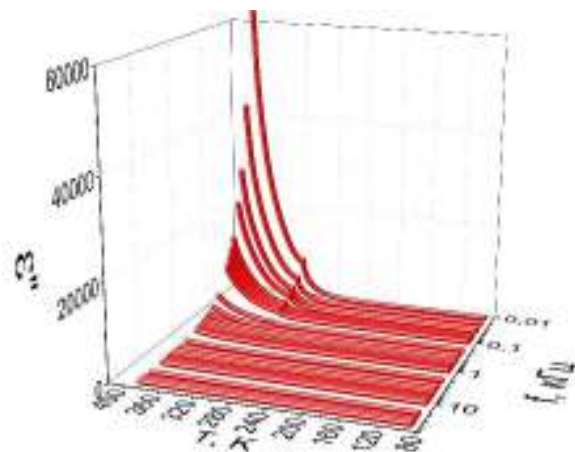


г.

Z



д.



е.

Рис. 9.7. Залежності діелектричної проникності кристалів $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ з вмістом 1% Cu від температури та частоти у різних кристалографічних напрямках

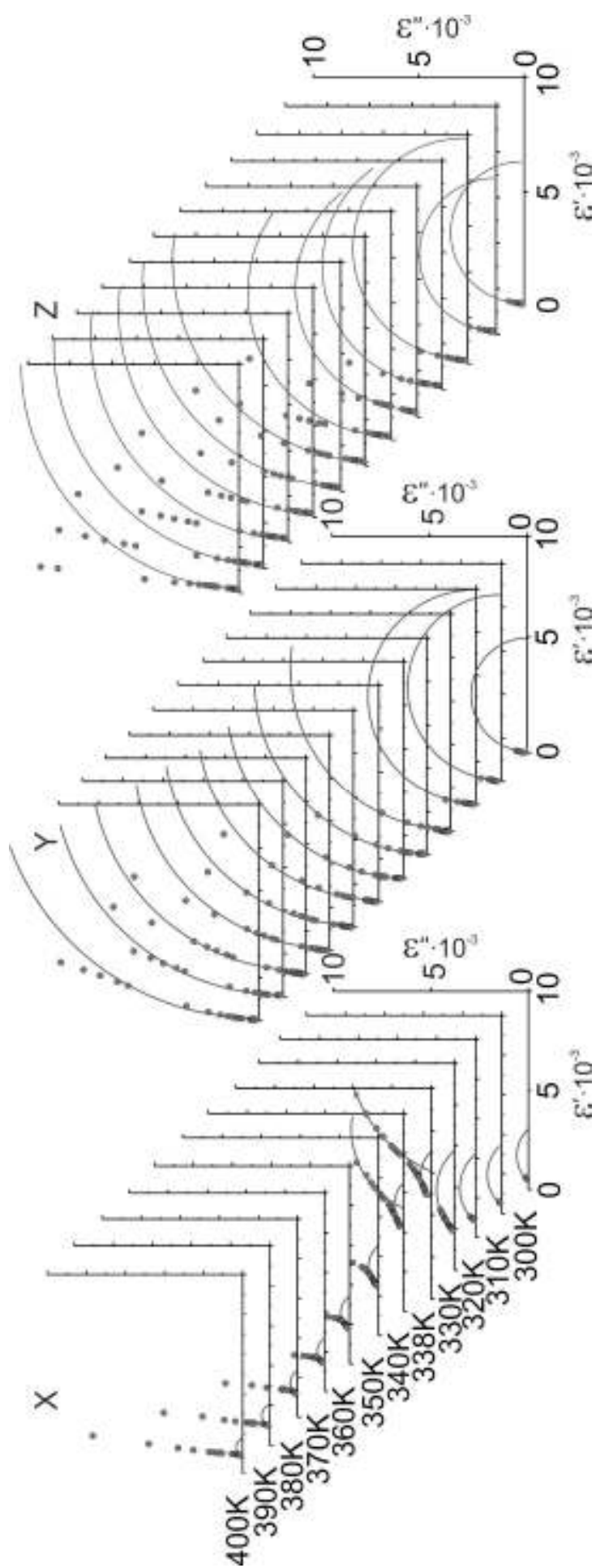


Рис. 9.8. Температурна еволюція діаграм Коула-Коула для кристалів $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ з вмістом 1% Cu по основних кристалографічних напрямках.

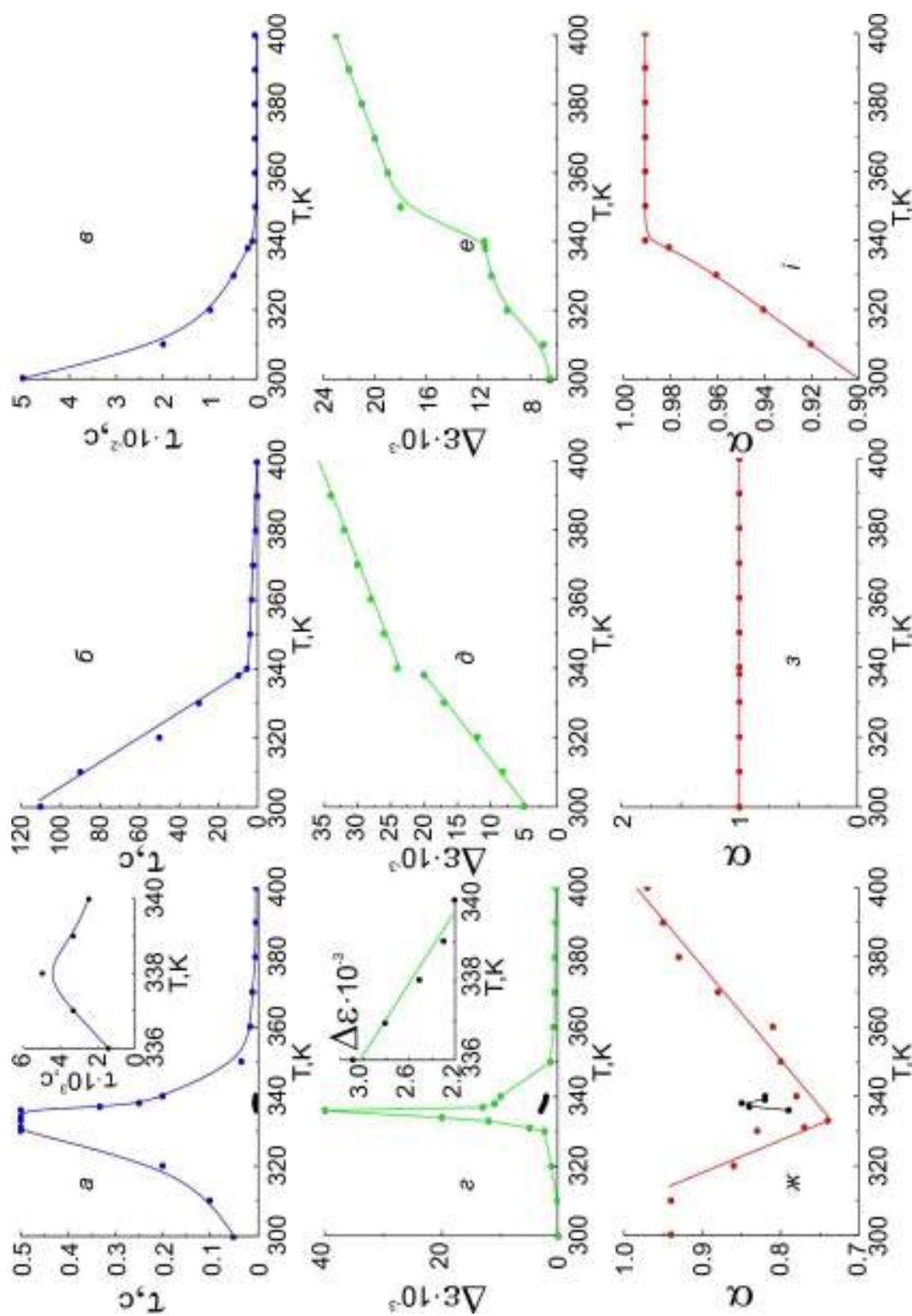


Рис. 9.9. Температурні залежності параметрів релаксационних процесів отриманих із діаграм Коула-Коула по основних кристалографічних напрямках для кристалів типу $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ з вмістом 1% Cu (*a, з, ж* – X, *б, д, з* – Y, *в, е, і* – Z).

9.2. Вплив легування на поляризацію кристалів $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$.

В зв'язку з тим, що як показано в таблиці 9.1, найбільший вплив на низькочастотний діелектричний відгук кристалів $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ забезпечують Te та Sb , були проведені дослідження що до їх впливу на величину спонтанної поляризації тіогіподифосфату олова. Результати цих вимірювань [361, 362] представлені на рисунках 9.10-9.13.

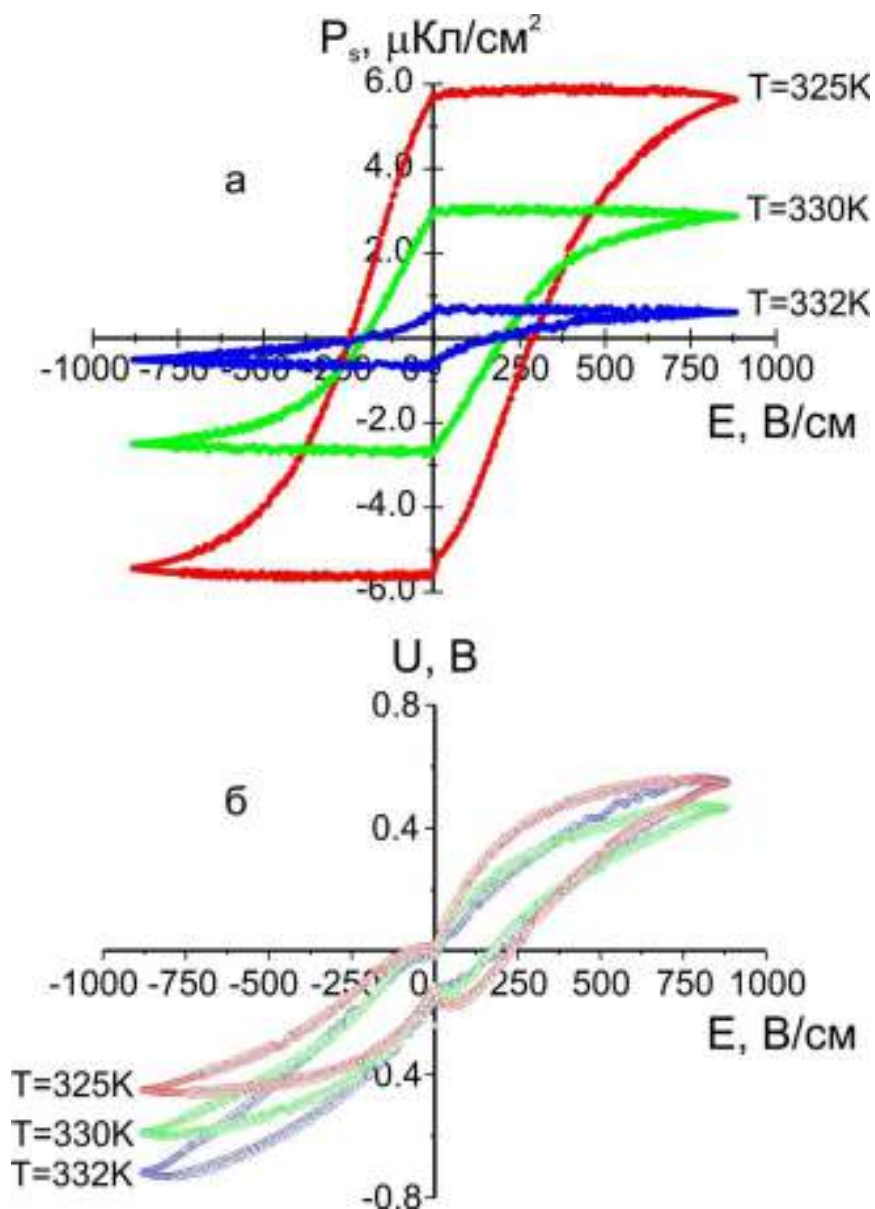


Рис. 9.10. Реконструйована петля діелектричного гістерезису монокристалів $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ легованих 1% Te (а) та «залишкова» частина петель (б), обумовлена провідністю та паразитною ємністю зразка.

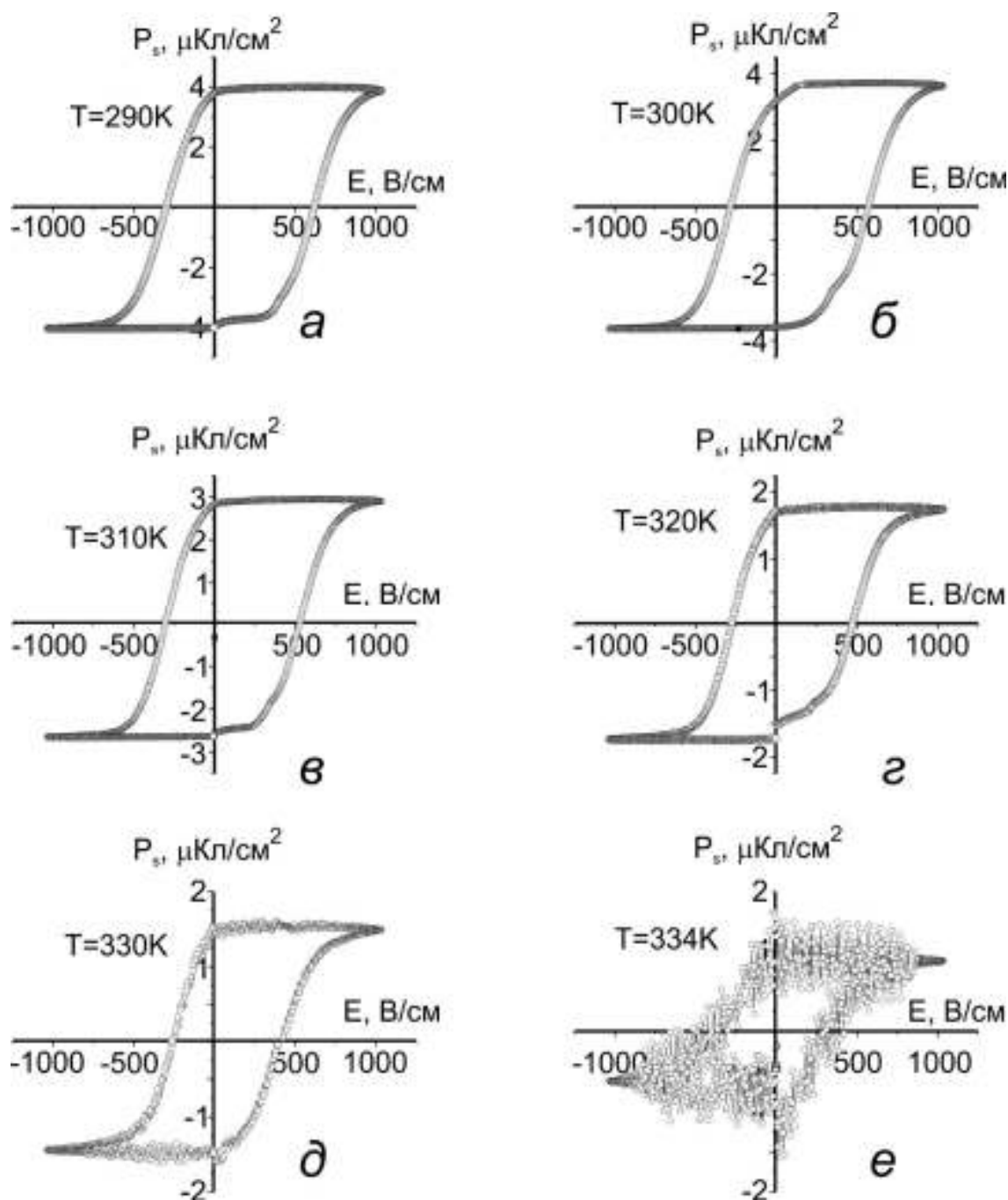


Рис. 9.11. Петлі діелектричного гістерезису монокристалу $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ легованого 2% Sb при різних температурах.

Як і в випадку впливу на діелектричну проникність, введення домішок у вигляді атомів Te приводить до зростання провідності зразків, що проявляється у вигляді росту тангенсу кута діелектричних втрат на низьких частотах майже втричі (з 0.5 до 1.3), а при дослідженні петлі діелектричного

гістерезису, до такого же зменшення спонтанної поляризації, в порівнянні з номінально чистими монокристалами $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ (з 14 мкКл/см^2 до 6 мкКл/см^2), одержаних методом хімічних транспортних реакцій. Скоріше за все, це обумовлено екрануючою дією іонів Te .

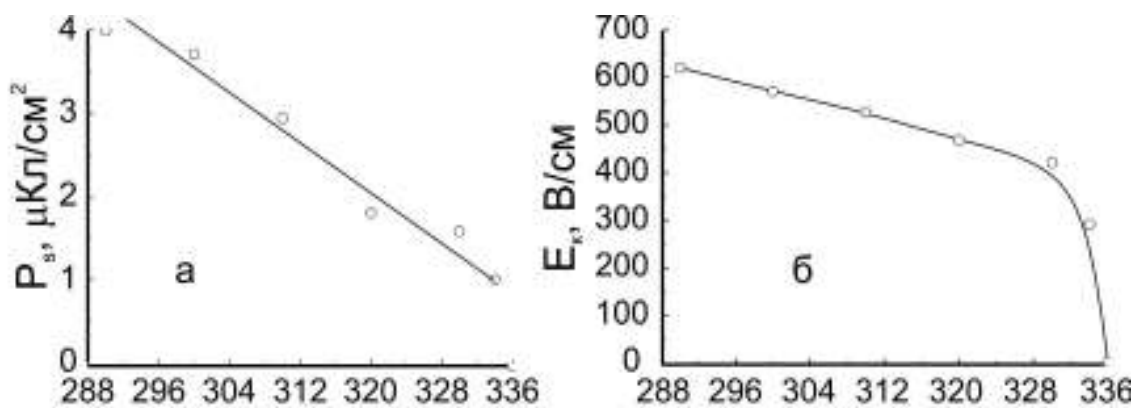


Рис. 9.12. Температурна залежність спонтанної поляризації (а) та коерцитивного (б) поля монокристалу $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ легованого 2% Sb.

Дія атомів Sb ситуація дещо більш складна. При легуванні кристалів $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ атомами Sb, величина діелектричної проникності зменшується вдвічі, а тангенс кута діелектричних втрат майже в сто разів. При таких змінах слід очікувати зростання величини спонтанної поляризації, замість чого на експерименті отримано зменшення P_s в 2 рази (з 14 мкКл/см^2 до 6 мкКл/см^2). В даному випадку про екранування не може йти мова, бо як відмічалось, провідність впала майже в 100 разів. Скоріше за все, атоми, або іони Sb, виступають в ролі дефектів, на яких закріплюються доменні стінки, що приводить до зменшення їхньої рухливості, і як було показано в розділі 4.1, до зменшення їхнього вкладу в діелектричну проникність (чим і пояснюється зменшення ϵ з 660 до 360). Зорієнтована в різних напрямках та закріплена дефектами мілкодоменна структура в свою чергу приводить до вищезгаданого зменшення спонтанної поляризації в 2 рази.

ВИСНОВКИ до розділу 9

1. Введення домішок Cu, Ag та Mn в монокристали $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ під час вирощування приводить до зростання дефектності структури, що розмиває, а при збільшенні їх концентрації подавляє релаксаційні процеси при $T=300\text{K}$, які обумовлені доменною структурою зразків, та водночас приводить до появи додаткових релаксаторів в області фазового переходу. Така поведінка скоріше за все обумовлена «фіксацією» доменних стінок створеними дефектами.
2. Легування кристалів $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ сріблом приводить до зростання електропровідності зразків, що обумовлено появою крім електронної ще і іонної складової провідності. Це підтверджується електроміграцією іонів срібла під дією зовнішнього електричного поля (формування дендритів в об'ємі зразка).
3. Введення домішок в вигляді атомів Sb та Te в монокристали $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ дозволяє контрольовано змінювати величину спонтанної поляризації та коерцитивного поля зразків.

РОЗДІЛ 10. ПІСЛЯРОСТОВА МОДИФІКАЦІЯ ФІЗИЧНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ КРИСТАЛІВ $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$

10.1. Вплив термічної обробки в різних атмосферах на діелектричні властивості кристалів $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$

Для додаткового дослідження впливу модифікації хімічного складу на електрофізичні (особливо діелектричні) властивості кристалів $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ було запропоновано змінювати їх хімічний склад післяростовою обробкою. На відміну від модифікації хімічного складу під час синтезу, після ростова обробка дозволяє простіше і більш контрольовано змінювати хімічний склад зразків.

В якості після ростової модифікації хімічного складу досліджуваних зразків обрано відпал в вакуумі, та в атмосфері водню і сірки. При відпалі кристалів $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ в вакуумі частина більш летючих елементів (скоріше за все це сірка) покине зразок, у результаті чого отримуються кристали з нестачею сірки. Якщо відпалювати $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ в атмосфері парів сірки, то навпаки, сірка заповнить вакансії або міжвузля кристалічної решітки зразка, і отримуємо кристали із збитковим вмістом сірки.

Як видно на рис. 10.1, у відпалених у вакуумі зразках спостерігається зростання провідності в паралелектричній фазі (характерний «хвіст») в області високих температур, майже втричі зростає діелектрична проникність на фазовому переході, натомість в сегнетоелектричній фазі суттєво зменшуються діелектричні втрати (дуже чітко відслідковується на температурній залежності тангенса кута втрат). Натомість, як видно на рис. 10.2 аномалії в низькотемпературній ділянці суттєво зростають.

В випадку відпалу в атмосфері сірки кристали $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ стають більш високоомними в паралелектричній фазі, а діелектрична проникність на фазовому переході дещо зменшується (менше ніж на 10%).

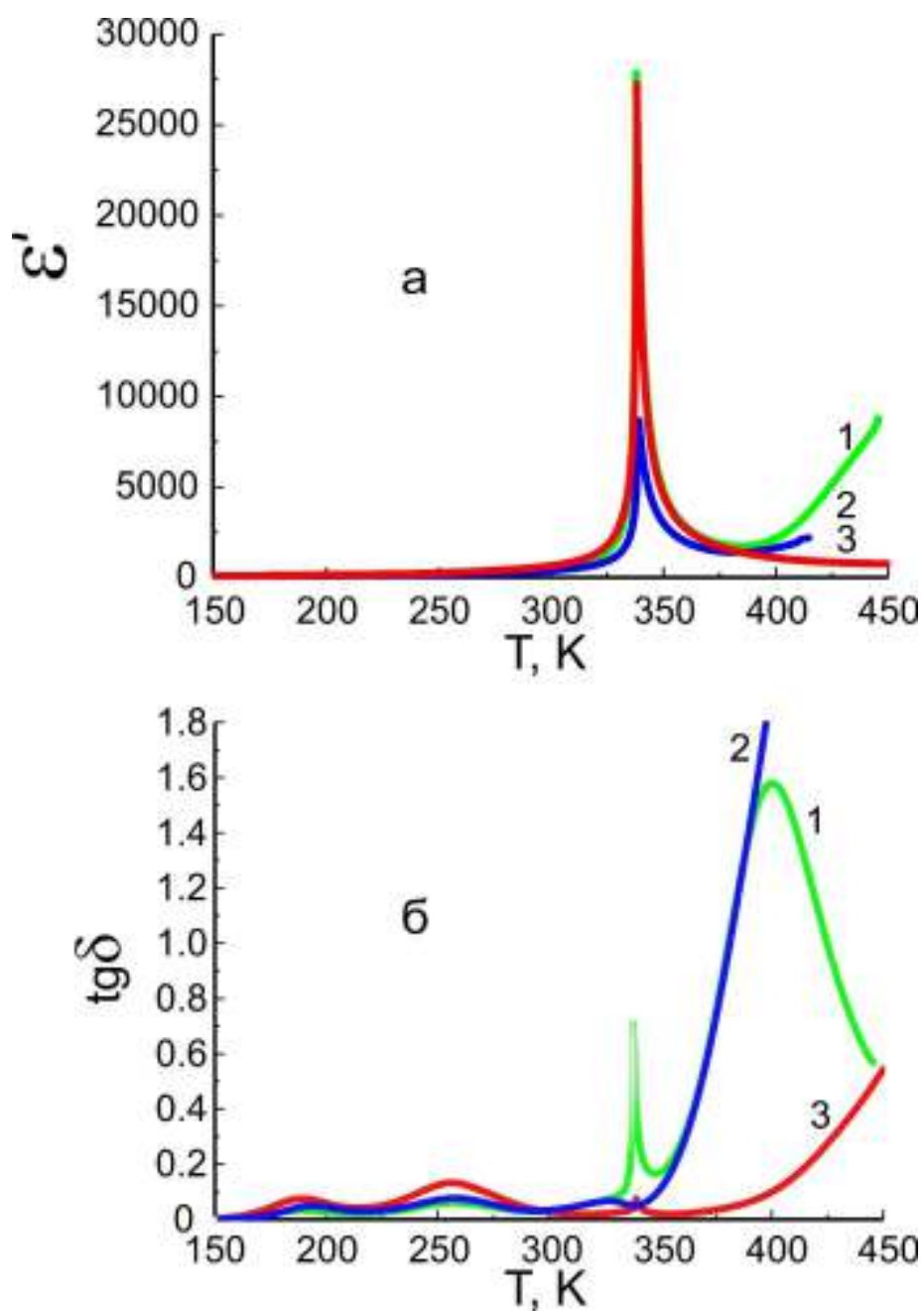


Рис. 10.1. Температурна залежність дійсної частини комплексної діелектричної проникності (а) та тангенсу кута діелектричних втрат (б) монокристалів $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ після відпалу зразків в атмосфері сірки та в вакуумі. 1 – відпалений в вакуумі, 2 – не відпалений «еталонний» зразок, 3 – відпалений в атмосфері сірки.

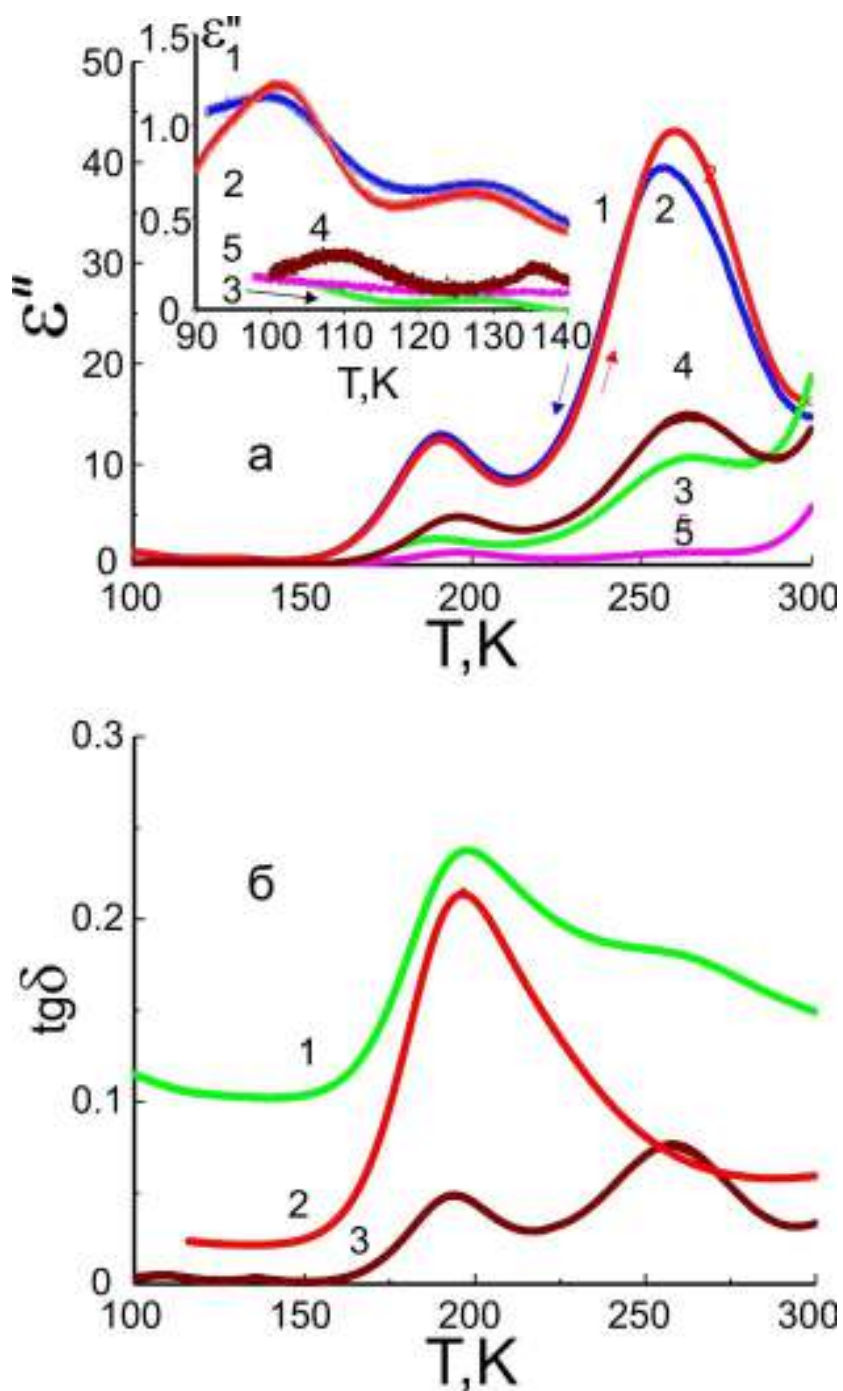


Рис. 10.2. Низькотемпературна ділянка температурної залежності уявної частини комплексної діелектричної проникності монокристалів $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ після відпалу в різних атмосферах (а) та зразків отриманих з відхиленням від стехіометрії (б). а: 1,2 – відпалений в вакуумі, 3 – відпалений в атмосфері сірки, 4 – не відпалений «еталонний» зразок, 5 – зразок з нестачею Sn. б: 1 – $\text{Sn}_{1.95}\text{P}_2\text{S}_{6.05}$, 2 – $\text{Sn}_{2.05}\text{P}_2\text{S}_{5.95}$, 3 – $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$.

В сегнетоелектричній фазі спостерігається аналогічна картина, і хоча тангенс кута діелектричних втрат зростає, низькотемпературні аномалії уявної частини діелектричної проникності зменшуються.

Для перевірки отриманих результатів були також досліджені кристали $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ які були синтезовані з відхиленням від стехіометрії. Як видно на рис. 10.2, відслідковується чітка аналогія у поведінці температурної залежності електрофізичних параметрів двох груп кристалів. Поведінка кристалів, синтезованих з надлишком сірки повторює поведінку фізичних параметрів зразків, відпалених в атмосфері сірки. Зразки $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ які були відпалені в вакуумі, нагадують поведінку монокристалів які були синтезовані зі нестачею сірки. Це свідчить про те, що кристали $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ які отримані із газової фази методом хімічних транспортних реакцій скоріше за все збіднені на сірку (що логічне впливає із технології їх вирощування), а кристали $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ які отримані із розплаву методом Бріджмена-Стокбаргера навпаки, збагачені на сірку.

10.2. Вплив відпалу на поляризацію кристалів $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$.

Нами також були проведені дослідження по впливу «відпалу» (післяростової обробки) в атмосфері водню та у вакуумі на процеси переключення в монокристалах $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$. Зразок в вигляді прямокутної пластини без електродів був розміщений в кварцовій трубці, на яку був намотаний ніхромовий дріт. Під час відпалу в трубку подавався водень, або трубка відкачувалась для отримання необхідної атмосфери.

Стабілізація температури зразка на протязі 30 годин, або його «відпал», в вакуумі, приводить до зміщення петлі діелектричного гістерезисну на 250 В/см по шкалі напруженості. Це свідчить про утворення внутрішнього зміщуючого електричного поля в кристалі $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ величиною 125 В/см, що може бути обумовлено формуванням в ньому заряджених областей (скоріше за все в приелектродних ділянках зразка).

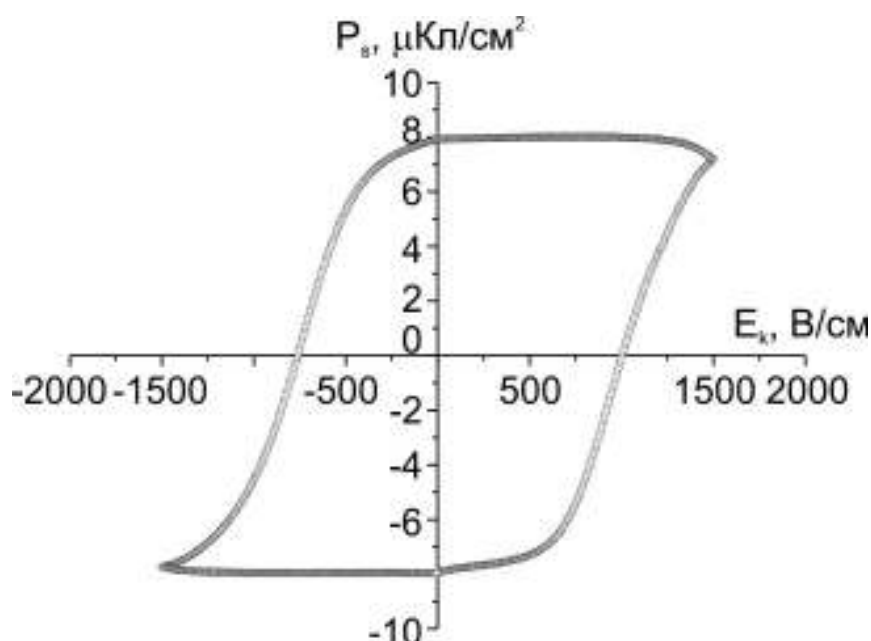


Рис. 10.3. Петля діелектричного гістерезису кристала $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ «відпаленого» в вакуумі при частоті перемикаючого поля 10 Гц.

В “ідеальному” матеріалі такого не мало би спостерігатися, що вказує на суттєву дефектність структури досліджуваного зразка. Величина спонтанної поляризації складає $P_s = 8 \text{ мкКл/см}^2$, яка дещо нижча від опублікованого в літературі значення (14 мкКл/см^2). Це також може бути обумовлено зарядженими дефектами, які “екранують” зовнішнє електричне поле. Але в порівнянні з раніше приведеними $P_s \sim 5 \text{ мкКл/см}^2$, одержаними на невідпаленому зразку, це все одно майже вдвічі більше, що дозволяє робити висновок про покращення параметрів кристалу $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ при відпалі в вакуумі.

Стабілізація температури зразка протягом 20 годин, або його “відпал”, в атмосфері водню, майже не зменшує петлю діелектричного гістерезису, але приводить до збільшення P_s до 8 мкКл/см^2 [363].

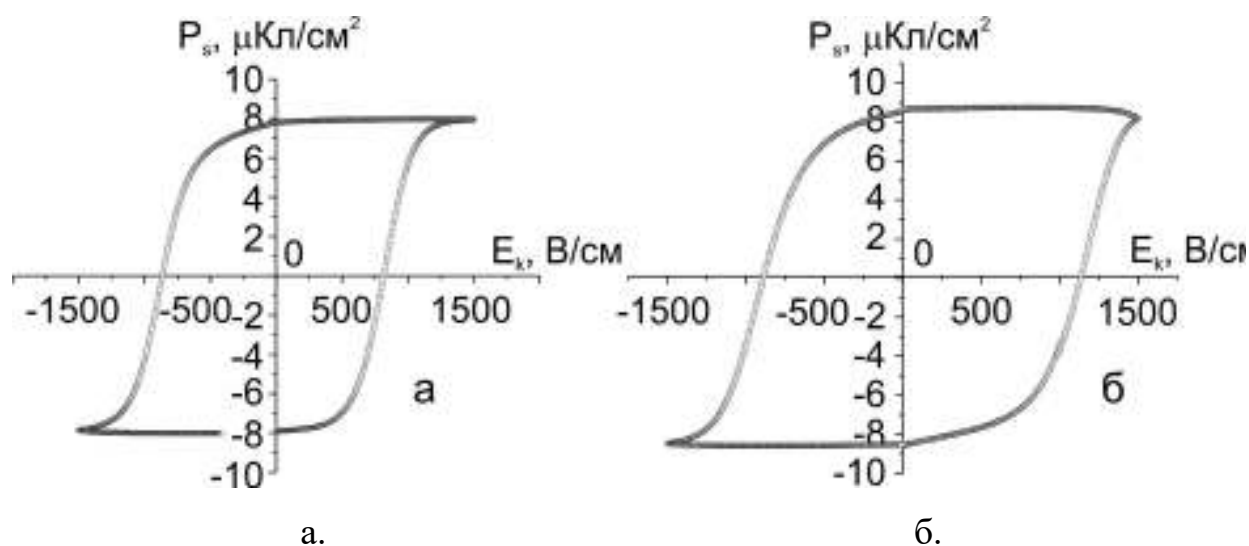


Рис. 10.4. Петлі діелектричного гістерезису кристала $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ «відпаленого» в атмосфері водню протягом 20 годин (а), та 36 годин (б), виміряні при частоті перемикаючого поля 10 Гц.

Подальший “відпал” монокристала $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ в атмосфері водню протягом 36 годин збільшує величину спонтанної поляризації до $P_s = 8.5 \text{ } \mu\text{Кл/см}^2$ та знову приводить до утворення внутрішнього зміщуючого електричного поля величиною 125 В/см [364].

Це означає, що для покращення параметрів (збільшення спонтанної поляризації) монокристалів $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ їх слід “відпалювати” протягом 20 годин в атмосфері водню.

10.3. Модифікація властивостей монокристалів $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ термічною дифузією металів

Монокристали $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ дуже чутливі до методу їхнього вирощування. Зразки, отримані методом Бріджмена-Стокбаргера як правило є більш високоомними, та мають більше значення спонтанної поляризації. На відміну від цього, кристали вирощені методом хімічних транспортних реакцій, мають провідність на 1-2 порядки більшу, та за рахунок екранування, величина спонтанної поляризації майже вдвічі менша. Тому залишається актуальною

проблема післяростової модифікація зразків, з метою покращення їх електрофізичних властивостей [365, 366, 367, 368, 369, 370, 371, 372, 373].

Нами був проведений експеримент по градієнтній дифузії міді в зразок монокристалу $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$, отриманого із газової фази. Для контролю зміни параметрів використовувались дослідження величини спонтанної поляризації та величини коерцитивного поля [374].

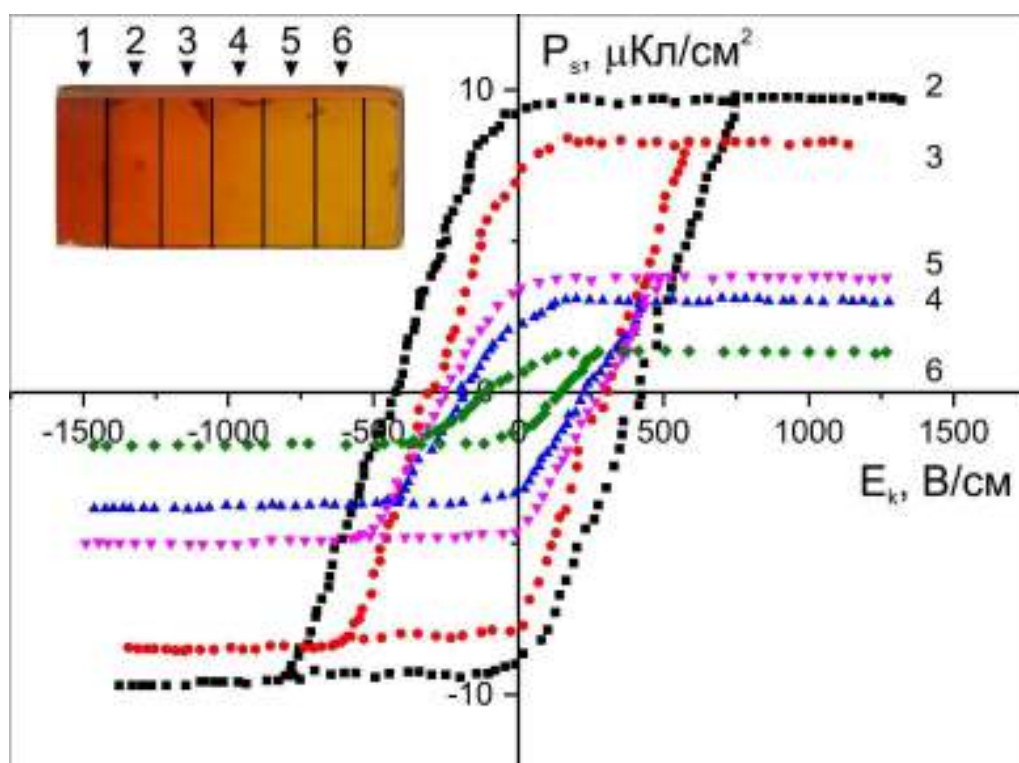


Рис. 10.5. Залежність петлі діелектричного гістерезису від концентрації Cu в зразку.

Як видно на рисунках 10.5-10.7. величина спонтанної поляризації та коерцитивного поля суттєво залежать від концентрації міді, і навідрізу від очікування, більша концентрація Cu призводить до зростання P_s та E_k .

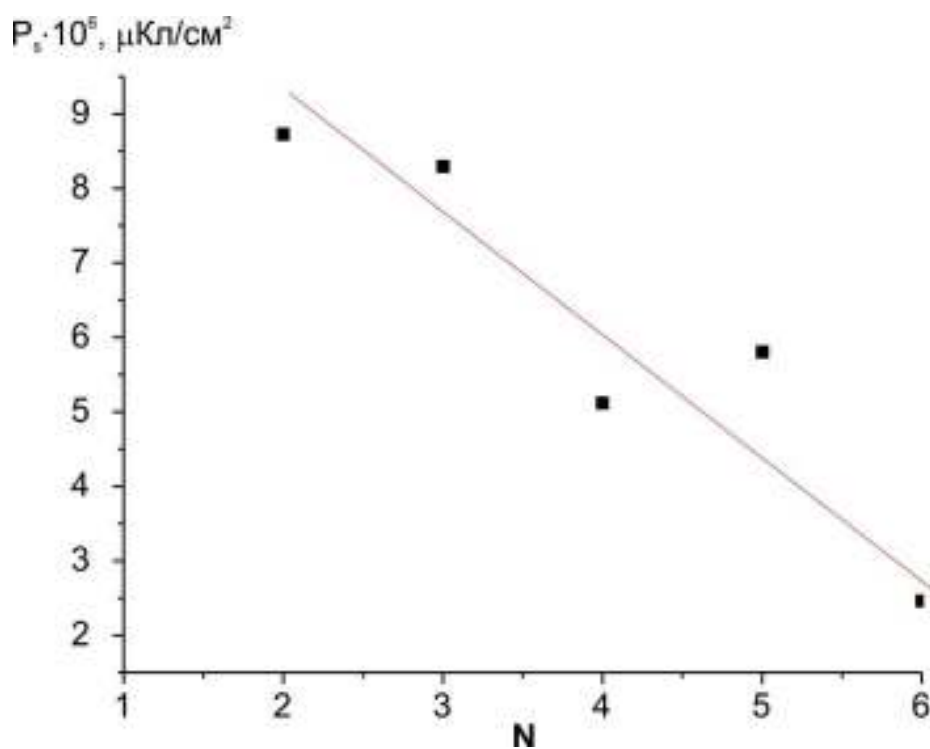


Рис. 10.6. Залежність спонтанної поляризації від концентрації міді (N – номер зразку; із зростанням N концентрація міді зменшується).

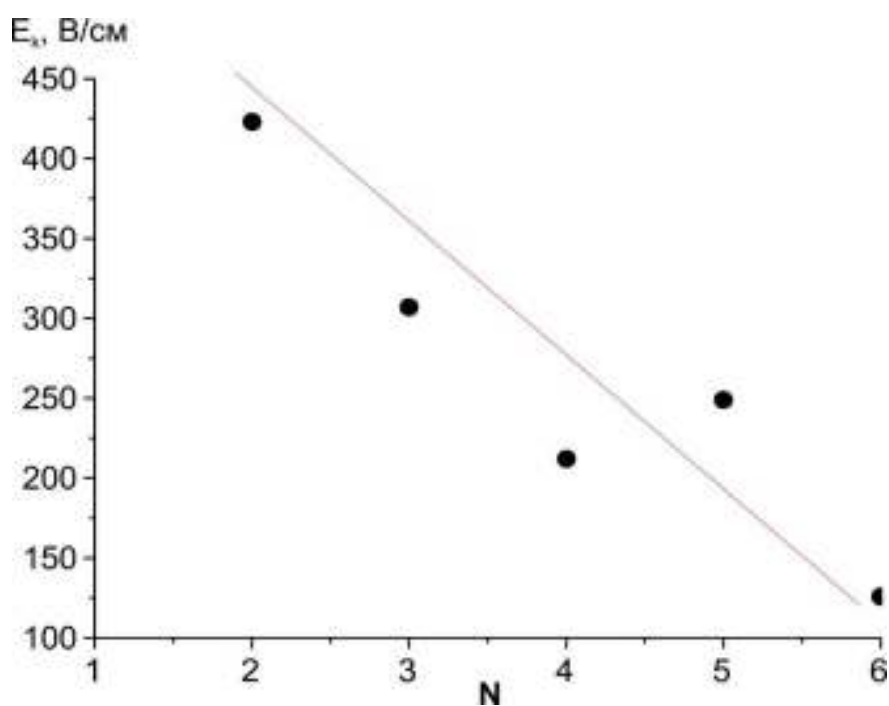


Рис. 10.7. Залежність коерцитивного поля від концентрації міді. (N – номер зразку; із зростанням N концентрація міді зменшується)

На перший погляд атоми міді повинні би створювати заряджені дефекти в кристалічній ґратці, які мали би слугувати центрами закріплення для заряджених доменних стінок, рух яких в зовнішньому електричному полі свою чергу «дає» додатковий внесок в спонтанну поляризацію [375].

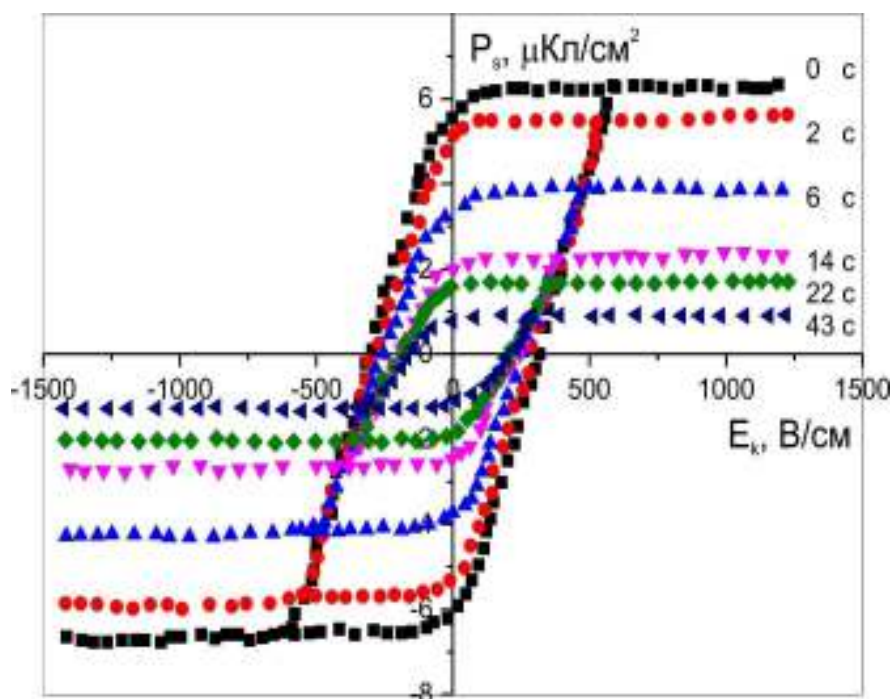


Рис. 10.8. Часова залежність змін петлі діелектричного гістерезису зразка 4.

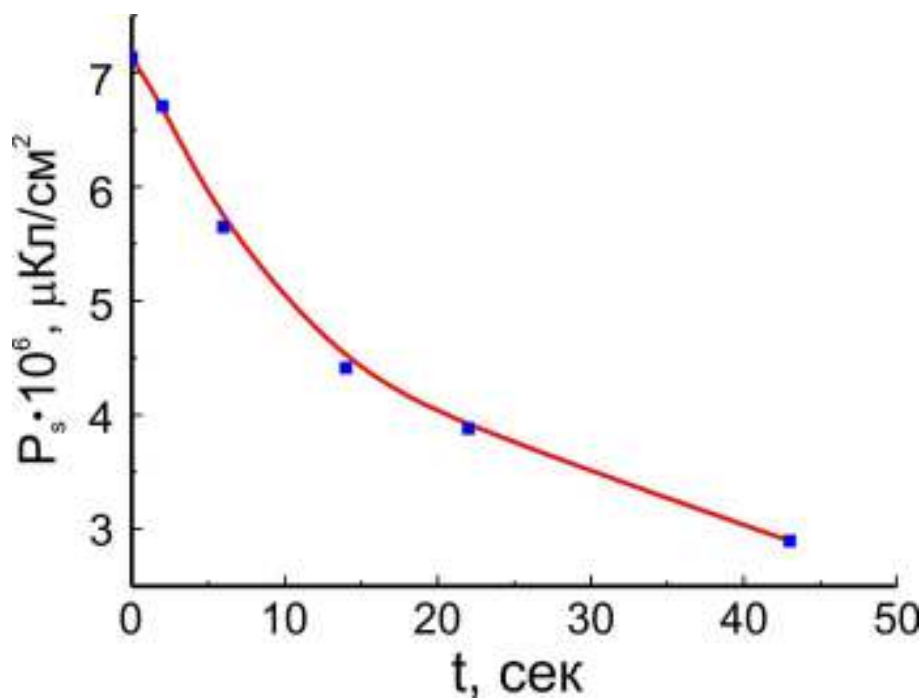


Рис. 10.9. Залежність спонтанної поляризації від часу зразка № 4.

Навідміну від цього, більша концентрація міді зменшує провідність зразка, що проявляється у вигляді зростання P_s та E_k .

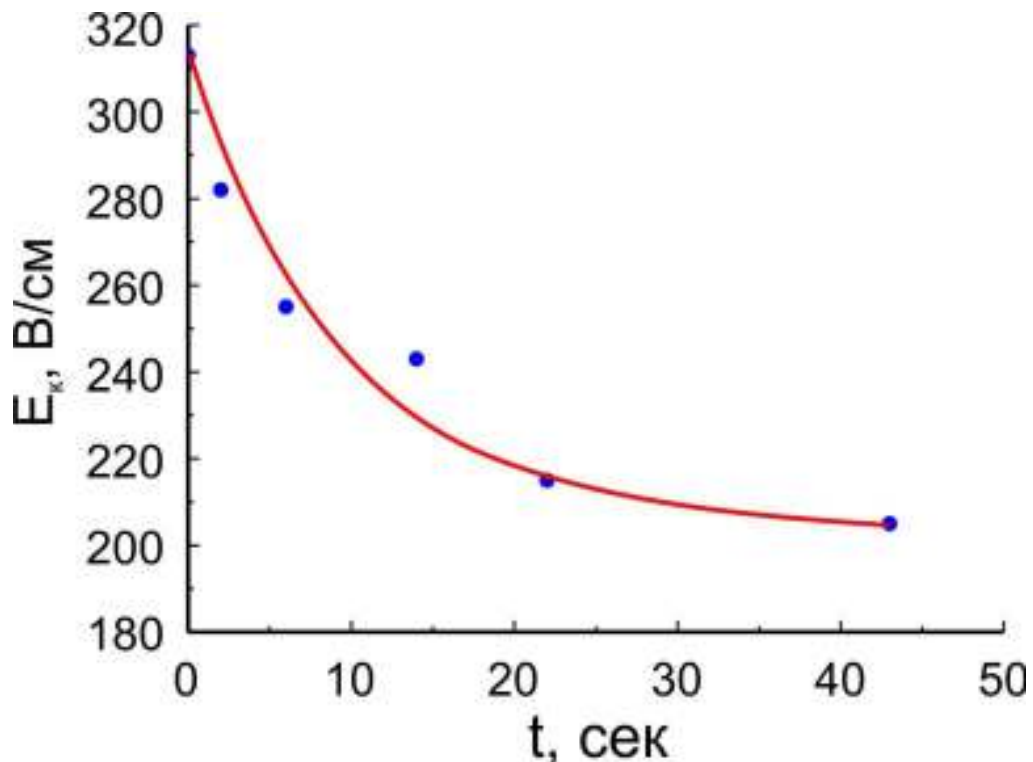


Рис. 10.10. Релаксація величини коерцитивного зразка № 4.

Це явище дозволяє досить ефективно впливати на величину спонтанної поляризації при практичному використанні кристалів $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$.

Нами також були проведенні дослідження часової еволюції петлі поляризації (рис. 10.8-10.10). Релаксаційний характер зміни величини P_s та E_k , обумовлений закріпленням доменних стінок на заряджених дефектах, що зменшує їхню рухливість, і відповідно вклад в спонтанну поляризацію.

10.4. Вплив електронного та гамма-опромінення на діелектричні властивості кристалів $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$

Радіаційна модифікація кристалів $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ проводилось їх опроміненням високоенергетичними електронами та γ випромінюванням [376]. Зразки опромінювались потоком β – частинок (енергія 8,6 MeV, струм 0.15 мкА,

густина потоку 10^{10} ел/см² с протягом 10 хвилин, доза опромінення $8 \cdot 10^3$ Р), безпосередньо після чого досліджувалась частотна залежність діелектричних спектрів. Послідовні вимірювання проводились з інтервалом 24 години. Для аналізу та наглядного представлення впливу опромінення на електрофізичні характеристики кристалів $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$, були побудовані діаграми Коула-Коула (рис. 10.11), які дозволяють виявити у спектрах наявність дисперсії релаксаційного типу. Для опису такого типу дисперсії $\varepsilon^*(\omega)$ в діелектриках з "розмитим" спектром використовують емпіричне рівняння, запропоноване К. Коулом і Р. Коулом [377]:

$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon_\infty + \frac{\Delta\varepsilon}{1 + (i\omega\tau)^{1-\alpha}} \quad (10.1)$$

в якому $\Delta\varepsilon$ - діелектричний внесок, τ – середній час релаксації, а α - параметр, який характеризує міру розмиття часів релаксації. У випадку відсутності розмиття (при $\alpha = 0$) отримуємо рівняння Дебая).

Як видно з рис. 10.11, a , після опромінення суттєво (майже в 20 разів) зростають дійсна частина діелектричної проникності ε' та більш ніж 200 разів – уявна частина ε'' , що характеризує діелектричні втрати.

Відзначимо, що такі зміни спостерігаються лише на низьких ($10^{-2} \div 10^{-1}$ Гц) частотах. Це ймовірно пов'язано з появою заряджених дефектів, або приповерхневих областей об'ємного заряду, рух яких в вимірному полі дає додатковий внесок в ε' та ε'' . Сильна частотна залежність вказує на великий розмір цих заряджених областей, або обумовлена їх малою рухливістю, і скоріше за все зміни спектрів визначає комбінація цих явищ. З часової залежності діаграм видно, що до початкових значень ε' та ε'' повертаються приблизно за 120 годин. Така дуже повільна зміна може бути пояснена тим, що «надлишкові» електрони, які потрапили в об'єм зразка за рахунок опромінення, були захоплені внутрішніми зарядженими дефектами матеріалу, і тому має місце дуже повільна їхня рекомбінація [378].

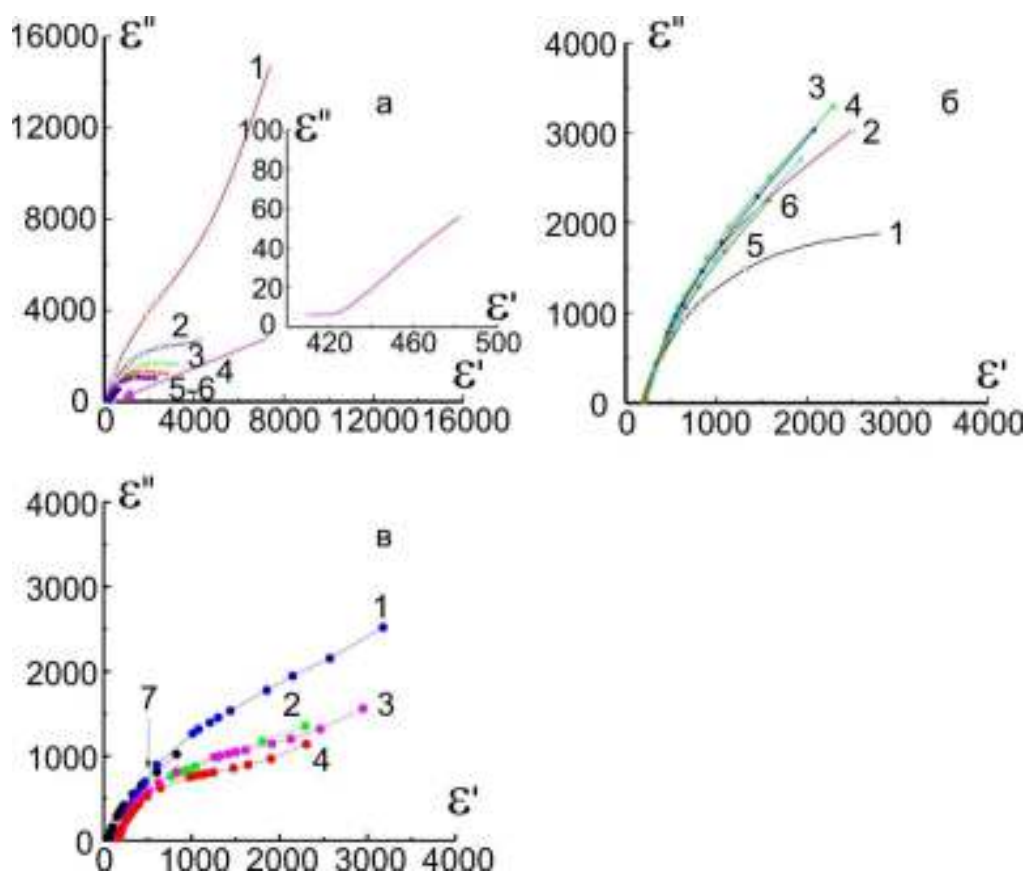


Рис. 10.11. Часова еволюція діаграм Коул-Коула, що характеризує зміни параметрів ефективних релаксаторів у зразках $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$, при температурі 300К: (а) після опромінення β -частинками (на вставку винесена діаграма, отримана після 120 годин), (б) після освітлення білим світлом, та (в) після опромінення γ -частинками. Час після опромінення: 1 – 0 годин, 2 – 24 години, 3 – 48 годин, 4 – 72 години, 5 – 96 годин, 6 – 120 годин, 7 – не опромінений.

Для аналізу еволюції параметрів релаксацийних процесів були побудовані часові залежності параметрів, які входять до виразу (1) і отримуються з діаграм Коула-Коула (рис. 10.12). Крім того, оскільки подібні зміни параметрів діелектричних спектрів $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ спостерігаються також після інтенсивного освітлення, були досліджені діелектричні спектри цих кристалів після опромінення білим світлом протягом також 15 хвилин. Як видно на рис. 10.11, б, в даному випадку часова еволюція ϵ^* суттєво відрізняється. Після освітлення, ϵ' та ϵ'' зростають (відповідно в 6 та 20 разів), але часова залежність цих параметрів не є монотонною, і проходить через максимум при

~50 год. після опромінення (рис. 10.12, б, в). Найбільш імовірною є комбінація двох процесів: з одного боку, зростання кількості носіїв заряду за рахунок освітлення, та з іншого, їх компенсація приелектродними об'ємними зарядами (перерозподіл зарядів). Можливий також варіант збудження носіїв заряду з рівнів прилипання в зону провідності та їх повільна рекомбінація. Останній варіант підтверджується прискоренням даних процесів при нагріванні зразка.

З отриманих даних можемо також зробити висновок про те, що кристали $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ за рахунок напівпровідникових властивостей дуже світлочутливі, і мають ефекти фотоелектричної пам'яті. Це означає, що при проведенні електрофізичних досліджень для одержання даних, які відповідають рівноважному стану, зразки мають знаходитись в темряві, та перед вимірюваннями відпалюватись при температурі 400-450K протягом не менше 3 годин.

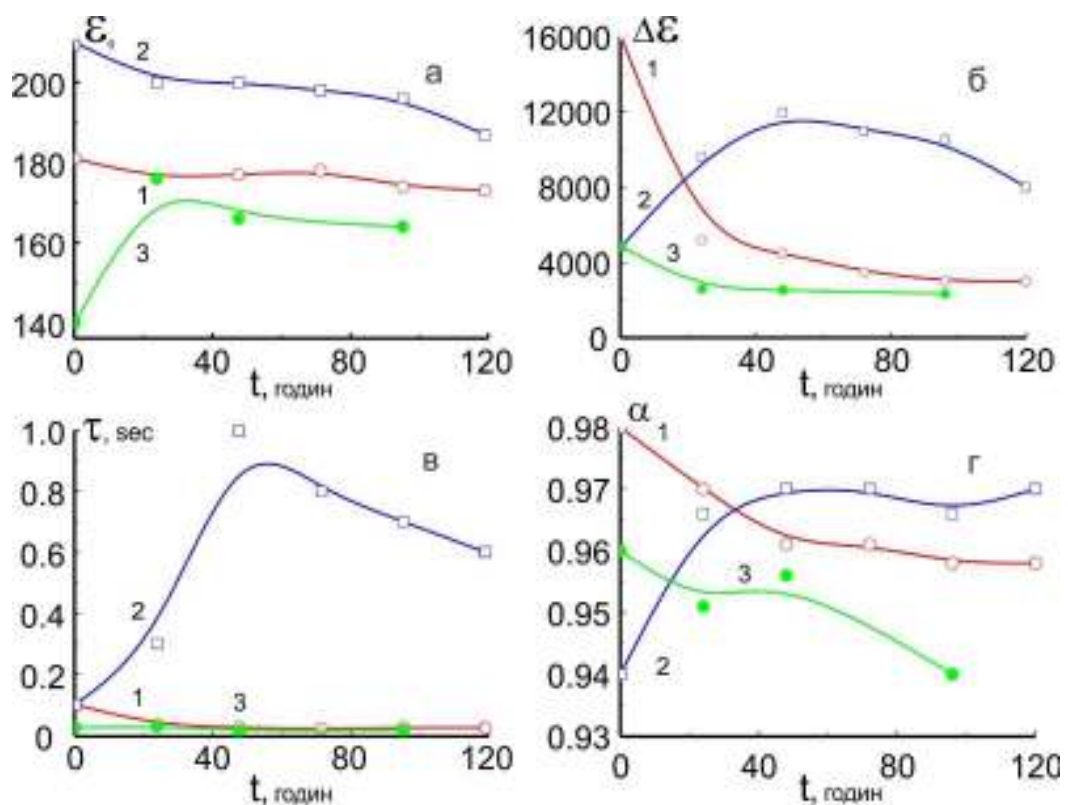


Рис. 10.12. Часові зміни параметрів релаксаційних процесів зразків $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$: 1 – опроміненого β -частинками, 2 – освітленого білим світлом, та 3 – опроміненого γ -частинками.

Для створення незаряджених дефектів зразки опромінювались гамма-квантами (середня енергія ~ 20 MeV, густина потоку 10^8 квант/см²с) з часами експозиції 15 та 45 хв, що відповідає дозам $1,05 \cdot 10^3$ Р і $3,15 \cdot 10^3$ Р, відповідно. Встановлено, що отримані зміни у діелектричних спектрах, викликані таким опроміненням, є нестабільними, і демонструють повільні зміни: релаксація в початковий стан досягається протягом 5-7 днів. Аналіз діелектричних спектрів свідчить, що гамма-випромінювання стимулює збільшення діелектричної проникності ϵ' на низьких частотах (20-100 Гц) приблизно в п'ять разів; діелектричні втрати також збільшуються в 1,5 - 2 рази. Імовірно, це також пов'язано з появою додаткових заряджених дефектів [379, 380], рух яких в вимірному полі створює додатковий внесок в ϵ'' . Збільшення дози гамма-випромінювання (45 хв) призводить до невеликого збільшення провідності, і практично не змінює величину діелектричної проникності у порівнянні з нижчими дозами радіації (15 хв). Значення діелектричної проникності при низькій частоті зменшується з часом (протягом 96 годин на 30 відсотків), а діелектричні втрати зменшуються вдвічі за той же час. Аналогічна поведінка спостерігається при меншій дозі опромінення.

ВИСНОВКИ до розділу 10

1. Післяростова модифікація хімічного складу кристалів $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ які отримані із газової фази методом термічної обробки (або відпалом) в вакуумі або атмосфері сірки дозволяє суттєво змінювати їх електрофізичні характеристики.
2. Відпал $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ в вакуумі приводить до зростання провідності в параелектричній фазі, майже в три рази зростає діелектрична проникність на фазовому переході, натомість в сегнетоелектричній фазі суттєво зменшуються діелектричні втрати.

3. В випадку відпалу в атмосфері сірки провідність $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ зменшується в параелектричній фазі. На 10% зменшується і величина діелектричної проникності на фазовому переході.
4. Поведінка кристалів, синтезованих з надлишком сірки повторює поведінку фізичних параметрів зразків, відпалених в атмосфері сірки. Зразки $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ які були відпалені в вакуумі, схожі на поведінку монокристалів які були синтезовані зі нестачею сірки.
5. Стабілізація температури зразка на протязі 20 годин, або його “відпал”, в атмосфері водню, майже не приводить до зміщення петлі діелектричного гістерезису (не утворює внутрішнє зміщуюче поле), але приводить до збільшення $P_s = 8 \mu\text{Кл}/\text{см}^2$.
6. 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.

РОЗДІЛ 11. ПЕРСПЕКТИВИ ПРАКТИЧНОГО ВИКОРИСТАННЯ КРИСТАЛІВ ТИПУ $M/M_2P_2S(Se)_6$

11.1. Доменна структура та переключення поляризації в кристалах $CuInP_2S_6$

Явище сегнетоелектрики є колективною властивістю деяких матеріалів, в яких макроскопічна поляризація виникає при спонтанному упорядкуванні електричних диполів і може перемикатися зовнішнім електричним полем. Найбільш технологічно важливими сегнетоелектриками є оксидні перовскіти з сильними ковалентними/іонними зв'язками, наприклад $PbTiO_3$ та $BaTiO_3$, які широко застосовуються в електронних пристроях [381, 382]. За рахунок тривимірної (кубічної або псевдо-кубічної) структури оксидних решіток, епітаксціальний метод отримання високоякісних плівок вимагає ретельного відбору субстратів з малою несумісністю кристалічних ґраток. Це серйозно обмежує перелік матеріалів, які можуть бути використані в сегнетоелектричних пристроях з гетероструктурою. Крім того, обірвані зв'язки та дефекти на межі розділу шарів різко погіршують електронний зв'язок між сегнетоелектричними та графен-подібними шаруватими (2D) матеріалами за рахунок складної перебудови перехідних шарів та хімічних дефектів [383]. Ефективним рішенням можуть стати кристали із зв'язками типу Ван-дер-Ваальса та властивостями фероїків, в яких енергія поверхні різко знижується і існує чітка можливість отримання 2D-матеріалу за допомогою такого простого методу приготування, як відшарування або луцення.

Раніше проведені дослідження властивостей кристалів $CuInP_2S_6$, на предмет розмірного ефекту і межі стабільності сегнетоелектричної фази [31] показали, що в зразках присутня розгалужена доменна структура. Домени мають різні розміри в межах 1-3 мкм [384]. Фаза п'єзоелектричного відгуку змінюється на протилежну (π) на доменних стінках, що підтверджує орієнтацію поляризації перпендикулярно площині. Більше того, домени залишаються безперервними навіть при стрибках з шару на шар товщиною 30

нм. Ці результати є прямим підтвердженням тривимірного упорядкування спонтанної поляризації в кристалах CuInP_2S_6 . Для дослідження та візуалізації доменної структури в останні часи використовується силова мікроскопія п'єзоелектричного відгуку (Piezoresponse Force Microscopy - PFM) [385, 386]. Ця методика дозволяє отримати роздільну здатність на рівні десятків нанометрів.

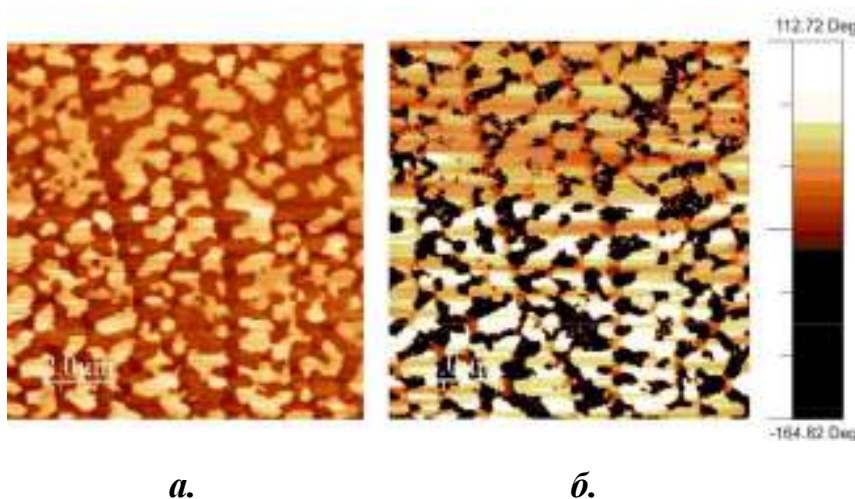


Рис. 11.1. Зображення одно частотної силової мікроскопії п'єзоелектричного відгуку PFM ((*a*) амплітуда, (*б*) фаза) поверхні кристалу CuInP_2S_6 [31] площею приблизно 10×10 мкм.

На поверхні кристалу CuInP_2S_6 (рис. 11.1.) спостерігаються клиноподібні утворення, природа яких в [31] залишалась відкритою. При цьому чітко прослідковується «упорядкування» доменів вздовж цих дефектів, особливо на амплітудному зображенні. Для в'яснення такого явища нами проведені дослідження доменної структури монокристалів CuInP_2S_6 отриманих із газової фази, методом хімічних транспортних реакцій (ХТР), та з розплаву, методом Бріджмена-Стокбаргера (БР). Ці методи, дозволяють вирощувати зразки з різною дефектністю. Їх доменна структура суттєво відрізняється (рис. 11.2). В випадку кристалів ХТР форма та розташування ділянок з різним напрямком поляризації сильно нагадує рис. 11.1, а в випадку БР зразка домени мають вигляд вузьких рисок, з чіткою однонаправленою орієнтацією [387]. На першу думку таке розташування мало би повторювати

дефекти кристалу, а велика відстань між доменами, та їх відносно малий розмір обумовлений більшою величиною екрануючого поля. Подібна поведінка скоріше за все може бути обумовлена провідністю БР зразків, яка 10 разів більша за провідність CuInP_2S_6 , отриманих із газової фази.

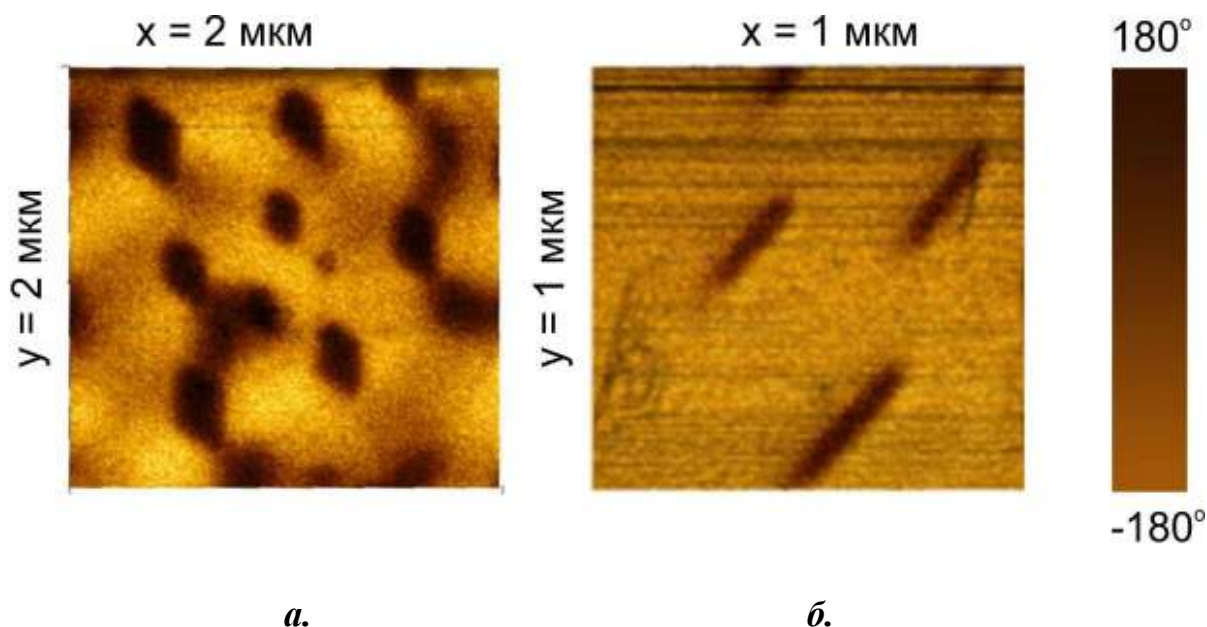


Рис. 11.2. Фазове зображення одночастотної (25 кГц) силової мікроскопії п'єзоелектричного відгуку PFM поверхні кристалів CuInP_2S_6 отриманих із газової фази методом хімічних транспортних реакцій (а), та з розплаву методом Бріджмена-Стокбаргера (б).

І дійсно, дефекти росту кристалів CuInP_2S_6 отриманих з розплаву методом Бріджмена-Стокбаргера добре прослідковуються навіть в оптичному мікроскопі (рис. 11.3). Причому дані дефекти також мають форму майже паралельних, періодичних ліній. Скоріше за все, між цими лініями, які можуть бути зафіксовані оптично, присутні дефекти росту меншого розміру, які повторюють «фронт» кристалізації із розплаву [388], але їхня візуалізація вимагає використання атомно-силового мікроскопу (AFM).



Рис. 11.3. Дефекти росту кристала CuInP_2S_6 , отриманого з розплаву методом Бріджмена-Стокбаргер в оптичному мікроскопі при збільшенні у 800 разів.

Для виявлення останніх, нами було досліджено декілька зразків, в яких на амплітудному зображенні дійсно спостерігається періодична структура дефектів (рис. 11.4. та рис. 11.5.).

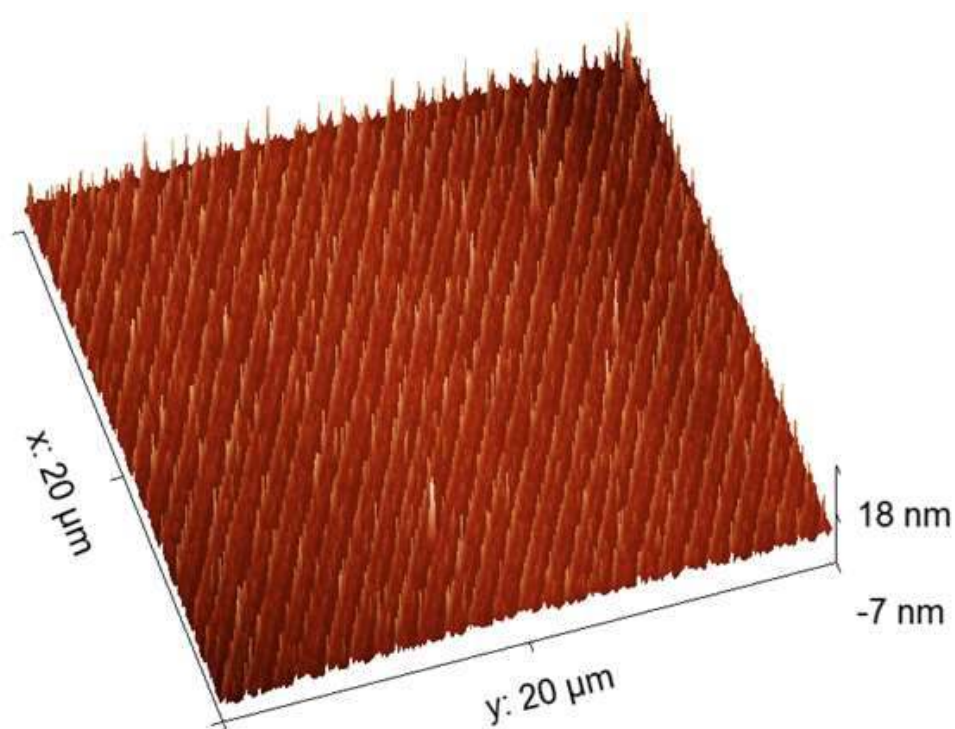


Рис. 11.4. Амплітудне зображення атомно силової мікроскопії (AFM) поверхні кристалу CuInP_2S_6 , отриманого з розплаву методом Бріджмена-Стокбаргера.

Характерні стрибки, або виступи вздовж ліній дефектів скоріше за все обумовлені міграцією атомів міді в міжшаровий простір, де вони збираються в нестійкі конгломерати.

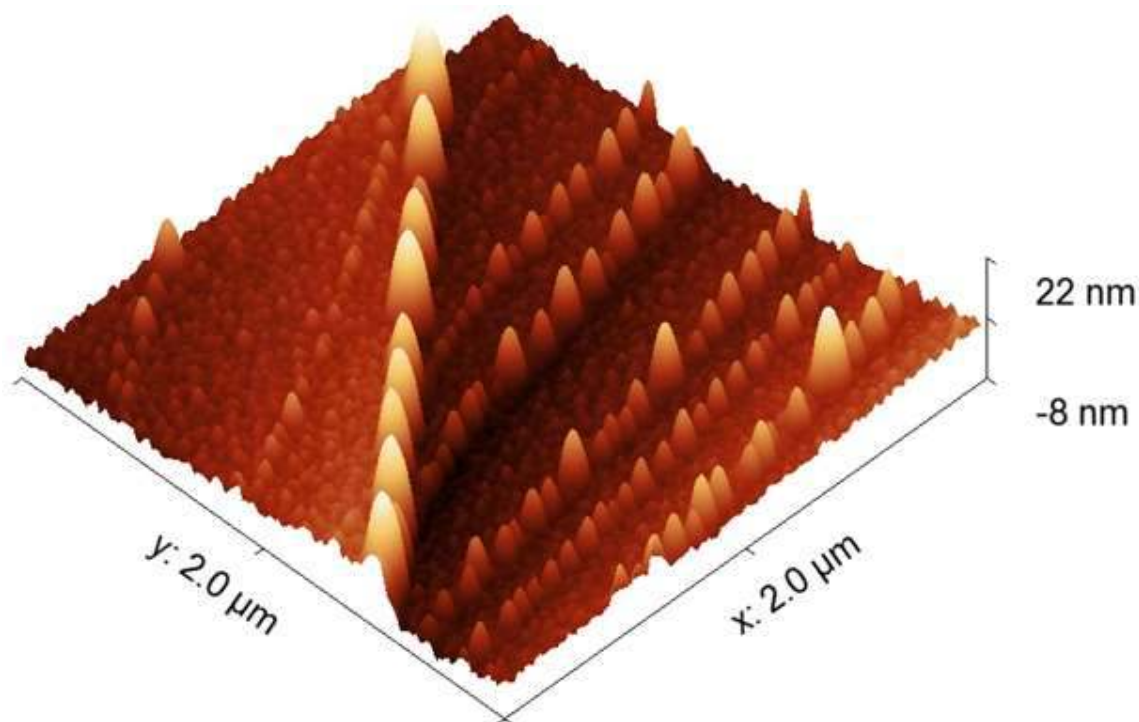


Рис. 11.5. Збільшена у порівнянні з рис 11.4 амплітудне зображення атомно силової мікроскопії (AFM) ділянки поверхні кристалу CuInP_2S_6 отриманого з розплаву, на якому видно «обрив» верхнього шару. Напрямок «фронту» кристалізації в різних шарах може відрізнятись, що обумовлено формуванням кристалу із розплаву шар за шаром, причому за рахунок слабких зв'язків типу Ван дер Ваальса між шарами, напрямок розташування дефектів не завжди передається від шару до шару.

Перевірка процесу перемикавання поляризації чистої поверхні з використанням наконечника PFM мікроскопу в якості поляризуючого електроду в більшості робіт [10, 31] виконувалося шляхом створення на поверхні доменів з протилежною поляризацією у вигляді прямокутних ділянок. В якості другого електроду при цьому використовується поверхня металевої підкладки-кристалотримача.

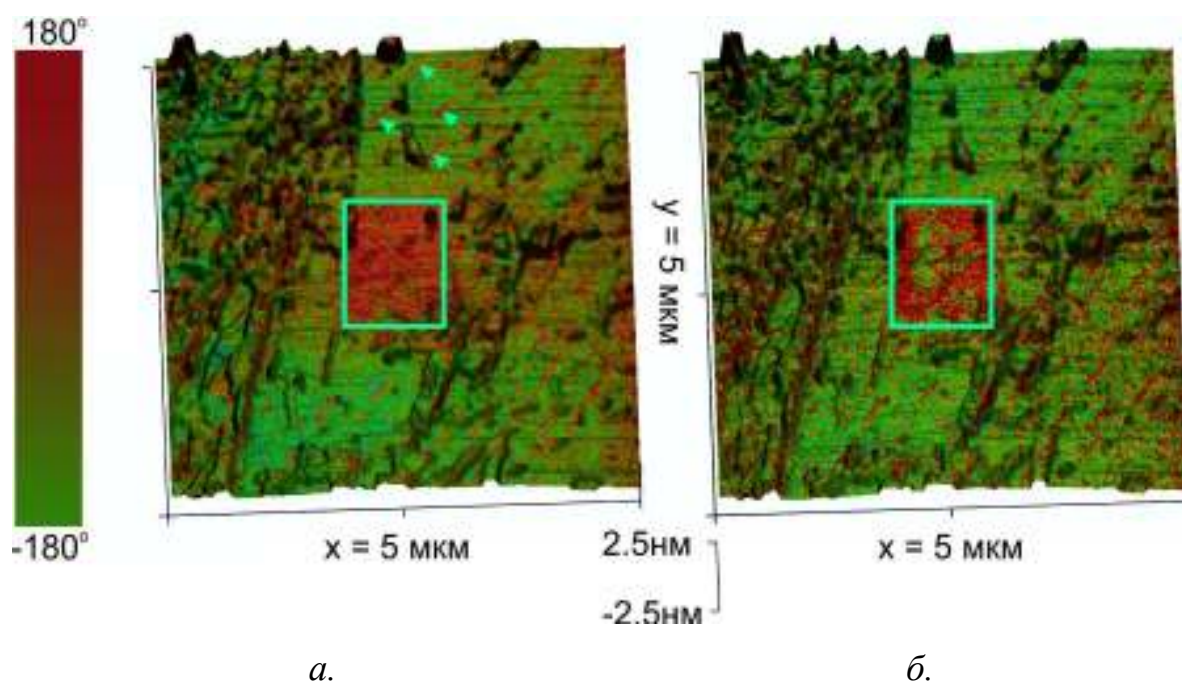


Рис. 11.6. Фазове зображення силової мікроскопії п'єзоелектричного відгуку PFM поверхні кристалу CuInP_2S_6 отриманого з розплаву методом Бріджмена-Стокбаргера. Світлим прямокутником виділена переполаризована ділянка (а) та вона же, після 10 хвилин релаксації (б). Стрілками помічені домени з рис. 11.2, б.

Як видно на рис. 11.6, а, під дією зовнішнього електричного поля в кристалі CuInP_2S_6 , отриманого з розплаву методом Бріджмена-Стокбаргера, нами також була створена прямокутна ділянка з протилежним до більшості поверхні напрямком спонтанної поляризації. На цьому же зображенні добре прослідковуються приведені на рис. 11.2, б. штрихоподібні домени (частина з них позначена стрілками). Як і в роботах [10, 31], навіть у переполаризованій ділянці кристалу залишаються області (у вигляді крапочок іншого кольору), які не змінюють напрямку поляризації навіть при сильних зовнішніх електричних полях. Найімовірніше це також пов'язано з дефектністю поверхні (хоча в роботах [10, 31] використовувались зразки, вирощені із газової фази, які містять меншу кількість дефектів). За відносно короткий час (10 хвилин), переполаризована ділянка сильно змінюється, відбувається її часткова

деполяризація [389]. При цьому вищезгадані не переполаризовані ділянки в межах «переключених» прямокутників виступають в якості центрів зародження процесу деполяризації.

Навідміну від цього, переполаризовані ділянки кристалів CuInP_2S_6 отриманих із газової фази (навіть при надмалій товщині зразків, аж до 4 нм) методом хімічних транспортних реакцій залишаються стабільними на протязі декількох тижнів [10]. Така суттєва різниця у стабільності доменної структури в зразках, отриманих різними методами, можуть бути обумовлені як мінімум трьома причинами. По перше, кристали CuInP_2S_6 , які отримані із газової фази, скоріше за все мають більш досконалу структуру, з меншою кількістю дефектів росту, які, як було показано нами вище, виступають центрами зародження деполяризації в БР зразках [390]. Про це свідчить і зображення майже ідеальної кристалічної структури кристалу CuInP_2S_6 отриманого методом скануючої просвічуючої електронної мікроскопії (STEM-HAADF) [391], уздовж осі [001], приведений в роботі [31]. Друга можлива причина швидкої деполяризації зразків CuInP_2S_6 , отриманих із розплаву, може бути пов'язана із більшою їх електропровідністю (в 10 разів, в порівнянні з ХТР зразками). Третій варіант пояснення обумовлений неповною переполаризацією БР зразків по товщині (глибині). Якщо згадати величину коерцитивного поля, яка для CuInP_2S_6 складає ~ 77 кВ/см [17] (що відповідає 7.7 В/мкм), а величина прикладеного поля переполаризації ± 10 В, то максимальна товщина зразка, яка може бути повністю переполаризуватись, складає 1 мкм. Для зразків більшої товщини, при прикладанні напруги до кантилеверу ± 10 В, спонтанна поляризація міняє свій напрямок лише в приповерхневій області, а під нею ні, що і може в подальшому слугувати стимулом до деполяризації (поверненню до попереднього напрямку спонтанної поляризації) цього шару.

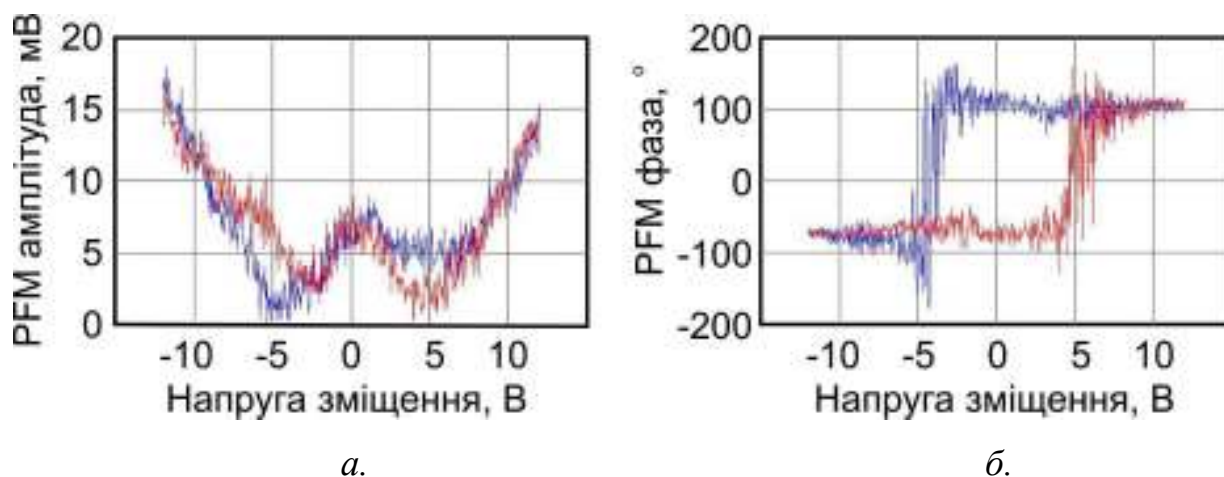


Рис. 11.7. Амплітудна (а) і фазова (б) петлі переключення силової мікроскопії п'єзоелектричного відгуку PFM поверхні кристалу CuInP_2S_6 отриманого з розплаву.

Всі зображення, як AFM так і PFM та графіки перемикавання поляризації були отримані за допомогою Bruker Dimension Icon AFM [392], компанії Bruker Nano Inc. Для всіх режимів сканування зображення використовувались зонди (кантилевери) типу SCM-PIT [393] виробництва Bruker AFM Probes Nanofabrication Center, покриті платино-іридієвим сплавом. Покриття робочої поверхні Pt-Ir забезпечує електропровідність зонду, а її задня сторона компенсує напруженість, створювану фронтальним шаром, а також підвищує відбивну здатність лазерного променя в 2.5 рази. Як правило, був використаний контактний режим з заданим значенням потенціалу $1 \div 10$ В. Для побудови та обробки зображень використовувалась програма Gwyddion v.2.49.20171219 [394].

Калібровка системи відбувалось з використанням еталону Asylum Research AR-PPLN 900.241 [395]. Цей тестовий зразок представляє собою прозорий брусок розміром 3×3 мм², виготовлений з LiNbO_3 , товщиною 0.5 мм, встановлений на сталевій шайбі діаметром 15 мм, і містить смуги доменів протилежної полярності. Крок періодичності доменів становить 10 мкм. Еталон створений для налаштування та перевірки широкого спектру методів

Piezoresponse Force Microscopy (PFM) (дослідження петель гістерезису, візуалізації доменів і т.д.).

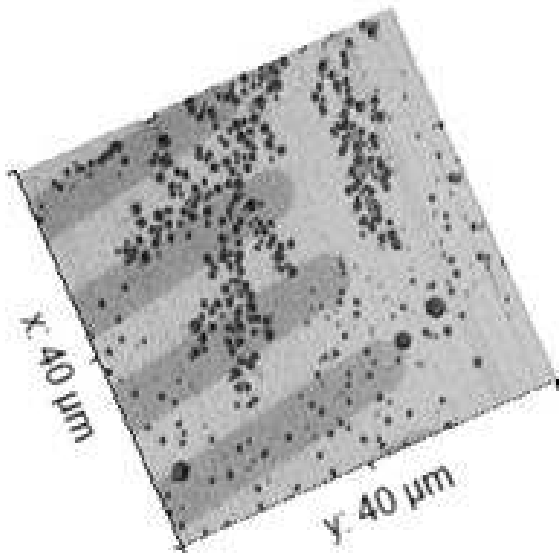


Рис. 11.8. Фазове зображення PFM еталону Asylum Research AR-PPLN 900.241. Темні смуги на світлому фоні – переполарізовані ділянки зразка LiNbO_3 . Чорні точки – пил на поверхні зразка, який в подальшому був видалений за допомогою скотч-стрічки.

Зразки CuInP_2S_6 , отримані із газової фази та з розплаву закріплювались з використанням срібної пасти (Ted Pella Prod. No. 16035) [396] на металевих дисках (Ted Pella Prod. No. 16218) із заземленням, приєднаним безпосередньо до диска. Чиста поверхня кристалів була підготовлена за допомогою методу "скотч-стрічки", яка широко використовуваного для приготування графену [397].

11.2. Багаторівневі комірки пам'яті на основі кристалів $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$

З розвитком сучасних інформаційних технологій постійно зростає необхідність людських потреб до все більшого обсягу зберігання інформації. Через те, що технологічні норми для зменшення розмірів комірок пам'яті поступово наближаються до обмежень, встановлених фізичними законами, виробники пам'яті шукають шляхи виходу з цієї ситуації. Одним з методів збільшення щільності зберігання інформації є використання комірок пам'яті з кількома логічними станами [398]. У таких системах декілька бітів інформації зберігаються в одній комірці. Помітними прикладами цього підходу є багаторівневі типи комірок флеш-пам'яті [399]. Однак флеш-технологія має

ряд недоліків [400], які ведуть до пошуку нових типів комірок пам'яті. Одним з кандидатів на роль енергонезалежної універсальної пам'яті майбутнього є сегнетоелектрична пам'ять (Fe-RAM) [401, 402]. Як виявляється, в цих комірках пам'яті також існує можливість зберігання декілька бітів інформації [403, 404, 405]. Однак практична реалізація таких систем відбувається лише на рівні теоретичних розрахунків та передбачень [406, 407, 408, 409].

Наші результати демонструють принципову можливість застосування монокристалічних матеріалів в якості середовища для багаторівневих комірок пам'яті [410]. Нами запропоновано використання власного одновісного сегнетоелектрика-напівпровідника $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ в якості активного матеріалу сегнетоелектричної комірки пам'яті при кімнатній температурі. Трьох-ямний локальний потенціал для коливань спонтанної поляризації [251] дозволяє в одній комірці зберігати кілька бітів інформації. Це дає можливість створювати на її базі не лише комірки пам'яті, але й інформаційні системи, які працюють за не булевою алгеброю [411].

Як вказувалось вище у кристалах $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ спостерігається фазовий перехід другого роду з параелектричної фази ($P2_1/n$) до сегнетоелектричної фази ($R\bar{3}c$) при $T_0 \approx 338$ К. Термодинаміка цього змішаного переходу типу «зміщення-лад/безлад» можна описати за допомогою моделі Блюма-Емері-Гріффітса [252, 412], яка розглядає можливість теплових коливань між трьома значеннями псевдоспінів ("−1", "0" і "+1") в локальному трьохямному потенціалі. Ця модель передбачає можливість метастабільних неполярних станів в межах сегнетоелектричної фази при $T < T_0$. За допомогою моделювання Монте-Карло з ефективним гамільтоніаном, побудованим на основі наближення «заморожених фононів», виявляється висока ймовірність нульового значення для псевдоспино в сегнетоелектричній фазі кристала $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ [116]. Раніше, за допомогою п'єзоелектричної мікроскопії, безпосередньо спостерігались включення неполярних "параелектричних областей" при $T < T_0$ [211].

Цілком природно очікувати на можливість незвичайного, "двоступеневого" переключення спонтанної поляризації зовнішнім електричним полем в випадку власного сегнетоелектрика $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ - з однієї бокової ямки локального потенціалу в центральне поглиблення, а потім далі в іншу бокову ямку. Метастабільне центральне заглиблення під час процесу перемикавання поляризації може проявлятися в вигляді подвійної петлі діелектричного гістерезису.

Модель квантового ангармонічного осцилятора (КАО) розроблена для опису подвійних петель гістерезису у власних одновісних сегнетоелектриках. Ця модель ґрунтується на описі фазової діаграми температура-тиск для сегнетоелектриків $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ [293] з урахуванням сплюснення бокових ямок локального трьохямного потенціалу під впливом тиску. "Сегнетоелектричні" та "антисегнетоелектричні" розв'язки розробленої моделі демонструють можливість реалізації "звичайної" і "подвійної" петлі гістерезису в сегнетоелектриках $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ [413].

Нами досліджувались подвійні петлі гістерезису для сегнетоелектриків $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$. Встановлено, що подвійні петлі можуть спостерігатись в широкому температурному інтервалі сегнетоелектричної фази [414].

Для експериментальних досліджень кристали вирощувались з розплаву методом Бріджмена, використовуючи стехіометричні кількості хімічних елементів Sn, P і S, чистотою 99,9999%. Така технологія забезпечує отримання зразків з малими низькочастотними діелектричними втратами цих зразків, пов'язаними з провідністю (обумовленою переважно «дірками»), що в основному визначається процесами компенсації між акцепторними вакансіями олова та донорними вакансіями іонів сірки [119]. Досліджені зразки досліджувались XPS-спектроскопією, як описано раніше [415], і рентгенівською дифракцією, виконаною з використанням дифрактометру ДРОН-4, використовуючи випромінювання Cu-K_α . Отримані спектри дифракції подібні до тих, що спостерігаються для зразків, вирощених методом

хімічних транспортних реакцій із газової фази (наприклад, рис. 11.9). Все це гарантує хорошу якість зразків, а також відсутність співіснування фаз.

В якості електродів використовувалась срібна паста, яка наносилась на полярні зрізи зразків у формі пластини, з розмірами близько $3 \times 5 \times 5$ мм³. Петлі сегнетоелектричного гістерезису (P-E) вимірювались за допомогою системи вимірювання параметрів сегнетоелектриків aixACCT TF Analyzer 2000 (aixACCT Co., Аахен, Німеччина), оснащеної високовольтним підсилювачем. Для дослідження поляризації використовувався біполярний трикутний вимірний сигнал. Його частота змінювалась в діапазоні 3-30 Гц. Поляризація визначалась за експериментальними даними електричного струму, який протікав через зразок. Діелектричні характеристики визначались, як і в інших експериментах, з використанням прецизійного LCR метра HP4284 в температурному інтервалі 400 до 100 К в режимі охолодження зі швидкістю близько 1 К/хв та частотами від 20 до 1 МГц [416].

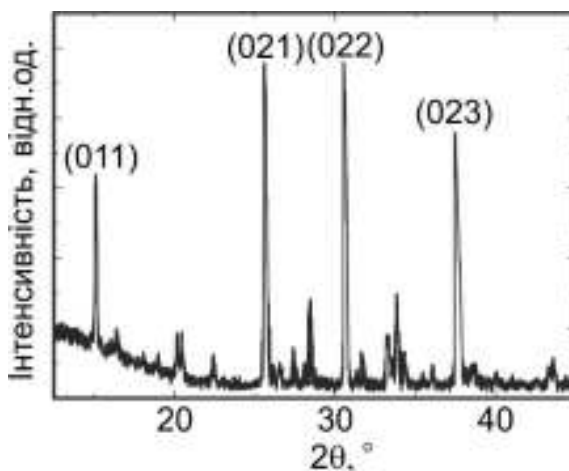


Рис. 11.9. Приклад дифракційного спектру кристала $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ при кімнатній температурі [416].

Як видно на рис. 11.10. фазовий перехід другого роду проявляється різким піком на температурній залежності діелектричної проникності в околі T_0 (як для реальної, так і для уявної частини ϵ^*). Діелектричні втрати в полярній фазі мають досить високе значення, але вони швидко зменшуються нижче 260 К.

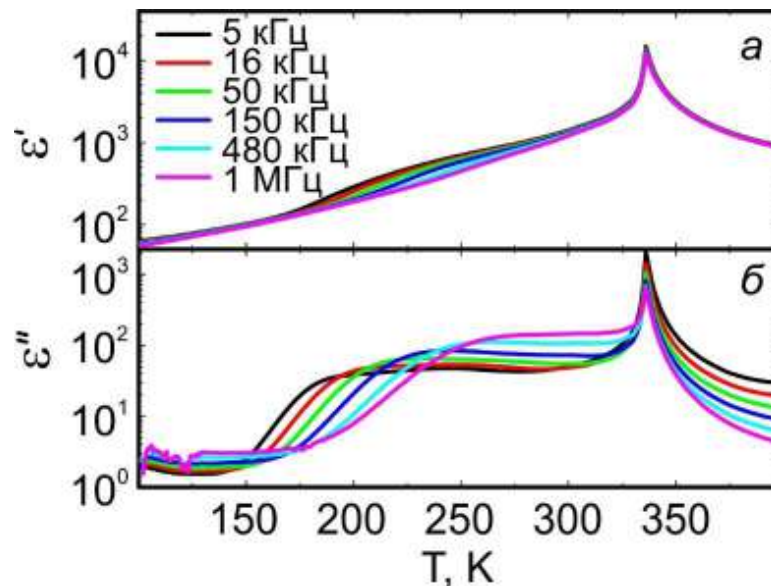


Рис. 11.10. Температурні залежності реальної (а) і уявної (б) частин діелектричної проникності на різних частотах кристала $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$, використаних для дослідження петель гістерезису.

Для отриманих зразків $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$, петлі гістерезису нижче T_0 мають форму подвійних петель (рис. 11.11, а – 11.11, з]. При нульовому вимірному полі спонтанна поляризація дуже мала (<1 мкКл/см²), але при збільшенні амплітуди електричного поля до 6 кВ/см при $T = 318$ К досягає 8 мкКл/см². Як можемо побачити, подвійні петлі гістерезису описуються двома лініями, які проходять через нульове значення вимірного поля на залежності Р-Е. Така особливість пов'язана з електропровідністю досліджуваних зразків. З тієї ж причини виявлено, що форми петлі в параелектричній фазі вище 338 К деформуються до вигляду еліпсоподібних (рис. 11.11, д). При охолодженні нижче 283 К петлі гістерезису приймають звичайну форму, характерну для сегнетоелектриків зі значенням спонтанної-поляризації близько 10 мкКл/см² і коерцитивним полем близько 1 кВ/см.

Після того, як зразок $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ був витриманий в параелектричній фазі при температурі близько 373 К протягом 2 годин і в подальшому охолоджений до 190 К, спостерігались звичайні петлі діелектричного гістерезису, характерні для сегнетоелектриків (рис. 11.11, е). У той же час спонтанна поляризація та

коерцитивне поле досягають значень приблизно 11 мкКл/см² та 2 кВ/см, відповідно. Проте, після того, як зразок витримати при кімнатній температурі протягом декількох тижнів, знову спостерігаються подвійні петлі, характерні для антисегнетоелектриків. Слід зазначити, що це явище повторюється для різних зразків. Очевидно, що баланс між сегнетоелектричним та антисегнетоелектричним станами визначаються довготривалими процесами релаксації в електронній підсистемі сегнетоелектрика-напівпровідника Sn₂P₂S₆.

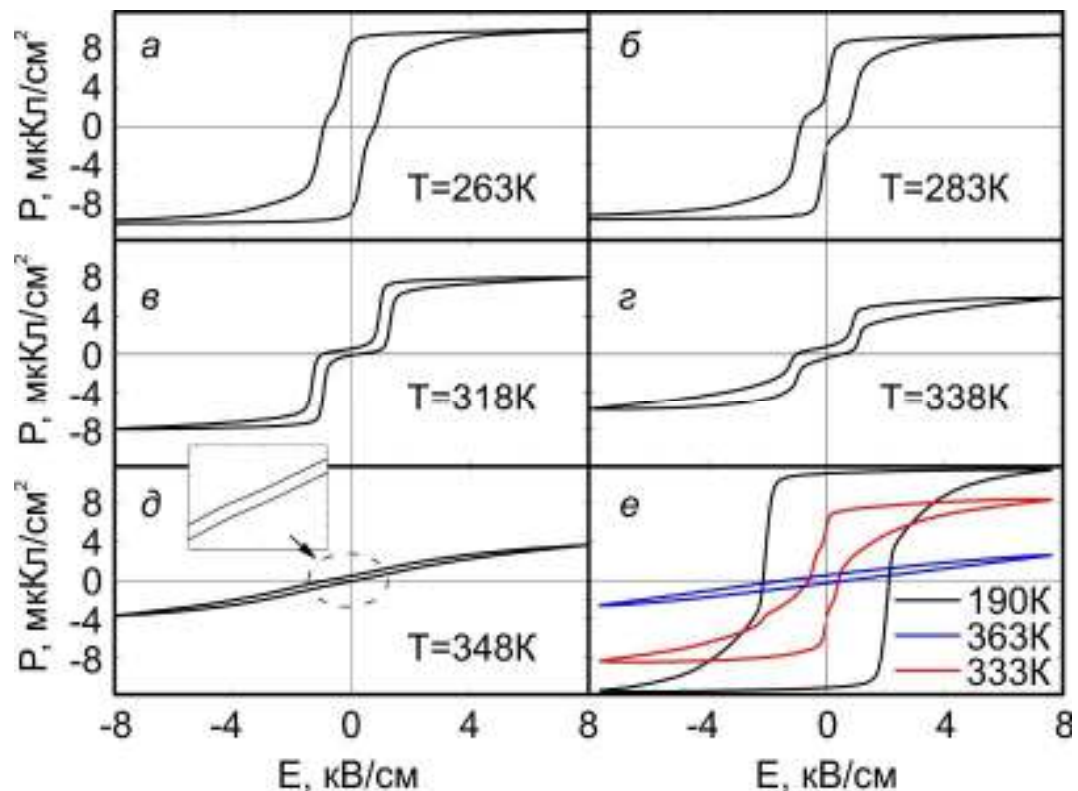


Рис. 11.11. (а) - (д) Петлі гістерезису Р-Е для “свіжого” зразка Sn₂P₂S₆ при різних температурах. Петлі гістерезису Р-Е для зразка Sn₂P₂S₆, який був витриманий (відпалений) в параелектричній фазі при 383 К протягом 2 год, а потім охолоджений до 190 К (е).

Гістерезис Р-Е був досліджений при різних параметрах перемикання (частоті та амплітуді електричного поля). При всіх вимірюваннях подвійні петлі гістерезису демонструють свою «антисегнетоелектричну» форму протягом всього діапазону зміни параметрів (рис. 11.12, а та 11.12, б).

Наприклад, на рис. 11.12, в представлений гістерезис струму перемикавання при різних частотах прикладеного електричного поля. Як і очікувалося, він має чотири піки, пов'язані з подвійним циклом петель гістерезису.

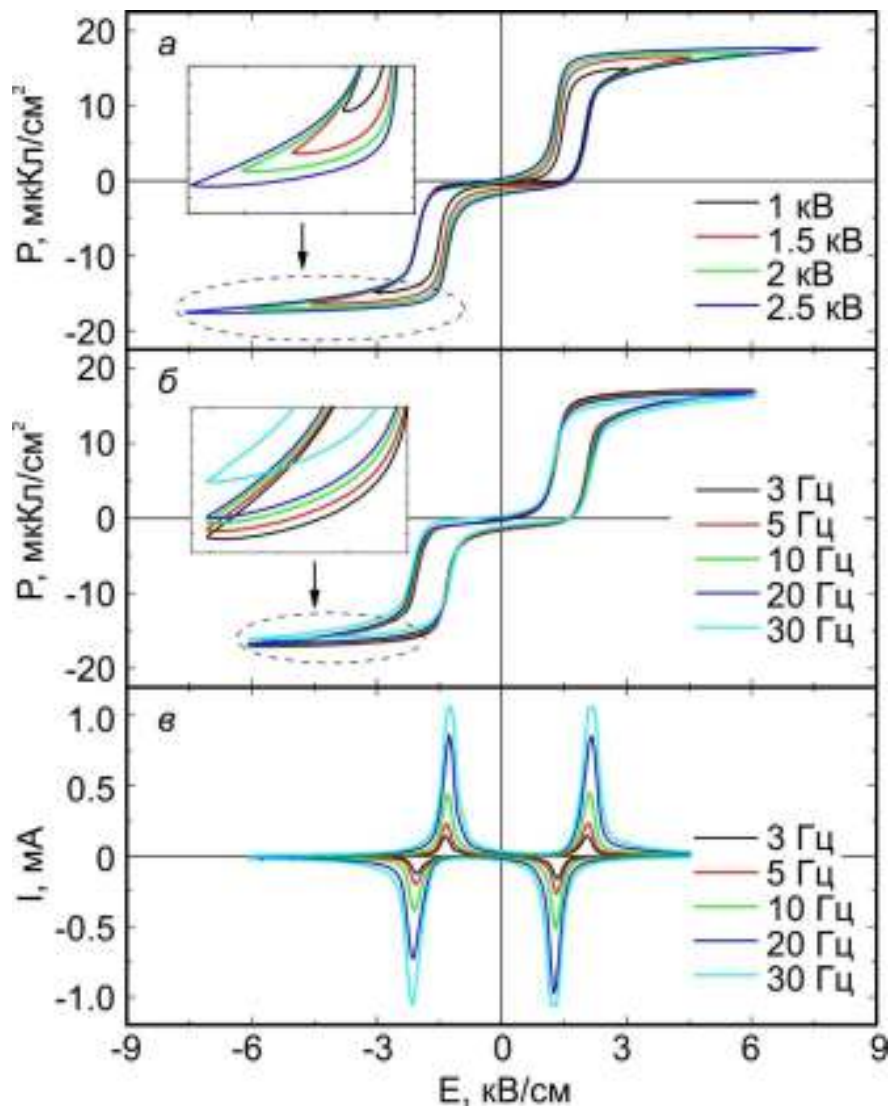


Рис. 11.12. Петлі діелектричного гістерезису P - E , виміряні в зразку $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ при кімнатній температурі з різними параметрами перемикавання: (а) вплив амплітуди вимірного поля на частоті 3 Гц; (б) частотні залежності з амплітудою напруги 2 кВ; (в) залежність струму перемикавання пов'язаних з петлями гістерезису при амплітуді вимірного поля 2 кВ на різних частотах.

В твердих розчинах типу $(\text{Pb}_y\text{Sn}_{1-y})_2\text{P}_2\text{S}_6$ та $\text{Sn}_2\text{P}_2(\text{Se}_x\text{S}_{1-x})_6$ спостерігаються звичайні петлі гістерезису, характерні для сегнетоелектриків. У елементарній комірці кристалу $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ всі атоми розміщуються в загальних

положеннях, відповідно до симетрії точкової групи C_1 [3]. Звідси випливає, що заміна атомів збільшує дефектність кристалів, і приводить до зникнення подвійних петель діелектричного гістерезису. Визначено умови для спостереження "звичайних" сегнетоелектричних петель. Також досліджувався вплив дефектів кристалічної решітки, що виникають при частковій заміщенні олова свинцем або сірки селеном. Виявлено, що дефекти руйнують подвійні петлі гістерезису в $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$.

Для теоретичного пояснення спостережуваних експериментальних даних можемо припустити, що своєрідне перемикання в сегнетоелектриках $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ визначається локальним трохямним локальним потенціалом флуктуацій спонтанної поляризації з відмінним від'ємним співвідношенням констант зв'язку, що відповідає міжвузловій взаємодії в даній підрешітці та взаємодією між двома підрешітками модифікованої кристалічної структури $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ [3, 116]. Наведена нижче модель Анггармонічного Квантового Осцилятора (АКО) описує можливість реалізації подвійних (антисегнетоелектричних) петель гістерезису в таких власних одновісних сегнетоелектриках.

Нами розроблена розширена модель АКО, яка була описана раніше для поведінки досліджуваного кристала [293]. Головна відмінність моделі полягає в представленні кристалічної решітки. Реальна кристалічна ґратка була описана раніше як одномірний ланцюжок еквівалентних квантово-анггармонічних осциляторів. Взаємодія осциляторів описується в наближенні середнього поля, що дає можливість розглядати таку систему у вигляді невзаємодіючих осциляторів. Тому гамільтоніан системи має вигляд,

$$H = \sum_i (T(x_i) + V(x_i) + J \langle x \rangle x_i), \quad (11.1)$$

де $T(x_i)$ і $V(x_i)$ є операторами кінетичної та потенційної енергії, відповідно; $\langle x \rangle$ середнє значення координат зсуву x_i , J - константа зв'язку. Останній доданок в гамільтоніані (11.1) відображає підхід в наближенні середнього поля, беручи до уваги відношення $\sum_{ij} J_{ij} x_i x_j \approx \sum_i J \langle x \rangle x_i$.

Припустимо, що кристалічну решітку $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ можемо описати як дві взаємодіючі підсистеми осциляторів. Елементарна комірка $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ містить дві формульні одиниці, які пов'язані площиною симетрії (рис. 11.13). Незважаючи на тривимірну структуру кристала $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$, її решітка може бути представлена у вигляді двох еквівалентних структур з трьохямним локальним потенціалом. Форма локального трьохямого потенціалу була визначена раніше з використанням розрахунків з перших принципів [116]. Її форма може бути змінена за рахунок стиснення або зміною хімічного складу в твердих розчинах [293]. Для простоти ці ланцюжки можемо вважати повністю ідентичними і такими, що характеризуються тим самим локальним потенціалом V для кожного положення та константою зв'язку J_1 . Проте, взаємодія між осциляторами з різних підсистем, характеризується іншою константою зв'язку J_2 . При цьому застосуємо наближення середнього поля. Тому, загальний гамільтоніан H_t для такої системи може бути записаний і виді суми двох гамільтоніанів H_1 і H_2 для кожної з підсистем x і y відповідно:

$$H_t = H_1 + H_2,$$

$$H_1 = \sum_i \left(T(x_i) + V(x_i) + (J_1 \langle x \rangle + J_2 \langle y \rangle) x_i \right), \quad (11.2)$$

$$H_2 = \sum_i \left(T(y_i) + V(y_i) + (J_2 \langle x \rangle + J_1 \langle y \rangle) y_i \right). \quad (11.3)$$

Послідовно розв'язуючи систему рівнянь (11.2) - (11.3), можемо отримати енергетичні рівні та відповідні хвильові функції системи (докладніше див. [293] та посилання в них). Для дослідження впливу зовнішнього електричного поля E на модельовану систему, до рівнянь (11.2) та (11.3) необхідно додати члени, пропорційні $E x_i$ та $E y_i$, відповідно. Потім, для різних температур можна розрахувати параметр порядку та інші фізичні властивості, які пропорційні сумі середніх зміщень осциляторів.

Слід зазначити, що форма локального трьохямого потенціалу V феноменологічно описується нелінійною взаємодією $A_g B_u^2$ з декількома низькоенергетичними оптичними модами симетрії B_u з повністю

симетричними модами A_g [116]. Зміщення Sn^{2+} катіонів відносно аніонів

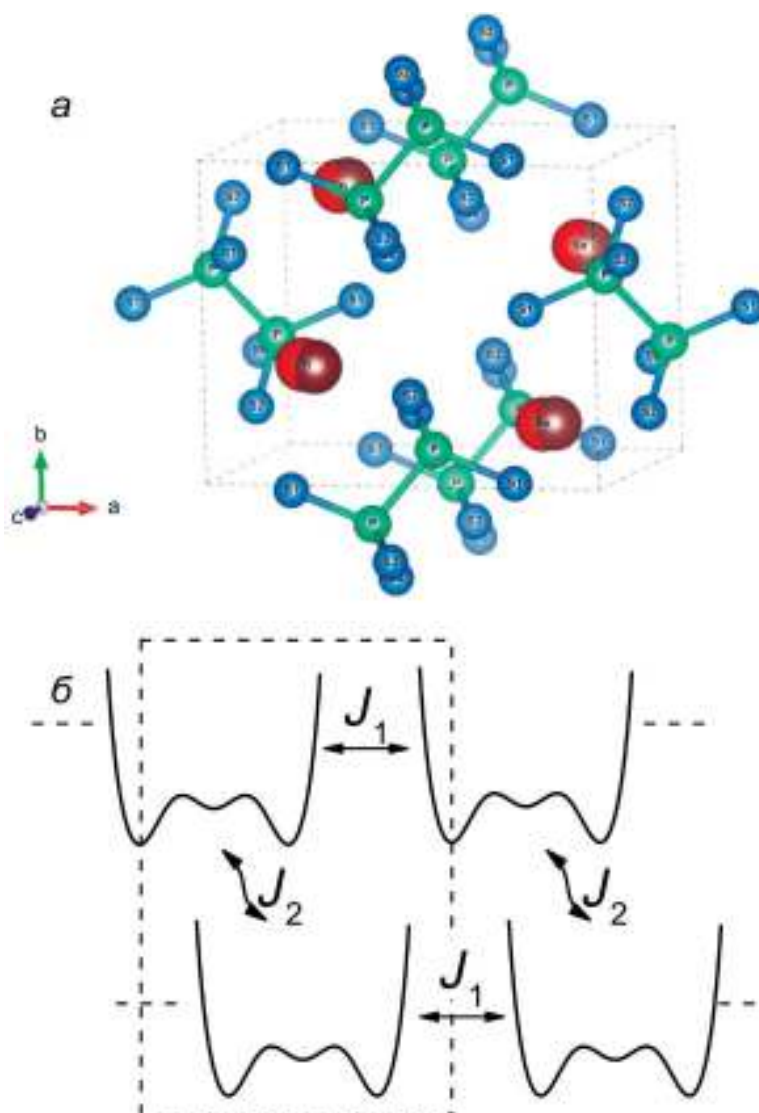


Рис. 11.13. (а) Кристалічна структура $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$. Позиції катіонів олова (великі сфери) в параелектричній та сегнетоелектричній фазах показані різними кольорами. Дві підґратки представлені двома формульними одиницями в моноклінній елементарній комірці. (б) Модель КАО з двома ланцюжками, які належать до двох підґраток в структурі кристала $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$. Локальні диполі в кожній формульній одиниці $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ коливаються в трьохямному потенціалі. Взаємодія в межах підґратки (ланцюжків) визначається константою J_1 , а між підґратками (ланцюжками) визначається константою J_2 [416].

(рис. 11.13) супроводжується перезарядкою та зміною ковалентності хімічних зв'язків, чим обумовлено походження місцевих електричних диполів у кожній формульній одиниці $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$. В даному місці флуктуації псевдоспіну в такому локальному трьохямному потенціалі можуть бути пов'язані з моделлю Хаббарда-Холштейна для систем з електронними кореляціями, пов'язаними з фононними збудженням [286]. Такий опис може бути використаний до моделі Блюма-Емері-Гріффітса (BEG-model) з трьома значеннями псевдоспіну ("1", "0" і "+1") і двома параметрами порядку – дипольного з B_u симетрією та квадрупольного з симетрією A_g [282].

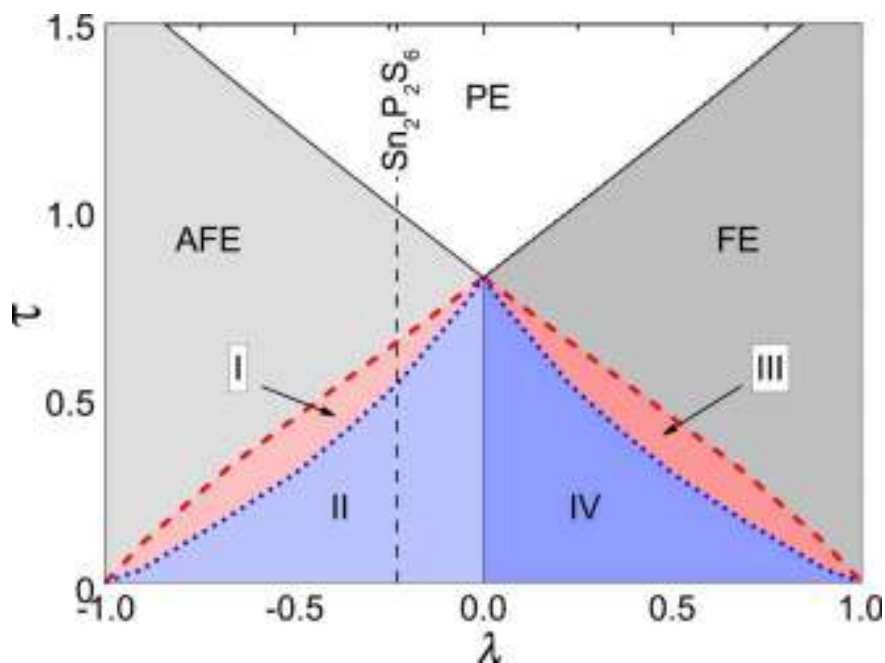


Рис. 11.14. Фазова діаграма модифікована-температура-співвідношення-констант-зв'язку для моделі КАО зі стабільними параелектричною (PE), сегнетоелектричною (FE) та антисегнетоелектричною (AFE) фазами. Співіснування метастабільних AFE та FE станів може бути досягнута при зменшенні температури: ділянка I, крім стабільної AFE фази, містить ще один стан зі FE упорядкуванням, тоді як ділянка II містить два стана FE; область III містить, крім стабільної FE-фази, один стан з AFE упорядкуванням; тоді як область IV містить два AFE стани. Термодинамічний шлях для кристала $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ виділений вертикальною пунктирною лінією.

Оцінюючи параметри моделі КАО, враховується локальний трьохямний потенціал, який був визначений із першопринципних розрахунків [116]. Константа J_1 взаємодії між ланцюжками вибрана таким чином, щоб вона відповідала температурі фазового переходу другого роду $T_0 \approx 338$ К при нормальному тиску. Також враховано той факт, що для кристала $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ співвідношення констант взаємодій $J_2/J_1 \approx -0.23$ [3], яке впливає з аналізу Т-х діаграми для змішаних кристалів $\text{Sn}_2\text{P}_2(\text{Se}_x\text{S}_{1-x})_6$ в моделі Ізінга (ANNI) [417, 418] що пояснює спостережувану точку Ліфшиця при $x_{LP} \approx 0.28$ та безперервному переході від параелектричної фази до неспівмірної фази при $x > x_{LP}$.

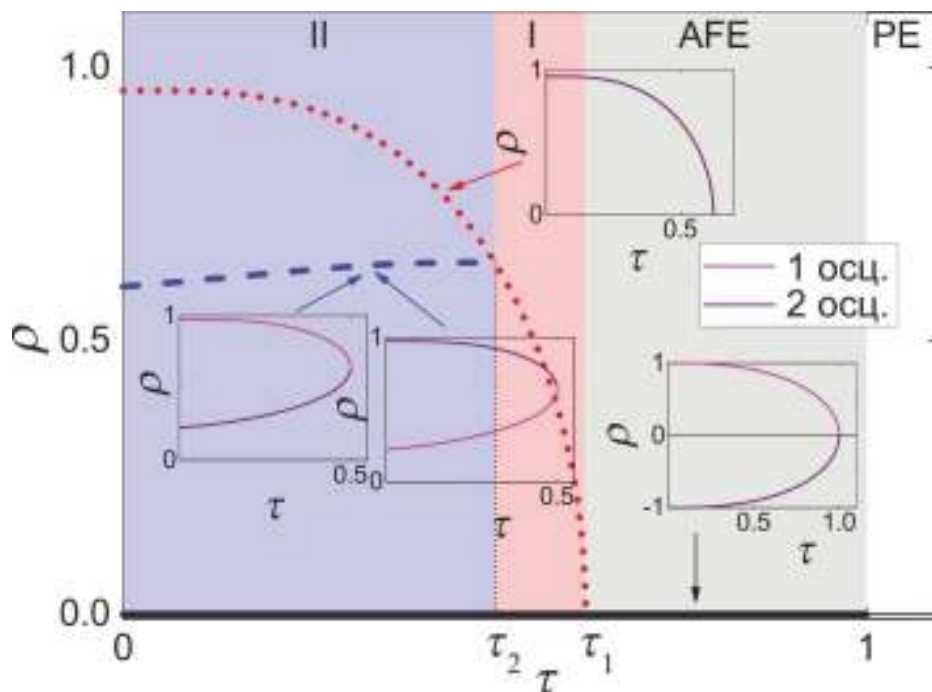


Рис. 11.15. Температурні залежності загальних модифікованих параметрів порядку для всіх розв'язків у випадку $\lambda = -0.23$. Товста чорна лінія відповідає параметру порядку AFE фази, яка постійно з'являється при $\tau \leq 1$; червона пунктирна лінія відповідає безперервному виникненню FE-фази при $\tau \leq \tau_1 \approx 0.62$; а блакитна пунктирна лінія відповідає періодичному виникненню FE фази при $\tau \leq \tau_2 \approx 0.5$. Пурпурні і фіолетова лінії на вставках відповідають вкладам у загальну поляризацію першої та другої підсистеми, відповідно [416].

Введемо безрозмірні параметри, такі як модифікована температура ($\tau = T/T_0$) та співвідношення констант зв'язку $\lambda = J_2/J_1$. Розрахована з використанням раніше описаною моделлю КАО τ - λ фазова діаграма показана на рис. 11.14. Вона містить параелектричні (PE), сегнетоелектричні (FE) і антисегнетоелектричні (AFE) фази та чотири області (I-IV) з метастабільними станами. Слід відмітити дві точки: $\lambda = 1$ і $\lambda = -1$, де не виникають метастабільні стани, і можна спостерігати чисті FE та AFE фази, відповідно. Також, у випадку $\lambda = 0$ (відсутність взаємодії між різними ланцюжками), фази FE або AFE можуть бути реалізовані з однаковою ймовірністю. Точка $\lambda = -0.23$ на фазовій діаграмі може бути пов'язана з параметрами моделі для кристала $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$. Для таких параметрів AFE фаза з'являється при охолодженні нижче T_0 . Але всередині AFE фази також передбачаються метастабільні FE стани (рис. 11.14). Для цього випадку (рис. 11.15) для всіх рішень представлені температурні залежності загальної модифікованої поляризації ρ (де $\rho = P/P_0$, а P_0 - поляризація в одній підсистемі при нульовій температурі для стабільного розв'язку). Вклади від різних ланцюжків до загальної поляризації показані на вставках. Як видно, фазовий перехід від PE фази до AFE фази при $\tau = 1$ є безперервним переходом, а додаткові метастабільні стани з FE-упорядкуванням осцилятора з'являються безперервно при $\tau = \tau_1$ і переривчасто при $\tau = \tau_2$.

Розрахована залежність модифікованої поляризації ρ в залежності від модифікованого електричного поля ξ (де $\xi = E/E_0$ та E_0 – коерцитивне поле при нульовій температурі) для різних температур показує декілька гілок стабільних та метастабільних розв'язків (рис. 11.16). При нульовій температурі для петлі гістерезису, наприклад, існують три стабільні розв'язки, для яких поляризація зростає зі збільшенням прикладеного поля, та три метастабільні розв'язки, для яких поляризація зменшується з збільшенням прикладеного поля. Ці розв'язки демонструють можливість спостереження подвійних петель гістерезису для власного одновісного сегнетоелектрика $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ з трьохямним локальним потенціалом для коливань спонтанної-

поляризації і при негативному співвідношенні взаємодій всередині та між структурними підрешітками.

Нарешті, розглянемо можливі причини руйнування умов для спостереження подвійних петель гістерезису при охолодженні нижче T_0 , після відпалу в параелектричній фазі.

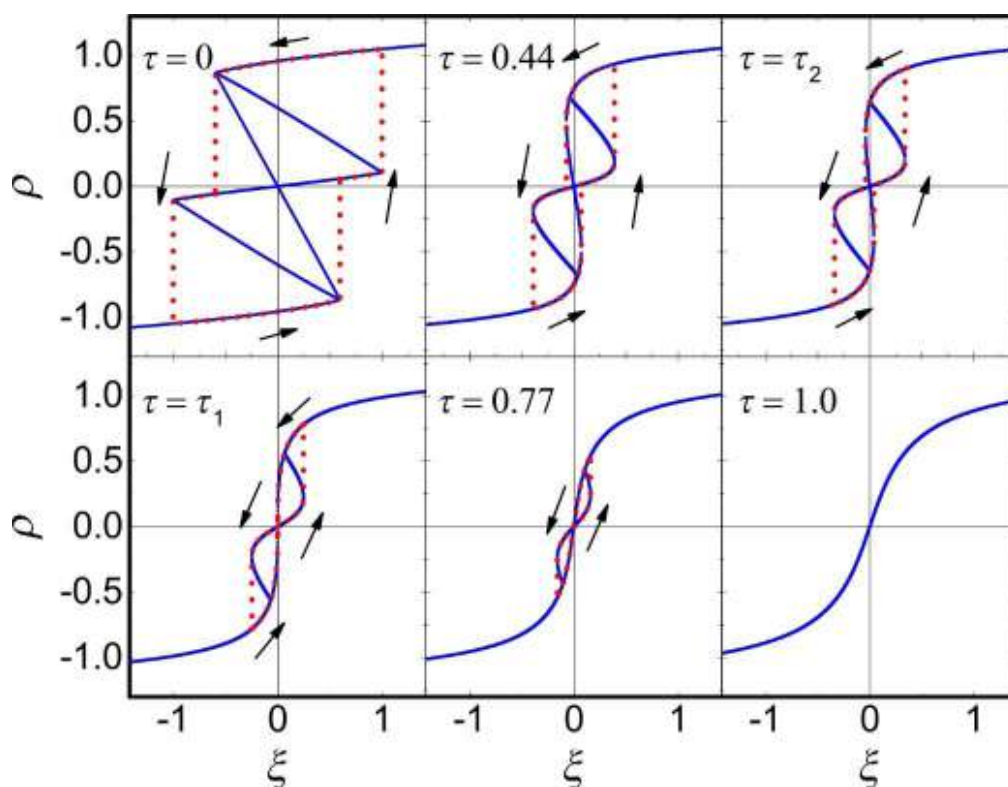


Рис. 11.16. Розраховані залежності поляризації як функція зовнішнього електричного поля при різних температурах для випадку $\lambda = -0.23$ (сині лінії). Можливі петлі гістерезису для кожної температури показані червоними пунктирними лініями [416].

Як було згадано раніше, для сегнетоелектрика-напівпровідника $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ спонтанна поляризація пов'язана зі стереоактивністю катіонів олова та валентними флуктуаціями катіонів фосфору. Спостережувана перезарядка, та зміни в ковалентності хімічних зв'язків можуть бути представлені у вигляді малих полярних утворень у відповідній SnPS_3 структурній групі, та появи малих електронних поляронів у найближчій SnPS_3 структурній групі [293].

Локальний диполь у формульній одиниці $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ може породжувати поляронний екситон [419], а сегнетоелектрична фаза може бути описана як когерентний стан поляронних екситонів. При нагріванні вище T_0 відбувається термічне збудження носіїв заряду. Вони можуть бути захоплені дефектами кристалічної ґратки, створюючи дипольні дефекти в параелектричній фазі і, очевидно, вони будуть заважати спостереженню подвійних петель діелектричного гістерезису нижче T_0 .

11.3. Трібоелектричний наногенератор з використанням сегнетоелектричного порошку $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$

Протягом останнього десятиріччя відбувалась інтенсивна розробка різних технологій генерації електроенергії для потреб автономної мобільної електроніки. Існує багато методів перетворення руху в електричний струм на основі різних фізичних принципів: п'єзоелектричні, трибоелектричні, електромагнітні, електростатичні та інші. Однак, на жаль, напрямок механічного руху, який може бути використаний трибоелектричним [420], п'єзоелектричним [421, 422, 423, 424] або індукційним генератором [425], зазвичай, обмежений одною ступеню вільності. Тому розробка пристроїв, робота яких не залежать від напрямку руху, є дуже актуальною [426]. Крім того, внаслідок невеликої ефективності кожного з принципів перетворення, доцільно створювати системи, які одночасно використовують декілька методів генерації електроенергії.

Трібоелектричний (від грец. *Tríbos* - тертя) ефект - це процес перетікання електричного заряду з одного матеріалу на поверхню іншого при їх контакті один з одним. Він є одним з видів так званої «контактної електрифікації», коли одне тіло, що має заряд електризує інше, передаючи йому цей заряд [427]. При цьому електризуються обидва тіла; їх заряди однакові по величині і протилежні по знаку. При встановленні контакту принаймні в

Таблиця 11.1.

Трибоелектрична серія деяких звичайних матеріалів, які мають тенденцію легко віддати (позитивні) та отримати електрони (негативні) [428, 429, 430].

Назва матеріалу	Спорідненість нКл/Дж	Назва матеріалу	Спорідненість нКл/Дж
Поліуретанова піна	+60	Майлар (тканина)	-40
Сорботан	+58	Гума EVA	-55
Ущільнювальна стрічка	+55	Гумовий каучук	-60
Волосся, жирна шкіра	+45	Клей гарячого розплаву	-62
Твердий поліуретан	+40	Полістирол	-70
Фторид магнію (MgF_2)	+35	Нікель, мідь	
Нейлон, суха шкіра	+30	Поліімід	-70
Машинна олія	+29	Силікони	-72
Нейлон наповнений MoS_2	+28	Вініл: гнучкий	-75
Скло (сода)	+25	Пломбувальна стрічка	-85
Алюміній	+20	Олефіни: LDPE, HDPE, PP	-90
Папір	+10	Нітрат целюлози	-93
Деревина (сосна)	+7	Офісна стрічка	-95
Силікон	+6	UHMWPE	-95
Бавовна	+5	Неопрен (поліхлоропрен)	-98
Нітриловий каучук	+3	ПВХ (жорсткий вініл)	-100
Вовна	0	Латекс (натуральна гума)	-105
Сталь		Вітон, наповнений	-117
Полікарбонат	-5	Епіхлорогідринна гума	-118
ABS	-5	Гума Santoprene	-120
Акрил	-10	Каучук гуалон	-130
Епоксидна смола (плата)	-32	Бутилкаучук, наповнений	-135
Стирол	-35	EPDM гума, наповнена	-140
Аерозольні фарби	-38	Тефлон	-190

окремих ділянках поверхонь відбувається процес адгезії — злипання поверхонь тіл. Внаслідок злипання носії заряду з одного матеріалу частково переходять в інший, прагнучі вирівняти електрохімічні потенціали. При швидкому розриві контакту частина носіїв заряду залишається в чужому тілі, створюючи таким чином надлишковий заряд. Цей механізм може підсилюватися п'єзоефектом, оскільки при терті виникають механічні напруження, та піроелектричним ефектом, оскільки при терті тіла нагріваються [431]. Наприклад, бурштин або ебоніт може отримати електричний заряд при безпосередньому контакті (терті) з вовною. Подібні процеси відбуваються і при взаємодії скла і шовку, гуми і хутра, целофану і полівінілхлориду [432].

Сила такої взаємодії залежить не тільки від складу самих матеріалів, але в деякій мірі і дії на них зовнішніх факторів: вологості середовища, температури, шорсткості поверхонь дотичних речовин і т.д. [433].

Як виявилось [434], явище трибоелектризації може бути ефективно використаний для вироблення електроенергії. Найбільш відповідні матеріали для створення подібних генераторів можуть бути обрані на основі так званої трибоелектричної таблиці (таблиця 11.1), в якій всі матеріали відсортовані за величиною і типу заряду, що виникає на їх поверхні при терті [435].

Перший трибоелектричний генератор був розроблений американським фізиком Робертом Ван де Граафом в 1929 році і дозволяв отримувати різницю потенціалів до 80 кіловольт [436]. Генератор Ван де Граафа - генератор високої напруги, принцип дії якого заснований на електризації діелектричної стрічки, яка рухається [437].

Розрізняють чотири основних режимів роботи трибоелектричних генераторів (рис. 11.17).

1. Вертикальний режим розділення контактів

Дві різнорідні діелектричні поверхні обернені один до одного (рис. 11.17, а) [426], на верхню і нижню сторони яких нанесені електроди. Фізичний

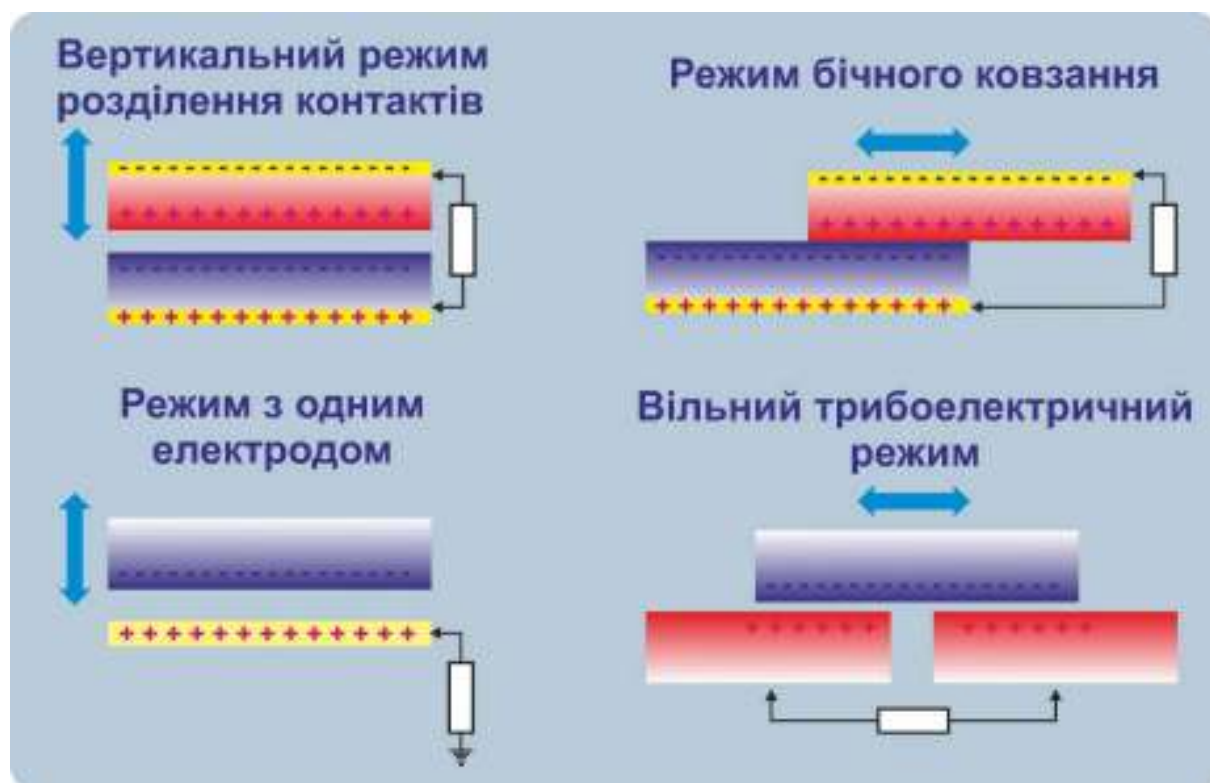


Рис. 11.17. Основні режими роботи трибоелектричних наногенераторів (TriboElectric Nano Generators - TENG) [426].

контакт двох діелектриків призводить до накопичення протилежного заряду на їх поверхні. Коли зовнішня сила розділяє ці поверхні один від одного (призводить до збільшення зазору між ними) створюється перепад потенціалу. Якщо два електроди електрично з'єднані з навантаженням, вільні електрони від одного електроду перетікають до іншого, створюючи протилежний потенціал, який збалансує (компенсує) електростатичне поле на електродах [438].

2. Режим бічного ковзання

Коли дві діелектричні поверхні знаходяться в контакті, паралельне їх ковзання також створює трибоелектричні заряди на обидвох поверхнях (рис. 11.17, б) [439]. При цьому виникає поперечна поляризація вздовж напрямку ковзання, яка призводить до перетікання електронів на верхній і нижній електроди, а вони в свою чергу повністю компенсують поле, створюване трибоелектричними зарядами. Періодичний зсув двох обкладок генерує на

виході змінний струм. Ковзання може бути як рухом в площині, так і обертальним, наприклад диску або циліндру.

3. Режим з одним електродом

В деяких випадках об'єкт, що є частиною трибоелектричного наногенератора (ТЕНГ), не можуть бути електрично підключені до навантаження, оскільки вони є мобільними, такими як наприклад людина, що йде по землі. Для того, щоб згенерувати енергію в такому випадку, були створені ТЕНГ з єдиним електродом. Даному варіанту відповідає еквівалентна схема, в якій електрод на нижній частині ТЕНГ заземлений (рис. 11.17, в). Якщо розмір ТЕНГ скінчений, то наближення або видалення верхнього і нижнього об'єктів буде змінювати локальний розподіл електричного поля, при якому відбувається обмін електронів між нижнім електродом із заземленням [440].

4. Вільний трибоелектричний режим

В природі рухомі об'єкти заряджаються через контакт з повітрям або з іншими об'єктами (наприклад, черевиками об підлогу). Як правило при цьому заряди залишаються на поверхні протягом декількох годин.

Якщо взяти два однакових електроду, покритих шаром діелектрика (при цьому розмір електродів, і відстань між ними буде таким же, як і розмір об'єкта що рухається над ними), то зближення або віддалення цього об'єкта до одного чи іншого електрода призведе до асиметричного розподілу заряду в середовищі, що в свою чергу буде змушувати електрони протікати між двома електродами, цим компенсуючи локальний розподіл потенціалу (рис. 11.17, г) [441]. Рух електронів між парами електродів створює електричний струм. При цьому рухомий об'єкт не повинен безпосередньо торкатися верхнього діелектричного шару електродів, що створює можливість організації режиму руху об'єкта без прямого механічного контакту.

На сьогоднішній день максимальне значення щільності енергії трибоелектричних генераторів становить 1200 Вт/м^2 або 490 кВт/м^3 з

коефіцієнтом корисної дії $\sim 50\text{-}85\%$. Як показано в роботі [426] при оптимізації параметрів ТЕНГ, дані показники можуть бути збільшені майже в 10 разів.

Виходячи зі швидкості розвитку трибоелектричних наногенераторів (тільки за один, 2013-й рік їх енергетична ефективність збільшилася на 5 порядків [426]), можна зробити висновок, що даний вид перетворювачів механічної енергії в електричну є на сьогоднішній день найефективнішим, і таким, що розвивається найбільш динамічно [442]. Звичайно, як і будь-яка технологія, їй властиві і певні недоліки. Наприклад, високий опір ТЕНГ призводить до малих вихідних струмів. Однак це не є критичним, і може бути легко подолано [443, 444].

Як було показано раніше, більшість трибоелектричних генераторів перетворюють односпрямований поступальний, згинальної або обертальний рух в електричний струм. Однак рух морських хвиль, вібрація деталей машин, людська хода або біг мають набагато більш складний характер переміщень, ніж односпрямований рух. Тому ведуться інтенсивні розробки трибоелектричних наногенераторів, які можуть працювати з комплексними формами переміщень. Цікавим є використання порошкоподібного активного трибоелектричного матеріалу в перетворювачах [445].

Нами розроблений комбінований трибо-п'єзоелектричний генератор, який використовує в якості активного матеріалу сегнетоелектричний порошок $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ [446]. Принцип його роботи відноситься до четвертого типу ТЕНГ - вільного трибоелектричного режиму. Якщо трибоелектрично або п'єзоелектрично заряджені частинки можуть вільно переміщатися в будь-якому напрямку в просторі, утвореними відповідно розміщеними електродами, то такий перетворювач зможе генерувати електричний струм незалежно від напрямку руху активного середовища.

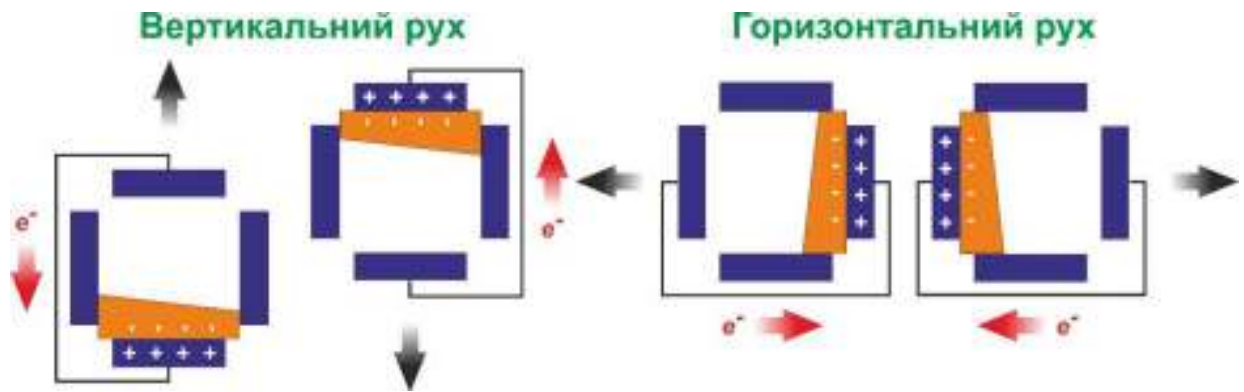
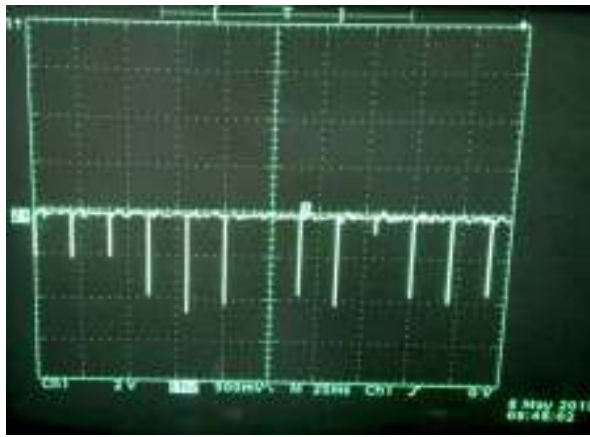
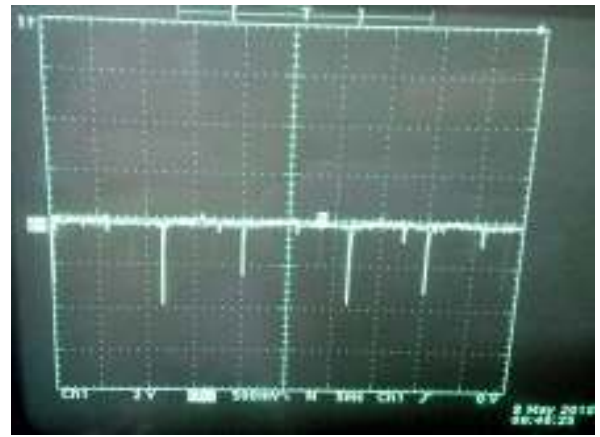


Рис. 11.18. Рух сегнетоелектричного порошку в об'ємі комірки трибо-п'єзоелектричного генератора.

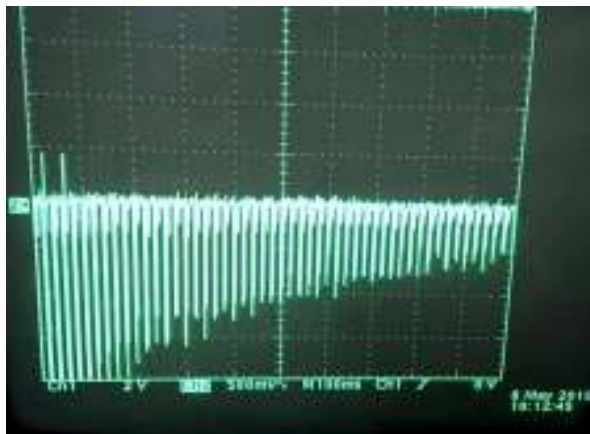
Комірка генератора виготовлена в формі куба, зробленого з діелектрика, протилежні внутрішні сторони якого покриті наноструктурованими алюмінієвими та/або мідними електродами (див. рис. 11.18) [420]. Як було показано раніше, збільшення шорсткості робочої поверхні електродів збільшує ефективність генератора на 20 %. 20-30 % об'єму комірки заповнена сегнетоелектричним порошком $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ (з розміром частинок $\sim 50\text{-}100$ мікрон). Мінімальний розмір обмежений п'єзоелектричним відгуком частинок, який при менших розмірах зникає [447, 448]. 3 пари електродів підключено до діодного мосту, виконаного по схемі Гретца [449], який виконує функцію двопівперіодного перетворювача змінного струму в однополярний пульсуючий, а потім до драйвера напруги та накопичувача енергії (акумулятора або суперконденсатора). При наявності зовнішніх рухів або вібрацій комірки генератора, частинки порошку в його середині труться один в один та з внутрішніми електродами, передаючи їм свій заряд, обумовлений трибоелектричним ефектом. Додатковий заряд на поверхні сегнетоелектричних частинок накопичується завдяки п'єзоелектричному ефекту, який виникає при деформації частинок при їх зіткненні [450]. Необхідна орієнтація поляризованих частинок порошку здійснюється автоматично через електростатичну взаємодію із зарядженими електродами та між собою.



а.



б.



в.

Рис. 11.19. Осцилограми вихідної напруги трибоелектричного наногенератора з використанням тертя порошку в якості активної речовини. а - полівініліденфторид, б – п'єзокераміка, в – мікрокристали $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$.

Наші дослідження показали, що ефективність трибоелектричного генератора з використанням тертя порошку в якості активної речовини суттєво залежить від типу використаного активного матеріалу. Як можемо побачити на рис. 11.19, в амплітуда вихідної напруги найбільша в випадку мікрокристалів $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$, і перевищує відповідні значення для ПВДФ [451] та п'єзокераміки в 4 рази (16 В в порівнянні з 4 В для ПВДФ та п'єзокераміки). Скоріше за все це пов'язано з більш ефективним накопиченням заряду на поверхні мікрокристалів $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$, та додатковим зарядом, який утворюється на поверхні зернин, обумовлених п'єзоелектричним ефектом. При оптимальному підборі величини опору навантаження, вихідна напруга генератора збільшується в 10 разів. Навантаження в 1 МОм дозволяє отримати вихідну напругу 160 В. Вимірювання проводились на частоті коливань комірки 40 Гц. Нажаль, вихідна амплітуда генератора досить стрімко спадає, що обумовлено

утворенням запірного шару на поверхні електродів, виготовлених з алюмінію. Стабілізація параметрів генераторної комірки вимагає подальших досліджень, і може бути реалізоване за рахунок зміцнення мікрокристалітів активної речовини, заміною їх на композитні матеріали [452].

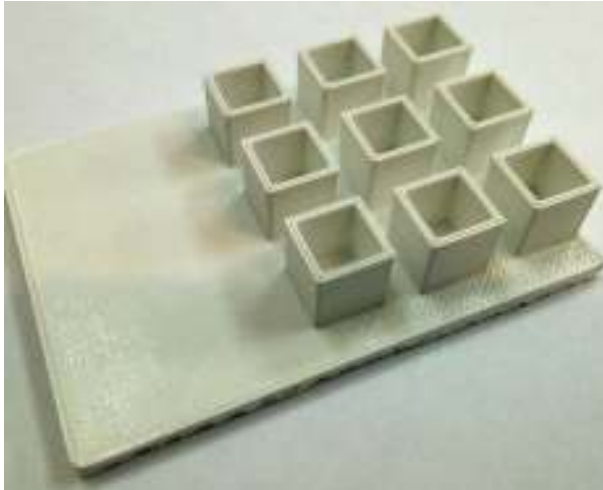


Рис. 11.20. Матриця трибоелектричних генераторних комірок , надрукованих на 3D-прінтері .

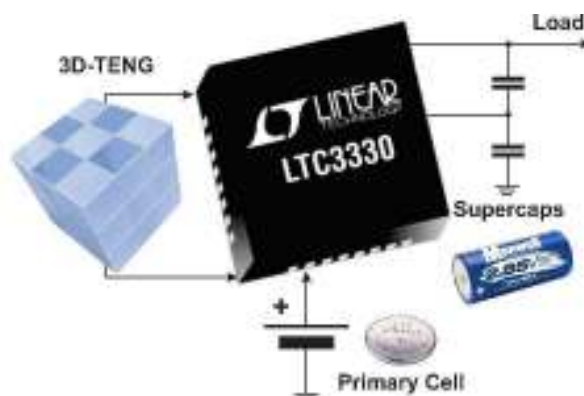
Подібна до рідини поведінка порошку усуває обмеження на геометричний дизайн генераторної комірки. Існує можливість створення генераторів з різними формами [453]: куб, сфера, багатогранник, циліндр, трубка. Розмір пристрою може коливатися від $5 \times 5 \times 5 \text{ мм}^3$ (або менше) до $0.5 \times 0.5 \times 0.5 \text{ м}^3$ (або більше) [454]. Цей параметр обмежений лише амплітудою коливань. Для подолання цього обмеження нами запропоновано розділити робочий об'єм на набір більш маленьких комірок (рис. 11.20). Нарешті, це дає додаткову можливість збільшення вихідної напруги та струму за рахунок паралельного та/або послідовного з'єднання комірок [455].

Основні переваги запропонованого генератора: водонепроникний, нечутливий до напрямку руху, висока ефективність, довговічність, висока масштабованість [456]. Відмінність від вже реалізованих пристроїв [445, 457] - одночасне використання п'єзоелектричного та трибоелектричного ефектів, матеріал порошку, а також паралельно-послідовне з'єднання елементарних генераторних комірок.

Як було відмічено раніше, особливу увагу слід приділяти підключенню ТЕНГ до електричних схем випрямлення, перетворення і стабілізації напруги. Проблема полягає в тому, що трибоелектричні генератори виробляють відносно високу напругу (100-300 В) і малий вихідний струм (10^{-5} - 10^{-3} А) [458]. Для узгодження високого внутрішнього опору ТЕНГ з опором навантаження, необхідно підібрати параметри накопичувального конденсатора [459, 460, 461], що дозволяє отримати максимальну ефективність перетворення. Останнім часом більшість виробників аналогових мікросхем випускають спеціалізовані інтегральні схеми для узгодження п'єзоелектричних, трибоелектричних та інших генераторів з навантаженням, так звані “energy harvester’s” (“енергозбірники”) [420, 462]. Одним з типових представників подібних пристроїв є перетворювач LTC3330 фірми Linear Technology (нині Analog Devices) [463] (рис. 11.21).

Використання трибоелектричних наногенераторів разом з “energy harvester’s”, наприклад для живлення мобільної електроніки або “розумного одягу” [464, 465, 466], дозволяє створювати пристрої з майже необмеженим терміном експлуатації [467, 468].

Рис. 11.21. Схема підключення масиву трибоелектричних перетворювачів до навантаження з використанням “енергозбірника” і суперконденсаторів в якості накопичувачів енергії.



ВИСНОВКИ до розділу 11

1. Дослідження властивостей кристалів CuInP_2S_6 , на предмет розмірного ефекту і межі стабільності сегнетоелектричної фази показали, що в зразках присутня розгалужена доменна структура. Вони мають різні

розміри в межах 1-3 мкм. Доменна структура шаруватих кристалів типу CuInP_2S_6 суттєво залежить технології їхнього одержання. У випадку кристалів вирощених методом ХТР форма та розташування ділянок з різним напрямком поляризації сильно схожі на плями розміром 2-3 мкм, а у випадку кристалів, одержаних методом БР домени мають вигляд вузьких рисок, з чіткою одно направленою орієнтацією. Таке розташування повторює дефекти росту кристалу, а велика відстань між доменами, та їх відносно малий розмір обумовлений більшою величиною екрануючого поля.

2. Руйнування поляризації з часом, у випадку кристалів CuInP_2S_6 отриманих з розплаву відбувається набагато швидше, ніж в випадку зразків, отриманих із газової фази, що скоріше за все обумовлено більшою провідністю вказаних кристалів.
3. В об'ємних власних одновісних сегнетоелектричних кристалах типу $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ спостерігається перемикання поляризації в вигляді подвійної петлі діелектричного гістерезису. Така особливість пов'язана з трьохямною формою локального потенціалу для коливань спонтанної поляризації, які визначають можливість існування метастабільних неполярних областей нижче температури фазового переходу другого роду $T_0 \approx 338 \text{ K}$. Походження спонтанної поляризації пов'язане зі стереоактивністю неподіленої пари електронів Sn^{2+} катіонів разом з валентними флуктуаціями $\text{P}^{4+} + \text{P}^{4+} \leftrightarrow \text{P}^{3+} + \text{P}^{5+}$ в межах $(\text{P}_2\text{S}_6)^{4-}$ аніонів, що, в цілому, можна розглядати в рамках вторинного ефекту Яна-Теллера. Це явище, може бути використано для розробки технології пам'яті багаторівневого типу.
4. Показано можливість використання порошку $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ в трибоелектричних генераторах, ефективність яких значно вища фторопласта.

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 Ліфшиця 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 неупорядковану 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 $\text{Sn(Pb)}_2\text{P}_2\text{S}_6$. 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 сегнетиелектричну 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 сегнетиелектричної 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 $\epsilon''(T)$ 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 ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Moore G. E. Cramming More Components onto Integrated Circuits / G. E. Moore // *Electronics*. – 1965. – V. 38, № 8. – P. 114–117.
2. Susner M. A. Metal Thio- and Selenophosphates as Multifunctional van der Waals Layered Materials / M. A. Susner, M. Chyasnavichyus, M. A. McGuire, P. Ganesh, P. Maksymovych // *Advanced Materials*. – 2017. – V. 29, I. 38. – P. 1602852(39).
3. Vysochanskii Yu. M. Phase Transitions in Ferroelectric Phosphorous Chalcogenide Crystals / Yu. M. Vysochanskii, T. Janssen, R. Currat, R. Folk, J. Banys, J. Grigas, V. Samulionis // Vilnius University Publishing House. – 2006. – 453 p.
4. 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.
5. Tyagur Yu. The Investigation of Dynamic Piezoelectric Properties of $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ Single Crystals / Yu. Tyagur, L. Burianova, I. Tyagur, A. Kopal, P. Hana // *Ferroelectrics*. – 2004. – V. 300. – P. 165–171.
6. Maior M. M. Effect of germanium doping on pyroelectric and piezoelectric properties of $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ single crystal / M. M. Maior, M. I. Gurzan, Sh. B. Molnar, I. P. Prits, Yu. M. Vysochanskii // *IEEE Transactions on Ultrasonics, Ferroelectrics, and Frequency Control*. – 2000. – V. 47, I. 4. – P. 877–880.
7. Kulkarni P. Nanostructured binary and ternary metal sulfides: synthesis methods and their application in energy conversion and storage devices / P. Kulkarni, S.K. Nataraj, R.G. Balakrishna, D.H. Nagaraju, M.V. Reddy // *Journal of Materials Chemistry A*. – 2017. – V. 5. – P. 22040–22094.
8. Mengwei S. Ferroelectric Field-Effect Transistors Based on MoS_2 and CuInP_2S_6 Two-Dimensional Van der Waals Heterostructure / S. Mengwei, P.Y. Liao, G. Qiu, Yu. Duan, P.D. Ye // *ACS Nano*. – 2018. – V. 12, I. 7. – P. 6700–6705.
9. Воротилов К. А. Интегрированные сегнетоэлектрические устройства / К. А. Воротилов, В. М. Мухортов, А. С. Сигов // – Москва. – Энергоатомиздат. – 2011. – 175 с.
10. Fucai L. Room-temperature ferroelectricity in CuInP_2S_6 ultrathin flakes / L. Fucai, Yo.Lu, K.L. Seyler, L. Xiaobao, Yu Peng, L. Junhao, W. Xuewen,

- Z. Jiadong, W. Hong, He Haiyong, S.T. Pantelides, Z. Wu, S. Pradeep, Xu Xiaodong, P.M. Ajayan, W. Junling, L. Zheng // *Nature Communications*. – 2016. – V. 7, 12357. – P. 1–6.
11. Takada K. Lithium iron thio-phosphate: a new 3 V sulfide cathode / K. Takada, Y. Michiue, T. Inada, A. Kajiyama, M. Kouguchi, S. Kondo, M. Watanabe, M. Tabuchi // *Solid State Ionics*. – 2003. – V. 159. – P. 257–263.
 12. Foot P. J. S. The Structures and Conduction Mechanisms of Lithium-Intercalated and Lithium-Substituted Nickel Phosphorus Trisulphide (NiPS_3), and the Use of the Material as a Secondary Battery Electrode / P.J.S. Foot, T. Katz, S.N. Patel, B.A. Nevett, A.R. Piercy, A.A. Balchin // *Physica Status Solidi (a)*. – 1987. – V. 100. – P. 11-29.
 13. Friedel C. Soufre et ses composés — Sur une nouvelle série de sulfophosphures, les thiohypophosphates / C. Friedel // *Table des matières. Comptes rendus de l'Académie des sciences*. – 1894. – T. 119. – P. 260-336.
 14. Воронин Б. М. Слоистые соединения в системах металл-фосфор-халькоген / Б. М. Воронин, Г. П. Приходько, С. А. Кириллов // Киев: Наукова думка. – 1992. – 208 с.
 15. Brec R. Review on Structural and Chemical Properties of Transition Metal Phosphorous Trisulfides MPS_3 / R. Brec // *Solid State Ionics*. 1986. – V. 22. – P. 3-30.
 16. Ouvrard G. Structural determination of some MPS_3 layered phases ($\text{M} = \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$ and Cd) / G. Ouvrard, R. Brec, J. Rouxel // *Materials Research Bulletin*. – 1985. – V. 20, I. 10. – P. 1181-1189.
 17. Maisonneuve V. Ferrielectric ordering in lamellar CuInP_2S_6 / V. Maisonneuve, V. B. Cajipe, A. Simon, R. Von Der Muhll, J. Ravez // *Physical Review B*. – 1997. – V. 56, N. 17. – P. 10860-10868.
 18. Maisonneuve V. Room-temperature crystal structure of the layered phase $\text{Cu}^{\text{I}}\text{In}^{\text{III}}\text{P}_2\text{S}_6$ / V. Maisonneuve, M. Evain, C. Payen, V.B. Cajipe, P. Molinié // *Journal of Alloys and Compounds*. – 1995. – V. 218. – P. 157-164.
 19. Burr G. Low-Temperature Copper Ordering in the Layered Thiophosphate CuVP_2S_6 : A Time-of-Flight Neutron Powder Diffraction Study / G. Burr, E. Durand, M. Evain, R. Brec // *Journal of Solid State Chemistry*. – 1993. – V. 103, I. 2. – P. 514-518.

20. Shannon R. D. Revised Effective Ionic Radii and Systematic Studies of Interatomic Distances in Halides and Chalcogenides / R. D. Shannon // *Acta Crystallographica Section A*. – 1976. – V. A32. – P. 751-767.
21. Evenson P. K. Thiophosphate Phase Diagrams Developed in Conjunction with the Synthesis of the New Compounds KLaP_2S_6 , $\text{K}_2\text{La}(\text{P}_2\text{S}_6)_{1/2}(\text{PS}_4)$, $\text{K}_3\text{La}(\text{PS}_4)_2$, $\text{K}_4\text{La}_{0.67}(\text{PS}_4)_2$, $\text{K}_{9-x}\text{La}_{1+x/3}(\text{PS}_4)_4$ ($x = 0.5$), $\text{K}_4\text{Eu}(\text{PS}_4)_2$, and KEuPS_4 / Evenson, P.K. Dorhout // *Inorganic Chemistry*. – 2001. – V. 40 (12). – P. 2884-2891.
22. Goh E. Y. Structure Modification on Quaternary Rare Earth Thiophosphates: NaYbP_2S_6 , NaSmP_2S_6 , and KSmP_2S_7 / E. Y. Goh, E. J. Kim, S. J. Kim // *Journal of Solid State Chemistry*. – 2001. – V. 160, I. 1. – P. 195-204.
23. Schoop L. M. Structural Stability Diagram of ALnP_2S_6 Compounds ($A = \text{Na, K, Rb, Cs}$; $\text{Ln} = \text{Lanthanide}$) / L. M. Schoop, R. Eger, R. K. Kremer, A. Kuhn, J. Nuss, B. V. Lotsch // *Inorganic Chemistry*. – 2017. – V. 56. – P. 1121-1131.
24. Pfeiff R. Darstellung von quaternären Selenodiphosphaten (IV) aus Halogenidschmelzen: Die Kristallstruktur des $\text{CuAl}[\text{P}_2\text{Se}_6]$ / R. Pfeiff, R. Kniep // *Zeitschrift für Naturforschung B: Chem. Sci.* – 1993. – V. 48. – P. 1270-1274.
25. Pfeiff R. Quaternary selenodiphosphates (IV): $\text{M}^{\text{I}}\text{M}^{\text{III}}[\text{P}_2\text{Se}_6]$, ($\text{M}^{\text{I}} = \text{Cu, Ag}$; $\text{M}^{\text{III}} = \text{Cr, Al, Ga, In}$) / R. Pfeiff, R. Kniep // *Journal of Alloys and Compounds*. – 1992. – V. 186. – P. 111-133.
26. Katty A. Crystal growth and characterization of $\text{In}_{2/3}\text{PSe}_3$ / A. Katty, S. Soled, A. Wold // *Materials Research Bulletin*. – 1977. – V. 12, I. 6. – P. 663-666.
27. Macutkevic J. Asymmetric phase diagram of mixed $\text{CuInP}_2(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_6$ crystals / J. Macutkevic, J. Banys, R. Grigalaitis, Yu. Vysochanskii // *Physical Review B*. – 2008. – V. 78, I. 6 – P. 064101(9).
28. Simon A. Paraelectric-Ferroelectric Transition in the Lamellar Thiophosphate CuInP_2S_6 / A. Simon, J. Ravez, V. Maisonneuve, C. Payen, V. B. Cajipe // *Chemistry of Materials*. – 1994. – V. 6. – P. 1575-1580.
29. Maisonneuve V. Ionic conductivity in ferroic CuInP_2S_6 and CuCrP_2S_6 / V. Maisonneuve, J. M. Reau, M. Dong, V. B. Cajipe, C. Payen, J. Ravez // *Ferroelectrics*. – 1997 – V. 196. – P. 257-260.
30. Shusta V. S. Dielectric properties of CuInP_2S_6 crystals under high pressure / V. S. Shusta, I. P. Prits, P. P. Guranich, E. I. Gerzanich, A. G. Slivka // *Condensed Matter Physics*. – 2007. – V. 10, № 1 (49). – P. 91-94.

31. Belianinov A. CuInP₂S₆ Room Temperature Layered Ferroelectric / A. Belianinov, Q. He, A. Dziaugys, P. Maksymovych, E. Eliseev, A. Borisevich, A. Morozovska, J. Banys, Y. Vysochanskii, S.V. Kalinin // Nano Letters. – 2015. – V. 15, I. 6. – P. 3808–3814.
32. Susner M. A. High-T_c Layered Ferrielectric Crystals by Coherent Spinodal Decomposition / M. A. Susner, A. Belianinov, A. Y. Borisevich, Q. He, M. Chyasnavichyus, P. Ganesh, H. Demir, D. Sholl, D. L. Abernathy, M. A. McGuire, P. Maksymovych // ACS Nano. – 2015. – V. 9, I. 12. – P. 12365–12373.
33. Banys J. Dipolar glass phase in ferrielectrics: CuInP₂S₆ and Ag_{0.1}Cu_{0.9}InP₂S₆ crystals / J. Banys, J. Macutkevicius, R. Sobiestianskas, Yu. Vysochanskii // Physica Status Solidi A. – 2010. – V. 207, I. 8. – P. 1960–1967.
34. Vugmeister B. E. Dipole glass and ferroelectricity in random-site electric dipole systems / B. E. Vugmeister, M. D. Glinchuk // Reviews of Modern Physics. – 1990. – V. 62. – P. 993–1026.
35. Banys J. Coexistence of glass and ferroelectric order in deuterated betaine phosphate_{0.05} betaine phosphite_{0.95} crystals / J. Banys, J. Macutkevicius, C. Klimm, G. Volkel // Phase Transition. – 2008. – V. 81. – P. 303–314.
36. Durand E. Split model description of the copper site distribution in the new layered (2D) copper vanadium phosphorus sulfide (Cu^{IV}VP₂S₆) phase / E. Durand, G. Ouvrard, M. Evain, R. Brec // Inorganic Chemistry. – 1990. – V. 29, I. 24. – P. 4916–4920.
37. Bourdon X. Copper sublattice ordering in layered CuMP₂Se₆ (M=In,Cr) / X. Bourdon, V. Maisonneuve, V.B. Cajipe, C. Payen, J.E. Fischer // Journal of Alloys and Compounds. – 1999. – V. 283. – P. 122–127.
38. Gave M. A. On the Lamellar Compounds CuBiP₂Se₆, AgBiP₂Se₆ and AgBiP₂S₆. Antiferroelectric Phase Transitions Due to Cooperative Cu⁺ and Bi³⁺ Ion Motion / M.A. Gave, D. Bilc, S.D. Mahanti, J.D. Breshears, M.G. Kanatzidis // Inorganic Chemistry. – 2005. – V. 44, I. 15. – P. 5293–5303.
39. Joy P. A. Magnetism in the layered transition-metal thiophosphates MPS₃ (M = Mn, Fe, and Ni) / P.A. Joy, S. Vasudevan // Physical Review B. – 1992. – V. 46, I. 9. – P. 5425–5433.

40. Felser C. Spintronics: A Challenge for Materials Science and Solid-State Chemistry / C. Felser, G.H. Fecher, B. Balke // *Angewandte Chemie, International Edition*. – 2007. – V. 46, I. 5. – P. 668-699.
41. Mutkaa H. Quasi-1D antiferromagnets with $S = 1$ and $S=2/3$: The isostructural compounds AgVP_2S_6 and AgCrP_2S_6 / H. Mutkaa, C. Payen, P. Molinié, R.S. Eccleston // *Physica B: Condensed Matter*. – 1995. – V. 213–214. – P. 170-172.
42. Banys J. Dielectric and ultrasonic investigation of phase transition in CuInP_2S_6 crystals / J. Banys, J. Macutkevicius, V. Samulionis, A. Brilingas, Y. Vysochanskii // *Phase Transition*. – 2004. – V. 77. – P. 345-358.
43. Dziaugys A. Anisotropy effects in thick layered CuInP_2S_6 and $\text{CuInP}_2\text{Se}_6$ crystals / A. Dziaugys, J. Banys, J. Macutkevicius, Y. Vysochanskii // *Phase Transition*. – 2013. – V. 86. – P. 878-885.
44. Macutkevicius J. Electrical conductivity of layered $\text{CuInP}_2(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_6$ crystals / J. Macutkevicius, J. Banys, Y. Vysochanskii // *Physica Status Solidi B*. – 2015. – V. 252. – P. 1773-1777.
45. Vysochanskii Yu. M. Dielectric measurement study of lamellar $\text{CuInP}_2\text{Se}_6$: successive transitions towards a ferroelectric state via an incommensurate phase? / Yu. M. Vysochanskii, A. A. Molnar, M. I. Gurzan, V. B. Cajipe, X. Bourdon // *Solid State Communications*. – 2000. – V. 115. – P. 13–17.
46. Таиров Ю. М. Технология полупроводников и диэлектрических материалов / Ю.М. Таиров, В.Ф. Цветков / – М: Высшая школа. – 1990. – 424 с.
47. Nitsche R. Crystal growth of metalphosphorussulfur compounds by vapour transport / R. Nitsche, P. Wild // *Materials Research Bulletin*. – 1970. – V. 5, N 6. – P. 419–424.
48. Carpentier C. D. Vapour growth and crystal data of the thio (seleno) hypodiphosphates $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$, $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$, $\text{Pb}_2\text{P}_2\text{S}_6$, $\text{Pb}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ and their mixed crystals / C. D. Carpentier, R. Nitsche // *Materials Research Bulletin*. – 1974. – V. 9, I. 4. – P. 401-410.
49. Гурзан М. И. Получение и исследование монокристаллов тройных халькогенидных соединений, используемых в оптоэлектронике / М.И. Гурзан // Дисертація кандидата хімічних наук. – Ленінград. – 1983. – 170 с.
50. Приц И. П. Характер образования гексатіо(селено)гіподифосфатів олова і свинця і вирощування їх монокристалів / И. П. Приц,

- Ю. В. Ворошилов, М. В. Поторий // Неорганические материалы. – 1990. – Т. 26, № 11. – С. 2363-2366.
51. Приц И. П. Область гомогенности $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ / И. П. Приц, В. И. Ткаченко, М. В. Поторий, Ю. В. Ворошилов // Межвуз. сбор. научн. тр. – Львов. – 1990. – С. 82-90.
 52. Гурзан М. И. Получение и некоторые свойства кристаллов $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ и $\text{Pb}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ / М. И. Гурзан, Н. Ф. Корда, Ю. М. Высочанский и др. // X Всесоюзн. конф. по материаловедению халькогенидных и кислородосодержащих полупроводников. – Черновцы. – 1986. – Т. 1. – С. 199.
 53. Мотря С. Ф. Физико-химическое взаимодействие в системах CuInP_2S_6 - $\text{CuInP}_2\text{Se}_6$. / С. Ф. Мотря, И. П. Приц, Ю. В. Ворошилов, М. В. Поторий, Й. С. Балог, В. В. Товт // Журнал неорганической химии РАН. – 2004. – Т. 49. – С. 533-536.
 54. 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.
 55. Vysochanskii Yu. M. Phase transitions and disordering effects in $\text{CuInP}_2\text{S}(\text{Se})_6$ layered ferrielectrics / Yu.M. Vysochanskii, L. Beley, S. Perechinskii, M. Gurzan, O. Molnar, O. Mykajlo, V. Tovt, V. Stephanovich // Ferroelectrics. – 2004. – V. 298. – P. 361-366.
 56. Приц И. П. Получение монокристаллов гексатригиподифосфата CuInP_2S_6 методами ХТР и направленной кристаллизации из расплава и их сегнетоэлектрические свойства / И.П. Приц, М.М. Майор, Ю.М. Высочанский, А.А. Молнар, М.И. Гурзан, Н.Ф. Корда // Материалы восьмого Международного симпозиума «Высокочистые металлические и полупроводниковые материалы». – Харьков. – 2002. – С. 103-105.
 57. Боднарь И. В. Выращивание и свойства монокристаллов соединения CdGa_2S_4 / И.В. Боднарь, В.Ю. Рудь, Ю.В. Рудь // Неорганические материалы. – 2004. – Т. 40, № 2. – С. 144-148.
 58. Брус А. Структурные фазовые переходы / А. Брус, Р. Каули // Мир. – М. – 1984. – 407 с.
 59. Григорчак І. І. Імпедансна спектроскопія / І. І. Григорчак, Г. В. Понеділок // Львів. – Видавництво Львівської політехніки. – 2011. – 354 с.

60. Micheron F. Automatic Impedance Measurements Using Thermal Noise Analysis / F. Micheron, L. Godefroy // Review Scientific Instruments. – 1972. – V. 43, № 10. – P. 1460-1465.
61. Методика исследования поликристаллических сегнетоэлектриков. том I. Поляризация в переменных полях / Рига. – 1970. – 147 с.
62. Boukamp B. A. A microcomputer based system for frequency dependent impedance/admittance measurements / B. A. Boukamp // Solid State Ionics. – 1984. – V. 11. – P. 339-346.
63. Горват А. А. Измерение комплексной проводимости на инфранизких частотах / А. А. Горват, Ю. С. Наконечный, А. А. Молнар // В сборнике: Метрологическое обеспечение производства и контрольно-измерительная техника – Ужгород. – 1988. – С. 69-71
64. Molnar A. A. LabView based lock-in amplifier for dielectric and mechanical investigation at infralow frequencies / A. A. Molnar, A. E. Kristoforiy, A. A. Horvat // 2nd Seminar on Properties of Ferroelectric and Superionic Systems. – Uzhgorod, 2009. – P. 37.
65. Молнар А. А. Измерительная система для исследования электрофизических свойств сегнетоэлектриков / А. А. Молнар // Вісник Ужгородського університету. Серія Фізика. – 1998. – № 2. – С. 101–106.
66. Анго А. Математика для электро- и радиоинженеров / А. Анго // – Москва. Издательство "Наука". – 1967. – 780 с.
67. Горват А. Дослідження діелектричних властивостей речовин у діапазоні радіочастот / А. Горват, О. Молнар, В. Мінкович // Видавництво Львівської політехніки: Вимірювальна техніка та метрологія. – 2016. – № 77. – С. 29-34.
68. Орнатский П. П. Автоматические измерения и приборы (аналоговые и цифровые) / П. П. Орнатский // – Киев. – Вища школа. – 1986. – 504 с.
69. BB198. Variable capacitance diode for VCO and VCXO. NXP Semiconductors. Product data sheet. Rev. 1. – 2010.
70. Ioffe V. M. New varactors and high-power high-frequency capacitive devices / V. M. Ioffe, S.I. Chicichev // Solid-State Electronics. – 2005. – N 49. – P. 385-397.
71. Mansour I. Abbadi Artificial Voltage-Controlled Capacitance and Inductance using Voltage-Controlled Transconductance / M. I. Abbadi, A. R. M. Jaradat //

- International Journal of Electrical, Computer, Energetic, Electronic and Communication Engineering. – 2008. – V. 2, № 8. – P. 1652-1655.
72. Nguyen C. Radio-Frequency Integrated-Circuit Engineering / C. Nguyen // John Wiley & Son Inc. – 2015. – 888 p.
 73. Кашкаров А. П. Популярный справочник радиолюбителя / А.П. Кашкаров // Москва. ИП "РадиоСофт". – 2008. – 416 с.
 74. PE64904. UltraCMOS Digitally Tunable Capacitor (DTC) 100 - 3000 MHz. Product Specification. Peregrine Semiconductors.
 75. Pu S. H. Proc. Micromechanics Europe / S.H. Pu, A.S. Holmes, E.M. Yeatman // Guimaraes. Portugal. – 2007. – P. 147-150.
 76. Horvat A. A. Dielectric properties investigation at radiofrequencies / A. A. Horvat, A. A. Molnar, V. V. Minkovych // PPFSS-VI, 6th International Seminar «Properties of ferroelectric and superionic systems». – Uzhhorod, 2016. – P. 40.
 77. Мінькович В. В. Автоматизована система для дослідження діелектричних властивостей у діапазоні радіочастот / В. В. Мінькович, О. О. Молнар, А. А. Горват // 21-й міжнародний молодіжний форум «Радіоелектроніка та молодь у XXI столітті». – Харків, 2017. – Т. 1. – С. 47-48.
 78. Molnar A. A. Relaxational change of the phase transition character in ferroelectric-semiconductor / A. A. Molnar, Yu. M. Vysochanskii, A. A. Horvat, Yu. S. Nakonechnii // Ferroelectrics. – 1995. – V. 174. – P. 41-49.
 79. Ekin J. Experimental Techniques for Low-Temperature Measurements / J. Ekin // Oxford University Press. – 2006. – 704 p.
 80. Гал Д. Л. Прецизійний терморегулятор / Д. Л. Гал, Г. Й. Бан, В. В. Герасимов, О. О. Молнар // 21-й міжнародний молодіжний форум «Радіоелектроніка та молодь у XXI столітті». – Харків, 2017. – Т. 4. – С. 200-201.
 81. TDI (Thermal Developments International): Hand made platinum resistance temperature detectors P100/1012, Data Sheet.
 82. Hagglund T. PID Controllers: Theory, Design, and Tuning / T. Hagglund // ISA. – 1995. – 343 p.
 83. Біланич В. С. Система регулювання температури в стандарті КАМАК. / В. С. Біланич, В. В. Габорець, А. А. Горват, О. О. Молнар, Ю. С. Наконечний // Проблеми економічного та соціального розвитку

- регіону і практика наукового експерименту // Київ – Ужгород. – № 13. – 1997. – С. 233-236.
84. 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.
 85. Tang K. S. Fuzzy Logic and Genetic Algorithm Methods in PID Tuning, PID Control / K. S. Tang, G. R. Chen, K. F. Man, S. Kwong // Springer. – 2005. – P. 339-369.
 86. Sawyer C. B. Rochelle Salt as a Dielectric / C. B. Sawyer, C. H. Tower // *Physical Review* – 1932. – V. 35. – P. 269.
 87. Ornelas-Arciniega G. A New Modification to the Sawyer-Tower Ferroelectric Hysteresis Loop Tracer / G. Ornelas-Arciniega, J. Reyes-Gomez // *Journal of the Korean Physical Society*. – 1998. – V. 32. – P. S380-S381.
 88. Zhongliang He. Digital Analysis of Ferroelectric Hysteresis Loop / Zhongliang He, Xi Yao, Zhongyan Meng // *Journal of IEEE*. – 1986. – P. 726-729.
 89. Mamoru Fukunaga. New Technique for Measuring Ferroelectric and Antiferroelectric Hysteresis Loops / Mamoru Fukunaga, Yukio Noda // *Journal of the Physical Society of Japan*. – 2008. – V. 77, N. 6. – P. 064706(5).
 90. Ренгач К. М. Модифікована методика дослідження петель діелектричного гістерезису в сегнетонапівпровідникових кристалах / К. М. Ренгач, О. О. Молнар, Я. І. Талабішка, О. О. Грабар // 4th Seminar on Properties of Ferroelectric and Superionic Systems. – Uzhgorod, 2013. – P. 27-28.
 91. Майор М. М. Диэлектрические свойства кристаллов $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ в зависимости от условий их роста / М. М. Майор // *Физика твердого тела*. – 1999. – Т. 41, № 8. – С. 1456-1461.
 92. Высочанский Ю. М. Сегнетоэлектрики семейства $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$. Свойства в окрестности точки Лифшица / Ю.М. Высочанский, В.Ю. Сливка // – Львов: Ориана-Нова. – 1994. – 261 с.
 93. Камминза Г. З. Рассеяние света вблизи точек фазовых переходов / Г. З. Камминза, А. П. Леванюка // Москва «Наука». – 1990. – 416 с.
 94. Itoh K. Anomalies of dielectric constants of Triglicine sulphate at low temperatures / K. Itoh, T. Mitsui // *Journal of Physical Society of Japan*. – 1967. – V. 23, N. 2. – P. 334-337.

95. Петров В. М. Релаксация доменных стенок в триглицинсульфате / В. М. Петров, О. И. Коган // Кристаллография. 1970. – Т. 15, В. 5. – С. 1018-1021.
96. Choe A. M. Domain wall dynamics and small -signal permittivity of TgS / A. M. Choe, I. H. Judy, Van Der Ziel // Ferroelectrics. – 1978. – V. 17, N. 3-4. – P. 521-531.
97. Шильников А.В. О различных механизмах движения доменных границ в кристаллах сегнетовой соли вблизи верхней и нижней точки Кюри / А. В. Шильников, Е. С. Попов, С. А. Рапопорт // Кристаллография. – 1969. – Т. 14, В. 6. – С. 1028-1032.
98. Турик А. В. Доменный вклад в диэлектрическую проницаемость сегнетоэлектриков / А. В. Турик, Е. И. Бондаренко // Физика твердого тела. – 1974. – Т. 16, В. 4. – С. 1240-1242.
99. Barkia H. M. The properties of KH_2PO_4 below the Curie point / H. M. Barkia, D. M. Finlayson // Phyl. Mag. – 1953. – V. 44, N. 349, ser. 7. – P. 109-130.
100. Перевезева Л. П. Дисперсия диэлектрической проницаемости в кристаллах KH_2PO_4 / Л. П. Перевезева, Ю. М. Поплавко, В. М. Петров, Е. В. Макаревская, И.С. Рез // Кристаллография. – 1969. – Т. 14, В. 6. – С. 1028-1032.
101. Малек З. Об аномальном поведении диэлектрической проницаемости кристаллов RbH_2PO_4 ниже точки Кюри / З. Малек, Л.А. Шувалов, И. Фиала, Я. Штрайблова // Кристаллография. – 1968. – Т. 13, В. 5. – С. 825–830.
102. Федосов В. Н. Влияние двумерного упорядочения на подвижность доменных границ / В.Н. Федосов, А.С. Сидоркин // Физика твердого тела. – 1977. – Т. 19, В. 8. – С. 1322-1326.
103. Федосов В. Н. Температурная зависимость параметров доменной границы в модели Изинга / В. Н. Федосов, Г. Р. Камышников // Физика твердого тела. – 1978. – Т. 20, В. 9. – С. 2828-2829.
104. Горват А. А. Вклад динаміки доменних границ 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.
105. Горват А. А. Діелектричні властивості сегнетоелектричних композитних матеріалів на основі стекол $\text{SbSI-As}_2\text{S}_3$ / А.А. Горват, В.В. Гуранич,

- В.В. Мінькович, О.О. Молнар, В.М. Рубіш // 4th Seminar on Properties of Ferroelectric and Superionic Systems. – Uzhgorod, 2013. – P. 38.
106. Hamano K. Electrostriction, piezoelectricity and elasticity in ferroelectric SbSJ / К. Hamano, Т. Shinmi // Journal of Physical Society of Japan. – 1972. – V. 33, N. 1. – P. 118-124.
 107. Высочанский Ю. М. Пьезоэлектрические свойства монокристаллов $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ / Ю. М. Высочанский, М. И. Гурзан, М. М. Майор, Е. Д. Рогач, Ф. И. Савенко, В. Ю. Сливка // Кристаллография. – 1989. – Т. 28, В. 4. – С. 870-872.
 108. Наконечный Ю. С. Исследование низкотемпературных диэлектрических аномалий и доменной структуры SbSJ / Ю. С. Наконечный, А. А. Горват, В. А. Ляховицкая, Л. А. Задорожная, Д. В. Чепур // Кристаллография. – 1978. – Т. 24, В. 4. – С. 793-797.
 109. Vysochansky Yu. M. Domain structure of ferroelectric-semiconductor $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ - International symposium on domain structure of ferroelectrics and related materials / Yu. M. Vysochansky, M. M. Major, S. I. Perechinsky, N. A. Tikhomirova // Volgograd. – 1989. – P. 58.
 110. Иванчик И. И. К макроскопической теории сегнетоэлектриков / И. И. Иванчик // Физика твердого тела. – 1961. – N. 12. – С. 3731-3742.
 111. Шильников А. В. О некоторых особенностях доменного вклада в диэлектрические свойства монокристаллов ТГС инфранизких и низких частотах / А. В. Шильников, Е. С. Попов, Л. А. Шувалов, Л. И. Донцова, А. М. Савин, В. П. Константинова // Физика диэлектриков и полупроводников. – Волгоград. – 1978. – С. 7-18.
 112. Поплавко Ю. М. Физика диэлектриков / Ю. М. Поплавко // Киев: Вища школа. – 1980. – 308 с.
 113. Рез И. С. Диэлектрики. Основные свойства и применения в электронике / И. С. Рез, Ю. М. Поплавко // М.: Радио и связь. – 1989. – 288 с.
 114. Grabar A. A. Photorefractive effect in the red and near infrared regions of spectrum. Photorefractive materials and their applications. 2. Materials / A. A. Grabar, Yu. M. Vysochanskii, A. N. Shumelyuk, M. Jazbinsek, G. Montemezzani, P. Gunter. Edited by P. Gunter, J. Huignard // Springer Verlag, Heidelberg. – 2007. – P. 327-362 (646 p.).

115. Choi S. K. Diffuse dielectric anomaly in ferroelectric materials / S. K. Choi, B. S. Kang, Y. W. Cho, Yu. M. Vysochanskii // *Journal of Electroceramics*. – 2004. – V. 13. – P. 493-502.
116. Rushchanskii K. Ferroelectricity, nonlinear dynamics and relaxation effects in monoclinic $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ / K. Rushchanskii, Yu. Vysochanskii, D. Strauch // *Physical Review Letters*. – 2007. – V. 99. – P. 207601(4).
117. Glukhov K. Electronic structure and phase transition in ferroelectric $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ crystal / K. Glukhov, K. Fedyo, Yu. Vysochanskii // *International Journal of Molecular Sciences*. – 2012. – V. 13. – P. 14356-4384.
118. Vysochanskii Yu. Charge transfer and anharmonicity in $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ ferroelectrics / Yu. Vysochanskii, K. Glukhov, K. Fedyo, R. Yevych // *Ferroelectrics*. – 2011. – V. 414. – P. 30–40.
119. Vysochanskii Yu. Ferroelectric and semiconducting properties of $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ crystals with intrinsic vacancies / Yu. Vysochanskii, K. Glukhov, M. Maior, K. Fedyo, A. Kohutych, V. Betsa, I. Prits, M. Gurzan // *Ferroelectrics*. 2011. – V. 418. – P. 124–133.
120. 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.
121. Rudiger A. Light induced charge transfer processes and pyroelectric luminescence in $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ / A. Rudiger // Ph.D Thesis, Osnabruk: University of Osnabruk. – 2001. – 88 p.
122. Rudiger A. Studies of light-induced charge transfer in $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ by combined EPR/optical spectroscopy / A. Rudiger, O. Schirmer, S. Odoulov, A. Shumelyuk, A. Grabar // *Optical Materials*. – 2001. – V. 18. – P. 123-125.
123. Bidault O. Polaronic relaxation in perovskites / O. Bidault, M. Maglione, M. Actis, M. Kchikech, B. Salke // *Physical Review B*. – 1995. – V. 52. – P. 4191-4197.
124. Potucek Z. Photoluminescence of defects in $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ / Z. Potucek, Z. Bryknar // *Ferroelectrics*. – 2006. – V. 334. – P. 171-179.
125. Potucek Z. Luminescence spectroscopy of $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ crystals / Z. Potucek, Z. Bryknar, P. Ptacek // *Ferroelectrics*. – 2004. – V. 304. – P. 181-185.
126. Potucek Z. Thermoluminescence of $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ crystals / Z. Potucek, P. Ptacek, Z. Bryknar // *Physica Status Solidi C*. – 2005. – V. 2. – P. 560-563.

127. Iwata M. Low temperature dielectric dispersion in $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ / M. Iwata, A. Miyashita, Y. Ishibashi, K. Moriya, S. Yano // Journal of the Physical Society of Japan. – 1998. – V. 67. – P. 499-501.
128. Maior M. Dielectric relaxation and freezing effect in $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$. / M. Maior, S. Molnar, V. Vrabel, M. Gurzan, S. Motrja, Yu. Vysochanskii // Condensed Matter Physics. – 2003. – V. 6. – P. 293-299.
129. Vysochanskii Yu. Polarons in chalcogenide ferroelectrics / Yu. Vysochanskii, M. Medulych, A. Molnar, K. Fedyo, R. Yevych, K. Glukhov // International Meeting “Clusters and Nanostructured Materials (CNM-3)”. – Uzhgorod, 2012. – P. 29.
130. Grabar A. A. Low-frequency dielectric dispersion in doped $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ ferroelectric crystals / A.A. Grabar, A.A. Molnar, K.M. Rengach, I.M. Stoika, Yu.M. Vysochanskii // II Ukrainian-Polish-Lithuanian Meeting on Ferroelectrics Physics. – Lviv, 2012. – P. 59.
131. Oshiba K. Strong-coupling theory of rattling-induced superconductivity / K. Oshiba, T. Hotta // Journal of the Physical Society of Japan. – 2011. – V. 80. – P. 094712-094718.
132. Dziaugys A. Polaronic relaxations in $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ ferroelectrics / A. Dziaugys, J. Banys, A. Molnar, M. Medulych, Yu. Vysochanskii // Fundamental Physics of Ferroelectrics and Related Materials. – Ames, Iowa, 2013. – P. 118-119.
133. Yevych R. M. Lattice instability at phase transitions near the Lifshitz point in proper monoclinic ferroelectrics / R. M. Yevych, Yu. M. Vysochanskii, M. M. Khoma, S. I. Perechinskii // Journal of Physics: Condensed Matter. – 2006. – V. 18. – P. 4047–4064.
134. Macutkevic J. Electrical transport in carbon black-epoxy resin composites at different temperatures / J. Macutkevic, P. Kuzhir, A. Paddubskaya, S. Maksimenko, J. Banys, A. Celzard, V. Fierro, S. Bistarelli, A. Cataldo, F. Micciulla, S. Bellucci // J. Appl. Phys. – 2013. – V. 114. – P. 033707(8).
135. 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.
136. Dziaugys A. Nonequilibrium effects and polaronic relaxation in $\text{Sn}(\text{Pb})_2\text{P}_2\text{S}(\text{Se})_6$ ferroelectrics / A. Dziaugys, R. Bilanych, A. Molnar,

- M. Medulych, A. Kohutych, R. Yevych, J. Banys, Yu. Vysochanskii // *Fundamental Physics of Ferroelectrics and Related Materials*. – Washington, DC, 2014. – P. 130-131.
137. Molnar A. Nonequilibrium effects near the Lifshitz point in $\text{Sn}_2\text{P}_2(\text{Se}_x\text{S}_{1-x})_6$ uniaxial ferroelectrics / A. Molnar, R. Bilanych, R. Yevych, A. Kohutych, V. Samulionis, J. Banys, K. Rushchanskii, Yu. Vysochanskii // *Conference on Application of Polar Dielectrics*. – Vilnius, 2014. – P. 138.
 138. van Loosdrecht P. H. M. Raman study of the ferroelectric semiconductor $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ / P. H. M. van Loosdrecht, M. M. Maior, S. B. Molnar, Yu. M. Vysochanskii, P.J.M. van Bentum, H. van Kempen // *Physical Review B*. – 1993. – V. 48. – P. 6014-6018.
 139. Padlyak B. Luminescence properties of $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ crystals / B. Padlyak, R. Vlokh, O. Grabar, Yu. Vysochanskii, I. Dmitruk, W. Ryba-Romanowski, R. Lisiecki // *Optical Materials*. – 2009. – V. 31. – P. 1831-1834.
 140. Vlokh R. Luminescence and reflection spectra of $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ semiconductors-ferroelectrics at low temperatures / R. Vlokh, O. Grabar, Yu. Vysochanskii, I. Dmitruk // *Ukr. J. Phys. Opt.* – 2006. – V. 7. – P. 24-26.
 141. Медулич М. М. Полярони малого радіусу та вакансії в сегнетоелектрика $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}(\text{Se})_6$ / М. М. Медулич, К. Є. Глухов, О. О. Молнар, Р. М. Євич, М. М. Майор, Х. В. Федько, А. Каллай, Ю. М. Височанський // *4th Seminar on Properties of Ferroelectric and Superionic Systems*. – Uzhgorod, 2013. – P. 12-13.
 142. 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. Yevich, M. Maior // *13th International Meeting on Ferroelectricity*. – Krakow, 2013. – P. 437.
 143. Біланич Р. М. Прояви метастабільності при сегнетоелектричному впорядкуванні в твердих розчинах на основі $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ / Р. М. Біланич, О. О. Молнар, А. А. Когутич, Р. М. Євич, В. Самуліоніс, Ю. Баніс, С. І. Перечинський, І. М. Стойка, Ю. М. Височанський // *VI Українська наукова конференція з фізики напівпровідників, УНКФН-6*. – Чернівці, 2013. – С. 246.
 144. Medulych M. Tricriticality and polarons in phosphorous chalcogenide ferroelectrics with valence fluctuations / M. Medulych, A. Molnar, R. Yevych,

- K. Fedyo, A. Kohutych, K. Glukhov, A. Dziaugys, J. Banys, Yu. Vysochanskii // PPFSS-VI, 6th International Seminar «Properties of ferroelectric and superionic systems». – Uzhhorod, 2016. – P. 23.
145. Jamet J. P. Observation of a new memory effect in a modulated structure / J.P. Jamet, P. Lederer // *Journal de Physique Lettres*. – 1983. – V. 44, № 7. – P. 257-264.
 146. Lederer P. Theory of the memory effect in thiourea. Defect density waves in modulated systems / P. Lederer, G. Montambaux, J. P. Jamet, M. Chauvin // *Journal de Physique Lettres*. – 1984. – V. 45, № 12. – P. 627-637.
 147. Мамин Р. Ф. Несоразмерная фаза в полупроводниках / Р. Ф. Мамин // *Физика твердого тела*. – 1991. – Т. 9. – С. 2609-2615.
 148. Высочанский Ю. М. Точка Лифшица на диаграммах состояний сегнетоэлектриков / Ю. М. Высочанский, В. Ю. Сливка // *Успехи физических наук*. – 1992. – Т. 162, № 2. – С. 139-160.
 149. Molnar A. A. Relaxation variation of the nature of the phase transition in a ferroelectric semiconductor / A. A. Molnar, Yu. M. Vysochanskii, A. A. Gorvat, Yu. M. Nakonechniy // *JETP*. – 1994. – № 79. – P. 945-950.
 150. Vysochanskii Yu. M. Non-equilibrium phenomena in the incommensurate phase of $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ / Yu. M. Vysochanskii, M. M. Major, Sh. B. Molnar, S. F. Motrja, S. I. Perechinskii, V. M. Rizak // *Kristallografija*. – 1991. – V. 36, N 3. – P. 699-703.
 151. 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.
 152. Maier M. M. The role of charge carriers in the memory effect in the incommensurate phase of the semiconducting ferroelectric $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ / M. M. Maier, Th. Rasing, S. W. H. Eijt, P. H. M. Van Loostrecht, H. Van Kempen, Sh. B. Molnar, Yu. M. Vysochanskii, S. F. Motrja, V. Yu. Slivka // *Journal of Physics: Condensed Matter*. – 1994. – V. 6. – P. 11211-11220.
 153. Molnar A. A. Relaxation phenomena in $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ proper uniaxial ferroelectric-semiconductor crystals / A. A. Molnar // VI Ukrainian-Polish and II East-European Meeting on Ferroelectrics Physics. – Synjak, 2002. – P. 88.

154. 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.
155. 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. Nakonechnii // Ferroelectrics. – 1995. – V. 169. – P. 141–148.
156. Drobnich A. V. Influence of the dimension factor on the phase transitions in $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ crystals: experimental data and simulation in annni model / A. V. Drobnich, A. A. Molnar, A. V. Gomonnaj, I. P. Prits, Yu. M. Vysochanskii // VI Ukrainian-Polish and II East-European Meeting on Ferroelectrics Physics – Uzhgorod-Synjak, 2002. – P. 101.
157. Горват А. А. Влияние освещения на релаксационные эффекты в сегнетоэлектриках-полупроводниках $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}(\text{Se})_6$ / А. А. Горват, А. А. Молнар, Ю. М. Высочанский, Ю. С. Наконечный // VII Международный семинар по физике сегнетоэлектриков-полупроводников. – Ростов - на - Дону, 1996. – С. 123-124.
158. Vysochanskii Yu. M. Lattice multistability and phase transitions on $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ type ferroelectrics / Yu. M. Vysochanskii, M. M. Khoma, A. A. Molnar // Seminar "Properties of ferroelectric and superionic systems". – Uzhgorod, 2007. – P. 18.
159. 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.
160. Высочанский Ю. М. Трикритическая точка Лифшица на фазовой диаграмме сегнетоэлектриков $\text{Sn}_2\text{P}_2(\text{Se}_x\text{S}_{1-x})_6$ / Ю. М. Высочанский, М. М. Майор, В. М. Ризак, В. Ю. Сливка, М. М. Хома // ЖЭТФ. – 1989. – Т. 95, № 4. – С. 1355-1365.
161. Vysochanskii Yu. The properties of the incommensurate phase of proper ferroelectrics in the vicinity of lock-in transition / Yu. Vysochanskii, M. M. Khoma, A. A. Molnar // XXII International School and III Polish-Ukrainian Meeting on Ferroelectrics Physics. – Kudowa Zdroj, 1996.

162. Durand D. Neutron diffraction study of sodium nitrite in an applied electric field / D. Durand, F. Denoier, D. Lefur // *Journal de Physique Lettres*. – 1983. – V. 44. – P. 207-216.
163. Мамин Р. Ф. Эффект памяти в несоразмерной фазе в полупроводниках / Р.Ф. Мамин // *Кристаллография*. – 1993. – Т. 38, N. 1. – С. 140-143.
164. 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.
165. Maior M. M. The nature of dielectric anomaly near t_c in ferroelectric phase of the proper ferroelectric $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ with an incommensurate phase / M. M. Maior, S. B. Molnar, V. Yu. Slivka // *Ferroelectrics*. – 1997 – V. 192. – P. 161-166.
166. Vysochanskii Yu. M. Concentration dependencies of temperatures and character of phase transitions in $(\text{Pb}_y\text{Sn}_{1-y})_2\text{P}_2\text{S}_6$ and $(\text{Pb}_y\text{Sn}_{1-y})_2\text{P}_2\text{Se}_6$ / Yu. M. Vysochanskii, M. I. Gurzan, M. M. Maior, S. F. Motrja, S. I. Perechinskii, M. V. Potorij, L. A. Salo, M. M. Khoma, V. Yu. Slivka, Yu. V. Voroshilov // *Soviet physics, Solid state*. – 1985. – V. 23, N 3. – P. 858-864.
167. Levanyuk A. P. Defects and Structural Phase Transitions / A. P. Levanyuk, A. S. Sigov // New York, Gordon and Breach. – 1987. – 222 p.
168. Geifman I. N. Temperature dependence of Mn^{2+} EPR in $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ near the phase transition / I. N. Geifman, I. V. Kozlova, Yu. M. Vysochanskii, V. Ya. Kofman, O. A. Mikailo // *Applied Magnetic Resonance*. – 1991. – V. 2. – P. 435-441.
169. 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.
170. Vysochanskii Yu. M. Evolution of incommensurate phase in chaotic state in solid solutions $(\text{Pb}_y\text{Sn}_{1-y})_2\text{P}_2(\text{Se}_x\text{S}_{1-x})_6$ / Yu. M. Vysochanskii, M. M. Maior, L. A. Salo, V. M. Rizak, M. V. Potorij, V. Yu. Slivka // *Fizika Tverdogo Tela*. – 1989. – V. 31, N 6. – P. 203-208.
171. Maior M. M. Freezing of the incommensurate modulation dynamics in $(\text{Pb}_y\text{Sn}_{1-y})_2\text{P}_2\text{Se}_6$. / M. M. Maior, S. B. Molnar, Yu. M. Vysochanskii, V. Yu. Slivka, Th. Rasing, P. H. M. van Loosdrecht, H. van Kempen // *Physical Review B*. – 1995. – V. 51, N. 14. – P. 9325-9328.

172. Maior M. M. Low temperature properties of incommensurate ferroelectrics $(\text{Pb}_y\text{Sn}_{1-y})_2\text{P}_2\text{Se}_6$. / M. M. Maior, S. A. J. Wieggers, Th. Rasing, S. W. H. Eijt, F. C. Penning, Yu. M. Vysochanskii, S. F. Motrya, H. van Kempen // *Ferroelectrics*. – 1997. – V. 202. – P. 139-148.
173. Lines M. Principles and Applications of Ferroelectrics and Related Materials / M. Lines, A. Glass // Oxford: Clarendon Press. – 1977. – 683 p.
174. Vysochanskii Yu. M. The dynamical domain structure of the ferroelectric-semiconductor $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ / Yu. M. Vysochanskii, M. M. Mayor, S. I. Perechinsky, N. A. Tihomiriva // *Kristallografija*. – 1992. – V. 37, N 1. – P. 171-176.
175. Grabar A. A. 3d Domain mapping in $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ uniaxial ferroelectrics based on the photorefractive measurements / A. A. Grabar, A. I. Bercha, V. Yu. Simchera, I. M. Stoika // *Ferroelectrics*. – 1997. – V. 202. – P. 211-217.
176. Грабар А. А. Отражение света доменными стенками в одноосном сегнетоэлектрике $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ / А. А. Грабар // *Письма в ЖТФ*. – 1997. – Т. 23, № 16. – С. 45-50.
177. Струков Б. А. Физические основы сегнетоэлектрических явлений в кристаллах / Б. А. Струков, А. П. Леванюк // Москва: Наука. – 1995. – 301с.
178. Sidorkin A. S. Dynamics of domain walls in ferroelectrics and ferroelastics / A. S. Sidorkin // *Ferroelectrics*. – 1997. – V. 191. – p. 109-128.
179. Сидоркин А. С. Эффективная масса и собственная частота колебаний для трансляционного движения 180° доменных границ в сегнетоэлектриках и сегнетоэластиках / А. С. Сидоркин, Л. П. Нестеренко // *Физика твердого тела*. – 1995. – В. 12. – С. 3747-3750.
180. Сидоркин А. С. Формирование доменной структуры в сегнетоэлектриках в условиях экранирования поляризации зарядами на поверхностных состояниях и свободными носителями заряда / А. С. Сидоркин, Б. М. Даринский, А. С. Сигов // *Физика твердого тела*. – 1997. – Т. 5. – С. 922-924.
181. Vysochanskii Yu. M. The tricritical Lifshitz point on the phase diagram of $\text{Sn}_2\text{P}_2(\text{Se}_x\text{S}_{1-x})_6$ ferroelectrics. / Yu. M. Vysochanskii, M. M. Maior, V. M. Rizak, V. Yu. Slivka, M. M. Khoma // *Zh. Eksp. Teor. Fiz.* – 1989. – V. 45, N 4. – P. 1355-1365.

182. Samulionis V. Investigation of the second ultrasonic harmonic generation in $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ and $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ crystals / V. Samulionis, V. Valevichius, J. Grigas, Yu.M. Vysochansky // *Ferroelectrics*. – 1990. – V. 105. – P. 397-402.
183. Grigas J. Soft mode behavior in ferroelectrics $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ and $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ near phase transitions / J. Grigas, V. Kalesinskas, S. Lapinskas, W. Paprotny // *Ferroelectrics*. – 1988. – V. 80. – P. 225-228.
184. Maior M. M. The dielectric constant dispersion in $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ crystals / M. M. Maior, Yu. M. Vysochanskii, V. P. Bovtun, Yu. M. Poplavko, B. M. Koperles // *Fiz. Tverd. Tel.* – 1985. – V. 27, N 4. – P. 1263-1266.
185. Lai B. K. Domain evolution of BaTiO_3 ultrathin films under an electric field: A first-principles study / B. K. Lai, I. Ponomareva, I. A. Kornev, L. Bellaiche, G. J. Salamo // *Phys. Rev. B*. – 2007. – V. 75, I. 8. – P. 085412(7).
186. Eliseev E. A. Universal emergence of spatially modulated structures induced by flexoantiferrodistortive coupling in multiferroics / E. A. Eliseev, S. V. Kalinin, Y. Gu, M. D. Glinchuk, V. Khist, A. Borisevich, V. Gopalan, L. Q. Chen, A. N. Morozovska // *Physical Review B*. – 2013. – V. 88, I. 22. – P. 224105(9).
187. Morozovska A. N. Phase diagram and domain splitting in thin ferroelectric films with incommensurate phase / A. N. Morozovska, E. A. Eliseev, J. J. Wang, G. S. Svechnikov, Yu. M. Vysochanskii, V. Gopalan, L. Q. Chen // *Physical Review B*. – 2010. – V. 81, I. 19 – P. 195437(10).
188. Korda V. Yu. A possible generalization of the phenomenological theory of phase transitions in type II ferroelectrics with incommensurate phase / V. Yu. Korda, S. V. Berezovsky, A. S. Molev, L. P. Korda, V. F. Klepikova // *Physica B: Condensed Matter*. – 2012. – V. 407, I. 17, – P. 3388-3393.
189. Korda V. Yu. On importance of higher non-linear interactions in the theory of type II incommensurate systems / V. Yu. Korda, S. V. Berezovsky, A. S. Molev, L. P. Korda, V. F. Klepikova // *Physica B: Condensed Matter*. – 2013. – V. 425. – P. 31-33.
190. Hornreich R. M. Critical Behavior at the Onset of k-Space Instability on the λ Line / R. M. Hornreich, M. Luban, S. Shtrikman // *Physical Review Letters*. – 1975. – V. 35, I. 25. – P. 1678-1681.

191. Michelson A. Phase diagrams near the Lifshitz point. III. Tetragonal crystals with an easy plane of magnetization / A. Michelson // *Physical Review B*. – 1977. – V. 16, I. 11. – P. 5121-5124.
192. Hlinka J. Order-disorder versus soft mode behaviour of the ferroelectric phase transition in $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$, / J. Hlinka, T. Janssen, V. Dvorák // *Journal of Physics: Condensed Matter*. – 1999. – V. 11. – P. 3209-3216.
193. Rubtsov A. N. Crossover between a displacive and an order-disorder phase transition / A.N. Rubtsov, J. Hlinka, T. Janssen // *Physical Review E*. – 2000. – V. 61, I. 1. – P. 126-131.
194. van Raaij G. H. F. Lattice models and Landau theory for type-II incommensurate crystals / G. H. F. van Raaij, K. J. H. van Bommel, T. Janssen // *Physical Review B*. – 2000. – V. 62, I. 6. – P. 3751-3765.
195. Barsamian T. K. Incommensurate phase in proper ferroelectric $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ / T. K. Barsamian, S. S. Khasanov, V. S. Shekhtman, Y. M. Vysochanskii, V. Y. Slivka // *Ferroelectrics*. – 1986. – V. 67. – P. 47-54.
196. Eijt S. W. H. Soft modes and phonon interactions in $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ studied by means of neutron scattering / S. W. H. Eijt, R. Currat, J. E. Lorenzo, P. Saint-Grégoire, S. Katano, T. Janssen, B. Hennion, Y. M. Vysochanskii // *Journal of Physics: Condensed Matter*. – 1998. – V. 10, N 22. – P. 4811-4844.
197. Barsamian T. K. Diffraction analysis of incommensurate phases in crystals of quasi-binary system $\text{Sn}_2\text{P}_2(\text{S}_{1-x}\text{Se}_x)_6$ / T. K. Barsamian, S. S. Khasanov, V. S. Shekhtman // *Ferroelectrics*. – 1993. – V. 138. – P. 63-77.
198. Vysochanskii Yu. M. Critical behavior of $\text{Sn}_2\text{P}_2(\text{Se}_x\text{S}_{1-x})_6$ uniaxial ferroelectrics near the Lifshitz point / Yu. M. Vysochanskii, V. G. Furtsev, M. M. Khoma, A. A. Grabar, M. I. Gurzan, M. M. Maior, S. I. Perechinskii, V. M. Rizak, V. Yu. Slivka // *Journal of Experimental and Theoretical Physics*. – 1986. – V. 91, N. 4. – P. 1384-1390.
199. Folk R. Lifshitz points in uniaxial ferroelectrics / R. Folk, G. Moser // *Physical Review B*. – 1993. – V. 47, I. 21. – P. 13992-13997.
200. Nasser I. Specific-heat amplitude ratio near a Lifshitz point / I. Nasser, A. A. Hady, R. Folk // *Physical Review B*. – 1997. – V. 56, I. 1. – P. 154-160.
201. Nasser I. Exactly solvable model for the specific-heat amplitude ratio with uniaxial dipolar interaction / I. Nasser // *Physical Review B*. – 1999. – V. 60, I. 5. – P. 2983-2986.

202. Folk R. Multicritical behavior in ferroelectrics / R. Folk // *Phase Transitions*. – 1999. – V. 67, I. 4. – P. 645-666.
203. Selke W. The ANNNI model - Theoretical analysis and experimental application, / W. Selke // *Physics Reports*. – 1988. – V. 170, N. 4. – p. 213-264.
204. Baltrūnas D. Manifestation of the Ferroelectric Phase Transition in the Mössbauer Parameters of the System $(\text{Sn}_x\text{Pb}_{1-x})_2\text{P}_2\text{S}_6$, / D. Baltrūnas, R. Mikaitis, V.Yu. Slivka, Yu.M. Vysochanskii // *Physica Status Solidi A*. – 1990. – V. 119, I. 1. – P. 71-75.
205. Vysochanskii Yu. M. Mössbauer ^{119}Sn and XPS spectroscopy of $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ and SnP_2S_6 crystals / Yu. M. Vysochanskii, D. Baltrunas, A. A. Grabar, K. Mazeika, K. Fedyo, A. Sudavicius // *Physica Status Solidi B*. – 2009. – V. 246, I. 5. – P. 1110–1117.
206. Леванюк А. П. Теория фазовых переходов в сегнетоэлектриках с образованием сверхструктуры, не кратной исходному периоду / А. П. Леванюк, Д. Г. Санников // *Физика Твёрдого Тела*. – 1976. – Т. 18, № 2. – С. 423-428.
207. Ema K. A Phenomenological Theory for Dielectric Anomaly near the Normal-Incommensurate-Commensurate Phase Transitions of Type-II / K. Ema, K. Hamano, A.P. Levanyuk // *Journal of the Physical Society of Japan*. – 1990. – V. 59, N. 4. – P. 1438-1450.
208. Ishibashi Y. Successive Phase Transitions in Ferroelectric NaNO_2 and $\text{SC}(\text{NH}_2)_2$ / Y. Ishibashi, H. Shiba // *Journal of the Physical Society of Japan*. – 1978. – V. 45, N. 2. – P. 409-413.
209. Eijt S. W. H. Soft modes and phonon interactions in studied by neutron scattering / S. W. H. Eijt, R. Currat, J. E. Lorenzo, P. Saint-Grégoire, B. Hennion, Y. M. Vysochanskii // *The European Physical Journal B - Condensed Matter and Complex Systems*. – 1998. – V. 5, I. 2. – P. 169-178.
210. Kohutych A. Sound behavior near the Lifshitz point in proper ferroelectrics / A. Kohutych, R. Yevych, S. Perechinskii, V. Samulionis, J. Banys, Yu. Vysochanskii // *Physical Review B*. – 2010. – V. 82, I. 5. – P. 054101(10).
211. Kiselev D. A. Theoretical Prediction and Direct Observation of Metastable Non-Polar Regions in Domain Structure of $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ Ferroelectrics with Triple-Well Potential / D. A. Kiselev, K. Z. Rushchanskii, I. K. Bdikin,

- M. D. Malinkovich, Y. N. Parkhomenko, Yu. M. Vysochanskii // *Ferroelectrics*. – 2012. – V. 438. – P. 55-67.
212. Oleaga A. Critical behavior near the Lifshitz point in $\text{Sn}_2\text{P}_2(\text{S}_{1-x}\text{Se}_x)_6$ ferroelectric semiconductors from thermal diffusivity measurements / A. Oleaga, A. Salazar, A. A. Kohutych, Y. M. Vysochanskii // *Journal of Physics: Condensed Matter*. – 2011. – V. 23, N. 2. – P. 025902(8).
213. Samulionis V. Acoustic and piezoelectric properties of new polar semiconductor compounds of $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ family / V. Samulionis // *Ultragarsas "Ultrasound"*. – 2002. – V. 45. – P. 7-12.
214. 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.
215. Rushchanskii K. Z. Observation of nonequilibrium behavior near the Lifshitz point in ferroelectrics with incommensurate phase / K. Z. Rushchanskii, A. Molnar, R. Bilanych, R. Yevych, A. Kohutych, Yu. M. Vysochanskii // *Physical Review B*. – 2016. – V. 93, I. 1. – P. 014101(12).
216. Parlinski K. Molecular-dynamics study of phase transitions between incommensurate and commensurate phases / K. Parlinski // *Physical Review B*. – 1989. – V. 39, I. 16. – P. 12154-12159.
217. Parlinski K. Molecular-dynamics study of incommensurate phases in a three-dimensional crystal / K. Parlinski, F. Dénoyer, G. Eckold // *Physical Review B*. – 1991. – V. 43, I. 10. – P. 8411-8420.
218. Біланич Р. М. Нерівноважність та полікітичні точки в сегнетоелектриках сімейства $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ / Р. М. Біланич, О. О. Молнар, А. А. Когутич, Р. М. Євич, Я. І. Шваля, В. Самуліоніс, Ю. Баніс, С. І. Перечинський, І. М. Стойка, Ю. М. Височанський // *4th Seminar on Properties of Ferroelectric and Superionic Systems*. – Uzhgorod, 2013. – P. 24-25.
219. del Campo A. Causality and non-equilibrium second-order phase transitions in inhomogeneous systems / A. del Campo, T.W.B. Kibble, W.H. Zurek // *Journal of Physics: Condensed Matter*. – 2013. – V. 25, N. 40. – P. 404210(10).
220. Kibble T. W. B. On phase ordering behind the propagating front of a second-order transition / T.W.B. Kibble, G.E. Volovik // *Journal of Experimental and Theoretical Physics Letters*. – 1997. – V. 65, I. 1. – P. 102–107.

221. Moriya K. Ferroelectric Phase Transitions in $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ and $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ Crystals, / K. Moriya, K. Iwachi, M. Ushida, A. Nakagawa, K. Watanabe, S. Yano, S. Motojima, Y. Akagi // Journal of the Physical Society of Japan. – 1998. – V. 67, N. 10. – P. 3505-3511.
222. Vysochanskii Yu.M. Phase transitions in crystals $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ / Yu. M. Vysochanskii, M.M. Maior, B.M. Koperles, M.I. Gurzan // Fiz. Tverd. Tela. – 1984 – V. 26, N. 3. – P. 690-695.
223. Vysochanskii Y. M. Birefringence investigations of the $\text{Sn}_2\text{P}_2(\text{Se}_x\text{S}_{1-x})_6$ uniaxial ferroelectrics behaviour near the lifshitz point / Y. M. Vysochanskii, V. V. Mitrovicij, A. A. Grabar, S. I. Perechinskii, S. F. Motrja, J. Kroupa // Ferroelectrics. – 2000. – V. 237. – P. 193-200.
224. 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.
225. Samulionis V. The Critical Behaviour of Ultrasonic Velocity at a Second-Order Phase Transition in $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ Single Crystals / V. Samulionis, J. Banys, Y. Vysochanskii, A. A. Grabar // Physica Status Solidi B: Basic solid state physics. – 1999. – V. 215, I. 2. – P. 1151-1156.
226. Oleaga A. Thermal diffusivity and critical behaviour of uniaxial ferroelectric $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ / A. Oleaga, A. Salazar, M. Massot, Y.M. Vysochanskii // Thermochemica Acta. – 2007. – V. 459, I. 1–2. – P. 73-79.
227. Bruce A. D. The theory of structurally incommensurate systems. II. Commensurate-incommensurate phase transitions / A. D. Bruce, R. A. Cowley, A. F. Murray // Journal of Physics C: Solid State Physics. – 1978. – V. 11, N. 17. – P. 3591-3608.
228. Vysochanskii Yu. Electronic Correlations And Ferroelectricity In Phosphorous Chalcogenides / Yu. Vysochanskii, R. Yevych, V. Haborets, M. Medulych, A. Molnar, A. Kohutych, A. Dziaugys, J. Banys // 13th Russia/CIS/Baltic/Japan Symposium on Ferroelectricity & International Workshop on Relaxor Ferroelectrics. – Matsue, 2016.
229. 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. – C. 524–535.

230. Rizak I. M. On the role of charge carriers in the thermo-optical memory effect for $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ ferroelectric-semiconductor in the incommensurate phase / I. M. Rizak, V. M. Rizak, S. I. Perechinsky, Y. M. Vysochansky, V. Y. Slivka // *Ferroelectrics*. – 1993. – V. 143. – P. 67-72.
231. Kibble T. W. B. Topology of cosmic domains and strings / T. W. B. Kibble // *Journal of Physics A: Mathematical and General*. – 1976. – V. 9, N. 8. – P. 1387-1398.
232. Griffin S. M. Scaling Behavior and Beyond Equilibrium in the Hexagonal Manganites / S. M. Griffin, M. Lilienblum, K. T. Delaney, Y. Kumagai, M. Fiebig, N. A. Spaldin // *Physical Review X*. – 2012. – V. 2, I. 4. – P. 041022(10).
233. Cowley R. A. The theory of structurally incommensurate systems. I. Disordered-incommensurate phase transitions / R. A. Cowley, A. D. Bruce // *Journal of Physics C*. – 1978. – V. 11, № 17. – P. 3577-3590.
234. Ivanov N. R. The critical temperature dependence of birefringence near the normal-incommensurate phase transition in Rb_2ZnBr_4 / N. R. Ivanov, A. P. Levanyuk, S. A. Minyukov, I. Kroupa, I. Fousek // *Journal of Physics: Condensed Matter*. – 1990. – N. 2. – P. 577.
235. Blinc R. Incommensurate Phase Dielectrics / R. Blinc, A.P. Levanyuk // V. 1, 2. – Amsterdam: North-Holland. – 1986. – 410 p.
236. Ishibashi Y. Successive phase transitions in ferroelectric NaNO_2 and $\text{SC}(\text{NH}_2)_2$ / Y. Ishibashi, H. Shiba // *Journal of the Physical Society of Japan*. – 1978. – V. 45, N. 2. – P. 409-413.
237. Lajzerowich J. Fluctuation-induced interaction of domain walls: Influence on the commensurate-incommensurate transition / J. Lajzerowich, A. P. Levanyuk // *Physical Review B*. – 1994. – V. 49, I. 22. – P. 15475-15484.
238. Isaverdiev A. A. Phase transition anomalies of physical properties of pyroelectrics and improper ferroelectrics with charged point defects / A. A. Isaverdiev, A. P. Levanyuk, A. S. Sigov // *Sov.Phys.Solid State*. – 1989. – V. 31. – P. 1433.
239. Vysochanskii Yu. M. Phase transitions in the vicinity of Lifshitz point in ferroelectrics semiconductors / Yu. M. Vysochanskii, A. A. Molnar, A. A. Gorvat, Yu. S. Nakonechnii // *Ferroelectrics*. – 1995. – V. 169. – P. 141-148.

240. Vysochanskii Yu. M. Critical behaviour of uniaxial $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}(\text{Se})_6$ ferroelectrics / Yu. M. Vysochanskii, S. J. Perechinskii, V. M. Rizak, I. M. Rizak // *Ferroelectrics*. – 1993. – V. 143. – P. 59-66.
241. Landau L. D. Theoretical Physics. Statistical Physics / L. D. Landau, E. M. Lifshitz // Pergamon. Oxford. – 1980. – 544 p.
242. Buzdin A. I. Phase diagrams of electronic and superconducting transitions to soliton lattice states / A. I. Buzdin, V. V. Tugushev // *Journal of Experimental and Theoretical Physics*. – 1983. – V. 85. – P. 735.
243. Golovko V. A. Exact solutions of equations describing an incommensurate phase in the absence of the Lifshitz invariant / V. A. Golovko // *Journal of Experimental and Theoretical Physics*. – 1988. – V. 94. – P. 182.
244. Michelson A.P. Phase diagrams near the Lifshitz point. I. Uniaxial magnetization / A.P. Michelson // *Physical Review B*. – 1977. – V. 16. – P. 577-584.
245. Khoma M. M. Phenomenological analysis of the phase diagram and physical properties of $\text{Sn}_2\text{P}_2(\text{Se}_x\text{S}_{1-x})_6$ / M. M. Khoma, M. M. Mayor, Yu. M. Vysochanskii, V. Yu. Slivka // *Kristallografia*. – 1986. – V. 31, N 6. – P. 1045-1050.
246. Major M. M. Fluctuation effects on the thermal expansion of the incommensurate crystal $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ / M. M. Major, P. H. M. van Loosdrecht, H. van Kempen, Th. Rasing, Sh. B. Molnar, S. F. Motrya // *Journal of Physics: Condensed Matter*. – 1993. – V. 5. – P. 6023.
247. Aramburu I. Phenomenological model for type-II incommensurate phases having a soliton regime: Thiourea case / I. Aramburu, G. Madariaga, J. M. Perez-Mato // *Physical Review B*. – 1994. – V. 49. – P. 802-814.
248. Aramburu I. A structural viewpoint on the sine-Gordon equation in incommensurate phases / I. Aramburu, G. Madariaga, J. M. Perez-Mato // *Journal of Physics: Condensed Matter*. – 1995. – V. 7, № 31. – P. 6187-6196.
249. Levanyuk A. P. Fluctuation-induced first-order phase transitions near mean-field tricritical points in solids / A. P. Levanyuk, S. A. Minyukov, M. Vallade // *Journal of Physics: Condensed Matter*. – 1993. – V. 5, № 29. – P. 4419.
250. Vysochanskii Yu. Lifshitz point and tricriticality on phase diagram of $\text{Sn}_2\text{P}_2(\text{Se}_x\text{S}_{1-x})_6$ ferroelectrics / Yu. Vysochanskii, R. Bilanych, A. Kohutych,

- R. Yevych, A. Molnar, V. Samulionis, S. Perechinskii, I. Stoika // II Ukrainian-Polish-Lithuanian Meeting on Ferroelectrics Physics. – Lviv, 2012. – P. 14.
251. Rushchanskii K. Z. Ferroelectricity, Nonlinear Dynamics, and Relaxation Effects in Monoclinic $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ / K. Z. Rushchanskii, Yu. M. Vysochanskii, D. Strauch // *Physical Review Letters*. – 2007. – V. 99, I. 20. – P. 207601(4).
 252. Blume M. Ising Model for the λ Transition and Phase Separation in He^3 - He^4 Mixtures / M. Blume, V.J. Emery, R.B. Griffiths // *Physical Review A*. – 1971. – V. 4, I. 3 – P. 1071-1077.
 253. Ekiz C. Metastable and unstable states of the Blume–Capel model obtained by the cluster variation method and the path probability method / C. Ekiz, M. Keskin, O. Yalçın // *Physica A: Statistical Mechanics and its Applications*. – 2001. – V. 293, I. 1–2. – P. 215-232.
 254. Hoston W. Multicritical phase diagrams of the Blume-Emery-Griffiths model with repulsive biquadratic coupling / W. Hoston, A. N. Berker // *Physical Review Letters*. – 1991. – V. 67. – P. 1027-1030.
 255. Falicov A. Tricritical and Critical End-Point Phenomena under Random Bonds / A. Falicov, A.N. Berker // *Physical Review Letters*. – 1996. – V. 76. – P. 4380-4383.
 256. Solanki R. S. Evidence for a tricritical point coinciding with the triple point in $(\text{Pb}_{0.94}\text{Sr}_{0.06})(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$: A combined synchrotron x-ray diffraction, dielectric, and Landau theory study / R. S. Solanki, S. K. Mishra, Y. Kuroiwa, C. Moriyoshi, D. Pandey // *Physical Review B*. – 2013. – V. 88. – P. 184109(15).
 257. Glinchuk M. D. Random field based model of mixed ferroelectrics phase diagram / M. D. Glinchuk, E. A. Eliseev, V. A. Stephanovich, L. Jastrabik // *arXiv:cond-mat/0007171v1*, P. 1-7.
 258. Vysochanskii Yu. M. Tricritical Behavior of $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ Ferroelectrics at Hydrostatic Pressure / Yu. M. Vysochanskii, A. A. Kohutych, A. V. Kityk, A. V. Zadorozhna, M. M. Khoma, A. A. Grabar // *Ferroelectrics*. – 2010. – V. 399. – P. 83-88.
 259. Ondrejko P. Neutron scattering study of ferroelectric $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ under pressure / P. Ondrejko, M. Kempa, Y. Vysochanskii, P. Saint-Grégoire, P. Bourges, K. Z. Rushchanskii, J. Hlinka // *Physical Review B*. – 2012. – V. 86. – P. 224106(8).

260. Ondrejko P. An x-ray scattering study of $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$: absence of incommensurate phase up to 1 GPa / P. Ondrejko, M. Guennou, M. Kempa, Y. Vysochanskii, G. Garbarino, J. Hlinka // *Journal of Physics: Condensed Matter*. – 2013. – V. 25, N. 11. – P. 115901(5).
261. Becker R. Kristallstruktur und Schwingungsspektren des Di-Blei-Hexathiohypodiphosphates $\text{Pb}_2\text{P}_2\text{S}_6$ / R. Becker, W. Brockner // *Z. Naturforsch.* – 1983. – V. 38a. – P. 874-879.
262. Moriya K. Dielectric Studies of Ferroelectric Phase Transitions in $\text{Pb}_{2x}\text{Sn}_{2(1-x)}\text{P}_2\text{S}_6$ Single Crystals / K. Moriya, K. Iwachi, M. Ushida, A. Nakagawa, K. Watanabe, S. Yano, S. Motojima, Y. Akagi // *Journal of the Physical Society of Japan*. – 1995. – V. 64, No. 5. – P. 1775-1784.
263. Bylanych R. Nonequilibrium effects near the Lifshitz and tricritical points in $\text{Sn}(\text{Pb})_2\text{P}_2\text{S}(\text{Se})_6$ ferroelectrics / R. Bylanych, A. Molnar, A. Kohutych, V. Samulionis, J. Banys, R. Yevych, S. Perechinskii, I. Stoika, Yu. Vysochanskii // 13th International Meeting on Ferroelectricity. – Krakow, 2013. – P. 439.
264. Landau L. D. On the Anomalous Absorption of Sound Near a Second-Order Phase Transition Point / L. D. Landau, I. M. Khalatnikov // *Dokl. Akad. Nauk SSSR*. – 1954. – V. 96. – P. 469.
265. Kohutych A. A. Acoustic attenuation in ferroelectric $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ crystals / A. A. Kohutych, R. M. Yevych, S. I. Perechinskii, Yu. M. Vysochanskii // *Central European Journal of Physics*. – 2010. – V. 8, I. 6. – P. 905-914.
266. Molnar A. Griffiths phase and tricriticality in $(\text{Pb}_y\text{Sn}_{1-y})_2\text{P}_2\text{S}_6$ crystals / A. Molnar, R. Bilanych, A. Kogutych, V. Samulionis, R. Yevych, S. Perechinskii, I. Stoika, Yu. Vysochanskii // International Meeting “Clusters and Nanostructured Materials (CNM-3)”. - Uzhgorod, 2012. - P.113.
267. Bilanych R. Griffiths phases on state diagram of $\text{Sn}(\text{Pb})_2\text{P}_2\text{S}(\text{Se})_6$ ferroelectrics / R. Bilanych, A. Kohutych, A. Molnar, V. Samulionis, S. Perechinskii, S. Motrya, I. Stoika, Yu. Vysochanskii // V Українська наукова конференція з фізики напівпровідників. – Ужгород, 2011. – С. 418.
268. Bilanych R. Tricritical Point and Virtual ferroelectricity $(\text{Pb}_y\text{Sn}_{1-y})_2\text{P}_2\text{S}_6$ / R. Bilanych, A. Molnar, M. Medulych, V. Shvalia, A. Kohutych, R. Yevych, A. Dziaugys, V. Samulions, J. Banys, Yu.M. Vysochanskii //

- Russian/CIS/Baltic/Japanese Symposium on Ferroelectricity, Functional materials and NanoTechnologies. – Riga, 2014. – P. 231.
269. Dziaugys A. Charge disproportionation as origin of ferroelectricity in $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ type compounds / A. Dziaugys, V. Haborets, M. Medulych, A. Molnar, R. Yevych, A. Kohutych, J. Banys, Yu. Vysochanskii // FM&NT-2015, Functional Materials and Nanotechnologies. – Vilnius, 2015. – P. 179.
 270. Kohutych A. Ferroelectricity and Semiconductor – Metal Transition in $\text{Sn}(\text{Pb})_2\text{P}_2\text{S}_6$ Compounds with Valence Fluctuations / A. Kohutych, A. Molnar, R. Yevych, V. Haborets, M. Medulych, A. Dziaugys, Ju. Banys, Yu. Vysochanskii // IV Lithuanian-Ukrainian-Polish meeting on physics of ferroelectrics. – Palanga, 2016. – P. 87.
 271. Tomé T. Modulated phases and chaotic behavior in a spin-1 Ising model with competing interactions / T. Tomé, S. R. Salinas // Physical Review A. – 1989. – V. 39. – P. 2206-2213.
 272. Vysochanskii Yu. Griffiths phase manifestation in $(\text{Pb}_y\text{S}_{1-y})_2\text{P}_2\text{S}_6$ ferroelectrics / Yu. Vysochanskii, R. Bilanych, A. Kohutych, A. Molnar, V. Samulionis, R. Yevych, S. Perechinskii, I. Stoika // 4-th Conference on Statistical Physics. Modern Trends and Applications. – Lviv, 2012. – P. 215.
 273. Vysochanskii Yu. Semiconductor – metal transition in $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ crystals with valence fluctuations / Yu. Vysochanskii, A. Kohutych, A. Molnar, V. Haborets, R. Yevych, M. Medulych // VII Українська наукова конференція з фізики напівпровідників (УНКФН-7). – Дніпро, 2016. – P. 532-533.
 274. Glukhov K. Electronic Structure and Phase Transition in Ferroelectric $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ Crystal / K. Glukhov, K. Fedyo, J. Banys, Yu. Vysochanskii // International Journal of Molecular Sciences. – 2012. – V. 13 (11). – P. 14356-14384.
 275. 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. Kohutych, S. I. Perechinskii, V. Samulionis, J. Banys, Y. M. Vysochanskii // Physica Status Solidi B. – 2016. – V. 253, N. 2. – P. 384-391.
 276. Rowley S. E. Ferroelectric quantum criticality / S. E. Rowley, L. J. Spalek, R. P. Smith, M. P. M. Dean, M. Itoh, J. F. Scott, G. G. Lonzarich, S. S. Saxena // Nature Physics. – 2014. – V. 10. – P. 367–372.
 277. Rytz D. Dielectric susceptibility in quantum ferroelectrics / D. Rytz, U. T. Höchli, H. Bilz // Physical Review B. – 1980. – V. 22, I. 1. – P. 359-364.

278. Falicov L. M. Simple Model for Semiconductor-Metal Transitions: SmB_6 and Transition-Metal Oxides / L. M. Falicov, J. C. Kimball // *Physical Review Letters*. – 1969. – V. 22, I. 19. – P. 997-999.
279. Portengen T. Theory of electronic ferroelectricity / T. Portengen, Th. Östreich, L.J. Sham // *Physical Review B*. – 1996. – V. 54, I.24. – P. 17452-17463.
280. Portengen T. Linear and Nonlinear Optical Characteristics of the Falicov-Kimball Model / T. Portengen, Th. Östreich, L. J. Sham // *Physical Review B*. – 1996. – V. 76, I. 18. – P. 3384-3387.
281. Batista C. D. Exact Bond Ordered Ground State for the Transition between the Band and the Mott Insulator / C. D. Batista, A. A. Aligia // *Physical Review B*. – 2004. – V. 92, I. 24. – P. 246405(4).
282. Rice T. M. Real-Space and \vec{k} - Space Electron Pairing in $\text{BaPb}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_3$ / T. M. Rice, L. Sneddon // *Physical Review B*. – 1981. – V. 47, I. 9. – P. 689-692.
283. Kristofel N. N. The Vibronic Theory of Ferroelectricity / N. N. Kristofel, P. I. Konsin // *Sov. Phys. Usp.* – 1976. – V. 19. – P. 962-964.
284. Bersuker I. B. The vibronic theory of ferroelectricity / I. B. Bersuker, B. G. Vekhter // *Ferroelectrics*. – 1978. – V. 19, I. 1. – P. 137-150.
285. Fehske H. Nature of the Peierls - to Mott-insulator transition in 1D / H. Fehske, A. P. Kampf, M. Sekania, G. Wellein // *European Physical Journal B*. – 2003. – V. 31. – P. 11-16.
286. Fabrizio M. From Band Insulator to Mott Insulator in One Dimension / M. Fabrizio, A. O. Gogolin, A. A. Nersesyan // *Physical Review Letters*. – 1999. – V. 83, I. 10. – P. 2014-2017.
287. Anderson P. W. Model for the Electronic Structure of Amorphous Semiconductors / P. W. Anderson // *Physical Review Letters*. – 1975. – V. 34, I. 15. – P. 953-955.
288. Taraphder A. Heavy-fermion behavior in a negative-U Anderson model / A. Taraphder, P. Coleman // *Physical Review Letters*. – 1991. – V. 66, I. 21. – P. 2814-2817.
289. Matsuura H. Theory of Charge Kondo Effect on Pair Hopping Mechanism / H. Matsuura, K. Miyake // *Journal of the Physical Society of Japan*. – 2012. – V. 81, N. 11. – P. 113705-113709.

290. Hotta T. Electric Dipolar Kondo Effect Emerging from a Vibrating Magnetic Ion / T. Hotta, K. Ueda // *Physical Review Letters*. – 2012. – V. 108, I. 24 – P. 247214(5).
291. Fuse T. Electric dipolar susceptibility of the Anderson-Holstein model / T. Fuse, T. Hotta // *Journal of the Korean Physical Society*. – 2013. – V. 62, I. 12. – P. 1874-1878.
292. Varma C. M. Missing valence states, diamagnetic insulators, and superconductors / C. M. Varma // *Physical Review Letters*. – 1988. – V. 61, I. 23. – P. 2713-2716.
293. 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. Kohutych, A. Dziaugys, Ju. Banys, Yu. Vysochanskii // *Low Temperature Physics / Fizika Nizkikh Temperatur*. – 2016. – V. 42, N 12. – P. 1477-1486.
294. Bilanych R. M. Elastic properties of $(\text{Pb}_y\text{Sn}_{1-y})_2\text{P}_2\text{S}_6$ solid solutions / R. M. Bilanych, R. M. Yevych, A. A. Kohutych, S. I. Perechinskii, I. M. Stoika, Yu. M. Vysochanskii // *Central European Journal of Physics*. – 2014. – V. 12. – P. 611-614.
295. Drabkin I. A. Polarization energy of heterovalent ion and charge disproportionation in ionic crystals / I. A. Drabkin, B. Ya. Moiges, S. G. Suprun // *Fiz. Tverd. Tela* – 1985. – V. 27. – P. 2045.
296. Naka M. Theory of Valence Transition in BiNiO_3 / M. Naka, H. Seo, Y. Motome // *Physical Review Letters*. – 2016. – V. 116, I. 5. – P. 056402(5).
297. Babuka T. New insight in a strong correlated states in a ferroelectric and paraelectric chalcogenide $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ crystal / T. Babuka, K. Glukhov, Y. Vysochanskii, M. Makowska-Janusik // *RSC Advances*. – 2017. – V. 7. – P. 27770-27779.
298. Haborets V. Quantum paraelectric $\text{Pb}_2\text{P}_2\text{S}_6$ with charge instability / V. Haborets, M. Medulych, V. Shvalya, A. Molnar, R. Yevich, A. Kohutych, A. Dziaugys, J. Banys, Yu. Vysochanskii // *International Meeting "Clusters and Nanostructured Materials", CNM'4*. – Uzhgorod, 2015. – P. 137.
299. Yevich R. Quantum paraelectric and ferroelectric states in $(\text{Pb}_y\text{Sn}_{1-y})_2\text{P}_2\text{S}_6$ crystals / R. Yevich, V. Haborets, M. Medulych, A. Molnar, A. Kohutych, A. Dziaugys, J. Banys, Yu. Vysochanskii // *5th Seminar Properties of ferroelectric and superionic systems*. – Uzhhorod, 2015. – P. 22-23.

300. Klingen W. Über die Kristallstrukturen von $\text{Fe}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ und $\text{Fe}_2\text{P}_2\text{S}_6$ / W. Klingen, G. Eulenberger, H. Hahn // Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie. – 1973. – V. 401, I. 1. – P. 97–112.
301. Lee S. The MPS3 coloring problem / S. Lee // Journal of the American Chemical Society. – 1988. – V. 110, I. 24. – P. 8000-8006.
302. Mathey Y. Resolution of a structural disorder through apparently inconsistent x-ray diffraction and EXAFS data: structure of the new layered system manganese copper phosphorus sulfide $(\text{Mn}_{1-x}\text{Cu}_{2x})\text{PS}_3$ ($x=0.13$) / Y. Mathey, A. Michalowicz, P. Toffoli, G. Vlaic // Inorganic Chemistry. – 1984. – V. 23, I. 7. – P. 897–902.
303. Diehl R. The Structural Chemistry of Indium Phosphorus Chalcogenides / R. Diehl, C.D. Carpentier // Acta Crystallographica Section B. Structural Science, Crystal Engineering and Materials. – 1978. – V. 34. – P. 1097-1105.
304. Wang Z. Synthesis and Crystal Structure of SnP_2S_6 / Z. Wang, R. D. Willett, R. A. Laitinen, D. A. Cleary // Chem. Mat. – 1995. – V. 7(5). – P. 856–858.
305. Maisonneuve V. Low-temperature neutron powder diffraction study of copper chromium thiophosphate (CuCrP_2S_6): observation of an ordered, antipolar copper sublattice / V. Maisonneuve, V. B. Cajipe, C. Payen // Chemistry of Materials. – 1993. – V. 5(6). – P. 758–760.
306. Vysochanskii Yu. M. Ferroactive soft mode in solid solutions $(\text{Sn}_{1-x}\text{Pb}_x)_2\text{P}_2\text{S}_6$ and $\text{Sn}_2\text{P}_2(\text{Se}_x\text{S}_{1-x})_6$. / Yu. M. Vysochanskii, V. Yu. Slivka, B. M. Koperles, D. V. Gurzan, D. V. Chepur // Fizika Tverdogo Tela. – 1979. – V. 21, N. 5. – P. 1497-1501.
307. Vysochanskii Yu. M. Anizotropy of Raman scattering spectra in $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ / Yu. M. Vysochanskii, A. V. Gomonnaj, A. A. Grabar, V. Yu. Slivka // Fiz. Tverd. Tela. – 1981. – V. 23, N 12, – P. 3623-3627.
308. Maisonneuve V. On CuCrP_2S_6 : Copper Disorder, Stacking Distortions, and Magnetic Ordering / V. Maisonneuve, C. Payen, V. B. Cajipe // Journal of Solid State Chemistry. – 1995. – V. 116, I. 1. – P. 208-210.
309. Herzberg G. Infrared and Raman Spectra of Polyatomic Molecules / G. Herzberg // D. Van Nostrand Company. – New York. – 1947. – 632 p.
310. Kliche G. Far infrared spectra of hexachalcogenohypodiphosphates / G. Kliche // Journal of Solid State Chemistry. – 1984. – V. 51, I. 1. – P. 118-126.

311. Scagliotti M. Raman scattering in antiferromagnetic FePS₃ and FePSe₃ crystals / M. Scagliotti, M. Jouanne, M. Balkanski, G. Ouvrard, G. Benedek // *Physical Review B*. – 1987. - V. 35, I. 13. – P. 7097.
312. Bürger H. Schwingungsspektren und Kraftkonstanten von PS³⁻₄ math image, P₂S⁴⁻₆ math image und den isoelektronischen Molekeln SiCl₄ und Si₂Cl₆ / H. Bürger, H. Falius // *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*. – 1968. – V. 363, I. 1-2. – P. 24-32.
313. Klingen W. Über die Darstellung und Eigenschaften von Hexathio- und Hexaselenohypodiphosphaten / W. Klingen, R. Ott, H. Hahn // *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*. – 1973 – V. 396, I. 3. – P. 271–278.
314. Mathey Y. Vibrational study of layered MPX₃ compounds and of some intercalates with Co(η⁵-C₅H₅)²⁺ or Cr(η⁶-C₆H₆)²⁺ / Y. Mathey, R. Clement, C. Sourisseau, G. Lucazeau // *Inorganic Chemistry*. – 1980. – V. 19(9). – P. 2773-2779.
315. Mercier R. Synthèse, structure cristalline et analyse vibrationnelle de l'hexathiohypodiphosphate de lithium Li₄P₂S₆ / R. Mercier, J. P. Malugani, B. Fahys, J. Douglade, G. Robert // *Journal of Solid State Chemistry*. – 1982. – V. 43, I. 2. – P. 151-162.
316. Sourisseau C. Vibrational study of the [P₂S⁴⁻₆] anion, of some MPS₃ layered compounds (M=Fe, Co, Ni, In₂₃), and of their intercalates with [Co(η⁵-C₅H₅)⁺₂] cations / C. Sourisseau, J. P. Forgerit, Y. Mathey // *Journal of Solid State Chemistry*. – 1983. – V. 49, I. 2. – P. 134-149.
317. Brockner W. Raman-Spektren von gelöstem Na₄P₂S₆·6H₂O / W. Brockner, U. Pätzmann // *Z. Naturforsch.* – 1983. – V. 38a. – P. 92-93.
318. Mathey Y. Structural, vibrational and conduction properties of a new class of layer-type MPS₃ compounds: Mn^{II}_{1-x}M^I_{2x}PS₃ (M^I = Cu, Ag) / Y. Mathey, R. Cle'ment, J.P. Audiere, O. Poizat, C. Sourisseau // *Solid State Ionics*. – 1983. – V. 9-10, I. 1. – P. 459-465.
319. Poizat O. Vibrational study of metal-substituted MPS₃ layered compounds: M^{II}_{1-x}M^I_{2x}PS₃ with M^{II} = Mn, Cd, and M^I = Cu (x = 0.13) or Ag (x = 0.50): I. Comprehensive infrared and raman analysis and structural properties / O. Poizat, C. Sourisseau, Y. Mathey // *Journal of Solid State Chemistry*. – 1988. – V. 72, I. 2. – P. 272-282.

320. Poizat O. Vibrational study of metal-substituted MPS_3 layered compounds: $\text{M}^{\text{II}}_{1-x}\text{M}^{\text{I}}_{2x}\text{PS}_3$ with $\text{M}^{\text{II}} = \text{Mn, Cd}$, and $\text{M}^{\text{I}} = \text{Cu}$ ($x = 0.13$) or Ag ($x = 0.50$): II. Comprehensive infrared and raman analysis and structural properties / O. Poizat, C. Sourisseau, Y. Mathey // *Journal of Solid State Chemistry*. – 1988. – V. 72, I. 2. – P. 283-292.
321. Blinc R. Soft Modes in Ferroelectrics and Antiferroelectrics (Series of Monographs on Selected Topics in Solid State Physics, Vol. 13) / R. Blinc, B. Zeks // Elsevier Publishing Company – Amsterdam. – 1974. – 317 p.
322. Cajipe V. B. Dynamics of the ferro-paraelectric transition in layered CuInP_2S_6 / V. B. Cajipe, X. Bourdon, C. Payen, Yu. M. Vysochanskii, A. A. Molnar, V. A. Stephanovich, H. Mutka; H. Schober, B. Frick // *American Physical Society, Annual March Meeting*. – Los Angeles, CA, 1998. – abstract C17.07.
323. Bourdon X. Effets cooperatifs dipolaires dans les chalcogenophosphates. These de doctorat. – Universite de Nantes. – 1998.
324. 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.
325. Michelson A. Phase diagrams near the Lifshitz point. II. Systems with cylindrical, hexagonal, and rhombohedral symmetry having an easy plane of magnetization / A. Michelson // *Physical Review B*. – 1977. – V. 16. – P. 585-592.
326. Hornreich R. M. Symmetry-derived critical modes at the ferromagnetic Lifshitz point / R. M. Hornreich, M. Luban, S. Shtrikman // *Physical Review B*. – 1979. – V. 19, I. 7. – P. 3799-3807.
327. Folk R. Lifshitz points in uniaxial ferroelectrics / R. Folk, G. Moser // *Physical Review B*. – 1993. – V. 47, I. 21. – P. 13992-13997.
328. Barbosa M. C. Influence of fluctuations on spin systems with spatially isotropic competing interactions / M. C. Barbosa // *Physical Review B*. – 1990. – V. 42, I. 10. – P. 6363-6370.
329. Cajipe V. B. Copper ordering in lamellar CuMP_2S_6 ($\text{M} = \text{Cr, In}$): Transition to an antiferroelectric or ferroelectric phase / V. B. Cajipe, J. Ravez, V. Maisonneuve, A. Simon, C. Payen, R. Von Der Muhll, J.E. Fischer // *Ferroelectrics*. – 1996. – V. 185. – P. 135-138.

330. Vysochanskii Yu. M. Phase transition in $\text{CuInP}_2(\text{Se}_x\text{S}_{1-x})_6$ layered crystals / Yu. M. Vysochanskii, A. A. Molnar, M. I. Gurzan // The 5th Euroconference on Application of Polar Dielectric ECAPD-5. – Jurmala, 2000. – P. 56.
331. 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.
332. 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.
333. Vysochanskii Yu. Phonon Spectra and Phase Transitions in $\text{CuInP}_2(\text{Se}_x\text{S}_{1-x})_6$ and $\text{Sn}_2\text{P}_2(\text{Se}_x\text{S}_{1-x})_6$ Ferroelectrics / Yu. Vysochanskii, V. Stephanovich, V. Mytrovcij, O. Mykajlo, R. Evich, M. Gurzan // Ferroelectrics. – 2002. – V. 267. – P. 397-402.
334. Belej L. Phase Transitions in $\text{CuInP}_2(\text{Se}_x\text{S}_{1-x})_6$ crystals on the Birefringence and Dielectric Data / L. Belej, S.I. Perechinskii, A.A. Molnar, I.P. Pritz, M.I. Gurzan, Yu.M. Vysochanskii // VI Ukrainian-Polish and II East-European Meeting on Ferroelectrics Physics. – Uzhgorod-Synjak, 2002. – P. 67.
335. Vysochanskii Yu. Relaxation and phase transitions in $\text{CuInP}_2\text{S}(\text{Se})_6$ crystals / Yu. Vysochanskii, M. Maior, V. Vrabel, L. Belej, A. Molnar, S. Perechinskii // VI Polish-Ukrainian Meeting and XXVII International School on Ferroelectric Physics. – Ustron-Zdroj, 2004.
336. Banys J. Dielectric Properties in the vicinity of phase transition of new ferroelectric CuInP_2S_6 / J. Banys, V. Samulionis, V. B. Cajipe // Ferroelectrics. – 1999. – V. 223. – P. 43-50.
337. 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.
338. Colombet P. Structural aspects and magnetic properties of the lamellar compound $\text{Cu}_{0.50}\text{Cr}_{0.50}\text{PS}_3$ / P. Colombet, A. Leblanc, M. Dannot, J. Rouxel // Journal of Solid State Chemistry. – 1982. – V. 41, I. 2. – P. 174-184.

339. Сиротин Ю. И. Основы кристаллофизики / Ю. И. Сиротин, М. П. Шаскольская // Наука, Москва. – 1979. – 639 с.
340. Oswald F. Zur mengengauigkeit bei der bestimmung der absorptionskonstanten von halbleitern im infraroten spektralbereich / F. Oswald // Optic. – 1959. – V. 16. – P. 527.
341. Височанський Ю. М. Дослідження природи проміжкової квазі-антиполярної фази в кристалах CuCrP_2S_6 / Ю. М. Височанський, І.П. Студеняк, В.В. Митровцій, О.О. Молнар, Д.Ш. Ковач, О.А. Микайло, В. Кажіпе // Вісник Ужгородського університету. Серія Фізика. – 1999. – № 5. – С. 68–77.
342. Yang Z. Optical absorption study of ion beam synthesized polycrystalline semiconducting FeSi_2 / Z. Yang, K.P. Homewood, M.S. Finney, M.A. Harry, K.J. Reeson // Journal of Applied Physics. – 1995. – V. 78. – P. 1958-1963.
343. Kurik M. V. Urbach rule / M.V. Kurik // Physica Status Solidi (A). – 1971. – V. 8, I. 1. – P. 9-45.
344. Sumi H. The Urbach-Martienssen Rule Revisited / H. Sumi, A. Sumi // Journal of the Physical Society of Japan. – 1987. – V. 56. – P. 2211-2220.
345. Заметин В. И. Аномалии края поглощения при фазовых переходах / В. И. Заметин, М. А. Якубовский, Л. М. Рабкин // Физика Твёрдого Тела. – 1979. – т. 21, № 2. – с. 491–499.
346. Slivka A. G. The $\text{Sn}_2\text{P}_2(\text{Se}_{0.3}\text{S}_{0.7})_6$ crystal absorption-band and its temperature and hydrostatic-pressure dependence / A.G. Slivka, E.I. Gerzanich, I.P. Studenyak, D.S. Kovach, L.A. Seikovskaya // Ukrainskii Fizicheskii Zhurnal. – 1987. – V. 32, I. 12. – P. 1819-1822.
347. Cody G. D. Disorder and the Optical-Absorption Edge of Hydrogenated Amorphous Silicon / G. D. Cody, T. Tiedje, B. Abeles, B. Brooks, Y. Goldstein // Physical Review Letters. – 1982. – V. 47, I. 20. – P. 1480-1482.
348. Zhukov V. Electronic Structure, Chemical Bonding, and Jahn-Teller Distortions in CdPS_3 / V. Zhukov, F. Bowher, P. Alemany, M. Evain, S. Alvarez // Inorganic Chemistry. – 1995. – V. 34. – P. 1159-1163.
349. Bénard S. Interplay between Magnetism and Photochromism in Spiropyran– MnPS_3 Intercalation Compounds / S. Bénard, A. Léaustic, E. Rivière, P. Yu, R. Clément // Chemistry of Materials. – 2001. – V. 13(10). – P. 3709–3716.

350. Lagadic I. Layered MPS_3 ($M = \text{Mn}, \text{Cd}$) Thin Films as Host Matrixes for Nonlinear Optical Material Processing / I. Lagadic, P.G. Lacroix, R. Clément // *Chemistry of Materials*. – 1997. – V. 9(9). – P. 2004–2012.
351. Lifshitz E. An ESR and X-ray diffraction study of a first-order phase transition in CdPS_3 / E. Lifshitz, A.H. Francis, R. Clarke // *Solid State Communications*. – 1983. – V. 45, I. 3. – P. 273-276.
352. Boucher F. Phase Transition Upon $d^{10} \text{Cd}^{2+}$ Ordering in CdPS_3 / F. Boucher, M. Evain, R. Brec // *Acta Crystallographica B*. – 1995. – V. 51. – P. 952-961.
353. Yang D. Exfoliated CdPS_3 Single Layers and Restacked Films / D. Yang, P. Westreich, R.F. Frindt // *Journal of Solid State Chemistry*. – 2002. – V. 166. – P. 421-425.
354. Гуранич П. П. Вирощування монокристалів $\text{Cd}_2\text{P}_2\text{S}_6$ і $\text{Cd}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ та дослідження їх деяких фізичних властивостей/ П. П. Гуранич, В. В. Товт, П. М. Лукач, В. С. Шуста, О. І. Герзанич, М. В. Баторій, Ю. В. Ворошилов // *Вісник УжДУ. Серія: Хімія*. – 1998. – №1. – С. 52-54.
355. Grabar A. A. Photorefractive Materials and Their Applications, V.2 “Photorefractive effects in $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ ” / A. A. Grabar, M. Jazbinšek, A. N. Shumelyuk, Yu. M. Vysochanskii, G. Montemezzani, P. Günter // Springer. Springer Series in Optical Sciences. – 2007. V.114. - P. 327-362.
356. Grabar A. A. Doping of $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ ferroelectric crystals for photorefractive applications / A. A. Grabar, I. V. Kedyk, K. V. Bodnar, I. M. Stoika, I. P. Prits, A. A. Molnar, M. I. Gurzan, Yu. Vysochanskii // *Russia/CIS/Baltic/Japan Symposium on Ferroelectricity*. – Vilnius, 2008. – P. 109.
357. Грабар О. О. Фоторефрактивні властивості легованих сегнетонапівпровідникових кристалів $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ / О. О. Грабар, І. М. Стойка, І. П. Пріц, О. О. Молнар, К. М. Ренгач, Ю. М. Височанський // *V Українська наукова конференція з фізики напівпровідників*. – Ужгород, 2011. – С. 265-266.
358. Drobnich 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. Drobnich, A. A. Molnar, A. V. Gomonnai, Yu. M. Vysochanskii, I. P. Prits. // *Condensed Matter Physics*. – 2003. – V. 6, №2 (34). – P. 205–212.
359. Molnar A. Influence of diffusion and variation of chemical composition on the dielectric properties of $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ ferroelectric crystals / A. Molnar, A. Grabar, A. Kohutych, Yu. Vysochanskii, D. Gal, A. Sovga // *PFSS-VI, 6th International*

- Seminar «Properties of ferroelectric and superionic systems». – Uzhhorod. – 2016. – P. 57.
360. Grabar A. A. Optical and Dielectric Parameters of $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ Crystals Modified by Doping and thermoinduced Diffusion / A. A. Grabar, I. M. Stoika, A. A. Kohutych, M. V. Tsyhyka, R. E. Pavlyshyn, K. E. Glukhov, A. A. Molnar, Yu. M. Vysochanskii // Seminar "New Multiferoics and Superionic Conductors for Acustoelectronics and Solid State Ionics". – Vilnius, 2017. – P. 27.
 361. Грабар О. О. Модифікування параметрів кристалів типу $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ методами термодифузії та легування / О. О. Грабар, А. А. Когутич, О. О. Молнар, К. Є. Глухов, Ю. Ю. Газа, Л. І. Газа, М. М. Данко, І. М. Стойка, Ю. М. Височанський // PFSS-VII, 7th International Seminar «Properties of ferroelectric and superionic systems». – Uzhhorod, 2017. – P. 12.
 362. Grabar A. A. Photorefractive effect in Te-doped $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ / A. A. Grabar, I. V. Kedyk, A. A. Molnar, I. M. Stoika, Yu. M. Vysochanskii // DIFE 2003, Nato advanced research workshop on the disordered Ferroelectrics. – Kiev, 2003.
 363. Molnar A. Investigation of the influence of post-growth processing of $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ crystals on their dielectric hysteresis loops / A. Molnar, A. Grabar, V. Gerasimov, A. Sovga, D. Gal, H. Ban // 7th International Seminar «Properties of ferroelectric and superionic systems». – Uzhhorod, 2017. – P. 52-53.
 364. Grabar A. A. Study of dielectric hysteresis in $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ ferroelectric crystals / A. A. Grabar, A. A. Molnar, K. M. Rengach, T. V. Chutora, I. M. Stoika, Yu. M. Vysochanskii // II Ukrainian-Polish-Lithuanian Meeting on Ferroelectrics Physics. – Lviv, 2012. – P. 49.
 365. Grabar A. A. $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ type ferroelectrics modified by doping and indiffusion / A. A. Grabar, I. M. Stoika, A. A. Molnar, A. A. Kohutych, K. E. Glukhov, M. V. Tsyhyka, Yu. M. Vysochanskii, S. A. Basun, D. R. Evans // V Ukrainian - Polish - Lithuanian Meeting on Ferroelectrics Physics UPLM-V. – Uzhhorod, 2018. – P. 33.
 366. Чутора Т. В. Модифікація властивостей сегнетонапівпровідникових кристалів $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ легуванням та післяростовою обробкою / Т. В. Чутора, О. О. Грабар, І. М. Стойка, О. О. Молнар, К. Є. Глухов, К. М. Ренгач, А. А. Когутич, Ю. М. Височанський // VI Українська наукова конференція з фізики напівпровідників, УНКФН-6. – Чернівці, 2013. – С. 592-593.

367. Grabar A. A. Modifications of the $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ ferroelectrics-semiconductors by their doping / A. A. Grabar, T. V. Chutora, I. M. Stoika, K. E. Glukhov, A. A. Kohutych, A. A. Molnar, K. M. Rengach, Yu. M. Vysochanskii // VIII міжнародна школа-конференція «Актуальні проблеми фізики напівпровідників». – Дрогобич, 2013р. – С. 73.
368. Grabar A. A. Dielectric parameters of the modified $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ ferroelectrics / A. A. Grabar, A. A. Molnar, I. M. Stoika, K. E. Glukhov, A. A. Kohutych, K. M. Rengach, Yu. M. Vysochanskii // III Polish-Lithuanian-Ukrainian meeting on ferroelectrics physics. – Wroclav, 2014. – P. 10.
369. Chutora T. V. Photorefractive parameters of the doped $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ ferroelectrics crystals / T. V. Chutora, A. A. Grabar, I. M. Stoika, K. E. Glukhov, A. A. Kohutych, A. A. Molnar, Yu. M. Vysochanskii // XXII Galyna Puchkova International School-Seminar, Spectroscopy of Molecules and Crystals. – Chynadiyovo, 2015. – P. 88.
370. Grabar A. A. Optical and dielectric parameters of the modified $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ ferroelectrics / A. A. Grabar, A. A. Molnar, A. A. Kohutych, I. M. Stoika, K. E. Glukhov, T. V. Chutora, Yu. M. Vysochanskii // XXII Galyna Puchkova International School-Seminar, Spectroscopy of Molecules and Crystals. – Chynadiyovo, 2015. – P. 95.
371. Grabar A. A. Modification of $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ ferroelectric crystals by doping and indiffusion / A. A. Grabar, I. M. Stoika, A. A. Kohutych, A. A. Molnar, K. E. Glukhov, T. V. Chutora, Yu. M. Vysochanskii // 5th Seminar Properties of ferroelectric and superionic systems. – Uzhhorod, 2015. – P. 25.
372. Молнар О. О. Вплив модифікації хімічного складу на діелектричні властивості кристалів $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ / О. О. Молнар, О. О. Грабар, А. А. Когутич, Ю. М. Височанський // 5-й Семінар "Властивості сегнетоелектричних і суперіонних систем". – Ужгород, 2015. – С. 39.
373. Grabar A. A. Modifications of tin thiohypodiphosphate ferroelectrics by doping and indiffusion / A. A. Grabar, K. E. Glukhov, A. A. Molnar, A. A. Kohutych, I. M. Stoika, Yu. M. Vysochanskii // IV Lithuanian-Ukrainian-Polish meeting on physics of ferroelectrics. – Palanga, 2016. – P. 30.
374. Grabar A. A. Defect states in $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ crystals formed by doping and indiffusion / A. A. Grabar, I. M. Stoika, A. A. Molnar, A. A. Kohutych, K. E. Glukhov, M. V. Tsyhyka, Yu. M. Vysochanskii, S. A. Basun, D. R. Evans // VIII

- Ukrainian scientific conference on physics of semiconductors USCPS-8. – Uzhhorod, 2018. – P. 323-324.
375. Чутора Т. В. Модифікування параметрів кристалів $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ методами легування та термодифузії / Т. В. Чутора, О. О. Грабар, І. М. Стойка, О. О. Молнар, К. Е. Глухов, К. М. Ренгач, А. А. Когутич, Ю. М. Височанський // 4th Seminar on Properties of Ferroelectric and Superionic Systems. – Uzhgorod, 2013. – P. 26-27.
 376. 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.
 377. Cole K. S. Dispersion and Absorption in Dielectrics - I Alternating Current Characteristics / K. S. Cole; R. H. Cole // Journal of Chemical Physics. – 1941. – V. 9. – P. 341-352.
 378. Molnar A. A. Influence of the electron and gamma-irradiation on dielectric properties of $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ / A. A. Molnar, H. V. Vasylyeva, I. I. Haysak, M. T. Sabolchiy, I. M. Stoika, A. A. Grabar // 6th International Seminar «Properties of ferroelectric and superionic systems». – Uzhhorod, 2016. – P. 58.
 379. Lefkowitz I. Ferroelectrics: Their electrical behavior during, and subsequent to ionizing radiations / I. Lefkowitz, K. Kramer, P. Kroeger // CFSTI. – 1965. – 142 p.
 380. Zanata M. Ionizing Radiation Effect on Ferroelectric Nonvolatile Memories and Its Dependence on the Irradiation Temperature / M. Zanata, N. Wrachien, A. Cester // IEEE Transactions on Nuclear Science. – 2008. – V. 55, I. 6. – P. 3237-3245.
 381. Ahn C. Ferroelectricity at the nanoscale: local polarization in oxide thin films and heterostructures / C. Ahn, K. Rabe, J.M. Triscone // Science. – 2004. – V. 303. – P. 488-491.
 382. Shin H. W. Nonvolatile ferroelectric memory based on PbTiO_3 gated single-layer MoS_2 field-effect transistor / H. W. Shin, J. Y. Son // Electronic Materials Letters. – 2018. – V. 14, I. 1. – P. 59–63.
 383. Zubko P. Interface physics in complex oxide heterostructures / P. Zubko, S. Gariglio, M. Gabay, P. Ghosez, J.M. Triscone // Annual Review of Condensed Matter Physics. – 2011. – V. 2. – P. 141–165.

384. Eliseev E. A. Labyrinthine domains in ferroelectric nanoparticles: a manifestation of gradient-induced morphological transition / E. A. Eliseev, Y. M. Fomichov, S. V. Kalinin, Yu. M. Vysochanskii, P. Maksymovich, A. N. Morozovska // <https://arxiv.org/pdf/1801.03545>. – 20 p.
385. Gruverman A. Piezoresponse force microscopy and recent advances in nanoscale studies of ferroelectrics / A. Gruverman, S.V. Kalinin // *Journal of Materials Science*. – 2006. – V. 41. – P. 107–116.
386. Vasudevan R. K. Spectroscopic imaging in piezoresponse force microscopy: New opportunities for studying polarization dynamics in ferroelectrics and multiferroics / R. K. Vasudevan, S. Jesse, Y. Kim, A. Kumar, S.V. Kalinin // *MRS Communications*. – 2012. – V. 2. – P. 61-73.
387. Molnar A. Domain Structure of CuInP_2S_6 Crystals Obtained by Different Methods / A. Molnar, D. Gal, H. Ban, Yu. Vysochanskii, S. Lenk, I. Rigo, M. Veres // *International Meeting "Clusters and Nanostructured Materials" (CNM-5)*. – Uzhgorod, 2018. – P. 180-182.
388. Kelly A. Crystallography and Crystal Defects / A. Kelly, K.M. Knowles // Wiley. – 2012. – 536 p.
389. Молнар О. Вплив провідності на деполяризацію кристалів CuInP_2S_6 / О. Молнар, Д. Гал, Г. Бан, Ю. Височанський // VIII Українська наукова конференція з фізики напівпровідників. – Ужгород, 2018. – С. 142-143.
390. Molnar A. Effect of the obtaining technology on the depolarization of CuInP_2S_6 crystals / A. Molnar, D. Gal, Yu. Vysochanskii, S. Lenk, I. Rigó, M. Veres // V Ukrainian - Polish - Lithuanian Meeting on Ferroelectrics Physics UPLM-V. – Uzhhorod, 2018. – P. 92.
391. Tanaka N. Scanning Transmission Electron Microscopy of Nanomaterials: Basics of Imaging and Analysis / N. Tanaka // ICP. – 2014. – 616 p.
392. Bruker Corp. [Електронний ресурс]. – Atomic Force Microscopes. – [Веб-сайт]. – Режим доступу: <https://www.bruker.com/products/surface-and-dimensional-analysis/atomic-force-microscopes.html>.
393. Bruker Corp. [Електронний ресурс]. – High-performance FESP AFM probe. – [Веб-сайт]. – Режим доступу: <https://www.brukerafmprobes.com/p-3392-scm-pit.aspx>.

394. Gwyddion [Электронный ресурс]. – Gwyddion - modular program for SPM data visualization and analysis. – [Веб-сайт]. – Режим доступа: <http://gwyddion.net/>.
395. Oxford Instruments [Электронный ресурс]. – Periodically Poled Lithium Niobate Test Sample. – [Веб-сайт]. – Режим доступа: <https://afmprobes.asylumresearch.com/accessories/ar-ppln.html>.
396. Ted Pella, Inc. [Электронный ресурс]. – SEM Paint, Paste, Aerosol - Conductive Adhesive. – [Веб-сайт]. – Режим доступа: https://www.tedpella.com/semmisc_html/sempaint.htm.
397. Novoselov K. S. Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films / K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. V. Dubonos, I. V. Grigorieva, A. A. Firsov // *Science*. – 2004. – V. 306 (5696). – P. 666-669.
398. Brewer J. E. Nonvolatile Memory Technologies with Emphasis on Flash: A Comprehensive Guide to Understanding and Using NVM Devices / J. E. Brewer, M. Gill // *IEEE*. – 2007. – 759 p.
399. Cappelletti P. Flash Memories / P. Cappelletti, C. Golla, P. Olivo, E. Zanoni // Springer. – Boston. – 1999. – 540 p.
400. Meena J. S. Overview of emerging nonvolatile memory technologies / J. S. Meena, S. M. Sze, U. Chand, T. Y. Tseng // *Nanoscale Res. Lett.* – 2014. – V. 9. – P. 526.
401. Park B. E. Ferroelectric-Gate Field Effect Transistor Memories: Device Physics and Applications / B. E. Park, H. Ishiwara, M. Okuyama, S. Sakai, S. M. Yoon // Springer. – Dordrecht. – 2016. – 347 p.
402. Fujitsu Ltd. [Электронный ресурс]. – FRAM Memory Technology. – [Веб-сайт]. – Режим доступа: <https://www.fujitsu.com/uk/products/devices/semiconductor/memory/fram/>.
403. Baudry L. Ferroelectric symmetry-protected multibit memory cell / L. Baudry, I. Lukyanchuk, V. M. Vinokur // *Scientific Reports*. – 2017. – V. 7. – P. 42196(15).
404. Boni A. G. Steplike Switching in Symmetric $\text{PbZr}_{0.2}\text{Ti}_{0.8}\text{O}_3/\text{CoFeO}_4/\text{PbZr}_{0.2}\text{Ti}_{0.8}\text{O}_3$ Heterostructures for Multistate Ferroelectric Memory / A. G. Boni, C. Chirila, I. Pasuk, R. Negrea, I. Pintilie, L. Pintilie // *Physical Review Applied* – 2017. – V. 8. – P. 034035.

405. Boni G. A. Multiple polarization states in symmetric ferroelectric heterostructures for multi-bit non-volatile memories / G. A. Boni, L. D. Filip, C. Chirila, I. Pasuk, R. Negrea, I. Pintilie, L. Pintilie // *Nanoscale*. – 2017. – V. 9. – P. 19271.
406. Uchino K. *Ferroelectric Devices* / Kenji Uchino // CRC Press. – 2010. – 361 p.
407. Lallart M. *Ferroelectrics - applications* / M. Lallart // InTech. – 2011. – 262 p.
408. Pintilie L. Coexistence of ferroelectricity and antiferroelectricity in epitaxial PbZrO₃ films with different orientations / L. Pintilie, K. Boldyreva, M. Alexe, D. Hesse // *Journal of applied physics*. – 2008. – V. 103. – P. 024101(5).
409. Li K. Electric-field-induced phase transition and pinched P–E hysteresis loops in Pb-free ferroelectrics with a tungsten bronze structure / K. Li, X. L. Zhu, X. Q. Liu, X. Ma, M. S. Fu, J. Kroupa, S. Kamba, X. M. Chen // *NPG Asia Materials* volume. – 2018. – V. 10. – P. 71–81.
410. Vysochanskii Yu. The latest achievements for Sn₂P₂S₆ family ferroelectrics: femtosecond switching and metallization / Yu. Vysochanskii, V. Haborets, A. Kohutych, A. Molnar, R. Yevych // 7th International Seminar «Properties of ferroelectric and superionic systems». – Uzhhorod, 2017. – P. 16-17.
411. Wang P. P. *Fuzzy Logic. A Spectrum of Theoretical & Practical Issues* / P. P. Wang, D. Ruan, E. E. Kerre // Springer. – 2007. – 459 p.
412. Ekiz C. Metastable and unstable states of the Blume-Capel model obtained by the cluster variation method and the path probability method / C. Ekiz, M. Keskin, O. Yalcin // *Physica A*. – 2001. – V. 293. – P. 215.
413. Yevych R. Nonlinear dynamics and metastable states in frustrated ferroelectrics with local potential of complex shape / R. Yevych, M. Medulych, A. Molnar, I. Zamaraite, A. Dziaugys, S. Svirskas, J. Banys, Yu. Vysochanskii // V Ukrainian - Polish - Lithuanian Meeting on Ferroelectrics Physics UPLM-V. – Uzhhorod, 2018. – P. 20.
414. Vysochanskii Yu. Semiconductors-Ferroics of Phosphorous Chalcogenides for Very Dense and Fast Memory Elements / Yu. Vysochanskii, V. Haborets, R. Yevych, K. Glukhov, T. Babuka, M. Medulych, A. Kohutych, A. Molnar // International Meeting "Clusters and Nanostructured Materials" (CNM-5). – Uzhgorod, 2018. – P. 36-37.

415. Grigas J. XPS of electronic structure of ferroelectric $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ crystals / J. Grigas, E. Talik, V. Lazauskas, Yu. M. Vysochanskii, R. Yevych, M. Adamiec, V. Nelkinas // *Ferroelectrics*. – 2009. – V. 378. – P. 70-78.
416. Zamaraite I. Double hysteresis loops in proper uniaxial ferroelectrics / I. Zamaraite, R. Yevych, A. Dziaugys, A. Molnar, J. Banys, S. Svirskas, Yu. Vysochanskii // *Physical Review Applied*. – 2018. – V. 10, I. 3. – P. 034017(7).
417. Selke W. The ANNNI model — Theoretical analysis and experimental application / W. Selke // *Physics Reports*. – 1988. – V. 170, I. 4. – P. 213-264.
418. Barbosa M. C. Ising model with isotropic competing interactions in the presence of a field: A tricritical-Lifshitz-point realization / M. C. Barbosa // *Physical Review E*. – 1993. – V. 48, I. 3. – P. 1744-1751.
419. Efimkin K. D. Exciton-polarons in doped semiconductors in a strong magnetic field / K. D. Efimkin, A.H. MacDonald // *Physical Review B*. – 2018. – V. 97. – P. 235432(12).
420. 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.
421. 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.
422. Molnar A. A. Piezoelectric energy converter for transforming human movement into electric current, designed to supply of mobile equipment / A. A. Molnar, V. V. Gerasimov // *5th Seminar Properties of ferroelectric and superionic systems*. – Uzhhorod, 2015. – P. 37-38.
423. Bowen C. R. Modern Piezoelectric Energy-Harvesting Materials / C. R. Bowen, V. Yu. Topolov, H. A. Kim // *Springer. Series in Materials Science*. – 2016. – V. 238. – 165 p.
424. Erturk A. Piezoelectric Energy Harvesting. First Edition / A. Erturk, D.J. Inman // *John Wiley & Sons Ltd*. – 2011. – 402 p.
425. Mitcheson P. D. Energy Harvesting From Human and Machine Motion for Wireless Electronic Devices / P. D. Mitcheson, E. M. Yeatman, G. K. Rao, A. S. Holmes, T. C. Green // *Proceedings of the IEEE*. – 2008. – V. 96, N. 9. – P. 1457-1486.

426. Wang Z. L. Triboelectric nanogenerators as new energy technology and self-powered sensors – Principles, problems and perspectives / Z. L. Wang // *Faraday Discuss.* – 2014. – V. 176. – P. 447-458.
427. Lowell J. Contact electrification / J. Lowell, A.C. Rose-Innes // *Advances in Physics.* – 1980. – V. 29. I. 6. – P. 947-1023.
428. EEsemi [Электронный ресурс]. – TriboElectric Series. – [Веб-сайт]. - Режим доступа: http://eesemi.com/tribo_series.htm.
429. AlphaLab, Inc. [Электронный ресурс]. – The TriboElectric Series. – [Веб-сайт]. – Режим доступа: <https://www.alphalabinc.com/triboelectric-series/>.
430. WikipediA. [Электронный ресурс]. – TriboElectric effect. – [Веб-сайт]. – Режим доступа: https://en.wikipedia.org/wiki/Triboelectric_effect.
431. Zi Y. Triboelectric–Pyroelectric–Piezoelectric Hybrid Cell for High-Efficiency Energy-Harvesting and Self-Powered Sensing / Y. Zi, L. Lin, J. Wang, S. Wang, J. Chen, X. Fan, P.K. Yang, F. Yi, Z. L. Wang // *Advanced Materials.* – 2015. – V. 27, I. 14. – P. 2340-2347.
432. Niu S. Theoretical systems of triboelectric nanogenerators / S. Niu, Z. L. Wang // *Nano Energy.* – 2015. – V. 11. – P. 1-32.
433. Nguyen V. Effect of humidity and pressure on the triboelectric nanogenerator / Vu Nguyen, R. Yang // *Nano Energy.* – 2013. – V. 2. – P. 604-608.
434. Wang Z. Triboelectric Nanogenerators (Green Energy and Technology) / Zhonglin Wang, Long Lin, Jun Chen, Simiao Niu, Yunlong Zi // Springer. – 2016. – 517 p.
435. Diaz A.F. A semi-quantitative tribo-electric series for polymeric materials: the influence of chemical structure and properties / A.F. Diaz, R.M. Felix-Navarro // *Journal of Electrostatics.* – 2004. – V. 62, I. 4. – P. 277-290.
436. Van de Graaff R. J. The Electrostatic Production of High Voltage for Nuclear Investigations / R. J. Van de Graaff, K. T. Compton; L. C. Van Atta // *Physical Review.* – 1933. – V. 43, I. 3. – P. 149-157.
437. Van de Graaff R. J. Electrostatic generator / R. J. Van de Graaff // U.S. Patent 1991236A. – 1931.
438. Wang S. Nanoscale triboelectric-effect-enabled energy conversion for sustainably powering portable electronics/ S. Wang, L. Lin, Z. L. Wang // *Nano Letters.* – 2012. – V. 12. – P. 6339-6346.

439. Wang S. Sliding-triboelectric nanogenerators based on in-plane charge-separation mechanism / S. Wang, L. Lin, Y. Xie, Q. Jing, S. Niu, Z. L. Wang // Nano Letters. – 2013. – V. 13, № 5. – P. 2226-2233.
440. Yang Y. A single-electrode based triboelectric nanogenerator as self-powered tracking system / Y. Yang, Y. S. Zhou, H. Zhang, Y. Liu, S. Lee, Z. L. Wang // Advanced Matererials. – 2013. – V. 25, N. 45 – P. 6594-6601.
441. Wang S. Freestanding triboelectric-layer-based nanogenerators for harvesting energy from a moving object or human motion in contact and noncontact modes / S. Wang, Y. Xie, S. Niu, L. Lin, Z. L. Wang // Advanced Materials. – 2014. – V. 26, N. 18. – P. 2818-2824.
442. Munan L. Evolutionary trend analysis of nanogenerator research based on a novel perspective of phased bibliographic coupling / L. Munan, A.L. Porterb, W.Z. Lin // Nano Energy. – 2017. – V. 34. – P. 93–102.
443. Dhakar L. Triboelectric Devices for Power Generation and Self-Powered Sensing Applications / Lokesh Dhakar // Springer Theses. Recognizing Outstanding Ph.D. Research. – 2017. – 148 p.
444. Choi D. Nanogenerators in Korea / D. Choi, Y.T. Park // MDPI. - 2018. - 162p.
445. Daewon K. Triboelectric Nanogenerator Based on the Internal Motion of Powder with a Package Structure Design / Daewon Kim, Yura Oh, Byeong-Woon Hwang, Seung-Bae Jeon, Sang-Jae Park, Yang-Kyu Choi // ACS Nano. – 2016. – V. 10, I. 1. – P. 1017-1024.
446. Molnar A. Increasing of the efficiency of triboelectric nanogenerators by using ferroelectrics as active elements / A. Molnar, K. Fedyo, D. Gal, H. Ban, V. Gerasimov // V Ukrainian - Polish - Lithuanian Meeting on Ferroelectrics Physics UPLM-V. – Uzhhorod. – 2018. – P. 93.
447. Briscoe J. Nanostructured Piezoelectric Energy Harvesters / J. Briscoe, S. Dunn // SpringerBriefs in Materials. – 2014. – 65 p.
448. Parinov I.A. Advanced nano - and piezoelectric materials and their a pplications / Ivan A. Parinov // Nova. New York. – 2014. – 261 p.
449. Laughton M. A. Electrical Engineer's Reference Book / M. A. Laughton, D. F. Warne // Newnes. – 2002. – 1504 p.
450. Ye Z. G. Handbook of dielectric, piezoelectric and ferroelectric materials. / Zuo-Guang Ye // CRC Press. – 2008. – 1091 p.

451. Ebnesajjad S. Expanded PTFE Applications Handbook: Technology, Manufacturing and Applications (Plastics Design Library) 1st Edition / Sina Ebnesajjad // William Andrew. – 2016. – 300 p.
452. Li K. Rotational Triboelectric Nanogenerator Based on a PDMS@CS Composite Material / K. Li, Y.S. Wu, Q. Liu, G.G. Cheng, Z.Q. Zhang, L.Q. Guo, Y. Wang, J.N. Ding // The Journal of Physical Chemistry C. – 2018. – V. 122(43). – P. 24578-24584.
453. Wimpenny D. I. Advances in 3D Printing & Additive Manufacturing Technologies / D. I. Wimpenny, P. M. Pandey // Springer. – 2017. – 200 p.
454. Molnar A. 3D Triboelectric Nanogenerator Based on Ferroelectric Powder Internal Motion / A. Molnar, D. Gal, H. Ban, V. Gerasimov // Joint Conferences on Advanced Materials and Technologies, The 14th Conference on Functional and Nanostructured Materials, FNMA'17. – Lviv & Yaremche. – 2017. – P. 109-110.
455. Fan F. R. Complementary power output characteristics of electromagnetic generators and triboelectric generators / F.R. Fan, W. Tang, Y. Yao, J. Luo, C. Zhang, Z.L. Wang // Nanotechnology. – 2014. – V. 25. – P. 135402(7).
456. Молнар О. О. Система телеметрії з використанням альтернативних джерел енергії / О. О. Молнар, В. В. Герасимов, Г. Й. Бан, Д. Л. Гал // PFSS-VII, 7th International Seminar «Properties of ferroelectric and superionic systems». – Uzhhorod, 2017. – P. 50-51.
457. Suo G. Piezoelectric and Triboelectric Dual Effects in Mechanical-Energy Harvesting Using BaTiO₃/Polydimethylsiloxane Composite Film / G. Suo, Y. Yu, Z. Zhang, S. Wang, P. Zhao, J. Li, X. Wang // ACS Applied Materials and Interfaces. - 2016. – V. 8 (50). – P. 34335-34341.
458. Бан Г. И. Трибоэлектрический источник питания для мобильной электроники / Г. И. Бан, Д. В. Гал, В. В. Герасимов, А. А. Молнар // 21-й міжнародний молодіжний форум «Радіoeлектроніка та молодь у XXI столітті». – Харків, 2017. – Т. 1. – С. 11-12.
459. Niu S. Optimization of Triboelectric Nanogenerator Charging Systems for Efficient Energy Harvesting and Storage / Simiao Niu, Ying Liu, Yu Sheng Zhou, Sihong Wang, Long Lin, Zhong Lin Wang // IEEE Transaction on Electron Devices. – 2015. – V. 62, № 2. – P. 641-647.

460. Zi Y. Standards and figure-of-merits for quantifying the performance of triboelectric nanogenerators / Y. Zi, S. Niu, J. Wang, Z. Wen, W. Tang, Z. L. Wang // Nature Communications. – 2015. – V. 6. – P. 9376.
461. Maxwell Technologies [Електронний ресурс]. - Ultracapacitor Overview. - [Веб-сайт]. - Режим доступу: <https://www.maxwell.com/products/ultracapacitors>.
462. Молнар А. А. Разработка системы персональной телеметрии с использованием альтернативных источников энергии / А. А. Молнар, А. А. Грабар, В. В. Герасимов, Г. Й. Бан, Д. Л. Гал // IX Международная научно-практическая Интернет-конференция «Инновационные технологии обучения физико-математическим и профессионально-техническим дисциплинам». – Мозырь. – 2017. – С. 159-160.
463. Analog Devices [Електронний ресурс]. - Nanopower Buck-Boost DC/DC with Energy Harvesting Battery Life Extender. - [Веб-сайт]. - Режим доступу: <https://www.analog.com/en/products/ltc3330.html>.
464. Молнар О. О. Телеметричний пристрій оцінки комфортності одягу / О. О. Молнар, В. В. Герасимов, І. Куритнік : пат. 115671 Україна : МПК G01N 33/36 (2006.01) ; заявл. 31.10.2016 ; опубл. 25.04.2017, Бюл. № 8.
465. Молнар О. О. Система дистанційного спостереження за фізіологічним станом людини / О. О. Молнар, В. В. Герасимов, Г. Й. Бан, Д. Л. Гал // II Форум медичних фізиків України. – Київ. – 2017. – С. 22-27.
466. Герасимов В. В. Тенденції розвитку технічних систем "розумного одягу" / В. В. Герасимов, О. О. Молнар, І. П. Курітнік // IV-а Міжнародна наукова конференція "Вимірювання, контроль та діагностика в технічних системах". – Вінниця. – 2017. – С. 211-212.
467. 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.
468. Molnar A. The Development of Monitoring Devices in the „Man-Clothes” System Based on Modern Microcontrollers / A. Molnar, V. Gerasimov, I.P. Kurytnik // Pomiar Automatyka Robotyka. – 2016. – R. 20, N 2. – P. 11–15.

ДОДАТОК А

Список публікацій здобувача 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. Височанський Ю. М. Дослідження природи проміжкової квазіантиполярної фази в кристалах CuCrP_2S_6 / Ю. М. Височанський,

- I. 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 $MM'P_2X_6$ 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 $CuInP_2Se_6$: 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 $Sn_2P_2S_6$ / 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 $CuInP_2(Se_xS_{1-x})_6$ layered crystals / Yu. M. Vysochanskii, **A. A. Molnar**, M. I. Gurzan, V. B. Cajipe // *Ferroelectrics*. – 2001. – V. 257. – P. 147–154.
 20. Drobnich A. V. The effect of size factor on the phase transition in $Sn_2P_2S_6$ crystals: experimental data and simulation in ANNNI model / A. V. Drobnich, **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 $CuInP_2(Se_xS_{1-x})_6$ 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 Disorder Effects in $CuInP_2(S_{1-x}Se_x)_6$ 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. Kohutych, S. I. Perechinskii, V. Samulionis, J. Banys, Y. M. Vysochanskii // Physica Status Solidi B253. – 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. Kohutych, Yu. M. Vysochanskii // Physical Review B. – 2016. – V. 93, I. 1. – P. 014101(12).
28. Yevych R. Valence fluctuations in $\text{Sn}(\text{Pb})_2\text{P}_2\text{S}_6$ ferroelectrics / R. Yevych, V. Haborets, M. Medulych, **A. Molnar**, A. Kohutych, A. Dziaugys, Ju. Banys, Yu. Vysochanskii // Low Temperature Physics / 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 // Pomiar 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).

ДОДАТОК Б

Відомості про апробацію результатів дисертації

Патент:

1. Телеметричний пристрій оцінки комфортності одягу / **О. О. Молнар**, В. В. Герасимов, І. Куритнік : пат. 115671 Україна : МПК G01N 33/36 (2006.01) ; заявл. 31.10.2016 ; опубл. 25.04.2017, Бюл.№ 8.

Тези доповідей на конференціях:

1. Горват А. А. Влияние освещения на релаксационные эффекты в сегнетоэлектриках-полупроводниках $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}(\text{Se})_6$ / А. А. Горват, **А. А. Молнар**, Ю. М. Высочанский, Ю. С. Наконечный // VII Международный семинар по физике сегнетоэлектриков-полупроводников. – Ростов - на - Дону, 1996. – С. 123-124.
2. Vysochanskii Yu. The properties of the incommensurate phase of proper ferroelectrics in the vicinity of lock-in transition / Yu. Vysochanskii, M. M. Khoma, **A. A. Molnar** // XXII International School and III Polish-Ukrainian Meeting on Ferroelectrics Physics. – Kudowa Zdroj, 1996.
3. Cajipe V. B. Dynamics of the ferro-paraelectric transition in layered CuInP_2S_6 / V. B. Cajipe, X. Bourdon, C. Payen, Yu. M. Vysochanskii, **A. A. Molnar**, V. A. Stephanovich, H. Mutka; H. Schober, B. Frick // American Physical Society, Annual March Meeting. – Los Angeles, CA, 1998. – abstract C17.07.
4. Vysochanskii Yu. M. Phase transition in $\text{CuInP}_2(\text{Se}_x\text{S}_{1-x})_6$ layered crystals / Yu. M. Vysochanskii, **A. A. Molnar**, M. I. Gurzan // The 5th Euroconference on Application of Polar Dielectric ECAPD-5. – Jurmala, 2000. – P. 56.
5. Belej L. Phase Transitions in $\text{CuInP}_2(\text{Se}_x\text{S}_{1-x})_6$ crystals on the Birefringence and Dielectric Data / L. Belej, S. I. Perechinskii, **A. A. Molnar**, I. P. Pritz, M. I. Gurzan, Yu. M. Vysochanskii // VI Ukrainian-Polish and II East-European Meeting on Ferroelectrics Physics. - Uzhgorod-Synjak, 2002. - P. 67.
6. Molnar A. A. Relaxation phenomena in $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ proper uniaxial ferroelectric-semiconductor crystals / **A. A. Molnar** // VI Ukrainian-Polish and II East-

- European Meeting on Ferroelectrics Physics. – Uzhgorod-Synjak, 2002. – P. 88.
7. Drobnich A. V. Influence of the dimension factor on the phase transitions in $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ crystals: experimental data and simulation in annni model / A. V. Drobnich, **A. A. Molnar**, A. V. Gomonnaj, I. P. Prits, Yu. M. Vysochanskii // VI Ukrainian-Polish and II East-European Meeting on Ferroelectrics Physics – Uzhgorod-Synjak, 2002. – P. 101.
 8. Grabar A. A. Photorefractive effect in Te-doped $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ / A. A. Grabar, I. V. Kedyk, **A. A. Molnar**, I. M. Stoika, Yu. M. Vysochanskii // DIFE 2003, Nato advanced research workshop on the disordered Ferroelectrics. – Kiev, 2003.
 9. Vysochanskii Yu. Relaxation and phase transitions in $\text{CuInP}_2\text{S}(\text{Se})_6$ crystals / Yu. Vysochanskii, M. Maior, V. Vrabel, L. Belej, **A. Molnar**, S. Perechinskii // VI Polish-Ukrainian Meeting and XXVII International School on Ferroelectric Physics. – Ustron-Zdroj, 2004.
 10. Vysochanskii Yu. M. Lattice multistability and phase transitions on $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ type ferroelectrics / Yu. M. Vysochanskii, M. M. Khoma, **A. A. Molnar** // Seminar "Properties of ferroelectric and superionic systems". – Uzhgorod, 2007. – P. 18.
 11. Grabar A. A. Doping of $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ ferroelectric crystals for photorefractive applications / A. A. Grabar, I. V. Kedyk, K. V. Bodnar, I. M. Stoika, I. P. Prits, **A. A. Molnar**, M. I. Gurzan, Yu. Vysochanskii // Russia/CIS/Baltic/Japan Symposium on Ferroelectricity. – Vilnius, 2008. – P. 109.
 12. Molnar A. A. LabView based lock-in amplifier for dielectric and mechanical investigation at infralow frequencies / **A. A. Molnar**, A. E. Kristoforiy, A. A. Horvat // 2nd Seminar on Properties of Ferroelectric and Superionic Systems. – Uzhgorod, 2009. – P. 37
 13. Horvat A. Mechanic relaxation measurements in the infralow frequency region / A. Horvat, **A. Molnar**, A. Kristoforiy, V. Minkovich // 3rd Seminar on Properties of Ferroelectric and Superionic Systems. – Uzhgorod, 2010. – P. 44.

14. Грабар О. О. Фоторефрактивні властивості легованих сегнетонапівпровідникових кристалів $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ / О. О. Грабар, І. М. Стойка, І. П. Пріц, **О. О. Молнар**, К. М. Ренгач, Ю. М. Височанський // V Українська наукова конференція з фізики напівпровідників. – Ужгород, 2011. – С. 265-266.
15. Bilanych R. Griffiths phases on state diagramm of $\text{Sn}(\text{Pb})_2\text{P}_2\text{S}(\text{Se})_6$ ferroelectrics / R. Bilanych, A. Kohutych, **A. Molnar**, V. Samulionis, S. Perechinnskii, S. Motrya, I. Stoika, Yu. Vysochanskii // V Українська наукова конференція з фізики напівпровідників. – Ужгород, 2011. – С. 418.
16. Vysochanskii Yu. Griffiths phase manifestation in $(\text{Pb}_y\text{S}_{1-y})_2\text{P}_2\text{S}_6$ ferroelectrics / Yu. Vysochanskii, R. Bilanych, A. Kohutych, **A. Molnar**, V. Samulionis, R. Yevych, S. Perechinskii, I. Stoika // 4-th Conference on Statistical Physics. Modern Trends and Applications. – Lviv, 2012. – P. 215.
17. Vysochanskii Yu. Lifshitz point and tricriticality on phase diagram of $\text{Sn}_2\text{P}_2(\text{Se}_x\text{S}_{1-x})_6$ ferroelectrics / Yu. Vysochanskii, R. Bilanych, A. Kohutych, R. Yevych, **A. Molnar**, V. Samulionis, S. Perechinskii, I. Stoika // II Ukrainian-Polish-Lithunian Meeting on Ferroelectrics Physics. – Lviv, 2012. – P. 14.
18. Grabar A. A. Study of dielectric hysteresis in $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ ferroelectric crystals / A. A. Grabar, **A. A. Molnar**, K. M. Rengach, T. V. Chutora, I. M. Stoika, Yu. M. Vysochanskii // II Ukrainian-Polish-Lithunian Meeting on Ferroelectrics Physics. – Lviv, 2012. – P. 49.
19. Grabar A. A. Low-frequency dielectric dispersion in doped $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ ferroelectric crystals / A. A. Grabar, **A. A. Molnar**, K. M. Rengach, I. M. Stoika, Yu. M. Vysochanskii // II Ukrainian-Polish-Lithunian Meeting on Ferroelectrics Physics. – Lviv, 2012. – P. 59
20. Vysochanskii Yu. Polarons in chalcogenide ferroelectrics / Yu. Vysochanskii, M. Medulych, **A. Molnar**, K. Fedyo, R. Yevych, K. Glukhov // International Meeting “Clusters and Nanostructured Materials (CNM-3)”. – Uzhgorod, 2012. – P. 29.

21. Molnar A. Griffiths phase and tricriticality in $(\text{Pb}_y\text{Sn}_{1-y})_2\text{P}_2\text{S}_6$ crystals / **A. Molnar**, R. Bilanych, A. Kogutych, V. Samulionis, R. Yevych, S. Perechinskii, I. Stoika, Yu. Vysochanskii // International Meeting “Clusters and Nanostructured Materials (CNM-3)”. - Uzhgorod, 2012. - P. 113.
22. 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. Yevich, M. Maior // 13th International Meeting on Ferroelectricity. – Krakow, 2013. – P. 437.
23. Bylanych R. Nonequilibrium effects near the Lifshitz and tricritical points in $\text{Sn}(\text{Pb})_2\text{P}_2\text{S}(\text{Se})_6$ ferroelectrics / R. Bylanych, **A. Molnar**, A. Kohutych, V. Samulionis, J. Banys, R. Yevych, S. Perechinskii, I. Stoika, Yu. Vysochanskii // 13th International Meeting on Ferroelectricity. – Krakow, 2013. – P. 439.
24. Dziaugys A. Polaronic relaxations in $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ ferroelectrics / A. Dziaugys, J. Banys, **A. Molnar**, M. Medulych, Yu. Vysochanskii // Fundamental Physics of Ferroelectrics and Related Materials. – Ames, Iowa, 2013. – P. 118-119.
25. Медулич М. М. Полярони малого радіусу та вакансії в сегнетоелектрика $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}(\text{Se})_6$ / М. М. Медулич, К. Є. Глухов, **О. О. Молнар**, Р. М. Євич, М. М. Майор, Х. В. Федько, А. Каллай, Ю. М. Височанський // 4th Seminar on Properties of Ferroelectric and Superionic Systems. – Uzhgorod, 2013. – P. 12-13.
26. Біланич Р. М. Нерівноважність та полікритичні точки в сегнетоелектриках сімейства $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ / Р. М. Біланич, **О. О. Молнар**, А. А. Когутич, Р. М. Євич, Я. І. Шваля, В. Самуліоніс, Ю. Баніс, С. І. Перечинський, І. М. Стойка, Ю. М. Височанський // 4th Seminar on Properties of Ferroelectric and Superionic Systems. – Uzhgorod, 2013. – P. 24-25.
27. Чутора Т. В. Модифікування параметрів кристалів $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ методами легування та термодифузії / Т. В. Чутора, О. О. Грабар, І. М. Стойка, **О. О. Молнар**, К. Е. Глухов, К. М. Ренгач, А. А. Когутич, Ю. М. Висо-

- чанський // 4th Seminar on Properties of Ferroelectric and Superionic Systems. – Uzhgorod, 2013. – P. 26-27.
28. Ренгач К. М. Модифікована методика дослідження петель діелектричного гістерезису в сегнетонапівпровідникових кристалах / К. М. Ренгач, **О. О. Молнар**, Я. І. Талабішка, О. О. Грабар // 4th Seminar on Properties of Ferroelectric and Superionic Systems. – Uzhgorod, 2013. – P. 27-28.
29. Горват А. А. Діелектричні властивості сегнетоелектричних композитних матеріалів на основі стекол $\text{SbSI-As}_2\text{S}_3$ / А. А. Горват, В. В. Гуранич, В. В. Мінкович, **О. О. Молнар**, В. М. Рубіш // 4th Seminar on Properties of Ferroelectric and Superionic Systems. – Uzhgorod, 2013. – P. 38.
30. Біланич Р. М. Прояви метастабільності при сегнетоелектричному впорядкуванні в твердих розчинах на основі $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ / Р. М. Біланич, **О. О. Молнар**, А. А. Когутич, Р. М. Євич, В. Самуліоніс, Ю. Баніс, С. І. Перечинський, І. М. Стойка, Ю. М. Височанський // VI Українська наукова конференція з фізики напівпровідників, УНКФН-6. – Чернівці, 2013. – С. 246.
31. Чутора Т. В. Модифікація властивостей сегнетонапівпровідникових кристалів $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ легуванням та післяростовою обробкою / Т. В. Чутора, О. О. Грабар, І. М. Стойка, **О. О. Молнар**, К. Е. Глухов, К. М. Ренгач, А. А. Когутич, Ю. М. Височанський // VI Українська наукова конференція з фізики напівпровідників, УНКФН-6. – Чернівці, 2013. – С. 592-593.
32. Grabar A. A. Modifications of the $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ ferroelectrics-semiconductors by their doping / A. A. Grabar, T. V. Chutora, I. M. Stoika, K. E. Glukhov, A. A. Kohutych, **A. A. Molnar**, K. M. Rengach, Yu. M. Vysochanskii // VIII міжнародна школа-конференція «Актуальні проблеми фізики напівпровідників». – Дрогобич, 2013р. – С. 73.
33. Dziaugys A. Nonequilibrium effects and polaronic relaxation in $\text{Sn(Pb)}_2\text{P}_2\text{S(Se)}_6$ ferroelectrics / A. Dziaugys, R. Bilanych, **A. Molnar**, M. Medulych, A. Kohutych, R. Yevych, J. Banys, Yu. Vysochanskii //

- Fundamental Physics of Ferroelectrics and Related Materials. – Washington, DC, 2014. – P. 130-131.
34. Molnar A. Nonequilibrium effects near the Lifshitz point in $\text{Sn}_2\text{P}_2(\text{Se}_x\text{S}_{1-x})_6$ uniaxial ferroelectrics / **A. Molnar**, R. Bilanych, R. Yevych, A. Kohutych, V. Samulionis, J. Banys, K. Rushchanskii, Yu. Vysochanskii // Conference on Application of Polar Dielectrics. – Vilnius, 2014. – P. 138.
 35. Grabar A. A. Dielectric parameters of the modified $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ ferroelectrics / A. A. Grabar, **A. A. Molnar**, I. M. Stoika, K. E. Glukhov, A. A. Kohutych, K. M. Rengach, Yu. M. Vysochanskii // III Polish-Lithuanian-Ukrainian meeting on ferroelectrics physics. – Wroclav, 2014. – P. 10.
 36. Bilanych R. Tricritical Point and Virtual ferroelectricity $(\text{Pb}_y\text{Sn}_{1-y})_2\text{P}_2\text{S}_6$ / R. Bilanych, **A. Molnar**, M. Medulych, V. Shvalia, A. Kohutych, R. Yevych, A. Dziaugys, V. Samulions, J. Banys, Yu. M. Vysochanskii // Russian/CIS/Baltic/Japanese Symposium on Ferroelectricity, Functional materials and NanoTechnologies. – Riga, 2014. – P. 231.
 37. Dziaugys A. Charge disproportionation as origin of ferroelectricity in $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ type compounds / A. Dziaugys, V. Haborets, M. Medulych, **A. Molnar**, R. Yevych, A. Kohutych, J. Banys, Yu. Vysochanskii // FM&NT-2015, Functional Materials and Nanotechnologies. – Vilnius, 2015. – P. 179.
 38. Chutora T. V. Photorefractive parameters of the doped $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ ferroelectrics crystals / T. V. Chutora, A. A. Grabar, I. M. Stoika, K. E. Glukhov, A. A. Kohutych, **A. A. Molnar**, Yu. M. Vysochanskii // XXII Galyna Puchkova International School-Seminar, Spectroscopy of Molecules and Crystals. – Chynadiyovo, 2015. – P. 88.
 39. Grabar A. A. Optical and dielectric parameters of the modified $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ ferroelectrics / A. A. Grabar, **A. A. Molnar**, A. A. Kohutych, I. M. Stoika, K. E. Glukhov, T. V. Chutora, Yu. M. Vysochanskii // XXII Galyna Puchkova International School-Seminar, Spectroscopy of Molecules and Crystals. – Chynadiyovo, 2015. – P. 95.

40. Horvat A. A. Crystallization of aged and As-quenched glassy selenium alloys / A. A. Horvat, V. V. Minkovich, **A. A. Molnar** // International Meeting "Clusters and Nanostructured Materials", CNM'4. – Uzhgorod, 2015. – P. 104.
41. Haborets V. Quantum paraelectric $\text{Pb}_2\text{P}_2\text{S}_6$ with charge instability / V. Haborets, M. Medulych, V. Shvalya, **A. Molnar**, R. Yevich, A. Kohutych, A. Dziaugys, J. Banys, Yu. Vysochanskii // International Meeting "Clusters and Nanostructured Materials", CNM'4. – Uzhgorod, 2015. – P. 137.
42. Yevich R. Quantum paraelectric and ferroelectric states in $(\text{Pb}_y\text{Sn}_{1-y})_2\text{P}_2\text{S}_6$ crystals / R. Yevich, V. Haborets, M. Medulych, **A. Molnar**, A. Kohutych, A. Dziaugys, J. Banys, Yu. Vysochanskii // 5th Seminar Properties of ferroelectric and superionic systems. – Uzhhorod, 2015. – P. 22-23.
43. Grabar A. A. Modification of $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ ferroelectric crystals by doping and indiffusion / A. A. Grabar, I. M. Stoika, A. A. Kohutych, **A. A. Molnar**, K. E. Glukhov, T. V. Chutora, Yu. M. Vysochanskii // 5th Seminar Properties of ferroelectric and superionic systems. – Uzhhorod, 2015. – P. 25.
44. Molnar A. A. Piezoelectric energy converter for transforming human movement into electric current, designed to supply of mobile equipment / **A. A. Molnar**, V. V. Gerasimov // 5th Seminar Properties of ferroelectric and superionic systems. – Uzhhorod, 2015. – P. 37-38.
45. Молнар О. О. Вплив модифікації хімічного складу на діелектричні властивості кристалів $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ / **О. О. Молнар**, О. О. Грабар, А. А. Когутич, Ю. М. Височанський // 5-й Семінар "Властивості сегнетоелектричних і суперіонних систем". – Ужгород, 2015. – С. 39.
46. Gerasimov V. Perspective elements (sources) of accumulating electric energy for portable devices. / V. Gerasimov, **A. Molnar** // International Joint Conference on Environmental and Light Technologies. - Budapest, 2015. - P. 100.
47. Молнар О. О. Концепція розвитку системи енергозабезпечення «РОЗУМНОГО ОДЯГУ» / **О. О. Молнар**, В. В. Герасимов // Наука та

- освіта: актуальні проблеми досліджень на сучасному етапі. – Мукачево, 2016. – С. 363-365.
48. Molnar A. The development of monitoring devices in the system "man-clothes" based on modern microcontrollers / **A. Molnar**, V. Gerasimov, P. Kuritnik // 12th International Scientific Conference "Optimisation of mechanical systems and machinery". – Jasna, Demanovska dolina, 2016. – P. 20.
 49. Vysochanskii Yu. Electronic Correlations And Ferroelectricity In Phosphorous Chalcogenides / Yu. Vysochanskii, R. Yevych, V. Haborets, M. Medulych, **A. Molnar**, A. Kohutych, A. Dziaugys, J. Banys // 13th Russia/CIS/Baltic/Japan Symposium on Ferroelectricity & International Workshop on Relaxor Ferroelectrics. – Matsue, 2016.
 50. Kohutych A. Ferroelectricity and Semiconductor – Metal Transition in $\text{Sn(Pb)}_2\text{P}_2\text{S}_6$ Compounds with Valence Fluctuations / A. Kohutych, **A. Molnar**, R. Yevych, V. Haborets, M. Medulych, A. Dziaugys, Ju. Banys, Yu. Vysochanskii // IV Lithuanian-Ukrainian-Polish meeting on physics of ferroelectrics. – Palanga, 2016. – P. 87.
 51. Grabar A. A. Modifications of tin thiohypodiphosphate ferroelectrics by doping and indiffusion / A. A. Grabar, K. E. Glukhov, **A. A. Molnar**, A. A. Kohutych, I. M. Stoika, Yu. M. Vysochanskii // IV Lithuanian-Ukrainian-Polish meeting on physics of ferroelectrics. – Palanga, 2016. – P. 30.
 52. Vysochanskii Yu. Semiconductor – metal transition in $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ crystals with valence fluctuations / Yu. Vysochanskii, A. Kohutych, **A. Molnar**, V. Haborets, R. Yevych, M. Medulych // VII Українська наукова конференція з фізики напівпровідників (УНКФН–7). – Дніпро, 2016. – P. 532-533.
 53. Medulych M. Tricriticality and polarons in phosphorous chalcogenide ferroelectrics with valence fluctuations / M. Medulych, **A. Molnar**, R. Yevych, K. Fedyo, A. Kohutych, K. Glukhov, A. Dziaugys, J. Banys, Yu. Vysochanskii // PPFSS-VI, 6th International Seminar «Properties of ferroelectric and superionic systems». – Uzhhorod, 2016. – P. 23.

54. Horvat A. A. Dielectric properties investigation at radiofrequencies / A. A. Horvat, **A. A. Molnar**, V. V. Minkovych // PPFSS-VI, 6th International Seminar «Properties of ferroelectric and superionic systems». – Uzhhorod, 2016. – P. 40.
55. Molnar A. Triboelectric-piezoelectric nanogenerator based on the internal motion of ferroelectric powder / **A. Molnar**, V. Gerasimov, D. Gal // PFSS-VI, 6th International Seminar «Properties of ferroelectric and superionic systems». – Uzhhorod, 2016. – P. 55-56.
56. Molnar A. Influence of diffusion and variation of chemical composition on the dielectric properties of $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ ferroelectric crystals / **A. Molnar**, A. Grabar, A. Kohutych, Yu. Vysochanskii, D. Gal, A. Sovga // PFSS-VI, 6th International Seminar «Properties of ferroelectric and superionic systems». – Uzhhorod, 2016. – P. 57.
57. Molnar A. A. Influence of the electron and gamma-irradiation on dielectric properties of $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ / **A. A. Molnar**, H. V. Vasylyeva, I. I. Haysak, M. T. Sabolchii, I. M. Stoika, A. A. Grabar // PPFSS-VI, 6th International Seminar «Properties of ferroelectric and superionic systems». – Uzhhorod, 2016. – P. 58.
58. Shershun M. Telemetry system for smart clothes / M. Shershun, D. Gal, V. Gerasimov, **A. Molnar** // VI Inter University Conference of Students, PhD Students and Young Scientists "Engineer of XXI Century". – Bielsko-Biala, 2016. – P. 793-798.
59. Грабар О. О. Модифікування параметрів кристалів типу $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ методами термодифузії та легування / О. О. Грабар, А. А. Когутич, **О. О. Молнар**, К. Є. Глухов, Ю. Ю. Газа, Л. І. Газа, М. М. Данко, І. М. Стойка, Ю. М. Височанський // PFSS-VII, 7th International Seminar «Properties of ferroelectric and superionic systems». – Uzhhorod, 2017. – P. 12.
60. Vysochanskii Yu. The latest achievements for $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ family ferroelectrics: femtosecond switching and metallization / Yu. Vysochanskii, V. Haborets, A. Kohutych, **A. Molnar**, R. Yevych // PFSS-VII, 7th International Seminar

- «Properties of ferroelectric and superionic systems». – Uzhhorod, 2017. – P. 16-17.
61. Молнар О. О. Система телеметрії з використанням альтернативних джерел енергії / **О. О. Молнар**, В. В. Герасимов, Г. Й. Бан, Д. Л. Гал // PFSS-VII, 7th International Seminar «Properties of ferroelectric and superionic systems». – Uzhhorod, 2017. – P. 50-51.
62. Molnar A. Investigation of the influence of post-growth processing of $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ crystals on their dielectric hysteresis loops / **A. Molnar**, A. Grabar, V. Gerasimov, A. Sovga, D. Gal, H. Ban // PFSS-VII, 7th International Seminar «Properties of ferroelectric and superionic systems». – Uzhhorod, 2017. – P. 52-53.
63. Бан Г. И. Трибоэлектрический источник питания для мобильной электроники / Г. И. Бан, Д. В. Гал, В. В. Герасимов, **А. А. Молнар** // 21-й міжнародний молодіжний форум «Радіоелектроніка та молодь у XXI столітті». – Харків, 2017. – Т. 1. – С. 11-12.
64. Мінькович В. В. Автоматизована система для дослідження діелектричних властивостей у діапазоні радіочастот / В. В. Мінькович, **О. О. Молнар**, А. А. Горват // 21-й міжнародний молодіжний форум «Радіоелектроніка та молодь у XXI столітті». – Харків, 2017. – Т. 1. – С. 47-48.
65. Гал Д. Л. Прецизійний терморегулятор / Д. Л. Гал, Г. Й. Бан, В. В. Герасимов, **О. О. Молнар** // 21-й міжнародний молодіжний форум «Радіо-електроніка та молодь у XXI столітті». – Харків, 2017. – Т. 4. – С. 200-201.
66. Молнар А. А. Разработка системы персональной телеметрии с использованием альтернативных источников энергии / **А. А. Молнар**, А. А. Грабар, В. В. Герасимов, Г. Й. Бан, Д. Л. Гал // IX Международная научно-практическая Интернет-конференция «Инновационные технологии обучения физико-математическим и профессионально-техническим дисциплинам». – Мозырь, 2017. – С. 159-160.

67. Molnar A. 3D Triboelectric Nanogenerator Based on Ferroelectric Powder Internal Motion / **A. Molnar**, D. Gal, H. Ban, V. Gerasimov // 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, 2017. – P. 109-110.
68. Grabar A. A. Optical and Dielectric Parameters of $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ Crystals Modified by Doping and thermoinduced Diffusion / A. A. Grabar, I. M. Stoika, A. A. Kohutych, M. V. Tsyhyka, R. E. Pavlyshyn, K. E. Glukhov, **A. A. Molnar**, Yu. M. Vysochanskii // Seminar "New Multiferoics and Superionic Conductors for Acustoelectronics and Solid State Ionics". – Vilnius, 2017. – P. 27.
69. Молнар О. О. Система дистанційного спостереження за фізіологічним станом людини / **О. О. Молнар**, В. В. Герасимов, Г. Й. Бан, Д. Л. Гал // II Форум медичних фізиків України. – Київ, 2017. – С. 22-27.
70. Герасимов В. В. Тенденції розвитку технічних систем "розумного одягу" / В. В. Герасимов, **О. О. Молнар**, І. П. Курітник // IV-а Міжнародна наукова конференція "Вимірювання, контроль та діагностика в технічних системах". – Вінниця, 2017. – С. 211-212.
71. Мінькович В. Установка для дослідження дисипативних процесів релаксаційної природи в твердих тілах / В. Мінькович, А. Горват, **О. Молнар**, Р. Павлишин // II Всеукраїнській науково-практичній конференції MEICS-2017 "Перспективні напрямки сучасної електроніки, інформаційних і комп'ютерних систем". – Дніпро, 2017р. – С. 313-315.
72. Молнар А. А. Использование программируемых вентильных матриц при изучении курсов микропроцессорная техника и цифровая схемотехника / **А. А. Молнар**, А. А. Грабар, В. В. Герасимов, Г. Й. Бан, Д. Л. Гал // X Юбилейная Международная научно-практическая интернет-конференция «Инновационные технологии обучения физико-

- математическим и профессионально-техническим дисциплинам». – Мозыр, 2018. – С. 308-310,
73. 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 // Міжнародна науково-практична конференція молодих вчених та студентів «Інформаційне, програмне та технічне забезпечення систем управління організаційно-технологічними комплексами». – Луцьк, 2018. – С. 53.
 74. Yevych R. Nonlinear dynamics and metastable states in frustrated ferroelectrics with local potential of complex shape / R. Yevych, M. Medulych, **A. Molnar**, I. Zamaraite, A. Dziaugys, S. Svirskas, J. Banys, Yu. Vysochanskii // V Ukrainian - Polish - Lithuanian Meeting on Ferroelectrics Physics UPLM-V. – Uzhhorod, 2018. – P. 20.
 75. Grabar A. A. $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ type ferroelectrics modified by doping and indiffusion / A. A. Grabar, I. M. Stoika, **A. A. Molnar**, A. A. Kohutych, K. E. Glukhov, M. V. Tsyhyka, Yu. M. Vysochanskii, S. A. Basun, D. R. Evans // V Ukrainian - Polish - Lithuanian Meeting on Ferroelectrics Physics UPLM-V. – Uzhhorod, 2018. – P. 33.
 76. Horvat A. Relaxation processes description in dielectrics by fractional derivatives / A. Horvat, **A. Molnar**, V. Minkovych // V Ukrainian - Polish - Lithuanian Meeting on Ferroelectrics Physics UPLM-V. – Uzhhorod, 2018. – P. 85.
 77. Molnar A. Effect of the obtaining technology on the depolarization of CuInP_2S_6 crystals / **A. Molnar**, D. Gal, Yu. Vysochanskii, S. Lenk, I. Rigó, M. Veres // V Ukrainian - Polish - Lithuanian Meeting on Ferroelectrics Physics UPLM-V. – Uzhhorod, 2018. – P. 92.
 78. Molnar A. Increasing of the efficiency of triboelectric nanogenerators by using ferroelectrics as active elements / **A. Molnar**, K. Fedyo, D. Gal, H. Ban, V. Gerasimov // V Ukrainian - Polish - Lithuanian Meeting on Ferroelectrics Physics UPLM-V. – Uzhhorod, 2018. – P. 93.

- 79.Молнар О. Вплив провідності на деполяризацію кристалів CuInP_2S_6 / О. Молнар, Д. Гал, Г. Бан, Ю. Височанський // VIII Українська наукова конференція з фізики напівпровідників УНКФН-8. – Ужгород, 2018. – С. 142-143.
- 80.Grabar A. A. Defect states in $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ crystals formed by doping and indiffusion / A. A. Grabar, I. M. Stoika, **A. A. Molnar**, A. A. Kohutych, K. E. Glukhov, M. V. Tsyhyka, Yu. M. Vysochanskii, S. A. Basun, D. R. Evans // VIII Ukrainian scientific conference on physics of semiconductors USCPS-8. – Uzhhorod, 2018. – P. 323-324.
- 81.Vysochanskii Yu. Semiconductors-Ferroics of Phosphorous Chalcogenides for Very Dense and Fast Memory Elements / Yu. Vysochanskii, V. Haborets, R. Yevych, K. Glukhov, T. Babuka, M. Medulych, A. Kohutych, **A. Molnar** // International Meeting "Clusters and Nanostructured Materials" (CNM-5). – Uzhgorod, 2018. – P. 36-37.
- 82.Molnar A. Domain Structure of CuInP_2S_6 Crystals Obtained by Different Methods / **A. Molnar**, D. Gal, H. Ban, Yu. Vysochanskii, S. Lenk, I. Rigo, M. Veres // International Meeting "Clusters and Nanostructured Materials" (CNM-5). – Uzhgorod, 2018. – P. 180-182.