

НАЦІОНАЛЬНА АКАДЕМІЯ НАУК УКРАЇНИ  
ІНСТИТУТ ФІЗИКИ КОНДЕНСОВАНИХ СИСТЕМ

**ЩУР Ярослав Йосифович**

+УДК 535-15; 536.77; 538.911; 538.913; 544.144-146

**ДИНАМІКА КРИСТАЛІЧНОЇ ГРАТКИ  
ТА ДОМЕННИХ СТІНОК КРИСТАЛІВ ТИПУ  
 $\text{KN}_2\text{PO}_4$  та  $\text{A}_2\text{BX}_4$**

01.04.07 – фізика твердого тіла

**А В Т О Р Е Ф Е Р А Т**  
дисертації на здобуття наукового ступеня  
доктора фізико-математичних наук

ЛЬВІВ – 2012

Дисертацією є рукопис.

Робота виконана в Інституті фізики конденсованих систем Національної академії наук України

Науковий консультант член-кореспондент НАН України, доктор фізико-математичних наук, професор **Стасюк Ігор Васильович**, Інститут фізики конденсованих систем НАН України (м. Львів), завідувач відділу квантової статистики

Офіційні опоненти академік НАН України, доктор фізико-математичних наук, професор **Харченко Микола Федорович**, завідувач відділу оптичних та магнітних властивостей твердих тіл Харківського фізико-технічного інституту низьких температур НАН України

доктор фізико-математичних наук, професор **Берча Дарія Михайлівна**, Ужгородський національний університет, кафедра оптики

доктор фізико-математичних наук, професор **Кориневський Микола Антонович**, Національний університет «Львівська політехніка», кафедра фізики

Захист відбудеться “23” травня 2012 року о 15.30 на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 35.156.01 при Інституті фізики конденсованих систем Національної академії наук України за адресою: 79011, м. Львів, вул. Свенціцького, 1.

З дисертацією можна ознайомитись у науковій бібліотеці Інституту фізики конденсованих систем НАН України за адресою: 79026, м. Львів, вул. Козельницька, 4.

Автореферат розіслано “  ” квітня 2012 року.

Вчений секретар  
спеціалізованої вченої ради Д 35.156.01,  
кандидат фіз.-мат. наук



Т.С. Крохмальський

## ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Структурні фазові переходи (ФП) в кристалах є однією з найбільш важливих проблем в сучасній фізиці твердого тіла. Протягом останніх десятиріч до цієї проблеми була прикута пильна увага як теоретиків, так і експериментаторів. Від вирішення комплексу складних питань, пов'язаних з адекватним розумінням механізму ФП залежав опис поведінки багатьох похідних фізичних явищ. Більше того, вивчення процесів, які відбуваються при структурних ФП, давало можливість зрозуміти фізичні причини виникнення саме тих властивостей твердого тіла, які спостерігаються експериментально.

**Актуальність теми.** Оскільки структурні ФП безпосередньо пов'язані із зміною кристалічної структури, то важлива інформація щодо механізму таких ФП може бути отримана з вивчення динаміки кристалічної ґратки в різних структурних фазах кристалу. Різноманітні методи числового моделювання змін ґратки кристалу при впливі на нього різних зовнішніх факторів також можуть дати винятково важливу інформацію щодо фундаментальних фізичних причин, що викликають ФП.

Незважаючи на вагомі успіхи, досягнуті за останні десятиріччя як в дослідженні сегнетоактивних ФП, так і в поясненні багатьох властивостей цих матеріалів, універсальна мікроскопічна теорія, яка б дозволила пояснити на загальних принципах можливість реалізації того чи іншого ФП ще далека до свого завершення. Тому зусилля багатьох груп дослідників були сконцентровані на розробленні модельних теорій для конкретних типів сегнетоактивних матеріалів. Одним з найцікавіших класів сегнетоактивних сполук є велика група кристалів ортофосфатів з водневими зв'язками, загальна формула яких має вигляд  $MH_2PO_4$ , де  $M = Li, K, Rb, Cs, Tl, NH_4$ . Ці кристалу привернули до себе значну увагу внаслідок поєднання ряду виняткових особливостей. З технологічної точки зору вони є досить простими об'єктами для синтезу. Кристалам характерні прозорість, безбарвність, висока стійкість до потужного лазерного випромінювання. Все це дозволило широко використовувати їх у квантовій електроніці та лазерній техніці, а саме в електрооптичних модуляторах світла, затворах потужних імпульсних лазерів, перетворювачах вищих оптичних гармонік. Протягом останніх років кристали  $CsH_2PO_4$  привернули до себе підвищену увагу, як перспективний матеріал для використання в електродіодних джерелах живлення завдяки високій протонній провідності при температурах  $\sim 480$  К. На даний час параметри такої електродіодної комірки доведені до конкурентоздатних величин порівняно з комерційно наявною на ринку продукцією [Haile S. *et al*, Faraday Discuss., 2007, **134**, 17].

Потреби практичного використання цих кристалів стимулювали інтерес теоретиків до пояснення спостережуваних ефектів. Крім того, наявність в кристалах ортофосфатів йонної та протонної підсистем, різних типів кристалічного зв'язку та багатой послідовності ФП, які часто можна змінювати ізоморфним заміщенням

хімічних елементів, перетворили кристали типу  $KH_2PO_4$  (KDP) в унікальний модельний об'єкт для перевірки різноманітних модельних теорій. В даній роботі основна увага була сконцентрована на моноклінних кристалах групи KDP, а саме на  $CsH_2PO_4$  (CDP),  $CsD_2PO_4$  (DCDP),  $RbD_2PO_4$  (DRDP),  $PbHPO_4$  (LHP),  $PbDPO_4$  (LDP),  $TiH_2PO_4$  (TDP) і  $TiD_2PO_4$  (DTDP) (останні два кристали TDP і DTDP мають орторомбічну вихідну фазу, проте всі інші структурні фази є моноклінними або триклінними). Оскільки симетрія цих кристалів є достатньо низькою (дві найнижчі кристалічні сингонії), їх дослідження викликає певні практичні труднощі, як от, наявність моноклінних кутів між кристалографічними осями, велика кількість різних, відмінних від нуля компонентів тензорів фізичних величин. Таке багатоманіття фізичних властивостей створювало певні проблеми як для експериментального дослідження, так і для інтерпретації отриманих результатів. До проведення нашого дослідження не існувало інших робіт по мікроскопічному вивченню динаміки ґратки всіх названих моноклінних кристалів групи KDP.

Кристалом типу KDP властиві ФП, при яких об'єм елементарної комірки або зберігається, або збільшується в кратну кількість разів. В термінах динаміки ґратки для ФП типу зміщення це означає, що певна фононна мода ("м'яка" мода) втрачає стійкість в центрі, або в певній симетричній точці зони Бриллюена (ЗБ). Проте, для повноти опису та розуміння динаміки структурних ФП особливо цікавим є дослідження ФП, при яких певна фононна дисперсійна гілка може втратити стійкість і набути нульового значення частоти в довільній проміжній несиметричній точці ЗБ. В загальному випадку, конденсація такої фононної моди призведе до ФП у фазу із модульованою структурою з періодом, некратним до періоду ґратки вихідної фази - неспівмірну (НС) фазу. Одним з найбільш відомих класів кристалів, яким серед послідовності декількох структурних ФП притаманні і НС ФП, є сполуки із загальною формулою  $A_2BX_4$ . Вивчення особливостей НС ФП дуже збагатило теорію структурних ФП в кристалах та розвинуло загальні уявлення сучасної кристалографії. Проте, основна маса статей, в яких проводилась інтерпретація НС ФП, базувалась на основі феноменологічної теорії Ландау. При вивченні мікроскопічного механізму виникнення НС фаз ефективним засобом могло б бути моделювання динаміки ґратки кристалів з такими модульованими фазами. Проте, коло статей, в яких дослідження НС ФП робилось з допомогою мікроскопічного опису динаміки ґратки, є дуже обмеженим. Незначним є також обсяг статей, в яких проводились комплексні експериментальні та теоретичні або розрахункові дослідження певних кристалів з НС ФП. У дисертації заповнюється ця прогалина та досліджуються декілька представників групи кристалів  $A_2BX_4$ , використовуючи моделювання динаміки ґратки та комплекс експериментальних спектроскопічних, акустичних та дилатометричних досліджень.

Виконана дисертаційна робота націлена на пояснення реально спостережуваних явищ у сегнетоактивних матеріалах. Одним з основних ефектів, який і

визначає практичний інтерес до сегнетоактивних сполук, є можливість реалізації великих значень діелектричної проникності  $\epsilon$  в, по-можливості, ширшому інтервалі температур внаслідок наявності сегнетоелектричних доменів. Від концентрації доменів, рухливості границь, що розмежовують сусідні домени - доменних стінок (ДС) - значною мірою залежать макроскопічні діелектричні властивості сегнетоактивних матеріалів. Динаміка ДС стала в останні десятиріччя ще одним напрямком фізики фероїків, який бурхливо розвивався. Для отримання більш повного уявлення про фізику доменних явищ в даній дисертаційній роботі проведено прецизійне вивчення динаміки ДС в представниках двох груп кристалів KDP та  $A_2BX_4$ . Отримані дані значно доповнили розуміння механізму реалізації діелектричного відгуку сегнетоелектричних кристалів та ролі в цьому процесі системи ДС.

**Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами.** Значна частина дисертаційної робота була виконана в Інституті фізики конденсованих систем НАН України, із науковою тематикою якого пов'язаний вибраний напрямок досліджень. Представлені в дисертації результати отримані згідно планів робіт в рамках бюджетних тем НАН України "Дослідження регулярних і неупорядкованих сегнетоактивних матеріалів у базисному підході" (2002-2004 рр., номер державної реєстрації 0102U000219), "Розробка теорії стрикційних та п'єзоелектричних ефектів в сегнетоактивних матеріалах лад-безлад, в тому числі з водневими зв'язками" (2005-2007 рр., номер державної реєстрації 0105U002084), "Розвиток і застосування методів аналітичної теорії та комп'ютерного експерименту для опису явищ переносу в іон-електронних системах" (2007-2011 рр., номер державної реєстрації 0107U002081), "Моделювання фізичних властивостей квантових ґраткових систем з сильними багаточастинковими кореляціями" (2008-2012 рр., номер державної реєстрації 0108U001154).

**Мета і задачі дослідження.** Метою дисертаційної роботи є комплексне теоретичне та експериментальне дослідження мікроскопічного механізму структурних ФП у кристалах двох широких класів з різними типами хімічного зв'язку, а саме моноклінних кристалів типу KDP і кристалів групи  $A_2BX_4$  та вивчення особливостей прояву динаміки ДС у кристалах згаданих типів. Для досягнення цієї мети передбачалось виконання *наступних завдань*:

- проведення теоретико-групового аналізу для різних симетричних напрямків і точок ЗБ та побудова атомістичної моделі динаміки ґратки, прийнятної для дослідження фоновної динаміки моноклінних кристалів типу KDP та кристалів групи  $A_2BX_4$  у різних структурних фазах; теоретико-груповий аналіз можливих ФП;
- розвиток моделей динаміки ґратки та здійснення розрахунку: фоновних дисперсійних залежностей, швидкостей ультразвукових хвиль (УЗХ); густин та часткових густин фоновних станів; спектрального розподілу

середньоквадратичних зміщень атомів; анізотропних та ізотропних структурних факторів атомів;

- експериментальне дослідження та інтерпретація на основі моделювання динаміки ґратки поляризованих спектрів інфрачервоного (ІЧ) відбивання, дилатометричних та акустичних досліджень кристалів групи  $A_2BX_4$  у широкому інтервалі температур, які охоплюють точки відомих структурних ФП;
- пояснення мікроскопічного механізму сегнетоеластичного ФП у кристалах  $Cs_2HgCl_4$ , TDP і DTDP шляхом моделювання еволюції динаміки ґратки при посередньому врахуванні впливу на кристал температури та гідростатичного тиску;
- вивчення особливостей динаміки ДС кристалів  $Rb_2ZnCl_4$ , KDP і  $RbH_2PO_4$  (RDP) шляхом експериментального дослідження температурних, частотних і часових залежностей дійсної та уявної частин комплексної діелектричної проникності кристалів (як звичайної якості, так і спеціально очищених зразків).

*Об'єктом дослідження дисертаційної роботи* є сполуки кристалічних класів KDP і  $A_2BX_4$ , які зазнають структурних ФП, що викликаються ґратковою нестійкістю в різних симетричних та несиметричних точках ЗБ. *Предметом дослідження* – коливні ґраткові, спектроскопічні, дилатометричні, термодинамічні, акустичні та доменні фізичні властивості кристалів та їх зміни, які супроводжуються ФП до структурно модульованих фаз.

**Методи дослідження.** В роботі використано різні розрахункові, теоретичні та експериментальні методи дослідження, які дали змогу якнайближче підійти до вирішення поставленої мети. Це визначило комплексність роботи. Одним з основних теоретичних методів є метод теоретико-групового аналізу динаміки ґратки кристалів у різних симетричних точках ЗБ і теоретико-груповий аналіз можливих ФП. Числове моделювання динаміки ґратки здійснювалось в рамках атомістичної моделі, яка брала до уваги різні типи хімічного зв'язку, як от далекосяжні кулонівські, близькосяжні типу Борна-Майєра, ковалентні взаємодії та взаємодії в межах водневого зв'язку. В роботі використано декілька різних експериментальних методів, а саме ІЧ спектроскопію та комбінаційне розсіяння світла (КРС), дилатометрію, дослідження швидкості поширення УЗХ та низькочастотну діелектричну спектроскопію.

**Наукова новизна одержаних результатів.** Всі основні наукові результати, отримані в дисертаційній роботі, є новими. Більшість наукових результатів одержана шляхом проведення комплексних експериментальних і теоретичних досліджень, взаємне доповнення яких дозволило дістати якісно новий рівень розуміння відповідних фізичних явищ. Новизну більшості експериментальних результатів даної роботи визначає те, що вони були отримані або на спеціально сконструйованому для проведення експериментів обладнанні (низькочастотний

діелектричний спектрометр), або на обладнанні, яке є в обмеженій кількості наукових центрів світу (ІЧ Фур'є-інтерферометр Bruker IFS 113v). Стисло, наукова новизна отриманих результатів зводиться до наступного:

- запропоновано модель динаміки ґратки кристалу з водневими зв'язками, на основі якої пояснено комплекс структурних, спектроскопічних і термодинамічних особливостей деяких кристалів водневомісних ортофосфатів групи KDP;
- змодельовано та розкрито мікроскопічний механізм ґраткової нестійкості, яка приводить до сегнетоеластичного ФП у кристалах  $\text{Cs}_2\text{HgCl}_4$  та TDP;
- встановлено, що в кристалах  $\text{Cs}_2\text{CdBr}_4$ ,  $\text{Cs}_2\text{HgBr}_4$  та  $\text{Cs}_2\text{HgCl}_4$  існує одна м'яка мода із симетрією  $\text{V}_{3g}$  в центрі ЗБ, яка внаслідок міжфононної взаємодії по різних напрямках ЗБ в залежності від значень температури та гідростатичного тиску ініціює виникнення різних НС, "замкненої" або сегнетоеластичної фази;
- на основі симетрійного аналізу показано, що низькотемпературна фаза  $\text{P}_{21}$  кристалу DRDP повинна виявляти антисегнетоелектричні полярні властивості, а не сегнетіелектричні, як це повідомлялось в низці статей;
- встановлено, що механізм сегнетоелектричного ФП у кристалі LHP визначається кореляцією деформаційної коливної моди  $\nu_4$  груп  $\text{PO}_4$  та протонної коливної моди;
- отримано та пояснено поляризовані спектри ІЧ відбивання кристалів  $\text{Cs}_2\text{CdBr}_4$ ,  $\text{Cs}_2\text{HgBr}_4$  і  $\text{Cs}_2\text{HgCl}_4$  в широкому температурному інтервалі;
- досліджено низькочастотну дисперсію діелектричної функції кристалів  $\text{Rb}_2\text{ZnCl}_4$  та RDP;
- встановлено існування логарифмічної складової частотної дисперсії в діелектричних спектрах кристалів KDP, RDP і  $\text{Rb}_2\text{ZnCl}_4$  та пояснено її як наслідок ефекту слабкого пінінгу системи ДС.

**Практичне значення одержаних результатів.** Результати проведених досліджень можуть мати безпосереднє значення як для глибшого розуміння фізики структурних ФП в кристалах типу KDP та кристалах групи  $\text{A}_2\text{BX}_4$ , так і відіграти певну роль при вирішенні прикладних проблем. Проведені дослідження прояснили фізичний механізм таких ФП на рівні міжатомних взаємодій. В роботі запропонований та апробований на семи представниках кристалів з водневими зв'язками потенціал міжатомних взаємодій, на основі якого змодельовано динаміку ґратки та розраховано низку фізичних характеристик. Оскільки отримані результати добре узгоджуються з експериментальними даними для всіх досліджених кристалів, можна стверджувати, що використаний потенціал може бути застосований до ширшого класу кристалів, які містять водневі зв'язки у своїй структурі.

На практичне значення отриманих результатів вказує і те, що з їх допомогою вдалося детально пояснити всі ділянки спектрів КРС та ІЧ відбивання всіх досліджених кристалів. В моноклінних кристалах всі полярні ІЧ-активні коливання,

які здійснюються в моноклінній площині, можуть експериментально фіксуватись лише з допомогою спеціальних експериментальних методик. У випадку моноклінних кристалів типу KDP такі методики досі не застосовувались. Проте, для деяких кристалів (LHP і LDP) саме полярні моди коливань атомів у моноклінній площині можуть бути відповідальними за ФП. Тому метод моделювання, використаний в даній роботі, може мати винятково важливе значення для коректного розуміння мікроскопічного механізму такого ФП.

Прикладний аспект використання результатів роботи безпосередньо пов'язаний з дослідженням процесів динаміки ДС в сегнетоактивних матеріалах. Такі процеси підпорядковуються спільним фізичним закономірностям, характерним як для монокристалів, так і для керамічних матеріалів. П'єзоелектричні сегнетоактивні кераміки знайшли широке використання в різноманітних ділянках техніки, при цьому питома вага їх застосування зростає в останнє десятиріччя саме у високотехнологічних сегментах індустрії. Вивчення та коректне розуміння фізичних процесів, які відбуваються з системою ДС при дії на неї температури, змінних електричних полів різної частоти та амплітуди, а також причини їх часової еволюції має безпосереднє прикладне значення. В даній роботі досліджувались саме фізичні механізми динаміки ДС при дії на сегнетоактивний кристал всіх згаданих фізичних факторів. Оскільки отримані нами результати стосовно динаміки ДС є новими та мають фундаментальний науковий зміст, вони можуть мати безпосередній вплив при оптимізації роботи різноманітних пристроїв, які містять сегнетоактивні матеріали з системою ДС.

**Особистий внесок здобувача.** З 28 наукових праць, матеріали з яких покладені в основу даної дисертаційної роботи, 10 праць виконані та написані автором одноосібно. Здобувач розвинув атомістичну модель динаміки ґратки до випадку кристалів групи  $\text{A}_2\text{BX}_4$  [5, 8] та кристалів з водневими зв'язками. Комплекс досліджень, який охоплює теоретико-груповий аналіз динаміки ґратки кристалів CDP, DCDP, DRDP, LHP, LDP, TDP і DTDP вздовж відповідних симетричних напрямків ЗБ, симетрійний аналіз можливих ФП в цих кристалах, вивчення умов стійкості ґратки та розрахунок фононних спектрів, фононних густин станів, структурних факторів та деяких термодинамічних величин у різних структурних фазах згаданих семи водневомісних кристалів зроблено автором одноосібно [21-28]. В написаних у співавторстві 18 працях внесок здобувача визначається наступним чином. При дослідженні особливостей структурних ФП у кристалах групи  $\text{A}_2\text{BX}_4$  авторів разом з А. Кітиком належить постановка задачі та планування цілого комплексу теоретичних, розрахункових та експериментальних досліджень. Автор безпосередньо здійснював теоретико-груповий аналіз динаміки ґратки, симетрійний аналіз можливості реалізації ФП та розрахунок фононного спектру вздовж симетричних напрямків ЗБ кристалів  $\text{A}_2\text{BX}_4$ . Ідея адаптації атомістичної моделі, що враховує внутрішні ступені вільності ковалентно зв'язаних структурних одиниць для

дослідження динаміки ґратки кристалів, та створення програмного пакету для розрахунку фононного спектру кристалів з використанням теоретико-групової інформації, належить здобувачеві [1, 2, 9]. Разом з А. Кітиком робився феноменологічний аналіз послідовності ФП у кристалах  $\text{Cs}_2\text{HgCl}_4$  і  $\text{Cs}_2\text{CdBr}_4$  та обговорювались результати акустичних досліджень кристалів групи  $\text{A}_2\text{BX}_4$  [2, 3, 4]. Разом з І. Трачем автор проводив експериментальне дослідження спектрів КРС кристалів  $\text{Cs}_2\text{HgCl}_4$ ,  $\text{Cs}_2\text{HgBr}_4$  та  $\text{Cs}_2\text{CdBr}_4$  [1, 14]. Аналіз та інтерпретацію отриманих КРС спектрів на основі результатів числового моделювання динаміки ґратки здійснював здобувач.

Разом з Я. Петцельтом та С. Камбою здобувач провів температурні дослідження поляризованих спектрів ГЧ відбивання кристалів  $\text{Cs}_2\text{HgCl}_4$ ,  $\text{Cs}_2\text{HgBr}_4$  та  $\text{Cs}_2\text{CdBr}_4$ . Математична обробка та інтерпретація отриманих спектрів проводилась автором разом з С. Камбою [6, 7, 10, 12].

Разом з Ф. Мюллером, Е. Фухсом та Г. Байге автор провів комплекс досліджень динаміки ДС в сегнетоактивних кристалах типу KDP та  $\text{Rb}_2\text{ZnCl}_4$ , який включав тестування низькочастотного діелектричного спектрометра, проведення температурних, частотних, амплітудних та часових досліджень комплексної діелектричної функції  $\epsilon^*$  кристалів [11, 13, 15-20]. Разом з Ф. Мюллером здобувач проводив математичну обробку отриманих частотних спектрів  $\epsilon^*(f)$ , аналіз та інтерпретацію всіх отриманих даних по вивченню динаміки ДС [15, 16, 19].

**Апробація результатів дисертації.** Основні результати дисертаційної роботи представлялися та обговорювалися на наступних наукових конференціях і симпозиумах: 3<sup>rd</sup> European Conference on Applications of Polar Dielectrics (ECAPD - 3) (Bled, Slovenia, August 26 - 29, 1996), 9<sup>th</sup> International Meeting on Ferroelectricity (Seoul, Korea, August 24 - 29, 1997), XXIII International School on Ferroelectrics Physics (Wroclaw (Kudowa), Poland, September 17-21, 1998), IV Ukrainian-Polish Meeting on Phase Transitions and Ferroelectrics Physics (Dnipropetrovsk, Ukraine, June 15-19, 1998), 9<sup>th</sup> European Meeting on Ferroelectricity (EMF-9) (Prague, Czech Republic, July 12 - 16, 1999), V Polish-Ukrainian & East-European Meeting on Ferroelectrics Physics (Krakow, Poland, September 17-22, 2000), 6<sup>th</sup> International Symposium on Ferroic Domains and Mesoscopic Structures (Nanjing, China, May 29 - June 2, 2000), 10<sup>th</sup> International Meeting on Ferroelectricity (IMF-10) (Madrid, Spain, September 3 - 7, 2001), International Meeting on Parametric Optics (PARAOPT 2001) (Lviv, Ukraine, September 17 - 19, 2001), VI Polish-Ukrainian & II East-European Meeting on Ferroelectrics Physics (Uzhgorod-Synjak, Ukraine, September 6 - 10, 2002), 10<sup>th</sup> European Meeting on Ferroelectricity (EMF-10) (Cambridge, UK, August 3 - 8, 2003), NATO Advanced Research Workshop "Dimensionality Effects and Non-Linearity in Ferroics" (Lviv, Ukraine, October 19 - 22, 2004), 11<sup>th</sup> International Meeting on Ferroelectricity (EMF-11) (Cataratas del Iguazu / Foz do Iguazu, Argentina / Brazil, September 5 - 9, 2005), Annual Conference in Ukraine "Statistical Physics 2005: Modern

Problems and New Applications" (Lviv, Ukraine, August 28-30, 2005), VIII Ukrainian-Polish & III East-European Meeting on Ferroelectrics Physics (Lviv, Ukraine, September 4 - 7, 2006), International Conference "Statistical Physics 2006. Condensed Matter: Theory & Applications" (Kharkiv, Ukraine, September 12 - 15, 2006), 2<sup>nd</sup> International Conference on Quantum Electrodynamics and Statistical Physics (Kharkiv, Ukraine, September 19 - 23, 2006), 11<sup>th</sup> European Meeting on Ferroelectricity (EMF-2007) (Bled, Slovenia, September 3 - 7, 2007), 9<sup>th</sup> Russian / CIS / Baltic / Japanese Symposium on Ferroelectricity (Vilnius, Lithuania, June 15 - 20, 2008), 3<sup>rd</sup> Conference "Statistical Physics: Modern Trends and Applications" (Lviv, Ukraine, June 23 - 25, 2009), A Joint Meeting of 12<sup>th</sup> International Meeting on Ferroelectricity and 18<sup>th</sup> IEEE International Symposium on Applications of Ferroelectrics (Xi'an, China, August 23-27, 2009), The 36<sup>th</sup> Conference of the Middle European Cooperation in Statistical Physics (Lviv, Ukraine, April 5 - 7, 2011).

Окремі результати неодноразово доповідалися на семінарах Інституту фізики конденсованих систем НАН України і відділу теорії модельних спінових систем цього інституту а також семінарах Інституту фізики АН Чеської Республіки, Університету Мартіна Лютера (Галле-Віттенберг, Німеччина), Інституту Макса Планка хімічної фізики твердого тіла (Дрезден, Німеччина), Інституту фізичної оптики МОН України (Львів).

**Публікації.** За матеріалами дисертації опубліковано 28 статей у фахових наукових журналах (серед них 10 статей є одноосібними), 1 препринт та 23 тези доповідей на наукових конференціях.

**Структура та об'єм дисертації.** Дисертаційна робота складається із переліку умовних скорочень, вступу, семи розділів основної частини, загальних висновків, списку використаних джерел з 449 найменувань, містить 89 рисунків і 37 таблиць. Повний обсяг дисертації - 355 сторінок.

## ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

У **вступі** пояснено актуальність теми дисертації, сформульовано мету і задачі дослідження, відзначено наукову новизну і практичне значення одержаних результатів, визначено особистий внесок здобувача та наведено інформацію щодо апробації результатів дисертації.

Основна частина дисертації починається із короткого огляду хронології досліджень механізму сегнетоелектричного ФП та динаміки ґратки кристалів з водневими зв'язками типу KDP. Висвітлено основні етапи вивчення характерних особливостей НС модульованих кристалів та прослідковано еволюцію вивчення динаміки доменної структури у полярних фазах сегнетоактивних кристалів (див. **перший розділ**). Крім історичного огляду основних етапів досліджень, в межах

цього розділу проведено аналіз попереднього стану теорії структурних ФП у співмірні та НС фази, вказано основні досягнення та недоліки існуючих модельних уявлень про це складне явище. При розгляді особливостей сегнетоелектричного стану в реальних кристалах проаналізовано винятково важливу роль динаміки ДС у полярній фазі сегнетоактивних матеріалів. Звернено увагу на стан теоретичного опису прояву динаміки ДС у діелектричних властивостях сегнетоактивних сполук, проаналізовано її залежність від частоти прикладеного електричного поля та ступеня чистоти кристалу. **Розділ 1** закінчується переліком основних завдань, виконання яких дало б можливість підняти на вищий рівень розуміння природи структурних ФП у кристалах класів KDP і  $A_2BX_4$  та прояву сегнетоелектричних властивостей у полярних фазах цих кристалів.

У **другому розділі** представлено результати теоретико-групового аналізу та числового моделювання динаміки ґратки кристалів  $Cs_2HgCl_4$ ,  $Cs_2HgBr_4$  та  $Cs_2CdBr_4$ . Спільною особливістю цих кристалів є наявність структурних фаз з НС модуляцією кристалічної структури, а також послідовності інших структурних ФП. Розрахунок фононного спектру кристалу  $Cs_2HgCl_4$  проводився як в наближенні моделі жорстких йонів, яка враховує зовнішні трансляційні та обертові коливання ковалентних комплексів  $HgCl_4$ , так і в наближенні атомістичної моделі, яка крім зовнішніх ґраткових коливань приймає до уваги також внутрішні коливання груп  $HgCl_4$ . Динаміка ґратки кристалів  $Cs_2HgBr_4$  і  $Cs_2CdBr_4$  вивчалась в рамках атомістичної моделі. Потенціал міжатомної взаємодії в межах моделі жорстких йонів має вигляд:

$$V(r_{kk'}) = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{Z(k)Z(k')}{r_{kk'}} + aS \exp\left(-\frac{br_{kk'}}{R(k)+R(k')}\right), \quad (1)$$

де перший доданок відповідає кулонівським далекосяжним взаємодіям ефективних зарядів  $Z(k)$ , а другий – близькосяжним взаємодіям атомів з ефективними радіусами  $R(k)$ . В рамках моделі жорстких йонів вважалось, що  $S = 1$ .

Ковалентні взаємодії в межах тетраедричних груп  $BX_4$  в рамках атомістичної моделі динаміки ґратки кристалів типу  $A_2BX_4$  моделювались потенціалом:

$$V(r_{BX}) = -D \exp\left(-\frac{n(r_{BX}-r_0)^2}{2r_{BX}}\right), \quad (2)$$

де  $r_{BX}$  відповідає віддалі між йонами сортів В та Х. При моделюванні тричастинкових взаємодій Х-В-Х в межах груп  $BX_4$  припускалось, що  $S > 1$ , а також брались до уваги ван-дер-Ваальсівські взаємодії:  $w/r_{XY}^6$ .

Розраховані власні значення (частоти) та власні вектори динамічної матриці  $D_{\alpha\beta}(kk'|k)$  класифікувались за незвідними представленнями відповідної групи хвильового вектора  $k$  [Maradudin, S. H. Vosko, Rev. Modern Phys., 1968, 40, 1].

У вихідній  $Pnma$  фазі досліджених нами кристалів 84 фононних моди (атомістична модель) класифікуються у центрі ЗБ наступним чином:

$$\Gamma = 13A_g + 8B_{1g} + 13B_{2g} + 8B_{3g} + 8A_u + 13B_{1u} + 8B_{2u} + 13B_{3u}. \quad (3)$$

Фононні моди із симетрією  $A_g, B_{1g}, B_{2g}, B_{3g}$  є КРС активними, тоді як моди  $B_{1u}, B_{2u}, B_{3u}$  типу активні в ІЧ-спектрах.

Для перевірки коректності проведеного розрахунку були здійснені експериментальні дослідження КРС для усіх трьох кристалів типу  $A_2BX_4$  при кімнатній температурі. Для більшості КРС-активних частот кристалу  $Cs_2HgCl_4$  розбіжність між експериментом та розрахунком у фазі  $Pnma$  не перевищує 11 %. В діапазоні зовнішніх коливань краще узгодження з експериментом спостерігається для частот, розрахованих в наближенні моделі жорстких йонів, порівняно з частотами, отриманими в наближенні атомістичної моделі. Для кристалів  $Cs_2CdBr_4$  і  $Cs_2HgBr_4$  сумарна неузгодженість для фононних частот між експериментом і розрахунком у високотемпературній фазі складає 6,6 % та 7,5 %, відповідно. При цьому, до уваги брались як КРС, так і ІЧ-активні експериментальні частоти.

Фононний спектр кристалу  $Cs_2CdBr_4$  розраховувався також у фазі  $P2_1/n11$  (208 -156K). Показано, що ФП із зміною симетрії  $P2_1/n11 \leftrightarrow P\bar{1}$  може відбутись внаслідок конденсації фононної моди  $\tau_1$  у точках ЗБ  $\frac{1}{2}(b_1 + b_3)$ ,  $\frac{1}{2}(b_2 + b_3)$ ,  $\frac{1}{2}b_1$ ,  $\frac{1}{2}b_2$ .

В роботі розраховані фононні спектри усіх трьох кристалів типу  $A_2BX_4$  вздовж основних симетричних напрямків ЗБ. З аналізу порохованих фононних спектрів кристалів  $Cs_2HgBr_4$  і  $Cs_2CdBr_4$  випливає, що вздовж напрямку  $a^*$  існує перетин двох нижніх дисперсійних гілок симетрії  $\Sigma_2$ , в результаті чого нижня  $\Sigma_2$  фононна гілка виявляє мінімум у точці  $k_i \approx 0,15 a^*$  (див. Рис. 1), значення якої є близьким до значення вектора НС модуляції, що спостерігається експериментально. При охолодженні кристалу може відбутись конденсація м'якої моди в точці  $k_i$ , що викличе ФП до НС фази.

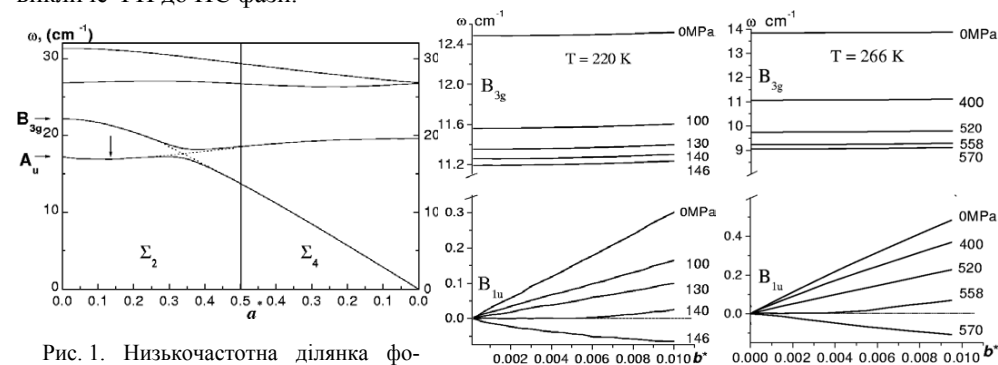


Рис. 1. Низькочастотна ділянка фононного спектру  $Cs_2HgBr_4$  вздовж напрямку  $a^*$  у  $Pnma$  фазі. Пунктирні лінії зображають можливий перетин дисперсійних гілок. Стрілка вказує мінімум на дисперсійній залежності поблизу точки  $k_i \approx 0,15 a^*$ .

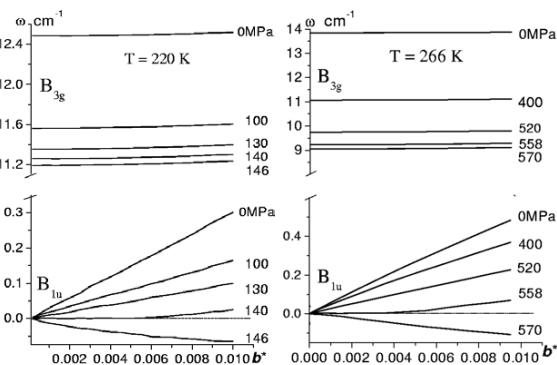


Рис. 2. Залежність низькочастотної ділянки фононного спектру симетрії  $\Delta_3$  кристалу  $Cs_2HgCl_4$  від гідростатичного тиску при двох температурах  $T=220K$  і  $T=266K$ . Симетрія оптичної  $B_{3g}$  та акустичної  $B_{1u}$  мод відповідає симетрії центру ЗБ.

В розділі 2 приведені також результати моделювання сегнетоеластичного ФП в кристалі  $\text{Cs}_2\text{HgCl}_4$ . Вплив температури  $T$  та гідростатичного тиску  $P$  брався до уваги посередньо, шляхом використання експериментальних даних по тепловому розширенню та пружній піддатливості. Показано, що при зміні  $T$  і  $P$  відбувається поступова деформація фононного спектру аж до пом'якшення певної оптичної моди ( $B_{3g}$ ), яке супроводжується зменшенням нахилу акустичної гілки коливань ( $B_{1u}$ ) (див. Рис. 2), що відповідає сегнетоеластичному ФП та виникненню макроскопічної спонтанної деформації  $U_{yz}$ . З допомогою феноменологічного та теоретико-групового аналізу досліджено умови, при яких можуть відбутись ФП вздовж напрямків  $a^*$  та  $c^*$  в кристалі  $\text{Cs}_2\text{HgCl}_4$ . Показано, що м'які фононні гілки  $\Sigma_2$  та  $\Lambda_3$  симетрії корелюють в центрі ЗБ з незвідним представленням  $B_{3g}$ . Показано, що існує одна нестійка фононна мода симетрії  $B_{3g}$  в центрі ЗБ, яка, в залежності від напрямку вздовж ЗБ, може набувати різної симетрії та зазнавати пом'якшення в різних точках ЗБ, ініціюючи НС, “замкнені” чи сегнетоеластичний ФП.

Третій розділ присвячено аналізу результатів експериментального дослідження спектрів ІЧ відбивання кристалів  $\text{Cs}_2\text{HgCl}_4$ ,  $\text{Cs}_2\text{HgBr}_4$  та  $\text{Cs}_2\text{CdBr}_4$ . Дослідження поляризованих спектрів проводились у широкій температурній області

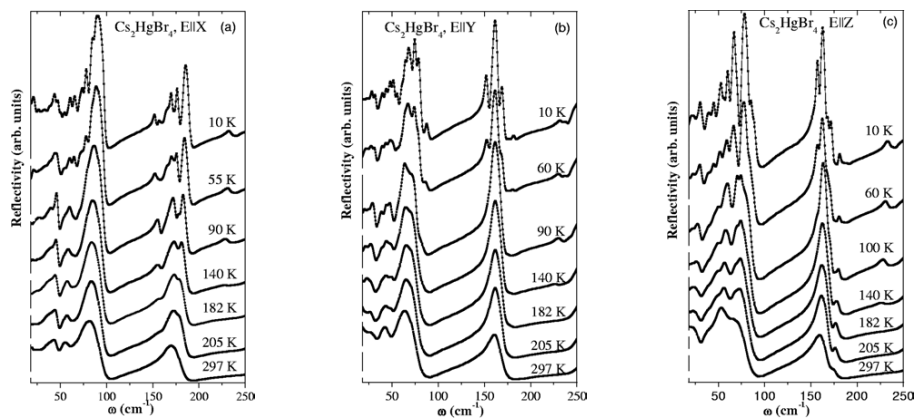


Рис. 3. Температурна еволюція спектрів ІЧ відбивання кристалу  $\text{Cs}_2\text{HgBr}_4$  при різних поляризаціях  $E||X$  (a),  $E||Y$  (b),  $E||Z$  (c) ІЧ випромінювання.

аж до  $T \sim 10\text{K}$ , що охоплює діапазони всіх відомих структурних фаз цих кристалів. Для аналізу спектрів була використана чотирипараметрична модель, яка давала змогу отримувати значення як поперечних (TO)  $\omega_{\text{TO}}$ , так і поздовжніх (LO)  $\omega_{\text{LO}}$  фононних частот, що було особливо цінним для перевірки коректності проведеного числового моделювання динаміки ґратки всіх трьох кристалів групи  $A_2\text{BX}_4$  (див. розділ 2). Поряд з цим, результати моделювання динаміки ґратки дали змогу

коректно інтерпретувати експериментальні ІЧ спектри, оскільки структура багатьох ІЧ смуг, що спостерігались у спектрах, виявилась досить складною.

Нами не зафіксовано істотних змін у спектрах усіх поляризацій кристалу  $\text{Cs}_2\text{CdBr}_4$  при ФП фаза III-фаза IV, що повинно свідчити на користь збереження симетрії  $P2_1/n$  у фазі IV. Попередні структурні дослідження допускали можливість як  $P2_1/n$ , так і  $P\bar{1}$  симетрії фази IV. Виникнення нових високочастотних мод у фазі V свідчить про деформацію тетраедричних груп  $\text{CdBr}_4$  та про зміну їх позиційної симетрії, а, отже, і просторової симетрії фази V. Спостереження різких змін в ІЧ спектрах нижче температури  $T=130\text{K}$  підтверджує припущення про наявність нової фази VI, існування якої викликало сумніви і точної кристалічної структури якої досі не встановлено.

В температурній еволюції ІЧ спектрів кристалу  $\text{Cs}_2\text{HgBr}_4$  спостерігається активація багатьох нових мод при структурних ФП, що добре узгоджується із змінами симетрії кристалічних фаз (див. Рис. 3), які реалізуються в  $\text{Cs}_2\text{HgBr}_4$  при пониженні температури. Результати наших досліджень вказали на істотні суперечності у роботі [Jorio A. *et al*, Phys. Rev. B., 1999, **59**, 11251], присвяченій також дослідженню ІЧ спектрів  $\text{Cs}_2\text{HgBr}_4$ , оскільки саме наші ІЧ дані корелюють з результатами температурних досліджень КРС спектрів  $\text{Cs}_2\text{HgBr}_4$ , проведеними іншими дослідниками [Дмитриев В. П. *и др.*, Физ. тверд. тела, 1989, **31**, 91].

Нами також досліджено ІЧ спектр кристалу  $\text{Cs}_2\text{HgCl}_4$ , який поки що є єдиним представником кристалів групи  $A_2\text{BX}_4$ , який виявляє НС модуляцію у двох напрямках  $a^*$  і  $c^*$ . Незважаючи на існування дев'яти структурних фаз, ми спостерігали досить незначні температурні зміни ІЧ спектрів при охолодженні кристалу до температури  $T=163\text{K}$ . Всі нові моди, які з'являлись при охолодженні до температури  $T=172\text{K}$ , лежать в області зовнішніх ґраткових мод, що свідчить про досить значну деформацію груп  $\text{HgCl}_4$  у п'яти високотемпературних фазах. Подібно до випадку  $\text{Cs}_2\text{HgBr}_4$ , НС фаза кристалу  $\text{Cs}_2\text{HgCl}_4$  з модуляцією вздовж осі  $a^*$  не виявляється у спектрі через активацію нових теоретично можливих мод. Два низькотемпературних ФП кристалу  $\text{Cs}_2\text{HgCl}_4$  до фаз VIII ( $P12_1/c1$ ) та IX ( $P1c1$ ) супроводжуються драматичними змінами у спектрах усіх поляризацій, в яких спостерігається виникнення багатьох нових мод. Це зумовлено подвоєнням елементарних комірок вздовж осі  $c^*$ , які супроводжують кожен з цих двох ФП, а також зникненням центру інверсії при найнижчому ФП  $P12_1/c1 \leftrightarrow P1c1$ .

Четвертий розділ дисертаційної роботи містить результати моделювання динаміки ґратки водневомісних кристалів CDP і DCDP. Основною проблемою атомістичного моделювання таких кристалів було коректне врахування міжатомних взаємодій в межах водневих зв'язків O-H(D)...O. Ця проблема ускладнювалась наявністю двох типів водневих зв'язків в моноклінних ортофосфатах типу KDP, один з яких був асиметричним. При числовому моделюванні водневі зв'язки

трактувались як тип слабкого ковалентного зв'язку і розраховувались з допомогою потенціалу, подібного до ковалентного (2). Таким чином, далекосяжні кулонівські та близькосяжні типу Борна-Майера взаємодії використовувались для моделювання взаємодій між усіма йонами, за винятком взаємодій “кисень-фосфор” в межах вибраної групи  $PO_4$  та взаємодій “кисень-водень” в межах водневого зв'язку. При цьому параметр  $S=1$  в потенціалі (1). Ковалентні “кисень-фосфор” зв'язки в межах груп  $PO_4$  та “кисень-водень” взаємодії в межах водневого зв'язку моделювались з допомогою потенціалу (2), з різними значеннями параметрів для кожного типу взаємодій. При цьому, для забезпечення центросиметричної симетрії парафаз ми вважали, що протон (дейтрон) зафіксований в центрі водневого зв'язку. У впорядкованій фазі при розрахунку брались до уваги реальні положення протонів (дейтронів) на водневому зв'язку. Тричастинкові взаємодії “кисень-фосфор-кисень” в межах виділених груп  $PO_4$  моделювались потенціалом (1) з  $S > 1$ , приймаючи ван-дер-Ваальсівські взаємодії між йонами кисню.

В результаті, запропоновано модель динаміки ґратки кристалів з водневими зв'язками, в межах якої розраховано фононний спектр в центрі ЗБ, дисперсійні залежності вздовж основних симетричних напрямків ЗБ (Рис. 4), функції густини та часткової густини фононних станів, анізотропні та ізотропні параметри термічних атомних зміщень, ізотропні температурні атомні фактори, швидкості УЗХ та температурні залежності питомих теплоємностей  $C_p$  кристалів CDP і DCDP в пара- та сегнетоелектричних фазах. Результати розрахунку добре узгоджуються з відповідними експериментальними даними. Так, середня розбіжність між експериментальними та розрахованими в центрі ЗБ значеннями фононних частот кристалів CDP (DCDP) для мод симетрії  $A_g$ ,  $B_g$  та  $A_u$  складає 6,2% (7,0%), 8,1% (8,5%) та 5,9% (5,9%) у парафазі. На підставі проведеного моделювання здійснено інтерпретацію спектрів КРС та ІЧ відбивання. Значення ефективних параметрів, використаних при моделюванні динаміки ґратки кристалів CDP і DCDP у парафазі представлені у Таблиці 1. При розрахунку фононного спектру в сегнетофазі значення деяких параметрів були незначно змінені, оскільки при ФП до сегнетофазі відбувається впорядкування протонів (дейтронів) на коротших водневих зв'язках, що супроводжується перерозподілом електронної густини навколо йонів  $O_3$  і  $O_4$ . При цьому, ми враховували експериментально

Таблиця 1. Значення ефективних параметрів, використаних при моделюванні динаміки ґратки кристалів CDP і DCDP в парафазі.

	Cs	P	O <sub>1</sub>	O <sub>2</sub>	O <sub>3</sub>	O <sub>4</sub>	H <sub>1</sub> ,H <sub>2</sub>
$Z(k)$	0,978	1,94	-1,14	-0,91	-0,984	-0,984	0,55
$R(k)(A)$	2,628	-	1,436	1,166	1,378	1,378	-
$S = 1,985, w = 59eB^*A^6$							
PO <sub>4</sub>			O...H-O		O <sub>1</sub> ...H <sub>1</sub> -O <sub>2</sub>		O <sub>3</sub> ...H <sub>2</sub> -O <sub>4</sub>
$r_{01}(A)$	$D_1(eB)$	$n_1(A^{-1})$	$D_2(eB)$	$n_2(A^{-1})$	$r_{03}(A)$	$r_{04}(A)$	$r_{02}(A)$
1,616	24,345	3,2	11,69	1,93	1,605	1,235	1,378

моделювання здійснено інтерпретацію спектрів КРС та ІЧ відбивання. Значення ефективних параметрів, використаних при моделюванні динаміки ґратки кристалів CDP і DCDP у парафазі представлені у Таблиці 1. При розрахунку фононного спектру в сегнетофазі значення деяких параметрів були незначно змінені, оскільки при ФП до сегнетофазі відбувається впорядкування протонів (дейтронів) на коротших водневих зв'язках, що супроводжується перерозподілом електронної густини навколо йонів  $O_3$  і  $O_4$ . При цьому, ми враховували експериментально

знайдені координати протонів (дейтронів), локалізованих в одному з двох можливих положень на водневих зв'язках.

Результати моделювання дали змогу вирішити існуючу суперечність між двома наборами експериментальних даних щодо температурної залежності питомої теплоємності кристалів CDP і DCDP, вяснити причину неточності в експериментальних дослідженнях та теоретично передбачити реальну температурну залежність  $C_p$  обох кристалів.

**П'ятий розділ** дисертаційної роботи присвячений дослідженню динаміки ґратки кристалів DRDP, LHP і LDP. Динаміка ґратки DRDP вивчена у високотемпературній ( $P2_1/m$ ), проміжній ( $P2_1/c$ ) та низькотемпературній ( $P2_1$ ) фазах. При цьому, числове моделювання у фазах  $P2_1/m$  і  $P2_1/c$  здійснювалось при зміні лише чотирьох модельних параметрів ( $R(Rb)$ ,  $r_{02}(O_3-D_2...O_4)$ ,  $r_{03}(O_1-D_1)$ ,  $r_{04}(D_1...O_2)$ ), порівняно з випадком кристалів CDP і DCDP (див. Табл. 1). Всі інші модельні параметри були такими ж, як в Табл. 1. Середня розбіжність між розрахованими в центрі ЗБ та експериментальними фононними частотами DRDP становить 6,5%, 4,5% та 3,9% у  $P2_1/m$ ,  $P2_1/c$  і  $P2_1$  фазах, відповідно.

Поєднуючи результати теоретико-групового розгляду та аналізу наявних структурних даних по дейтронному впорядкуванню, показано, що низькотемпературна структурна фаза кристалу DRDP повинна мати симетрію  $P2_1$  та виявляти антисегнетоелектричні, а не сегнетоелектричні властивості, як це повідомлялось у низці попередньо опублікованих робіт (напр. [Sumita M. *et al*, J. Phys. Soc. Japan, 1984, **53**, 2784]). В цьому випадку незвідне представлення  $A_u$  є відповідальним за ФП  $P2_1/c \leftrightarrow P2_1$ .

На підставі числового моделювання динаміки ґратки DRDP отримано дисперсійні залежності фононних частот поблизу точок на границі ЗБ, з якими пов'язані надструктурні ФП до проміжної та низькотемпературної фаз. Встановлено, що у коливному спектрі DRDP є фононні гілки з аномально низькими значеннями частот поблизу точок  $\frac{1}{2}b_3$  та  $\frac{1}{2}b_1$ . Конденсація цих гілок біля точок  $\frac{1}{2}b_3$  та  $\frac{1}{2}b_1$  при пониженні температури приводить до структурних ФП, пов'язаних з подвоєнням елементарної комірки вздовж кристалографічних осей  $c$  і  $a$ , відповідно. З допомогою

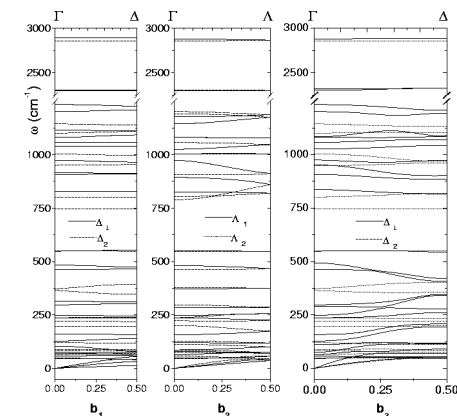


Рис. 4. Фононний спектр кристалу CDP у парафазі, розрахований вздовж основних осей ЗБ. Дисперсійні залежності класифіковані за незвідними представленнями відповідних груп симетрії.



феноменологічного аналізу показано, що в обох випадках конденсація фононних мод поблизу  $\frac{1}{2} b_3$  та  $\frac{1}{2} b_1$  може бути результатом міжфононної взаємодії.

Внаслідок аналізу дисперсії функцій часткових густин стану DRDP у всіх трьох структурних фазах, зроблено висновок про виникнення зв'язаного дейтрон-граткового коливання у фазі  $P2_1$  в діапазоні 625-665  $\text{cm}^{-1}$ , яке може відігравати важливу роль при низькотемпературному  $P2_1/c \leftrightarrow P2_1$  ФП, оскільки при цьому переході відбувається впорядкування дейтронів на коротших водневих зв'язках.

В цьому ж розділі 5, наведені результати числового моделювання динаміки ґратки кристалів LHP і LDP. Характерною особливістю структури LHP і LDP, яка істотно вирізняє ці кристали серед цілої групи кристалів KDP, є одновимірність мережі водневих зв'язків, які спрямовані вздовж осі  $c$ . Проте, незважаючи на зовнішню простоту їх структури, механізм перебігу ФП  $P2_1/c \leftrightarrow P2_1$  в цих кристалах є недостатньо зрозумілим. В роботі запропоновано модель динаміки ґратки LHP і LDP, в межах якої неузгодженість в парафазі між розрахованими в центрі ЗБ та експериментальними частотами складає 5,9% ( $A_g$ ), 7,6% ( $B_g$ ), 4,7% ( $A_u$ ) та 6,3% ( $B_u$ ). Розраховані фононні частоти типу  $A_g$  і  $B_g$  співпадають для кристалів LHP і LDP, оскільки протонним (дейтронним) модам властива симетрія  $A_u$  і  $B_u$ .

ФП  $P2_1/c \leftrightarrow P2_1$  в кристалах LHP і LDP відбувається за активності представлення  $B_u$ , за яким перетворюються коливні моди в моноклінній площині ( $a$ ,  $c$ ). Для експериментального дослідження таких  $B_u$  коливань необхідним є використання спеціальної триполяризаційної методики вимірювань [Belousov M.V., Pavinich V.F. Opt. Spectrosc., 1978, 45, 771], яка досі не була застосована до жодного з моноклінних представників групи KDP. Тому моделювання динаміки ґратки кристалів LHP і LDP дає цікаву інформацію про механізм ФП в LHP і LDP.

Внаслідок аналізу коливного спектру кристалів LHP і LDP та наявних експериментальних даних запропоновано імовірний сценарій ФП в кристалі LHP. Показано наявність внутрішньої моди  $\nu_4$  коливань комплексів  $\text{PO}_4$  кристалу LHP, яка створює осцилюючий дипольний момент, що співпадає за напрямком із макроскопічною спонтанною поляризацією  $P_S$  сегнетофази. Встановлено, що

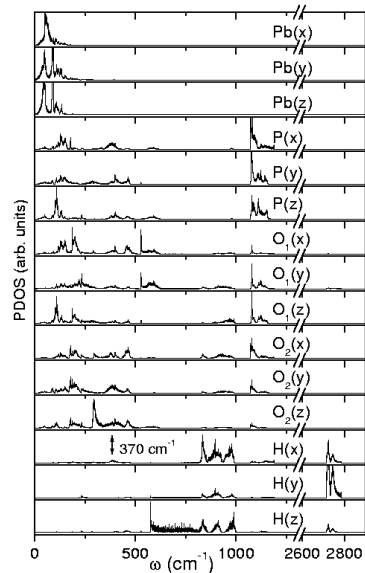


Рис. 5. Розрахована дисперсія функцій часткових густин фононних станів кристалу LHP у парафазі. Стрілкою позначено кореляцію між протонною та  $\nu_4$  модою коливань груп  $\text{PO}_4$ .

існує кореляція коливань протонів поблизу 370  $\text{cm}^{-1}$  та внутрішньої коливної моди  $\nu_4$  (див. Рис. 5). Показано, що температурна залежність частоти моди  $\nu_4$ , спонтанної поляризації  $P_S$ , ступеня деформації груп  $\text{PO}_4$  та ступеня протонного впорядкування в сегнетофазі є дуже подібними. На підставі цього робиться висновок про важливу роль деформаційних коливань груп  $\text{PO}_4$  у механізмі сегнетоелектричного ФП та виникненні спонтанної поляризації LHP. На підставі аналізу часткових густин фононних станів та дисперсії амплітуд атомних зміщень, в розділі 5 також дано детальне пояснення всіх ділянок КРС та ІЧ спектрів кристалів DRDP, LHP і LDP.

Результати вивчення динаміки ґратки кристалів TDP та DTDP містяться в **шостому** розділі. Кристали TDP і DTDP є чудовими модельними об'єктами як для вивчення особливостей протон-ґраткової взаємодії, так і для дослідження особливостей перебігу структурних ФП та зміни їх типу, оскільки вихідна фаза обох кристалів має ту ж саму симетрію  $Pbcn$ , а послідовність ФП у цих кристалах не є однаковою. При моделюванні динаміки ґратки TDP та DTDP більшість параметрів моделі використовувались такими ж, як при відповідному моделюванні кристалів CDP, DCDP і DRDP. Змінено лише значення семи параметрів, оскільки повинні були взяті до уваги геометричні особливості водневих зв'язків та структурне заміщення йона ПІ. Сумарне відхилення розрахованих фононних частот в центрі ЗБ від відповідних експериментальних значень становить 5,7% (4,0%) для TDP (DTDP) у парафазі та 6,9% для TDP у сегнетоеластичній  $P2_1/b11$  фазі.

Поряд з детальним теоретико-груповим аналізом та числовим моделюванням коливного спектру згаданих кристалів у декількох симетричних фазах здійснено

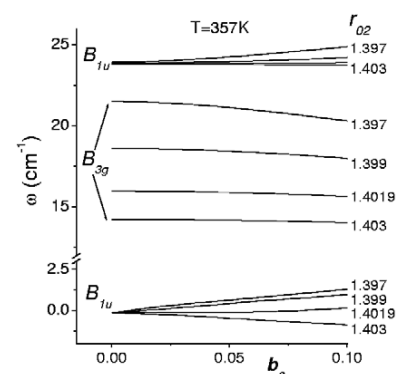


Рис. 6. Еволюція низькочастотної ділянки спектру симетрії  $\Delta_4$  кристалу  $\text{TiH}_2\text{PO}_4$ , модельована поблизу точки ФП ( $T=357\text{K}$ ) при різних значеннях модельного параметра  $r_{02}$  (одиниці виміру в А).

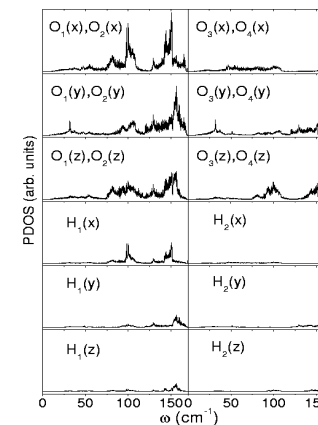


Рис. 7. Низькочастотна ділянка спектру часткових густин стану атомів, які формують водневі зв'язки  $\text{O}_1\text{-H}_1\text{...O}_2$  та  $\text{O}_3\text{-H}_2\text{...O}_4$  кристалу  $\text{TiH}_2\text{PO}_4$  при  $T=357\text{K}$ .

дослідження умов реалізації граткової нестійкості, що приводить до таких структурних ФП. З використанням експериментальних даних по термічному розширенню TDP розраховано фононний спектр кристалу при  $T=357\text{K}$ , тобто поблизу точки ФП. Встановлено, що зменшення температури на  $16\text{K}$  (з  $T=373\text{K}$  до  $T=357\text{K}$ ) викликає пониження частоти нижньої оптичної моди  $V_{3g}$  на  $6,4\%$ , яке супроводжується зменшенням нахилу в центрі ЗБ акустичної гілки  $V_{1u}$ . Такий скорельований процес відповідає білінійній взаємодії двох фононних  $V_{3g}$  та  $V_{1u}$  мод та викликає сегнетоеластичний  $Pbcn \leftrightarrow P2_1/b$  ФП. З метою дослідження умов, які приводять до реалізації цього сегнетоеластичного ФП проведено дослідження умов втрати стійкості гратки при зміні параметрів міжатомних взаємодій. Встановлено, що незначна варіація параметра  $r_{02}$ , який відповідає взаємодії "кисень-водень" в межах коротших водневих зв'язків  $O_1-N_1 \dots O_2$ , приводить до значного (на  $26\%$ ) зменшення частоти оптичної  $V_{3g}$  моди та опускання до нуля нахилу акустичної  $V_{1u}$  гілки (див. Рис. 6). Це означає, що в кристалі TDP відбувається сегнетоеластичний ФП.

Аналіз низькочастотної дисперсії часткових густин станів та середньоквадратичних змішень атомів, що входять до  $O_1-N_1 \dots O_2$  та  $O_3-N_2 \dots O_4$  водневих зв'язків кристалу TDP у вихідній  $Pbcn$  фазі, показав, що є значна кореляція коливань атомів  $O_1$ ,  $O_2$  та  $N_1$ , тоді як коливання  $N_2$  атомів практично відсутні в низькочастотному діапазоні (див. Рис. 7).

Подібне моделювання було здійснене у випадку кристалу DTDP. Встановлено, що визначальне значення в механізмі антисегнетоелектричного  $Pbcn \leftrightarrow P112_1/b$  ФП

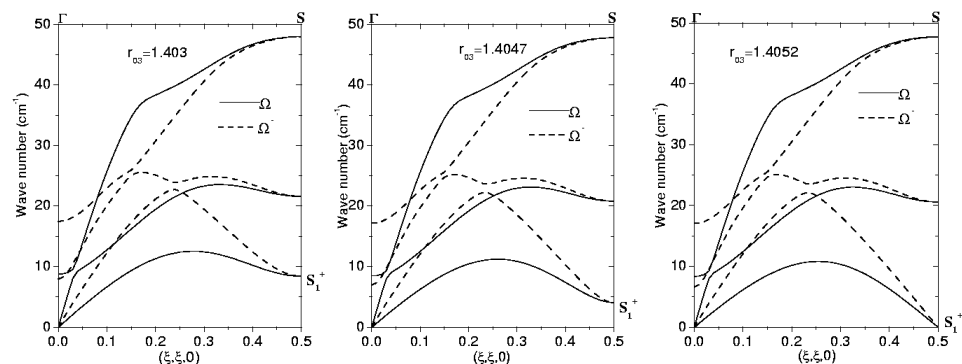


Рис. 8. Низькочастотна ділянка спектру  $TlD_2PO_4$ , розрахована вздовж напрямку  $[\mu, \mu, 0]$  ( $0 < \mu < 1/2$ ) ЗБ фази  $Pbcn$  ( $T=373\text{K}$ ) при різних значеннях модельного параметра  $r_{03}$  (одиниці виміру в А).

належить дейтронам, локалізованим на довших  $O_3-D_2 \dots O_4$  водневих зв'язках. Як видно з Рис. 8, незначна зміна параметра  $r_{03}$  (на  $0,16\%$  від початкової величини)

приводить до занулення частоти моди  $S_1^+$  у точці  $S(1/2, 1/2, 0)$  на границі ЗБ, що відповідає надструктурному ФП до  $P112_1/b$  фази, пов'язаному з подвоєнням елементарної комірки. Аналіз дисперсії функцій часткових густин станів атомів кисню та водню (дейтерію), що формують водневі зв'язки, показує, що коливний внесок дейтронів  $D_2$  в низькочастотному спектрі є співмірним з відповідним внеском дейтронів  $D_1$ .

**Сьомий розділ** містить широкий набір результатів дослідження прояву динаміки системи ДС в діелектричних властивостях кристалів KDP, RDP та представника групи кристалів  $A_2BX_4 - Rb_2ZnCl_4$ . В розділі приводяться результати температурних, низькочастотних (Рис. 9), часових та амплітудних досліджень дійсної та уявної частин комплексної діелектричної функції  $\epsilon^*$ . Дослідження впливу якості зразків на діелектричну поведінку ДС (вимірювання проводились як на кристалах звичайної якості, так і на зразках, підданих багаторазовій рекристалізації).

Дослідження здійснювались на спеціально сконструйованому діелектричному спектрометрі, який давав

можливість вимірювати електричні сигнали низьких амплітуд  $U \geq 10^{-3}$  В в діапазоні низьких частот  $f \geq 10^{-3}$  Гц. Це дозволяло вивчати саме поведінку реверсивної динаміки ДС, виключаючи процеси часткової поляризації та переполіризації кристалу. В процесі досліджень приймалися спеціальні заходи, які дозволяли нейтралізувати прояв ефекту діелектричного "старіння" при вивченні частотної дисперсії діелектричних властивостей. Для інтерпретації отриманих спектрів були застосовані спеціальні методи математичної обробки даних.

Внаслідок проведених досліджень показано, що в діелектричному спектрі кристалів KDP, RDP  $Rb_2ZnCl_4$  міститься логарифмічна

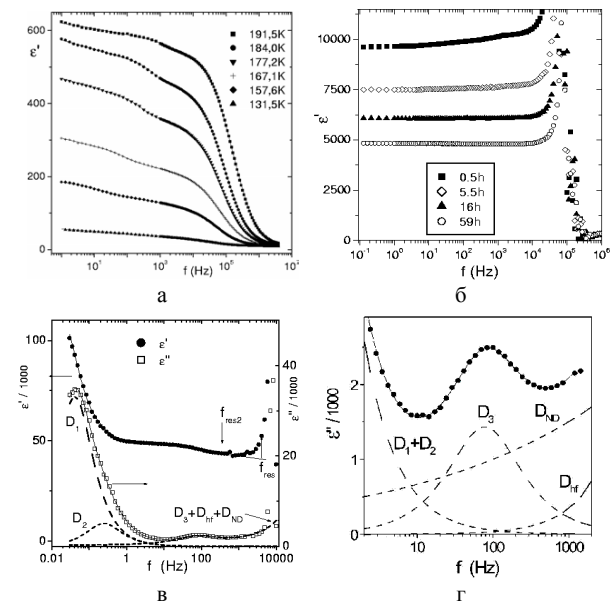


Рис. 9. Частотні дисперсії діелектричних функцій кристалів  $Rb_2ZnCl_4$  (а), RDP (б), KDP (в, г). Спектр  $Rb_2ZnCl_4$  (а) представлено для різних температур сегнетофази, RDP (б) – при  $T=144,7\text{K}$  після різних часів очікування, KDP (в) – при  $T=T_C-7\text{K}$ . Рис.9 (г) представляє складові частини спектру KDP, отримані внаслідок його математичного опису.

частотна дисперсія, яка є виявом ефекту слабого пінінгу системи ДС, який було описано в роботі [Nattermann T. *et al*, Phys. Rev. B., 1990, **42**, 8577]. Різним є лише прояв такого типу дисперсії. Якщо в частотному спектрі кристалу RDP (Рис. 9(б)) вона чітко проявляється в межах широкого температурного інтервалу, то в кристалах  $\text{Rb}_2\text{ZnCl}_4$  (Рис. 9(а)) та KDP (Рис. 9(в, г)) така дисперсія виявляється разом з монодисперсною дебайвською та полідисперсною дебай-подібною дисперсією. Діелектричний спектр  $\text{Rb}_2\text{ZnCl}_4$  описується з допомогою суми двох релаксаційних механізмів типу Коул-Коула та залежного від логарифма частоти недебайвського внеска:

$$\epsilon^* = \epsilon_\infty + \sum_{j=1}^2 \frac{\Delta\epsilon_j}{1 + (if/f_{j1})^{\beta_j}} + \Delta\epsilon_{ND} \log\left(\frac{f_0}{f}\right). \quad (4)$$

Величина недебайвського вкладу  $\Delta\epsilon_{NB}$  виявляється найбільшою в межах температурного інтервалу 28К нижче  $T_C$ .

Для фіксації логарифмічної частотної дисперсії в кристалі KDP був здійснений математичний опис різних спектральних ділянок  $\epsilon'(f)$  і  $\epsilon''(f)$ , внаслідок чого виявилось, що експериментальні дані добре описуються наступним емпіричним співвідношенням:

$$\epsilon^* = \epsilon_\infty + \sum_{j=1}^3 \frac{\Delta\epsilon_j}{1 + if/f_{j1}} + \Delta\epsilon_{ND} - \epsilon_{ND} f^\alpha \left(1 + \frac{i\alpha\pi}{2}\right), \quad (5)$$

в якому присутні три монодисперсні дебайвські вклади з резонансними частотами  $f_{r1}=41,2$  мГц,  $f_{r2}=249$  мГц,  $f_{r3}=90$  Гц. Показник степеня недебайвського внеску  $\alpha$  залежить від температури:  $\alpha(T_C-7\text{K})=0,18$ ,  $\alpha(T_C-14\text{K})=0,05$ . Недебайвський внесок в границі  $\alpha \rightarrow 0$  набуває вигляду логарифмічно залежної від частоти функції,  $\epsilon'_{ND} \sim \ln(1/f)$ , що є ознакою слабого пінінгу системи ДС.

В розділі 7 проведено дослідження прояву ефекту старіння, наступного відновлення діелектричних властивостей RDP. Як видно з Рис. 10,  $\epsilon'$  і  $\epsilon''$  змінюються на 55% і 86% при  $T_1=144,7\text{K}$  та на 60% і 85% при  $T_2=130,7\text{K}$  протягом часу витримування зразка  $t_1=60$  год і  $t_2=83$  год, відповідно. Ефект старіння різко послаблюється при

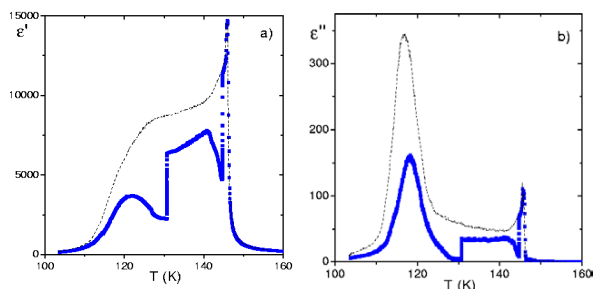


Рис. 10. Температурна залежність дійсної (а) та уявної (б) частин діелектричної проникності RDP. Пунктирна лінія відповідає режиму охолодження з постійною швидкістю, точки – охолодженню, яке зупинялось при  $T_1=144,7\text{K}$  і  $T_2=130,7\text{K}$  на  $t_1=60$  год і  $t_2=83$  год, відповідно.

$T=102,7\text{K} < T_f$  ( $T_f \approx 117\text{K}$  – температура замерзання внеску ДС), де ми спостерігали лише 2% та 8% падіння  $\epsilon'$  і  $\epsilon''$  за час  $t_f=41,5$  год. Ефект старіння та наступного відновлення  $\epsilon^*$  пояснюється нами в рамках теорії слабого пінінгу ДС.

В області діелектричного плато RDP також зафіксовано ефект пам'яті, який може бути пояснений як суперпозиція впливу зміщення рухливих домішок до ДС на протязі тривалих часів ізотермічної стабілізації зразка ( $t \sim 60-80$  год) та прояву ефекту слабого пінінгу.

Виявлено особливості, притаманні температурі "замерзання" ДС, тобто різкого зменшення їх рухливості. Зміни рухливості ДС в певному температурному діапазоні виявились у всіх трьох досліджених кристалах.

## ВИСНОВКИ

У дисертаційній роботі проведено комплексне теоретичне та експериментальне дослідження динаміки ґратки моноклінних кристалів групи KDP та кристалів типу  $\text{A}_2\text{BX}_4$ , а також вивчено особливості низькочастотної динаміки ДС кристалів згаданих типів.

За результатами виконаних досліджень можна зробити такі основні висновки:

1. Показано, що фононним спектром кристалів  $\text{Cs}_2\text{HgBr}_4$  та  $\text{Cs}_2\text{CdBr}_4$  властивий перетин двох нижніх дисперсійних гілок симетрії  $\Sigma_2$ , які в центрі ЗБ мають симетрію  $A_u$  та  $B_{3g}$ , відповідно. Внаслідок їх взаємодії може виникнути конденсація нижньої  $\Sigma_2$  гілки у точці ЗБ поблизу  $k_i \approx 0,15a^*$ , що приводить до НС ФП з виникненням НС модуляції структури вздовж напрямку  $a^*$ .
2. Встановлено умови реалізації сегнетоеластичного ФП у кристалі  $\text{Cs}_2\text{HgCl}_4$ . З використанням експериментальних даних по термічному розширенню та пружній піддатливості кристалу розраховано фононний спектр  $\text{Cs}_2\text{HgCl}_4$  при різних значеннях температури та гідростатичного тиску і показано, що при зміні  $T$  і  $P$  відбувається пом'якшення оптичної моди  $B_{3g}$  типу, яке супроводжується зменшенням нахилу акустичної  $B_{1u}$  гілки коливань. Встановлено умови перебігу сегнетоеластичного ФП з виникненням макроскопічної спонтанної деформації  $U_{YZ}$ .
3. Шляхом моделювання динаміки ґратки встановлено, що активною при декількох структурних ФП в кристалах  $\text{Cs}_2\text{CdBr}_4$ ,  $\text{Cs}_2\text{HgBr}_4$  та  $\text{Cs}_2\text{HgCl}_4$  є мода симетрії  $B_{3g}$  в центрі ЗБ. Її взаємодія з іншими модами вздовж різних напрямків у ЗБ викликає втрату ґраткової стійкості, що приводить до різного типу структурних ФП. Міжфононна взаємодія  $B_{3g}$  моди по напрямку  $\Sigma$  приводить до НС модульованих фаз вздовж осі  $a^*$  в усіх трьох кристалах; по напрямку  $\Delta$  - до "закритої" фази в  $\text{Cs}_2\text{CdBr}_4$  і  $\text{Cs}_2\text{HgBr}_4$ ; по напрямку  $\Lambda$  - до НС модульованої фази вздовж осі  $c^*$  в  $\text{Cs}_2\text{HgCl}_4$ .
4. На підставі проведених поляризованих ІЧ досліджень кристалів  $\text{Cs}_2\text{CdBr}_4$ ,  $\text{Cs}_2\text{HgBr}_4$  та  $\text{Cs}_2\text{HgCl}_4$  у широкому інтервалі температур (10-297К) та частот ( $15-600\text{cm}^{-1}$ ) встановлено виникнення нових коливних частот при певних структурних

ФП, що свідчить про деформацію елементів структури при пониженні симетрії кристалу, або є ознакою мультиплікації елементарної комірки. Отримані спектри інтерпретовані на основі результатів проведеного в роботі числового моделювання динаміки ґратки згаданих кристалів.

5. Запропоновано напівфеноменологічну атомістичну модель динаміки ґратки водневомісних ортофосфатів, яка враховує далекосяжні кулонівські, близькосяжні типу Борна-Майєра, ковалентні взаємодії та взаємодії в межах водневих зв'язків. На основі цієї моделі розраховано фононні спектри, фононні густини станів, анізотропні та ізотропні параметри термічних атомних зміщень, ізотропні температурні атомні фактори кристалів  $\text{CsH}_2\text{PO}_4$ ,  $\text{CsD}_2\text{PO}_4$ ,  $\text{RbD}_2\text{PO}_4$ ,  $\text{PbHPO}_4$ ,  $\text{PbDPO}_4$ ,  $\text{TiH}_2\text{PO}_4$  та  $\text{TiD}_2\text{PO}_4$  у різних структурних фазах. Отримано добре узгодження з експериментом.

6. Проведене моделювання температурної залежності питомої теплоємності  $C_p$  кристалів  $\text{CsH}_2\text{PO}_4$  і  $\text{CsD}_2\text{PO}_4$  дозволило вирішити проблеми, пов'язані з інтерпретацією експериментальних даних та передбачити найімовірнішу температурну залежність  $C_p$  обох кристалів.

7. Внаслідок розрахунку фононного спектру кристалу  $\text{RbD}_2\text{PO}_4$  в наближенні атомістичної моделі в різних структурних фазах пояснено мікроскопічний механізм двох надструктурних ФП. Показано, що ФП  $P2_1/m \rightarrow P2_1/c$  та  $P2_1/c \rightarrow P2_1$  є результатом міжфононної взаємодії низькочастотних мод на границі ЗБ вздовж напрямків  $b_3$  та  $b_1$ , відповідно. Фаза  $P2_1$  повинна виявляти антисегнетоелектричні, а не сегнетоелектричні полярні властивості

8. Запропоновано імовірний сценарій сегнетоелектричного ФП в кристалі  $\text{PbHPO}_4$ , згідно з яким визначальний вплив у механізмі такого ФП належить кореляції деформаційних коливань груп  $\text{PO}_4$  з протонною модою. Визначено внутрішню моду  $\nu_4$  коливань груп  $\text{PO}_4$ , яка створює у парафазі осцилюючий дипольний момент, що співпадає за напрямком із спонтанною поляризацією  $P_S$  сегнетофазу кристалу.

9. Ключову роль в механізмі сегнетоеластичного ФП  $Pbcn \rightarrow P2_1/b11$  кристалу  $\text{TiH}_2\text{PO}_4$  відіграють взаємодії "кисень-водень" в межах коротких  $\text{O}_1\text{-H}_1\dots\text{O}_2$  водневих зв'язків. Результати моделювання динаміки ґратки вказують на значне домінування в низькочастотній ділянці спектру скорельованих коливань атомів  $\text{H}_1$ ,  $\text{O}_1$ ,  $\text{O}_2$  та на втрату стійкості кристалічної ґратки при незначній зміні міжатомних взаємодій  $\text{O}_1\text{-H}_1$  та  $\text{O}_2\text{-H}_1$  в межах водневих зв'язків  $\text{O}_1\text{-H}_1\dots\text{O}_2$ .

10. Вирішальне значення в перебігу антисегнетоелектричного ФП  $Pbcn \rightarrow P112_1/b$  в кристалі  $\text{TiD}_2\text{PO}_4$  відіграють взаємодії  $\text{O}_3\text{-D}_2$  та  $\text{O}_4\text{-D}_2$  в межах довших водневих зв'язків  $\text{O}_3\text{-D}_2\dots\text{O}_4$ . Встановлено, що внаслідок 0,37% варіації величини модельного параметру, який описує такі взаємодії, відбувається конденсація  $S_1^+$  фононної гілки на границі ЗБ в точці  $S(1/2, 1/2, 0)$ , що відповідає мультиплікації елементарної комірки та виникненню антисегнетоелектричного стану в  $\text{TiD}_2\text{PO}_4$ .

11. З допомогою спеціально сконструйованого низькочастотного діелектричного спектрометра проведено комплекс експериментальних досліджень та встановлено, що діелектричний відгук кристалів  $\text{Rb}_2\text{ZnCl}_4$  та типу KDP у сегнетофазі визначається слабким пінінгом пружних ДС в середовищі невпорядкованих дефектів. В низькочастотному діелектричному спектрі дійсної частини діелектричної проникності  $\epsilon'(f)$  досліджених кристалів виявляється спільний тип логарифмічної частотної дисперсії, який є наслідком дрейфової динаміки пружних ДС. В рамках теорії пінінгу пояснено сукупність температурних, частотних та часових залежностей діелектричних характеристик.

### СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

1. Щур Я.Й. Особливості низькочастотної динаміки ґратки кристала  $\text{Cs}_2\text{HgCl}_4$  / Я. Й. Щур, А. В. Кітик, І. Б. Трач, О. Г. Влох // УФЖ. – 1998. – Т. 43, С. 960 – 963.
2. Kityk A. Pressure induced ferroelastic instability and lattice dynamics of  $\text{Cs}_2\text{HgCl}_4$  crystals within the semiempirical rigid-ion model / A. Kityk, Ya. Shchur, A. Zadorozhna, I. Trach, I. Girnyk, I. Martynyuk-Lototska, O. Vlokh // Phys. Rev. B. – 1998. – Vol. 58. – P. 2505–2512.
3. Kityk A. Elastic properties of  $\text{Cs}_2\text{HgBr}_4$  and  $\text{Cs}_2\text{CdBr}_4$  crystals / A. Kityk, A. Zadorozhna, Ya. Shchur, I. Martynyuk-Lototska, Ya. Burak, O. Vlokh // Australian J. Physics. – 1998. – Vol. 51. – P. 943–955.
4. Kityk A. Lattice instability of  $\text{Cs}_2\text{HgCl}_4$  crystals. I. Elastic properties / A. Kityk, A. Zadorozhna, Ya. Shchur, I. Martynyuk-Lototska, O. Vlokh // phys. stat. sol. (b) – 1998. – Vol. 210. – P. 35-45.
5. Щур Я. И. Динамика решетки кристала  $\text{Cs}_2\text{HgCl}_4$  в параэлектрической фазе / Я. И. Щур // Оптика и спектроскоп. – 1999. – Т. 86. – С. 454–460.
6. Shchur Ya. I. Far-infrared spectroscopy of commensurate and incommensurate  $\text{Cs}_2\text{CdBr}_4$  crystal / Ya. Shchur, S. Kamba, J. Petzelt // J. Phys.: Condens. Matter. – 1999. - Vol. 11. – P. 3601-3614.
7. Shchur Ya. II. Lattice dynamics simulation of commensurate and incommensurate  $\text{Cs}_2\text{CdBr}_4$  crystal / Ya. Shchur, S. Kamba, J. Petzelt // J. Phys.: Condens. Matter. – 1999. – Vol. 11. – P. 3615-3628.
8. Shchur Ya. Lattice dynamics of  $\text{Cs}_2\text{HgBr}_4$  crystal in high-temperature phase / Ya. Shchur // phys. stat. sol. (b) – 1999. – Vol. 215. – P. 963-973.
9. Kityk A. Lattice instability of  $\text{Cs}_2\text{HgCl}_4$  crystals. II. Ferroelastic instability and lattice dynamics / A. Kityk, Ya. Shchur, A. Zadorozhna, I. Martynyuk-Lototska, O. Vlokh // phys. stat. sol. (b) – 1999. – Vol. 211. – P. 631-640.
10. Shchur Ya. Far-infrared study and lattice dynamics simulation of  $\text{Cs}_2\text{HgBr}_4$  crystal / Ya. Shchur, S. Kamba // Ferroelectrics – 2000. – Vol. 239. – P. 141–148.

11. Mueller V. Dielectric study of purified  $\text{Rb}_2\text{ZnCl}_4$  in weak AC-fields / V. Mueller, Ya. Shchur, E. Fuchs, H. Beige // *Ferroelectrics* – 2000. – Vol. 240. – P. 59-66.
12. Shchur Ya. Comment on "Infrared study of the low-temperature phase transitions in incommensurate  $\text{Cs}_2\text{HgBr}_4$ " / Ya. Shchur, S. Kamba // *Phys. Rev B.* – 2001. – Vol. 63 – P. 176101 – 176104.
13. Mueller V. Low-frequency dispersion of purified  $\text{Rb}_2\text{ZnCl}_4$  / V. Mueller, Ya. Shchur, E. Fuchs, H. Beige // *Ferroelectrics* – 2001. – Vol. 251. – P. 155-162.
14. Shchur Ya. Peculiarities of internal modes of  $\text{Cs}_2\text{CdBr}_4$  crystal / Ya. Shchur, I. Trach, O. Vlokh, // *Ukrain. J. Phys. Optics* - 2001. – Vol. 2. – P. 192-198.
15. Mueller V. Dielectric dispersion due to weak domain wall pinning in  $\text{RbH}_2\text{PO}_4$  / V. Mueller, Ya. Shchur, H. Beige, S. Mattauch, J. Glinemann, G. Heger // *Phys. Rev B* – 2002. – Vol. 65. – P. 134102-134107.
16. Mueller V. Non-Debye domain wall response in  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  / V. Mueller, Ya. Shchur, H. Beige, A. Fuith, S. Stepanow // *Europhys. Letters* – 2002. – Vol. 57. – P. 107-112.
17. Mueller V. Logarithmic domain wall dispersion / V. Mueller, Ya. Shchur, H. Beige // *Ferroelectrics* – 2002. – Vol. 269. – P. 201-206.
18. Mueller V. Aging, thermal hysteresis and domain-freezing in  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  / V. Mueller, H. Beige, Ya. Shchur // *Ferroelectrics* – 2003. – Vol. 290. – P. 151-160.
19. Mueller V. Aging, rejuvenation and memory due to domain-wall contributions in  $\text{RbH}_2\text{PO}_4$ -single crystals / V. Mueller, Ya. Shchur // *Europhys. Letters* – 2004. – Vol. 65. – P. 137-143.
20. Mueller V. AC – field nonlinearity of  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  / V. Mueller, H. Beige, Ya. Shchur // *Ferroelectrics* – 2004. – Vol. 303. – P. 75-79.
21. Shchur Ya. Lattice dynamics simulation of  $\text{CsH}_2\text{PO}_4$  crystal / Ya. Shchur // *Ferroelectrics* – 2005. – Vol. 317. – P. 69-73.
22. Shchur Ya. Lattice dynamics study and specific heat of  $\text{CsH}_2\text{PO}_4$  and  $\text{CsD}_2\text{PO}_4$  / Ya. Shchur // *Phys. Rev B.* – 2006. – Vol. 74. – P. 054301-054308.
23. Shchur Ya. On the vibrational properties of  $\text{CsD}_2\text{PO}_4$  crystal / Ya. Shchur // *phys. stat. sol (b)* – 2007. – Vol. 244. – P. 569-577.
24. Shchur Ya. Phonon dynamics of  $\text{RbD}_2\text{PO}_4$  crystal / Ya. Shchur // *Phase Transitions* – 2007. – Vol. 80. – P. 17-24.
25. Shchur Ya. On the issue of superstructure phase transitions in monoclinic  $\text{RbD}_2\text{PO}_4$  crystal / Ya. Shchur // *J. Phys.: Condens. Matter* – 2008. – Vol. 20. – P. 195212-195219.
26. Shchur Ya. Vibrational analysis of  $\text{PbHPO}_4$  and  $\text{PbDPO}_4$  crystals / Ya. Shchur // *phys. stat. sol(b)* – 2009. – Vol. 246. – P. 102-109.
27. Shchur Ya. Phase transitions in  $\text{TiH}_2\text{PO}_4$  and  $\text{TiD}_2\text{PO}_4$  crystals: lattice dynamical treatment / Ya. Shchur // *J. Phys.: Condens. Matter*, – 2010. – Vol. 22. – P. 315902-315909.

28. Shchur Ya. Phonon dynamics simulation of  $\text{TiH}_2\text{PO}_4$  crystal / Ya. Shchur // *phys. stat. sol (b)* – 2011. – Vol. 248. – P. 659 – 666.
29. Kityk A. V. Ferroelastic instability and lattice dynamics and pressure induced of  $\text{Cs}_2\text{HgCl}_4$  crystals in a framework of the rigid-ion model / A. V. Kityk, Ya. I. Shchur, O. G. Vlokh, A. V. Zadorozhna, I. B. Trach, I. S. Girnyk, I. Yu. Martynyuk-Lototska // *Book of Abstr., IV Ukrainian-Polish Meeting on Phase Transitions and Ferroelectrics Physics, Dnipropetrovsk, Ukraine, 15-19 June, 1998.* – Dnipropetrovsk, 1998. – P. 18.
30. Mueller V. Dielectric dispersion, ageing, nonlinearity and domain freezing in ferroelectrics: dynamics of weakly pinned domain walls // V. Mueller, Ya. Shchur, E. Fuchs, H. Beige // *Abstracts of the 10<sup>th</sup> International Meeting on Ferroelectricity, Madrid, Spain, 3 – 7 September, 2001.* – Madrid, 2001. – P. 210.
31. Shchur Ya. Raman spectra and internal vibrational modes of  $\text{Cs}_2\text{CdBr}_4$  crystal / Ya. Shchur, I. B. Trach, O. G. Vlokh // *Book of Abstr., VI Polish-Ukrainian & II East-European Meeting on Ferroelectrics Physics, Uzhgorod – Synjak, Ukraine, 6 – 10 September, 2002.* – Uzhgorod, 2002. – P. 120.
32. Mueller V. Dielectric response of collectively pinned domain-walls in  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  and  $\text{RbH}_2\text{PO}_4$  single crystals // V. Mueller, H. Beige, Ya. Shchur // *Abstracts of the 10<sup>th</sup> European Meeting on Ferroelectricity, Cambridge, UK, 3 – 8 August, 2003.* – Cambridge, 2003. – P. 236.
33. Shchur Ya. Lattice dynamics of  $\text{CsH}_2\text{PO}_4$  crystal / Ya. Shchur // *Book of Abstr., NATO Advanced Research Workshop "Dimensionality Effects and Non-Linearity in Ferroics", Lviv, Ukraine, 19 – 22 October, 2004.* – Lviv, 2004. – P. 93.
34. Shchur Ya. Phonon dynamics and specific heat of  $\text{CsH}_2\text{PO}_4$  and  $\text{CsD}_2\text{PO}_4$  crystals / Ya. Shchur // *Book of Abstr., VIII Ukrainian-Polish & III East-European Meeting on Ferroelectrics Physics, Lviv, Ukraine, 4–7 September, 2006.* – Lviv, 2006. – P. 36.
35. Shchur Ya. Phonon dynamics of  $\text{CsH}_2\text{PO}_4$  crystal at phase transitions / Ya. Shchur // *Book of Abstr., 2<sup>nd</sup> International Conference on Quantum Electrodynamics and Statistical Physics, Kharkiv, Ukraine, 19 – 23 September, 2006.* – Kharkiv, 2006. – P. 192.
36. Shchur Ya. On the issue of superstructure phase transitions in monoclinic  $\text{RbD}_2\text{PO}_4$  crystal / Ya. Shchur // *Book of Abstr., 9<sup>th</sup> Russian / CIS / Baltic / Japanese Symposium on Ferroelectricity, Vilnius, Lithuania, 15 – 19 June, 2008.* – Vilnius, 2008. – P. 74.
37. Shchur Ya. Lattice dynamics study of phase transitions in  $\text{TiH}_2\text{PO}_4$  and  $\text{TiD}_2\text{PO}_4$  crystals / Ya. Shchur // *Book of Abstr., 3<sup>rd</sup> Conference "Statistical Physics: Modern Trends and Applications", Lviv, Ukraine, 23 – 25 June, 2009.* – Lviv, 2009. – P. 112.

38. Shchur Ya. Lattice dynamics model of hydrogen-bonded crystals of  $\text{KN}_2\text{PO}_4$ -type / Ya. Shchur // Book of Abstr., The 36<sup>th</sup> Conference of the Middle European Cooperation in Statistical Physics, Lviv, Ukraine, 5 – 7 April, 2011. – Lviv, 2011. – P. 147.

## АНОТАЦІЯ

**Щур Я. Й. Динаміка кристалічної ґратки та доменних стінок кристалів типу  $\text{KN}_2\text{PO}_4$  та  $\text{A}_2\text{BX}_4$ .** – Рукопис.

*Дисертація на здобуття наукового ступеня доктора фізико-математичних наук за спеціальністю 01.04.07 – фізика твердого тіла, Інститут фізики конденсованих систем Національної академії наук України, Львів, 2012.*

В дисертаційній роботі проведено комплексне теоретичне та експериментальне дослідження динаміки ґратки кристалів двох широких класів  $\text{KN}_2\text{PO}_4$  та  $\text{A}_2\text{BX}_4$  у різних структурних фазах та вивчено особливості прояву динаміки доменних стінок у кристалах згаданих типів. На основі запропонованої автором напівфеноменологічної моделі розраховано фононні спектри, густини, часткові густини фононних станів, середньоквадратичні атомні зміщення та атомні структурні фактори кристалів  $\text{CsH}_2\text{PO}_4$ ,  $\text{CsD}_2\text{PO}_4$ ,  $\text{RbD}_2\text{PO}_4$ ,  $\text{PbHPO}_4$ ,  $\text{PbDPO}_4$ ,  $\text{TlH}_2\text{PO}_4$  та  $\text{TlD}_2\text{PO}_4$  у різних структурних фазах. Добре узгодження між результатами розрахунку та експериментальними даними свідчить про достовірність використаного моделювання. Показано, що в механізмі сегнетоеластичного фазового переходу кристалу  $\text{TlH}_2\text{PO}_4$  основну роль відіграють взаємодії “кисень-водень” в межах коротших водневих зв’язків, тоді як антисегнетоелектричний фазовий перехід в кристалі  $\text{TlD}_2\text{PO}_4$  ініціюється зміною міжатомних взаємодій в межах довших водневих зв’язків.

Шляхом поєднання експериментальних дилатометричних і акустичних досліджень з результатами числового моделювання еволюції фононного спектру пояснено механізм реалізації сегнетоеластичного фазового переходу в кристалі  $\text{Cs}_2\text{HgCl}_4$ . Встановлено, що фазовий перехід до неспівмірної фази в кристалах  $\text{Cs}_2\text{HgBr}_4$  та  $\text{Cs}_2\text{CdBr}_4$  відбувається внаслідок взаємодії двох нижніх фононних гілок вздовж напрямку  $a^*$ .

Проведено експериментальне дослідження поляризованих ІЧ спектрів кристалів  $\text{Cs}_2\text{HgCl}_4$ ,  $\text{Cs}_2\text{HgBr}_4$  та  $\text{Cs}_2\text{CdBr}_4$  в широкому інтервалі температур 10-300 К та частот 15-400  $\text{cm}^{-1}$ , що охоплює всі відомі структурні фази цих кристалів. Встановлено значну температурну перебудову цих спектрів та пояснено їх еволюцію на основі змін кристалічної структури та позиційної симетрії різних структурних груп.

Досліджено та пояснено діелектричну реверсивну динаміку системи доменних стінок кристалів  $\text{KN}_2\text{PO}_4$ ,  $\text{RbH}_2\text{PO}_4$ ,  $\text{Rb}_2\text{ZnCl}_4$  в області низьких частот 0,1-10<sup>6</sup> Гц та малих напруженостей 10-100 мВ/см зовнішнього електричного поля. Показано, що в діелектричному спектрі усіх досліджених кристалів присутня логарифмічна по частоті складова, яка є ознакою прояву слабого пінінгу доменних стінок на дефектах та домішках кристалу. Досліджено ефекти діелектричного старіння, відновлення та пам’яті, які інтерпретуються в рамках теорії слабого пінінгу пружних доменних стінок.

**Ключові слова:** фероїк, структурний фазовий перехід, фонон, м’яка мода, параметр порядку, термодинамічний потенціал, комбінаційне розсіяння світла, інфрачервоний спектр, доменна стінка, пінінг.

## АННОТАЦІЯ

**Щур Я. И. Динамика кристаллической решетки и доменных стенок кристаллов типа  $\text{KN}_2\text{PO}_4$  и  $\text{A}_2\text{BX}_4$ .** – Рукопись.

*Диссертация на соискание ученой степени доктора физико-математических наук по специальности 01.04.07 – физика твердого тела, Институт физики конденсированных систем Национальной академии наук Украины, Львов, 2012.*

В диссертационной работе проведено комплексное теоретическое и экспериментальное исследование динамики решетки кристаллов двух широких классов  $\text{KN}_2\text{PO}_4$  и  $\text{A}_2\text{BX}_4$  в различных структурных фазах, а также изучено особенности проявления динамики доменных стенок в этих кристаллах. На основании предложенной автором полуфеноменологической модели рассчитаны фононные спектры, плотности, парциальные плотности фононных состояний, среднеквадратические атомные смещения и атомные структурные факторы кристаллов  $\text{CsH}_2\text{PO}_4$ ,  $\text{CsD}_2\text{PO}_4$ ,  $\text{RbD}_2\text{PO}_4$ ,  $\text{PbHPO}_4$ ,  $\text{PbDPO}_4$ ,  $\text{TlH}_2\text{PO}_4$  и  $\text{TlD}_2\text{PO}_4$  в различных структурных фазах. Хорошее согласование между результатами расчета и экспериментальными данными свидетельствует о достоверности использованного моделирования. Показано, что в механизме сегнетоэластического фазового перехода кристалла  $\text{TlH}_2\text{PO}_4$  основную роль играют взаимодействия “кислород-водород” в пределах коротких водородных связей, тогда как антисегнетоэлектрический фазовый переход в кристалле  $\text{TlD}_2\text{PO}_4$  инициируется изменением междуатомных взаимодействий в пределах более длинных водородных связей.

Комбинируя экспериментальные дилатометрические и акустические исследования с результатами численного моделирования эволюции фононного спектра раскрыт механизм реализации сегнетоэластического фазового перехода в кристалле  $\text{Cs}_2\text{HgCl}_4$ . Установлено, что фазовый переход в несоизмерную фазу в  $\text{Cs}_2\text{HgBr}_4$  и

$\text{Cs}_2\text{CdBr}_4$  происходит вследствие взаимодействий двух нижних фононных веток вдоль направления  $a^*$ .

Проведены экспериментальные исследования поляризованных ИК спектров кристаллов  $\text{Cs}_2\text{HgCl}_4$ ,  $\text{Cs}_2\text{HgBr}_4$  и  $\text{Cs}_2\text{CdBr}_4$  в широком интервале температур 10-300 К и частот  $15\text{-}400\text{ см}^{-1}$ , охватывающем все известные структурные фазы упомянутых кристаллов. Установлено значительную температурную перестройку ИК спектров и объяснено ее эволюцию на основании изменений кристаллической структуры и позиционной симметрии различных структурных групп.

Исследовано и объяснено диэлектрическую реверсивную динамику системы доменных стенок кристаллов  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ ,  $\text{RbH}_2\text{PO}_4$ ,  $\text{Rb}_2\text{ZnCl}_4$  в области низких частот  $0,1\text{-}10^6$  Гц и малых напряженностей  $10\text{-}100$  мВ/см внешнего электрического поля. Показано, что в диэлектрическом спектре всех исследованных кристаллов присутствует логарифмическая по частоте составляющая, которая является признаком проявления слабого пиннинга доменных стенок на дефектах и примесях кристалла. Исследованы эффекты диэлектрического старения, восстановления и памяти, которые интерпретируются в рамках теории слабого пиннинга упругих доменных стенок.

**Ключевые слова:** ферроик, структурный фазовый переход, фонон, мягкая мода, параметр порядка, термодинамический потенциал, комбинационное рассеяние света, инфракрасный спектр, доменная стенка, пиннинг.

## ABSTRACT

**Shchur Ya. I. Crystal lattice dynamics and domain wall dynamics of  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  and  $\text{A}_2\text{BX}_4$  – type crystals.** – Manuscript.

*Thesis submitted for the degree of Doctor of Sciences in physics and mathematics on specialization 01.04.07 – solid state physics, Institute for Condensed Matter Physics of the National Academy of Sciences of Ukraine, Lviv, 2012.*

The complex theoretical and experimental investigation of the lattice dynamics of two broad crystal classes of  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  and  $\text{A}_2\text{BX}_4$  is performed in the different structural phases. The peculiarities of the domain wall dynamics in polar phases of these compounds are studied as well. The phonon spectra, density of states, partial density of phonon states, mean square displacements of atoms and structural factors of  $\text{CsH}_2\text{PO}_4$ ,  $\text{CsD}_2\text{PO}_4$ ,  $\text{RbD}_2\text{PO}_4$ ,  $\text{PbHPO}_4$ ,  $\text{PbDPO}_4$ ,  $\text{TlH}_2\text{PO}_4$  and  $\text{TlD}_2\text{PO}_4$  crystals are calculated within a semi-empirical lattice dynamics model based on the atomistic potential function which comprised the long-range Coulombic, short-range, covalent, van der Waals and hydrogen bonded interactions. The good agreement between the calculated and experimental data reveals the reliability of the current simulation.

It is shown that the  $\text{H}_1$  hydrogen atoms placed on the shorter hydrogen bonds play the key role in the ferroelastic phase transition in  $\text{TlH}_2\text{PO}_4$ , whereas the  $\text{D}_2$  atoms located

on the longer hydrogen bonds exert the main effect on the antiferroelectric phase transition in  $\text{TlD}_2\text{PO}_4$  crystal. The ferroelectric phase transition in  $\text{PbHPO}_4$  crystal is caused by proton-phonon and phonon-phonon interactions. The internal bending mode of  $\text{PO}_4$  tetrahedral groups may be treated as the probable candidate evoking the appearance of spontaneous polarisation in  $\text{PbHPO}_4$ .

It is established that the incommensurate phase transition occurs in  $\text{Cs}_2\text{HgBr}_4$  and  $\text{Cs}_2\text{CdBr}_4$  due to the interaction of two lowest phonon branches along the  $a^*$ -axis. Combining experimental dilatometric and acoustic measurements with the results of numerical lattice dynamics simulation of the phonon spectra evolution, the mechanism of ferroelastic phase transition in  $\text{Cs}_2\text{HgCl}_4$  is explained. The influence of unharmonicity has been introduced into the lattice dynamics simulation indirectly through the changes of lattice parameters that occur under the action of temperature and hydrostatic pressure. It was shown that the lattice loses its stability with respect to the acoustic  $B_{1u}$  mode whereas the soft optic  $B_{3g}$  mode remains stable.

Polarized far-infrared reflectivity measurements of  $\text{Cs}_2\text{HgCl}_4$ ,  $\text{Cs}_2\text{HgBr}_4$  and  $\text{Cs}_2\text{CdBr}_4$  crystals were performed over the wide temperature region 10-300 K and the frequency range  $15\text{-}400\text{ см}^{-1}$  covering all the structural phases of these compounds. A sequence of structural phase transitions is identified on the basis of activation of new modes below the phase transition temperatures. An essential temperature evolution of the spectra were explained basing on the structural changes.

The reversible dielectric response of the domain wall dynamics of  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ ,  $\text{RbH}_2\text{PO}_4$  and  $\text{Rb}_2\text{ZnCl}_4$  crystals was studied over the low frequency range  $0.1\text{-}10^6$  Hz and small external ac-field  $10\text{-}100$  мВ/см. It is shown that the dielectric spectra of all the crystals investigated within this study contain the logarithmic frequency constituent related to the weak pinning of the domain wall interfaces by the randomly distributed impurities. The dielectric aging, rejuvenation of dielectric response and dielectric memory effect are investigated and interpreted within the weak pinning theory of the elastic domain wall. It was shown that aging is strong within the temperature range  $T_c > T > T_f$  of high dielectric domain wall contribution, but less pronounced below the domain-freezing temperature  $T_f$ . Dielectric anomalies, detected upon subsequent reheating in the vicinity of the previous dwelling temperatures, are ascribed to a spatial modulation of the defect structure, carrying memory of the domain wall roughness established during aging.

**Keywords:** ferroic, structural phase transition, phonon, soft mode, order parameter, thermodynamic potential, Raman scattering, infrared spectrum, domain wall, pinning.

Підписано до друку 20.03.2012 р.  
Формат 60x90/16. Папір офсетний. Друк на різнографі.  
Умовн. друк. арк. 1,5.  
Тираж 100 прим. Зам. № 52.

м. Львів, вул. Драгоманова 14/16, к. 3  
ПП "Арк - Сервіс", тел. 261-13-80