

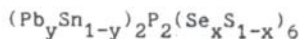
МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ УКРАЇНИ
УЖГОРОДСЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ УНІВЕРСИТЕТ

РІЗАК ВАСИЛЬ МИХАЙЛОВИЧ



УДК 537.226.4

ВПЛИВ ІЗОВАЛЕНТНИХ ЗАМІЩЕНЬ НА СТАТИЧНІ І
ДИНАМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ВЛАСНИХ СЕГНЕТОЕЛЕКТРИКІВ



01.04.10 - фізика напівпровідників і діелектриків

Автореферат
дисертації на здобуття наукового ступеня
доктора фізико-математичних наук

ЛЬВІВ - 1996



621, 315, 59
534. 226

Робота виконана на кафедрі
Інституті фізики і хімії тв

Науковий консультант:

доктор фіз.-мат. наук
проф. Сливка В.Ю.

Офіційні опоненти:

доктор фіз.-мат. наук
проф. Байса Д.Ф.
доктор фіз.-мат. наук
проф. Кудзін А.Ю.
доктор фіз.-мат. наук
проф. Романюк М.О.

Провідна організація:

Київський національний
університет ім.Тараса
Шевченка

Захист відбудеться 4 грудня 1996 р. о 15¹⁵ на за-
сіданні спеціалізованої ради Д 04.04.08 при Львівському дер-
жавному університеті ім.І.Франка за адресою: 290005 м.Львів,
вул.Кирила і Мефодія, 8 а, Велика фізична аудиторія.

З дисертацією можна ознайомитися в науковій бібліотеці
Львівського державного університету ім.І.Франка, м.Львів,
вул.Драгоманова, 5.

Автореферат розісланий - 1 - шостого 1996 р.

Вчений секретар
спеціалізованої вченої ради,
доктор фіз.-мат. наук

Л.Блажівський проф. Блажівський Л.Ф.

В С Т У П

Актуальність теми. Інтенсивні теоретичні та експериментальні дослідження привели до значного прогресу у вивченні властивостей конденсованих систем. Сучасна теорія здатна пояснити і передбачити різноманітні, часто досить складні, явища у твердих тілах і рідинах. Але опис величезного набору фізичних явищ дивним чином зводиться до найпростішої статистичної моделі - ідеального або майже ідеального газу. Ми настільки звикли до такої ситуації, що більше здивування викликають у нас ті задачі, які попри всі зусилля не вдається звести до ідеального газу. Мабуть, однією з найвідоміших проблем такого роду є задача фазових переходів (ФП). Раніш неодноразово відмічалась наявність спільних рис ФП другого роду, але лише зараз стала очевидною єдність цих явищ. Виявилось, що головну роль тут відіграє взаємодія флуктуацій. Ця гіпотеза дозволила сформулювати ряд загальних принципів ФП і отримати кількісну інформацію про властивості систем поблизу ФП [1-3]. Але на реальних діаграмах стану, крім ФП другого роду, існують критичні точки вищого порядку. Тому цілком не очевидним є ступінь застосовності результатів, отриманих для теоретичних моделей, до різноманітних ФП у реальних системах. Експериментатор завжди вимушений співставляти результати своїх вимірювань з ідеалізованим теоретичним описом. У зв'язку з цим перед ним стоїть непросте завдання сформулювати умови спостереження універсальних законів. Другою відомою проблемою такого роду є задача ангармонізму. Багато явищ (лінійне теплове розширення, теплопровідність і т. д.) своїм існуванням завдячують саме ангармонізму, а поблизу ФП він накладає відбиток на поведінку всіх фізичних властивостей. Прояв ангармонізму різко зростає при набли-

женні до критичних точок вищого порядку.

Серед полікритичних точок особливо виділяються трикритична точка (ТКТ) і точка Ліфшиця (ТЛ). У ТКТ відбувається зміна роду другого на перший безпосереднього переходу з вихідної в співмірну фазу, а ТЛ розділяє переходи із вихідної в низькосиметричну співмірну фазу від переходів у неспівмірну (НС) фазу, яка має надструктуру з періодом, не кратним періоду гратки високосиметричної фази, і яка великою мірою залежить від зовнішніх полів. Лінія точок Ліфшиця і лінія ТКТ на фазовій діаграмі можуть збігатися в трикритичній точці Ліфшиця (ТКТЛ).

У зв'язку з цим викликають значний інтерес дослідження у сегнетоелектриках сімейства $(\text{Pb}_y\text{Sn}_{1-y})_2\text{P}_2(\text{Se}_x\text{S}_{1-x})_6$, оскільки ці кристали до цих пір є єдиними власними сегнетоелектриками, на діаграмі стану яких реалізується точка Ліфшиця при $x_{\text{ТЛ}} \approx 0.28$ і $y=0$ [4,5].

До початку цієї роботи були проведені калориметричні, дилатометричні і рентгеноструктурні дослідження $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ та його ізоструктурних аналогів в області ФП пара-НС - сегнетоелектрична фаза. Виконано розрахунок дисперсійних віток у сегнетофазі кристалів $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$, досліджено оптичні, акустичні, електрофізичні властивості цих сполук поблизу ФП. У [6] досліджено вплив гідростатичного тиску на фізичні властивості цих кристалів. Експериментальні результати в основному узгоджуються з висновками теорії. Однак, значення критичних індексів і дані про вплив спряженого параметра порядку постійного електричного поля на НС фазу [4] підтверджують актуальність проведення детальних досліджень термодинамічних властивостей кристалів $(\text{Pb}_y\text{Sn}_{1-y})_2\text{P}_2(\text{Se}_x\text{S}_{1-x})_6$ з приводу з'ясування близькості точки Ліфшиця до полікритич-

ної точки вищого порядку – трикритичної точки Ліфшица. У зв'язку з цим представляють інтерес дослідження особливостей прояву ангармонізму в фізичних властивостях цих кристалів. Крім того, різноманітність полікритичних точок на діаграмі станів кристалів, що вивчаються, дає можливість досліджувати критичні явища поблизу ФП різних типів. Необхідно підкреслити, що характер критичних явищ у кристалах вивчений далеко не так детально, як у звичайних рідинах [3]. У твердих тілах до сьогодні надійно не зафіксовано навіть області подібності. Тому, перш ніж приступити до аналізу флуктуаційних ефектів у твердих тілах, необхідно детально проаналізувати термодинамічні шляхи на діаграмах станів, що визначає важливість описання концентраційної трансформації фізичних властивостей власних сегнетоелектриків $(\text{Pb}_y\text{Sn}_{1-y})_2\text{P}_2(\text{Se}_x\text{S}_{1-x})_6$ при фазових переходах. Наявність на діаграмі станів НС фази викликає інтерес до дослідження нерівноважних явищ. Важливими є також експериментальні дослідження і розрахунки динаміки ґратки розглядуваних кристалів, встановлення на їх основі мікроскопічного механізму фазових перетворень, виявлення причин виникнення НС фази при зміні хімічного складу і під впливом зовнішніх факторів. Проведення таких досліджень необхідно для визначення шляхів прогнозованих змін властивостей сегнетоелектриків типу $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$.

Мета роботи – вивчення універсальних проявів ангармонізму в фізичних властивостях і дослідження фундаментальних закономірностей нерівноважних ефектів і критичних явищ у сегнетоелектриках-напівпровідниках у системах з полікритичними точками.

Для досягнення поставленої мети необхідно було розв'язати такі завдання: провести вимірювання некогерентного не-

пружного розсіювання теплових нейтронів кристалів $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ і $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$, і на підставі отриманого енергетичного спектра фононів визначити їх термодинамічні функції; дослідити температурну залежність електропровідності та коефіцієнта теплопровідності монокристалів типу $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ в широкому інтервалі температур, включаючи точки ФП; виконати розрахунки коефіцієнта теплопровідності поблизу сегнетоелектричного ФП з урахуванням непружного і квазіпружного розсіювання акустичних фононів на м'яких оптичних фононах, а також вкладу останніх у перенесення теплоти; дослідити концентраційну трансформацію температурних залежностей основних термодинамічних функцій і параметрів (параметра порядку, теплоємності і статичної сприйнятливості) кристалів типу $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ при заміщеннях у катіонній та аніонній підгратках і порівняти їх з висновками феноменологічної теорії; вивчити прояв флуктуаційних і нерівноважних ефектів у сегнетоелектричній та неспівмірній фазах; дослідити динаміку ґратки (спектри КР світла і розрахунок дисперсії фононів парафази кристалів $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6(\text{Se})_6$ у моделі жорстких іонів); на основі встановлених при цьому параметрів потенціалу міжатомних взаємодій проаналізувати зміни характеру ґраткової нестабільності при зміні хімічного складу кристалів і зовнішніх впливів; вивчити дію зовнішніх полів на температурні залежності двопронезаломлення і діелектричної проникності кристалів типу $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$; дослідити фізичні параметри, що визначають перспективи практичного застосування кристалів, що вивчаються.

Наукова новизна:

- вперше для кристалів $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}(\text{Se})_6$ проведено дослідження непружного некогерентного розсіювання теплових нейтронів, на основі чого розраховано густини фононних станів та обчис-

лено основні термодинамічні параметри цих кристалів;

- показано, що аномальна частина електропровідності кристала $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ в околі фазового переходу пропорційна квадрату параметра порядку;

- вперше виявлено в неспівмірній фазі сегнетоелектриків-напівпровідників типу $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ ефект термооптичної пам'яті, аномальний гістерезис двопронезаломлення і кросовер від неперервної зміни двопронезаломлення до східчасної при зменшенні швидкості зміни температури;

- в околі структурного фазового переходу і при температурах, вищих за подвоєну температуру Дебая, виявлено аномально низькі абсолютні значення коефіцієнта теплопровідності (0.5 - 0.6 Вт/м К);

- показано, що в ефект самофокусування лазерного випромінювання суттєвий вклад вносить тепловий механізм;

- вперше виявлено ефект зміни знака анізотропії теплопровідності в сегнетоелектричній фазі;

- вперше показано, що характер концентраційної трансформації аномалій температурної залежності властивостей власних сегнетоелектриків сімейства $(\text{Pb}_y\text{Sn}_{1-y})_2\text{P}_2(\text{Se}_x\text{S}_{1-y})_6$ поблизу фазових переходів і вид їх фазової діаграми обумовлені близькістю фазових переходів до трикритичної точки Ліфшица;

- показано, що на діаграмі станів власних сегнетоелектриків $\text{Sn}_2\text{P}_2(\text{Se}_x\text{S}_{1-x})_6$ існують кросовери між такими типами критичної поведінки: трикритичною, класичною критичною, флуктуаційною ізінгівською, флуктуаційною ліфшицівською і флуктуаційною гейзенбергівською;

- показано, що критична поведінка двопронезаломлення при фазовому переході із пара- в неспівмірну фазу криста-

ла $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ задовільняє двокомпонентній тривимірній моделі Гейзенберга, а аномалія теплоємності власного сегнетоелектрика $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ при фазовому переході другого роду описується степеневою функцією $(\Delta c_p \sim T^{-1/2})$;

- виявлено суттєве відхилення від одногармонічного наближення виду аномалій температурної залежності ізобаричної теплоємності і двопронезаломення на низькотемпературній межі неспівмірної фази власних одновісних сегнетоелектриків $\text{Sn}_2\text{P}_2(\text{Se}_x\text{S}_{1-x})_6$;

- вперше побудовано T-x-y концентраційну діаграму станів власних сегнетоелектриків $(\text{Pb}_y\text{Sn}_{1-y})_2\text{P}_2(\text{Se}_x\text{S}_{1-x})_6$;

- показано, що ізовалентні заміщення атомів у катіонній і аніонній підгратках по різному впливають на характер фазових перетворень;

- встановлено мікроскопічний механізм сегнетоелектричного фазового переходу і виникнення НС фази в кристалах типу $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$;

- вперше побудовано $\sigma_{ii} - T_0, T_i, T_c$ діаграми сегнетоелектриків $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ і $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ (σ_{ii} - одновісний тиск);

- у кристалах типу $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ при заміщенні S на Se виявлено зміни співвідношення баричних швидкостей пониження температур $\Phi \Pi \frac{dT_0}{d\sigma_{xx}}$ і $\frac{dT_0}{d\sigma_{yy}}$.

У роботі отримано ряд нових результатів, сформульованих у вигляді таких положень:

1. За експериментальними даними непружного некогерентного розсіювання теплових нейтронів обчислено густину фононних станів кристалів $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ і $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$, на основі якої визначено основні термодинамічні функції та параметри (температурна залежність теплоємності, температура Дебая, пружні модулі, середньоквадратичні зміщення іонів, пос-

тійні Ліндемана) для цих кристалів. Встановлено узгодження результатів розрахунку з даними прямих вимірювань регулярних температурних залежностей термодинамічних функцій та виділено їхні аномалії, обумовлені структурними фазовими переходами.

2. Особливості електропровідності при сегнетоелектричних фазових переходах пов'язані з перенормуванням глибини залягання локального рівня спонтанною поляризацією, а прояв нерівноважності неспівмірної фази (аномальний температурний гістерезис фізичних властивостей, ефект термооптичної пам'яті, кросовер від неперервної зміни двопронезаломлення до східчастої при зменшенні швидкості зміни температури) для сегнетоелектриків-напівпровідників типу $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ обумовлений квадратичною взаємодією неспівмірної хвилі модуляції з хвилею мобільних дефектів, в якості яких виступають носії заряду.
3. На прикладі кристалів типу $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ встановлено, що сильний гратковий ангармонізм обумовлює такі закономірності: аномально високий тепловий опір (коефіцієнт теплопровідності становить 0.5 - 0.6 Вт/м К) в околі структурних фазових переходів і при температурах вищих за подвоєну температуру Дебая; прояв зміни знаку анізотропії теплопровідності в сегнетоелектричній фазі; ефект значного самофокусування лазерного випромінювання в околі фазових переходів.
4. Побудовано концентраційну T-x-y фазову діаграму власних сегнетоелектриків $(\text{Pb}_y\text{Sn}_{1-y})_2\text{P}_2(\text{Se}_x\text{S}_{1-x})_6$. Вид фазової діаграми і концентраційна трансформація температурних залежностей основних термодинамічних функцій і параметрів (теплоємності, параметра порядку, сприйнятливості) цих

кристалів пояснюються близькістю фазових переходів до трикритичної точки Ліфшиця.

5. Аналіз критичної поведінки фізичних властивостей з урахуванням трикритичності, характеру просторової анізотропії флуктуацій параметра порядку і зміни кількості його компонент свідчить про наявність на діаграмі стану температура-хімічний склад для кристалів $\text{Sn}_2\text{P}_2(\text{Se}_x\text{S}_{1-x})_6$ кросоверів між такими типами критичної поведінки: трикритична, класична критична, флуктуаційна ізінгівська, флуктуаційна ліфшищівська, флуктуаційна гейзенбергівська.
6. Суттєве відхилення від очікуваного в одногармонічному наближенні виду температурної залежності фізичних властивостей на низькотемпературній межі неспівмірної фази власних одновісних сегнетоелектриків $\text{Sn}_2\text{P}_2(\text{Se}_x\text{S}_{1-x})_6$ спричинене близькістю безпосереднього віртуального фазового переходу з параелектричної в сегнетоелектричну фазу до трикритичної точки, вищими гармоніками модуляції параметра порядку та його зв'язком з далекодіючими пружними силами.
7. Аналіз термодинамічних властивостей (концентраційні зміни температурних залежностей теплоємності, параметра порядку, діелектричної проникності) та динаміки ґратки (трансформація спектрів комбінаційного розсіювання світла, результати моделювання ґраткової нестабільності) свідчить про протилежний вплив ізовалентних заміщень у катіонній і аніонній підґратках на характер сегнетоелектричного фазового переходу: заміщення S на Se в $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$, спричиняє розщеплення ліній фазових переходів у точці Ліфшиця і наближення їх до трикритичної точки, а заміна Sn на Pb віддаляє фазові переходи від цих полікритичних точок.

Практична цінність. Одержані результати, які характери-

зують поведінку фізичних властивостей дипольних систем в околі полікритичних точок (точка Ліфшиця, трикритична точка, трикритична точка Ліфшиця) мають фундаментальне значення і становлять основоположні принципи при аналізі таких систем. Експериментально отримана $T-x-y$ - діаграма станів сегнетоелектриків $(Pb_ySn_{1-y})_2P_2(Se_xS_{1-x})_6$ і запропонована мікроскопічна модель фазових переходів цих матеріалів дозволяє прогнозувати властивості і рекомендувати метод цілеспрямованого пошуку матеріалів з наперед заданими параметрами. Встановлений у дисертації характер критичних явищ у одновісній дипольній системі $(Pb_ySn_{1-y})_2P_2(Se_xS_{1-x})_6$ є корисним для аналізу температурної поведінки фізичних властивостей кристалів з довгоперіодичними фазами. Дані щодо механізму утворення ефекту термооптичної пам'яті і аномального температурного гістерезису в НС фазі кристала $Sn_2P_2Se_6$ слід враховувати при інтерпретації нерівноважних явищ у сегнетоелектриках-напівпровідниках. Результати температурної залежності коефіцієнта теплопровідності, впливу дефектності на тепловий опір для монокристалів сполук типу $Sn_2P_2S_6$ можуть бути використані при конструюванні приймачів теплового випромінювання, гідроакустичних приймачів, низькотемпературних термометрів. Результати калориметричних і діелектричних досліджень необхідні для розрахунку параметрів піро- і п'єзоелектричних датчиків. Коефіцієнти термічного лінійного розширення мають важливе значення для розв'язання конструкторських задач.

Положення, що виносяться на захист, а також висновки та основні результати дисертаційної роботи в сукупності становлять новий науковий напрямок - дослідження агармонізму, нерівноважних і флуктуаційних ефектів у напівпровідникових дипольних системах з полікритичними точками (точка Ліфшиця,

трикритична точка, трикритична точка Ліфшиця).

Особистий вклад автора. Дисертаційна робота є результатом багаторічних досліджень, проведених на кафедрі фізики напівпровідників Ужгородського держуніверситету та в Інституті фізики і хімії твердого тіла УжДУ. Науковий консультант проф. Сливка В.Ю. привернув увагу автора до досліджень кристалів типу $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$. Спільно з ним було здійснено постановку проблеми.

Автору належать обґрунтування та вибір напрямку досліджень, постановка задач на різних етапах виконання роботи та безпосередня участь у їх виконанні, проведення теоретичних розрахунків та аналізу експериментальних результатів, а також участь у формулюванні висновків та написанні статей.

Результати розрахунку дисперсії фононних віток у моделі жорстких іонів (§7.3) одержано у співавторстві з Грабаром О.О. Дані температурної залежності теплоємності кристалів $\text{Sn}_2\text{P}_2(\text{Se}_x\text{S}_{1-x})_6$ і впливу електричного поля на діелектричну проникність цих кристалів (§5.1) отримано у співавторстві з Майором М.М. Аналіз термодинамічних властивостей кристалів $\text{Sn}_2\text{P}_2(\text{Se}_x\text{S}_{1-x})_6$ (§5.1 і 5.2) виконано з Хоюю М.М. Експериментальні дослідження з некогерентного непружного розсіювання теплових нейтронів (§2.1) проведено в Інституті ядерних досліджень НАН України при безпосередній участі Іваницького П.Г. За науковим напрямком захищено 4 кандидатських дисертацій (Різака В.М., Перечинського С.І., Різака І.М., Альшупі К.). На всіх етапах виконання автор відчував активну підтримку проф. Височанського Ю.М.

Апробації роботи. Основні результати дисертаційної роботи доповідалися на XI, XI1 і XI11 Всесоюзних конференціях по фізиці сегнетоелектриків (Чернівці, 1986; Ростов-на-Дону,

1989; Тверь, 1992); I Республіканській конференції "Физика твердого тела и новые области ее применения" (Караганда, 1986); V Всесоюзній конференції "Тройные полупроводники и их применение" (Кишинів, 1987); III Всесоюзній конференції "Актуальные проблемы получения и применения сегнето- и пьезоэлектрических материалов и их роль в ускорении научно-технического прогресса" (Москва, 1987); XX Всесоюзному з'їзді по спектроскопії (Київ, 1988); Міжнародній конференції "Некристаллические полупроводники - 89" (Ужгород, 1989); III і IV Всесоюзних конференціях по спектроскопії комбінаційного розсіювання світла (Душанбе-1986, Ужгород-1989); IMF-7 (Saarbrücken, 1989); I Радянсько - польському симпозиумі по фізиці сегнетоелектриків і споріднених матеріалів (Львів, 1990); 5 Всесоюзній школі - семінарі по фізиці сегнетоелектриків (Ужгород, 1991); XVIII Міжвузівській конференції молодих вчених "Современные проблемы физики и химии растворов" (Ленінград, 1991); FEME (Dijon, 1991); Республіканській конференції "Естественные науки в решении экологических проблем народного хозяйства" (Пермь, 1991); I Українській науковій конференції "Физика и химия сложных полупроводниковых материалов" (Ужгород, 1992); II Радянсько-американському симпозиумі по сегнетоелектриках (Санкт-Петербург, 1992), IMF-8 (Maryland, 1993); українсько-французькому симпозиумі "Конденсированное состояние: Наука и индустрия" (Львов, 1993); міжнародному семінарі по фізиці сегнетоелектриків - напівпровідників (Ростов-на-Дону, 1993); Українсько-польській і східноєвропейській школі по сегнетоелектриках і фазових переходах (Ужгород, 1994); VIII науково - технічній конф. "Химия, физика и технология халькогенидов и хальгалогенидов" (Ужгород, 1994); IMF-8 (1995, Nijmegen); наукових конференціях

Ужгородського державного університету (1980 - 1995).

За матеріалами дисертації опубліковано понад 80 робіт, отримано авторське свідоцтво.

Структура і обсяг дисертації. Дисертація складається із вступу, восьми глав, заключення і списку літератури, що включає 361 найменування. Вона містить 226 сторінок машинописного тексту, 115 малюнків і 6 таблиць.

У першій главі зроблено огляд літературних даних зі структури і фізичних властивостей кристалів типу $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ і проведено аналіз стану проблеми експериментальних досліджень критичних точок вищого порядку. На основі огляду виділено властивості, що викликають найбільшу увагу, і визначено проблеми, які необхідно вирішувати. На їх основі сформульовано мету і завдання роботи. Описано методики експериментальних досліджень.

У другій главі наведено результати досліджень непружного некогерентного розсіювання повільних нейтронів кристалами $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}(\text{Se})_6$. З цих даних визначено густини фононних станів кристалів $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ і $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$. Частотна залежність густини фононних станів кристалів $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ і $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$, а також перерозподіл інтенсивностей між піками ліній при заміні S на Se добре узгоджується з даними комбінаційного розсіювання світла.

На основі густини фононних станів кристалів $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ і $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ в гармонічному наближенні обчислено температурну залежність питомої теплоємності, виконано оцінки швидкостей ультразвуку, температур Дебая.

Наведено результати калориметричних вимірювань кристалів $\text{Sn}_2\text{P}_2(\text{Se}_x\text{S}_{1-x})_6$, $(\text{Pb}_y\text{Sn}_{1-y})_2\text{P}_2\text{S}_6$ і $(\text{Pb}_y\text{Sn}_{1-y})_2\text{P}_2\text{Se}_6$ в інтервалі температур 4.2-900K. В області низьких температур ..

виявлено відхилення температурної залежності теплоємності досліджуваних кристалів від дебаївської. Показано, що це відхилення в області низьких температур ($T < 25\text{K}$) обумовлено вкладом низькоенергетичних оптичних мод. В інтервалі температур 370–900K для досліджуваних кристалів добре виконується закон Дюлонга і Пті. Концентраційна трансформація $c_p(T)$ узгоджується з перебудовою коливного спектра при зміні хімічного складу.

Із урахуванням ангармонізму коливань атомів визначено параметри Грюнайзена і постійні Ліндемана, які корелюють, відповідно, з коефіцієнтами теплового розширення і температурами плавлення цих кристалів.

Третя глава містить результати досліджень явищ перенесення заряду і вивчення прояву нерівноважності в кристалах типу $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$.

Наведено результати досліджень температурної поведінки електропровідності кристалів типу $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ і криві термостимульованих струмів. На основі цих результатів встановлено, що в забороненій зоні існують дозволені локальні рівні, які в основному визначають температурну поведінку електропровідності досліджуваних кристалів. Показано, що аномалії електропровідності при ФП викликані електрон-гратковою взаємодією, яка спричиняє перенормування енергії локального рівня спонтанною поляризацією.

Виявлено, що взаємодія електронної і граткової підсистем призводить до цікавих явищ і в НС фазі. Так при порівнянні результатів температурної поведінки двозаломлення $\Delta(\delta n)$ для $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$, одержаних у режимі охолодження і в режимі нагріву, виявлено гістерезис температури ФП ($\Delta T_c \approx 1\text{K}$) із НС фази в сегнетофазу. Амплітуда гістерезису всередині НС фази

зменшується і зникає при температурі ФП із пара- в НС фази (T_1). При циклюванні температури всередині НС фази виявлено своєрідні петлі. Встановлено, що величина гістерезису пропорційна квадрату параметра порядку. Залежність амплітуди гістерезису від швидкості зміни температури не виявлена. Швидкість змінювалася в межах від 0.4 К/год до 3.0 К/год. Якщо швидкість зміни температури становить близько 0.4 К/год, то спостерігається кросовер від неперервної поведінки двозаломлення до східчастої.

У $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ виявлено ефект термооптичної пам'яті (ЕТОП), який є також яскравим проявом неергодичності НС фази. Встановлено, що температурна ширина і амплітуда ефекту збільшуються з ростом часу запису, освітлення та зі збільшенням провідності зразка. Крім того, виявлено залежність форми аномалії ЕТОП від часу стабілізації. Показана можливість запису ЕТОП одночасно при різних значеннях хвильового вектора модуляції. Ефект зберігається після тривалого перебування в сегнетофазі (15 год) і зникає при відпалі в парафазі (1 год). Короткочасний перехід у параелектричний стан не знищує запису. Відзначимо, що якщо підсвітка при стабілізації сприяє появі ЕТОП, то освітлення кристала білим світлом у сегнетофазі зменшує амплітуду ефекту пам'яті. Підкреслимо, що наявність запису ЕТОП не впливає на вид температурної залежності двозаломлення і на температуру ФП при T_1 .

Спостережувані явища описуються з допомогою квадратичної взаємодії параметра порядку і дефекту. На основі суттєвої ролі носіїв заряду в ефекті пам'яті робиться висновок про те, що нерівноважність НС фази в напівпровіднику $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ обумовлена, в основному, електрон-гратковою взаємодією.

У четвертій главі наведено результати досліджень тем-

пературних залежностей коефіцієнта теплопровідності монокристалів системи $\text{Sn}(\text{Pb})_2\text{P}_2\text{S}(\text{Se})_6$.

Визначений за допомогою співвідношення Відемана-Франца вклад носіїв заряду в теплопровідність напівпровідникових кристалів типу $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ при кімнатній температурі становить соті частки процента від величини загальної теплопровідності.

Відзначимо, що в інтервалі температур $5 < T < 200\text{K}$ залежності коефіцієнта теплопровідності для сегнетоелектриків типу $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ за всіма напрямками узгоджуються з температурною залежністю коефіцієнта теплопровідності (λ) для діелектричних кристалів, що визначаються трифононними процесами. У цій температурній області теплопровідність кристалів системи $\text{Sn}(\text{Pb})_2\text{P}_2\text{S}(\text{Se})_6$ пропорційна енергії дисоціації кристалів і обернено пропорційна сумарній масі атомів у елементарній комірці.

При більш високих температурах ($T > 200\text{K}$) виявлено чітке відхилення $\lambda(T)$ сегнетоелектриків $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ від закону Ейкена (λ^{-1}/T): теплопровідність практично не залежить від температури. Показано, що причиною цього відхилення є співрозмірність довжини вільного пробігу фононів (l) з розмірами елементарної комірки.

При температурі ФП коефіцієнт теплопровідності терпить аномалію. Проведено числове моделювання аномалій теплопровідності поблизу сегнетоелектричного ФП II роду з використанням параметрів фононного спектра кристала $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ при врахуванні непружного і квазіпружного розсіювання акустичних фононів на м'яких оптичних фононах, а також вкладу останніх у перенесення тепла. Показано, що температурна поведінка теплопровідності кристалів $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ при ФП задається умовою $l = \text{const}$ і визначається співвідношенням температурних анома-

лій теплоємності і середньої швидкості звуку.

Встановлено, що анізотропія теплопровідності кристалів типу $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ у високосиметричній фазі в основному визначається анізотропією швидкостей поширення ультразвукових хвиль, а виявлена зміна знаку анізотропії температурної залежності коефіцієнта теплопровідності в сегнетофазі кристала $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ пов'язана з сильною анізотропією температурних залежностей коефіцієнтів лінійного розширення, обумовленою стрикційною взаємодією. Зазначимо, що подібне явище зміни знаку анізотропії температурної залежності теплопровідності для інших об'єктів нам невідоме.

На основі отриманих нових даних про температурну поведінку $\lambda(T)$, $c_p(T)$, $\delta(\Delta n)(T)$ у кристалах типу $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ встановлено, що домінуючим механізмом виникнення самофокусування в кристалах типу $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ є тепловий.

У п'ятій главі описуються результати досліджень статичних властивостей кристалів $(\text{Pb}_y\text{Sn}_{1-y})_2\text{P}_2(\text{Se}_x\text{S}_{1-x})_6$ в околі фазових переходів та їх аналіз у наближенні середнього поля.

Показано, що результати діелектричних досліджень власних сегнетоелектриків $\text{Sn}_2\text{P}_2(\text{Se}_x\text{S}_{1-x})_6$ свідчать на користь того, що ТЛ на їхній Т-х діаграмі близька до ТКТ. З метою отримання додаткової інформації для визначення термодинамічного концентраційного шляху виконано калориметричні дослідження. Аналіз сукупності експериментальних даних показав, що концентраційний термодинамічний шлях проходить рядом з ТКТЛ. Підкреслимо, що власні сегнетоелектрики $\text{Sn}_2\text{P}_2(\text{Se}_x\text{S}_{1-x})_6$ є першою системою, для якої надійно доведено наближенність фазових переходів до трикритичної точки Ліфшиця.

У рамках теорії Ландау проведено аналіз змін термодинамічних властивостей $\text{Sn}_2\text{P}_2(\text{Se}_x\text{S}_{1-x})_6$ по концентраційній фазо-

вій діаграмі. Отримані експериментальні дані дозволили визначити значення коефіцієнтів термодинамічного потенціала

$$F(P, T) = F(O, T) + \frac{\alpha}{2} P^2 + \frac{\beta}{4} P^4 + \frac{\gamma}{6} P^6 + \frac{\delta}{2} P^2 U + \frac{\epsilon}{4} P^2 U^2 + \frac{\lambda}{2} P^2 P^2 + \frac{C}{2} U^2 + kUP + \dots \quad (1)$$

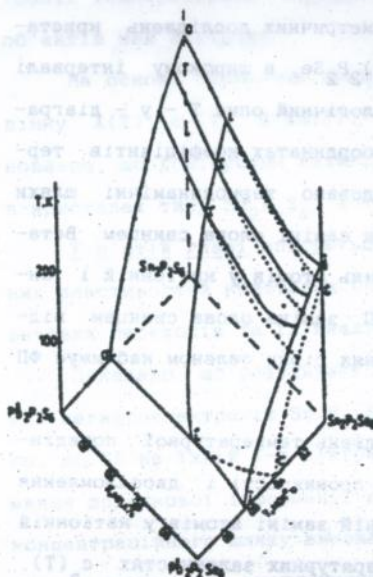
Тут P - поляризація, U - деформація, $\alpha = \alpha_T(T - T_0)$, а інші коефіцієнти не залежать від температури. У припущенні лінійної концентраційної залежності коефіцієнтів термодинамічного потенціалу вивчено зміну виду фазової діаграми при наявності на ній ТЛ і "віртуальної" ТКТ.

Наведено результати калориметричних досліджень кристалів $(Pb_y Sn_{1-y})_2 P_2 S_6$ і $(Pb_y Sn_{1-y})_2 P_2 Se_6$ в широкому інтервалі температур. Проведено феноменологічний опис $T - y$ - діаграми досліджуваних кристалів. У координатах коефіцієнтів термодинамічного потенціалу побудовано термодинамічні шляхи кристалів $Sn_2 P_2 S_6$ і $Sn_2 P_2 Se_6$ при заміні олова свинцем. Встановлено протилежний вплив заміщень атомів у катіонній і аніонній підгратках на характер ФП: заміна олова свинцем віддаляє ФП від ТЛ і ТКТ, а заміщення сірки селеном наближує ФП до ТЛ і ТКТ.

Наведено результати досліджень температурної поведінки теплоємності, діелектричної проникності і двозаломлення кристалів $Sn_2 P_2 Se_6$ при одночасній заміні атомів у катіонній і аніонній підгратках. На температурних залежностях $\epsilon_p(T)$, ϵ' , $\Delta(\delta n)$ чітко спостерігаються аномалії, які відповідають ФП. Показано, що трансформація виду діелектричної проникності при T_c в режимі охолодження, суттєве зростання гістерезису T_c , збільшення аномального гістерезису фізичних властивостей у НС фазі при заміщенні селена сіркою і олова свинцем в $Sn_2 P_2 Se_6$, в основному, обумовлено зростанням ступеня їх

структурного розупорядкування.

На підставі результатів комплексних досліджень температурної поведінки теплоємності, двоприменезаломлення і діелектричної проникності сегнетоелектричних твердих розчинів, одержаних заміщенням в $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ селена сірком і олова свинцем, вперше побудовано T-x-y концентраційну діаграму станів власних сегнетоелектриків $(\text{Pb}_y\text{Sn}_{1-y})_2\text{P}_2(\text{Se}_x\text{S}_{1-x})_6$ (мал.1). Встановлено, що лінія точок Ліфшиця при ізовалентних заміщеннях Sn-Pb зміщується в бік концентрацій селену. Лінії OO' ($T_0(y)$) і OL($T_0(x)$) відображають фазові переходи із пара- в сегнетоелектричну фазу твердих розчинів $(\text{Pb}_y\text{Sn}_{1-y})_2\text{P}_2\text{S}_6$ і $\text{Sn}_2\text{P}_2(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_6$ відповідно. Фазові переходи із парафазу в НС фазу в твердих розчинах $(\text{Pb}_y\text{Sn}_{1-y})_2\text{P}_2\text{Se}_6$ і $\text{Sn}_2\text{P}_2(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_6$ зображені лініями LI і II' відповідно, а фазові переходи з неспівмірної в сегнетофазу цих кристалів - лініями LC і CC'. Таким чином, поверхня OO'LL відображає ФП другого роду із пара- в сегнетофазу, LL'CC' - ФП другого роду із пара- в НС фазу, LL'II' - ФП першого роду із НС в сегнетофазу.



Мал.1. Фазова діаграма сегнетоелектричних кристалів $(\text{Pb}_y\text{Sn}_{1-y})_2\text{P}_2(\text{Se}_x\text{S}_{1-x})_6$.
Опис див. в тексті.

Носта глава об'єднала експериментальні дані щодо вивчення критичних явищ у кристалах типу $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ та їх аналіз.

Наявність на діаграмі стану полікритичних точок визначає існування ряду кросоверів у критичній поведінці. Відомості про вид діаграми станів кристалів типу $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ і про концентраційну залежність коефіцієнтів термодинамічного потенціалу цих сегнетоелектриків дозволили виконати оцінки температур очікуваних кросоверів.

По концентраційній трансформації фізичних властивостей на діаграмі станів кристалів $\text{Sn}_2\text{P}_2(\text{Se}_x\text{S}_{1-x})_6$ виявлено кросовери між такими типами критичної поведінки: трикритична, класична критична, флуктуаційна ізінгівська ($x < x_{\text{ТЛ}}$), флуктуаційна ліфшицівська ($x \approx x_{\text{ТЛ}}$) і флуктуаційна гейзенбергівська ($x > x_{\text{ТЛ}}$).

Шляхом вимірювань температурних залежностей двозаломлення і теплоємності досліджено критичну поведінку власних одновісних сегнетоелектриків $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}(\text{Se})_6$. Показано, що аномальна зміна теплоємності в парафазі далеко від ФП описується степеневу функцією $\Delta c_p \sim \tau^{-\alpha'}$ з $\alpha' = 0.5$, що відповідає першій флуктуаційній поправці. У безпосередньому околі ФП із пара- в сегнетофазу для $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ $\alpha' = 3/2$, що відповідає прояву дипольних дефектів. Слід відмітити, що спостережуване звичайно для власних сегнетоелектриків подавлення флуктуацій параметра порядку кулонівської дальності у випадку $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ "компенсується" збільшенням критичним об'ємом у просторі хвильових векторів із-за близькості до точки Ліфшиця.

Доведено, що критичну поведінку кристала $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ при $\tau = (T - T_1) / T_1 \gg 10^{-2}$ також можна описувати першою флуктуаційною поправкою до теорії Ландау: при $10^{-3} < \tau < 10^{-2}$ $\delta(\Delta n)(T)$ описується в рамках двокомпонентної тривимірної моделі Гейзенберга, а в безпосередній близькості до ФП ($\tau < 10^{-3}$) відчувається вплив дефектів.

З метою більш детального вивчення впливу дефектів на фізичні властивості кристалів проведено дослідження температурних залежностей теплоємності c_p чистих і домішкових кристалів $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ і $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ в монокристалічному і подрібненому в порошок станах, і аналогічні вимірювання для монокристала і порошку кристала TlGaSe_2 , який також має НС фазу. Встановлено, що далеко від ФП переважає флуктуаційний вклад, а в безпосередньому околі ФП надлишкова теплоємність визначається дефектами.

Показано, що для пояснення температурної залежності двозаломлення на низькотемпературній межі НС фази $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ необхідно враховувати близькість віртуального ФП із пара- в НС фазу до ТКТ, роль вищих гармонік модуляції параметра порядку і його зв'язок з пружними деформаціями. У запропонованій моделі пояснюються температурні залежності теплоємності, двозаломлення і діелектричної проникності у НС фазі і рід ФП із НС у сегнетофазу у власних сегнетоелектриках.

Сьома глава містить результати дослідження динаміки ґратки кристалів типу $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$.

Методом спектроскопії комбінаційного розсіювання світла вивчена концентраційна трансформація температурних залежностей параметрів фундаментальних коливань кристалів системи $(\text{Pb}_y\text{Sn}_{1-y})_2\text{P}_2(\text{Se}_x\text{S}_{1-x})_6$. Згідно з новими результатами по розсіюванню світла в кристалах типу $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ відбувається фазовий перехід типу зміщення, близький до трикритичної точки.

При розрахунках динаміки ґратки використовувалась модель неполяризованих іонів і недеформованих іонних комплексів. При моделюванні ґраткової нестабільності найкраще узгодження з експериментально спостережуваною ситуацією досягалось за допомогою змін ефективних зарядів іонів Sn і P.

Розглянуто вплив змін хімічного складу і гідростатичного стиску на фазові переходи в досліджуваних кристалах. Показано, що ізоморфні заміщення S-Se в ряді твердих розчинів $\text{Sn}_2\text{P}_2(\text{Se}_x\text{S}_{1-x})_6$ діють на температуру T_0 подібно гідростатичному стиску кристала $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$.

Проаналізовано причини виникнення модульованої структури. Розглянуто роль кулонівської далекодії і короткодії в зміні форми м'якої вітки, що призводить до реалізації НС фази. Показано, що головною причиною виникнення НС фази при заміщенні сірки селеном є підсилення короткодіючої взаємодії між аніонами. Цим також пояснюється виникнення НС фази і при гідростатичному тиску.

Показано, що існування НС фази в широкому діапазоні концентрацій x і y при $T = 0\text{K}$ обумовлено зменшенням ефективного значення бар'єра двомінімального потенціалу сегнетоактивного катіона Sn при внесенні свинця в змішані кристали $\text{Sn}_2\text{P}_2(\text{Se}_x\text{S}_{1-x})_6$.

У восьмій главі наведено дані досліджень впливу одновісного тиску на фазові переходи кристалів типу $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$.

Приводяться результати досліджень температурних залежностей двозаломлення і діелектричної проникності кристалів $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}(\text{Se})_6$ при одновісному стиску.

На їх основі встановлено, що швидкості зниження температури ФП кристалів $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ становлять $-18 \pm 1\text{K/кбар}$ і $-5.5 \pm 0.5\text{K/кбар}$ для напрямків X і Y відповідно. У той же час у межах точності експерименту не зафіксовано зміщення температури ФП при тиску вздовж напрямку осі Z. Це означає, що $dT_0/d\sigma_{33} < 1\text{K/кбар}$.

При одновісному стиску кристалів $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ вздовж X і Y температурний інтервал існування НС фази збільшується. Для

σ_{zz} не призводить до зміни інтервалу НС фази. Баричні коефіцієнти зміщення температури ФП із пара- в НС фазу при одному тиску вздовж X і Y рівні відповідно $-4.4 \pm 0.5 \text{ K/кбар}$ і $-9 \pm 1 \text{ K/кбар}$. При тиску вздовж Z зсуву максимуму $\epsilon'(T)$ не виявлено. В цілому отримані дані для $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}(\text{Se})_6$ добре узгоджуються з результатами досліджень гідростатичного тиску на фазові переходи в цьому матеріалі [6]. У кристалах типу $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ при заміщенні S на Se виявлено зміни співвідношення баричних швидкостей зниження температур фазових переходів $dT_0/d\sigma_{xx}$ і $dT_0/d\sigma_{yy}$.

На підставі експериментальних досліджень впливу одновісного тиску σ_{ii} на температурні залежності двоприменезаломлення і діелектричної проникності побудовано $\sigma_{ii}-T_0$, T_i , T_c - діаграми сегнетоелектриків $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ і $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$, які проаналізовано в рамках феноменологічного підходу з урахуванням близькості фазових переходів до ТКТ.

Описано перспективи практичного використання кристалів типу $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$.

У заключенні наведено основні результати і висновки.

За результатами роботи можна зробити такі висновки:

1. На основі експериментальних даних по непружному некогерентному розсіюванню теплових нейтронів розраховано густини фононних станів $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}(\text{Se})_6$, за допомогою яких у гармонічній моделі обчислено температурні залежності теплоємності, температури Дебая, пружні модулі кристалів $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}(\text{Se})_6$, які співпадають з результатами прямих вимірювань; виконано оцінки середньоквадратичних зміщень іонів у квазігармонічному наближенні, які узгоджуються з вимірними значеннями коефіцієнтів теплового розширення і модових параметрів Грюнаїзена; визначені, з урахуванням ангармонізму, постійні

Ліндемана, які корелюють з експериментально спостережуваними температурами плавлення кристалів.

2. Аномалія електропровідності при сегнетоелектричних фазових переходах, ефект термооптичної пам'яті, аномальний гістерезис фізичних властивостей і кросовер від неперервної зміни двоприменезаломлення до східчастої при зменшенні швидкості зміни температури в неспівмірній фазі сегнетоелектриків-напівпровідників типу $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ обумовлені електрон-гратковою взаємодією.

3. Сильний гратковий ангармонізм кристалів типу $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ приводить в околі структурного фазового переходу до співмірності середньої довжини вільного пробігу фононів з розмірами елементарної комірки, аномально низьких абсолютних значень коефіцієнта теплопровідності (0.5-0.6 Вт/м К), значного самофокусування лазерного випромінювання, а електрострикційна взаємодія обумовляє зміну знаку анізотропії теплопровідності в сегнетоелектричній фазі.

При температурах, вищих за подвоєну температуру Дебая, виявлено відхилення від закону Ейкена, що викликано гранично малою довжиною вільного пробігу короткохвильових акустичних фононів.

4. На основі комплексних досліджень температурних залежностей теплоємності, параметра порядку і діелектричної проникності власних сегнетоелектриків $(\text{Pb}_y\text{Sn}_{1-y})_2\text{P}_2(\text{Se}_x\text{S}_{1-x})_6$ побудовано їх концентраційну T-x-y фазову діаграму. Показано, що характер зміни аномалій температурної залежності статичних і динамічних властивостей власних сегнетоелектриків сімейства $(\text{Pb}_y\text{Sn}_{1-y})_2\text{P}_2(\text{Se}_x\text{S}_{1-x})_6$ в околі фазового переходу і вигляд їх концентраційної фазової діаграми свідчать про близькість фазових переходів до трикритичної точки Ліфшиця.

яка є перетином ліній точок Ліфшиця і трикритичних точок.

5. Аналіз критичної поведінки системи в околі фазових переходів, близьких до трикритичної точки Ліфшиця необхідно здійснювати з урахуванням комбінації кросоверів, пов'язаних з трикритичністю, характером просторової анізотропії флуктуацій параметра порядку і зміни кількості його компонент. Концентраційна трансформація температурного ходу двоприменезаломлення та його похідної по температурі узгоджується з наявністю на діаграмі станів кристалів $\text{Sn}_2\text{P}_2(\text{Se}_x\text{S}_{1-x})_6$ кросоверів між такими типами критичної поведінки: трикритичною, класичною критичною, флуктуаційною ізінгівською, флуктуаційною ліфшицівською і флуктуаційною гейзенбергівською.

6. Вид аномалій залежності ізобаричної теплоємності, діелектричної проникності і двоприменезаломлення на низькотемпературній межі неспівмірної фази власних одновісних сегнетоелектриків $\text{Sn}_2\text{P}_2(\text{Se}_x\text{S}_{1-x})_6$, обумовлений близькістю безпосереднього віртуального фазового переходу із параелектричної в сегнетоелектричну фазу до трикритичної точки, вищими гармоніками модуляції параметра порядку та його зв'язком з далекодіючими пружними силами.

7. Аналіз концентраційної трансформації температурної залежності статичних властивостей (теплоємності, параметра порядку, сприйнятливості) і динаміки ґратки (трансформація спектрів КР світла, результати моделювання ґраткової нестабільності) при ізовалентних заміщеннях в сегнетоелектрику $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ показує, що вплив заміни атомів у катіонній і аніонній підґратках на характер фазових перетворень різний: заміщення сірки на селен в $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ спричинює розщеплення ліній фазових переходів другого роду в точці Ліфшиця і наближає їх до трикритичної точки, а заміна атомів олова на свинець в

катіонній підґратці віддаляє сегнетоелектричний фазовий перехід від точки Ліфшиця і трикритичної точки.

8. Встановлено мікроскопічний механізм сегнетоелектричного фазового переходу і виникнення НС фази в кристалах типу $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$, згідно з яким: спостережувана експериментально ґраткова нестабільність моделюється зміною далекодійчої частини міжатомного потенціалу шляхом зміни ефективних зарядів іонів; зниження температури ФП при заміщенні S на Se (Sn на Pb) або гідростатичним тиском обумовлено посиленням короткодійчого відштовхування між атомами металу і халькогену; виникнення НС фази при зміні хімічного складу від $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ до $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ або при стискуванні на $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ є результатом посилення короткодійчої взаємодії між аніонними комплексами. Існування НС фази при 0 К обумовлено зменшенням висоти бар'єру в двомінімумному потенціалі олова при внесенні свинцю в кристали $\text{Sn}_2\text{P}_2(\text{Se}_x\text{S}_{1-x})_6$.

9. На основі експериментальних досліджень впливу одновісного тиску σ_{ii} на температурні залежності двоприменезаломлення і діелектричної проникності побудовано $\sigma_{ii} - T_0, T_i, T_c$ діаграми сегнетоелектриків $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ і $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$. У кристалах типу $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ виявлено зміни при заміщенні S на Se співвідношення баричних швидкостей зниження температур ФП $dT_0/d\sigma_{xx}$ і $dT_0/d\sigma_{yy}$. Встановлено, що при одновісному стиску $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ вздовж напрямків X і Y інтервал існування НС фази збільшується і практично не залежить від тиску на кристал уздовж напрямку модуляції структури. У рамках феноменологічного підходу проаналізовано $\sigma_{ii} - T_0, T_i, T_c$ - діаграми кристалів $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}(\text{Se})_6$ з урахуванням близькості ФП до трикритичної точки (наближення $\beta=0$).

Цитована література

1. Паташинский А.З., Покровский В.Л. Флуктуационная теория фазовых переходов. М., 1982.
 2. Духновский И.Р. Фазовые переходы второго рода. Метод коллективных переменных. К., 1985.
 3. Анисимов М.А. Критические явления в жидкостях и жидких кристаллах. - М., 1987.
 4. Высочанский Ю.М. Свойства сегнетоэлектриков системы $\text{Sn}(\text{Pb})_2\text{P}_2\text{S}(\text{Se})_6$ в окрестности точки Лифшица. Дис. на соис. уч. ст. доктора. физ.-мат. наук, Киев, 1986.
 5. Высочанский Ю.М., Сливка В.Ю. Сегнетоэлектрики семейства $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$: свойства в окрестности точки Лифшица. Львів, 1994, С. 261.
 6. Сливка А.Г., Герзанич Е.И., Тягун Ю.И., Яцкович И.И. Фазовая P, T, x - диаграмма сегнетоэлектрических твердых растворов $\text{Sn}_2\text{P}_2(\text{Se}_x\text{S}_{1-x})_6$ //УФН. 1986. Т.31. N9. С.1372-1374.
- Основні результати дисертації опубліковано у працях
1. Высочанский Ю.М., Фурцев В.Г., Хома М.М., Грабар А.А., Гурзан М.И., Майор М.М., Перечинский С.И., Ризак В.М., Сливка В.Ю. Критическое поведение одноосных сегнетоэлектриков $\text{Sn}_2\text{P}_2(\text{Se}_x\text{S}_{1-x})_6$ в окрестности точки Лифшица // ЖЭТФ. 1986. Т.91. N4. С.1384-1390.
 2. Грабар А.А., Высочанский Ю.М., Фурцев В.Г., Ризак В.М., Сливка В.Ю. Комбинационное рассеяние света в сегнетоэлектрике $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ в области фазового перехода//УФН. 1986. Т.31. N6. С.908-914.
 3. Высочанский Ю.М., Гурзан М.И., Ризак В.М. и др. Спектр мягких фононов и вид фазовой диаграммы сегнетоэлектриков $\text{Sn}(\text{Pb})_2\text{P}_2\text{S}(\text{Se})_6$ //ФТТ. 1987. Т.29. N2. С.530-534.

4. Ризак В.М., Майор М.М., Гурзан М.И. и др. Фотоэлектрическое состояние и стабилизация пироэлектрических параметров сегнетоэлектриков $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ // УФЖ. 1988. Т. 33. N11. С. 200-210.
5. Высочанский Ю.М., Майор М.М., Ризак В.М. и др. Трикритическая точка Лифшица на фазовой диаграмме сегнетоэлектриков $\text{Sn}_2\text{P}_2(\text{Se}_x\text{S}_{1-x})_6$ // ЖЭТФ. 1989. Т. 95. N4. С. 1355-1365.
6. Майор М.М., Высочанский Ю.М., Сало Л.А., Ризак В.М. и др. Эволюция несоизмерной фазы в хаотическое состояние в твердых растворах $(\text{Pb}_y\text{Sn}_{1-y})_2\text{P}_2(\text{Se}_x\text{S}_{1-x})_6$ // ФТТ. 1989. Т. 31. N6. С. 203-208.
7. Ризак В.М., Высочанский Ю.М., Грабар А.А., Сливка В.Ю. Несоизмерная фаза сегнетоэлектриков системы $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ - $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ в модели жестких ионов // ФТТ. 1989. Т. 31. N7. С. 154-159.
8. Струков В.А., Соркин Е.Л., Ризак В.М. и др. Сравнительное исследование теплоемкости монокристаллов магнийобата свинца со структурой перовскита и пирохлора // ФТТ. 1989. Т. 31. N10. С. 121-126.
9. Высочанский Ю.М., Майор М.М., Ризак В.М. Способ поляризации и стабилизации параметров пьезоэлектрических элементов из монокристаллического $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$. - Удостоверение на рационализаторское предложение N 336 от 15.02.89., Ужгород.
10. Бурлаков В.М., Майор М.М., Ризак В.М. Влияние морфологии образца на фазовые переходы в TlGaSe_2 // ФТТ. 1990. Т. 32. N6. С. 1690-1694.
11. Высочанский Ю.М., Майор М.М., Ризак В.М. и др. Термодинамическое описание сегнетоэлектриков $\text{Sn}_2\text{P}_2(\text{Se}_x\text{S}_{1-x})_6$ с точкой Лифшица и "виртуальной" трикритической точкой на концентрационной фазовой диаграмме // Изв. АН СССР. Сер. Физ. 1990. Т. 54. N4. С. 677-681.

12. Майор М. М., Высочанский Ю. М., Ризак В. М. и др. Влияние структурного разупорядочения на несоизмерную фазу в кристаллах типа $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ // Изв. АН СССР. Сер. Физ. 1990. Т. 54. N4. С. 682-686.
13. Высочанский Ю. М., Гурзан М. И., Майор М. М., Ризак В. М., Сливка В. Ю. Влияние поверхностного слоя на диэлектрические свойства сегнетоэлектрика $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ // УФЖ. 1990. Т. 35. N 3. С. 448-450.
14. Ворошилов Ю. В., Высочанский Ю. М., Грабар А. А., Поторий М. В., Приц И. П., Ризак В. М. и др. Особенности структуры и фазовые переходы в кристаллах $\text{Sn}(\text{Pb})_2\text{P}_2\text{S}(\text{Se})_6$ // УФЖ. 1990. Т. 35. N1. С. 71-75.
15. Майор М. М., Высочанский Ю. М., Ризак В. М. и др. Пьезоэлектрический преобразователь. А. С. N1612884 от 8.08.1990г. по заявке N4410100 от 04.02.1988.
16. Высочанский Ю. М., Майор М. М., Молнар Ш. Б., Мотря С. Ф., Перечинский С. И., Ризак В. М. Неравновесные явления в несоизмерной фазе $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ // Кристаллография. 1991. Т. 36. N 3. С. 699-703.
17. Высочанский Ю. М., Майор М. М., Медведев В. А., Ризак В. М. и др. Низкотемпературная теплоемкость и пироактивность сегнетоэлектрических кристаллов системы $\text{Sn}(\text{Pb})_2\text{P}_2\text{S}(\text{Se})_6$ // Кристаллография. 1990. Т. 35. N4. С. 918-922.
18. Высочанский Ю. М., Грабар А. А., Довка Н. Д., Перечинский С. И., Ризак В. М., Сливка В. Ю. Проявление флуктуационных эффектов в окрестности трикритической точки Лифшица в $\text{Sn}_2\text{P}_2(\text{Se}_x\text{S}_{1-x})_6$ // Изв. АН СССР. Сер. Физ. 1991. Т. 55. N5. С. 1027-1032.
19. Высочанский Ю. М., Мотря С. Ф., Перечинский С. И., Ризак В. М. и др. Двулучепреломление в несоизмерной фазе собствен-

- ных сегнетоэлектриков $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ //УФЖ. 1991. Т. 36. №5. С. 728-732.
20. Ризак В. М., Ризак И. М. Теплоемкость сегнетоэлектрических твердых растворов $(\text{Pb}_y\text{Sn}_{1-y})_2\text{P}_2\text{S}_6$ и $(\text{Pb}_y\text{Sn}_{1-y})_2\text{P}_2\text{Se}_6$ //В сб.: Научные работы мол. уч. УжГУ-45 1991. Ужгород. С. 43-48.
21. Перечинский С. И., Ризак В. М., Ризак И. М. и др. Аномальный гистерезис двупреломления и эффект термооптической памяти в несоизмерной фазе сегнетоэлектрика-полупроводника $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ //ФТТ. 1992. №8. С. 2641-2646.
22. Ризак И. М., Ризак В. М., Перечинский С. И. и др. Аномалии физических свойств при фазовых переходах в сегнетоэлектрических смешанных кристаллах. / Естеств. науки в решении эколог. пробл. нар. х-ва; Матер. Респ. конф. Ч. 2 //Перм. гос. ун-т. Пермь. 1991. С. 408-412.
23. Высочанский Ю. М., Перечинский С. И., Приц И. П., Ризак В. М. и др. Влияние одноосного сжатия на фазовые переходы сегнетоэлектриков $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ - $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ // ФТТ. 1992. Т. 34. №10. С. 3119-3124.
24. Ризак И. М., Ризак В. М., Высочанский Ю. М. и др. Влияние дефектов на аномалии теплоемкости при структурных фазовых переходах в кристаллах типа $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ //УФЖ. 1992. Т. 37. №8. С. 1262-1268.
25. Ризак И. М., Ризак В. М., Перечинский С. И. и др. Критическое поведение двупреломления $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ в окрестности фазовых переходов из параэлектрической в несоизмерную фазу//ФТТ. 1992. Т. 34. №12. С. 3709-3712.
26. Аль-шуфи К., Ризак И. М., Ризак В. М. Теплопроводность монокристаллов $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ и $\text{Pb}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ в интервале температур 4.2-370К//Збір. наук. праць 1 Укр. наук. конф. "Фіз. і хім. складних н/п матер.", 6-12 грудня 1992. Ужгород. С. 86-88.

27. Ризак В.М., Ризак И.М., Гурзан М.И. Экспериментальная фазовая диаграмма сегнетоэлектрических кристаллов $(\text{Pb}_y\text{Sn}_{1-y})_2\text{P}_2(\text{Se}_x\text{S}_{1-x})_6$ // Збір.наук. праць 1 Укр. наук. конф. "Фіз. і хім. складних н/п матер.", 6-12 грудня 1992. Ужгород. С.82-85.
28. Ризак В.М. Термодинамические свойства и динамика решетки кристаллов $(\text{Pb}_y\text{Sn}_{1-y})_2\text{P}_2(\text{Se}_x\text{S}_{1-x})_6$ с трикритической точкой Лифшица на диаграмме состояний. //Збір.наук.праць 1 Укр. наук. конф."Фіз. і хім. складних н/п матер.", 6-12 грудня 1992. Ужгород.С.135.
29. Vysochansky Yu.M., Perechinsky S.I., Rizak V.M. and Rizak I.M. Critical behaviour of uniaxial $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}(\text{Se})_6$ ferroelectric //Ferroelectrics.1993.V.143.P.59-66.
30. Rizak I.M., Rizak V.M., Perechinsky S.I. et al. On the role of charge carries in the thermo-optical memory effect for $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ ferroelectric-semiconductor in the incommensurate phase//Ferroelectrics.1993.V.143.P.67-72.
31. Rizak I.M., Rizak V.M., Vysochansky Yu.M. et al. Tri-critical Lifshitz point in phase diagram of $(\text{Pb}_y\text{Sn}_{1-y})_2\text{P}_2(\text{Se}_x\text{S}_{1-x})_6$ ferroelectrics //Ferroelectrics. 1993.V.143.P.135-141.
32. Высочанский Ю.М., Перечинский С.И., Ризак В.М. и др. Трикритическое лифшицевское поведение при структурных фазовых переходах //Матер.оптоелектроніки.Респуб.Міжвідомчий наук.-тех. збірн.1992.В.1.С.108-124.
33. Ризак И.М., Ризак В.М., Гурзан М.И. и др. Линия точек Лифшица и несоизмерная фаза на диаграмме состояний сегнетоэлектриков $(\text{Pb}_y\text{Sn}_{1-y})_2\text{P}_2(\text{Se}_x\text{S}_{1-x})_6$ // ВФЖ.1993.Т.38. N5. С.67-70.
34. Аль-шуфи К., Ризак В.М., Ризак И.М. и др. Теплопроводность

- сегнетоэлектрика $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ в интервале температур 4.2-370K //ФТТ.1993.Т.35.№8.С.2122-2127.
35. Rizak V.M., Rizak I.M., Perechinskii S.I. et al. Effect of the Uniaxial Compression on the Phase Transitions in $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ -type Ferroelectrics//Phys.St.Sol.(b).1994.V.183.P.97-106.
 36. Василькевич А.А., Высочанский Ю.М., Иваницкий П.Г., Ризак В.М. и др. Плотность фононных состояний и термодинамические свойства сегнетоэлектриков $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ и $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ //ФТТ.1994.Т.36.№5.С.1205-1212.
 37. Bokotey A.A., Rizak V.M., Stefanovich V.O. et al. The critical behaviour of of $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ on the Raman spectroscopy. // Proceedings of the International Autumn Schole-Conference for Young Scientists "Solid State Physics: Fundamentals & Applications". Uzhgorod. Ukraine. September 18-26. 1995. Kiev. 1995. P. 59-60.
 38. Rizak V.M., Rizak I.M., Bokotey, O.O. et al. The thermal conductivity of ferroelectrical solid solution on the base of $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ //Proceedings of the International Autumn Schole-Conference for Young Scientists "Solid State Physics: Fundamentals & Applications". Uzhgorod. Ukraine. September 18-26. 1995. Kiev. 1995. P. 61-62.
 39. Rizak V.M., Al'Shoufi K., Rizak I.M. et al. Heat conduction of $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ ferroelectric monocrystals and its isostructural analogs //Ferroelectrics. 1994. V.155. P.323-328.
 40. Rizak V.M., Rizak I.M., Gurzan M.I. et al. Thermal Properties of $(\text{Pb}_y\text{Sn}_{1-y})_2\text{P}_2(\text{Se}_x\text{S}_{1-x})_6$ crystals with tricritical Lifshitz point on a Phase diagram //Ferroelectrics. 1995. V.168. P.39-53.

41. Perechinsky S.I., Rizak V.M., Rizak I.M. Memory effect in the incommensurate phase of $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ ferroelectric semiconductor // Proc. FEME, Dijon, 1991. P. 475.
42. Rizak V.M., Rizak I.M., Slivka V. Yu. et al. Phonon-state density and thermodynamical functions of $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ and $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ crystals // IMF-8, Maryland, 1993. P. 219.
43. Rizak V.M., Rizak I.M., Gurzan M.I. et al. Tricritical Lifshitz-like behaviour of proper uniaxial $(\text{Pb}_y\text{Sn}_{1-y})_2\text{P}_2(\text{Se}_x\text{S}_{1-x})_6$ ferroelectrics // IMF-8, Maryland, 1993. P. 220.
44. Rizak V.M., Rizak I.M., Gurzan M.I. et al. Critical Phenomena in proper ferroelectrics in the vicinity of tricritical Lifshitz point // Ukrainian-French Symposium "Condensed Matter: Science and Industry". Lviv, 20-27 February 1993. P. 308.
45. Rizak V.M., Rizak I.M., Al'Shoufi K. et al. Heat transport in the crystals of $\text{Sn}(\text{Pb})_2\text{P}_2\text{S}(\text{Se})_6$ system // Abstracts Ukrainian-Polish & East-European workshop on Ferroelectricity and Phase Transitions. Uzhgorod-V. Remety, Ukraine, 1994. P. 111.
46. Rizak V.M., Bokotey O.O., Rizak I.M. et al. Elektroconductivity of the $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ -Type ferroelectrics-semiconductors // Abstracts Ukrainian-Polish & East-European workshop on Ferroelectricity and Phase Transitions. Uzhgorod-V. Remety, Ukraine 1994. P. 112.
47. Rizak V.M., Bokotey O.O., Rizak I.M. et al. Thermal conduction of $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ -like crystals with tricritical Lifshitz point // IMF-8, Nijmegen, 1995. P. 04-38.
48. Rizak V.M., Bokotey O.O., Rizak I.M. et al. Electric conduction of $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ -like crystals with polycritical points in the diagrams // IMF-8, Nijmegen, 1995. P. 04-39.

Ризак В.М. Влияние изовалентных замещений на статические и динамические свойства собственных сегнетоэлектриков $(\text{Pb}_y\text{Sn}_{1-y})_2\text{P}_2(\text{Se}_x\text{S}_{1-x})_6$

Диссертация на соискание ученой степени доктора физико-математических наук по специальности 01.04.10 - физика полупроводников и диэлектриков. Львовский государственный университет, Львов, 1996.

Защищается 47 научных работ и 1 авторское свидетельство, которые содержат результаты исследования статических свойств и динамики решетки сегнетоэлектриков-полупроводников $(\text{Pb}_y\text{Sn}_{1-y})_2\text{P}_2(\text{Se}_x\text{S}_{1-x})_6$. На их примере установлены общие закономерности поведения термодинамических, кинетических и динамических свойств полупроводниковых дипольных систем с поликритическими точками (трикритической точкой, точкой Лифшица, трикритической точкой Лифшица).

Для анализа экспериментальных результатов используются теория Ландау и флуктуационная теория фазовых переходов (критическое поведение), τ - приближение (кинетические свойства), модели жестких ионов и ANNNI (микроскопические механизмы).

The thesis involves 47 scientific papers and 1 patent which concern the results of the studies on the static properties and dynamicals of the lattice in the ferroelectric $(\text{Pb}_y\text{Sn}_{1-y})_2\text{P}_2(\text{Se}_x\text{S}_{1-x})_6$ semiconductors. On this basis the general regularities of the behaviour of thermodynamical, kinetic and dynamical properties of the semiconductor dipole systems with polycritical points (the tricritical point, the Lifshitz point, the tricritical Lifshitz point) have been formulated.

The Landau theory and the fluctuational phase transition theory (i.e. the critical behaviour) the τ -approximation (kinetic properties), the rigid-ion model and the ANNNI (microscopical mechanisms) are used to analyse the experimental results.

Ключові слова: напівпровідники, сегнетоелектрики, динаміка ґратки, явища перенесення, фазові переходи, полікритичні точки, неспівмірні фази.

43/184

Ав 36.032
Ав 36.032

Надписано до друку: 28.10.96. Формат 60x84/16. Друк. арк. 2.0. Замовлення 3926. Тираж 100.
ВАТ "Патент", м. Ужгород, вул. Гагарина, 101.