

ДИПОЛЬНА ІЗИНГІВСЬКА МОДЕЛЬ ДЛЯ КРИСТАЛІВ СІМ'Ї $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$

О.В. Дробнич, Ю.М. Височанський

Інститут фізики і хімії твердого тіла. Ужгородський Університет

Україна, 294000, Ужгород, вул. Підгірна, 46

Обговорюється застосовність дипольної ізингівської моделі для сегнетоелектричних кристалів сім'ї $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$. Аналізуються причини відмінності механізмів дипольного впорядкування в кристалах $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ і $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$, в т.ч. і в розрізі "фазовий перехід типу зміщення чи порядок - безпорядок". Описується склоподібна поведінка розбавлених дипольних моделей для твердих розчинів $(\text{Pb}_y\text{Sn}_{1-y})_2\text{P}_2\text{S}(\text{Se})_6$.

Вступ

При описі фазових переходів (ФП) прийнята концепція їх класифікації на два типи – зміщення або порядок – безпорядок. Досить часто спостережувані експериментально ФП володіють рисами обох типів, тобто демонструють проміжкову поведінку. Така ситуація яскраво проявляється на прикладі сегнетоелектриків сім'ї $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$. Так, для $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ та $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ в спектрах комбінаційного розсіювання світла [1,2] та розсіювання нейтронів [3] спостерігається м'яка оптична мода. Згідно температурної залежності діелектричної проникності в параелектричній фазі цих кристалів постійна Кюри- Вейсса знаходиться в межах $C = 0,5 - 0,7 \cdot 10^5$ К. Такі характеристики притаманні для ФП типу зміщення. Поряд з цим для $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ в спектрах розсіювання Манделштама - Бріллюена [4] та розсіювання нейтронів [3] спостерігався центральний пік, що вказує на наявність релаксаційної складової критичної динаміки. Ця складова також спостерігається в спектральному відклику м'яких фонів як для $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ так і для $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ [1-3]. Калориметричні дослідження [5] обох кристалів вказують на велику ентропію фазових переходів – $8,6 \text{ K}^{-1}\text{моль}^{-1}$ для

переходу з сегнетоелектричної фази в параелектричну в $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$, та $8,5$ і $1,5 \text{ K}^{-1}\text{моль}^{-1}$ для переходу з сегнетоелектричної в неспівмірну (НС) фазу і з НС в параелектричну фазу, відповідно, в випадку $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$. Такі значення ентропії близькі до величини $2R\ln 2 = 11,4 \text{ K}^{-1}\text{моль}^{-1}$, що відповідає позиційному розупорядкуванню катіонів Sn^{2+} .

Згідно досліджень [6] спектрів Мессбауера ізотопу ^{119}Sn температурна залежність середньо-квадратичної амплітуди теплових зміщень сегнетоактивних атомів олова при нагріванні в сегнетоелектричній фазі відхиляється від лінійної і в параелектричній фазі досягає $0,34 \text{ \AA}$. Ці дані підтверджують припущення про можливість існування двоїмого потенціалу для атомів олова в параелектричній фазі досліджуваних кристалів.

Рентгеноструктурні дослідження також підтверджують суттєве зростання середньоквадратичних зміщень для атомів олова при переході в параелектричну фазу як у випадку $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ [7] так і для $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ [8]. Однак, результати вивчення спектрів ядерного магнітного резонансу для ізотопу ^{119}Sn свідчать [9], що в

параелектричній фазі $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ атоми олова займають тільки одну позицію.

Порівняння структур параелектричної та сегнетоелектричної фаз для кристалу $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ виконано в роботах [10,11] шляхом детального аналізу рентгенодифракційних даних. Згідно [10] зміна кристалічної структури при переході з сегнетоелектричної в параелектричну фазу зумовлена зміщеннями атомів олова в центросиметричні позиції. Теплові коливання атомів олова в параелектричній фазі дуже ангармонічні, однак виконана в [10] спроба описати структуру параелектричної фази припускаючи наявність розупорядкування атомів олова по двох позиціях не покращила якість співставлення рентгенодифракційних даних. Поряд з цим отримані в роботі [11] рентгенодифракційні дані з більшою достовірністю були проаналізовані в моделі, що припускає розупорядкування атомів олова по двох позиціях, які віддалені на $0,34 \text{ \AA}$, та зсув середньої відстані між цими позиціями на $0,31 \text{ \AA}$, та на $0,28 \text{ \AA}$, відповідно, для двох пар олова, відносно положень атомів олова в сегнетоелектричній фазі при 173 K . Таким чином, прямі дані про структуру кристалів $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ та $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ вказують на суттєво ангармонічний потенціал для катіонів Sn^{2+} в параелектричній фазі. Однак тільки для $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ отримані певні докази двоямності цього потенціалу.

Прийнятими характеристиками ФП при їх класифікації є співвідношення теплової енергії kT_0 при температурі ФП T_0 з енергією бар'єру U_m для двохатомного потенціалу сегнетоактивної частинки. Важливою характеристикою найпростішої "одноіонної" моделі [12] є зміна енергії U_f взаємодії сусідніх елементарних комірок при перескакуванні сегнетоактивного катіона через потенціальний бар'єр в одній з цих комірок. Для ФП типу зміщення $kT_0 > U_m$ і $U_f > U_m$. Для ФП типу порядок-безпорядок характерні протилежні співвідношення: $kT_0 < U_m$ та $U_f < U_m$. Згідно виконаних в [13] на основі

термодинамічних та спектроскопічних даних оцінок для кристалу $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ енергія бар'єру для нормальної координати м'якого фонона $U_m = 4 \cdot 10^{-21} \text{ Дж}$, що близько до $kT_0 = 6 \cdot 10^{-21} \text{ Дж}$ при $T_0 = 337 \text{ K}$. Таким чином, сегнетоелектрик $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ терпить структурний ФП в області кроссоверу від типу зміщення до типу порядок-безпорядок. Наявних експериментальних даних недостатньо для виконання подібних оцінок для кристалу $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$.

Для аналізу механізмів ФП в розглянутих кристалах раніше застосовувалися [14,15] модель жорстких іонів, з метою опису динамічної нестійкості, що характерна для переходів типу зміщення, та модель ANNNI (модифікація моделі Ізинга), використання якої є оправданим для переходів типу порядок-безпорядок. Очевидно, що для кристалів сім'ї $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ обидва підходи придатні для опису певних властивостей, однак жоден з них не може адекватно описати критичну динаміку. Можна сподіватися, що як квазігармонічні моделі, так і суто ангармонічна модель Ізинга в основному задовільно відображають статичні властивості (фазова діаграма, аномалії термодинамічних функцій). Адекватний теоретичний опис ФП в області кроссоверу від типу зміщення до типу порядок-безпорядок являється складним завданням. Певний внесок в досягнення розуміння природи таких ФП може бути зроблений шляхом комп'ютерного моделювання. В роботах [16-18] виконані дослідження методом Монте-Карло фазових переходів в сегнетоелектричних кристалах системи $\text{Sn}(\text{Pb})_2\text{P}_2\text{S}(\text{Se})_6$. Актуальними є подальші дослідження механізмів фазових переходів в цих модельних сегнетоелектриках в рамках простих моделей.

Про застосовність дипольної ізингівської та одноіонної моделей для опису фазових переходів в кристалах $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ і $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$

В роботах [16-18] приведено опис дипольної ізингівської моделі кристалів

$\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ і $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ та спосіб реалізації стандартної процедури Монте-Карло (МК) в цій моделі. Слідуючи цьому викладу, бачимо, що для цієї процедури важливим є встановлення енергетичної різниці двох конфігурацій, що відрізняються напрямком одного диполя. У випадку моделі кристалів сім'ї $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ вона буде записана так:

$$\Delta U_{12} = 2m_0 \left[(abc) \sum_j^{Pорожня} J_{0j} m_j + I \sum_{l=1}^2 m_l + 2LP_0 \right] / T^* \quad (1)$$

де сума по j пробігає по всім сусіднім диполям в межах області Лорентца, а сума по l - по двом найближчим сусіднім диполям з таблиці:

Номер атому i (координати комірки)	Номери найближчих сусідів i (координати їх комірок)
0(0,0,0)	3(0,0,0) і 3(0,-1,0)
1(0,0,0)	2(0,0,-1) і 2(0,1,-1)
2(0,0,0)	1(0,0,1) і 1(0,-1,1)
3(0,0,0)	0(0,0,0) і 0(0,1,0)

Другий доданок в формулі (1) відповідає поправці на короткодію, яка вводиться в гамільтоніан моделі:

$$E_{коротк} = J \sum_n m_0 m_n \quad (2)$$

де J - коефіцієнт короткодії на один атом, а сума пробігає по найближчим сусідам. Якщо силу дипольної взаємодії задати параметром [19]

$$k_1 = \mu_0^2 (abck_B T)^{-1} = T^{*-1},$$

(тут μ_0 – величина ефективного дипольного моменту; $m_0, m_j = \pm 1$ – ізінгівські змінні, зв'язані з дипольним моментом виразом $\mu = \mu_0 m$, температура виражена в термінах приведеної температури $T^* = abck_B T / \mu_0^2$), а силу короткодії задати параметром $k_2 = J(k_B T)^{-1}$, то співвідношення $I = k_2 k_1^{-1}$ задає відносну силу короткодії. Цю величину, яка входить в вираз для енергетичної різниці (1) ми і називаємо коефіцієнтом короткодії

Не дивлячись на те, що величина I вводилась як деякий штучний параметр, вона має певний фізичний зміст – ступінь відхилення системи, для якої виконується чисельний експеримент, від ідеальної

дипольної моделі. На правомірне запитання “відхилення куди?” відповісти важко, оскільки поправка на короткодію є “чорною скринькою” з точки зору моделі, в якій вона вводиться. Для різних кристалів, взагалі кажучи, це відхилення може бути зумовлене різними факторами

З наведених в роботі [17] результатів МК - розрахунків для кристалів $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ і $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ бачимо, що в припущенні однакової поправки на короткодію основним вкладом в дискримінацію між цими двома кристалами з точки зору дипольної моделі являються геометричні параметри ізінгівської ґратки, причому переважає роль параметрів елементарної комірки, з яких впливає різна величина фактору Лорентца локального поля.

Розгляд причин відмінності характеру ФП в кристалах $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ і $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ буде неповним, якщо ми не викладемо результати моделювань з різними коефіцієнтами короткодії. Мета, яка переслідувалась цими дослідженнями – отримати як найкращу відповідність з реальними експериментальними результатами для твердих розчинів $\text{Sn}_2\text{P}_2(\text{Se}_x\text{S}_{1-x})_6$, оскільки, при незмінному коефіцієнті короткодії $I = 1.25$ (в обох модельних кристалах) діапазон модульованої фази в моделі для $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$

виявляється заниженим $(T_i^* - T_c^*) / T_i^* \approx 0.10$ в порівнянні з експериментальним $(T_i^{\text{експ}} - T_c^{\text{експ}}) / T_i^{\text{експ}} \approx 0.13$.

Виконані чисельні експерименти, при яких варіювались обидва коефіцієнти короткодії для обох крайніх сполук (для змішаних кристалів коефіцієнт корокодії визначався лінійною екстраполяцією) з тим, щоб одержати близьку до реальної координату точки Ліфшиця $x \approx 0.28$ і одночасно близьку до реальної відносну ширину модульованої фази в моделі $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$.

Найкраще відтворення вказаних характеристик серед пар коефіцієнтів короткодії, що тестувалися, забезпечує пара $I = 1.08$ для кристалу з селеном і $I=1.3$ для кристалу з сіркою. При таких значеннях коефіцієнту короткодії координата точки Ліфшиця $x = 0.3$, а відносна ширина модульованої фази в

моделі $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ становить приблизно 0.14.

Очевидно, що оскільки для відтворення експериментальних даних про фазову діаграму в дипольну модель кристалу $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ треба ввести більшу по величині поправку на короткодію, то для цього кристалу "чиста" дипольна модель годиться менше, ніж для кристалу $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$.

Таким чином, розглядаючи величину I як ступінь відхилення реального об'єкту від дипольної ізингівської моделі, можна отримати діаграму, зображену на Рис. 1. На цій діаграмі зроблено відмітки для кристалів $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$, $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ і, для порівняння, NaNO_2 . Бачимо, що класичний сегнетоелектрик з ФП типу порядок-безпорядок NaNO_2 значно ближчий до ідеальної дипольної моделі ніж кристали сім'ї $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$.

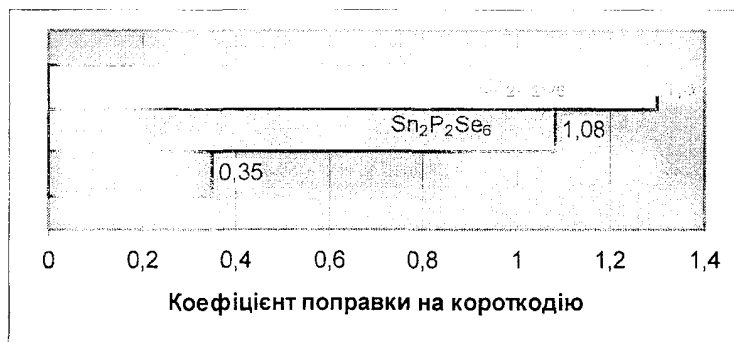


Рис. 1. "Відхилення" досліджуваних кристалів від їх ідеальних дипольних моделей

Повертаючись до запитання "відхилення куди?" реальних кристалів сім'ї $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ від ідеальної дипольної моделі, пригадаємо, що ряд експериментальних характеристик цих кристалів ближче до ФП типу зміщення.

Тому наступною простою моделлю буде "одноіонна" модель, або модель "пружинок - кульок", яка була описана в [12]. Вона демонструє "чистий" ФП типу зміщення і має гамільтоніан

$$H = \sum_{\mathbf{R}} U_{AB}(u_{\mathbf{R}}) + \sum_{\mathbf{R}\mathbf{R}'} U_{AA}(u_{\mathbf{R}}, u_{\mathbf{R}'}) = \sum_{\mathbf{R}} \left(\frac{1}{2} a u_{\mathbf{R}}^2 + \frac{1}{4} b u_{\mathbf{R}}^4 \right) + \frac{1}{2} c \sum_{\mathbf{R}\mathbf{R}'} (u_{\mathbf{R}} - u_{\mathbf{R}'})^2, \quad (3)$$

де $u_{\mathbf{R}}$ - зсув вздовж осі, яка проходить через два мінімуми потенціалу, в якому знаходиться активний атом, $a < 0$, $b > 0$; c - коефіцієнт жорсткості однакових

пружинок, які з'єднують активні атоми (припускається, що коли частинки знаходяться в центрі потенційної ями,

пружинки не розтягнуті). \mathbf{R} і \mathbf{R}' - вектори положень потенційних ям.

В [12] в наближенні $|a| \ll c$ проводиться співставлення цієї моделі з теорією Ландау, виражаються коефіцієнти термодинамічного потенціалу Ландау через параметри моделі, обчислюється температура ФП другого роду; показується, що в цьому наближенні "ефективний" потенціал, в якому рухається активний атом при температурі, більший за температуру ФП, має один мінімум.

Подібні результати ми отримали і в більш наближеній до кристалічної

структури сім'ї $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ моделі "пружинок - кульок", яка зображена на Рис. 2.

Щоб зв'язати атоми активної підґратки досліджуваних кристалів в пружну систему, яка подібна простій моделі [12], нам потрібно до кожного з них під'єднати по 12 пружинок – по одній до найближчого сусіда по всіх напрямках.

В моделі [12] всі пружинки рівнозначні. В моделі кристалів сім'ї $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ довжини пружинок відрізняються. Для врахування цього факту в гамільтоніані (3) треба ввести 12 різних коефіцієнтів жорсткості для різних пружин.

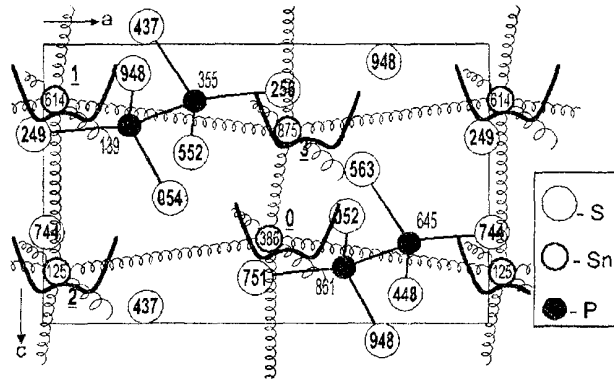


Рис. 2. Модель пружинок - кульок для кристалів сім'ї $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$.

Не претендуючи на кількісний опис ФП, приведемо якісний результат, який впливає з розрахунків при різних наборах коефіцієнтів жорсткості пружин діаграми енергій модульованих конфігурацій цієї моделі (оскільки метод МК в неперервних змінних є проблематичним). Таку діаграму $E(1/\lambda)$ ми розраховували з допомогою програми, яка генерувала синусоїдально модульовану в заданому напрямку із заданим періодом λ конфігурацію зміщень, а потім розраховувала її енергію. Для прикладу приведена діаграма $E(1/\lambda)$ для "одноіонної" моделі кристалів сім'ї $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ при однакових коефіцієнтах жорсткості для всіх пружинок (Рис. 3).

Можна зробити висновок, що в цій моделі відбувається лише один ФП –

оскільки на діаграмі є лише один мінімум. Аналогічна діаграма для дипольної моделі (для прямокутно модульованих дипольних конфігурацій) має два мінімуми (Рис. 4.), що, як перевірено МК – розрахунками, вказує на можливість двох ФП (перший – із сегнетоелектричної фази в модульовану, другий – з модульованої в параелектричну).

Порівнюючи далі діаграми $E(1/\lambda)$ цих двох простих моделей бачимо, що в випадку моделі "пружинок - кульок", на відміну від дипольної моделі, нема розриву в околі $1/\lambda = 0$. Це дає привід сподіватися, що в цій моделі ФП з сегнетоелектричної фази в параелектричну є переходом другого роду.

Наведені міркування свідчать про те, що модель "пружинок - кульок" більш близька до опису ФП в кристалі $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$. Отже відповідь на поставлене питання може звучати так: ФП другого роду із параелектричної в сегнетоелектричну фазу в кристалі $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ ближче до ФП

типу зміщення, що описується в моделі "пружинок - кульок". Послідовні переходи з параелектричної фази в несумірну фазу, і з несумірної - в сегнетоелектричну фазу в кристалі $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ більш адекватно можуть бути описані з застосуванням дипольної ізингівської моделі.

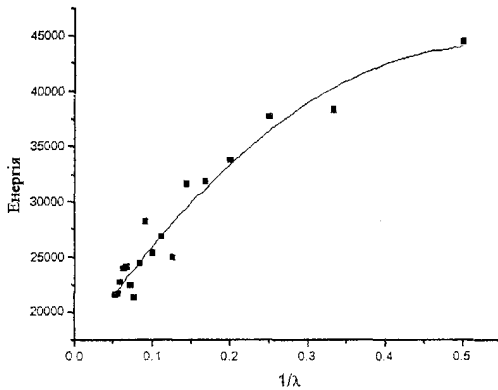


Рис. 3. Розрахована діаграма $E(1/\lambda)$ для моделі "пружинок - кульок" (представлена у відносних одиницях).

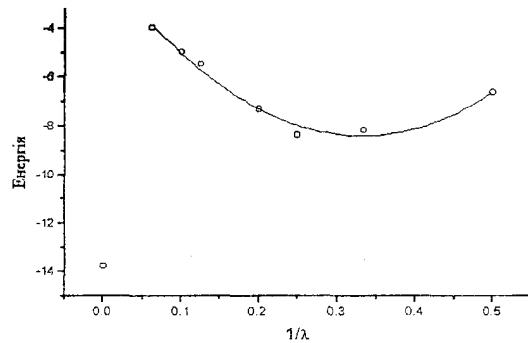


Рис. 4. Розрахована діаграма $E(1/\lambda)$ для дипольної моделі (представлена у відносних одиницях).

Дипольна модель твердих розчинів $(\text{Pb}_y\text{Sn}_{1-y})_2\text{P}_2\text{S}(\text{Se})_6$

В роботах [17,18] аналізувались дипольні моделі твердих розчинів кристалів $(\text{Pb}_y\text{Sn}_{1-y})_2\text{P}_2\text{S}(\text{Se})_6$ в припущенні, що введення атомів Pb можна симулювати розбавленням ізингівської ґратки. Було запропоновано дві моделі розбавлення – статичне і динамічне.

Зупинимося детальніше на моделі із статичними в часі положеннями домішок. Виявляється, що в такій моделі при великих розбавленнях дипольна система веде себе як дипольне скло. Прикметами цього стану є остаточна поляризація стійких кластерів (Рис. 5.) з розташованих близько диполів, яка дуже повільно зменшується (релаксує) на протязі великого часу.

На провідну роль кластерів для склоподібної поведінки статично розбавлених ізингівських ґраток вказують також результати розрахунків в моделі з динамічним розбавленням [17]. В динамічній моделі вакансії враховуються лише статистично і не фіксовані в певних вузлах ґратки. В цій моделі відсутні кластери - температури ФП зменшуються до нуля при збільшенні концентрації вакансій [17].

Розглянемо випадок твердого розчину $(\text{Pb}_y\text{Sn}_{1-y})_2\text{P}_2\text{Se}_6$ як більш цікавий (з проміжковою несумірною фазою) [20]. Попередні розрахунки в дипольній моделі із статичним розбавленням [17] дають діаграму, зображену на Рис. 6.3 врахуванням специфіки моделювання систем з властивостями скла - існування великого часу релаксації до рівноважної конфігурації - нові МК - випробування в

цій моделі тривали в 4-10 разів довше. Результуюча концентраційна діаграма представлена на Рис. 7. Можна зробити висновок, що "затягування" ліній ФП на концентраційних діаграмах є суттєво ефектом склоподібної поведінки, причому

чим більший час релаксації (більша кількість МК випробовувань), тим ближче розраховані залежності $T_c^*(y)$ і $T_i^*(y)$ наближаються до експериментально встановлених фазових границь.

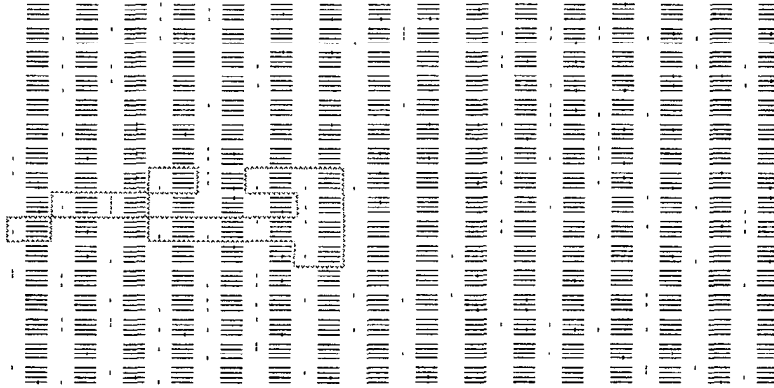


Рис. 5. Приклад дипольної конфігурації в моделі із статичним розбавленням. Пунктирною лінією відмічений кластер.

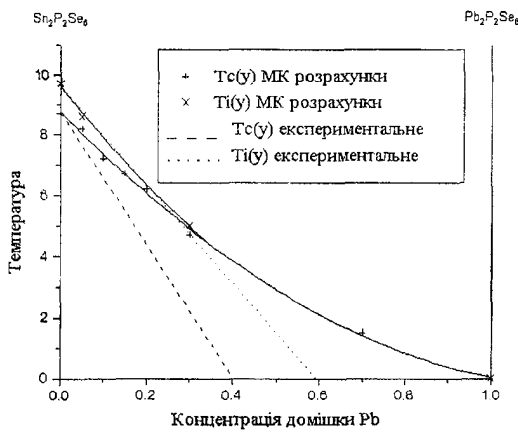


Рис.6. Результат розрахунків [17] концентраційної залежності температур ФП $T_c^*(y)$ і $T_i^*(y)$ для твердих розчинів $(Pb_ySn_{1-y})_2P_2Se_6$

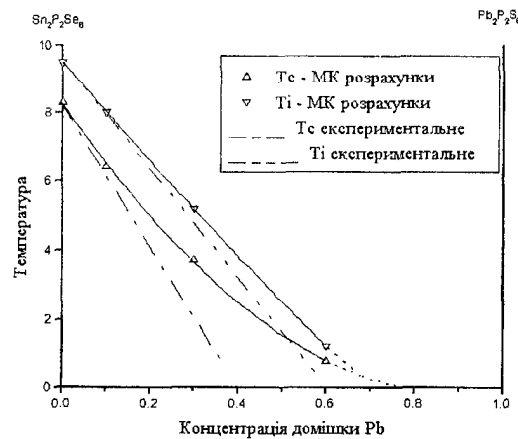


Рис.7. Більш довготривалі МК – розрахунки концентраційної залежності температур ФП $T_c^*(y)$ і $T_i^*(y)$ для твердих розчинів $(Pb_ySn_{1-y})_2P_2S_6$

Типовим для моделі зі статичним розбавленням при великих концентраціях домішок є "розмиття" ФП – стрибки параметру порядку і енергії дипольної конфігурації стають більш гладкими.

Наведені результати свідчать про застосовність дипольної ізингівської моделі з статичним розбавленням для опису ФП в твердих розчинах

$(Pb_ySn_{1-y})_2P_2S(Se)_6$. Причому застосовність полягає як в кількісному відтворенні результатів фізичного експерименту при невеликих розбавленнях, так і в якісному поясненні спостережуваних експериментально ефектів склоподібної поведінки при великих концентраціях домішок свинцю [20,21].

1. Ю.М. Височанський, В.Ю.Сливка, А.П.Бутурлакин, М.І. Гурзан, Д.В. Чепур, ФТТ, **20**, 90, (1978).
2. P.H.M. van Loosdrecht, M.M. Maior, S.B. Molnar, Yu.M. Vysochanskii, P.I.M. van Bentum, H. van Kempen, Phys. Rev. B, **48**, 6014 (1993).
3. S.W.H. Eijt, R.Currat, J.E. Lorenzo, P. Saint-Gregoire, B. Hennion, Yu.M. Vysochanskii, Eur. Phys. J.B, **5**, 169(1998).
4. А.И. Ритус, Н.С. Рослик, Ю.М. Височанский, А.А. Грабар, В.Ю. Сливка, ФТТ, **27**, 2225 (1985).
5. K. Moriya, H. Kuniyoshi, K. Tashita, Y. Ozaki, S. Yano, T. Matsuo, J. Phys. Soc. Jap., **67**, 3505 (1998).
6. D. Baltrunas, A.A. Grabar, K. Mazeika, Yu.M. Vysochanskii, J. Phys.: Condens. Matter., **11**, 2983 (1999).
7. B. Scott, M. Pressprich, R.D. Willet, D.A. Cleary, J. Solid State Chem., **96**, 294 (1992)
8. Yu. V. Voroshilov, M.V. Potorij, L.A. Sejkovskaja, A.V. Yatsenko, I.P. Prits, Sov. Phys. Crystallogr., **33**, 761 (1988).
9. D.A. Apperley, R.K. Harris, D.A. Cleary, Chem. Mater., **5**, 1772 (1993).
10. R. Enjalbert, J. Galy, Yu. Vysochanskii, A. Ouedraogo, P. Saint-Gregoire, Eur. Phys. J.B, **8**, 169 (1999).
11. R. Israel, R. de Gelder, J.M. Smits, P.T. Beurskens, S.W. Eijt, Th. Rasing, H. van Kempen, M.M. Maior, S.F. Motrja, Z. fur Kristallographie, **213**, 34 (1998)
12. Б.А.Стуков, А.П.Леванюк. Физические основы сегнетоэлектрических явлений в кристаллах, Наука, Москва, (1995), 301 с.
13. J. Hlinka, T. Janssen, V. Dvorak, J. Phys.: Condens. Matter, **11**, 3209 (1999).
14. А.А. Грабар, Ю.М. Височанский, В.Ю. Сливка, ФТТ, **10**, 3086 (1984).
15. В.М. Ризак, Ю.М. Височанский, А.А. Грабар, В.Ю. Сливка, ФТТ, **31**, 154 (1989).
16. О.В. Дробнич, Ю.М. Височанський, Журнал фізичних досліджень, **2**, 65 (1998).
17. Drobnych, Yu. Vysochanskii, Condensed Matter Physics, **1**, 331 (1998).
18. Drobnych, Yu. Vysochanskii, Ferroelectrics, **22b**, 37(1999).
19. И. А. Фаворский. "Исследование фазовых переходов..." дис.докт.наук, Ленинград, (1989).
20. Ю.М. Височанский, В.Ю.Сливка. Сегнетоэлектрики семейства $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$, свойства в окрестности точки Лифшица, Ориана-Нова, Львов. (1994), 264 с.
21. K. Moriya, K. Iwachi, M. Ushida, A. Nakagawa, K. Watanabe, S. Yano, S. Motojima, Y. Akagi, J. Phys. Soc. Jap., **64**, 1775 (1995).

DIPOLE ISING MODEL FOR THE CRYSTALS OF $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ FAMILY

A.V. Drobnych, Yu.M. Vysochanskii

Institute for Solid State Physics and Chemistry, Uzhgorod University, 294000, Uzhgorod,

Voloshin str., 54

The applicability of a dipole Ising model for the ferroelectrics of $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ family is discussed. The difference of the mechanisms of dipole ordering and a nature of the phase transitions (displacive or order-disorder type) in crystals $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ and $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ was analyzed. It is described the glassy-like behavior of the diluted dipole models for solid solutions $(\text{Pb}_y\text{Sn}_{1-y})_2\text{P}_2\text{S}(\text{Se})_6$.