

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
ДЕРЖАВНИЙ ВИЩИЙ НАВЧАЛЬНИЙ ЗАКЛАД
“УЖГОРОДСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ”

ШВАЛЯ ВАСИЛЬ ІВАНОВИЧ

УДК 538.953:536.2.022: 536.2.024

**ВПЛИВ ІЗОВАЛЕНТНИХ ДОМІШОК НА КРИТИЧНУ ПОВЕДІНКУ ТА
ТЕРМОДИНАМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ СЕГНЕТОЕЛЕКТРИЧНИХ
КРИСТАЛІВ $\text{Sn(Pb)}_2\text{P}_2\text{S(Se)}_6$**

01.04.10 – фізика напівпровідників і діелектриків

Автореферат
дисертації на здобуття наукового ступеня
кандидата фізико-математичних наук

Ужгород – 2017

Дисертацією є рукопис

Робота виконана на кафедрі фізики напівпровідників та в науково-дослідному інституті фізики і хімії твердого тіла вищого державного навчального закладу “Ужгородський національний університет” Міністерства освіти і науки України. Частина експериментальних робіт проведена в наукових лабораторіях кафедри прикладної фізики “Університету Країни Басків” (Більбао, Іспанія)

Науковий керівник: член – кореспондент НАН України,
доктор фізико – математичних наук, професор
Височанський Юліан Миронович
ДВНЗ «Ужгородський національний університет»
МОН України, завідувач кафедри фізики
напівпровідників

Науковий керівник: доктор фізико – математичних наук, професор
Олеага Альберто
“Університет Країни Басків” (Більбао, Іспанія),
завідувач кафедри прикладної фізики

Офіційні опоненти: доктор фізико – математичних наук, професор
Козловський Михайло Павлович
Інститут фізики конденсованих систем НАН України,
завідувач відділу статистичної теорії конденсованих систем

доктор фізико – математичних наук,
старший науковий співробітник
Гомоннай Олександр Васильович
Інститут електронної фізики НАН України,
завідувач відділом матеріалів функціональної електроніки

Захист відбудеться « 6 » жовтня 2017 р. о 11⁰⁰ годині на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 61.051.01 при державному вищому навчальному закладі «Ужгородський національний університет» Міністерства освіти і науки України за адресою: 88000, м. Ужгород, пл. Народна, 3, конференц-зал засідань вченої ради університету.

З дисертацією можна ознайомитись у бібліотеці ДВНЗ «Ужгородський національний університет» (м. Ужгород, вул. Капітульна, 6)

Автореферат розісланий « ____ » _____ 2017 р.

Вчений секретар
спеціалізованої вченої ради

доктор фіз.–мат. наук,
проф. Грабар О.О.

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Обґрунтування вибору теми дослідження. Фазові переходи в сегнетоелектричних кристалах вельми цікаве явище, яке активно вивчається впродовж останніх десятиліть, оскільки розуміння фізики процесів, відповідальних за ці переходи, несе в собі як фундаментальну так і практичну цінність. На сучасному етапі відомо більше тисячі сегнетоелектричних матеріалів. Найбільш вивченими серед них є класичні кристалічні сполуки типу титанату свинцю, танталату літію, ніобат літію, тригліцинсульфату та сімейство халькогенідних кристалів $\text{Sn}(\text{Pb})_2\text{P}_2\text{S}(\text{Se})_6$. Опис їх різних фізичних властивостей та приклади практичних застосувань, зокрема у галузі термоелектрики, можна знайти в літературі. З огляду на це, дослідження термодинамічних властивостей несуть у собі фундаментальну цінність, надаючи широкий спектр інформації, необхідної для ґрунтового розуміння внутрішніх фонон-фононних, електрон-фононних процесів для опису явища поширення тепла в кристалічних тілах. В теперішній час, особлива увага науковців прикована до пошуку перспективних матеріалів, ефективність використання яких суттєво залежить від їх теплопровідності.

Сегнетоелектричні тверді розчини $(\text{Sn}_{1-y}\text{Pb}_y)_2\text{P}_2(\text{S}_{1-x}\text{Se}_x)_6$ являють собою цікаву і, водночас, складну фізичну систему, яка володіє привабливими електрооптичними, акустооптичними, фоторефрактивними, діелектричними та іншими властивостями. Крім того, діаграма станів (температура-тиск-концентрація) для цих кристалів характеризується наявністю параелектричної, неспівмірної та сегнетоелектричної фаз, ліній фазових переходів першого та другого роду, а також критичних точок вищого порядку таких як: точка Ліфшиця, трикритична точка і трикритична точка Ліфшиця. Важливим аспектом є те, що мультикритичні точки можна реалізувати на фазовій діаграмі, дозволяючи проводити їх всебічні дослідження, які не можуть бути відтворені з будь-якими іншими матеріалами. Зокрема, вивчення критичних аномалій і співставлення критичних індексів та амплітуд з передбаченнями ренормгрупових теорій дає ґрунтовне розуміння фізики процесів, які відбуваються при фазових переходах. Особливо цікавим питанням з фундаментальної точки зору є можливість експериментального підтвердження розташування трикритичної точки Ліфшиця на діаграмі станів температура-концентрація в твердих розчинах $(\text{Sn}_{1-y}\text{Pb}_y)_2\text{P}_2(\text{S}_{1-x}\text{Se}_x)_6$.

Варто відзначити також той факт, що термодинамічні властивості цих кристалів можуть суттєво змінюватися з переходом від однієї фази до іншої при ізовалентному заміщенні атомів у катіонній та аніонній підрешітках. Це сприяє комплексному дослідженню впливу різних факторів ангармонізму на теплові властивості матеріалів, з метою знаходження оптимальних шляхів зменшення теплопровідності.

Зв'язок з науковими програмами, планами, темами. Дисертаційна робота виконувалася на кафедрі фізики напівпровідників Ужгородського національного університету у рамках держбюджетних тем ДБ-840 “Халькогенідні кристали фероїків різної розмірності для бістабільних елементів електроніки” (№ державної реєстрації 0115U001092) та ДБ-860 “Процеси в матеріалах з керованою динамікою структури для пристроїв з надшвидкою обробкою даних” (№ державної реєстрації

0116U004786) а також за підтримки об'єднаної PhD-програми між Україною (Ужгородський національний університет, м. Ужгород) та Іспанією (університет Країни Басків, Більбао). Фінансова підтримка на період проведення досліджень в м. Більбао (вересень 2014 р. - серпень 2016 р.) була забезпечена грантом наданим Європейським Союзом через програму ERASMUS MUNDUS ACTIVE. Науковий проект також був підтриманий різними іспанськими програмами фінансування: Ministerio de Ciencia e Innovación за підтримкою FEDER (MAT2011-23811), Gobierno Vasco (IT619-13), та UPV/EHU (UFI11/55).

Мета і завдання дослідження. Об'єктом дослідження є змішані сегнетоелектричні кристали сімейства $\text{Sn(Pb)}_2\text{P}_2\text{S(Se)}_6$. Предметом дослідження є теплові властивості та критична поведінка аномалій температуропровідності в околі структурних фазових переходів для твердих розчинів $\text{Sn(Pb)}_2\text{P}_2\text{S(Se)}_6$. Метою роботи є комплексне дослідження температурної еволюції термодинамічних властивостей у широкому діапазоні температур та аналіз критичної поведінки в околі фазових переходів другого роду для твердих розчинів $(\text{Sn}_{1-y}\text{Pb}_y)_2\text{P}_2\text{S}_6$ та $(\text{Sn}_{1-y}\text{Pb}_y)_2\text{P}_2\text{Se}_6$; дослідження впливу домішок (Ge, Sb, Te) на сегнетоелектричні і теплові властивості кристалу $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$, вивчаючи можливі зміни характеру критичної поведінки; проведення аналізу щодо впливу домішок Pb та Ge на критичну поведінку змішаного кристалу $\text{Sn}_2\text{P}_2(\text{S}_{0.72}\text{Se}_{0.28})_6$ в околі точки Ліфшиця.

Відповідно до мети, були сформульовані наступні завдання:

1. Провести експериментальні вимірювання температуропровідності у широкому діапазоні температур для змішаних кристалів $(\text{Sn}_{1-y}\text{Pb}_y)_2\text{P}_2\text{S}_6$ з фазовими переходами другого та першого роду, що обмежують неспівмірну фазу. Дослідити критичні аномалії при фазових переходах з урахуванням можливих відхилень від передбачень теорії в наближенні середнього поля, які можуть бути зумовлені розвиненими флуктуаціями параметра порядку, або впливом заряджених точкових дефектів.
2. Провести експериментальні вимірювання температуропровідності у широкому діапазоні температур для кристалів $(\text{Sn}_{1-y}\text{Pb}_y)_2\text{P}_2\text{Se}_6$ з фазовими переходами другого та першого роду, що обмежують неспівмірну фазу. Дослідити критичні аномалії при переході параелектрик-неспівмірна фаза та співставити експериментально визначені критичні індекси і співвідношення критичних амплітуд з передбаченнями ренормгрупової теорії для 3D-XY класу універсальності двокомпонентної моделі Гейзенберга.
3. Проаналізувати теплопровідність кристалів $\text{Sn(Pb)}_2\text{P}_2\text{S(Se)}_6$ у широкому інтервалі температур та розглянути вплив електрон-фононних взаємодій на ангармонізм кристалічної ґратки, що зумовлює високі значення теплового опору.
4. Дослідити вплив ізовалентних домішок (Ge, Sb і Te) на теплові властивості кристалу $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ та критичні аномалії в околі сегнетоелектричного фазового переходу за допомогою вимірювань температуропровідності.
5. За допомогою вимірювань теплової дифузії дослідити вплив ізовалентних домішок Pb і Ge у твердому розчині $\text{Sn}_2\text{P}_2(\text{S}_{0.72}\text{Se}_{0.28})_6$ на фазовий перехід в

околі мультикритичної точки Ліфшиця, що відділяє фазові переходи другого роду з параелектричної фази в сегнетоелектричну фазу від переходів другого роду в неспівмірну фазу на діаграмі температура-концентрація. На основі аналізу критичних аномалій дослідити можливість реалізації трикритичної точки Ліфшиця на діаграмі температура-концентрація.

Методи досліджень. Дослідження були проведені за допомогою фотопіроелектричної (ФПЕ) калориметрії з високим температурним розділенням. Аналіз критичних аномалій був виконаний з використанням передбачень теорії середнього поля (теорії Ландау) та ренормгрупових теорій, що враховують взаємодію розвинених флуктуацій параметра порядку в безпосередньому околі фазових переходів.

Наукова новизна результатів

1. Показано, що характер критичної поведінки для оберненої температуропровідності в околі фазового переходу другого роду у твердих розчинах $(\text{Sn}_{1-y}\text{Pb}_y)_2\text{P}_2\text{S}_6$ сильно залежить від концентрації свинцю. Встановлено значну анізотропію значень температуропровідності у параелектричному кристалі $\text{Pb}_2\text{P}_2\text{S}_6$ в залежності від напрямку поширення збудженої теплової хвилі.
2. Підтверджено, що введення Pb у кристалічну структуру сегнетоелектриків $(\text{Sn}_{1-y}\text{Pb}_y)_2\text{P}_2\text{S}_6$ різко понижує температуру фазових переходів першого та другого роду з одночасним розширенням існування неспівмірної модульованої фази. Показано, що аномалії оберненої температуропровідності біля неперервних переходів параелектрик-неспівмірна фаза для зразків із вмістом свинцю $y=0, 0.05$ та 0.1 описуються класом універсальності 3D-XY для двокомпонентного параметра порядку.
3. Вивчено вплив різних механізмів ангармонізму (сильна фонон-фононна взаємодія, флуктуації маси взаємозаміщуваних атомів, релаксація неподіленої електронної пари) на термодинамічні властивості сегнетоелектричних твердих розчинів. Встановлено, що досліджені зразки володіють дуже низькою теплопровідністю у порівнянні з іншими кристалічними тілами, яка становить порядку 0.5 Вт/м К при температурах близьких до кімнатної.
4. Показано, що внесення чужорідних атомів (Ge, Sb, Te) в структуру кристалу $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ різним чином впливає на розташування та критичну аномалію температуропровідності в околі фазового переходу другого роду сегнетоелектрик-параелектрик. Встановлено, що із збільшенням вмісту Ge сильно зростає відносний вклад заряджених точкових дефектів у критичну аномалію. У випадку атомів Sb цей ефект проявляється слабкіше, а домішка Te практично не впливає на критичні параметри, раніше отримані для нелегованого $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$.
5. Виявлено розташування унікальної трикритичної точки Ліфшиця на фазовій діаграмі сегнетоелектричних твердих розчинів $(\text{Sn}_{1-y}\text{Pb}_y)_2\text{P}_2(\text{S}_{1-x}\text{Se}_x)_6$ з координатами $T = 259.12 \text{ К}$, $x = 0.28$, $y = 0.05$.

Практичне значення одержаних результатів.

1. Отримані експериментальні дані для температуропровідності та теплової ефузії піроелектричного датчика LiTaO_3 в інтервалі температур 15-400 К важливі для дослідження термодинамічних властивостей твердих матеріалів фотопіроелектричним ФПЕ методом, оскільки ці величини безпосередньо входять у формули для визначення теплових параметрів зразків.
2. Вдосконалена процедура дослідження температурної поведінки теплової ефузії твердих тіл фотопіроелектричним методом з використанням тільки фази фотопіроелектричного струму.
3. Виявлені низька теплопровідність досліджуваних сегнетоелектричних кристалів та механізми ангармонізму, які ефективно придушують ґраткову провідність, є важливими для проектування та виготовлення перспективних термоелектричних матеріалів.
4. Результати досліджень критичних аномалій теплової дифузії у кристалах $\text{Sn(Pb)}_2\text{P}_2\text{S(Se)}_6$ можуть бути використані при вдосконаленні феноменологічних моделей для опису динаміки ґратки кристалічних систем в околі структурних фазових переходів.

Особистий внесок здобувача. Весь обсяг експериментальних робіт з дослідження температуропровідності виконано здобувачем особисто в лабораторії “Photothermal Techniques Laboratory of the Department of Applied Physics” університету Країни Басків UPV/EHU (Більбао, Іспанія). Всі досліджені кристали були вирощені в Інституті фізики і хімії твердого тіла Ужгородського національного університету. Автор брав участь у підготовці зразків, постановці науково-дослідних завдань, обговоренні та інтерпретації результатів. Крім того, здобувач виконав повний теоретичний аналіз критичних аномалій та сформулював висновки дисертації.

Апробація роботи. Результати дисертаційної були оприлюднені на наступних міжнародних та локальних конференціях:

1. 12th Russian/CIS/Baltic/Japanese Symposium on Ferroelectricity & Functional Materials and NanoTechnologies (Рига, Латвія, Вересень 29 - Жовтень 2, 2014).
2. International Meeting "Clusters and Nanostructured Materials", CNM'4 (Україна, Ужгород, Жовтень 12-16, 2015).
3. 18th International Conference on Photoacoustic and Photothermal Phenomena (Сербія, Новий Сад, Вересень 6-10, 2015).
4. 13th Russia/CIS/Baltic/Japan Symposium on Ferroelectricity & 8th International Workshop on Relaxor Ferroelectrics (Японія, Шімане, Червень 19-23, 2016).
5. I Jornadas Doctorales de la UPV/EHU (Іспанія, Більбао, Липень 11-12, 2016).
6. Fourth Mediterranean International Workshop on Photoacoustic & Photothermal Phenomena (Сицилія, Еріче, Жовтень 19-26, 2016).
7. 6-th SEMINAR “Properties of ferroelectric and superionic system” (Україна, Ужгород, Листопад 17-18, 2016).

а також на локальних наукових семінарах фізичного факультету ДВНЗ “Ужгородський національний університет” та факультету прикладної фізики “Університету Країни Басків” протягом 2012-2016 р.р.

Публікації. По матеріалам дисертації, було опубліковано 18 робіт: 7 статей у міжнародних фахових журналах [1-7] та 11 тез доповідей [8-18].

Об’єм та структура дисертації. Кандидатська дисертація включає в себе вступ, чотири розділи, загальні висновки, список літератури, де перераховано 201 посилання. Загальний обсяг роботи становить 166 сторінок машинописного тексту; дисертація містить 72 рисунки та 12 таблиць.

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ

У **вступі** висвітлено загальну характеристику дисертаційної роботи: обґрунтовано актуальність теми дослідження, сформульовано мету та задачі роботи, вказано наукову новизну та практичну цінність одержаних результатів, описано особистий внесок здобувача, наведено інформацію про апробацію роботи на конференціях та семінарах, а також перераховано список наукових публікацій у фахових журналах оснований на результатах дисертаційних досліджень.

У **першому розділі** дисертації зроблено детальний опис кристалічної структури та фізичних властивостей (акустичних, оптичних, діелектричних, теплових) сімейства сегнетоелектричних кристалів $\text{Sn}(\text{Pb})_2\text{P}_2\text{S}(\text{Se})_6$, з допомогою яких пояснена загальна специфіка фазової діаграми матеріалів, форма якої сильно залежить від заміщення атомів у катіонній та аніонній підрешітках. Окремо розглянуто діаграми станів для твердих розчинів $\text{Sn}_2\text{P}_2(\text{S}_{1-x}\text{Se}_x)_6$, $(\text{Pb}_y\text{Sn}_{1-y})_2\text{P}_2\text{S}_6$ та $(\text{Pb}_y\text{Sn}_{1-y})_2\text{P}_2\text{Se}_6$. Основна увага приділена розташуванню точки Ліфшиця (яка асоціюється із послабленням міжкоміркової взаємодії у кристалі $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ при заміні атомів S на Se). Розглянуто причини появи неспівмірної модульованої фази (зумовлена лінійною взаємодією м'якої поперечної оптичної (ТО) моди з повздовжньою (ЛА) та поперечною (ТА) акустичними коливаннями кристалічної ґратки та м'якшенням полярної м'якої оптичної (ТО) фононної гілки не в центрі зони Бріллюена). Обговорено положення трикритичної точки (реалізація якої досягається при дії зовнішнього тиску на $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$, або при заміщенні атомів Sn на Pb у сполуці $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$, внаслідок зміни форми локального триямного потенціалу для флуктуацій параметра порядку. Оцінено передумови виникнення трикритичної точки Ліфшиця на діаграмі станів тиск-концентрація-температура для кристалів $\text{Sn}(\text{Pb})_2\text{P}_2\text{S}(\text{Se})_6$.

Додатково у розділі розглянуто експериментальні результати, опубліковані раніше, які стосуються аналізу аномалій різних фізичних властивостей (теплоємності, теплового розширення, температуропровідності, оптичного двопроменезаломлення, ядерного магнітного резонансу, діелектричної проникності, швидкості ультразвукових та гіперзвукових хвиль) в околі структурних фазових переходів сегнетоелектриків сімейства $\text{Sn}(\text{Pb})_2\text{P}_2\text{S}(\text{Se})_6$.

Другий розділ роботи присвячений опису та апробації фотопіроелектричної ФПЕ методики для дослідження теплових властивостей твердих матеріалів.

Детально розглянуто режими одночасного вимірювання теплової дифузії, ефузії та теплопровідності у конфігурації “назад ФПЕ” та “перед ФПЕ”. Показано переваги цієї методики у порівнянні з іншими типами калориметричних методів. Проведено дослідження динамічних теплових параметрів кристалу LiTaO_3 у діапазоні температур 20-400 К, який використовувався в якості піроелектричного елемента. Отримані значення теплової ефузії датчика LiTaO_3 були безпосередньо використанні при проведенні аналізу критичної поведінки аномалії теплоємності у магнетик EuCo_2As_2 біля температури його фазового переходу, який відбувається при 42 К.

Крім того, у цьому розділі дисертації запропоновано вдосконалену процедуру вимірювання теплової ефузії твердих тіл фотопіроелектричним методом у конфігурації “перед ФПЕ”. Теплова ефузія - це здатність матеріалу обмінюватися тепловою енергією з навколишнім середовищем. Вона визначається як квадратний корінь від добутку теплопровідності матеріалу, об'ємної теплоємності та його густини: $e = \sqrt{\kappa \rho C_p}$

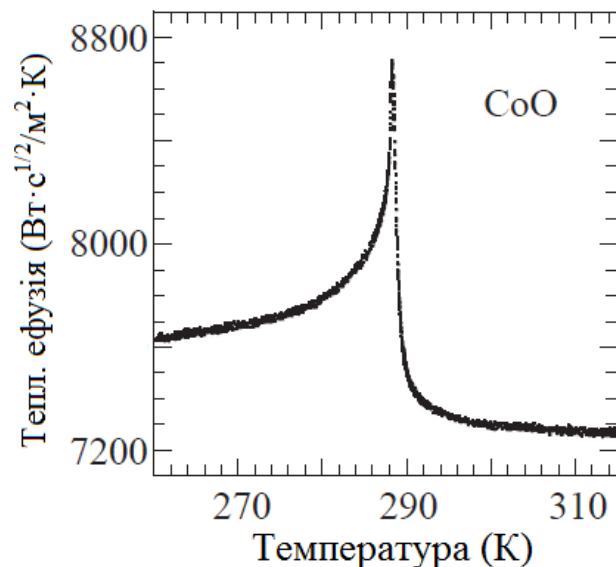


Рис.1. Температурна залежність теплової ефузії кристалу CoO в околі його антиферомагнітного фазового переходу.

Основна ідея оновленої методики полягає у тому, що для визначення теплової ефузії достатньо лише інформації про фазу індукованого у датчику піроелектричного сигналу. Ця особливість методу несе у собі неабияку практичну цінність, враховуючи те, що в експериментальних умовах фаза вимірюваного сигналу завжди стабільніша з плином часу ніж його амплітуда. Відповідно, теплова ефузія зразка визначається набагато точніше у порівнянні з іншими процедурами. Методика була перевірена на матеріалах, які покривають широкий спектр значень ефузій, починаючи від теплових ізоляторів (полімери) до хороших провідників тепла (метали). Одержані результати добре узгоджуються з раніше опублікованими даними, підтверджуючи придатність методу для дослідження цього теплового параметру у твердих тілах. Зокрема, цей спосіб виявився особливо практичним для дослідження температурної еволюції теплової ефузії у кристалах в області фазових переходів (для прикладу див. рис.1). Стабільність роботи, простота, хороша чутливість та висока температурна роздільна здатність розробленої методики робить

її новим потужним інструментом для дослідження теплових властивостей конденсованих систем.

В останньому підпункті цього розділу приведено результати температурних досліджень теплопровідності сегнетоелектричних кристалів $\text{Sn}(\text{Pb})_2\text{P}_2\text{S}(\text{Se})_6$, як для вихідних сполук ($\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$, $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$, $\text{Pb}_2\text{P}_2\text{S}_6$, $\text{Pb}_2\text{P}_2\text{Se}_6$), так і для їх твердих розчинів ($(\text{Pb}_y\text{Sn}_{1-y})_2\text{P}_2\text{S}_6$ та $(\text{Pb}_y\text{Sn}_{1-y})_2\text{P}_2\text{Se}_6$). Аналізуючи загальну поведінку експериментальних залежностей $\kappa(T)$, виявлено наднизьку теплопровідність (~ 0.5 Вт/м К) для чотирьох чистих сполук у центросиметричній фазі, при температурах вище подвоєної температури Дебая. Природа сильного ангармонізму ґратки в $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ пов'язана з релаксацією $5s^2$ неподіленої електронної пари катіонів Sn^{2+} та з диспропорціонуванням валентності $\text{P}^{4+} + \text{P}^{4+} \leftrightarrow \text{P}^{3+} + \text{P}^{5+}$ в аніонних структурах $(\text{P}_2\text{S}_6)^{4-}$. При низьких температурах (< 100 К) значення $\kappa(T)$ для кристалів $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ та $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ в сегнетоелектричній фазі перевищують теплопровідність свинцевовмісних аналогів завдяки тому, що релаксації неподіленої електронної пари заморожені (рис. 2, графік зліва).

У змішаних кристалах $(\text{Pb}_y\text{Sn}_{1-y})_2\text{P}_2\text{S}_6$ та $(\text{Pb}_y\text{Sn}_{1-y})_2\text{P}_2\text{Se}_6$ внаслідок флуктуації маси атомів у катіонній підґратці суттєво знижується теплопровідність (до ~ 0.5 Вт/м К) при низьких температурах. При високих температурах, вище 250 К, цей ефект не відіграє суттєвої ролі. Найнижчі значення $\kappa(T)$ були зафіксовані для кристалу $(\text{Pb}_{0.2}\text{Sn}_{0.8})_2\text{P}_2\text{Se}_6$, в якому теплопровідність також придушується сильною взаємодією оптичних та акустичних фононних гілок, пов'язаних з появою неспівмірної модульованої фази.

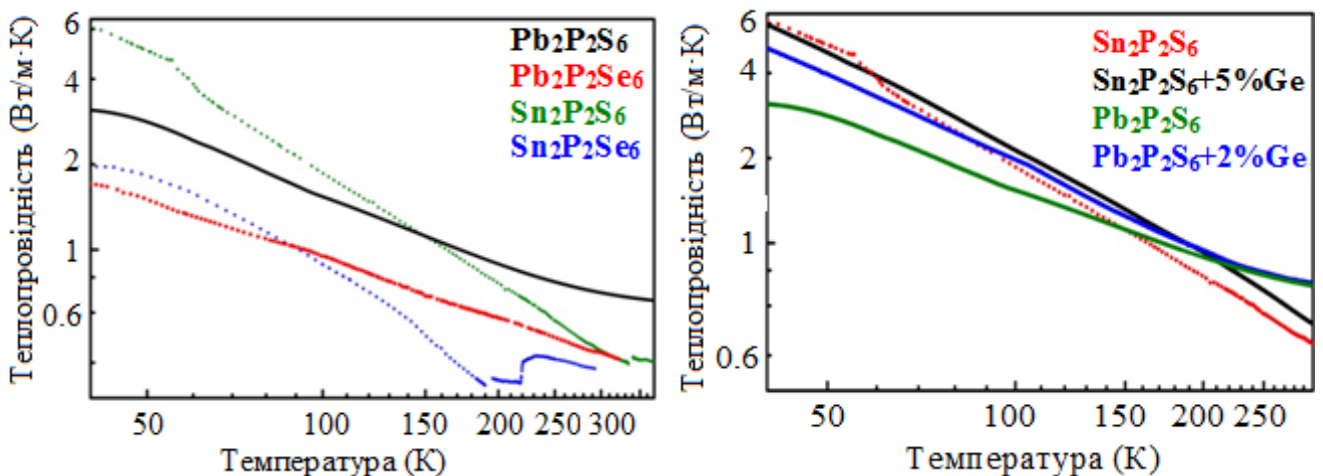


Рис. 2. Зліва: Температурна еволюція теплопровідності κ для кристалів $\text{Pb}_2\text{P}_2\text{S}_6$, $\text{Pb}_2\text{P}_2\text{Se}_6$, $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ та $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$. Справа: Температурна залежність теплопровідності для чистих сполук $\text{Pb}_2\text{P}_2\text{S}_6$ і $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ та кристалів $\text{Pb}_2\text{P}_2\text{S}_6$ і $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$, легованих Ge.

Введення домішки стереоактивних катіонів Ge^{2+} значно збільшує теплопровідність параелектрика $\text{Pb}_2\text{P}_2\text{S}_6$ при низьких температурах, і не змінює залежність $\kappa(T)$ в сегнетоелектричній фазі кристалу $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$. Такі зміни зумовлені трансформацією локального триямного потенціалу для флуктуацій спонтанної поляризації внаслідок високої стереоактивності домішки германію. Якщо Ge введений в кристалічну структуру $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$, то локальний триямний потенціал не змінює свою форму, і бічні ями залишаються значно глибшими, ніж центральна.

Таким чином, немає практично ніякого впливу на ангармонізм, отже, і на теплові властивості. У випадку параелектричного кристалу $Pb_2P_2S_6$, де центральна яма локального потенціалу є найглибшою, сегнетоактивні домішки германію вносять свої корективи, безумовно, поглиблюючи бокові ями. Це у свою чергу зменшує ангармонізм решітки, призводячи до стабільного зростання теплопровідності, особливо при охолодженні до низьких температур (рис.2, графік справа).

У **розділі 3** висвітлюються експериментальні дослідження теплової дифузії D сегнетоелектричних твердих розчинів $(Pb_ySn_{1-y})_2P_2S_6$ та $(Pb_ySn_{1-y})_2P_2Se_6$ у широкому інтервалі температур. Проведений комплексний аналіз аномалій оберненої температуропровідності в околі неперервних фазових переходів як для сульфідних так і для селенідних зразків із застосування різних теоретичних моделей запропонованих у літературі.

У випадку фазового переходу другого роду Ландау запропонував розписати розподіл термодинамічного потенціалу F у вигляді ряду Тейлора за степенями параметра порядку (у випадку сегнетоелектриків це поляризація P)

$$F = F_0 + \frac{\alpha(T - T_C)}{2} P^2 + \frac{\beta}{4} P^4 + \frac{\gamma}{6} P^6 + \frac{1}{2} cu^2 + ruP^2, \quad (1)$$

де F_0 – значення в параелектричній фазі; α пов'язане з постійною Кюрі-Вейсса; T_C – температура переходу (критична температура); β , γ та δ феноменологічні коефіцієнти, що не залежать від температури; $c=c_{ijkl}$ – матриця пружних модулів, $u=u_{ij}$ – тензор деформації, $r=r_{ijkl}$ – коефіцієнт електрострикції. Вираз записаний вище спеціально адаптований для сегнетоелектричних фазових переходів. Застосувавши процедуру мінімізації, можна отримати рівняння, яке описує температурну залежність теплоємності C_p у сегнетоелектричній фазі

$$C_p = -T \left(\frac{\partial^2 F}{\partial T^2} \right)_P = C_p^0 + \frac{\alpha^2}{2\beta'} \frac{T}{\sqrt{1-4At}}, \quad (2)$$

де C_p^0 – теплоємність в парафазі, $\beta' = \beta - \frac{2r}{c^2}$, $A = \frac{\gamma\alpha}{\beta'^2}$, а член $\Delta C_p = \frac{\alpha^2}{2\beta'} \frac{T}{\sqrt{1-4At}}$ відповідає за аномальну частину теплоємності. Враховуючи загальновідоме співвідношення $D = \kappa / \rho c_p$, можна констатувати, що в околі фазового переходу, поведінка $c_p(T)$ обернено пропорційна $D(T)$ при умові, що ні теплопровідність κ ні густина ρ не зазнають суттєвих змін проходячи через критичну температуру, що і є випадком досліджуваних матеріалів. Поряд з цим, для опису температурної аномалії оберненої величини теплової дифузії з боку параелектричної фази враховувалися додаткові механізми, які відповідають наступним моделям:

а) Перша флуктуаційна поправка до класичного наближення Ландау, в результаті чого аномалія $1/D$ може бути описана формулою:

$$\Delta(1/D) \sim A t^{-1/2}, \text{ де } t=(T-T_C)/T_C. \quad (3)$$

б) Врахування присутності сильних диполь-дипольних взаємодій, які можуть сильно придушити флуктуаційні ефекти:

$$\Delta(1/D) \sim \ln t. \quad (4)$$

в) Врахування вкладу точкових заряджених дефектів у критичну аномалію:

$$\Delta(1/D) \sim t^{-3/2}. \quad (5)$$

Крім цих загальних моделей, для деяких окремих випадків у розділі був використаний ще один підхід, який базувався на розрахунках теорії ренормгрупового аналізу з передбаченими заздалегідь відповідними класами універсальності. Для ідентифікації конкретного класу універсальності застосовувався метод, який полягав в одночасній апроксимації обох віток переходу, виразом представленим нижче, з однаковим критичним показником α для низько- та високотемпературної гілок аномалії:

$$\Delta(1/D) \sim A^\pm |t|^{-\alpha}. \quad (6)$$

Експериментальні результати дослідження температуропровідності приведені у розділі показали, що спостерігається загальна тенденція для досліджених кристалів $\text{Sn}(\text{Pb})_2\text{P}_2\text{S}(\text{Se})_6$: температуропровідність поступово збільшується при зниженні температури. Така поведінка цих напівпровідників, є очікуваною, як і для будь-якого матеріалу, в якому фонони відповідають за перенесення тепла, де довжина вільного пробігу фононів швидко зростає при охолодженні. Теплова анізотропія була перевірена для зразків $\text{Pb}_2\text{P}_2\text{S}_6$, вимірюючи температуропровідність уздовж трьох основних кристалографічних напрямків (100), (010) і (001). Встановлено, що теплова хвиля поширюється найшвидше у напрямку (100).

Згідно проведеного теоретичного аналізу для сульфідних твердих розчинів $(\text{Pb}_y\text{Sn}_{1-y})_2\text{P}_2\text{S}_6$ з вмістом Pb $y=0.1, 0.2$ і 0.3 , встановлено, що температурна аномалія $1/D$ у сегнетоелектричній фазі для цих кристалів може бути добре описана класичною моделлю Ландау в наближенні теорії середнього поля. Крім того, значення феноменологічних коефіцієнтів β' та γ , обчислених з параметрів підгонки, знаходяться в межах діапазону раніше опублікованих значень, отриманих за допомогою інших методів.

У випадку параелектричного стану показано, що при низьких концентраціях свинцю ($y=0.1$), спостережувана поведінка в околі температури переходу практично така ж, як і для нелегованого зразка, де поєднання двох конкуруючих механізмів є необхідним для опису аномалії $1/D$. З однієї сторони, близькість до точки Ліфшиця на діаграмі станів підсилює флуктуації параметра порядку, а з іншої, близькість до трикритичної точки придушує їх. Крім того, точкові дефекти індукують далекодіючі збурення параметра порядку. Поєднання всіх цих ефектів необхідно для пояснення відхилення від загальної моделі середнього поля, яка була відкинута за результатами відповідних підгонок.

Дані досліджень отримані для цих трьох сульфідних твердих розчинів, та результати попередніх робіт вказують на чіткий кроссовер критичної поведінки для кристалів $(\text{Pb}_y\text{Sn}_{1-y})_2\text{P}_2\text{S}_6$. Для кристалів з вмістом свинцю $y=0$ та $y=0.1$ аномалія описується комбінацією двох механізмів, що відповідають виразам (3) та (5) до опису згідно теорії середнього для зразка $(\text{Pb}_{0.3}\text{Sn}_{0.7})_2\text{P}_2\text{S}_6$. Крім того, збільшення концентрації свинцю від $y=0$ до $y=0.3$ суттєво зменшує показник степеня у критичній моделі $\Delta(1/D) \sim t^{-\alpha}$, та одночасно збільшує відносну важливість вкладу заряджених точкових дефектів у критичну аномалію.

У випадку селенідних зразків $(\text{Pb}_y\text{Sn}_{1-y})_2\text{P}_2\text{Se}_6$, для яких присутній неперервний фазовий перехід з високосиметричної параелектричної фази у

модульовану неспівмірну фазу ситуація склалася наступним чином. Враховуючи результати, отримані з аналізу критичної поведінки за допомогою розрахунків теорії ренормгрупи з використанням моделі, що відповідає виразу (6) та беручи до уваги висновки, які наведені у попередніх публікаціях, можна констатувати наступне: неперервний фазовий перехід параелектрична-неспівмірна фаза для кристалів з вмістом Pb $y=0, 0.05$ та 0.1 добре пояснюється класом універсальності 3D-XY. Ця модель передбачає, що для опису системи необхідно враховувати двохкомпонентний параметр порядку для флуктуацій параметра порядку.

Розділ 4 присвячений комплексному дослідженню впливу ізовалентних домішок на сегнетоелектричні властивості та еволюцію критичної поведінки кристалів $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ та $\text{Sn}_2\text{P}_2(\text{S}_{0.72}\text{Se}_{0.28})_6$. Детальним аналізом температурних залежностей температуропровідності одновісного сегнетоелектричного кристалу $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ додатково легованого ізовалентними атомами Ge, Sb і Te встановлено, що домішка Ge сильно покращує сегнетоактивність матеріалу, за рахунок посилення sp^2 гібридизації електронних рівнів, що відображається у підвищенні температури переходу (рис.3). Атоми Sb впливають в меншій мірі, але протилежним чином, погіршуючи сегнетоактивність (зсуваючи перехід до трохи нижчих температур). Причина цього послаблення може бути в тому, що Sb, який найбільш імовірно займає місце P у кристалі $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$, впливає на енергію рівнів біля стелі валентної зони аніонної підсистеми $(\text{P}_2\text{S}_6)^{4-}$. Поряд з цим, введення телуру у кристалічну структуру вихідної сполуки практично не впливає на положення температури переходу. Це зумовлено тим, що Te впливає тільки на гібридизацію орбіталей фосфору і сірки біля стелі валентної зони, але практично не має впливу на неподілену електронну пару Sn^{2+} .

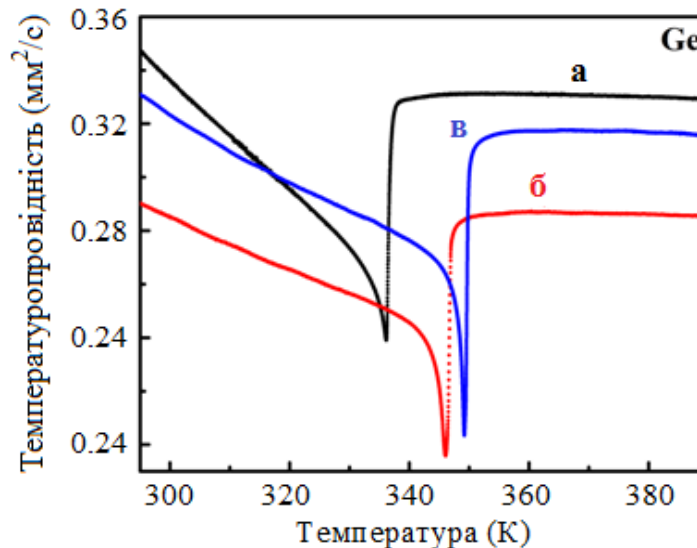


Рис. 3. Коефіцієнт теплової дифузії в напрямку (001) як функція температури для $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$, легованого Ge: (а) чистий $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$; (б) $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6+3\%$ Ge; (в) $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6+5\%$ Ge.

У розділі також приведено теоретичний аналіз еволюції критичної аномалії відповідно до типу внесеної домішки. У всіх випадках температурна залежність $1/D$ у низькотемпературній сегнетоелектричній фазі добре описується класичною моделлю Ландау у рамках наближення середнього поля. Для параелектричної фази, знову ж таки, необхідно враховувати комбінацію двох моделей - флуктуації

параметра порядку та впливу заряджених дефектів, що відповідає виразу (7), де перший член $A_3|t|^{-0.5}$ відповідає за вклад флуктуаційних ефектів, а член $D_3|t|^{-1.5}$ за визначає вклад дефектів

$$\frac{1}{D} = A_3|t|^{-0.5} + D_3|t|^{-1.5}. \quad (7)$$

Проведені розрахунки показали, що відносна значимість точкових дефектів D_3/A_3 більша для кристалів легованих Ge, ніж для зразків з домішками Sb (див таблицю 1). Водночас, атоми Te практично не мають ніякого впливу на критичні аномалії, зберігаючи особливості дуже близькі до спостережуваних для чистого $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$.

Таблиця 1.

Результати підгонки за формулою (7). Стовпці показують апроксимований діапазон ΔT , коефіцієнт якості апроксимації R_Q^2 ($R_Q^2=1$ для випадку ідеальної підгонки), параметри підгонки A_3 , D_3 та їх відношення D_3/A_3 .

Зразок	ΔT ; $ (T-T_C)/T_C $	R_Q^2	A_3 (с/мм ²)	D_3 (с/мм ²)	D_3/A_3
$\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$	2.7×10^{-2} - 6.8×10^{-4}	0.981	3.25×10^{-3} $\pm 6 \times 10^{-4}$	1.62×10^{-5} $\pm 1 \times 10^{-7}$	5.0×10^{-3}
3% Ge	2.5×10^{-2} - 5.3×10^{-4}	0.966	7.10×10^{-4} $\pm 2.15 \times 10^{-4}$	1.60×10^{-5} $\pm 2 \times 10^{-7}$	2.3×10^{-2}
5% Ge	2.9×10^{-2} - 7.2×10^{-4}	0.985	6.15×10^{-4} $\pm 1.65 \times 10^{-4}$	2.83×10^{-5} $\pm 2 \times 10^{-7}$	4.6×10^{-2}
0.5% Sb	3.2×10^{-2} - 1.9×10^{-3}	0.988	4.06×10^{-3} $\pm 8.1 \times 10^{-4}$	5.45×10^{-5} $\pm 1.0 \times 10^{-6}$	1.3×10^{-2}
1% Sb	3.6×10^{-2} - 1.2×10^{-3}	0.953	1.63×10^{-3} $\pm 2.7 \times 10^{-4}$	2.52×10^{-5} $\pm 3 \times 10^{-7}$	1.6×10^{-2}
2% Sb	3.6×10^{-2} - 2.8×10^{-3}	0.987	5.59×10^{-3} $\pm 8.9 \times 10^{-4}$	9.95×10^{-5} $\pm 1.5 \times 10^{-6}$	1.8×10^{-2}
1% Te	2.0×10^{-2} - 5.8×10^{-4}	0.967	2.07×10^{-3} $\pm 2.0 \times 10^{-4}$	1.10×10^{-5} $\pm 1 \times 10^{-7}$	5.3×10^{-3}
2% Te	2.3×10^{-2} - 6.9×10^{-4}	0.952	2.99×10^{-3} $\pm 6.7 \times 10^{-4}$	1.77×10^{-5} $\pm 4 \times 10^{-7}$	5.9×10^{-3}

Провівши експериментальні дослідження температуропровідності для твердих розчинів $\text{Sn}_2\text{P}_2(\text{S}_{0.72}\text{Se}_{0.28})_6$ додатково легованих атомами Pb (5% та 8%) і Ge (5%), вдалося визначити розташування особливої трикритичної точки Ліфшиця (ТКТЛ) на фазовій діаграмі температура-концентрація досліджуваних кристалів. Вона була знайдена у зразку $(\text{Sn}_{0.95}\text{Pb}_{0.05})_2\text{P}_2(\text{S}_{0.72}\text{Se}_{0.28})_6$ при температурі $T_{\text{ТКТЛ}}=259.12$ К.

Згідно з теоретичними моделями запропонованими у літературі, лінія точок Ліфшиця (ТЛ) повинна закінчуватися у трикритичній точці Ліфшиця при пониженні температури фазового переходу. Це може бути здійснено шляхом дії всестороннього тиску або шляхом хімічного легування. Крім того, домішки можуть індукувати дефекти типу випадкове поле, розмиваючи аномалії при T_C , що добре узгоджується з модифікованою моделлю Блюма-Емері-Гріффітса, яка передбачає появу критичних точок вищого порядку. Саме такий ефект спостерігається при введенні домішки Pb у кристал $\text{Sn}_2\text{P}_2(\text{S}_{0.72}\text{Se}_{0.28})_6$, у якому спостерігається точка Ліфшиця при температурі

281 К. Дослідження температурного гістерезису підтверджує, що зразки з 5% Pb і 5% Ge знаходяться на межі зміни характеру переходу, в той час як для кристалу легovanого 8% Pb чітко підтверджується наявність фазового переходу першого роду.

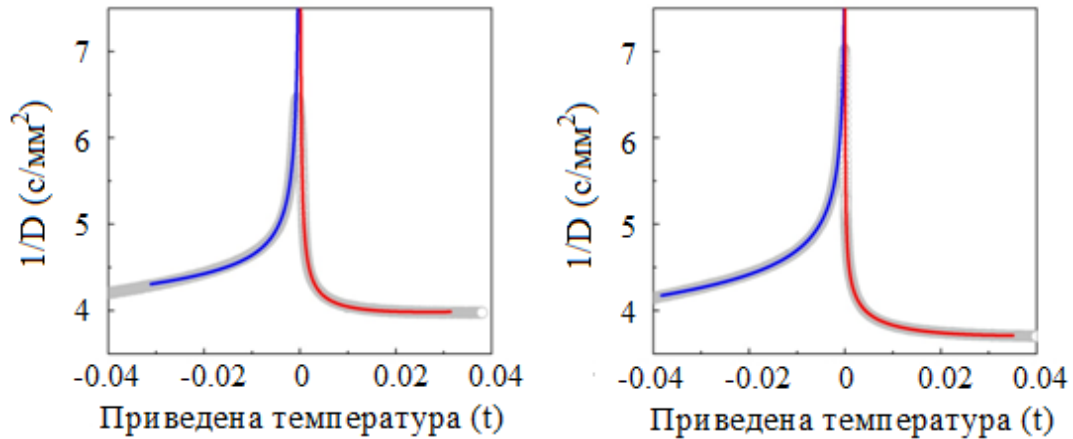


Рис. 4. Сірі кільця – експериментальні дані для оберненої теплової дифузії в залежності від нормованої температури для $\text{Sn}_2\text{P}_2(\text{S}_{0.72}\text{Se}_{0.28})_6$, з 5% Pb (зліва) та з 5% Ge (справа). Суцільні лінії – результати підгонки рівнянням (6).

Таблица 2.

Результат підгонки оберненої теплової дифузії $1/D$ за формулою (6). Параметри (α , A^+ , A^+/A^- , T_C) показані разом з апроксимованим інтервалом температур ΔT і коефіцієнтом R_Q^2 .

Параметри	5%Pb	5%Ge
α	0.638 ± 0.006	0.252 ± 0.001
A^+ , с/мм ²	0.0140 ± 0.0008	0.269 ± 0.004
A^+/A^-	0.631 ± 0.001	0.493 ± 0.005
T_C , К	259.122 ± 0.001	283.995 ± 0.001
ΔT t , $T > T_C$	$3.54 \times 10^{-4} - 3.14 \times 10^{-2}$	$4.69 \times 10^{-5} - 3.50 \times 10^{-2}$
ΔT t , $T < T_C$	$9.45 \times 10^{-4} - 3.11 \times 10^{-2}$	$4.18 \times 10^{-4} - 3.83 \times 10^{-2}$
R_Q^2	0.9988	0.9997

Крім того, аналіз аномалії показує, що сегнетоелектричний перехід в $(\text{Sn}_{0.95}\text{Pb}_{0.05})_2\text{P}_2(\text{S}_{0.72}\text{Se}_{0.28})_6$ належить до класу універсальності трикритична точка Ліфшиця, так як критичний показник α співпадає з теоретично передбаченим значенням $\alpha=0.64$ (див. табл. 2). З іншої сторони, введення атомів Ge підвищує критичну температуру з початкової $T_C=281.31$ К для $\text{Sn}_2\text{P}_2(\text{S}_{0.72}\text{Se}_{0.28})_6$, до $T_C=284$ К для складу $\text{Sn}_2\text{P}_2(\text{S}_{0.72}\text{Se}_{0.28})_6+5\% \text{Ge}$ у зв'язку із підсиленням загальної стереоактивності матеріалу. Але змін в критичній поведінці не виявлено, клас універсальності “точка Ліфшиця” залишається актуальним для цього фазового переходу. Критичний показник отриманий в результаті підгонки ($\alpha_{ексн}=0.25$) чітко збігається з теоретичним передбаченим значенням для класу “точка Ліфшиця” ($\alpha_{теор}=0.25$).

ОСНОВНІ РЕЗУЛЬТАТИ ТА ВИСНОВКИ

1. Теплопровідність олововмісних сегнетоелектриків $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}(\text{Se})_6$ у параелектричній фазі, при температурах вище подвоєної температури Дебая, менша ніж у свинцевовмісних параелектриків $\text{Pb}_2\text{P}_2\text{S}(\text{Se})_6$ і досягає гранично низьких значень (≈ 0.5 Вт/м·К) внаслідок сильного ангармонізму кристалічної ґратки, зумовленого релаксацією неподіленої електронної пари стереоактивних катіонів Sn^{2+} . При охолодженні нижче температури Дебая (≤ 100 К) теплопровідність кристалів $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}(\text{Se})_6$ у сегнетоелектричній фазі перевищує теплопровідність параелектриків $\text{Pb}_2\text{P}_2\text{S}(\text{Se})_6$ за рахунок більш гармонічної динаміки сегнетоелектричної ґратки з флуктуаціями поляризації у глибокій боковій ямі зумовленого стереоактивністю трійного локального потенціалу.

2. Для твердих розчинів $(\text{Sn}_{1-y}\text{Pb}_y)_2\text{P}_2\text{S}_6$ та $(\text{Sn}_{1-y}\text{Pb}_y)_2\text{P}_2\text{Se}_6$ в середині концентраційного інтервалу теплопровідність досягає мінімальних значень, внаслідок розсіювання теплонесучих фононів суттєвими флуктуаціями маси взаємозаміщуваних атомів, і монотонно зменшується до ≈ 0.3 Вт/м·К при охолодженні до 20 К. У неспівмірній фазі кристалів $(\text{Sn}_{1-y}\text{Pb}_y)_2\text{P}_2\text{Se}_6$ теплопровідність додатково занижується за рахунок підвищення ангармонізму ґратки з просторово модульованою спонтанною поляризацією. Зокрема, для змішаного кристалу з $y=0.4$ такий ефект спостерігається при охолодженні в інтервалі температур від 110 К до 20 К.

3. За результатами досліджень критичних аномалій оберненої величини температуропровідності для твердих розчинів $(\text{Sn}_{1-y}\text{Pb}_y)_2\text{P}_2\text{S}_6$ з $y \leq 0.3$ встановлено, що сегнетоелектрична фаза добре описується феноменологічною моделлю Ландау. При зростанні концентрації свинцю зменшується амплітуда флуктуаційних ефектів та збільшується внесок заряджених точкових дефектів у критичну аномалію.

4. Аномалія теплової дифузії в околі неперервного переходу параелектрична-неспівмірна фаза у змішаних кристалах $(\text{Sn}_{1-y}\text{Pb}_y)_2\text{P}_2\text{Se}_6$ з $y=0, 0.05$ та 0.1 з високою достовірністю в інтервалі приведених температур $\tau \leq |T - T_i| / T_i = 10^{-5} \div 10^{-2}$ узгоджується із передбачуваними ренормгруповою теорією критичним індексом $\alpha \approx -0.014$ та співвідношенням критичних амплітуд $A^+/A^- \approx 1.06$ для класу універсальності “тривимірна двокомпонентна модель Гейзенберга”.

5. Введення домішки більш стереоактивних атомів Ge у кристалічну ґратку $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ підвищує температуру фазового переходу і збільшує внесок заряджених точкових дефектів у критичну аномалію. Домішка Te не впливає на температуру переходу, домішка Sb дещо понижує температуру переходу. Критичні аномалії оберненої температуропровідності для всіх легованих зразків у сегнетофазі добре описуються в наближенні середнього поля. У параелектричній фазі спостерігається флуктуаційний внесок з критичним індексом, передбачуваним ренормгруповими розрахунками для фазового переходу в околі точки Ліфшиця і поблизу трикритичної точки.

6. Результати досліджень критичних аномалій температуропровідності для твердих розчинів $(\text{Sn}_{1-y}\text{Pb}_y)_2\text{P}_2(\text{S}_{0.72}\text{Se}_{0.28})_6$ вказують, що при частковому заміщенні олова на свинець лінія точок Ліфшиця досягає трикритичної точки Ліфшиця з координатами $T_{\text{ТКЛ}} \approx 259.1$ К, $x_{\text{ТКЛ}} \approx 0.28$, $u_{\text{ТКЛ}} \approx 0.05$, для якої спостерігається

критичний індекс $\alpha = 0.64$, що погоджується з передбаченнями ренормгрупової теорії для такої мультикритичної точки в одновісному сегнетоелектрику.

7. При заміщенні олова на германій в кількості 5% для твердого розчину $(\text{Ge}_{0.05}\text{Sn}_{0.95})_2\text{P}_2(\text{S}_{0.72}\text{Se}_{0.28})_6$ піднімається температура точки Ліфшиця і зберігається погодження у широкому інтервалі приведених температур $\tau \approx 10^{-5} \div 10^{-2}$ з передбачуваними ренормгруповою теорією критичним індексом $\alpha \approx 0.25$ та співвідношенням амплітуд критичної аномалії у паралелектричній та сегнетоелектричній фазах $A^+/A^- \approx 0.49$.

8. Розроблена та протестована процедура вимірювання теплової ефузії твердих тіл фотопіроелектричним методом у конфігурації “ФПЕ-перед”. Показано, що така методика прийнятна для досліджень цього теплового параметру як для поганих провідників тепла (полімери, скла), так і для випадку хороших теплопровідників (метали).

СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

1. A. Salazar, A. Oleaga, V. Shvalya, E. Apinaniz / Improved thermal effusivity measurements of solids using the photopyroelectric technique in the front configuration // *International Journal of Thermal Sciences*, – 2016. – V. 100. – P. 60-65.
2. V. Shvalya, A. Oleaga, A. Salazar, A. Kohutych, Yu. Vysochanskii / Critical behavior study of ferroelectric semiconductors $(\text{Pb}_x\text{Sn}_{1-x})_2\text{P}_2\text{S}_6$ from thermal diffusivity measurements // *Thermochimica Acta*, – 2015. – V. 617. – P. 136-143.
3. A. Oleaga, V. Shvalya, A. Salazar / Transport thermal properties of LiTaO_3 pyroelectric sensor from 15K to 400K and its application to the study of critical behavior in EuCo_2As_2 // *International Journal of Thermophysics*, – 2016. – V. 37. – P. 4.
4. V. Shvalya, A. Oleaga, A. Salazar, A. Kohutych, Yu. Vysochanskii / Thermal diffusivity and 3D-XY critical behavior of ferroelectric semiconductors $(\text{Pb}_x\text{Sn}_{1-x})_2\text{P}_2\text{Se}_6$ // *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, – 2016. – V. 88. – P. 78-84.
5. V. Shvalya, A. Oleaga, A. Salazar, I. Stoika, Yu. Vysochanskii / Influence of dopants on the thermal properties and critical behavior of the ferroelectric transition in uniaxial ferroelectric $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ // *Journal of Materials Science*, – 2016. – V. 51. – P. 8156-8167.
6. A. Oleaga, V. Shvalya, A. Salazar, I. Stoika, Yu. Vysochanskii / In search of a tricritical Lifshitz point in $\text{Sn}_2\text{P}_2(\text{S}_{1-x}\text{Se}_x)_6$ doped with Pb, Ge: a critical behavior study // *Journal of Alloys and Compounds*, – 2017. – V. 694. – P. 808-814.
7. V. Shvalya, A. Oleaga, A. Salazar, A. Kohutych, Yu. Vysochanskii / Thermal characterization and critical behavior study of $(\text{Pb}_x\text{Sn}_{1-x})_2\text{P}_2\text{Se}_6$ / *Ferroelectrics*. DOI 10.1080/00150193.2017.1350457.
8. R. Bilanych, A. Molnar, M. Medulych, V. Shvalia, A. Kohutych, R. Yevych, A. Dziaugys, V. Samulionis, J. Banys, Yu. Vysochanskii. Tricritical Point and Virtual Ferroelectricity in $(\text{Pb}_y\text{Sn}_{1-y})_2\text{P}_2\text{S}_6$. 12th Russian/CIS/Baltic/Japanese Symposium on Ferroelectricity & Functional Materials and NanoTechnologies (Riga, Latvia, September 29 - October 2, 2014).

9. V. Haborets, M. Medulych, V. Shvalya, A. Molnar, R. Yevych, A. Kohutych, A. Dziaugys, J. Banys, Yu. Vysochanskii. Quantum Paraelectric $\text{Pb}_2\text{P}_2\text{S}_6$ With Charge Instability. International Meeting "Clusters and Nanostructured Materials", CNM'4 (Ukraine, Uzhgorod, October 12-16, 2015).
10. V. Shvalya, A. Oleaga, A. Salazar, A. Kohutych, Yu. Vysochanskii. Thermal Diffusivity and Critical Behaviour Study of Ferroelectrics $(\text{Pb}_x\text{Sn}_{1-x})_2\text{P}_2\text{S}_6$. 18th International Conference on Photoacoustic and Photothermal Phenomena (Serbia, Novi Sad, September 6-10, 2015).
11. A. Oleaga, V. Shvalya, A. Salazar. Transport Thermal Properties of Photopyroelectric Sensor LiTaO_3 from 10 to 400 K. 18th International Conference on Photoacoustic and Photothermal Phenomena (Serbia, Novi Sad, Serbia, September 6-10, 2015).
12. V. Shvalya, A. Oleaga, A. Salazar, A. Kohutych, Yu. Vysochanskii. Thermal Characterization and Critical Behavior Study of $(\text{Pb}_x\text{Sn}_{1-x})_2\text{P}_2\text{Se}_6$. 13th Russia/CIS/Baltic/Japan Symposium on Ferroelectricity & 8th International Workshop on Relaxor Ferroelectrics (Japan, Shimane, June 19-23, 2016).
13. V. Shvalya, A. Oleaga, A. Salazar, A. Kohutych, Yu. Vysochanskii. Doping Effects on the Thermal Properties of $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ Ferroelectrics. 13th Russia/CIS/Baltic/Japan Symposium on Ferroelectricity & 8th International Workshop on Relaxor Ferroelectrics (Japan, Shimane, June 19-23, 2016).
14. V. Shvalya, A. Oleaga, A. Salazar, I. Stoika, Yu. Vysochanskii. Influence of Ge, Pb, Sb and Te dopants on ferroelectricity and critical behavior of $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ semiconductor crystal. I Jornadas Doctorales de la UPV/EHU (Spain, Bilbao, July 11-12, 2016).
15. A. Oleaga, V. Shvalya, A. Salazar, A. Kohutych, I. Stoika, Yu. Vysochanskii. Critical Behavior Study of Ferroelectrics $\text{Sn}_2\text{P}_2(\text{S}_{1-x}\text{Se}_x)_6$ Doped with Pb and Ge by Means of ac Photopyroelectric Calorimetry. Fourth Mediterranean International Workshop on Photoacoustic & Photothermal Phenomena (Sicily, Erice, October 19-26, 2016).
16. V. Shvalya, A. Oleaga, A. Salazar, A. Kohutych, I. Stoika, Yu. M. Vysochanskii. Origin of ultra-low thermal conductivity in $\text{Sn}(\text{Pb})_2\text{P}_2\text{S}(\text{Se})_6$ ferroelectric crystals. 6-th SEMINAR "Properties of ferroelectric and superionic system" (Ukraine, Uzhgorod, November 17-18, 2016).
17. A. Oleaga, V. Shvalya, A. Salazar, A. Kohutych, I. Stoika, Yu. M. Vysochanskii. Tricritical Lifshitz behavior in chalcogenide ferroelectrics $\text{Sn}_2\text{P}_2(\text{Se}_x\text{S}_{1-x})_6$ with random field effects. 6-th SEMINAR "Properties of ferroelectric and superionic system" (Ukraine, Uzhgorod, November 17-18, 2016).
18. V. Shvalya, A. Oleaga, A. Salazar, A. Kohutych, I. Stoika, Yu. M. Vysochanskii. Critical behavior and ferroelectric properties in $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ crystal doped with Ge, Sb and Te. 6-th SEMINAR "Properties of ferroelectric and superionic system" (Ukraine, Uzhgorod, November 17-18, 2016).

АНОТАЦІЯ

Шваля В.І. Вплив ізовалентних домішок на критичну поведінку та термодинамічні властивості сегнетоелектричних кристалів $\text{Sn}(\text{Pb})_2\text{P}_2\text{S}(\text{Se})_6$. – Рукопис.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата фізико-математичних наук за спеціальністю 01.04.10 – фізика напівпровідників і діелектриків. – Державний вищий навчальний заклад «Ужгородський національний університет» Міністерства освіти і науки України, Ужгород 2017.

Дисертаційна робота присвячена дослідженню впливу ізовалентного заміщення атомів на теплові властивості та еволюцію критичних аномалій оберненої температуропровідності в околі структурних фазових переходів для сегнетоелектричних моноклінних кристалів $\text{Sn}(\text{Pb})_2\text{P}_2\text{S}(\text{Se})_6$. Додатково у дисертації проведено часткову апробацію методики фотопіроелектричної калориметрії у конфігурації “перед” для дослідження теплової ефузії кристалічних зразків.

За допомогою аналізу експериментальних кривих теплопровідності та температуропровідності одержаних для досліджуваних матеріалів, вдалося прослідкувати певну кореляцію між макропараметрами системи та змінами які відбуваються на її мікрорівнях (зміна властивостей електронних підсистем, за рахунок введення різного типу домішок). Детально проаналізовано вплив катіонного заміщення атомів на критичну поведінку різних за природою структурних фазових переходів: сегнетоелектрик-параелектрик у твердих розчинах $(\text{Pb}_y\text{Sn}_{1-y})_2\text{P}_2\text{S}_6$ та сегнетоелектрик-неспівмірна фаза у кристалах $(\text{Pb}_y\text{Sn}_{1-y})_2\text{P}_2\text{Se}_6$. За допомогою фотопіроелектричної калориметрії у конфігурації “назад” досліджено вклад заряджених точкових дефектів у аномалію оберненої температуропровідності кристалу $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ при легуванні його атомами Ge, Sb та Te. Спостерігався значний приріст вкладу дефектів типу “випадкове поле” при введенні германію у кристалічну структуру сполуки $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$. Досліджено вплив атомів германію та свинцю на критичну поведінку біля точки Ліфшиця у кристалі $\text{Sn}_2\text{P}_2(\text{S}_{0.72}\text{Se}_{0.28})_6$. Вперше виявлена унікальна трикритична точка Ліфшиця на діаграмі станів температура-концентрація для твердих розчинів $(\text{Sn}_{1-y}\text{Pb}_y)_2\text{P}_2(\text{S}_{1-x}\text{Se}_x)_6$ з координатами $T_{\text{ТКТЛ}} \approx 259.1$ К, $x_{\text{ТКТЛ}} \approx 0.28$, $u_{\text{ТКТЛ}} \approx 0.05$.

Ключові слова: сегнетоелектричні кристали, фотопіроелектрична калориметрія, термодинамічні властивості, фазові переходи, мультикритичні точки, критична поведінка, ізовалентні домішки.

АННОТАЦИЯ

Шваля В.И. Влияние изовалентных примесей на критическое поведение и термодинамические свойства сегнетоэлектрических кристаллов $\text{Sn}(\text{Pb})_2\text{P}_2\text{S}(\text{Se})_6$. - Рукопись.

Диссертация на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.10 - физика полупроводников и диэлектриков. - ГВУЗ

«Ужгородский национальный университет» Министерства образования и науки Украины, Ужгород 2017.

Диссертационная работа посвящена исследованию влияния изовалентного замещения атомов на тепловые свойства и эволюцию критических аномалий обратной температуропроводности в окрестности структурных фазовых переходов в сегнетоэлектрических моноклинных кристаллах $\text{Sn(Pb)}_2\text{P}_2\text{S(Se)}_6$. Дополнительно в диссертации проведена частичная апробация методики фотопироэлектрической калориметрии в передней конфигурации для исследования тепловой эффузии кристаллических образцов.

С помощью анализа экспериментальных кривых теплопроводности и температуропроводности полученных для исследуемых материалов, удалось проследить определенную корреляцию между макропараметрами системы и изменениями которые происходят на ее микроуровнях (изменение свойств электронных подсистем, за счет введения различного типа примесей). Подробно проанализировано влияние катионного замещения атомов на критическое поведение различных по природе структурных фазовых переходов: сегнетоэлектрик-параэлектрик в твердых растворах $(\text{Pb}_y\text{Sn}_{1-y})_2\text{P}_2\text{S}_6$ и сегнетоэлектрик-несоизмеримая фаза в кристаллах $(\text{Pb}_y\text{Sn}_{1-y})_2\text{P}_2\text{Se}_6$. С помощью методики фотопироэлектрической калориметрии в конфигурации "назад" исследовано вклад заряженных точечных дефектов в аномалию обратной температуропроводности кристалла $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ при легировании его атомами Ge, Sb и Te. Наблюдалось значительное приращение вклада дефектов типа "случайное поле" при введении германия в кристаллическую структуру соединения $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$. Исследовано влияние атомов германия и свинца на критическое поведение вблизи точки Лифшица в кристалле $\text{Sn}_2\text{P}_2(\text{S}_{0.72}\text{Se}_{0.28})_6$. Впервые обнаружена уникальная трикритична точка Лифшица на диаграмме состояний температура-концентрация для твердых растворов $(\text{Sn}_{1-y}\text{Pb}_y)_2\text{P}_2(\text{S}_{1-x}\text{Se}_x)_6$ с координатами $T_{\text{ТКТЛ}} \approx 259.1$ К, $x_{\text{ТКТЛ}} \approx 0.28$, $y_{\text{ТКТЛ}} \approx 0.05$.

Ключевые слова: сегнетоэлектрические кристаллы, фотопироэлектрическая калориметрия, термодинамические свойства, фазовые переходы, мультикритические точки, критическое поведение, изовалентные примеси.

ABSTRACT

Shvalya V.I. Influence of isovalent dopants on critical behavior and dynamic thermal properties of $\text{Sn(Pb)}_2\text{P}_2\text{S(Se)}_6$ ferroelectric crystals. – manuscript.

Thesis on search of the scientific degree of candidate of physical and mathematical sciences, speciality 01.04.10 – physics of semiconductors and insulators. – Uzhgorod national university, Uzhgorod, 2017.

The thesis is devoted to the comprehensive study of the influence of cationic and anionic atoms substitution on the thermodynamic properties of phosphorus-containing $\text{Sn(Pb)}_2\text{P}_2\text{S(Se)}_6$ ferroelectric crystals in a wide temperature range, and, especially, in the vicinity of the structural phase transitions by means of photopyroelectric calorimetry technique. Additionally, the photopyroelectric technique has been tested in a “front configuration” in order to directly measure the thermal effusivity of different solid state

samples starting with poor thermal conductors as polymers to highly conductive materials (metals).

The analysis of the thermal conductivity and thermal diffusivity curves obtained in this study shows a certain correlation between macro parameters of the system and the changes that occur on its microlevel (the change of properties in electronic subsystems, as a result of the introduction of various impurities). Detailed analysis concerning the impact of cationic substitution on the critical behavior has been carried out for different types of the structural phase transitions: from the ferroelectric into the paraelectric one for $(\text{Pb}_y\text{Sn}_{1-y})_2\text{P}_2\text{S}_6$ solid solutions and from the ferroelectric into the incommensurate state for $(\text{Pb}_y\text{Sn}_{1-y})_2\text{P}_2\text{Se}_6$ crystals. The theoretical analysis of the continuous transitions has been carried out within the frame of classical mean-field theory and by using the renormalization group theory calculations.

The photopyroelectric calorimetry technique has been employed to investigate the contribution of charged defects into an anomaly of the inverse of thermal diffusivity for $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ ferroelectric additionally doped with Ge, Sb and Te impurities. The discussion on how the chemical substitution alters the total electronic levels hybridization of the material affecting the ferroelectric properties is presented in detail. Significant increase of the contribution of "random field" defects has been observed for Ge dopants, while they were introduced into a crystalline lattice of $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ crystal.

The influence of germanium and lead atoms on the critical behavior near the Lifshitz point in $\text{Sn}_2\text{P}_2(\text{S}_{0.72}\text{Se}_{0.28})_6$ crystal has been studied. The results obtained have been compared with the proposed in literature Blume-Emery-Griffiths model with random field influence. For the first time the tricritical Lifshitz point has been found on the temperature-concentration state diagram of $(\text{Sn}_{1-y}\text{Pb}_y)_2\text{P}_2(\text{S}_{1-x}\text{Se}_x)_6$ solid solutions with coordinates $T_{TCLP} \approx 259.1$ K, $x_{TCLP} \approx 0.28$, $y_{TCLP} \approx 0.05$.

Keywords: ferroelectric crystals, photopyroelectric calorimetry, thermodynamic properties, phase transitions, multicritical points, critical behavior, isovalent impurities.