

**УЖГОРОДСЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ УНІВЕРСИТЕТ**

---

На правах рукопису

**МОЛНАР ШАНДОР БЕРТОЛОНОВИЧ**

УДК 537.226.4

**ВПЛИВ СТРУКТУРНОГО РОЗУПОРЯДКУВАННЯ  
НА ВЛАСТИВОСТІ КРИСТАЛІВ З МОДУЛЬОВАНИМИ  
ФАЗАМИ ТИПУ  $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$**

01.04.10. – Фізика напівпровідників и діелектриків

**Автореферат**  
дисертації на здобуття наукового ступеня  
кандидата фізико-математичних наук

**Ужгород – 1994**

AB 29.429

Дисертацією є рукопис.

Робота виконана на кафедрі фізики напівпровідників і в Інституті фізики і хімії твердого тіла при Ужгородському державному університеті.

ЛНБ України ім. В. Стефаника  
00777837 (\$)

Науковий керівник: доктор фізико-математичних наук,  
професор Сливка В.Ю.

Офіційні опоненти: доктор фізико-математичних наук,  
професор Поплавко Ю.М.  
кандидат фізико-математичних наук,  
старший науковий співробітник  
Бутурлакін О.П.

Ведуча організація: Інститут фізики АН України

Захист відбудеться " 17 " березня 1994 р. в 15 годин  
на засіданні Спеціалізованої Ради К 068.07.02 по захисту дисертацій на здобуття вченої ступені кандидата фізико-математичних наук при Ужгородському державному університеті.  
(294000, м. Ужгород, вул. М. Волошина, 46).

З дисертацією можна ознайомитися в науковій бібліотеці Ужгородського державного університету: м. Ужгород, вул. Замкова, 7.

Автореферат розісланий " 2 " лютого 1994 р.

Вчений секретар  
Спеціалізованої Ради

проф. Блецкан Д.І.

ЛНБ ім. В. Стефаника  
АН України

## ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність теми: Інтерес до вивчення фізики сегнетоелектричних фазових переходів в останій час суттєво зріс. Його стимулює широке використання сегнетоелектриків в різних областях техніки. Аномально високі значення ряду фізичних параметрів в цих матеріалах дозволяє використати їх в якості активних середовищ в радіотехніці і електроніці, нелінійній оптиці і автоматичці, гідро- і електроакустиці, пристроях пам'яті. Підбір матеріалів з оптимальними параметрами є одним із важливих технічних завдань. В цьому відношенні особливу увагу привертають до себе сегнетоелектричні тверді розчини, в яких зміною співвідношення компонент можна дістати кристали з наперед заданими параметрами. Поряд з цим, вивчення впливу структурного розупорядкування на властивості сегнетоелектриків, і перед усім на модульовані фази в цьому класі матеріалів, є одним із важливих фундаментальних завдань в фізиці сегнетоелектричних матеріалів.

В зв'язку з цим вивчення кристалів  $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ ,  $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$  і твердих розчинів на їх основі різними методами актуально, як з фундаментальної так і прикладної точки зору. Цей клас матеріалів може служити класичним об'єктом для дослідження ряду ефектів, характерних для власних сегнетоелектриків з несумірною (НС) фазов. Зокрема, існування НС фази в системі твердих розчинів  $(\text{Pb}_y\text{Sn}_{1-y})_2\text{P}_2\text{Se}_6$  аж до дуже низьких температур дозволяє дослідити поведінку розупорядкованих сегнетоелектриків з НС фазов при низьких температурах. Існування напівпровідникових властивостей надає унікальну можливість для дослідження на прикладі кристала  $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ : впливу електронної підсистеми на деякі нерівноважні явища в НС фазі, зокрема ефекту пам'яті.

Оптимізація піроелектричних і п'єзоелектричних параметрів кристала  $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ , який володіє високими значеннями критеріїв піроелектричної якості і гідростатичної п'єзоелектричної чутливості, що робить його перспективним матеріалом для практичних застосувань, є надзвичайно актуальним завданням.

Мета роботи полягає в дослідженні діелектричними та дилатометричними методами несумірних фазових переходів в кристалах  $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$  і твердих розчинів на його основі, впливу структурного розупорядкування на несумірну фазу, виявлення природи нерівноважних ефектів в несумірній фазі в досліджуваних кристалах а також оптимізація піроелектричних і п'єзоелектричних параметрів перспективного для практичних застосувань кристала  $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ .

Наукова новизна роботи полягає в тому, що вперше досліджений вплив структурного розупорядкування на несумірну фазу і механізми нерівноважних ефектів, пов'язані з існуванням модульованої фази в кристалах типу  $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ , в результаті чого встановлено, що :

-відхилення від теорії Ландау в температурній залежності спонтанної деформації в околі фазового переходу параелектрична - НС фаза в кристалах  $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ , вирощених методом газотранспортних реакцій, пов'язано з флуктуаціями параметра порядку, а в кристалах одержаних методом Бріджмена спостережуване відхилення обумовлено дефектами типу випадкове поле;

-аномалія на температурній залежності діелектричної проникливості поблизу lock-in фазового переходу в сегнетоелектричній фазі обумовлена зміною характеру взаємодії між сегнетоелектричними доменними стінками, а саме - з внутрішнім пінінгом в системі доменних стінок поблизу  $T_c$ , який обумовлений осциляційним наближенням параметра порядку до рівноважного значення;

- фазова діаграма при дії зовнішнього змішуючого електричного поля в  $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$  може бути описана в рамках феноменологічної теорії Ландау з урахуванням близькості "віртуального" фазового переходу параелектрична-сегнетоелектрична фаза до трикритичної точки і зв'язку параметра порядку з пружними деформаціями;
- ефект пам'яті в НС фазі в кристалах  $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$  описується в рамках теорії Ландау. Пінінг НС хвилі модуляції здійснюється хвилею густини перезаряджених центрів, яка утворюється за рахунок просторово-неоднорідного заповнення пасток носіями заряду;
- наявність аномального гістерезису  $\epsilon'$  в НС фазі аж до температури  $T_f$ , а також аномальна поведінка фізичних параметрів в околі  $T_f$  пов'язано з проявом сильного пінінгу. У високоомних кристалах  $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ , для яких роль вільних носіїв заряду в екрануванні доменної структури незначна, існує додатковий релаксуючий з часом вклад в аномальний гістерезис;
- в твердих розчинах  $(\text{Pb}_y\text{Sn}_{1-y})_2\text{P}_2\text{Se}_6$  ( $y \geq 0.4$ ) в НС фазі в частотному діапазоні  $20 - 2 \cdot 10^5$  Гц має місце дисперсія діелектричної проникливості, яка пов'язана з термоактиваційною динамікою закріпленої на дефектах НС хвилі модуляції. Ця релаксаційна дисперсія має полідисперсний характер і може бути пояснена як релаксація типу Дебая з певним розподілом часів релаксації з низькочастотною логарифмічною поправкою, яка враховує частотну залежність характеристичної довжини, на якій несумірність релаксує;
- в результаті сильного пінінгу, індукованого при одночасному заміщенні атомів в аніонній і катіонній підгратках, (тверді розчини  $(\text{Pb}_y\text{Sn}_{1-y})_2\text{P}_2(\text{Se}_x\text{S}_{1-x})_6$ ) руйнується дальній порядок в НС фазі і вона трансформується в хаотичний стан, що характеризується розмитим спектром часів релаксації.

Практична цінність роботи визначається наступним:

- з метою оптимізації піроелектричних і п'єзоелектричних параметрів перспективного для практичних застосувань ( як піроелектричний або п'єзоелектричний матеріал ) кристала  $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$  проведені дослідження впливу технологічних умов вирощування на властивості кристалів;

- показано, що при частковому заміщенні Sn на Ge в сполуці  $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$  температура фазового переходу (ФП) зсувається в область більш високих температур, в результаті чого розширюється робочий інтервал температур піроелектричного та п'єзоелектричного матеріалу. Крім того, суттєво збільшується об'ємна п'єзоелектрична чутливість матеріалу;

- встановлено, що шляхом вибору певного кутового зрізу можна значно збільшити по відношенню до полярного зрізу критерій піроелектричної якості  $M_2$  і гідростатичну п'єзоелектричну чутливість елементів із кристала  $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$  і забезпечити кращу температурну стабільність;

- встановлені високі температурні коефіцієнти діелектричної проникливості в кристалах  $(\text{Pb}_{0.45}\text{Sn}_{0.55})_2\text{P}_2\text{Se}_6$  ( $d\ln(\epsilon)/dT = 2 + 8 \text{ \% / K}$ ) при  $T < 45 \text{ K}$ , хороша температурна і часова стабільності і нечутливість до сильних магнітних полів аж до 20 Т дозволяють рекомендувати цей тип матеріалів для використання в низькотемпературній термометрії в смістних температурних датчиках в сильних магнітних полях.

Захищаємі положення :

1. Відхилення від теорії Ландау в поведінці параметра порядку в околі фазового переходу НС-параелектрична фаза в кристалах  $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$  може бути описано першою флуктуаційною поправкою або вкладом

дефектів типу випадкове поле. Діелектрична аномалія в сегнетоелектричній фазі поблизу lock-in фазового переходу у власних сегнетоелектриках з НС фазою має доменну природу: вона обумовлена внутрішнім пінінгом в системі сегнетоелектричних доменних стінок.

2. Ведучу роль в механізмі ефекту пам'яті в діелектричному відгуку в кристалах  $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$  грає електронна підсистема. Виникнення locked фази в ефекті пам'яті пов'язано з пінінгом несумірної хвилі модуляції хвилеву густини перезаряджених центрів. Аномальний гістерезис в НС фазі обумовлений закріпленням несумірної хвилі модуляції дефектами кристалічної ґратки.

3. Різде зменшення діелектричного відгуку з пониженням температури нижче 50 K в НС фазі кристалів  $(\text{Pb}_y\text{Sn}_{1-y})_2\text{P}_2\text{Se}_6$  обумовлено ефектом замороження термоактиваційної динаміки закріпленої на дефектах НС хвилі модуляції. Одночасне заміщення атомів в Sn на Pb в катіонній підґратці і S на Se в аніонній підґратці приводить до трансформації НС фази в хаотичний стан.

4. Шляхом вибору певних кутових зрізів в кристалі  $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$  можна суттєво збільшити по відношенню до полярного зрізу критерій піроелектричної якості  $M_2$  і об'ємну п'єзоелектричну чутливість. Кристали  $(\text{Pb}_y\text{Sn}_{1-y})_2\text{P}_2\text{Se}_6$  с  $y \geq 0.4$  є перспективними матеріалами для використання в якості ємнісних датчиків в низькотемпературній термометрії в сильних магнітних полях

Апробація роботи. Основні результати дисертації доповідались на: I Советско-Польском симпозиуме по физике сегнетоэлектриков и родственных материалов, Львов, 1990 г., V Всесоюзной школе-семинаре по физике сегнетоэластиков, Ужгород, 1991 г., I Всесоюзной конференции физика и конверсия, Калининград, 1991 г., IV Всесоюзной конференции "Актуальные проблемы получения и применения

сегнето-, пьезо-, пьезоэлектрических и родственных им материалов", Москва, 1991 г., XIII Конференции по физике сегнетоэлектриков, Тверь, 1992 г., Украинско-Французком симпозиуме "Конденсированное состояние: наука и промышленность", Львов, 1993 г., Condensed Matter Optics International Summer School, Kiev, 1993, VIII International Symposium on Ferroelectrics, Mariland, USA, 1993 г., Dynamical Properties of Solids (DYPROSO), Лянттерен, Нидерланды, 1993 г.

Публікації. По темі дисертації опубліковано 10 робіт. Список приведений в кінці автореферату.

Об'єм і структура роботи. Дисертаційна робота складається із вступу, чотирьох розділів, висновків. Містить 222 сторінки машинописного тексту в тому числі 6 таблиць, 48 малюнків і список використаної літератури, що включає в себе 153 найменувань.

#### КОРОТКИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

У Вступі пояснена актуальність теми і мета роботи, оцінена наукова новизна і практична цінність одержаних результатів, а також описана структура дисертації.

В першому розділі проведений огляд літературних даних по фізичним і фізико-хімічним властивостям кристалів типу  $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$  і твердих розчинів на їх основі. Виходячи із аналізу цих властивостей, сформульовані завдання дослідження і пояснений вибір об'єктів дослідження - сегнетоелектриків  $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ ,  $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$  і твердих розчинів на їх основі. В кінці розділу коротко описані методики експеримента.

У другому розділі проаналізовані температурні залежності термічних коефіцієнтів лінійного розширення в області ФП в кристалах  $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ . Приведені результати по температурним залежностям  $\delta(\Delta l/l)$  і  $d\delta(\Delta l/l)/dT$  для кристалів вирощених методом Бріджмена та методом газотранспортних реакцій, що передбачає різну ступінь дефектності зразків. Показано, що спостережуване відхилення від теорії Ландау в околі фазового переходу НС фаза- параелектрична фаза в кристалах  $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ , вирощених методом газотранспортних реакцій може бути описано першою флуктуаційною поправкою: залежність  $d\delta(\Delta l/l)/dT$  вище  $T_i$  описується степеневою залежністю з показником  $0.53 \pm 0.05$ , в той час як нижче  $T_i$  ця залежність в інтервалі  $0.9 \text{ K} < (T - T_i) < 10 \text{ K}$  і описується степеневою функцією з показником  $0.54 \pm 0.05$ . У випадку кристалів вирощених методом Бріджмена поведінка  $d\delta(\Delta l/l)/dT$  в температурному інтервалі  $T_i < T < T_i + 2 \text{ K}$  підлягає степеневій залежності з показником  $1.05 \pm 0.05$ . Припускається, що в кристалах одержаних методом Бріджмена це відхилення обумовлене в основному дефектами типу випадкове поле.

Проведені дослідження теплового розширення в околі НС фазового переходу в кристалах з НС фазою типу  $[\text{N}(\text{CH}_3)_4\text{ZnCl}_{4-x}\text{Br}_x]$ . У порівнянні з кристалами  $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$  в  $[\text{N}(\text{CH}_3)_4\text{ZnCl}_{4-x}\text{Br}_x]$  слід відмітити наступні особливості теплового розширення: для кристалів з невеликим вмістом хлору ( $3.2 < x < 4$ ) відхилення від теорії Ландау, внаслідок подавлення флуктуацій дальнодіючими пружними силами, характерними для сегнетоеластиків незначне; в той же час в кристалах в яких спостерігається НС фаза, але вміст хлору залишається ще невеликим ( $2.2 < x < 3.2$ ), аномальна частина теплового розширення в околі ФП параелектрична -НС фаза міняється згідно степеневої залежності з показником рівним приблизно 0.50,

що відповідає першій флуктуаційній поправці; для сполук з більшою концентрацією хлору ( $x < 2.2$ ), поведінка  $k(T)$  визначається в основному дефектами.

Серед нерівноважних явищ, характерних для НС фази як у власних так і у невласних сегнетоелектриках найбільш цікавими є аномальний гістерезис і релаксації фізичних параметрів а також ефект пам'яті. Для досліджень ефекту пам'яті у НС фазі власного сегнетоелектрика-напівпровідника  $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$  були проведені вимірювання температурної залежності діелектричної проникливості на високоомних і низькоомних кристалах  $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ , що дало можливість дослідити вплив електронної підсистеми на ефект пам'яті без використання освітлення.

Встановлено, що основну роль в механізмі ефекту пам'яті грає електронна підсистема. Виникнення locked фази в ефекті пам'яті пов'язано з півінгом несумірної хвилі модуляції хвилеву густини перезаряджених центрів. Температурна область існування locked фази і амплітуда ефекту зростають із збільшенням часу витримки. Температурна область існування locked фази зменшується після нагріву зразка до певної температури в параелектричну фазу, і ефект пам'яті зникає зовсім після нагріву до температур понад 245 К, що корелює з температурним положенням максимуму на кривій термостимульованого струму деполяризації.

Аналіз ефекту пам'яті в кристалах  $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$  проведений в рамках теорії Ландау, з урахуванням впливу електронної підсистеми. Підгонка теоретичної формули у яку входить енергія активація рівнів, що беруть участь в утворенні ефекту пам'яті, до експериментальної температурної залежності температурної області існування locked фази дає величину цієї енергії 0.41 еВ, що добре узгод-

жується з результатами одержаними із вимірювань температурної залежності електропровідності на постійному струмі і температурної залежності імпедансу.

Аномалія діелектричної проникливості пов'язана з ефектом пам'яті, добре описується в рамках теорії Ландау.

Встановлено, що аномальний гістерезис діелектричної проникливості в НС фазі кристалів  $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$  складається із двох частин, одна з яких існує майже у всій несумірній фазі і пов'язана з закріпленням несумірної хвилі модуляції на дефектах кристалічної ґратки, а друга частина існує тільки поблизу фазового переходу НС - сегнетоелектрична фаза і релаксує з часом. Остання пов'язана з існуванням нерівноважних сегнетоелектричних доменних стінок на низькотемпературній межі несумірної фази. Їх наявність в НС фазі може бути зумовлена тим, що термодинамічний потенціал власного сегнетоелектрика з несумірною фазою як функція середньої відстані між доменними стінками має в певному температурному інтервалі в околі  $T_C$  локальний мінімум. Внаслідок цього в системі сегнетоелектричних доменних стінок існує внутрішній пінінг який і приводить до вказаних ефектів [1].

Аналогічно, як у всіх відомих сегнетоелектриках з НС фазою ( $\text{NaNO}_2$  [2],  $\text{SC}(\text{NH}_2)_2$  [3],) в  $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$  в сегнетоелектричній фазі поблизу  $T_C$  ( $T_x=183$  K) спостерігається аномалія діелектричної проникливості. Відсутність ефекту у монодомених зразках, а також відсутність структурних перетворень при цих температурах свідчить про доменну природу цієї аномалії. Розрахована температура аномалії з використанням теоретичної моделі розробленої в [1] і відомих значень коефіцієнтів розкладу термодинамічного потенціалу в ряд по параметру порядку добре узгоджується з експериментально

знайденою.

Приведений аналіз фазової діаграми "температура фазового переходу-напруженість зміщуючого електричного поля" з урахуванням близькості "віртуального" фазового переходу параелектрична-сегнетоелектрична фаза до трікритичної точки та зв'язку параметру порядку з пружними ступенями вільності. Одержаний з розрахунків польовий зсув температур lock-in і HC фазових переходів добре співпадає з експериментально знайденим. Це свідчить про адекватність використовуваної моделі і про розумні значення коефіцієнтів розкладу термодинамічного потенціалу.

Відсутність подавлення аномалії діелектричної проникливості при lock-in фазовому переході при прикладанні електричного поля в кристалах  $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$  свідчить, що просторовий розподіл параметру порядку на низькотемпературній межі HC фази не має солітоний характеру.

В третьому розділі вивчаються діелектричні властивості кристалів твердих розчинів  $(\text{Pb}_y\text{Sn}_{1-y})_2\text{P}_2\text{Se}_6$ . Із зростанням концентрації свинцю в твердих розчинах температури переходів параелектрична-HC-сегнето-електрична фаза зсуваються вниз. При цьому  $T_C$  зсувається швидше, що приводить до зникнення lock-in фазового переходу при  $(y \geq 0.4)$ . Діелектрична проникливість в цих сполуках демонструє нехарактерну для несумірної фази поведінку - при зменшенні температури нижче 50 К,  $\epsilon'$  різко падає.

На частотній залежності дійсної і уявної частини комплексної діелектричної проникливості для кристалів твердих розчинів  $(\text{Pb}_{0.45}\text{Sn}_{0.55})_2\text{P}_2\text{Se}_6$  при температурах нижче  $\approx 120$  К, (яка відповідає приблизно HC фазовому переходу) спостерігається значна дисперсія  $\epsilon^*$ . Особливо виражена дисперсія має місце при температурах

виде 40 К. При пониженні температури ця майже монодисперсна частотна залежність  $\epsilon^*$  міняється на виражену полідисперсну.

Температурна і частотна залежності діелектричної проникливості інтерпретується з урахуванням того, що нерівноважний пінінг хвилі НС модуляції приводить до існування великої кількості метастабільних станів. Часова релаксація системи до рівноважного стану в такому випадку може проходити шляхом стрибків між цими метастабільними станами. Різде зменшення дійсної частини діелектричної проникливості при пониженні температури нижче 50 К може пояснюється замороженням термоактиваційних динаміки НС хвилі модуляції. Описаний сценарій підтверджується наступними фактами: зникнення аномального температурного гістерезису  $\epsilon'$  при температурах  $\leq 50$  К; різке зростання середнього часу релаксації  $\tau$  і зменшення  $\Delta\epsilon$  при  $T \leq 25$  К, мала чутливість  $\epsilon'$  до амплітуди вимірювального поля при  $T \leq 50$  К і  $E \leq 100$  кВ/см і незалежність діелектричної проникливості при цих температурах від постійного зміщуючого поля аж до кількох кВ/см.

Опис діелектричних спектрів формулою Коула-Коула задовільний тільки в центрі та на високочастотному краю дисперсії. Для опису повної дисперсійної кривої необхідно врахувати частотну залежність характерної довжини, на якій несумірність релаксує, що дає логарифмічну поправку на низькочастотному краю дисперсії [4].

На температурних залежностях діелектричної проникливості твердих розчинів  $(\text{Pb}_y\text{Sn}_{1-y})_2\text{P}_2(\text{Se}_x\text{S}_{1-x})_6$  (вивчалися сполуки з  $x=y$ ) з малим вмістом заміщаючих атомів в аніоній і катіоній підгратках існують дві виражені аномалії, пов'язані з послідовністю ФП параелектрична-НС-сегнетоелектрична фази. В той же час для складів з  $x=y \geq 0.3$  на температурній залежності як дійсної,

так і уявної частини  $\epsilon''$  спостерігається лиш один широкий максимум. Температурно-частотні вимірювання  $\epsilon''$  в цих сполуках показали, що нижче температури, що відповідає початку різкого збільшення  $\epsilon''$  існує діелектрична дисперсія. Із збільшенням частоти максимум на кривій  $\epsilon''(T)$  зсувається в бік більших температур. Спостережувана дисперсія існує в широкому частотному діапазоні. При частотах від 20 Гц до 200 кГц  $\epsilon'$  монотонно зменшується і  $\epsilon''$  плавно збільшується, тобто в цьому частотному діапазоні центр дисперсії не досягається.

Низькотемпературна поведінка діелектричних параметрів твердих розчинів  $(Pb_ySn_{1-y})_2P_2Se_6$  дає можливість використовувати їх в якості ємнісних датчиків температури в сильних магнітних полях. Для досліджень був вибраний твердий розчин  $(Pb_{0.45}Sn_{0.55})_2P_2Se_6$ . Вимірювання діелектричних параметрів зразка при температурах рідкого гелію демонструють добру часову стабільність. На температурних залежностях похідних  $d\epsilon/dT$ ,  $d\ln\epsilon/dT$ , які визначають, відповідно, абсолютну і відносну чутливість матеріала ємнісного датчика, максимальне значення досягається при температурах 10 і 7 К. Самонагрів для ємнісних термометрів є наслідком дисипації електричної енергії за рахунок діелектричних втрат. Подібно склокерамічним ємнісним термометрам питомий самонагрів для даного типу матеріалів знаходиться в піковатній області значень.

Порівняючи одержані результати з параметрами для найбільш широко вживаних ємнісних термометрів фірми Lakeshore Cryotronics, можна сформулювати наступні переваги досліджуваного матеріалу у порівнянні із стеклокерамікою на основі  $SrTiO_3$ :

- величина абсолютної чутливості  $d\epsilon/dT$  в 2-3 рази більша;
- відносна чутливість  $d\ln\epsilon/dT$  істотно вища, зокрема порівнюючи з

моделлю 1100 фірми Lakeshore Cryotronics, для якого  $d\ln C/dT = 1.3$  %/К при 4.2 К, тоді як для досліджуваного матеріалу при цій температурі цей параметр складає 8.5. %/К;

- краща часова стабільність параметрів.

Дослідження в сильних магнітних полях до напруженості 20 Т не виявили відчутного впливу магнітного поля на діелектричні параметри матеріалу.

В четвертому розділі приводяться результати досліджень піроелектричних та п'єзоелектричних параметрів в кутових  $\{h0l\}$  і  $\{hk0\}$  зрізах кристала  $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ . Встановлено, що вектор спонтанної поляризації  $\vec{P}_s$ , який лежить у площині симетрії  $(010)$ , зсунутий відносно напрямку  $[100]$  приблизно на  $-15^\circ$  і направлений вздовж осі  $[502]$ .

Визначені зрізи, які характеризуються максимальними значеннями критерію піроелектричної якості  $M_2 = \gamma/C_p \epsilon_0 \epsilon$  і гідростатичної п'єзоелектричної чутливості  $\alpha_v = d_v/\epsilon_0 \epsilon$ . Показано, що таким шляхом можна досягти збільшення  $M_2$  і  $\alpha_v$  по відношенню до полярного зрізу приблизно в 1.5 раз.

Перевага кутових зрізів у порівнянні з полярним в  $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$  полягає також в тому, що механічна міцність для кутових зрізів краща ніж для полярних зрізів, оскільки площина спайності в кристалах  $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$  лежить поблизу  $(010)$ .

Утворення обмеженого ряду твердих розчинів в системі  $(\text{Ge}_x\text{Sn}_{1-x})_2\text{P}_2\text{S}_6$  дозволяє зсунути точку фазового переходу в область більш високих температур, чим розширяється робочий інтервал температур піроелектричного, п'єзоелектричного матеріалу. Максимальне досягнуте значення  $T_c$  при такому заміщенні складає  $\sim 81$  С.

Причиною неконтрольованого розкиду діелектричних, піроелек-

тричних та п'єзоелектричних параметрів кристалів  $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ , пов'язано з відхиленням від стехіометрії по олову, що проходить в процесі синтезу і росту кристалів. Зростання низькочастотної діелектричної проникливості із збільшенням температури в параелектричній фазі, а також наявність низькочастотної діелектричної дисперсії пояснюється присутністю високоомних приповерхневих діелектричних шарів.

Цитована Література :

1. Jacobs A.E. Intrincic domain-wall pinning and spatial chaos in continium models on one -dimensionally incommensurate systems //Phys.Rev.B. — 1986.— V.33,N9.— P.6340 - 6345.
- 2.Mashiyama K.T.,Mashiyama H.Incommensurate-Commensurate Transition and domain walls in proper ferroelectrics.// J.Phys.Soc.Japan. — 1987. — V.56, N5. — P1810 - 1814.
- 3.Mashiyama H.,Sakamoto M. and Jida S.X-ray measurements of dielectric anomaly near 161 K in  $\text{SC}_2(\text{NH}_2)_2$ //Ferroelectrics, -1990.- v.105.- pp.273-278
- 4.Natterman T.,Shapir Y., and Vilfan J.Interface pinning and dynamics in random system // Phys.Rev.B.- 1990- V.42- p.8577-8586

ОСНОВНІ РЕЗУЛЬТАТИ І ВИСНОВКИ

- I. Спостережуване відхилення від теорії Ландау в температурній поведінці спонтанної деформації в околі НС фазового переходу в кристалах  $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ , одержаних із газової фази, може бути описане першою флуктуаційною поправкою, тоді як в кристалах виро-

- шених методом Бріджмена це відхилення обумовлене дефектами типу випадкове поле.
2. Фазова діаграма "електричне поле-температура фазового переходу" в кристалах  $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$  описується в рамках теорії Ландау з урахуванням близькості до трикритичної точки і неоднорідних пружних деформацій. Кінчна критична точка схована в середині області НС фази, що викликано близькістю "віртуального" ФП параелектрична- сегнетоелектрична фаза до трикритичної точки.
  3. Аномальна поведінка діелектричної проникливості поблизу lock-in фазового переходу в сегнетоелектричній фазі в кристалах  $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$  пов'язана з доменною нестабільністю і може бути описана в рамках моделі внутрішнього пінінгу в системі сегнетоелектричних доменних стінок.
  4. Ефект пам'яті в НС фазі сегнетоелектрика- напівпровідника  $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$  обумовлений пінінгом НС модуляції хвилею густини перезаряджених центрів. Залежність температурної області існування locked фази від температури стабілізації в несумірній фазі, а також аномалія діелектричної проникливості, обумовлена ефектом пам'яті, описується в рамках теорії Ландау з урахуванням просторово-неоднорідної заселеності локальних центрів носіями заряду.
  5. Різке пониження діелектричного відгуку в НС фазі в кристалах  $(\text{Pb}_y\text{Sn}_{1-y})_2\text{P}_2\text{Se}_6$  ( $y \geq 0.4$ ) нижче 50 К є наслідком замороження термоактиваційної динаміки закріпленої на дефектах НС хвилі модуляції. Спостережувана діелектрична релаксаційна дисперсія має полідисперсний характер з додатковою низькочастотною логарифмічною поправкою, пов'язаною з частотною залежністю характерного розміру, на якому закріплені несумірності релаксують.

6. При одночасному заміщенні атомів в катіонній і аніонній підгратках несумірна фаза в кристалах твердих розчинів  $(Pb_ySn_{1-y})_2P_2(Se_xS_{1-x})_6$  трансформується в хаотичний стан.
7. Кристали  $(Pb_ySn_{1-y})_2P_2Se_6$  ( $y \geq 0.4$ ) можуть бути рекомендовані для практичного використання в низькотемпературній термометрії в сильних магнітних полях в якості смісних датчиків температури.
8. Шляхом вибору певного кутового зрізу в кристалах  $Sn_2P_2S_6$  можна збільшити коефіцієнт піроелектричної якості  $M_2$  і гідростатичну п'єзоелектричну чутливість приблизно на 40%.
9. Причиною неконтрольованого розкиду діелектричних, піроелектричних та п'єзоелектричних параметрів кристалів  $Sn_2P_2S_6$ , є відхилення від стехіометрії по олову, що проходить в процесі синтезу і росту.

#### СПИСОК РОБІТ ПО ТЕМІ ДИСЕРТАЦІЇ

1. Maior M.M., P.N.M. van Loosdrecht, H. van Kempen, Th. Rasing, Molnar S.B. and Motrij S.F. Fluctuation effects on the thermal expansion of the incommensurate crystal  $Sn_2P_2Se_6$ . // J. Phys.: Condens. Matter. - 1993. - V.5 - pp.6023-6028
2. Майор М.М., Височанский Д.М., Молнар Ш.Б., Приц И.П., Сливка В.Д. Аномальный гистерезис в несоизмерной фазе собственных сегнетоэлектриков  $Sn_2P_2(Se_xS_{1-x})_6$  // Физика твердого тела. - 1991. - т.33, № 5, - С.1376 - 1381.
3. Височанский Д.М., Майор М.М., Молнар Ш.Б., Мотря С.Ф., Перечинский С.И., Ризак И.М. Неравновесные явления в несоизмерной фазе  $Sn_2P_2Se_6$  // Кристаллография, - 1991, - т.36, № 3, - С.699-703.

4. Майор М.М., Высочанский Ю.М., Молнар Ш.Б., Хома М.М. Влияние постоянного электрического поля на несоизмерную фазу собственных сегнетоэлектриков типа  $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$  // Физика твердого тела, -1992, - т.34, № 4, -С.1070-1077.
5. van Loosdrecht P.H.M., Maior M.M., Molnar S.B., Vysochanskii Yu.M., P.J.M van Bentum, H. van Kempen. Raman study of the ferroelectric semiconductor  $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$  // Phys.Rev.B.- 1993.- V.48, N9.- pp.6014- 6018.
6. Maior M.M., Molnar S.B., Vysochanskii Yu.M., Gurzan M.I., P.H.M. van Loosdrecht, P.J.E. van der Linden, H. van Kempen. New dielectric material for low temperature thermometry in high magnetic fields. // Appl.Phys.Lett.- 1993.- V.63, N21.- pp. 2646-2648.
7. Майор М.М., Высочанский Ю.М., Приц И.П., Молнар Ш.Б., Сейковская Л.А., Сливка В.Ю. Пьезоэлектрические свойства косых срезов кристалла  $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$  // Кристаллография - 1990 - т.3. № 5, - С. 1215- 1218.
8. Майор М.М., Высочанский Ю.М., Приц И.П., Молнар Ш.Б., Сливка В.Ю. Рогач Е.Д., Савенко Ф.И., Кудинов А.П. Пьезоэлектрический эффект в монокристаллах  $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$  // Изв.АН СССР. Сер. Неорг. Материалы - 1991 - т.27, № 3 - С. 655-658
9. Высочанский Ю.М., Майор М.М., Молнар Ш.Б. Пьезоэлектрические и пьезоэлектрические свойства кристаллов  $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ . В 30. Материалы Оптоэлектроники.: Киев, Техника, 1992, С.124
10. Майор М.М., Молнар Ш.Б., Гебеш В.Ю., Поторий М.В., Приц И.П., Сейковская Л.А. Электрофизические свойства сегнетоэлектрических кристаллов  $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ . Тезисы V Всесоюзной школы-семинара по физике сегнетоэластиков, Ужгород, 1991, С.52

11. Maior M.M., Molnar S.B., Vysochanskii Yu.M., Slivka V.Yu., P.H.M. van Loosdrecht, H. van Kempen, P van Linden.  
Freezing of the dielectric Response in  $(\text{Pb}_y\text{Sn}_{1-y})_2\text{P}_2\text{Se}_6$  ferroelectric mixed crystals with incommensurate phase. Material for low temperature thermometry. Proceedings of Ukrainian-French Symposium Condensed Matter: Science & Industry. Lviv, February 20-27, 1993, p.302.
12. Maior M.M., P.H.M. van Loosdrecht, H. van Kempen, Molnar S.B. Slivka V.Yu. Thermal expansion behaviour at incommensurate phase transition in  $[\text{N}(\text{CH}_3)_4\text{ZnCl}_{4-x}\text{Br}_x]$  // J. Phys.C: Solid state physics. (In press, 1994).
13. Maior M.M., S.E.Ejit, P.H.M. van Loosdrecht, H. van Kempen, Molnar S.B., Motrij S.F., Slivka V.Yu. Memory effect in the incommensurate phase in the semiconducting ferroelectrics  $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$  // Proceedings of European Research Conference Dynamical properties of solids, Lunteren The Netherlands, 1993, p.19
14. Майор М.М., Высоканский Ю.М., Дабижа Т.А., Молнар Ш.Б., Приц И.П., Поторий М.В. Кристалл  $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$  как пьезоэлектрический // Тезисы докладов Всесоюзной конференции по актуальным проблемам получения и применения сегнето- пьезо- пьезоэлектрических и родственных материалов, Москва, 1991, с.6.
15. Высоканский Ю.М., Майор М.М., Молнар Ш.Б., Приц И.П., Сливка В.Ю. Новый сегнетоэлектрический материал для пьезоэлектрических и гидроакустических приемных устройств // Тезисы докладов I Всесоюзной конференции Физика и коверсия 1991, Калининград - с.10
16. Maior M.M., van Loosdrecht P.H.M., van Kempen H., Rasing Th.,

Molnar S.B., Motrij S.F. Fluctuation effects on the thermal expansion of the incommensurate crystal  $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$  // VIII  
International Symposium on Ferroelectrics, Mariland, USA, 1993 p.,  
Abstracts, V2, p.150.

40.1021  
21.10.05  
40.1021  
40.1021

40.1021

10. ...  
 11. ...  
 12. ...  
 13. ...  
 14. ...  
 15. ...

Підписано до друку 25.01.94  
 Формат 60 x 84 / 16  
 Замовлення 86. Тираж 100  
 ВВК "Патент".

...  
 ...

...  
 ...

46126

AB 29.429

**AB 29.429**