

Міністерство освіти і науки України
державний вищий навчальний заклад
«Ужгородський національний університет»

Кваліфікаційна наукова
праця на правах рукопису

Шваля Василь Іванович

УДК 538.953:536.2.022: 536.2.024

ДИСЕРТАЦІЯ
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

Подається на здобуття наукового ступеня кандидата фізико-математичних наук
Дисертація містить результати власних досліджень. Використання ідей,
результатів і текстів інших авторів мають посилання на відповідне джерело

_____ В. І. Шваля
(підпис)

Наукові керівники:

Височанський Юліан Миронович член-кореспондент НАН України, доктор
фізико-математичних наук, професор;

Олеага Альберто доктор фізико-математичних наук, професор.

Ужгород – 2017

АНОТАЦІЯ

ШВАЛЯ В.І. Вплив ізовалентних домішок на критичну поведінку та термодинамічні властивості сегнетоелектричних кристалів $\text{Sn(Pb)}_2\text{P}_2\text{S(Se)}_6$. – Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата фізико-математичних наук (доктора філософії) за спеціальністю 01.04.10 «Фізика напівпровідників і діелектриків». – Ужгородський національний університет, Ужгород, 2017.

Робота присвячена комплексному дослідженню впливу катіонного та аніонного заміщення атомів на термодинамічні властивості фосфоровмісних халькогенідних кристалів $\text{Sn(Pb)}_2\text{P}_2\text{S(Se)}_6$ у широкому діапазоні температур та, зокрема, в околі структурних фазових переходів із застосуванням методики фотопіроелектричної калориметрії.

У першій частині **розділу 1** дисертації, зібрано короткий огляд кристалічної структури та фізичних властивостей (акустичних, оптичних, діелектричних, теплових) сімейства кристалів $\text{Sn(Pb)}_2\text{P}_2\text{S(Se)}_6$, 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 $(\text{Pb}_y\text{Sn}_{1-y})_2\text{P}_2\text{Se}_6$. Особлива увага приділена положенню точки Ліфшиця (поява якої асоціюється із послабленням міжкоміркової взаємодії у кристалі $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ при заміні атомів S на Se) та 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 $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$). Також оцінено можливе розташування унікальної трикритичної точки Ліфшиця у складній системі $(\text{Sn}_{1-y}\text{Pb}_y)_2\text{P}_2(\text{S}_{1-x}\text{Se}_x)_6$. В кінці розділу представлено огляд раніше опублікованих експериментальних результатів, пов'язаних з аналізом критичної поведінки аномалій у досліджуваних кристалах $\text{Sn(Pb)}_2\text{P}_2\text{S(Se)}_6$.

Розділ 2 містить загальну інформацію про фотопіроелектричну (ФПЕ) калориметрію та переваги цього методу у порівнянні з іншими. У розділі приведено математичний опис ФПЕ методики у конфігураціях типу “назад”

(ФПЕ-Н) та “перед” (ФПЕ-П), які слугували в якості основного інструменту для наукових досліджень. Схематично розглянуто робочі установки з покроковим порядком виконання експериментальних вимірювань температуропровідності. Також приведені результати досліджень теплових властивостей піроелектричного датчика на основі кристалу LiTaO_3 . Запропонована вдосконалена (ФПЕ) методика у конфігурації “перед”, яка дозволяє проводити точні вимірювання теплової ефузії твердих тіл, використовуючи тільки фазу фотопіроелектричного сигналу. Додатково, у розділі представлено ілюстративний аналіз залежностей теплопровідності сімейства кристалів $\text{Sn(Pb)}_2\text{P}_2\text{S(Se)}_6$ із урахуванням особливостей загальної діаграми станів та зміни форми локального триямного потенціалу під впливом катіонного заміщення атомів.

У розділі 3 зібрані теоретичні моделі, пов'язані із дослідженням критичної поведінки сегнетоелектриків. Приведено опис теорії Ландау заснованої на наближенні середнього поля. Також згадані деякі фізичні механізми (флуктуації параметра порядку, загасання флуктуацій параметра порядку через сильну дипольну взаємодію, вплив заряджених дефектів), які можуть спровокувати відхилення від класичної поведінки середнього поля. Крім того, коротко розглянуті теоретичні класи універсальності передбачені теорією ренормгрупи. Представлені експериментальні криві температуропровідності для змішаних сполук $(\text{Pb}_x\text{Sn}_{1-x})_2\text{P}_2\text{S}_6$ та $(\text{Pb}_x\text{Sn}_{1-x})_2\text{P}_2\text{Se}_6$. Розглянуто вплив атомів Pb на теплові властивості та критичну поведінку неперервного переходу параелектрик-сегнетоелектрик у сульфідних твердих розчинах. Результати показують, що із збільшенням вмісту Pb від $x=0$ до $x=0.3$ проявляється кроссовер між моделями які описують поведінку аномалії при переході. Також спостерігалася суттєва анізотропія теплових властивостей для параелектричного кристалу $\text{Pb}_2\text{P}_2\text{S}_6$. У випадку селенідних сполук дослідження підтверджують, що перехід II-го роду параелектрик-неспівмірна фаза добре описується моделлю 3D-XY, яка передбачає використання двокомпонентного параметра порядку при описі Гамільтоніану системи.

У розділі 4 приведено дослідження впливу ізовалентних домішок Ge, Sb і Te на сегнетоелектричні властивості та еволюцію критичної поведінки кристалу $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$. З отриманих результатів слідує, що заміщення атомів у кристалічній структурі сильно змінює загальну гібридизацію електронних рівнів між катіонною та аніонною підрешітками, безпосередньо впливаючи на положення критичної температури. Проведений теоретичний аналіз неперервного ФП демонструє збільшення вкладу заряджених дефектів у критичну аномалію із зростанням концентрації домішок. Також у розділі зібрані експериментальні дослідження кривих температуропровідності для твердого розчину $\text{Sn}_2\text{P}_2(\text{S}_{0.72}\text{Se}_{0.28})_6$, додатково легованого атомами Ge та Pb, з метою реалізації трикритичної точки Ліфшиця на діаграмі стану концентрація-температура. Отримані залежності коефіцієнта теплової дифузії порівнювалися з теоретичними передбаченнями моделі Блюм-Емері-Гріффітса з впливом випадкового поля. При введенні атомів Pb у сполуку $\text{Sn}_2\text{P}_2(\text{S}_{0.72}\text{Se}_{0.28})_6$ спостерігається зсув ФП в область нижчих температур із одночасною зміною числового значення критичного індексу, який описує аномалію, вказуючи на появу трикритичної точки Ліфшиця.

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

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 copyright.

Thesis for the Candidate of Physics and Mathematics Sciences Degree (Doctor of Philosophy), specialty 01.04.10 – physics of semiconductors and dielectrics. Uzhgorod national university.

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.

The first chapter of prior work is devoted to a general description of $\text{Sn(Pb)}_2\text{P}_2\text{S(Se)}_6$ mixed ferroelectrics focusing on their different physical properties. In the first place, the crystal structure of four parent compounds is described in detail. After that, step by step, a general review of the phase diagram of $\text{Sn}_2\text{P}_2(\text{S}_{1-x}\text{Se}_x)_6$, $(\text{Pb}_y\text{Sn}_{1-y})_2\text{P}_2\text{S}_6$ and $(\text{Pb}_y\text{Sn}_{1-y})_2\text{P}_2\text{Se}_6$ is considered highlighting the features that appears when Se substitutes S. In this case, the most interesting aspect is a true Lifshitz point location on the state diagram and the existence of a modulated incommensurate phase. We further discuss the influence of Pb atoms on the phase transition temperature position and on the critical anomalies shape in the $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ and $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ compounds. Lastly, according to the scope of the thesis a brief survey about the thermal properties of $\text{Sn(Pb)}_2\text{P}_2\text{S(Se)}_6$ is introduced.

At the end of the chapter a review of the experimental results related to the critical behavior analysis of $\text{Sn(Pb)}_2\text{P}_2\text{S(Se)}_6$ is presented.

The second chapter contains a review about the *ac* photopyroelectric (PPE) calorimetry technique, its physical background and the advantages of this technique in respect to other ones. The chapter provides to the readers a mathematical description of Back-detection configuration setup, which serve as the foundations for our further experimental investigations. This model is one of the most widely used in PPE

calorimetry and allows extracting directly the thermal diffusivity of the sample studied. This method accompanied together with a cryostat is a powerful tool while monitoring transport thermal properties of the solid semiconductor materials. Descriptions of the cryostats used and the relevant thermal properties of the LiTaO_3 sensor are also presented in the chapter. Also, a new development of the PPE technique is presented. This method allows measuring thermal effusivity of solids at a fixed temperature as well as in a continuous temperature run using a photopyroelectric calorimetry in a front-configuration setup.

Additionally, this chapter contains experimental data of the thermal conductivity obtained for $\text{Sn(Pb)}_2\text{P}_2\text{S(Se)}_6$ system. An analysis of $\kappa(T)$ evolution is discussed in detail taking into account the peculiarities of the phase diagram. The origin of ultra-low thermal conductivity in phosphorous chalcogenide crystals is discussed considering the influence of several possible mechanisms (strong optic and acoustic phonon branches interaction, fluctuation of mass in the crystal lattice, electron lone pair relaxations) that can lead to the growth of the lattice anharmonicity in the investigated materials.

According to the general aim of the thesis the relevant theoretical models related to critical behavior are collected in a **chapter three**. In the first place, a classical Landau theory based on a mean-field approach is considered. After that, different physical mechanisms (fluctuations of the order parameter, attenuation of the order parameter fluctuations due to a long-range interaction, influence of the charged defect), which can provoke a deviation from the mean-field behavior are considered. Additionally, the renormalization group theory developments presented in there can provide an important information about the different universality classes which can properly described behavior of $(\text{Sn}_{1-y}\text{Pb}_y)_2\text{P}_2(\text{S}_{1-x}\text{Se}_x)_6$ ferroelectric family across phase transitions. Besides, due to the physical properties of the material studied in this work, the critical behavior of a special commensurate-incommensurate phase transition will be described.

The next chapter is devoted to the interpretation of the data obtained for $(\text{Pb}_y\text{Sn}_{1-y})_2\text{P}_2\text{S}_6$ and $(\text{Pb}_y\text{Sn}_{1-y})_2\text{P}_2\text{Se}_6$ crystals. The study about the influence of Pb atoms on the thermal properties and critical behavior of the continuous para-ferroelectric

transition in uniaxial $(\text{Pb}_y\text{Sn}_{1-y})_2\text{P}_2\text{S}_6$ crystals is presented in detail. Was shown that Pb atoms provoke a crossover from a clear non-mean-field model at $y=0.1$ (where the first-order fluctuations as well as the presence of defects must be taken into account) to a mean-field one at Pb content of $y=0.3$.

Similar study is performed for $(\text{Pb}_y\text{Sn}_{1-y})_2\text{P}_2\text{Se}_6$ mixed ferroelectrics. This system reveals two phase transitions at $y=0$: the continuous one from the paraelectric to the incommensurate phase and a discontinuous one from the incommensurate to the ferroelectric phase. The results of thermal diffusivity measurements as well as the critical behavior study are presented. The analysis of the second order transitions has been carried out within the frame of renormalization group theory, seeking the model which can properly describe the dynamics of the system at the critical point.

Chapter four represents the investigation on the influence of Ge, Sb, Te atoms on the ferroelectricity and thermal properties of $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$. The discussion on how the chemical substitution alters the total electronic levels hybridization of the material affecting the ferroelectric properties is presented. Additionally, a full theoretical data treatment of the continuous para-ferroelectric phase transition is performed, considering all the critical models described in the thesis, in order to distinguish the predominant physical mechanism contributing to the critical anomaly.

The same chapter contains a complete research on the crystal with a Lifshitz point $\text{Sn}_2\text{P}_2(\text{S}_{0.72}\text{Se}_{0.28})_6$ independently doped with Pb and Ge cations. High-resolution thermal hysteresis curves and a detailed critical behavior study performed within the frame of renormalization group theory are discussed in there. Special attention has been devoted to testing the different universality classes, where Tricritical behavior takes place. It has been performed in order to ascertain what type of tricritical point appears there. The results obtained have been compared with the proposed Blue-Emery-Griffiths model with random field influence. All these manipulations have been undertaken in order to explain a possible location of a tricritical Lifshitz point 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.

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

СПИСОК ПУБЛІКАЦІЙ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

Статті у фахових журналах:

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 // Thermochemica 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.

Тези-доповіді на конференціях:

1. 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).
2. 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).
3. 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).
4. 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).
5. 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).
6. 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).
7. 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).

8. 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).
9. 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).
10. 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).
11. 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).

ЗМІСТ

ВСТУП.....	14
РОЗДІЛ 1 ФІЗИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ТА КРИТИЧНА ПОВЕДІНКА СЕГНЕТОЕЛЕКТРИКІВ СІМЕЙСТВА $\text{Sn(Pb)}_2\text{P}_2\text{S(Se)}_6$	20
1.1 Кристалічна структура та фазові переходи $\text{Sn(Pb)}_2\text{P}_2\text{S(Se)}_6$	20
1.1.1 Фазова діаграма кристалів $\text{Sn(Pb)}_2\text{P}_2\text{S(Se)}_6$	25
1.1.2 Діаграма станів твердих розчинів $(\text{Sn}_{1-y}\text{Pb}_y)_2\text{P}_2\text{S}_6$	32
1.1.3 Діаграма станів кристалів $(\text{Sn}_{1-y}\text{Pb}_y)_2\text{P}_2\text{Se}_6$	35
1.2 Мультикритичні точки та термодинамічні властивості сегнетоелектриків на основі $(\text{Sn}_{1-y}\text{Pb}_y)_2\text{P}_2(\text{S}_{1-x}\text{Se}_x)_6$	37
1.3 Термодинамічні властивості сегнетоелектриків $(\text{Sn}_{1-y}\text{Pb}_y)_2\text{P}_2(\text{S}_{1-x}\text{Se}_x)_6$...	40
1.4 Критична поведінка при фазових переходах в кристалах $\text{Sn(Pb)}_2\text{P}_2\text{S(Se)}_6$	45
РОЗДІЛ 2 МЕТОДИКА ФОТОПРОЕЛЕКТРИЧНОЇ КАЛОРИМЕТРІЇ ТА ТЕПЛОПРОВІДНІСТЬ КРИСТАЛІВ $\text{Sn(Pb)}_2\text{P}_2\text{S(Se)}_6$	52
2.1 Фотопіроелектрична методика для дослідження теплової дифузії твердих тіл.....	52
2.2 Теплові властивості піроеlementу LiTaO_3 та вдосконалена фотопіроелектрична методика для вимірювання теплової ефузії твердих тіл.	68
2.3 Природа наднизької теплопровідності кристалів сімейства $\text{Sn(Pb)}_2\text{P}_2\text{S(Se)}_6$	77
РОЗДІЛ 3 ТЕМПЕРАТУРОПРОВІДНІСТЬ СЕГНЕТОЕЛЕКТРИЧНИХ ТВЕРДИХ РОЗЧИНІВ $(\text{Pb}_y\text{Sn}_{1-y})_2\text{P}_2\text{S}_6$ ТА $(\text{Pb}_y\text{Sn}_{1-y})_2\text{P}_2\text{Se}_6$	89
3.1 Критична поведінка при фазових переходах у сегнетоелектриках з мультикритичними точками.....	89

3.2 Критичні аномалії температуропровідності в сегнетоелектричних твердих розчинах $(\text{Pb}_y\text{Sn}_{1-y})_2\text{P}_2\text{S}_6$	96
3.3 Температуропровідність та критична поведінка твердих розчинів $(\text{Pb}_y\text{Sn}_{1-y})_2\text{P}_2\text{Se}$ з неспівмірною фазою.....	110
РОЗДІЛ 4 ВПЛИВ ДОМІШОК НА ТЕПЛОВІ ВЛАСТИВОСТІ ТА КРИТИЧНУ ПОВЕДІНКУ КРИСТАЛІВ $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ ТА $\text{Sn}_2\text{P}_2(\text{S}_{0.72}\text{Se}_{0.28})_6$.....	120
4.1 Температурна залежність теплової дифузії кристалів $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ легованих Ge, Sb і Te.....	120
4.2 Вплив домішок на критичну поведінку сегнетоелектрика $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ в околі фазового переходу другого роду.....	125
4.3 Температуропровідність твердого розчину $\text{Sn}_2\text{P}_2(\text{S}_{0.72}\text{Se}_{0.28})_6$ легованого Pb та Ge.....	133
4.4 Вплив домішок свинцю та германію на критичну поведінку в околі точки Ліфшиця в $\text{Sn}_2\text{P}_2(\text{S}_{0.72}\text{Se}_{0.28})_6$	139
ВИСНОВКИ.....	145
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ.....	147

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ ТА СКОРОЧЕНЬ

ФП – фазовий перехід

НФ – неспівмірна фаза

ТЛ – точка Ліфшиця

ТКТ – трикритична точка

ТКТЛ – трикритична точка Ліфшиця

Модель БЕГ- модель Блюме-Емері-Гріффітса

ФПЕ калориметрія – фотопіроелектрична калориметрія

ВСТУП

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 $\text{Sn(Pb)}_2\text{P}_2\text{S(Se)}_6$. Опис їх різних фізичних властивостей та приклади практичних застосувань, зокрема у галузі термоелектрики, можна знайти в літературі [1-6]. 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 [3]. 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 роботи 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'єкт: Змішані сегнетоелектричні кристали сімейства $\text{Sn}(\text{Pb})_2\text{P}_2\text{S}(\text{Se})_6$.

Предмет: Теплові властивості та критична поведінка аномалій температуропровідності в околі структурних фазових переходів для твердих розчинів $\text{Sn}(\text{Pb})_2\text{P}_2\text{S}(\text{Se})_6$.

Мета: 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.

Згідно з метою, були сформульовані наступні **завдання**:

- 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.

- 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.

- Проаналізувати теплопровідність кристалів $\text{Sn}(\text{Pb})_2\text{P}_2\text{S}(\text{Se})_6$ у широкому інтервалі температур та розглянути вплив електрон-фононних взаємодій на ангармонізм кристалічної ґратки, що зумовлює високі значення теплового опору.

- 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.

- 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: 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 okolí фазових переходів.

Наукова новизна результатів

1. Показано, що характер критичної поведінки для оберненої температуропровідності в okolí 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 $(\text{Sn}_{1-y}\text{Pb}_y)_2\text{P}_2\text{Se}_6$ різко знижує 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 $T = 259.12 \text{ K}$, $x = 0.28$, $y = 0.05$.

Практичне значення одержаних результатів

1. Отримані експериментальні дані для температуропровідності та теплової ефузії піроелектричного датчика LiTaO_3 в інтервалі температур 15-400 K 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 $\text{Sn}(\text{Pb})_2\text{P}_2\text{S}(\text{Se})_6$ 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 результатів дисертації. Основні результати та положення роботи представлено на міжнародних семінарах і конференціях: 12th Russian/CIS/Baltic/Japanese Symposium on Ferroelectricity & Functional Materials and NanoTechnologies (Riga, Latvia, September 29 - October 2, 2014); International Meeting "Clusters and Nanostructured Materials", CNM'4 (Ukraine, Uzhgorod, October 12-16, 2015); 18th International Conference on Photoacoustic and Photothermal Phenomena (Serbia, Novi Sad, September 6-10, 2015); 13th Russia/CIS/Baltic/Japan Symposium on Ferroelectricity & 8th International Workshop on Relaxor Ferroelectrics (Japan, Shimane, June 19-23, 2016); I Jornadas Doctorales de la UPV/EHU (Spain, Bilbao, July 11-12, 2016); Fourth Mediterranean International Workshop on Photoacoustic & Photothermal Phenomena (Sicily, Erice, October 19-26, 2016); 6-th SEMINAR “Properties of ferroelectric and superionic system” (Ukraine, Uzhgorod, November 17-18, 2016).

Публікації. Результати дисертації відображені у 18 публікаціях: 7 статей у міжнародних фахових наукових журналах, та 11 тез доповідей на міжнародних та вітчизняних конференціях.

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

РОЗДІЛ 1

ФІЗИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ТА КРИТИЧНА ПОВЕДІНКА СІМЕЙСТВА СЕГНЕТОЕЛЕКТРИКІВ $\text{Sn(Pb)}_2\text{P}_2\text{S(Se)}_6$

1.1 Кристалічна структура та фазові переходи $\text{Sn(Pb)}_2\text{P}_2\text{S(Se)}_6$

$\text{Sn(Pb)}_2\text{P}_2\text{S(Se)}_6$ це іонно-ковалентні кристали, кристалічна решітка яких включає в себе аніонну $[\text{P}_2\text{S(Se)}_6]^{4-}$ та катіонну Sn(Pb)^{2+} підгрупи. Елементарна комірка містить дві формульні одиниці ($Z=2$). Аніони $[\text{P}_2\text{S(Se)}_6]^{4-}$ описуються точковою групою симетрії ($\bar{3}m$), включають в себе дві деформовані тригональні піраміди PS(Se)_3 , які в свою чергу є взаємопов'язаними за допомогою P-P зв'язків довжиною 2.202 Å. Зв'язки P-S в пірамідах мають різну довжину, яка лежить в діапазоні 2.015-2.035 Å. Атоми олова розташовані між іонами всередині поліедра, утвореного 7-ма або 8-ма атомами сірки або селену. Довжини іонних зв'язків Sn-S (2.77-3.451 Å) значно більші, ніж для P-S та P-P. Параметри моноклінної комірки при нормальних умовах для кристалу $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ виглядають наступним чином: $a=9.378$ Å, $b=7.488$ Å, $c=6.513$ Å, кут $\beta=91.15^\circ$ [7, 8]. При кімнатній температурі три сполуки $\text{Pb}_2\text{P}_2\text{S}_6$, $\text{Pb}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ та $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ володіють центросиметричною структурою, знаходячись в парафазі, в той час як кристал $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ має ацентричну структуру. У парафазі структура $\text{Sn(Pb)}_2\text{P}_2\text{S(Se)}_6$ описується просторовою групою $P2_1/c$ [9, 10].

Одновісний сегнетоелектричний кристал $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ зазнає фазового переходу (ФП) другого роду при $T_0 \approx 337$ K, зі зміною симетрії елементарної комірки від $P2_1/c$ до Pc [3]. Як видно з рисунку 1.1, тільки атоми Sn суттєво зміщуються в напрямку $[100]$ відносно своїх центросиметричних положень [8]. Це дозволяє розглядати катіонну підрешітку як сегнетоактивну. У сегнетоелектричній фазі всі чотири атоми Sn зміщені майже на 0.26 Å вздовж напрямку $[100]$. Крім того, два атоми олова також попарно зміщені вздовж напрямку $[01\bar{0}]$ на 0.04 Å, водночас, два інші зміщуються на таку ж відстань уздовж $[010]$. Зміни в розташуванні атомів P і S надзвичайно малі [3]. Така міграція атомів олова є основною

причиною фізичної реалізації параметра порядку, пов'язаного з сегнетоелектричним фазовим переходом в $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$.

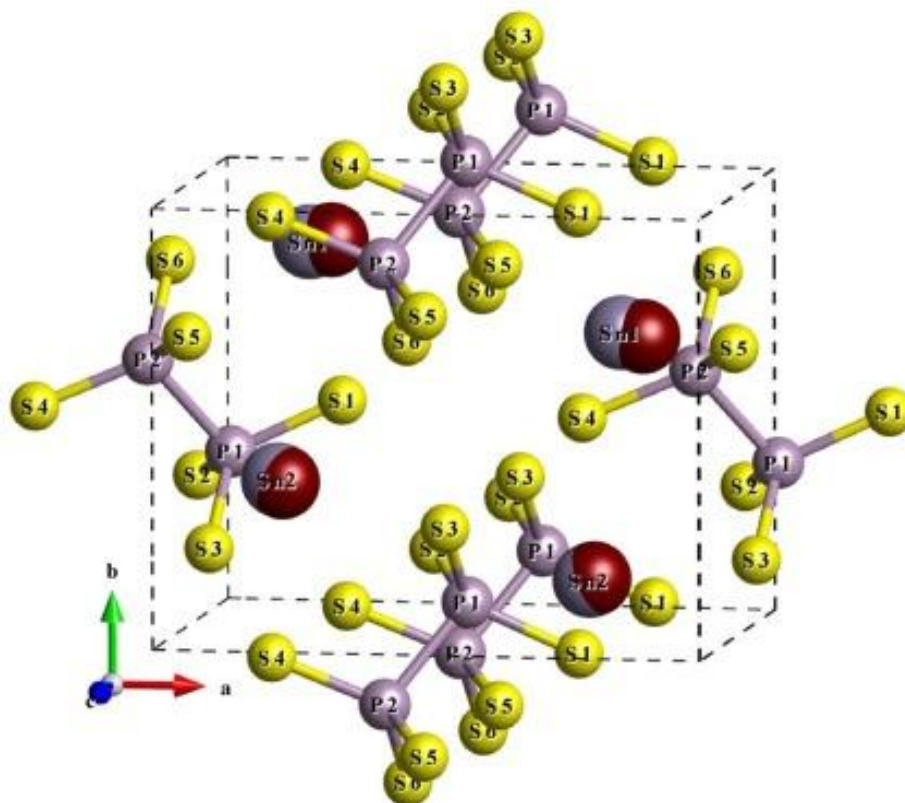


Рис. 1.1. Кристалічна структура $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ у сегнетофазі [7]. Позиції атомів олова в парафазі [11] показані червоними сферами [13].

Заміщення атомів Sn на Pb у аніонній підрешітці призводить до збільшення об'єму елементарної комірки від 456 \AA^3 для $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ до 505 \AA^3 для $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$. Те ж саме відбувається і у випадку свинцевих хімічних аналогів: об'єм комірки змінюється від 462 \AA^3 до 513 \AA^3 для $\text{Pb}_2\text{P}_2\text{S}_6$ і $\text{Pb}_2\text{P}_2\text{Se}_6$, відповідно. Також Pb-вмісні сполуки володіють дещо більшим об'ємом. Тому, іони Sn^{2+} знаходяться в менш "стиснутому" стані, що знайшло відображення в їх сегнетоактивності, припускаючи, що сполуки в яких катіонний радіус більший, ніж Sn^{2+} повинні володіти нижчою температурою ФП [3].

У кристалі $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ спостерігаються три фази; при кімнатній температурі цей кристал є параелектриком ($\text{P2}_1/\text{c}$) [8], при $T_i \approx 221 \text{ K}$ відбувається перехід другого роду до модульованої неспівмірної фази, а при $T_c \approx 193 \text{ K}$ у кристалі наявний перехід першого роду у полярну сегнетоелектричну фазу (Pc) [12, 14]. Період поперечної хвилі модуляції спонтанної поляризації в неспівмірній фазі IC

становить близько 14 елементарних комірок [15]. Структура в параелектричній та сегнетоелектричній фазах була визначена в роботах [16, 17]. Їх проекція на площину (010) при температурі (150 K) і при кімнатній температурі (293 K) зображена на рис. 1.2 а, б. Якщо графіки співставити один поверх іншого (рис. 1.3), то видно, що іони металів змінили свої початкові позиції. Таке порівняння між цими двома структурами показує, що іони олова зсуваються близько 0.13 Å від їх центросиметричних положень у високотемпературній фазі у відповідні позиції олова в низькотемпературній фазі. Загальне зміщення, атомів Sn в парафазі до відповідних їм положень в сегнетофазі, становить близько 0.30 Å, при середньому відхиленні 10° від вектора $\vec{a} + \vec{c}$, який позначений стрілками. Таким чином, наявні зсуви іонів викликають появу спонтанної поляризації. Крім того, напрямок цих зсувів є перпендикулярним до напрямку модуляції хвильового вектора у неспівмірній фазі [15, 18], показуючи важливість таких змішень при формування ІС фази.

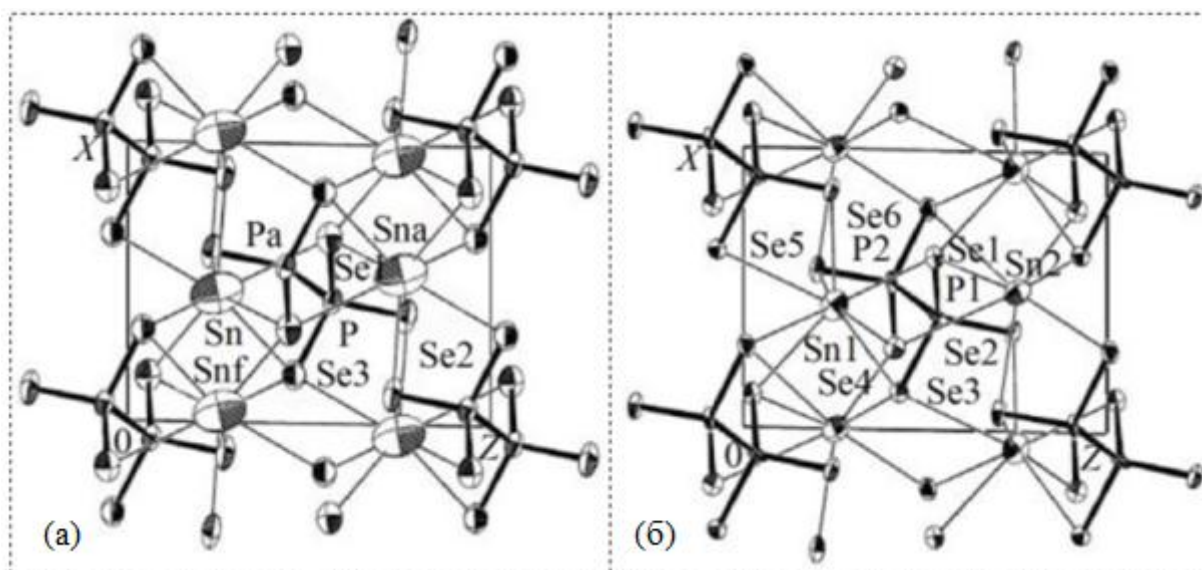


Рис. 1.2. Кристалічна структура $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ (проекція на площину (010)): а – параелектрична фаза (293 K); б – сегнетоелектрична фаза (150K) [16].

Експериментальні дані отримані методом дифракції рентгенівських променів [14] підтверджують існування модульованої структури для $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ при температурах нижче 221 K. Два додаткові сателіти, виявлені недалеко від центрального піку на дифракційній картині, чітко вказують на появу модуляції

структури. Хвильовий вектор модуляції лежить в площині, перпендикулярній до $[010]$. З рис. 1.4 чітко видно, що сателіти (2 і 3) є окремими максимумами, інтенсивність яких в 5 разів менша, в порівнянні з центральним піком (1). Координати двох додаткових піків подані наступним чином $\pm 0.082a^* \pm 0.72c^*$ [3]. Зауважимо, що напівширина сателітів та основного піку майже збігаються. Розміри неспівмірної модуляції сягають приблизно 12-14 елементарних комірок. Крім того, наявна плавна зміна модуляції хвильового вектора q з температурою (рис. 1.5) підтверджує наявність саме модульованої структури [3].

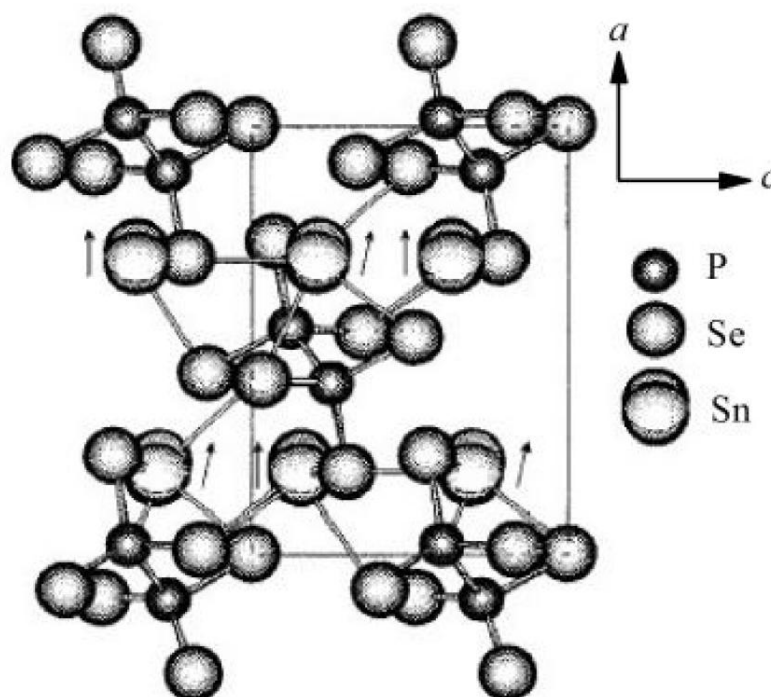


Рис. 1.3. Порівняння структури $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ в параелектричній та сегнетоелектричній фазах. Стрілки показують зміщення катіонів Sn^{2+} при переході до сегнетофази [9, 17].

Сателіти з'являються при T_i (221 K) і їх інтенсивність монотонно зростає нижче T_i показуючи, що перехід має неперервний характер. При T_c (193 K) дифракційні піки різко зникають, це у свою чергу означає, що відбувається перехід першого роду з НФ в полярну сегнетофазу. Такі перетворення також приводять до зниження симетрії до Rc . Зростання температури показує протилежну послідовність переходів зі спостережуваним гістерезисом близько 0.5K для T_c і без гістерезису для T_i [3].

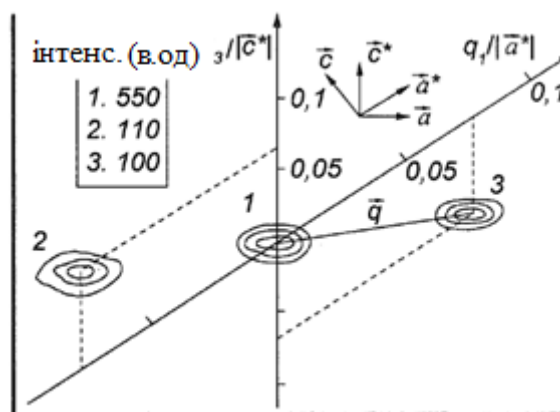


Рис. 1.4. Розподіл інтенсивності розсіювання в $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ при 200 K: 1 – основний пік; 2 і 3 – сателіти. Контури показують рівні інтенсивності (0.25; 0.50; 0.75) для кожного піку [3].

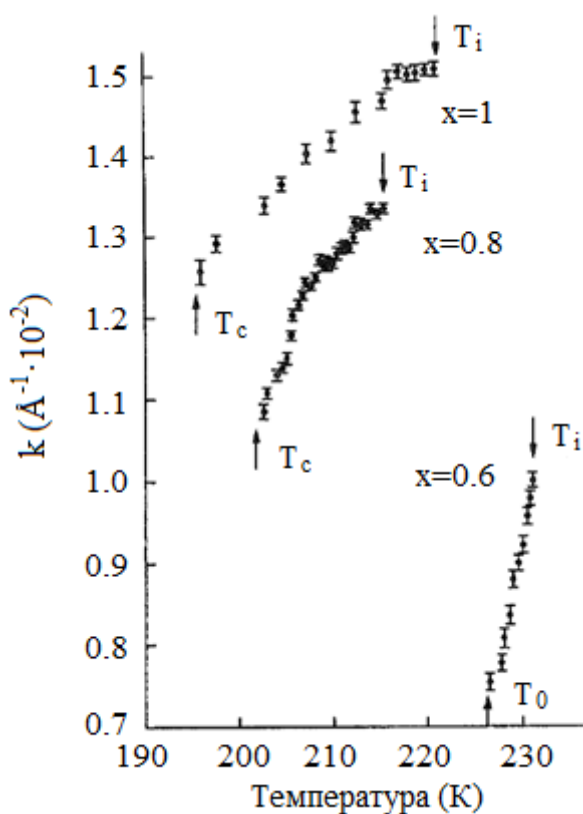


Рис. 1.5. Температурна поведінка хвильового вектора модуляції для $\text{Sn}_2\text{P}_2(\text{S}_{1-x}\text{Se}_x)_6$ [3].

Кристали $\text{Pb}_2\text{P}_2\text{S}_6$ та $\text{Pb}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ залишаються у центросиметричній фазі ($P2_1/c$) аж до 0 K [17]. Їх кристалічні структури подібні до наведеного вище $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ у параелектричному стані (рис. 1.1). Вони відрізняються лише об'ємом елементарної комірки, що зумовлено різницею розмірів іонів, призводячи зміни параметрів кристалічної решітки [18, 19]. Основні параметри, які характеризують

моноклінну кристалічну решітку сімейства сегнетоелектриків $\text{Sn(Pb)}_2\text{P}_2\text{S(Se)}_6$ наведені нижче в таблиці 1.1.

Таблиця 1.1.

Параметри кристалічної решітки сегнетоелектриків $\text{Sn(Pb)}_2\text{P}_2\text{S(Se)}_6$ [3].

Параметри решітки	$\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$		$\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$		$\text{Pb}_2\text{P}_2\text{S}_6$	$\text{Pb}_2\text{P}_2\text{Se}_6$
	Сегнетофаза	Парафаза	Сегнетофаза	Парафаза	Парафаза	Парафаза
$a, \text{\AA}$	9.378	9.362	9.616	9.626	6.612	6.910
$b, \text{\AA}$	7.488	7.493	7.708	7.671	7.466	7.660
$c, \text{\AA}$	6.513	6.550	6.805	6.815	11.349	11.819
$\beta, ^\circ$	91.15	91.17	91.03	91.01	124.09	124.38
$V, \text{\AA}^3$	456		505		462	513

1.1.1 Фазова діаграма кристалів $\text{Sn(Pb)}_2\text{P}_2\text{S(Se)}_6$

Починаючи 1970 року, коли кристали $\text{Sn(Pb)}_2\text{P}_2\text{S(Se)}_6$ були вперше синтезовані і їх структура була досліджена [20], зусилля були спрямовані на вивчення фазової діаграми цих матеріалів. Після низки досліджень [21-33] її форма має вигляд представлений на рис. 1.6. Заміщення атомів S на Se в серії $\text{Sn}_2\text{P}_2(\text{S}_{1-x}\text{Se}_x)_6$ призводить до плавного розщеплення лінії фазового переходу другого роду (пунктирна лінія на рис. 1.6) на лінії ФП першого роду (суцільна крива) лінію ФП другого роду (штрихова крива). Заміна атомів Sn на Pb в катіонній підрешітці твердих розчинів $(\text{Sn}_{1-y}\text{Pb}_y)_2\text{P}_2\text{S}_6$ різко понижує температуру ФП і при концентрації свинцю приблизно 0.61, вона досягає 4.2 К. При концентраціях, що перевищують $y \approx 0.61$ ФП заморожений. Характер переходу залишається неперервним [25]. У свою чергу нові дослідження [39] показують, що у сульфідах при концентраціях $\text{Pb} > 0.2$ при $T \approx 250$ К можлива поява трикритичної точки з подальшою зміною характеру ФП на перший рід. Внесення Pb в $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ має той же ефект, що й для кристалу $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$. Атоми свинцю знижують температуру переходів T_i та T_c , одночасно збільшуючи ширину неспівмірної фази. Наприклад, для $y=0.4$ її ширина перевищує 100K (рис. 1.6).

Діаграма станів системи $\text{Sn}_2\text{P}_2(\text{S}_{1-x}\text{Se}_x)_6$. Точка Ліфшиця. Розглянемо детальніше форму і особливості діаграми, показаної на рис. 1.6. Фазові переходи в

$\text{Sn}_2\text{P}_2(\text{S}_{1-x}\text{Se}_x)_6$ вивчалися за допомогою дослідження температуропровідності [26, 27], рентгенівської дифракції [28, 15], діелектричних та ультразвукових властивостей [23, 29-31, 33], питомої теплоємності [32]. Всі ці дані приводять до висновку, що лінія ФП розщеплюється при $x \approx 0.28$. Ця особлива точка, відома як точка Ліфшиця (ТЛ), при якій лінія ФП II-роду параелектрик-сегнетоелектрик $T_0(x)$ розщеплюється на лінію переходів II-роду $T_i(x)$ та лінію переходів I-роду $T_c(x)$. Між лініями розміщена модульована неспівмірна фаза з тією ж точковою симетрією що й параелектрична. При збільшенні вмісту Se $x_{LP} > x > 1$, хвильовий вектор модуляції, який з'являється при $x \approx 0.28$ зростає. Водночас, збільшується і температурна ширина області існування неспівмірної фази, яка становить близько 28 К при $x=1$ (рис. 1.7). Концентраційні залежності хвильового вектора модуляції та температурної ширини $T_i - T_c$ задовольняють наступним інтерполяціям $T_i - T_c \sim (x - x_{LP})^2$ та $q_i \sim (x - x_{LP})^{0.5}$.

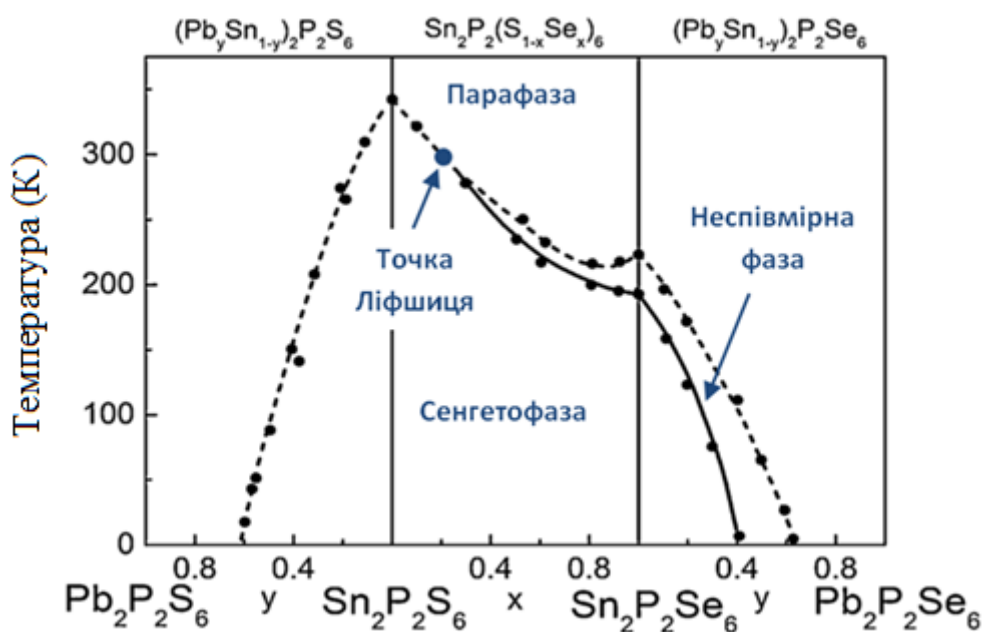


Рис. 1.6. Фазова діаграма $\text{Sn}(\text{Pb})_2\text{P}_2\text{S}(\text{Se})_6$ сегнетоелектричних кристалів: пунктирна лінія ілюструє на фазовий перехід другого роду: з парафази у сегнетофазу $(\text{Pb}_y\text{Sn}_{1-y})_2\text{P}_2\text{S}_6$ і в $\text{Sn}_2\text{P}_2(\text{S}_{1-x}\text{Se}_x)_6$ з $x < 0.28$, водночас, для $\text{Sn}_2\text{P}_2(\text{S}_{1-x}\text{Se}_x)_6$ з $x > 0.28$ та $(\text{Pb}_y\text{Sn}_{1-y})_2\text{P}_2\text{Se}_6$ вона вказує на перехід у неспівмірну фазу. Суцільна лінія показує перехід першого роду з неспівмірної у полярну сегнетоелектричну фазу [3].

З приведеної на рис. 1.6, діаграми виникає питання щодо "точного" розташування ТЛ на фазовій діаграмі. Її локалізація може бути оцінена із залежностей температурної еволюції фононних спектрів. Проаналізуємо наявні

експериментальні дані для температуропровідності, ультразвуку та гіперзвуку [26, 27, 31]. В цілому, теплова дифузія дає інформацію про групову швидкість короткохвильових фононів; з іншого боку, акустичні дані можуть бути використані для характеристики фазової швидкості ультразвукових і гіперзвукових хвиль. Згідно з даними, які зображені на рис. 1.8 температуропровідність у парафазі зменшується при збільшенні вмісту селену. Таке зниження відбувається тільки до $x=0.22$, а при більш високих значеннях концентрації Se, залежність коефіцієнта теплової дифузії у високотемпературній фазі є майже плоскою (вставка на рис. 1.8). Ця концентрація Se є дещо меншою, ніж очікувалося для змішаних кристалів $\text{Sn}_2\text{P}_2(\text{S}_{1-x}\text{Se}_x)_6$ з точкою Ліфшиця $x_{LP} \sim 0.28$ [33]. Таке зменшення температуропровідності може бути пов'язано із зм'якшенням акустичних фононних гілок, яке очікується поблизу ТЛ (як показує дослідження ультразвукових хвиль та спектроскопія Мандельштама-Бріллюена [33]).

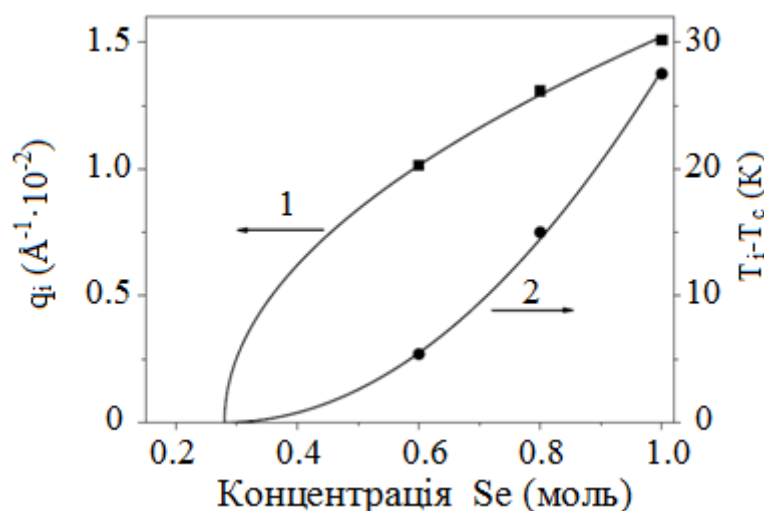


Рис. 1.7. Концентраційні залежності модуляції хвильового вектора (1) та температурної ширини $T_i - T_c$ (2) в кристалах $\text{Sn}_2\text{P}_2(\text{S}_{1-x}\text{Se}_x)_6$ [33].

Інший доказ, який може підтвердити, що ТЛ повинна бути зміщена трохи ліворуч на фазовій діаграмі є дослідження гістерезису теплової дифузії опубліковані в роботі [26]. На рис. 1.9 показаний температурний гістерезис для сегнетоелектричного фазового переходу як функція концентрації в режимі нагрів-охолодження. Для зразків з $x=0.15$, 0.20 і 0.22 лінійна екстраполяція прямує до 0, що вказує на відсутність температурного гістерезису. Водночас, для концентрацій

$x=0.26$, 0.28 та 0.30 екстраполяції перетинають вертикальну вісь в межах від 0.1 до 0.2 К, що чітко сигналізує про наявність гістерезису. Крім того, форма кривих одержаних в режимах повільного нагріву-охолодження є практично однаковою для зразків без гістерезису (для прикладу див. рис. 1.10, а). В той час, як для кристалу з $x=0.26$ форма експериментальних кривих температуропровідності є дещо видозмінена (див. рис. 1.10, б).

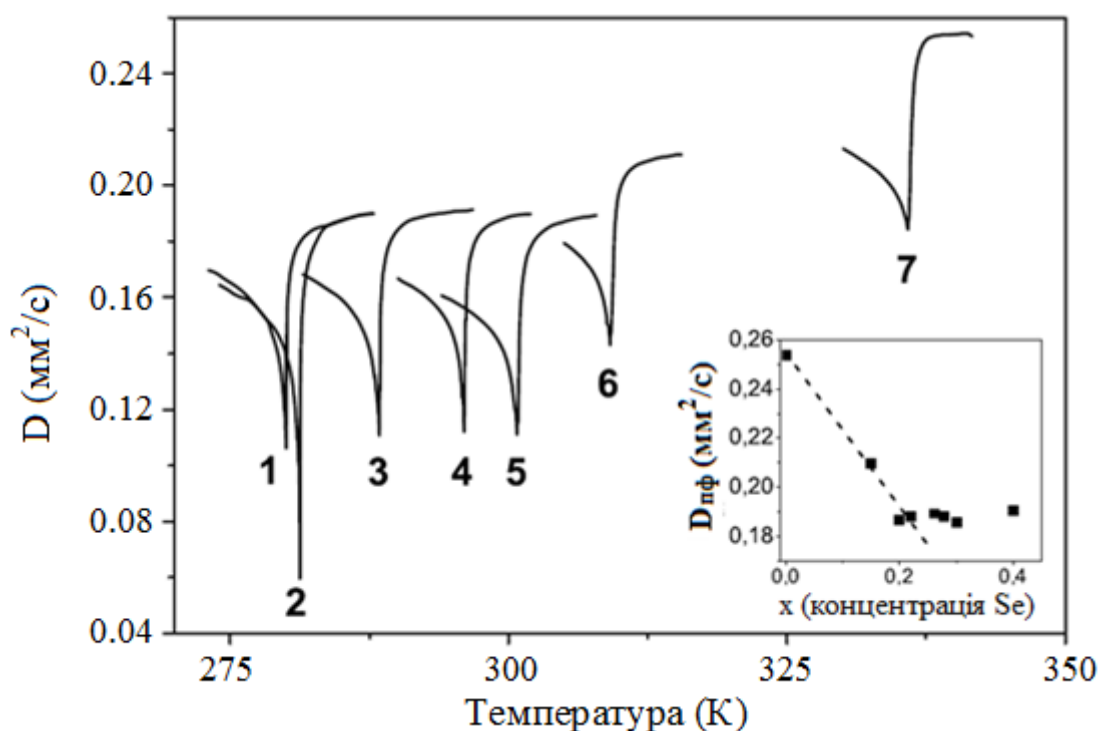


Рис. 1.8. Аномалії теплової дифузії при фазових переходах в $\text{Sn}_2\text{P}_2(\text{S}_{1-x}\text{Se}_x)_6$: 1 – $x=0.30$, 2 – $x=0.28$, 3 – $x=0.26$, 4 – $x=0.22$, 5 – $x=0.20$, 6 – $x=0.15$, 7 – $x=0$. На вставці показана концентраційна залежність температуропровідності в параелектричному стані [33].

З іншого боку, дослідження швидкостей ультразвуку та гіперзвуку показують деяке розходження. Температурні залежності швидкості поздовжнього гіперзвуку (рис. 1.11) [31] демонструють гостру аномалію для концентрації Se $x=0.26$, досягнувши мінімального значення близько 3100 м/с (рис. 1.11 г). Найглибший мінімум швидкості ультразвуку спостерігається у твердому розчині з $x=0.28$ (рис. 1.12, крива 2). Зауважимо, що аналогічна поведінка також спостерігалася при вивченні температурної поведінки температуропровідності, найгостріша форма переходу притаманна зразку із вмістом селену $x=0.28$ (рис. 1.8, крива 2).

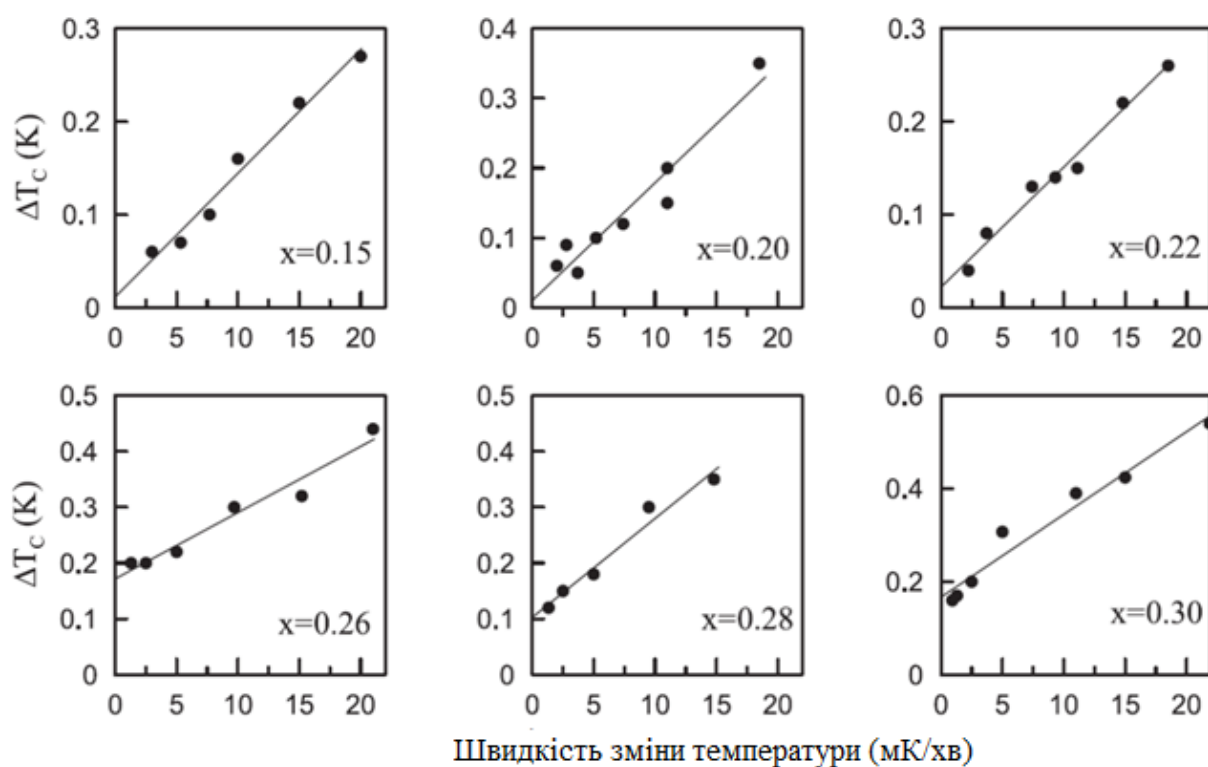


Рис. 1.9. Температурний гістерезис сегнетоелектричного фазового переходу для деяких складів сімейства кристалів $\text{Sn}_2\text{P}_2(\text{S}_{1-x}\text{Se}_x)_6$ [27].

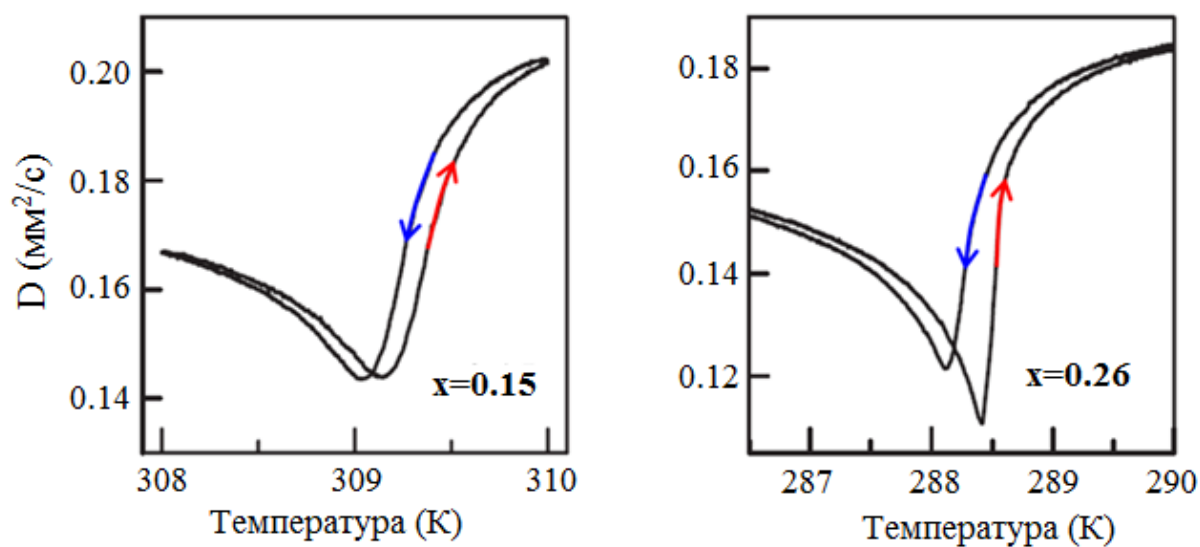


Рис. 1.10. Температурна залежність коефіцієнта теплової дифузії одержані при низьких швидкостях нагріву-охолодження для $x=0.15$ (7.7 мК/хв) та $x=0.26$ (9.7 мК/хв) [27].

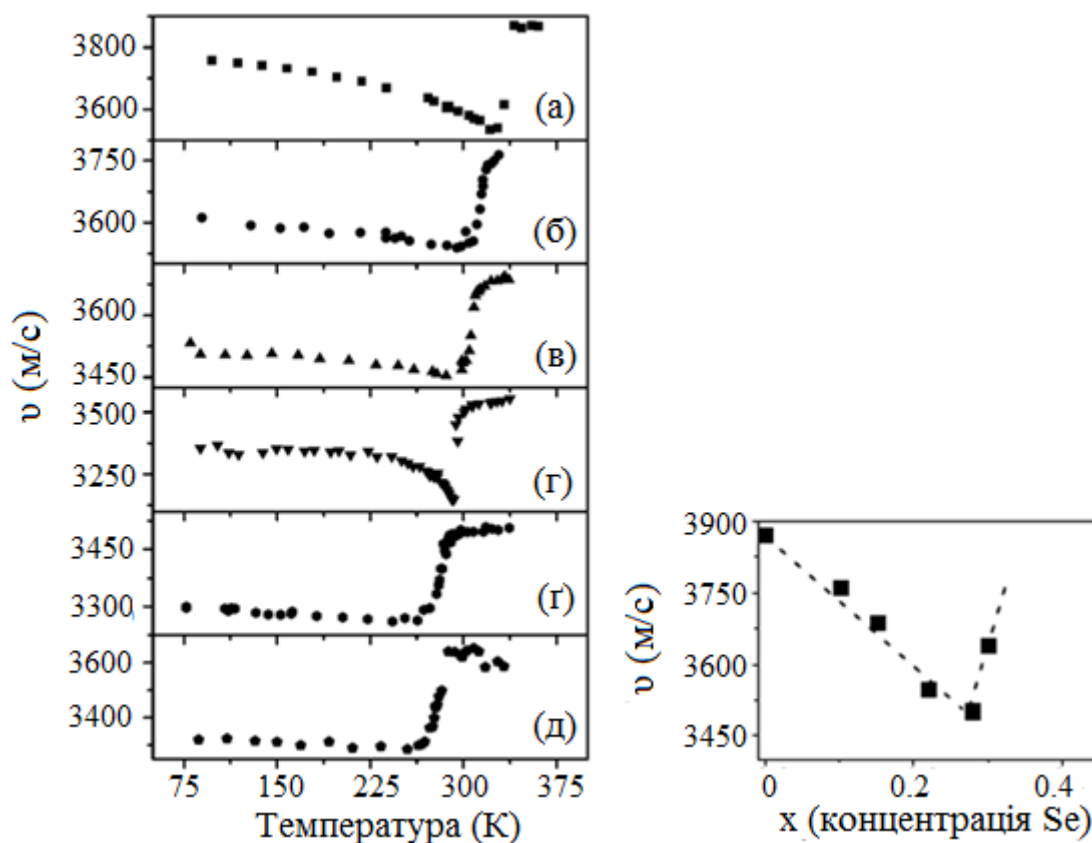


Рис. 1.11. Дані швидкості гіперзвуку для $\text{Sn}_2\text{P}_2(\text{S}_{1-x}\text{Se}_x)_6$ отримані за допомогою спектроскопії Мандельштама-Бріллюена: (а) – $x=0$, (б) – $x=0.10$, (в) – $x=0.15$, (г) – $x=0.22$, (г) – $x=0.28$, (д) – $x=0.30$. На вставці показано концентраційну поведінку швидкості гіперзвуку в парафазі [33].

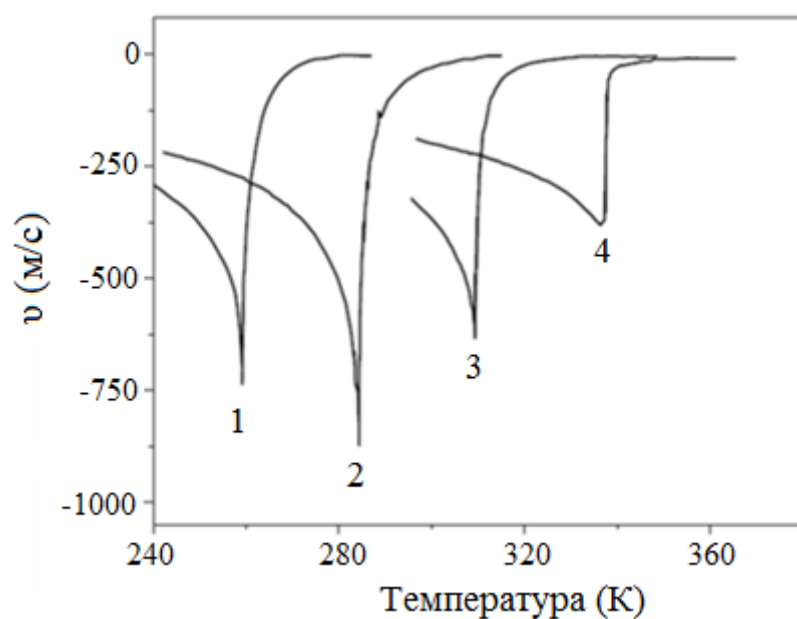


Рис. 1.12. Температурна еволюція швидкості поздовжнього ультразвуку в напрямку [010] в околі фазового переходу у твердих розчинах $\text{Sn}_2\text{P}_2(\text{S}_{1-x}\text{Se}_x)_6$. 1 – $x=0.40$, 2 – $x=0.28$, 3 – $x=0.15$, 4 – $x=0$ [33].

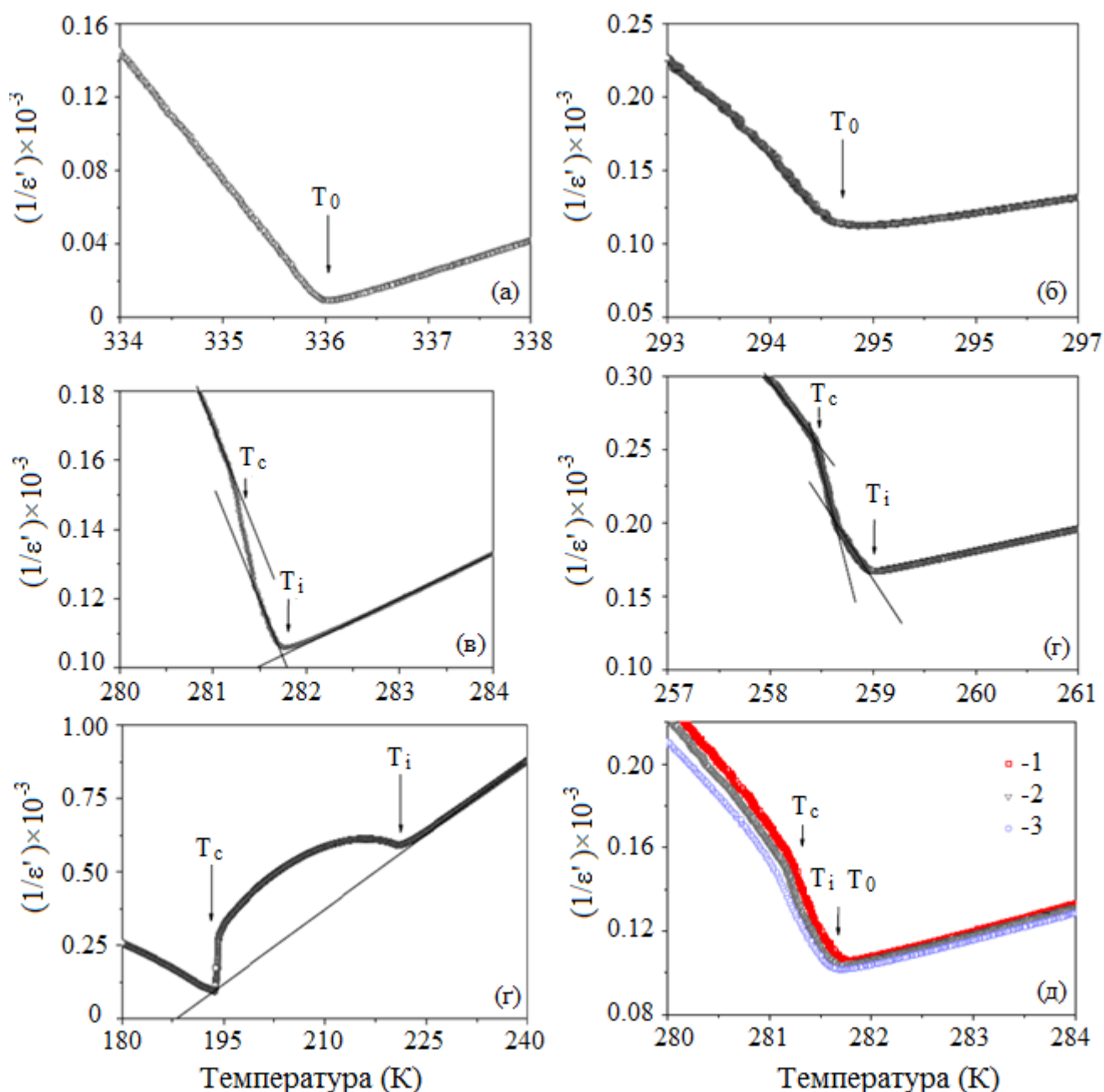


Рис. 1.13. Дослідження оберненої діелектричної сприйнятливості для сегнетоелектриків $\text{Sn}_2\text{P}_2(\text{S}_{1-x}\text{Se}_x)_6$, виконані при швидкості 5 мК/хв в режимі охолодження: (а) – $x=0$; (б) – $x=0.22$; (в) – $x=0.28$; (г) – $x=0.40$; (е) – $x=1$; при різних швидкостях: (д) – $x=0.28$, 0.005 К/хв (червона крива), 0.05 К/хв (сіра), 0.1 К/хв (синя) [33].

Оцінити розташування ТЛ на діаграмі станів T - x можна за допомогою діелектричних даних [33], які були виконані в режимі повільного охолодження для сполук $\text{Sn}_2\text{P}_2(\text{S}_{1-x}\text{Se}_x)_6$. З температурних аномалій оберненої діелектричної сприйнятливості, переходи при $T_i(x)$ та $T_c(x)$ спостерігаються окремо для зразка з $x=0.40$, вказуючи на присутність неспівмірної фази з температурною шириною

існування близько 0.6 К (рис. 1.13 в). У випадку кристалу з $x=0.28$ проміжний стан, як і раніше, спостерігається між параелектричною та сегнетоелектричною фазами. Це дає підказку про те, що положення ТЛ в твердих розчинах $\text{Sn}_2\text{P}_2(\text{S}_{1-x}\text{Se}_x)_6$ повинно бути десь між $0.22 < x < 0.28$. Неспівмірна фаза спостерігається в інтервалі близько 0.2 К при швидкості охолодження 5 мК/хв, в той час, як при більш високих швидкостях 100 мК/хв злам на аномалії діелектричної сприйнятливості повністю розмивається і крива стає схожою на ту, яка отримана для зразка з $x=0.22$. Така розмитість пов'язана з концентрацією доменних стінок в сегнетоелектричному стані, розмір яких зростає при збільшенні швидкості охолодження. Цей ефект можна пояснити в рамках моделі Кібле-Зурека, де у випадку одновісних сегнетоелектриків доменні стінки у зразку можна розглядати як топологічні дефекти [34, 35]. Як було оцінено авторами роботи [33], при охолодженні зі швидкістю 0.1 К/хв, найбільше значення розміру домену становить близько 50 нм, що є співрозмірним із довжиною хвилі модуляції в безпосередній близькості до ТЛ. Тим не менше, подальші експериментальні дослідження з високою роздільною здатністю біля ТЛ є бажаними і корисними при обговоренні явищ, які мають місце в такій критичній точці.

1.1.2 Діаграма станів твердих розчинів $(\text{Sn}_{1-y}\text{Pb}_y)_2\text{P}_2\text{S}_6$

Згідно з діелектричними дослідженнями [24, 38], із збільшенням вмісту Рб температура ФП зменшується майже лінійно від $y=0$ до $y=0.27$. Починаючи приблизно з $y=0.30$, лінія вигинається і досягає мінімуму при 4.2 К для концентрації $y=0.66$ [39]. Зниження температури зумовлено ослабленням середньої жорсткості зв'язків в кристалічній решітці, при заміщенні атомів Sn на Рб [40]. До недавнього часу, переходи з високосиметричної у низькосиметричну прийнято було вважати ФП другого роду в діапазоні $0 < y < 0.66$. У публікаціях [39, 40] автори представили дослідження діелектричних, ультразвукових та гіперзвукових властивостей виконаних для сегнетоелектриків $(\text{Sn}_{1-y}\text{Pb}_y)_2\text{P}_2\text{S}_6$, і показали, що діаграма станів температура-концентрація не така "проста" як здається на перший погляд. Автори припускають, що трикритична точка ТКТ

може бути досягнута при $y > 0.2$, з появою співіснування фаз. Згідно діелектричних даних, для зразка з змістом Pb $y=0.2$ перехід парафаза-сегнетофаза, який відбувається при $T \approx 248$ К змінює свій характер з другого на перший рід. Це видно із змін аномалії дійсної та уявної частини діелектричної сприйнятливості (рис. 1.14, 1.15).

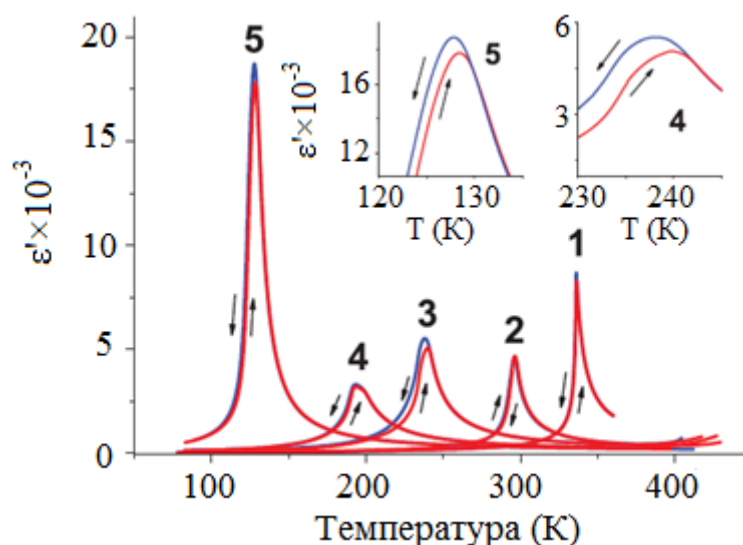


Рис. 1.14. Реальна частина діелектричної сприйнятливості при 100 кГц в режимах нагрівання (червоні криві) та охолодження (сині криві) для кристалів $(\text{Sn}_{1-y}\text{Pb}_y)_2\text{P}_2\text{S}_6$: (1) – $y=0$; (2) – $y=0.1$; (3) – $y=0.2$; (4) – $y=0.3$; (5) – $y=0.45$. Вставка показує температурний гістерезис для $y=0.3$ та $y=0.45$ [39].

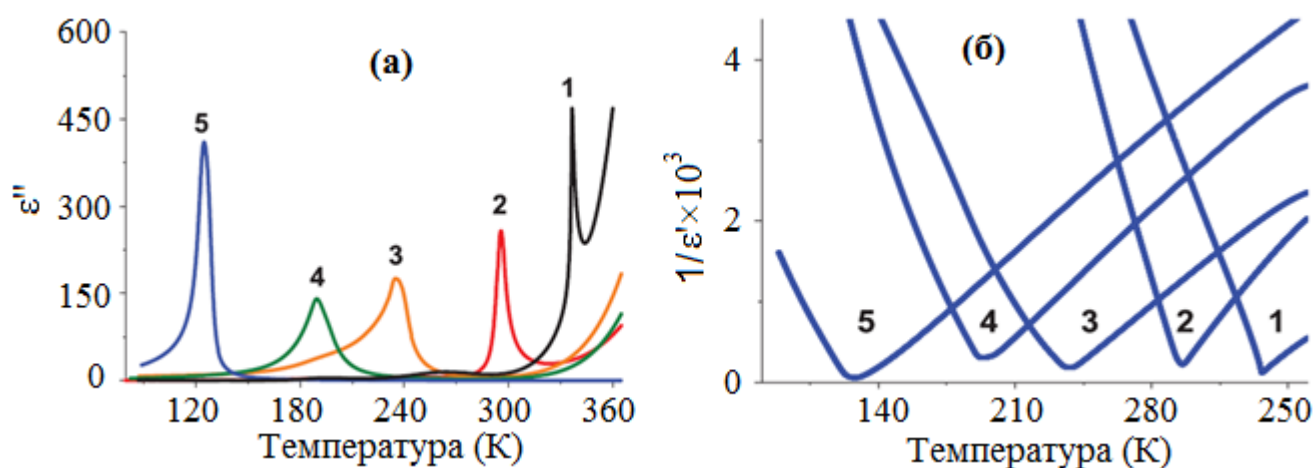


Рис. 1.15. (а) – Уявна частина діелектричної сприйнятливості при 100 кГц в режимі охолодження для кристалів $(\text{Sn}_{1-y}\text{Pb}_y)_2\text{P}_2\text{S}_6$: (1) – $y=0$; (2) – $y=0.1$; (3) – $y=0.2$; (4) – $y=0.3$; (5) – $y=0.45$. (б) – Обернена дійсна частина діелектричної сприйнятливості при 100 кГц в режимі охолодження для сегнетоелектриків $(\text{Sn}_{1-y}\text{Pb}_y)_2\text{P}_2\text{S}_6$: 1 – $y=0$; 2 – $y=0.1$; 3 – $y=0.2$; 4 – $y=0.3$; 5 – $y=0.45$ [39].

Як було показано в роботі [39], для концентрації свинцю $y=0.3$, форма переходу дійсної та уявної частини діелектричної сприйнятливості стає ширшою, у порівнянні з аномалією для $y=0.2$, із чіткою наявністю температурного гістерезису. Крім того, у зразку $y=0.45$ діелектричні втрати сягають найбільшого значення (рис. 1.14). Форма кривих при нагріванні та охолодженні також відрізняється (вставка на рис. 1.14). Такі особливості зазвичай можна очікувати для переходів I-го роду.

З результатів вимірювання діелектричної сприйнятливості для кристалу $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ можна спостерігати, що відношення нахилів залежностей у сегнетоелектричній та параелектричній фазах, зображених на рис. 1.15 б (крива 1), приймає значення біля 4, що підтверджує близькість до трикритичності [39]. У випадку твердих розчинів аналогічні нахили не можуть бути пояснені якщо фазовий перехід є неперервним [39].

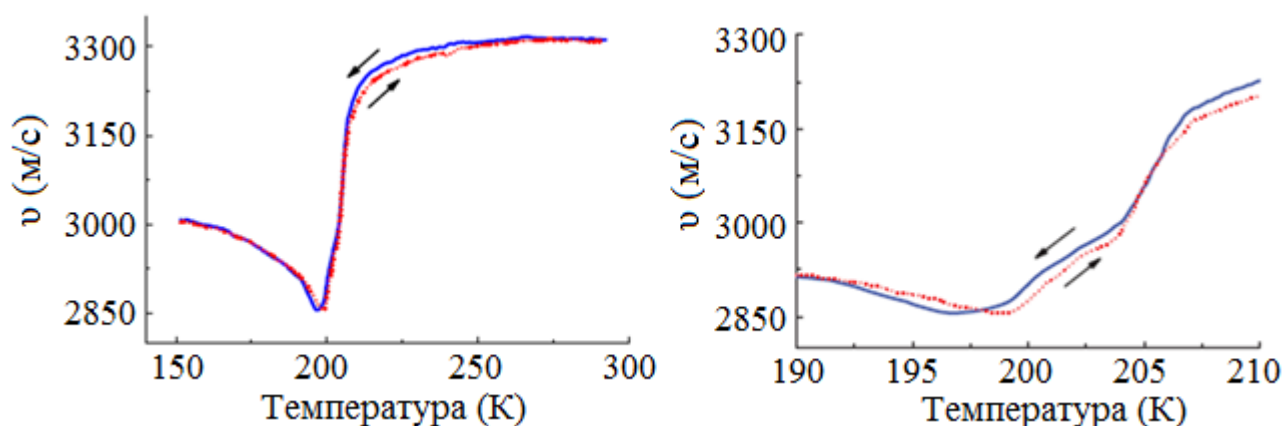


Рис. 1.16. Дані швидкості ультразвуку для напрямку [010] в режимі охолодження (синя крива) та нагріву (червона крива) для $(\text{Sn}_{0.7}\text{Pb}_{0.3})_2\text{P}_2\text{S}_6$ [39].

Температурні залежності швидкості ультразвуку [39] показують, що для зразка з $y=0.3$ форма аномалії є видозмінена, проявляється додатковий вклад при переході (рис. 1.16). Такі особливості можна пояснити наступним чином: для $y=0.3$ перехід вже змінив свій характер на перший рід, і співіснування фаз робить аномалію більш складної форми. У випадку кристалу $(\text{Sn}_{0.55}\text{Pb}_{0.45})_2\text{P}_2\text{S}_6$ швидкості ультразвуку та коефіцієнт затухання демонструють значний температурний

гістерезис (рис. 1.17), який також може бути пов'язаним з наявністю фазового переходу першого роду.

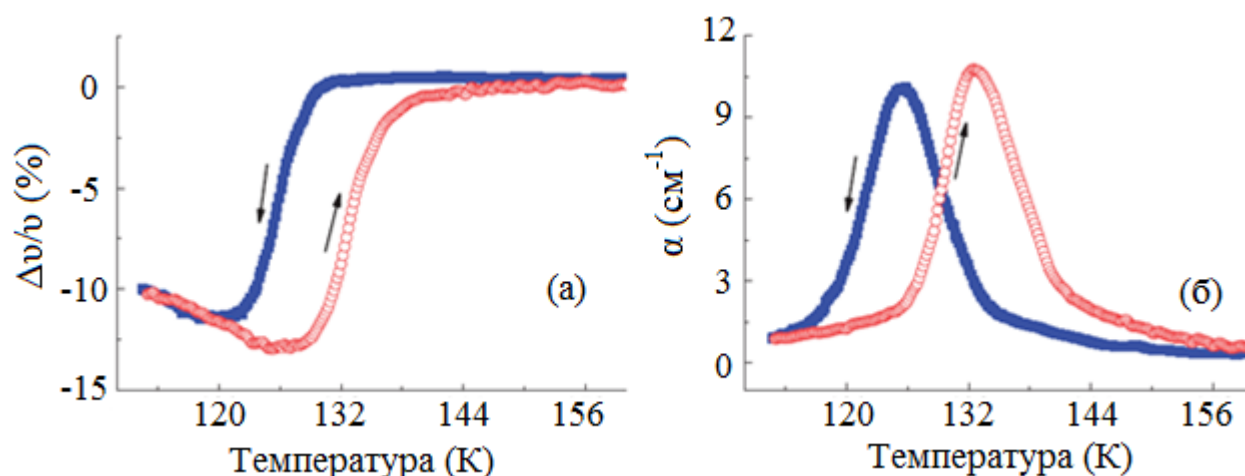


Рис. 1.17. Швидкість (а) та затухання (б) ультразвуку в напрямку [010] для сегнетоелектрика $(\text{Sn}_{0.55}\text{Pb}_{0.45})_2\text{P}_2\text{S}_6$ в режимі нагрівання (червона крива) та охолодження (синя крива) [39].

У роботі [39] розглянуто експериментальні дані для швидкості гіперзвуку і їх аналіз в рамках моделі середнього поля з використанням наближення Ландау-Халатникова. Феноменологічні параметри, отримані з цієї моделі, також можуть дати підказку про характер переходу (фізичний зміст коефіцієнтів Ландау подано в другій частині розділу 1). Авторами публікації [39] встановлено, що коефіцієнти розкладу Ландау (β і γ) зменшуються зі збільшенням концентрації Pb у серії $(\text{Sn}_{1-y}\text{Pb}_y)_2\text{P}_2\text{S}_6$. Така тенденція підтверджує, що фазовий перехід може змінити свій характер (β є негативним для ФП I-го роду). Можливо, ТКТ в кристалах $(\text{Sn}_{1-y}\text{Pb}_y)_2\text{P}_2\text{S}_6$ може бути досягнута при дії зовнішнього тиску, як вже було показано для $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ [37]. Отже, проблема можливої наявності трикритичної точки на фазовій діаграмі температура-концентрація у твердих розчинах $(\text{Sn}_{1-y}\text{Pb}_y)_2\text{P}_2\text{S}_6$ представляє особливий науковий інтерес, і заслуговує більш детального вивчення.

1.1.3 Діаграма станів кристалів $(\text{Sn}_{1-y}\text{Pb}_y)_2\text{P}_2\text{Se}_6$

Температури фазових переходів для цього сімейства кристалів були отримані за допомогою досліджень пропускання світла [25], теплоємності та діелектричних властивостей [42, 43]. Згідно з результатами дослідження

пропускання світла [25] заміщення атомів Sn на Pb збільшує ширину неспівмірної фази від 28K для $y=0$ до 65 K для $y=0.3$. Варто зауважити, що температурний гістерезис переходу I-го роду також зростає. Для зразка з $y=0$ він складає 1 K, в той час як для $y=0.3$ гістерезис рівний 12 K. Кристал $(\text{Sn}_{0.6}\text{Pb}_{0.4})_2\text{P}_2\text{Se}_6$ володіє максимальною шириною модульованої фази (близько 110 K) [25]. Із збільшенням вмісту Pb переходи зміщуються до нижчих температур. Таке зниження пов'язане з тим, що іонний радіус свинцю більший, ніж для олова, отже, введення Pb збільшує простір, доступний для атомів Sn у кристалічній структурі. В результаті цього атоми Sn можуть рухатися з меншою тепловою енергією, що призводить до зниження температури ФП [42]. Додатково до зниження T_i і T_c спостерігається розмиття аномалій деяких фізичних властивостей (для прикладу див. поведінку аномалій діелектричної проникності на рис. 1.18 [44]).

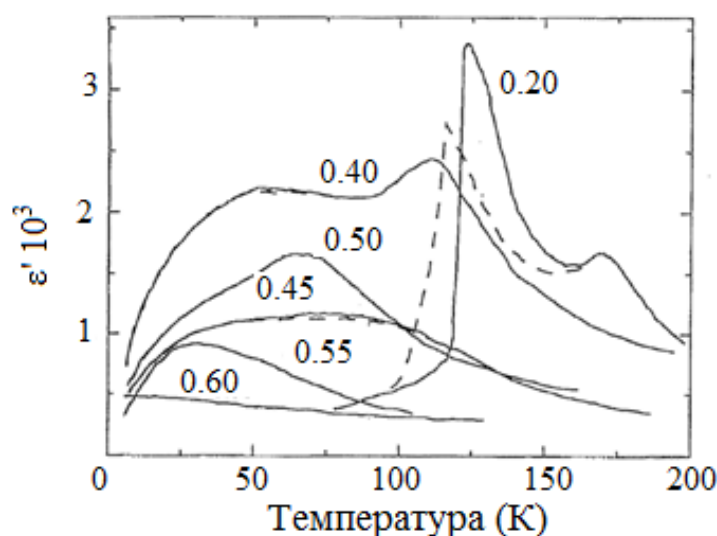


Рис. 1.18. Температурна залежність дійсної частини діелектричної проникності для змішаних сегнетоелектриків $(\text{Sn}_{1-y}\text{Pb}_y)_2\text{P}_2\text{Se}_6$ з різним вмістом Pb. Пунктирна лінія – охолодження, суцільна лінія - нагрівання [44].

Особливий інтерес до цього сімейства кристалів зумовлений наявністю широкої модульованої фази, яка дає можливість вивчати деякі рідкісні явища, такі як заморожування динаміки неспівмірної модуляції [45] або спостерігати склоподібну поведінку діелектричної проникності при наднизьких температурах (нижче 1K) [46], при заміщенні атомів Sn на Pb в катіонній підрешітці.

1.2 Мультикритичні точки та термодинамічні властивості сегнетоелектриків на основі $(\text{Sn}_{1-y}\text{Pb}_y)_2\text{P}_2(\text{S}_{1-x}\text{Se}_x)_6$

Трикритична точка ТКТ в кристалі $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$. Якщо додати тиск p до списку змінних (T, x, y) або можливість одночасної зміни x та y в загальній формулі $(\text{Sn}_{1-y}\text{Pb}_y)_2\text{P}_2(\text{S}_{1-x}\text{Se}_x)_6$, то специфіка діаграми станів стає ще більш складною і цікавою. Розглянемо впливу тиску на нелегований $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$. Як відомо, цей одновісний сегнетоелектрик володіє триямною формою локального потенціалу для флуктуацій спонтанної поляризації [47]. Гамільтоніан такої системи може бути добре описаний в рамках моделі Блюм-Емері-Гріффітса (БЕГ), де псевдоспіни можуть приймати три різні значення 0, +1 і -1 [48]. Цікавий аспект полягає в тому, що ця модель передбачає появу трикритичної точки (ТКТ) на фазовій діаграмі. ТКТ є однією з особливих точок на фазовій діаграмі, в якій лінія переходів другого роду переходить в лінію з переходами першого роду. Така критична точка вищого порядку може бути реалізована при зменшенні температури ФП в системі $(\text{Sn}_{1-y}\text{Pb}_y)_2\text{P}_2(\text{S}_{1-x}\text{Se}_x)_6$ починаючи від початкового значення в зразку $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ ($T_0 \approx 337$ К) [39]. Зниження температури ФП може бути досягнуто шляхом варіації компонент x та y , які, в свою чергу, можуть індукувати можливу появу випадкових зв'язків або дефектів типу випадкове поле в аніонній або катіонній підрешітках. Вплив таких дефектів може суттєво модифікувати фазову діаграму, передбачену моделлю БЕГ. Крім того, температура ФП може бути зменшена шляхом прикладання зовнішнього тиску [39].

Існує декілька досліджень, опублікованих в літературі, які були присвячені пошуку критичної точки вищого порядку в чистому $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ шляхом вимірювання різних фізичних величин, при дії зовнішнього тиску [49-54, 37]. Показано, що неперервний ФП параелектрична-сегнетоелектрична фаза змінює свій характер на перший рід при температурі близько $T \approx 250$ К і прикладеному тиску порядку $p \approx 0.4$ ГПа [39, 53]. В літературі приведено обговорення про тип даної критичної точки (ТЛ або ж ТКТ). Вимірювання дифракції нейтронів пролили світло на це питання, з висновком, що знайдена точка є трикритичною [52]. Той же результат був підтверджений за допомогою дослідження швидкості ультразвуку [37] та

двопроменезаломлення [53]. І, нарешті, вимірювання дифракції рентгенівських променів з високою роздільною здатністю проведене під тиском до 1 ГПа [54] підтвердили відсутність неспівмірної фази, закривши всі питання про тип критичної точки, яка має місце на (T, p) діаграмі $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$. Ця точка є ТКТ, і аж ніяк не ТЛ.

Фізичний механізм, природи цього явища можна пояснити наступним чином: для нелегованого $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ стереоактивність катіонів Sn^{2+} зменшується під дією зовнішнього тиску. Цей ефект зменшує глибину бічних ям локального триямного потенціалу. Зауважимо, що міжкоміркові взаємодії залишаються практично незмінними. У зв'язку із “вирівнюванням” поверхні локального потенціалу відбувається зниження температури фазового переходу II-роду з подальшим зміщенням в ТКТ (рис. 1.19) [39].

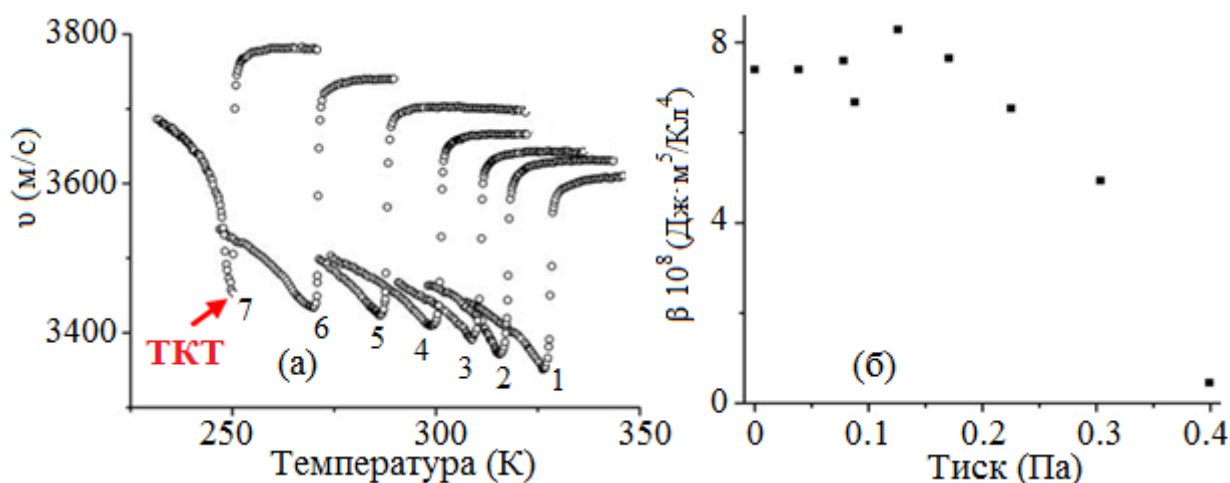


Рис. 1.19. (а) Дані для швидкості повздовжнього ультразвуку для $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ при різних тисках. 1 – 0.039 ГПа; 2 – 0.088 ГПа; 3 – 0.126 ГПа; 4 – 0.171 ГПа; 5 – 0.225 ГПа; 6 – 0.304 ГПа; 7 – 0.399 ГПа; (б) Залежність феноменологічного коефіцієнту β від тиску в розкладі Ландау для $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ [37].

Трикритична точка Ліфшиця кристалах $(\text{Sn}_{1-y}\text{Pb}_y)_2\text{P}_2(\text{S}_{1-x}\text{Se}_x)_6$. Як тільки питання про існування ТКТ в кристалі $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ було вичерпаним, дослідники звернули свою увагу на іншу цікаву проблематику, суть якої полягає в наступному: чи можна знайти трикритичну точку Ліфшиця на (T, p, x, y) діаграмі станів цього сімейства сегнетоелектриків? Тут доцільним є розглянути вплив ізовалентного заміщення атомів у катіонній та аніонній підрешітках. Якщо атоми

Se займають місце S, то ковалентність хімічного зв'язку зростає і міжкоміркова взаємодія стає слабшою. При майже незмінній формі локального триямного потенціалу температура фазового переходу знижується [39]. З іншого боку, якщо атоми Pb, які є менш стереоактивні і, відповідно, мають більший іонний радіус, заміщують атоми Sn, тоді збільшується загальна іонність Sn-S зв'язків. У цьому випадку міжкоміркова взаємодія сильнішає. Комбінований вплив посилення міжкоміркової взаємодії та зменшення сегнетоактивності підрешіток призводять до зменшення температури фазового переходу до лінії трикритичних точок [39].

При заміщенні S на Se можуть виникати дефекти типу випадкове поле. Проте, їх вплив не відіграє суттєвої ролі, оскільки вони практично не викликають ніякого розмиття критичної аномалії (рис. 1.8). Для того, щоб правильно описати цей випадок, згадана вище модель БЕГ повинна бути доповнена добре відомою моделлю ANNNI (axial-next-nearest-neighbor-Ising) [39]. Таке поєднання моделей передбачає можливу появу ТКТ, а також існування проміжної неспівмірної фази на діаграмі станів $\text{Sn}_2\text{P}_2(\text{S}_{1-x}\text{Se}_x)_6$ при $x > x_{LP}$ [39, 3]. З іншого боку, додаткове введення Pb в катіонну підрешітку сильно змінює загальну гібридизацію електронних орбіталей, яка також індукує появу сильних дефектів типу випадкове поле, суттєво розмиваючи аномалію. Такий складний випадок, може бути розглянутий у рамках моделі БЕГ з впливом випадкового поля [55].

Кілька робіт було присвячено перевірці вищезгаданих теоретичних передбачень, з метою експериментального підтвердження локалізації ТКТЛ [36, 56]. Спочатку було запропоновано, що для твердих розчинів $\text{Sn}_2\text{P}_2(\text{S}_{1-x}\text{Se}_x)_6$ віртуальна ТКТЛ (розміщена всередині неспівмірної фази) має координати $x \approx 0.6$, $y = 0$ та $T \approx 240$ К [3, 56]. Після того, автори роботи [36] теоретично оцінили появу ТКТЛ на фазовій діаграмі $(\text{Sn}_{1-y}\text{Pb}_y)_2\text{P}_2(\text{S}_{1-x}\text{Se}_x)_6$ з координатами $x = 0$; $y = 0.12$; $p \approx 0.28$ ГПа та $T \approx 225$ К. Ще одне теоретичне передбачення можливого розташування ТКТЛ зроблено у публікації [49], яке впливає з оцінки термодинамічного та баричного шляхів коефіцієнтів розкладу Ландау (рис. 1.20). На момент написання дисертації, немає достовірних експериментальних результатів, які б підтверджували гіпотезу про існування цієї точки вищого

порядку ТКТЛ на (T, p, x, y) діаграмі в досліджуваних кристалах. Тому, подальші дослідження є необхідними, щоб розібратися в цій проблематиці.

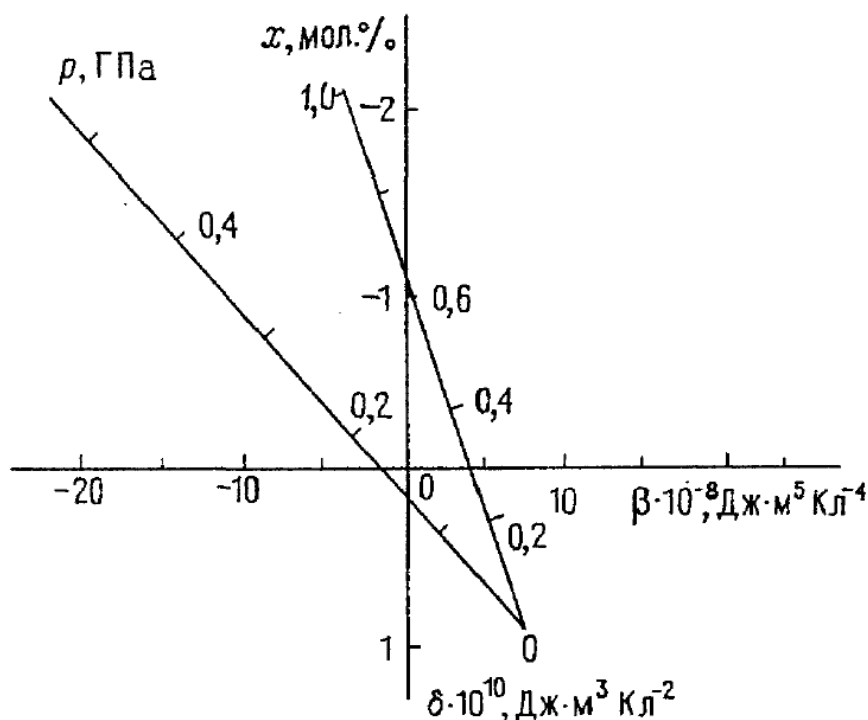


Рис. 1.20. Термодинамічний та баричний “шляхи” у площині β – γ реалізовані у твердих розчинах $\text{Sn}_2\text{P}_2(\text{S}_{1-x}\text{Se}_x)_6$ при заміні S на Se та при гідростатичному стисненні $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ [36].

1.3 Термодинамічні властивості сегнетоелектриків $\text{Sn}(\text{Pb})_2\text{P}_2\text{S}(\text{Se})_6$

Теплоємність. Температурна залежність теплоємності c_p для $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ демонструє λ -подібний пік при $T \approx 337$ К, вказуючи про наявність ФП другого роду з високосиметричної фази до стану з пониженою симетрією. Зі збільшенням вмісту Pb аномалія зміщується в бік нижчих температур. Водночас її форма стає більш розмита і не так чітко виражена як у випадку $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ (рис. 1. 21 а). У кристалі $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ атоми Pb також провокують зміни форм аномалій при ФП I-го та II-го родів схожі до таких, які притаманні для легованого $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ (рис. 1.21 б). Можна відзначити, що температурний діапазон неспівмірної фази помітно розширюється. Загальний вигляд еволюції теплоємності в широкому діапазоні температур для деяких сполук показано на рис. 1.22 [32, 42].

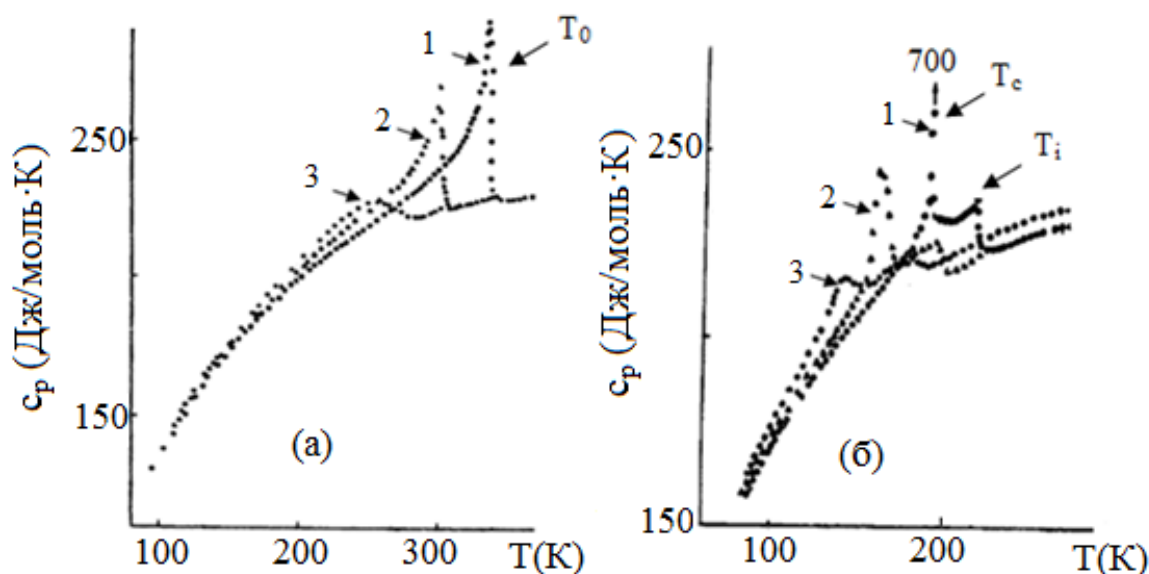


Рис. 1.21. Аномалія теплоємності для сегнетоелектриків $(\text{Sn}_{1-y}\text{Pb}_y)_2\text{P}_2\text{S}_6$ та $(\text{Sn}_{1-y}\text{Pb}_y)_2\text{P}_2\text{Se}_6$ з: (а) 1 – $y=0$, 2 – $y=0.1$, 3 – $y=0.2$ і (б) 1 – $y=0$, 2 – $y=0.1$, 3 – $y=0.2$ [57].

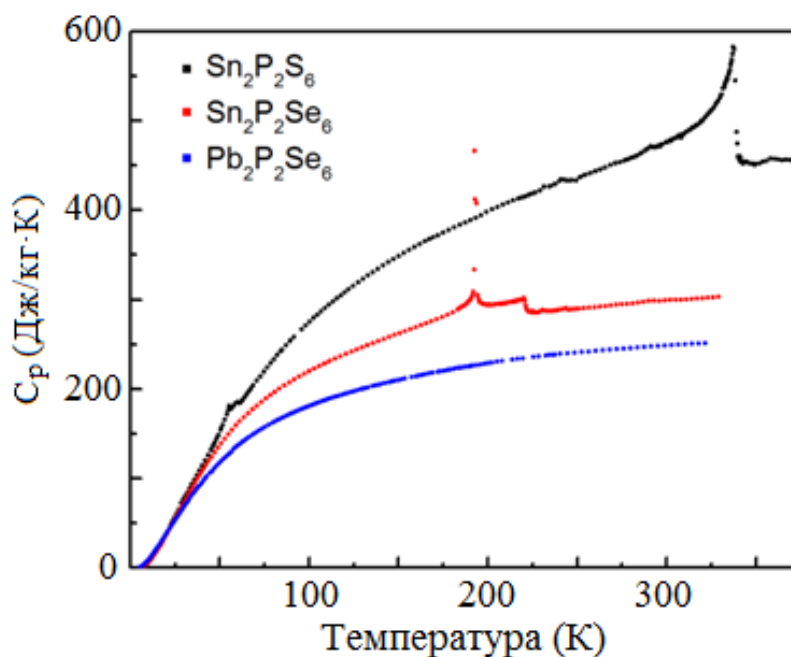


Рис. 1.22. Температурний хід теплоємності для кристалів $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$, $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ та $\text{Pb}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ [32, 42].

Температуропровідність. У випадку температуропровідності фазові переходи спостерігаються у вигляді провалів [26, 27], накладених на монотонну поведінку кривої (рис. 1.23 та 1.24), і в цілому, аномалії узгоджуються з фазовими діаграмами, запропонованими іншими методами. Як було зазначено раніше, цей тип кристалів володіє моноклінною структурою, тому не дивно, що спостерігається суттєва анізотропія теплових властивостей (рис. 1.23 а). Було

виявлено, що для $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$, тепло поширюється легше вздовж кристалографічного напрямку $[100]$.

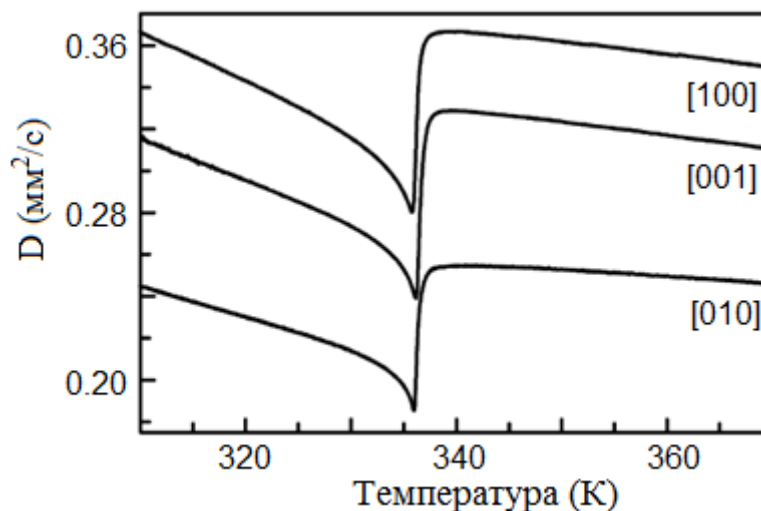


Рис. 1.23. Аномалії теплової дифузії для кристалу $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ у різних кристалографічних напрямках [26].

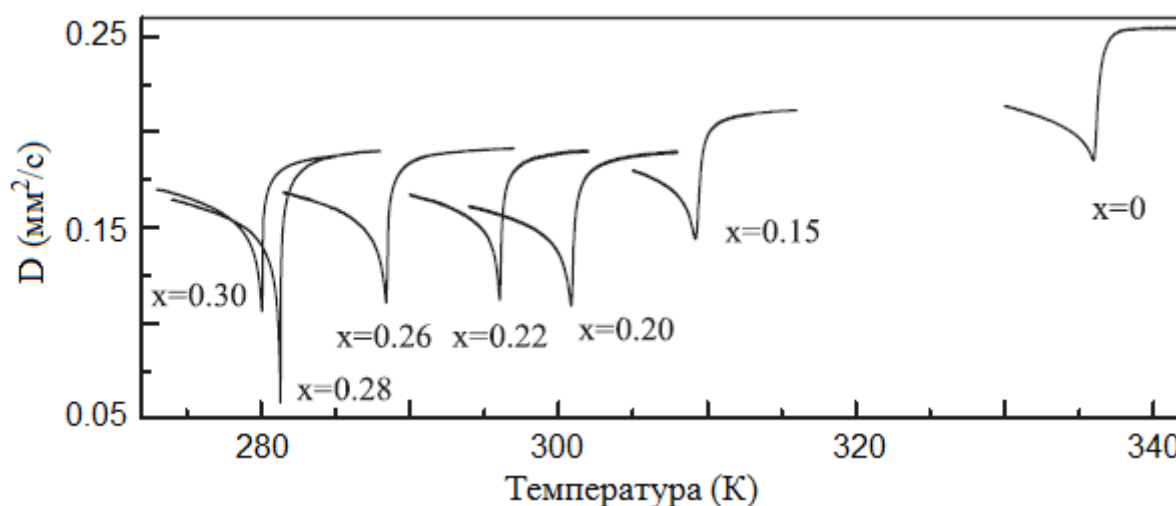


Рис. 1.24. Аномалії теплової дифузії для кристалів $\text{Sn}_2\text{P}_2(\text{S}_{1-x}\text{Se}_x)_6$ у напрямку $[010]$ [26, 27].

Коефіцієнт теплового розширення. Ще одна важлива властивість, яка дає уявлення про точність гармонічного наближення для опису атомних коливань в середовищі, є коефіцієнт теплового розширення. Ця термодинамічна величина для сегнетоелектриків $\text{Sn}(\text{Pb})_2\text{P}_2\text{S}(\text{Se})_6$ вивчалася за допомогою дилатометричних вимірювань [22, 60]. Температурна поведінка кривих для кристалів $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$, $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ та $\text{Pb}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ показана на рис. 1.25. Для двох Sn-вмісних сполук “від’ємні” провали вказують присутність ФП, в той час як у випадку $\text{Pb}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ не було

виявлено жодних аномалій; спостерігається лише незначне зм'якшення залежності з температурою.

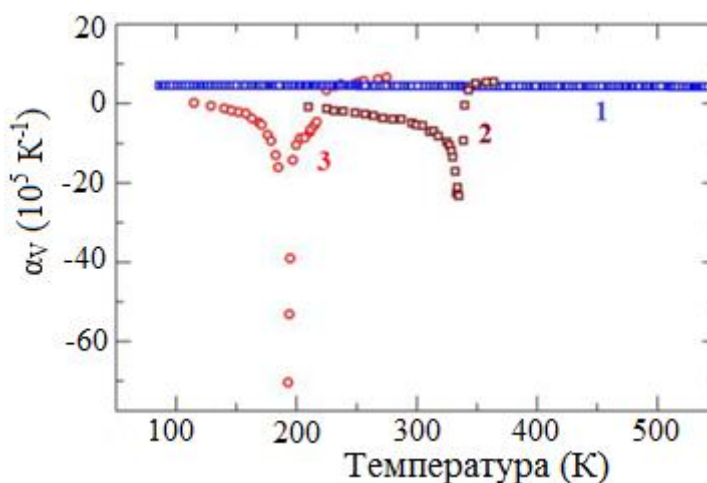


Рис. 1.25. Коефіцієнт теплового розширення: (1) – Pb₂P₂Se₆ (2) – Sn₂P₂S₆ (3) – Sn₂P₂Se₆ [61].

Теплопровідність. Коефіцієнт теплопровідності вперше був виміряний для сегнетоелектриків Sn(Pb)₂P₂S(Se)₆ авторами робіт [49, 59, 62] використовуючи метод стаціонарного поздовжнього теплового потоку (рис. 1.26 а, б). З рис. 1.26 а видно, що теплопровідність кристалу Sn₂P₂S₆ для трьох головних кристалографічних напрямків, збільшується із зменшенням температури, досягаючи максимуму біля 11 К. Слід зазначити, що значення в цьому максимумі сильно відрізняються вказуючи на значну анізотропію термодинамічних властивостей. Найменше значення спостерігалось для напрямку [100], а найвище для [001]. До того ж значення, отримані при кімнатній температурі вказують на те, що ці матеріали є поганими провідниками тепла.

Теоретичний аналіз, проведений для цих результатів показує, що поведінка теплопровідності Sn₂P₂S₆ задовольняє закон Ейкена $\kappa \sim T^{-1}$ в інтервалі температур 12 К < T < 200 К, підтверджуючи фононний характер перенесення тепла у досліджуваних матеріалах. При температурах вище 200 К κ слабо залежить від T. Для трьох інших сполук (Sn₂P₂Se₆, Pb₂P₂Se, Pb₂P₂S₆) закон Ейкена також підтверджується в інтервалі 100-190 К. Знову ж таки, вище 200 К крива стає практично незалежною від температури і відхиляється від теоретично розрахованої еволюції [59]. Таку поведінку та низькі значення теплопровідності

кристалів типу $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ можна пояснити зменшенням довжини вільного пробігу фононів до розмірів співрозмірних з періодом кристалічної решітки при температурах вище $2\theta_D$, де θ_D – температура Дебая ($\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6 \approx 83$ К, $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6 \approx 74$ К, $\text{Pb}_2\text{P}_2\text{S}_6 \approx 85$ К, $\text{Pb}_2\text{P}_2\text{Se}_6 \approx 55$ К [3, 61]).

Для сегнетоелектричних кристалів типу $\text{Sn}(\text{Pb})_2\text{P}_2\text{S}(\text{Se})_6$ теплопровідність не зазнає суттєвих змін при температурі фазового переходу, на відміну від теплової дифузії або теплоємності. В цих матеріалах може спостерігатися аномалія типу “сходинка” [3], або ж просто тільки монотонна зміна теплопровідності з температурою, як було показано авторами в публікації [26] (див. рис. 1.27).

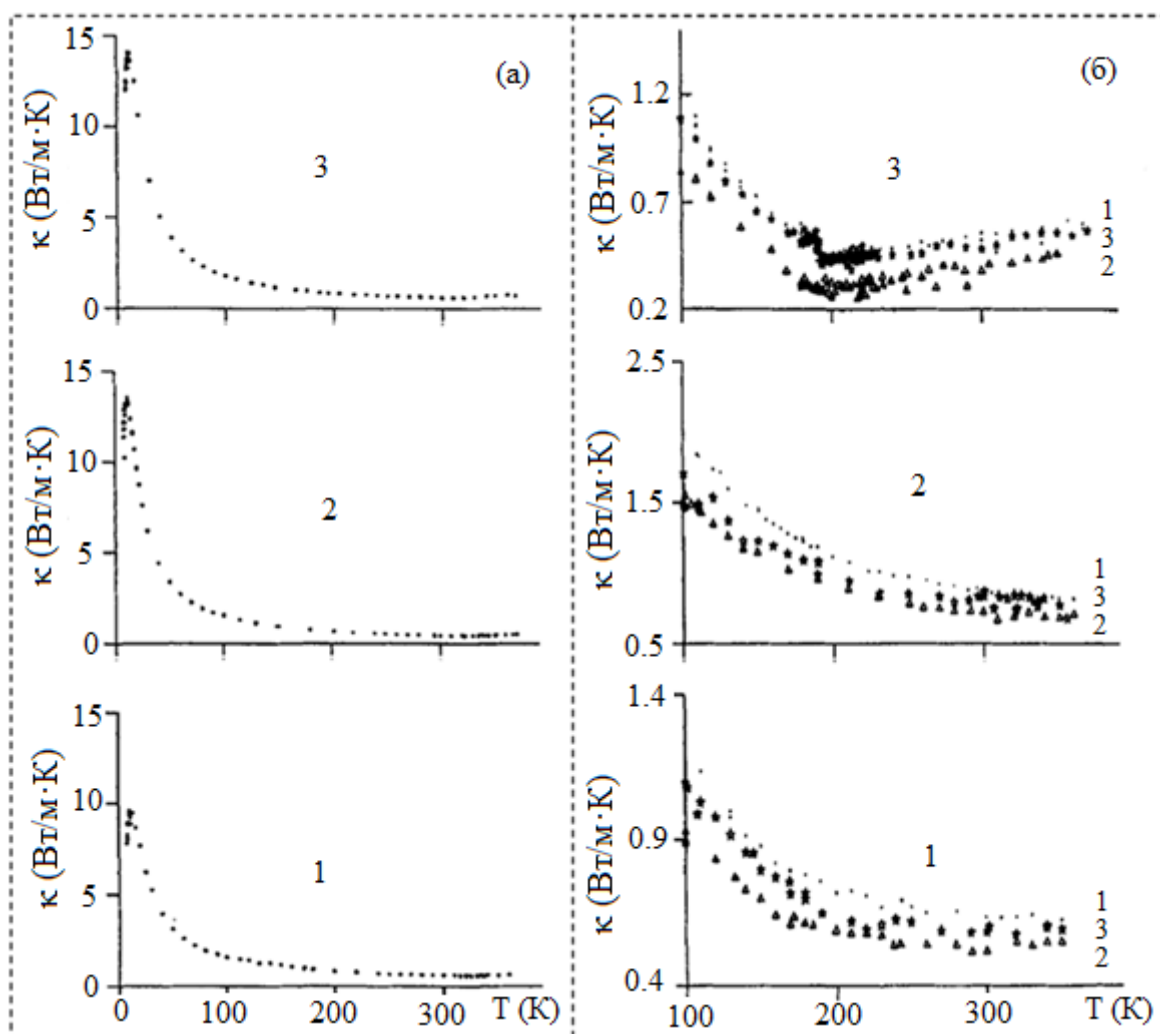


Рис. 1.26. (а) – Коефіцієнт теплопровідності для $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$: 1 – [100], 2 – [010], 3 – [001]. (б) – Коефіцієнт теплопровідності для $\text{Pb}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ (1), $\text{Pb}_2\text{P}_2\text{S}_6$ (2) та $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ (3) уздовж трьох кристалографічних напрямків: 1 – [100], 2 – [010], 3 – [001] [59].

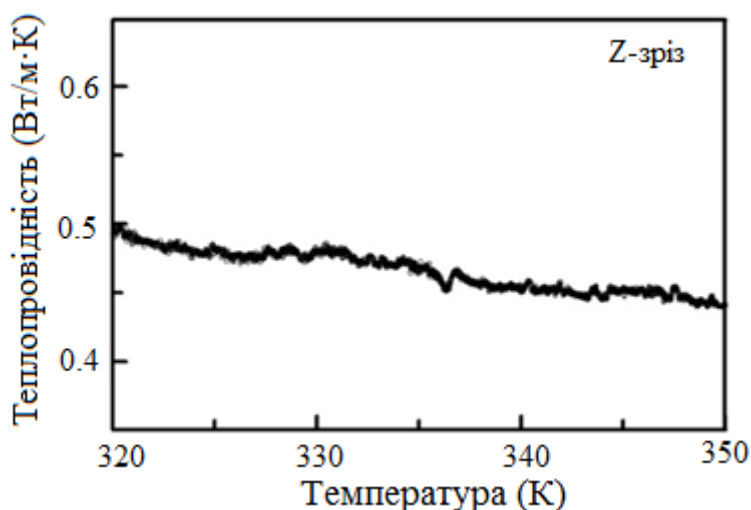


Рис. 1.27. Теплопровідність кристалу $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ в напрямку $[001]$ [26].

1.4 Критична поведінка при фазових переходах в кристалах $\text{Sn}(\text{Pb})_2\text{P}_2\text{S}(\text{Se})_6$

Кристали $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$. В загальному випадку, одновісні сегнетоелектрики з однокомпонентним параметром порядку мають критичну поведінку, яка підпорядковується класичному опису в наближенні теорії середнього поля, як наслідок сильного придушення поздовжніх критичних флуктуацій далеко діючими дипольними взаємодіями [122]. Однак, критичну поведінку кристалу $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ не вдалося пояснити використовуючи тільки загальні положення класичної моделі; замість цього, як показує практика, необхідно враховувати різні механізми, такі як флуктуації параметра порядку, наявність заряджених точкових дефектів, або близькість системи до трикритичної точки або до точки Ліфшиця.

Як показали дослідження ультразвукових хвиль, проведені для $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ [123], температурні залежності швидкості звуку в сегнетоелектричній фазі добре описуються класичною теорією Ландау. У тій же роботі, було показано, що експериментальні криві в параелектричному стані описуються моделлю з використанням логарифмічної поправки $\Delta V \sim \ln(T-T_c)$ [123]. Подальші дослідження ультразвукових хвиль, проведені Самуліонісом та співавторами для монокристалів $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ показали, що у високосиметричній фазі аномальна частина швидкості ультразвуку в околі переходу описується з критичним показником $\alpha=0.5$ з невеликою ($x=0.1$) логарифмічною поправкою [124]. Цей результат

узгоджується з класом універсальності Трикритичний Т, і підтримує ідею близькості системи до трикритичної точки. Автори також виявили, що, у випадку сегнетоелектричного стану, модель Ландау-Халатнікова (заснована на класичному наближенні середнього поля) добре описує температурні залежності швидкості ультразвуку нижче точки переходу [124]. Дослідження коефіцієнта теплового розширення для кристалу $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ [125] показали, що найкраща підгонка експериментальних кривих, з використанням рівняння типу $c_p \sim A^\pm |t|^{-\alpha}$ була отримана із критичним індексом $\alpha=0.5$. У свою з калориметричних досліджень проведених Височанським та ін. [126] виявлено, що скачок теплоємності в парафазі для $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ може бути добре апроксимований двома степеневими функціями: $\Delta C_p \sim t^{-0.5}$ в інтервалі температур $T > T_0 + 1 \text{ К}$ та $\Delta C_p \sim t^{-1.5}$ в інтервалі $T_0 < T < T_0 + 1 \text{ К}$. Перше рівняння містить флуктуаційну поправку до підходу Ландау, а друге враховує вклад заряджених дефектів. Таким чином, автори інтерпретували, що аномалія теплоємності в цьому кристалі, визначена дефектами типу “випадкове поле” в безпосередній близькості до T_0 , в той час як далеко від точки переходу результати можна пояснити враховуючи флуктуації параметра порядку [126].

Критичний аналіз температурної залежності діелектричної проникності для монокристалу $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ демонструє невелике відхилення від закону Кюрі-Вейсса в парафазії, де криві були описані з використанням логарифмічної поправки $b=0.1$: $\chi^{-1} = t (\ln |t|)^b$ [127]. У тій же публікації, спостерігається температурна зміна значення ефективного критичного індексу для діелектричної. Це ефективне значення дорівнює 1 в парафазії далеко від критичної точки, в той час як при наближенні до температури переходу, воно суттєво відхиляється від класичного закону Кюрі-Вейсса. Це відхилення спостерігається в температурному діапазоні $T - T_0 < 10 \text{ К}$ вище критичної температури [127].

З детального аналізу температурної еволюції оптичного двопроменезаломлення, проведеного авторами роботи [128], було встановлено,

що зміни аномалії в парафазі добре описуються виразом $\Delta c_p \sim t^{-1/2} |\ln t|^b$ з невеликою логарифмічною поправкою ($b=0.1$). У свою чергу знайдене значення критичного індексу для поляризації, було близьким до 0.25. Ці результати добре узгоджуються з класом універсальності UTL, $m=1$ (дивись таблицю 1.3).

У цій же роботі, температурна залежність двопротенезаломлення в параетричному стані для кристалу $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ була також проаналізована з врахуванням можливої суперпозиції двох степеневих функцій: першої флуктуаційної поправки $\sim t^{-0.5}$ та вкладу заряджених дефектів $\sim t^{-1.5}$. Отриманий висновок свідчить про те, що вклад флуктуацій у критичну аномалію значно більший, ніж вклад дефектів. Однак, в безпосередній близькості до переходу ($t \leq 10^{-3}$) вклад дефектів стає доміантним [128].

Досліджуючи температурну поведінку коефіцієнта теплової дифузії для $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ [95] автори виявили, що його сегнетоелектрична фаза може бути добре описана в рамках моделі Ландау. Водночас, для опису критичної поведінки поблизу точки переходу у високотемпературній фазі, необхідно брати до уваги суперпозицію двох вищезгаданих механізмів, першої флуктуаційної поправки до моделі Ландау та вкладу заряджених дефектів.

Тверді розчини $\text{Sn}_2\text{P}_2(\text{S}_{1-x}\text{Se}_x)_6$. Через наявність точки Ліфшиця на фазовій діаграмі цих сегнетоелектричних сполук, можна умовно розділити цей підрозділ на дві частини. Перша включатиме в себе огляд досліджень критичної поведінки для кристалів з концентраціями Se нижче $x \approx 0.28$ (концентрація Ліфшиця). Друга частина міститиме результати, отримані для зразків з вмістом Se, що перевищує дане значення.

$\text{Sn}_2\text{P}_2(\text{S}_{1-x}\text{Se}_x)_6$, $x \leq x_{LP}$. При вивченні оптичного двопротенезаломлення для складів $\text{Sn}_2\text{P}_2(\text{S}_{1-x}\text{Se}_x)_6$ з концентраціями близькими до ТЛ $x=0.15$, 0.29 [128], автори виявили чітку еволюцію аномалії у порівнянні з чистим зразком ($x=0$). Аналіз цієї еволюції шляхом комбінації двох моделей (флуктуаційної поправки та впливу точкових дефектів типу “випадкове поле”) показує, що амплітуда

флуктуаційного вкладу $A \cdot t^{-0.5}$ суттєво зростає, при заміщенні S на Se, вказуючи на можливий кроссовер критичної поведінки.

В іншій роботі, виконуючи термооптичні дослідження поблизу ТЛ ($x=0.29$) [126], автори виявили, що критичний показник для поляризації β рівний 0.20 ± 0.02 , що є трохи меншим від критичного індексу для трикритичної поведінки (0.25). У тій же роботі, з аналізу похідної двопронизаломлення як функція температури, було знайдено, що значення критичного показника α знаходиться в діапазоні 0.4-0.6. Це знову-таки є близьким до трикритичної поведінки. Дещо нижчі значення β були пояснені близькістю до трикритичної точки Ліфшиця і двомірним характером модуляції.

Теорія ренормгрупи була також випробувана авторами публікації [27] при дослідженні температуропровідності у твердих розчинах $\text{Sn}_2\text{P}_2(\text{S}_{1-x}\text{Se}_x)_6$. Аналіз зразків з вмістом Se 0, 0.15, 0.20, 0.22, 0.24, 0.26, 0.28 і 0.30 був виконаний шляхом використання критичного рівняння типу $c_p \sim A^\pm |t|^{-\alpha}$, одночасно апроксимуючи обидві гілки аномалії. Для кристалів з $x=0$, 0.15 та 0.2 не було знайдено хороших підгонок, відзначаючи, що для цих концентрацій, не можна чітко виділити домінуючий ефект (флуктуації, короткодіючі або далекодіючі дипольні взаємодії, вплив заряджених дефектів...).

Щодо сполук близьких до ТЛ, від $x=0.2$ до $x=0.30$, то отримані фітінги були хорошої якості, і знайдені значення критичних індексів для теплоємності α , знаходилися в межах діапазону 0.21-0.34. Цей результат підтверджує близькість до класу універсальності Ліфшиця (дивись таблицю 1.3 клас "L"), вказуючи що присутність ТЛ більш актуальна при поясненні критичної поведінки, ніж інші ефекти. Крім того, було встановлено, що відношення амплітуд A^+ / A^- приймало значення в діапазоні 0.42-0.51. Це також є близьким до теоретично розрахованого (0.35) для системи Ліфшиця без урахування сильних дипольних взаємодій. Ці результати показують, що для зразків з вмістом селену близьким до концентрації точки Ліфшиця $x \approx 0.28$, далеко діючі дипольні взаємодії не відіграють суттєвої ролі.

Критична поведінка для цих твердих розчинів також була вивчена з допомогою досліджень акустичних властивостей [31]: автори спостерігали, що температурна залежність швидкості гіперзвуку в сегнетоелектричній фазі для кристалу $\text{Sn}_2\text{P}_2(\text{S}_{0.72}\text{Se}_{0.28})_6$ добре апроксимується моделлю Ландау-Халатникова.

$\text{Sn}_2\text{P}_2(\text{S}_{1-x}\text{Se}_x)_6$, $x > x_{LP}$. Для складів з концентрацією Se, що перевищують точку Ліфшиця, теорія ренормгрупи передбачає, що критична поведінка фазового переходу другого роду параелектрик-неспівмірна фаза повинна відповідати класу універсальності 3D-XY. На жаль, дослідження цих зразків обмежується фізичними властивостями неспівмірної фази: для більшості концентрацій, її температурна ширина є занадто вузькою, щоб якісно дослідити аномалію при неперервному переході. В літературі наявний відповідний аналіз лише для селенідного твердого розчину $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$.

Досліджуючи температурну залежність коефіцієнта теплового розширення в $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ [129]; автори змогли описати параелектричну фазу класичною моделлю Ландау враховуючи флуктуаційну поправку. Зауважимо, що описаний температурний інтервал знаходився порівняно далеко від критичної точки ($t > 10^{-2}$). Це пояснює причину чому у роботі не було знайдено критичного індексу для отримання якого необхідно впритул наблизитись температури переходу ($t < 10^{-2}$). Очевидно, що цієї інформації недостатньо щоб аргументувати застосовність класу універсальності 3D-XY. Подальші дослідження двопротонезаломлення, опубліковані у роботі [130] показали, що критична поведінка в неспівмірній фазі $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ дає значення показника для параметра порядку $\beta = 0.35 \pm 0.01$. Цей результат досить добре узгоджується з теоретично розрахованим для моделі 3D-XY ($\beta = 0.34$, табл. 1.2).

З вимірювань нейтронно-магнітного резонансу проведених для $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ було отримано критичний індекс $\beta = 0.45 \pm 0.03$ [131]. Це значення знаходиться в проміжку між моделлю середнього поля і класом 3D-Гейзенберга (див таблицю 1.2). Проте, однозначна відповідь щодо доцільності моделі 3D-XY може бути знайдена тільки після визначення критичного показника для теплоємності α (так його значення суттєво відрізняється переходячи від однієї критичної моделі до

іншої, дивись таблицю 1.2), з використанням експериментальних даних по обидва боки переходу. З температурної залежності похідної двопротонезаломлення [132], у парафазії в інтервалі $10^{-3} < t < 10^{-2}$, авторами було встановлено, що α лежить в межах $(-0.02, -0.07)$. При температурах далеких від переходу $t > 10^{-2}$ для опису експериментальних залежностей була використана модель Ландау доповнена флуктуаційною поправкою. Водночас, при наближенні до критичної температури $t < 10^{-3}$, автори припустили, що існує вплив заряджених дефектів.

$\text{Pb}(\text{Sn})_2\text{P}_2(\text{S}_{1-x}\text{Se}_x)_6$. Критична поведінка цих кристалів, представлена лише кількома публікаціями. Порівняно недавно сімейство змішаних сегнетоелектриків $(\text{Pb}_y\text{Sn}_{1-y})_2\text{P}_2\text{S}_6$ було вивчено за допомогою досліджень гіпер- та ультразвукових хвиль [39]. Аналіз температурних залежностей швидкості гіперзвуку для складів з $y=0, 0.2, 0.3$ і 0.45 показали, що аномалії навколо фазового переходу другого роду добре описуються моделлю Ландау-Халатнікова. Такі ж результати спостерігалися при вивченні швидкості ультразвуку. Крім того, було знайдено значення термодинамічних коефіцієнтів β та γ в розкладі Ландау. Встановлено, що обидва коефіцієнти трохи зменшуються при збільшенні вмісту Pb; варто відзначити, що всі значення β були додатними, вказуючи на неперервний характер фазового переходу [39].

Можливий вплив дефектів на критичні аномалії був досліджений при заміні атомів Sn на Pb та атомів S на Se в катіонній та аніонній підрешітках [128]. Автори спостерігали, що внесення чужорідних домішок у кристалічну структуру кристалів суттєво збільшувало коефіцієнт відповідальний за вклад дефектів. З іншої сторони, сегнетоелектрична фаза була використана для знаходження критичного показника параметра порядку β . Знайдені значення були майже такими, як і отриману нелегованого зразка $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$.

Висновки до розділу 1

У розділі приведено детальний опис кристалічної структури та фізичних властивостей (акустичних, оптичних, діелектричних, теплових) сімейства

сегнетоелектричних кристалів $\text{Sn(Pb)}_2\text{P}_2\text{S(Se)}_6$, 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 (поява якої 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 повздожньою (LA) та поперечною (TA) акустичними коливаннями кристалічної решітки та м'якшенням полярної м'якої оптичної (ТО) фононної вітки не в центрі зони Бріллюена). Обговорено положення трикритичної точки (реалізація якої досягається при дії зовнішнього тиску на кристал $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ або при заміщенні атомів Sn на Pb у сполуці $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ та зміною форми локального триямного потенціалу для флуктуацій параметра порядку). Оцінено передумови виникнення трикритичної точки Ліфшиця на діаграмі станів тиск-концентрація-температура кристалів $\text{Sn(Pb)}_2\text{P}_2\text{S(Se)}_6$.

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

РОЗДІЛ 2

МЕТОДИКА ФОТОПІРОЕЛЕКТРИЧНОЇ КАЛОРИМЕТРІЇ ТА ТЕПЛОПРОВІДНІСТЬ КРИСТАЛІВ $\text{Sn(Pb)}_2\text{P}_2\text{S(Se)}_6$

2.1 Фотопіроелектрична методика для дослідження теплової дифузії твердих тіл

Калориметрія є одним з фундаментальних інструментів для вивчення поведінки різних теплових властивостей в околі фазових переходів, де біля критичної температури багато фізичних величин демонструють сильні аномалії. Для виявлення таких змін у фізичній системі необхідно використовувати методики з високою роздільною здатністю по температурі та з адекватним відношенням коефіцієнту сигнал/шум. На сьогоднішній день розроблено кілька хороших методик для моніторингу критичної поведінки. Найбільш розповсюдженими серед них є: Адіабатична Скануюча Калориметрія (АСК) [133], Неадіабатична Скануюча Калориметрія (НСК) [134], а також декілька інших типів методик [135-138]. Основною експериментальною вимогою для всіх них є можливість коректно працювати в режимах з мінімальним температурним градієнтом, створеним в досліджуваному матеріалі, та бути застосовним для широкого діапазону температур. Через ряд практичних проблем, не всі методики можуть бути використані з дотриманням вищезгаданих умов. Порівняно недавно розроблена Фотопіроелектрична (ФПЕ) калориметрія в декількох конфігураціях [139] показала високу ефективність при дослідженнях матеріалів з фазовими переходами. Фізичне явище, яке лежить в основі (ФПЕ) методики є піроефект. Суть його полягає у виникненні піроелектричного струму в наслідок появи спонтанної поляризації при ненульовому градієнті температур на протилежних гранях нецентросиметричного п'єзоелектричного кристалу. Основні переваги цього методу у порівнянні з іншими методиками [140]:

- Можливість працювати в широкому діапазоні температур;
- ФПЕ методика чутлива навіть до невеликих змін температури ($\sim \text{мК}$);

- Можливість роботи з невеликими зразками, як наслідок, стан теплової рівноваги поблизу критичної температури досягається швидше;
- Одночасне визначення різних теплових параметрів (теплової дифузії, теплопровідності, теплової ефузії та теплоємності);
- Можливість виявлення прихованої теплоти при переходах I-го роду;
- Частотний діапазон вимірювань може покривати майже 6 порядків;
- Проста конструкція установки.

Основні вимоги, які роблять піроелектричний детектор придатним для практичного застосування, перераховані нижче:

- низька теплоємність, щоб мати змогу досягати великих перепадів температур поверхні датчика;
- великий піроелектричний коефіцієнт p і низька діелектрична проникність;
- велике значення температури Кюрі.

Таблиця 2.1.

Деякі властивості танталату літію (LiTaO_3) та ніобіту літію (LiNbO_3)

Параметри	LiTaO_3	LiNbO_3
Симетрія	Тригональна	Тригональна
Точкова група	$3m$	$3m$
Температура Кюрі ($^{\circ}\text{C}$)	604	1133
Температура плавлення ($^{\circ}\text{C}$)	1650	1253
Піроелектричний коефіцієнт ($\text{Кл м}^{-2}/^{\circ}\text{C}$)	2.3×10^{-4}	0.4×10^{-4}

На сучасному етапі, у фото-піроелектричних дослідженнях найбільш використовуваними матеріалами є танталат літію (LiTaO_3) та ніобат літію (LiNbO_3). Їх основні параметри наведені в таблиці 2.1. Володіючи вищим піроелектричним коефіцієнтом, LiTaO_3 виробляє більший ФПЕ сигнал у порівнянні з LiNbO_3 . Як видно з таблиці, для обидва матеріали характеризуються відносно високим значенням температури Кюрі. Це дозволяє використовувати їх в широкому температурному діапазоні, на відміну від іншого відомого піроелектричного детектора β -полівініліденфториду (β -PVDF), температура Кюрі якого становить близько 130°C [141].

Термодинамічна характеристика твердих тіл. Існує чотири термодинамічні властивості, які дають чітку картину про поширення тепла в кристалічних твердих тілах: питома теплоємність, теплопровідність, температуропровідність і теплова ефузія. Кожна з них використовується для опису тої чи іншої практичної ситуації, наприклад:

- Якщо температура тіла не залежить ні від координат ні від часу, тоді достатньо інформації про його питому теплоємність;
- Якщо температура тіла залежить від координат але не залежить від часу, тоді проблему характеризує теплопровідність;
- Якщо температура тіла залежить і від координат і від часу, в такому випадку необхідно враховувати два додаткові параметри, температуропровідність та теплову ефузію для опису поширення теплової енергії в матеріалі [142].

Розглянемо коротко фізичний зміст цих властивостей.

- *Питома теплоємність c .* В термічно ізольованому матеріалі масою m , взаємозв'язок між кількістю теплової енергії наданої тілу та зміною його температури задається наступним співвідношенням

$$\Delta Q = mc\Delta T, \quad (2.1)$$

де, c – кількість тепла, яка повинна бути надана тілу масою m , щоб його температура змінилася на 1К. Питома теплоємність характеризує здатність матеріалу накопичувати теплову енергію.

- *Теплопровідність κ .* Якщо до тіла прикладено градієнт температури, то в ньому виникає потік тепла, який описується так званим законом Фур'є:

$$\vec{q} = -\kappa \vec{\nabla} T. \quad (2.2)$$

Величина κ характеризує кількість теплової енергії, яка переноситься через одиницю площі за одиницю часу в матеріалі з одиничною товщиною, протилежні поверхні якого мають температурний градієнт, рівний 1К. Теплопровідність κ (Вт/м К) характеризує здатність матеріалу передавати тепло з джерела теплової енергії.

- *Температуропровідність D .* Фізичний цієї величини пов'язаний зі швидкістю поширення тепла, і характеризує, наскільки швидко матеріал досягає

стану теплової рівноваги. Вона визначає зміну температури, створеної в одиниці об'єму матеріалу тепловим потоком, який транспортується через одиницю площі за одиницю часу в матеріалі одиничної товщини, протилежні поверхні якого мають температурний градієнт, рівний 1K.

$$\nabla^2 T(\vec{r}, t) - \frac{1}{D} \frac{\partial T(\vec{r}, t)}{\partial t} = 0. \quad (2.3)$$

Коефіцієнт теплової дифузії D ($\text{м}^2/\text{с}$) визначає швидкість, з якою тепло поширюється в матеріалі.

Таблиця 2.1.

Термодинамічні властивості деяких обраних матеріалів [142].

Матеріал	$\rho c,$ ($\times 10^6 \text{ Дж}^{-3} \text{ К}^{-1}$)	$\kappa,$ ($\text{Вт м}^{-1} \text{ К}^{-1}$)	$D,$ ($\times 10^{-6} \text{ м}^2 \text{ с}^{-1}$)	$e,$ ($\text{Вт м}^{-2} \text{ К}^{-1} \text{ с}^{-1/2}$)
Al	2.5	238	93.38	24642
Cr	3.2	93.7	29.15	17356
Cu	3.4	401	116.60	37136
Au	2.5	317	127.32	25093
Ag	2.5	429	173.86	32535
Ni	4.0	90.7	22.95	18931
Ti	2.4	21.9	9.32	7172
K	0.65	102	158	8150
Pb	1.5	35.3	24.13	7186
Co	4.05	100	24.6	20150
Алмаз	1.8	2300	1291.05	64011
Силікон	1.7	148	89.21	15669
Кварцове скло	1.6	1.4	0.87	1502
Повітря	0.0012	0.026	22.26	5.51
He	0.0011	0.15	137	12.8
Вода	4.18	0.598	0.14	1582

• *Теплова ефузія.* Остання властивість, яка буде розглянута визначає тепловий опір. Ефузія характеризує здатність матеріалу обмінюватися тепловою енергією з навколишнім середовищем.

$$e = \sqrt{\rho c \kappa} = \kappa / \sqrt{D} = \rho c \sqrt{D}. \quad (2.4)$$

Для наочності в таблиці 1.1 наведено значення всіх чотирьох параметрів для деяких вибраних матеріалів.

Основні конфігурації ФПЕ-методики для дослідження динамічних теплових властивостей матеріалів. Розроблені ФПЕ-методики можуть бути розділені на дві великі групи в залежності від положення падаючого світлового променя: конфігурації типу “назад” (ФПЕ-Н) та конфігурації типу “перед” (ФПЕ-П). Крім того, використовувані сенсори можуть бути: прозорі або непрозорі, термічно товстими або термічно тонкими. Детальний опис різних ФПЕ-методик розглянуто в роботах [139-145]. У цьому розділі розглянемо дві методики, які безпосередньо використовувалися для наших досліджень:

- Конфігурація-назад ФПЕ-Н (з додатковими умовами, що зразок і датчик є термічно товстими і непрозорими);
- Конфігурація-перед ФПЕ-П (з додатковими умовами, що зразок і датчик є термічно товстими і непрозорими).

Конфігурація-назад (ФПЕ-Н). Розглянемо багатошарову систему, зображену на рис. 2.1, яка складається з газу (g), непрозорого зразка (s), з’єднувальної термопасти (f), піроелектричного детектора (p) та оточуючого середовища (b). Зразок опромінюється монохроматичним модульованим пучком світла з частотою ω , інтенсивністю I_0 (Вт/м²) та довжиною хвилі λ . Світло, яке поглинається зразком перетворюється в тепло. Тонкий шар термопасти (f) використовується для забезпечення теплового контакту між датчиком (p) і зразком (s).

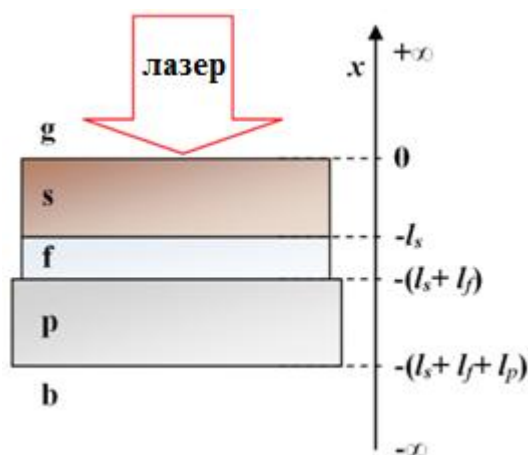


Рис. 2.1. Геометрія системи для конфігурації ФПЕ-Н з непрозорим зразком.

Збурена теплова хвиля розповсюджується від зразка до піроелектричного детектора, створюючи температурне поле в датчику, яке описується наступним виразом

$$\langle T_p \rangle = \frac{1}{l_p} \int_{-(l_s+l_f)}^{-(l_s+l_f+l_p)} T_p(x) dx. \quad (2.5)$$

Це температурне поле зумовлює появу різниці потенціалів V між гранями датчика, та індукує електричний струм в колі. Розглядаючи піроелемент у вигляді еквівалентної резистивно-ємнісної схеми, з'єднаної паралельно з джерелом струму, а також беручи до уваги співвідношення між піроелектричним сигналом та температурним полем, для напруги на виході датчика одержуємо вираз [143]

$$V = \frac{i\omega\tau_\varepsilon p l_p}{\varepsilon} \langle T_p \rangle, \quad (2.6)$$

де τ_ε – електрична часова стала, p – піроелектричний коефіцієнт, $\varepsilon = \varepsilon_0 \varepsilon_r$ – діелектрична проникність піроелектрика. Як видно з формули (2.6), щоб знайти фотопіроелектричний сигнал необхідно вирішити одновимірну задачу розподілу температури в багатошаровій системі (5 шарів у даному випадку). Для цього використаємо рівняння теплової дифузії застосувавши його для кожного шару

$$\frac{\partial^2 T_i}{\partial x^2} - \frac{1}{D_i} \frac{\partial T_i}{\partial t} = 0, \quad (2.7)$$

де, $i = g$ (газ), s (зразок), f (термопаста), p (піроелектричний сенсор), b (оточуюче середовище), D_i – температуропровідність конкретного шару i . Загальний розв'язок для такої системи записується у вигляді [143]:

$$\begin{aligned} - \mathbf{g}: \quad T_g &= A \exp[-\sigma_g x]; & x &\geq 0; \\ - \mathbf{s}: \quad T_s &= B \exp[\sigma_s x] + C \exp[-\sigma_s x]; & -l_s &\leq x \leq 0; \\ - \mathbf{f}: \quad T_f &= D \exp[\sigma_f (x+l_s)] + E \exp[-\sigma_f (x+l_s)]; & -(l_s+l_f) &\leq x \leq -l_s; \\ - \mathbf{p}: \quad T_p &= F \exp[\sigma_p (x+l_s+l_f)] + G \exp[-\sigma_p (x+l_s+l_f)]; & -(l_p+l_f+l_s) &\leq x \leq -(l_s+l_f); \\ - \mathbf{b}: \quad T_b &= H \exp[\sigma_b (x+l_p+l_f+l_s)]; & x &\leq -(l_s+l_f+l_p). \end{aligned} \quad (2.8)$$

У системі рівнянь (2.8) A, B, C, D, E, F, G, H є константами. Щоб знайти їх, застосуємо умову неперервності для температури і теплового потоку, на границях

розділу шарів. Зауважимо, що світло з інтенсивністю I_0 повністю поглинається зразком і перетворюється в тепло. Це означає, що енергія зосереджена на поверхні зразка ($x=0$), яка буде включена в умову неперервності теплового потоку як член $I_0/2$. Таким чином, граничні умови неперервності температури наведені у вигляді:

$$T_g|_{x=0} = T_s|_{x=0}; \quad T_s|_{x=-l_s} = T_f|_{x=-l_s}; \quad T_f|_{x=-(l_s+l_f)} = T_p|_{x=-(l_s+l_f)}; \quad T_p|_{x=-(l_s+l_f+l_p)} = T_b|_{x=-(l_s+l_f+l_p)}; \quad (2.9)$$

та для теплового потоку

$$\begin{aligned} \frac{I_0}{2} + \kappa_g \frac{\partial T_g}{\partial x} \Big|_{x=0} &= \kappa_s \frac{\partial T_s}{\partial x} \Big|_{x=0}; & \kappa_s \frac{\partial T_g}{\partial x} \Big|_{x=-l_s} &= \kappa_f \frac{\partial T_f}{\partial x} \Big|_{x=-l_s}; \\ \kappa_f \frac{\partial T_f}{\partial x} \Big|_{x=-(l_s+l_f)} &= \kappa_p \frac{\partial T_p}{\partial x} \Big|_{x=-(l_s+l_f)}; & \kappa_p \frac{\partial T_p}{\partial x} \Big|_{x=-(l_s+l_f+l_p)} &= \kappa_b \frac{\partial T_b}{\partial x} \Big|_{x=-(l_s+l_f+l_p)}. \end{aligned} \quad (2.10)$$

Підставляючи вирази (2.9) та (2.10) в (2.5) отримаємо вираз для розподілу температури $\langle T_p \rangle$

$$\langle T_p \rangle = \frac{4I_0(1-R_s)b_{sg}}{2\kappa_s l_p} \frac{1}{\sigma_s \sigma_p} \frac{1}{(1+b_{pf})(1+b_{fs})(1+b_{sg})} \left[\frac{e^{\sigma_p l_p} + R_{bp} e^{-\sigma_p l_p} - (1+R_{bp})}{e^{\sigma_s l_s} \Lambda + R_{gs} e^{-\sigma_s l_s} \Sigma} \right], \quad (2.11)$$

де, $R_{ij} = (b_{ij} - 1)/(b_{ij} + 1)$, та $b_{ij} = e_i / e_j$ відношення теплової ефузії для шарів, $i, j = g, s, f, p, b$; R_s – коефіцієнт відбивання зразка; $\sigma_i = (1+i)D_i$; $D_i^{-1} = \mu = \sqrt{D_i / \pi f}$, де μ – довжина теплової хвилі. Константи Λ і Σ визначені як

$$\begin{aligned} \Lambda &= \left(e^{\sigma_p l_p} + R_{bp} R_{pf} e^{-\sigma_p l_p} \right) e^{\sigma_f l_f} + R_{fs} \left(R_{pf} e^{\sigma_p l_p} + R_{bp} e^{-\sigma_p l_p} \right) e^{-\sigma_f l_f}, \\ \Sigma &= R_{fs} \left(e^{\sigma_p l_p} + R_{bp} R_{pf} e^{-\sigma_p l_p} \right) e^{\sigma_f l_f} + \left(R_{pf} e^{\sigma_p l_p} + R_{bp} e^{-\sigma_p l_p} \right) e^{-\sigma_f l_f}. \end{aligned} \quad (2.12)$$

Підставивши рівняння (2.11) у р-ня (2.6) отримаємо вираз для ФПЕ сигналу

$$V = \frac{i\omega \tau_\varepsilon p l_p}{\varepsilon} \frac{4I_0(1-R_s)b_{sg}}{2\kappa_s l_p} \frac{1}{\sigma_s \sigma_p} \frac{1}{(1+b_{pf})(1+b_{fs})(1+b_{sg})} \left[\frac{e^{\sigma_p l_p} + R_{bp} e^{-\sigma_p l_p} - (1+R_{bp})}{e^{\sigma_s l_s} \Lambda + R_{gs} e^{-\sigma_s l_s} \Sigma} \right]. \quad (2.13)$$

Для того, щоб уникнути електронного впливу на кінцевий результат, запропонована процедура нормалізації, яка полягає у діленні сигналу, отриманого з рівняння (2.13) на сигнал отриманий тільки від піроелементу. Для цього необхідно визначити температурне поле в датчику без зразка $\langle T_p \rangle_{bare}$. Коли детектор безпосередньо опромінений, маємо $\exp[\sigma_s l_s] \sim \exp[-\sigma_s l_s] \sim 1$. Таким чином,

знаменник в квадратних дужках рівняння (2.11) спрощується, і отримаємо наступний вираз

$$\langle T_p \rangle_{bare} = \frac{4I_o(1-R_p)b_{pg}}{2\kappa_p l_p} \frac{1}{\sigma_p \sigma_p} \frac{1}{(1+b_{pf})(1+b_{fp})(1+b_{pg})} \left[\frac{e^{\sigma_p l_p} + R_{bp} e^{-\sigma_p l_p} - (1+R_{bp})}{\Lambda + R_{gp} \Sigma} \right]. \quad (2.14)$$

Фотопіроелектричний сигнал в цьому випадку можна представити у вигляді

$$V_{bare} = \frac{i\omega \tau_\varepsilon p l_p}{\varepsilon} \frac{4I_o(1-R_p)b_{pg}}{2\kappa_p l_p} \frac{1}{\sigma_p \sigma_p} \frac{1}{(1+b_{pf})(1+b_{fp})(1+b_{pg})} \left[\frac{e^{\sigma_p l_p} + R_{bp} e^{-\sigma_p l_p} - (1+R_{bp})}{\Lambda + R_{gp} \Sigma} \right]. \quad (2.15)$$

Поділивши р-ня (2.13) на (2.15) нормований ФПЕ сигнал матиме такий вигляд

$$V_n = \frac{V}{V_{bare}} = \frac{(1-R_s)(1+b_{fp})(1+b_{pg})}{(1-R_p)(1+b_{fs})(1+b_{sg})} \left[\frac{\Lambda + R_{gp} \Sigma}{e^{\sigma_s l_s} \Lambda + R_{gs} e^{-\sigma_s l_s} \Sigma} \right]. \quad (2.16)$$

Рівняння (2.16) є справедливим як для термічно тонкого так і для термічно товстого датчика. Конкретизуємо даний вираз до нашої конкретної експериментальної установки. Як вже було згадано вище, нас цікавить випадок з термічно товстим детектором, тому можна вважати, що $e^{-\sigma_p l_p} \sim 0$. По-друге, оточуюче середовище та газ є однаковими, тобто, $b=g$. Як відомо з літератури, гази володіють низькими значеннями теплової ефузії, тому можна вважати, що $R_{gp} \sim R_{gs} \sim -1$ та $(1+b_{pg})/(1+b_{sg}) \sim e_p/e_s$. Беручи до уваги ці наближення, після математичних перетворень вираз (2.16) модифікується в наступну формулу

$$V_n = 4 \frac{(1-R_s) e_p}{(1-R_p) e_s} \frac{1}{(1+b_{pf})(1+b_{fs})} \left[\frac{1}{e^{\sigma_s l_s} (e^{\sigma_f l_f} + R_{fs} R_{pf} e^{-\sigma_f l_f}) - e^{-\sigma_s l_s} (R_{fs} e^{\sigma_f l_f} + R_{pf} e^{-\sigma_f l_f})} \right]. \quad (2.17)$$

Змоделюємо залежність сигналу V_n від частоти падаючого променя для металу Ni в якості зразка та LiTaO_3 в якості датчика, для яких $D_s=22$ мм²/с, $e_s=19000$ Вт м⁻²К⁻¹с^{1/2}, $e_p=3750$ Вт м⁻²К⁻¹с^{1/2}, $l_s=1$ мм, $R_s=R_p=0$, виключаючи з розгляду з'єднувальний шар термопасти ($l_f=0$, $e^{-\sigma_f l_f} \sim e^{\sigma_f l_f} \sim 1$), і побудуємо розв'язок рівняння (2.17) у вигляді функції квадратного кореня частоти модуляції (рис 2.2) [144]. На рис. 2.2 чітко спостерігаються три окремі зони:

- Перша область при низьких частотах, де зразок є термічно тонким, немає ні лінійності, ні паралельності між залежностями фази ФПЕ сигналу та його амплітудою. Ця зона є неінформативною.

- Друга зона є проміжною. Спостерігається паралельність між фазою і натуральним логарифмом сигналу, сигналізуючи про перехід від термічно тонкого до термічно товстого режиму, але ще не остаточна лінійність. Це виробляє суттєву похибку при обчисленні теплових характеристик зразка;
- Третя, так звана лінійна або робоча зона, характеризується наявністю широкого лінійного діапазону з хорошою паралельністю між двома змінними. В цій зоні зразок є термічно товстий.

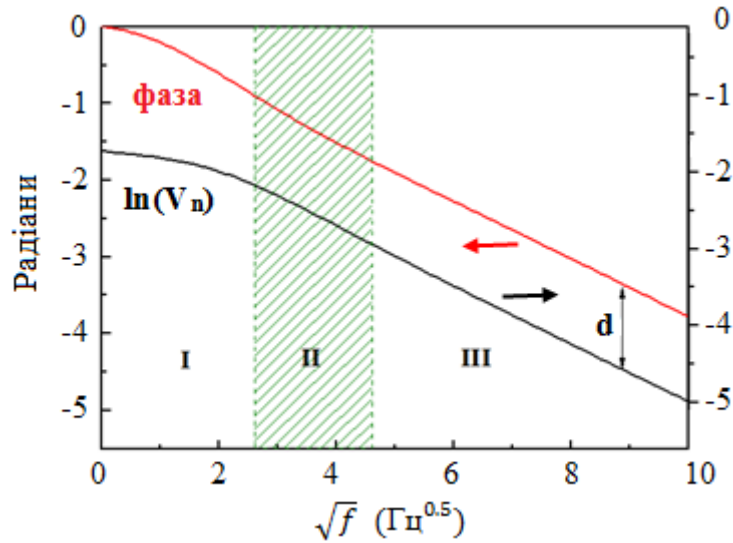


Рис. 2.2. Фаза і натуральний логарифм ФПЕ сигналу як функція квадратного кореня частоти модуляції [144].

Аналітичний вираз нормалізованої ФПЕ напруги (2.17) в третій зоні ($e^{-\sigma_s l_s} \sim 0$, зразок є термічно товстим) за умови, що вкладом газу можна знехтувати, і товщина термопасти l_f є мізерною, може бути отриманий в наступному вигляді

$$V_n = 2 \frac{e_p}{e_p + e_s} \exp[-\sigma_s l_s], \quad (2.18)$$

з якого натуральний логарифм амплітуди і фази можуть бути визначені як

$$\begin{aligned} \ln(V_n) &= \ln\left(2e_p / (e_s + e_p)\right) - \sqrt{\pi f / D l_s}; \\ \text{phase} &= -\sqrt{\pi f / D l_s}; \end{aligned} \quad (2.19)$$

Як і слід було очікувати, обидві змінні лінійно залежать від \sqrt{f} з однаковим нахилом m ,

$$m = \sqrt{\pi l_s^2 / D_s}, \quad (2.20)$$

за допомогою якого знаходимо температуропровідність D зразка. Крім того, теплова ефузія e_s може бути обчислена з вертикального зсуву d між двома лініями (рис. 2.3) за такою формулою:

$$e_s = e_p \left(\frac{2}{\exp[d]} - 1 \right). \quad (2.21)$$

Після виконання частотної розгортки при фіксованій температурі T_{ref} і визначені коефіцієнти теплової дифузії D та ефузії e_s , можна переходити до наступного етапу. Другий крок експерименту полягає у виконанні вимірювання теплових параметрів як функції температури при фіксованій частоті, значення якої повинно належати до лінійної області. Рівняння, яке описує температурну еволюцію коефіцієнтів D та e_s має наступний вигляд [148, 149]

$$D(T) = \left[\frac{1}{\sqrt{D_{ref}}} - \frac{\Delta(T)}{l_s \sqrt{\pi f}} \right]^{-2}; \quad e(T) = e_p(T) \left(\frac{1 + (e_{ref} / e_p(T_{ref}))}{\exp[\Delta''(T)]} - 1 \right), \quad (2.22)$$

де $\Delta(T) = \psi(T) - \psi(T_{ref})$ – різниця фаз; $\Delta'(T) = \ln V(T) - \ln V(T_{ref})$ – різниця амплітуд; $\Delta''(T) = \Delta'(T) - \Delta(T)$. Отримавши інформацію про температуропровідність $D(T)$ та теплову ефузію $e(T)$ можна обчислити температурну поведінку теплоємності $c_p(T)$ і теплопровідності $\kappa(T)$, використовуючи наступні співвідношення

$$c_p(T) = \frac{e(T)}{\rho \sqrt{D(T)}}, \quad \kappa(T) = e(T) \sqrt{D(T)} \quad (2.23)$$

де ρ – густина досліджуваного зразка. Як видно з цих формул коефіцієнт теплової дифузії D залежить тільки від фази ФПЕ сигналу в той час як три інші величини теплопровідність, ефузія і питома теплоємність ($\kappa(T)$, $e(T)$, $c_p(T)$) отримуються з використанням як амплітуди так і фази піроелектричного сигналу.

Конфігурація-перед (ФПЕ-П). Теорія ФПЕ методики в конфігурації “перед”, яка також відома як *інверсна ФПЕ методика*, була розроблена Дадарлатом та співавторами [145]. У цій установці вільна поверхня піроелементу, який знаходиться у тепловому контакті із зразком, безпосередньо освітлюється світловим пучком. В основному, ця методика використовується для роботи з рідинами і не потребує використання додаткового шару для покращення

теплового контакту. Залежно від електродів, які використовуються в якості провідного шару для піроелементу конфігурації ФПЕ-П можуть бути розділені на дві групи: ФПЕ-П з прозорими електродами та ФПЕ-П з непрозорими електродами [140]. До того ж, було розроблено декілька робочих режимів для термічно тонкого/товстого піроелектричного детектора і зразка [140, 150, 151]. Розглянемо ситуацію, зображену на рис.2.3. Це чотиришарова система, що складається з газу (g), піроелектричної пластини (p), зразка (s) та оточуючого середовища (b), де непрозорий датчик опромінений модульованим лазерним променем, таким же, як і на рис 2.2.

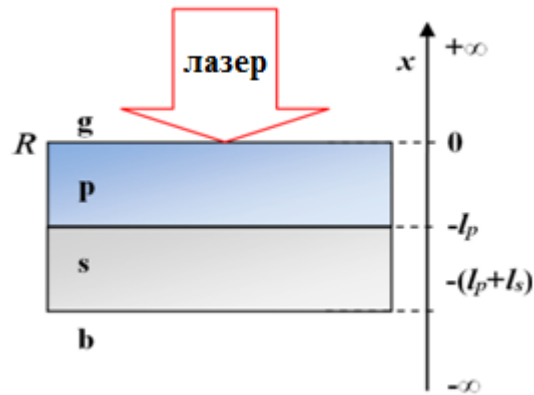


Рис. 2.3. Геометрія ФПЕ-П конфігурації з непрозорим піроелектричним датчиком.

Піроелектричний сигнал для такої системи задається наступним рівнянням [143]

$$V = \frac{i\omega\tau_\varepsilon p l_p}{\varepsilon(1+i\omega\tau_\varepsilon)} \langle T_p \rangle e^{i\omega t}. \quad (2.24)$$

Керуючись аналогічною процедурою як і для ФПЕ-Н конфігурації, з непрозорим датчиком і беручи до уваги, що лише частина світла поглинається поверхнею піроелементу (це враховується через коефіцієнт відбиття R), то комплексний сигнал ФПЕ-П у такому випадку буде виражений у вигляді [150]

$$V = \frac{P\tau_\varepsilon}{\varepsilon(1+i\omega\tau_\varepsilon)} \frac{1-R}{2} I_0 \Gamma, \quad (2.25)$$

де, константа Γ визначена як

$$\Gamma = C_p^{-1} \left\{ 1 - 2b_1 \left[S(b_2 + 1) + S^{-1}(b_2 - 1) \right] \left[\begin{matrix} SP(b_1 + 1)(b_2 + 1) + SP^{-1}(b_1 - 1)(b_2 + 1) + \\ PS^{-1}(b_1 - 1)(b_2 - 1) + P^{-1}S^{-1}(b_1 + 1)(b_2 - 1) \end{matrix} \right]^{-1} \right\}. \quad (2.26)$$

В рівнянні (2.26) використовуються такі позначення

$$S = \exp[\sigma_s l_s]; \quad P = \exp[\sigma_p l_p]; \quad b_l = l_s / e_p; \quad b_l = e_b / e_s. \quad (2.27)$$

де $e_i = \sqrt{C_i \kappa_i}$, $i = g, p, s, b$ – теплова ефузія; $\sigma_i = (1+i)D_i$; $D_i^{-1} = \mu = \sqrt{D_i / \pi f}$, де μ – довжина теплової хвилі, та $C = \rho c = \kappa / D$ – теплоємність.

Варто відзначити декілька особливих випадків для ФПЕ-П сигналу (2.25):

а) *Сенсор та зразок термічно тонкі*: $\sigma_p l_p \ll 1$, $\sigma_s l_s \ll 1$, $\exp[\pm \sigma_p l_p] \sim 1 \pm \sigma_p l_p$, $\exp[\pm \sigma_s l_s] \sim 1 \pm \sigma_s l_s$. Підставивши ці наближення в (2.26) отримаємо, що $\Gamma = (C_p + C_s l_s / l_p)^{-1}$. Це дозволяє обчислити питому теплоємність зразка.

б) *Сенсор термічно тонкий, а зразок термічно товстий*: $\sigma_p l_p \ll 1$, $\sigma_s l_s \gg 1$, для Γ отримаємо наступний вираз $\Gamma = C_p^{-1} \sigma_p l_p (b_l + \sigma_p l_p)^{-1}$. Як видно Γ , залежить від коефіцієнта теплової дифузії та ефузії зразка, як наслідок, і фаза, і амплітуда сигналу ФПЕ-П чутливі до теплових властивостей матеріалу.

Через ряд обмежень застосування методики ФПЕ-П для твердих зразків несе в собі багато практичних проблем, які здебільшого пов'язані із введенням додаткового шару для покращення теплового контакту, а також використанням амплітуди сигналу для обчислення коефіцієнта ефузії зразка. Нижче буде запропонована нова ФПЕ-П конфігурація, яка дозволяє коректно досліджувати теплову ефузію твердих тіл.

Процедура вимірювання при кімнатній температурі. Модульований лазерний промінь (He-Ne, $\lambda=632\text{nm}$) малої потужності (5мВт) опромінює непрозорий зразок (рис. 2.4), який знаходиться в тепловому контакті з детектором, створюючи в ньому невеликий градієнт температури. У свою чергу ця тепла енергія (яка сильно залежить від властивостей матеріалу) переноситься на детектор провокуючи появу ФПЕ сигналу, який через підсилювач з цифровим виходом передається до комп'ютера для подальшого аналізу. Тепловий контакт зразка і датчика забезпечувався шаром силіконової термопасти (Dow Corning 340 Heat Sink Compound), товщина якої не перевищувала декількох мікрон. В якості піроелементу була використана тонка пластина (0.5мм) танталату літію LiTaO_3 , поверхні якої були покриті металевими електродами Ni-Cr, товщиною близько

~1мкм. У випадку якщо зразок був прозорим для довжини хвилі лазера, його поверхня покривалася тонким шаром графітової фарби (~15-20 мкм) для того, щоб збільшити поглинання світла.

На рис. 2.5 зображена частотна розгортка проведена при кімнатній температурі, для кристалу $Pb_2P_2S_6$. На графіку можна виділити дві різні області: лінійну та нелінійну:

- *Лінійна область*. Типова лінійна залежність, діапазон якої складає 1~14Гц, використовується для розрахунку теплових властивостей зразка.
- *Нелінійна область*. Близько 16 Гц (для цієї товщини зразка) лінійність різко спотворюється. Природа цього спотворення пов'язана з тим, що датчик і зразок є також п'єзoeлектриками. Мікроскопічні деформації зразка спричинені тепловими хвилями відчуються детектором і, згенерований піроелектричний сигнал також має вклад п'єзoeлектричної напруги. Інколи цей ефект суттєво модифікує лінійну область, в таких випадках необхідно використовувати мультипараметричну підгонку результатів, як запропоновано в роботі [153], для того щоб коректно знайти теплові параметри зразка.

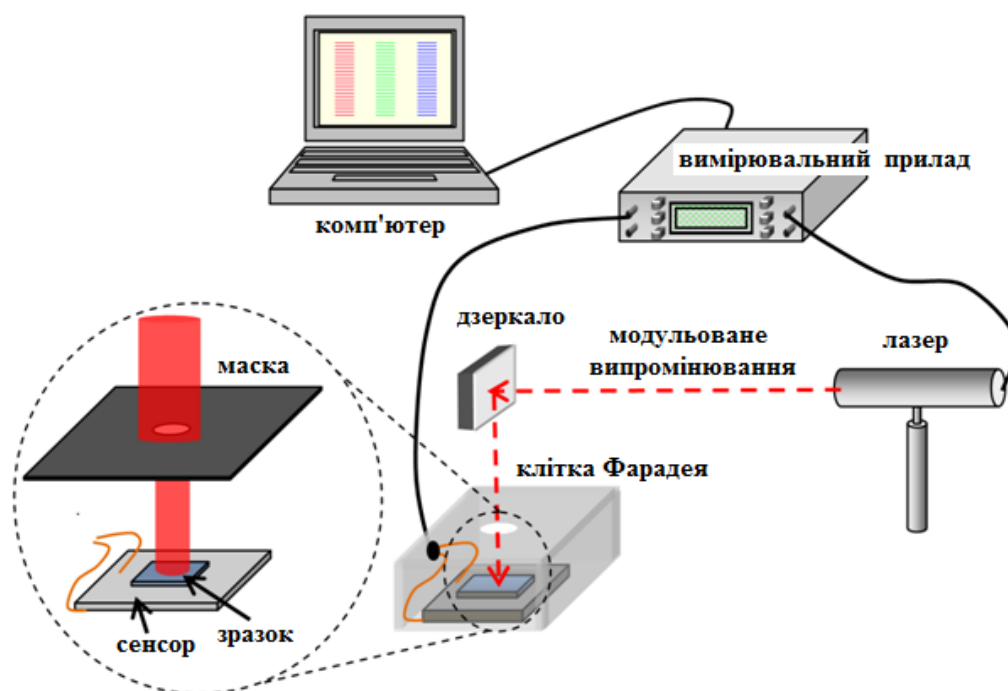


Рис. 2.4. Схема для виконання частотної розгортки в ФПЕ-Н конфігурації при кімнатній температурі.

Вимірювання як функція температури. В залежності від температурного діапазону, що представляє предметний інтерес досліджень, використовувалися два різні кріостати.

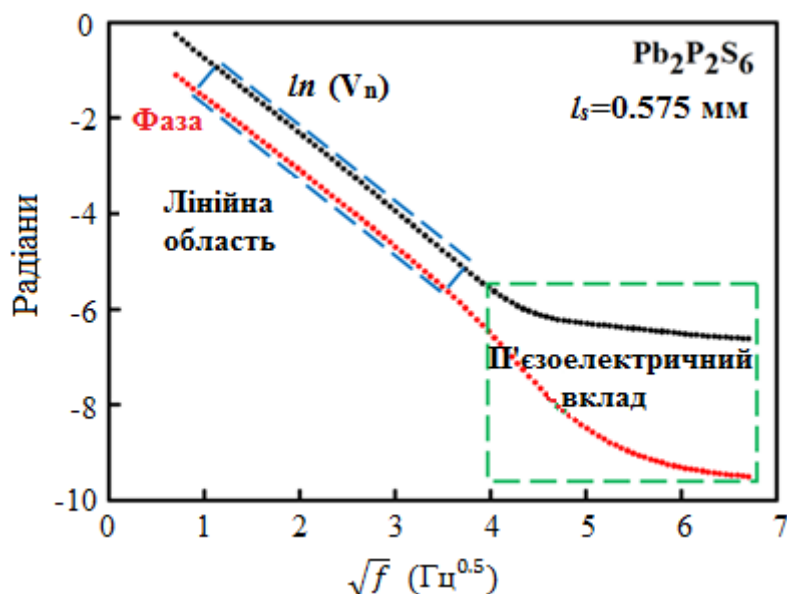


Рис. 2.5. Частотна розгортка ФПЕ сигналу при фіксованій температурі (293К) для кристалу $\text{Pb}_2\text{P}_2\text{S}_6$.

Принцип роботи першого кріостата, робочий діапазон якого складав 20-320 К, базувався на термодинамічному циклу Джиффорда-Макмехона з використанням газоподібного гелію в якості теплообмінника. Схематично установка зображена на рис. 2.6. Основна перевага цієї системи полягає в тому що вона не вимагає використання рідини в якості охолоджуючого джерела, а також характеризується відсутністю витрат холодоагенту. Робочий режим неперервної зміни температури може варіюватися від 2.5 до 200 мК/хв. Система охолодження складалася з:

- *Компресора*: забезпечує подачу газоподібного гелію високого тиску до холодної голови;
- *Холодної голови*: розширює газоподібний гелій охолоджуючи тримач, до якого прикріплений зразок;
- *Шланги*: забезпечують неперервний обмін гелію між компресором та холодною головою;

- *Регулятор температури*: передбачений для контролю температури системи та зразка.

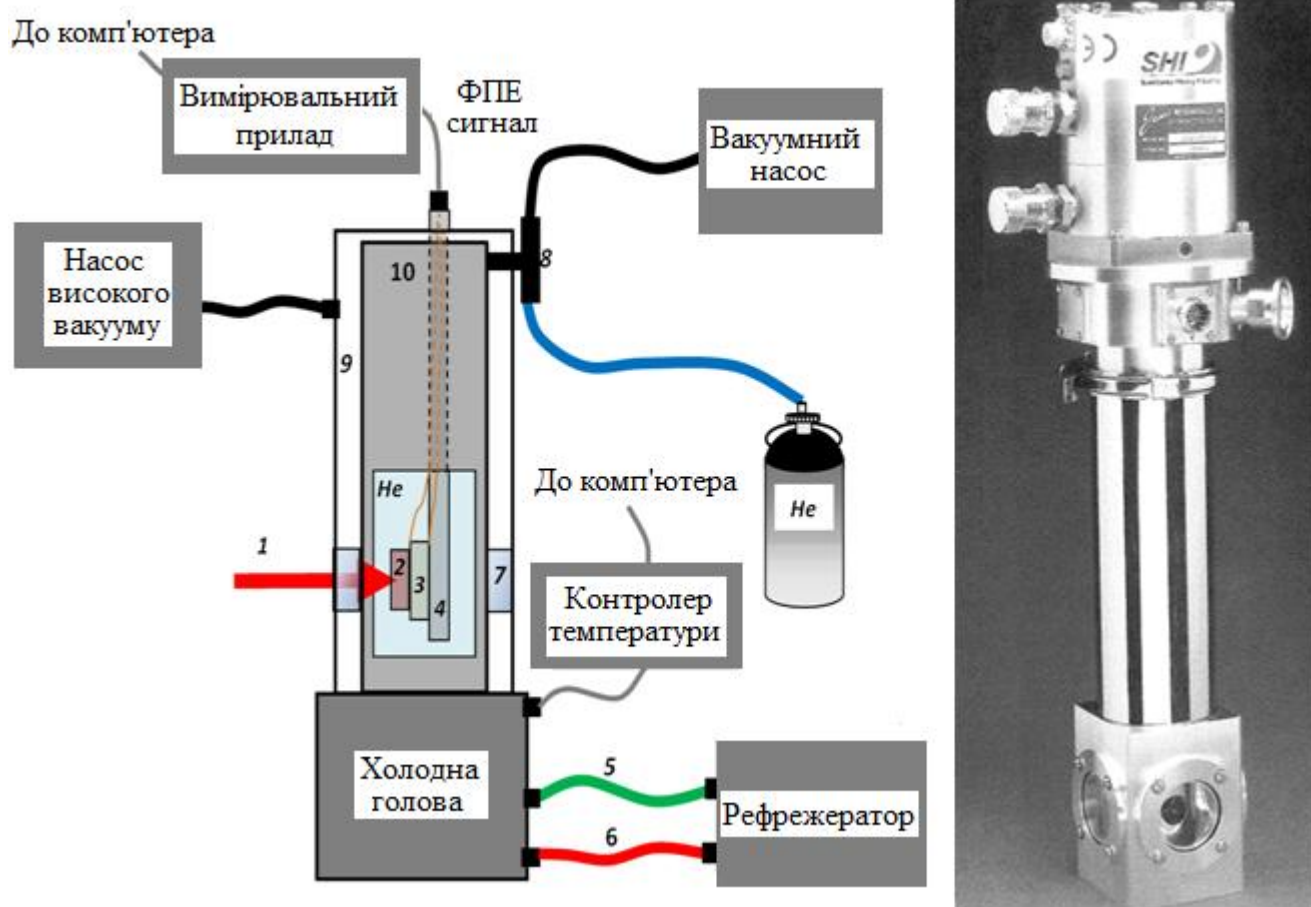


Рис. 2.6. Схема установки с использованием криостата с замкнутым циклом He (Janis Research Company): 1 - модульоване джерело тепла (лазер); 2 - зразок; 3 - піроелектричний детектор; 4 - тримач зразка; 5 - вихідна труба для газоподібного He низького тиску; 6 - вхідна труба для газоподібного He високого тиску; 7 - оптичне вікно; 8 - клапан для створення вакууму і введення газоподібного гелію у внутрішню камеру; 9 - зовнішня камера; 10 - внутрішня камера.

Для проведення досліджень при температурах які не входять в робочий режим попередньої установки, застосовувався криостат Oxford instrument Optistat^{DN}, принцип роботи якого заснований на використанні рідкого азоту в якості холодоагенту. Схема установки та самого криостату зображені на рис. 2.7 та 2.8. Ця система дозволяє працювати в режимах зміни температури від 2.5 до 500 мК/хв покриваючи діапазон 77-400K.

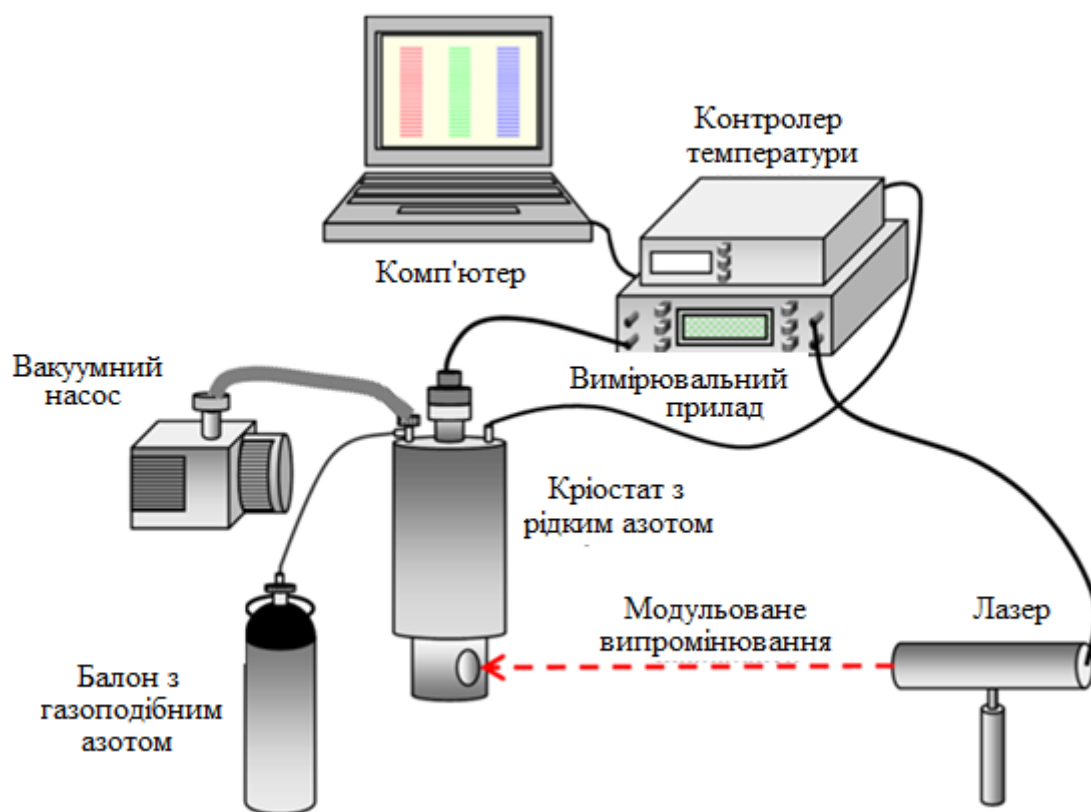


Рис. 2.7. Схема експериментальної установки для вимірювань в діапазоні 77-400К.

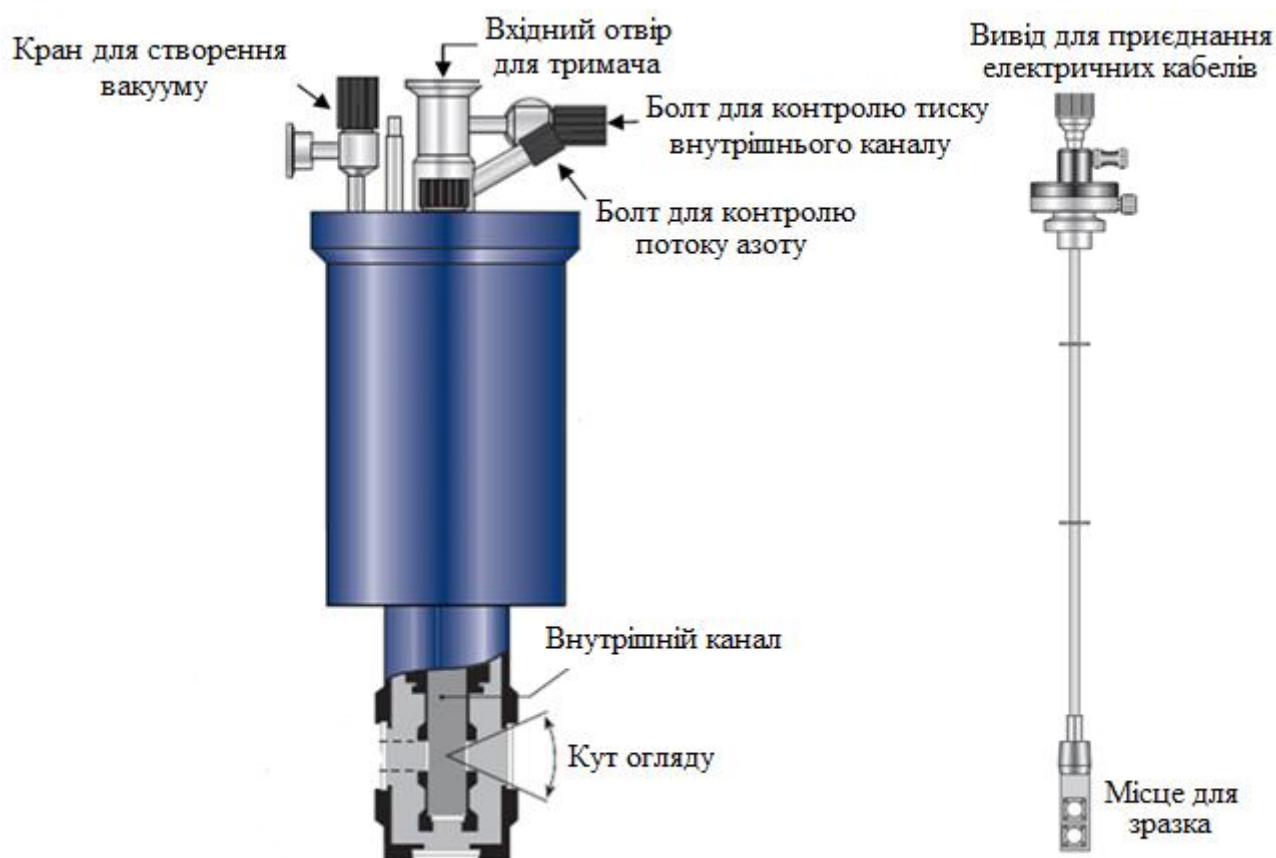


Рис. 2.8. Схема кріостату для досліджень в діапазоні 77-400К.

2.2 Теплові властивості піроеlementу LiTaO_3 та вдосконалена фотопіроелектрична методика для вимірювання теплової ефузії твердих тіл

Як було зазначено раніше, танталат літію LiTaO_3 зазвичай застосовується в якості датчика в ФПЕ калориметрії, для досліджень теплових параметрів різних матеріалів, зокрема їх поведінку при фазових переходах. Виконуючи вимірювання в широкому інтервалі температур, важливим є наявність інформації про ефузію самого сенсора, так як ця величина безпосередньо входить у формули для обрахунків теплової ефузії $e(T)$ зразка. До сих пір залежність $e_{nipo}(T)$ для LiTaO_3 була досліджена в тільки діапазоні 80-150 K [154-156]. Для того, щоб мати змогу калібрувати експериментальні результати для матеріалів, фазові переходи яких випадають з цієї температурної області, необхідно також мати дані для сенсора в тому ж інтервалі температур. Наша мета полягала в тому, щоб отримати $e_{nipo}(T)$ в широкому діапазоні температур (20-400 K), комбінуючи експериментально поміряні криві температуропровідності та теплоємності використовуючи рівняння

$$c_p(T) = \frac{e(T)}{\rho \sqrt{D(T)}}. \quad (2.28)$$

Коефіцієнт теплової дифузії вимірювався за допомогою ФПЕ-калориметра в конфігурації “назад” з використанням LiTaO_3 в якості датчика і зразка. Питома теплоємність була виміряна з використанням вимірювальної системи “Commercial Physical Properties Measurement System by Quantum design”. Експериментальні криві показані на рис. 2.9. Для того, щоб отримати температурну еволюцію теплової ефузії датчика, залежність теплоємності була апроксимована поліномом високого порядку і скомбінована з даними температуропровідності. Результат обрахунку показаний на рис. 2.10. На цьому графіку також нанесені значення, раніше опубліковані в роботах [154-156]. Що стосується результатів отриманих для температур близьких до кімнатної, то наші значення є трохи вищими, але це може бути пов’язано із похибкою вимірювань та використанням різних методик [155, 156]. Було виявлено деяку невідповідність між даними отриманими у роботах [155] та [156]. В першій статті [155] автори спостерігали, ріст теплової ефузії з підвищенням температури, в той час як в іншій публікації [156] поведінка

залежності $e_{nipo}(T)$ була протилежною. В цілому, для матеріалів такого типу, очікуваною є ситуація коли тепла ефузія монотонно зростає з температурою, (за винятком присутності фазового переходу, коли може з'явитися деяка аномалія), тому значення опубліковані в [156], є дещо дивними. Отримані нами результати підтверджують той факт, що крива $e_{nipo}(T)$ є монотонно зростаючою залежністю. У трьох попередніх роботах [154-156] тепла ефузія LiTaO_3 вимірювалася з використанням різних ФПЕ методик, але у всіх випадках автори калібрували отримані значення, спираючись на теплові характеристики еталонного матеріалу (GaAs в [154], етиленгліколь в [155] та етанол в [156]), що у свою чергу сильно обмежує температурний діапазон досліджень і вводить додаткову похибку. У нашому випадку крива $e_{nipo}(T)$ була отримана за допомогою LiTaO_3 як в якості датчика і зразка, тому результат не залежить від теплових властивостей додаткових матеріалів. Це також є основною причиною, чому вдалося дослідити $e_{nipo}(T)$ в широкому температурному діапазоні. Отримана експериментальна залежність для танталату літію LiTaO_3 може бути добре відтворена поліномом 8-го порядку, коефіцієнти якого наведені в таблиці 2.2.

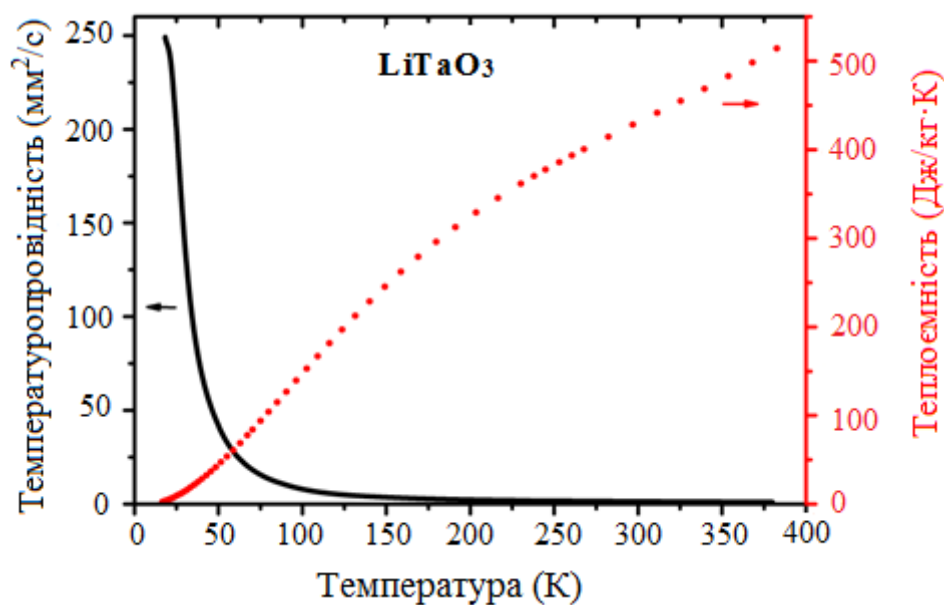


Рис. 2.9. Температурні залежності теплової дифузії та теплоємності кристалу LiTaO_3 [157].

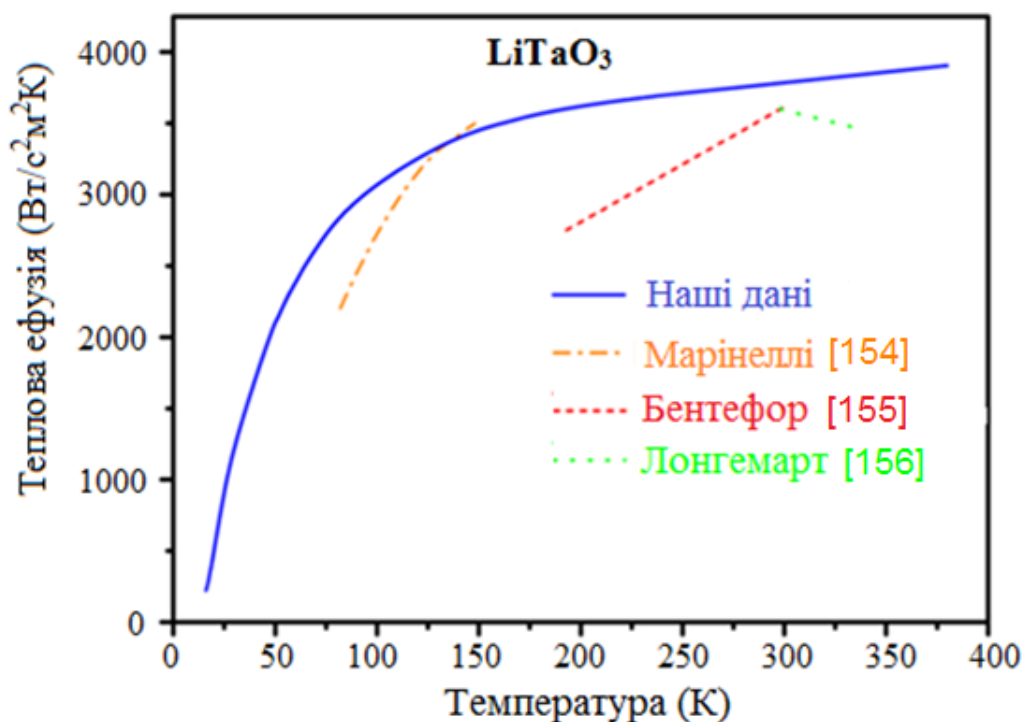


Рис. 2.10. Порівняння значень теплової ефузії для LiTaO_3 , отриманих різними авторами [157].

Таблиця 2.2.

Коефіцієнти поліному, який описує температурну поведінку залежності $e_{nipo}(T)$ зображеної на рис. 2.10: $e_{nipo}(T) = a_0 + a_1*T + a_2*T^2 + a_3*T^3 + a_4*T^4 + a_5*T^5 + a_6*T^6 + a_7*T^7 + a_8*T^8$ [157].

Коефіцієнт	Значення
a_0	-1564.287039
a_1	137.3189895
a_2	-1.945805029
a_3	0.01748334652
a_4	$-1.008714294 \times 10^{-4}$
a_5	$3.695680593 \times 10^{-7}$
a_6	$-8.283364153 \times 10^{-10}$
a_7	$1.034628129 \times 10^{-12}$
a_8	$-5.514663687 \times 10^{-16}$

Нами була використана залежність $e_{nipo}(T)$ на практиці при вивченні критичної поведінки теплоємності магнетика EuCo_2As_2 в околі ФП парамагнетик-антиферомагнетик, який відбувається за рахунок упорядкування спінів Eu^{2+} при температурі біля 41 K [157].

Вдосконалена фотопіроелектрична методика для вимірювання теплової ефузії твердих тіл. ФПЕ-П конфігурація забезпечує точне вимірювання теплової ефузії рідин у випадку, якщо зразок і датчик є термічно товстими. Але цей метод не може бути безпосередньо застосований до твердих матеріалів, так як потрібно забезпечити хороший тепловий контакт між детектором і зразком за допомогою термопасти, що суттєво модифікує нормований ФПЕ сигнал. В літературі запропоновано кілька способів вирішення даної проблеми [158-163], але через ряд причин (основна з них пов'язана з тим, що для визначення $e(T)$ треба враховувати одночасно фазу та амплітуду сигналу) вони не могли бути ефективно застосовані на практиці, особливо при проведенні температурних досліджень $e(T)$. Нами була розроблена нова методика для вимірювання теплової ефузії твердих тіл з використанням ФПЕ-П конфігурації для змодельованої тришарової системи, яка складається з піроелементу, термопасти і твердого зразка). Перший етап процедури складається із частотного сканування, звідки визначається значення теплової ефузії при сталій температурі. Після того проводиться температурне сканування при фіксованій частоті. Важливою особливістю є те, що при обчисленні використовується тільки фаза ФПЕ сигналу, яка зазвичай є більш стабільною ніж амплітуда. Нагадаємо, що в ФПЕ-Н конфігурації для обчислення ефузії необхідно комбінувати обидві характеристики, що значно ускладнює процес дослідження $e(T)$.

Розглянемо тришарову систему, яка складається з непрозорої піроелектричної пластини товщиною L_p , шару термопасти товщиною L_f і термічно товстого твердого зразка (рис. 2.11), ФПЕ сигнал V пропорційний просторово усередненому температурному полю піроелектричної пластини $\langle T_p \rangle$ [143],

$$V = ab \langle T_p \rangle = ab \frac{1}{L_p} \int_{-L_p}^0 T_p(z) dz, \quad (2.29)$$

де a – частотно-незалежний коефіцієнт, який залежить від фізичних властивостей детектора (пірокоефіцієнту, діелектричної проникності та провідності) і b – являє собою частотно-залежний фактор, який враховує вплив електроніки.

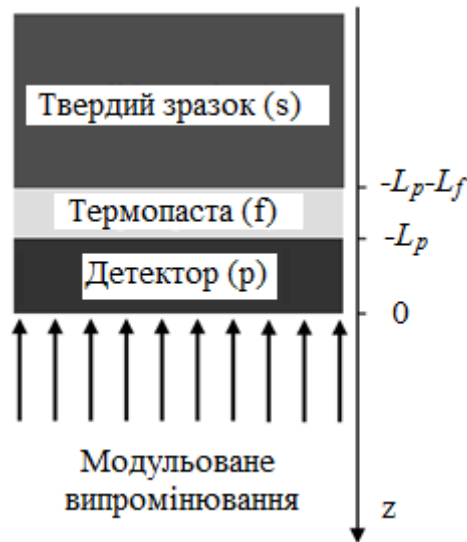


Рис. 2.11. Геометрія проблеми [164].

Температура піроелектричної пластини може бути знайдена шляхом вирішення рівняння теплової дифузії для тришарової системи. Якщо знехтувати втратами тепла передньої поверхні піроеlementу, то температура кожного шару задається наступним чином

$$T_p(z) = Ae^{q_p z} + Be^{-q_p z} \quad (2.30 \text{ а})$$

$$T_f(z) = Ce^{q_f(z+L_p)} + Ee^{-q_f(z+L_p)} \quad (2.30 \text{ б})$$

$$T_s(z) = Fe^{q_s(z+L_p+L_f)}, \quad (2.30 \text{ в})$$

де $q = \sqrt{i\omega/D}$ – хвильовий вектор теплової хвилі. Індeksi p , f та s позначають піроелектричний сенсор, термопасту і зразок, відповідно. Константи A , B , C , E і F отримані з граничних умов на межі розділу поверхонь:

• *Неперервність температури:*

$$T_p \Big|_{z=-L_p} = T_f \Big|_{z=-L_p} \quad T_f \Big|_{z=-(L_p+L_f)} = T_s \Big|_{z=-(L_p+L_f)} \quad (2.31 \text{ а})$$

• *Неперервність теплового потоку:*

$$\kappa_p \frac{dT_p}{dz} \Big|_{z=-L_p} = \kappa_f \frac{dT_f}{dz} \Big|_{z=-L_p} \quad \kappa_f \frac{dT_f}{dz} \Big|_{z=-(L_p+L_f)} = \kappa_s \frac{dT_s}{dz} \Big|_{z=-(L_p+L_f)} \quad (2.31 \text{ б})$$

• *Освітлення на передній поверхні:*

$$\kappa_p \frac{dT_p}{dz} \Big|_{z=0} = \frac{I_o}{2}. \quad (2.31 \text{ в})$$

Підставивши формули (2.30) у рівняння (2.31), можна визначити температуру піроелементу. Потім, використовуючи формулу (2.29) знаходимо ФПЕ сигнал V , який необхідно нормалізувати поділивши його на сигнал отриманий від одного піроелементу. В кінцевому варіанті маємо наступний вираз для нормалізованого ФПЕ сигналу V_n

$$V_n = \frac{V_{three-layers}}{V_{pyro}} = \frac{ab \langle T_p \rangle_{three-layers}}{ab \langle T_p \rangle_{pyro}} = \frac{2 \sinh(q_p L_p / 2) [M \cosh(q_p L_p / 2) + N \sinh(q_p L_p / 2)]}{M \sinh(q_p L_p) + N \cosh(q_p L_p)}, \quad (2.32)$$

де

$$M = \frac{e_p}{e_f} \left(\cosh(q_f L_f) + \frac{e_s}{e_f} \sinh(q_f L_f) \right), \quad N = \frac{e_s}{e_f} \cosh(q_f L_f) + \sinh(q_f L_f). \quad (2.33)$$

Зауважимо, що нормалізований сигнал не залежить від a чи b , вказуючи на відсутність впливу електроніки. Аналізуючи рівняння (2.32) можна виявити, що V_n , залежить від чотирьох параметрів: $L_f / \sqrt{D_f}$, $L_p / \sqrt{D_p}$, e_s/e_f та e_p/e_f (зразок є термічно товстим, тому сигнал V_n не залежить від D_s). Параметри L_p , D_p та e_p є відомими, тому залишається знайти тільки дві невідомі величини: “теплову товщину” з’єднувальної термопасти $L_f / \sqrt{D_f}$ та відношення ефузій e_s/e_f . Таким чином, апроксимувавши частотну поведінку нормованого ФПЕ сигналу V_n рівнянням (2.30) можна отримати теплову ефузію зразка e_s та оцінити товщину шару термопасти $L_f / \sqrt{D_f}$ знаючи її температуропровідність D_f .

Для перевірки практичної цінності методу було проведено вимірювання на різних матеріалах, щоб охопити широкий діапазон ефузій: полімери, скла, діелектричні кристали, сплави, кераміки та метали. Товщини зразків підбиралися таким чином, щоб задовольнити умову термічно товстого зразка $L > \mu = \sqrt{D/\pi f}$, D – теплова дифузія, f – частота модуляції лазера. Товщина піроелементу складала 0.32 мм. Джерелом тепла слугував модульований лазерний промінь ($\lambda=656$ нм) потужністю 50 мВт. Хороший тепловий контакт між сенсором та зразком забезпечувався силіконовою пастою (Heat sink compound, Dow Corning 340).

Першим кроком експерименту, було визначення теплової дифузії з'єднувальної термопасти при кімнатній температурі, тому що ця величина фігурує у виразі 2.32. На рис. 2.12 зображена залежність фази нормалізованого ФПЕ сигналу як функція частоти модуляції. Суцільна лінія на графіку це підгонка за формулою (2.32). Знайдене значення теплової ефузії $970 \pm 8 \text{ Вт} \cdot \text{с}^{0.5} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{К}^{-1}$ використовувалося в наступних розрахунках.

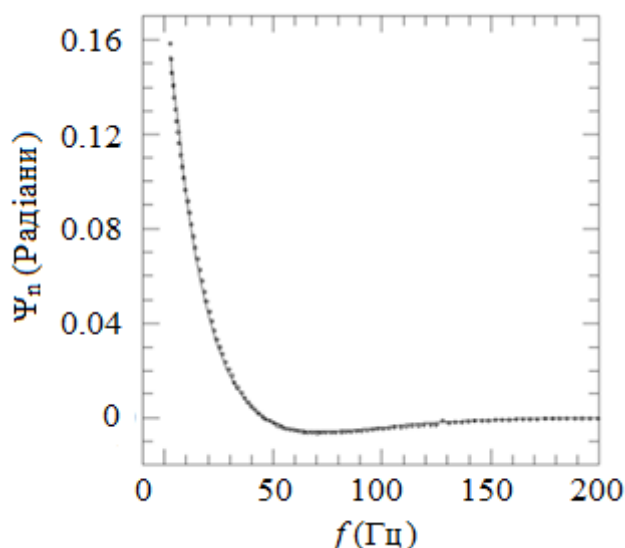


Рис. 2.12. Частотна розгортка фази нормалізованого ФПЕ сигналу для термопасти Dow Corning 340. Точки – експериментальні дані, суцільна лінія – фітінг рівнянням (2.32) [164].

На рис. 2.13 *а* наведено частотне сканування фази нормалізованого ФПЕ сигналу для трьох відібраних матеріалів з: високою ефузією (Cu), низькою ефузією (полімер, поліімід) та зразок, ефузія якого є близькою до ефузії піроелементу (KCl). На цьому рисунку представлений широкий діапазон частот для того, щоб переконатися, що фаза Ψ_n сигналу асимптотично наближається до нуля при високих частотах. Тим не менше, найбільша чутливість кривої до теплової ефузії зразка спостерігається при низьких частотах. Було перевірено, що для коректного визначення e_s достатньо використовувати низькочастотний діапазон приблизно 1-50 Гц, тобто близько до точки перетину залежності $\Psi_n(f)$ з віссю абсцис. На рис. 2.13 *б* зображені експериментальні результати отримані для декількох матеріалів досліджених в роботі [164]. Знайдені значення, наведені в таблиці 2.3, добре узгоджуються з літературними, підтверджуючи практичну

цінність запропонованої методики. У всіх випадках числові значення параметру $L_f / \sqrt{D_f}$ були в діапазоні 0.01-0.03 $\text{с}^{0.5}$, що відповідає адекватній товщині термопасти 5-15 мкм.

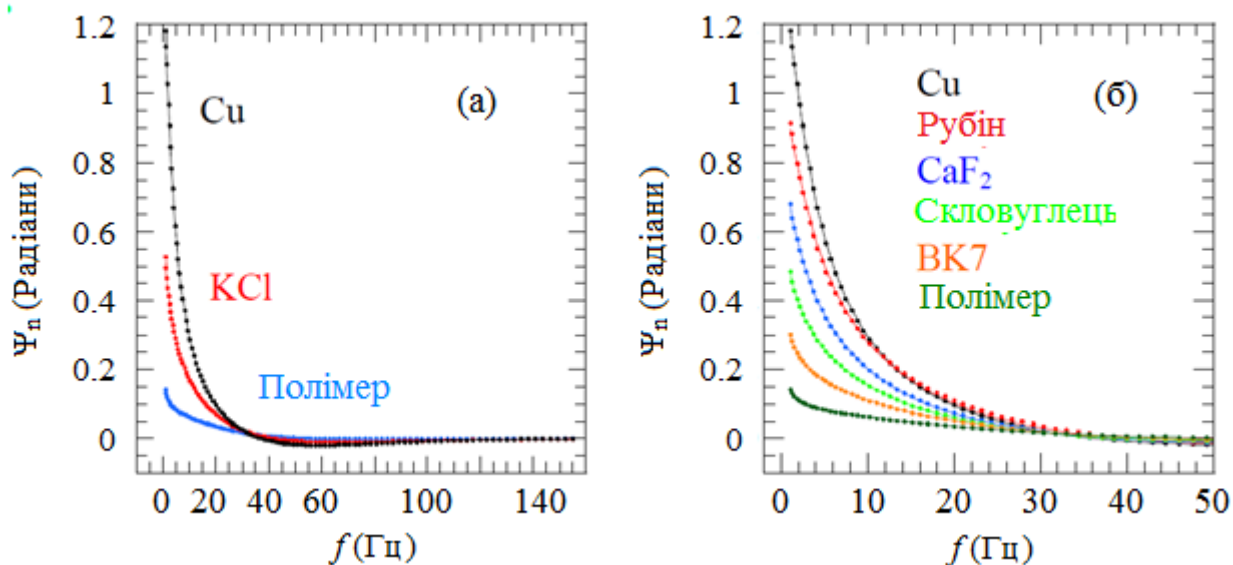


Рис. 2.13. Частотні розгортки фази нормованого сигналу: (а) для трьох відібраних матеріалів (Cu, KCl та полімеру) у широкому діапазоні частот і (б) для декількох твердих зразків при низьких частотах. Точки – експериментальні дані, суцільні лінії – фітінги рівнянням 2.30 [164].

Основна мета застосування цього методу полягає у можливості проведення вимірювань температурної залежності коефіцієнта теплової ефузії твердих речовин в режимах нагрівання та охолодження поблизу їх фазових переходів. Це можна реалізувати наступним чином. Спочатку знаходимо параметри $L_f / \sqrt{D_f}$ та e_f із стандартного сканування ФПЕ сигналу за частотою. Потім вибираємо частоту при якій ФПЕ сигнал нечутливий до термічної товщини термопасти (в нашому випадку $f=1\text{Гц}$). Далі фіксуємо цю частоту і двічі проводимо розгортку за температурою (для одного сенсора та для сенсора із зразком) для того, щоб нормалізувати ФПЕ сигнал. Таким чином, отримуємо залежність нормалізованої фази Ψ_n як функцію температури. І, нарешті, розв'язавши рівняння (2.32) при кожній температурі, знаходимо криву $e_s(T)$. На рис. 2.14 зображена, температурна еволюція теплової ефузії монокристалу CoO в області антиферомагнітного фазового переходу ($T_N \approx 288\text{ K}$) [165]. Цей результат був отриманий в режимі неперервного нагрівання при фіксованій швидкості зміни температури 60мК/хв .

Як видно з графіка, біля критичної точки спостерігається чітка λ -подібна аномалія, демонструючи високу чутливість методики до зміни теплових властивостей твердих матеріалів в околі їх фазових переходів.

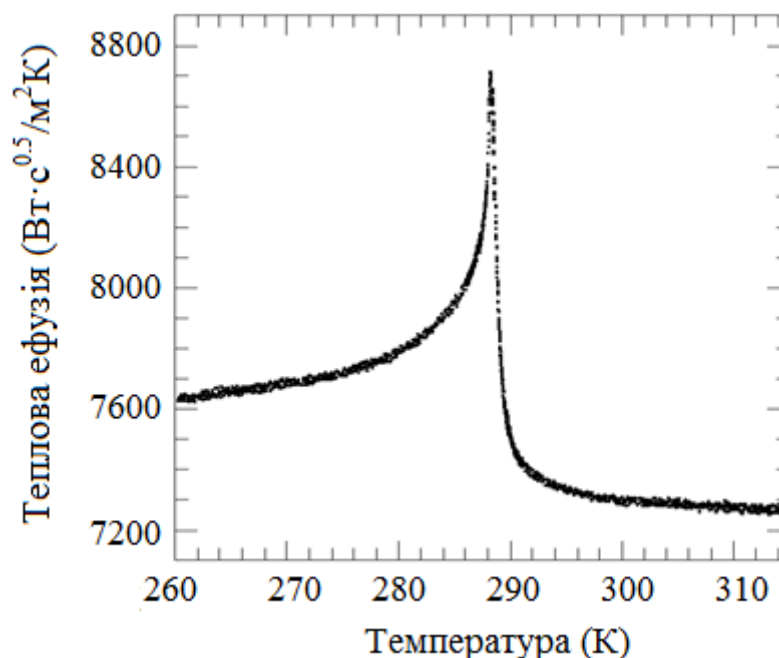


Рис. 2.14. Температурна залежність теплової ефузії CoO в околі антиферромагнітного ФП [164].

Таблиця 2.3.

Коефіцієнт теплової ефузії e_s матеріалів досліджених в роботі [164].

Матеріал	e_s (Вт·с ^{0.5} ·м ⁻² ·К ⁻¹)	e_s літературне (Вт·с ^{0.5} ·м ⁻² ·К ⁻¹) [166-171]
Cu	37800±1400	37150
SiC	24300±1100	22000-26000
Рубін	10900±400	11650
Sn	10300±300	10510
Pb	7040±200	7190
CaF ₂	5180±150	5236
LiTaO ₃	3860±80	3750
KCl	3040±60	2998
Скловуглець	2620±50	2530
Склокераміка "Zerodur"	1600±40	1719
Скло (BK7)	1540±40	1549
Поліетиленова піна	680±30	759
Полімер	610±20	638

2.4 Природа наднизької теплопровідності сімейства сегнетоелектриків $\text{Sn(Pb)}_2\text{P}_2\text{S(Se)}_6$

На сучасному етапі розвитку фізики особлива увага науковців прикована до пошуку можливих шляхів мінімізації решіткової теплопровідності напівпровідникових матеріалів [183, 185]. Ця проблема є однією з визначальних у галузі термоелектроніки, де втрати тепла можуть бути перетворені в корисну електроенергію. Тому, розуміння природи механізмів, які виробляють тепловий опір у кристалічних твердих тілах може дати нові ідеї у виробництві перспективних термоелектричних матеріалів. Варто відзначити, що теплопровідність напівпровідників сильно залежить від ангармонізму кристалічної решітки, основними джерелами якого може бути: сильна взаємодія між м'якими оптичними та акустичними фононними гілками [184, 185], релаксація неподіленої електронної пари [186, 187], резонансний хімічний зв'язок [188, 189], складна кристалічна структура [190]. Крім того, флуктуації маси у змішаних кристалах може створювати додаткові центри розсіювання теплонесучих фононів [191, 192] ефективно придушуючи решіткову теплопровідність.

Беручи до уваги вищезгадані механізми, спробуємо пояснити вплив різних факторів ангармонізму на форму кривих теплопровідності, з урахуванням специфіки фазової діаграми досліджуваних твердих розчинів $\text{Sn(Pb)}_2\text{P}_2\text{S(Se)}_6$. Незважаючи на те, що досліджувані матеріали не є термоелектриками, фізична інтерпретація результатів має важливе прикладне значення, яке може слугувати хорошим фундаментом для подальших досліджень. Крім того, увесь спектр експериментальних даних разом з теоретичним описом, дасть ґрунтовне розуміння про явище поширення тепла у фосфоровмісних халькогенідах типу $\text{Sn(Pb)}_2\text{P}_2\text{S(Se)}_6$. Це також дасть змогу глибше зрозуміти природу процесів електрон-фононної взаємодії, що відбуваються в цих кристалах. Тверді розчини $\text{Sn(Pb)}_2\text{P}_2\text{S(Se)}_6$ є підходящим кандидатом для виконання такого широкого дослідження по кільком причинам.

По-перше, це пов'язано з складною формою фазової діаграми. Зауважимо, що поява сегнетоелектричної фази в $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ пов'язана із зм'якшенням поперечної полярної оптичної моди (ТО) поблизу центру зони Бріллюена [193, 194]. Поява неспівмірної модульованої фази в більш ковалентному кристалі $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ виникає за рахунок лінійної взаємодії м'якої поперечної оптичної моди коливання (ТО) з повздовжньою акустичною (LA) та поперечною акустичною модами (LA) [194, 31]. Для свинцевих сполук $\text{Pb}_2\text{P}_2\text{S}_6$ та $\text{Pb}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ параелектрична фаза стабілізується аж до найнижчих температур [39, 195]. Завдяки такому набору характеристик, цікавим є порівняння теплових властивостей вихідних сполук $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$, $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$, $\text{Pb}_2\text{P}_2\text{S}_6$ та $\text{Pb}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ у широкому інтервалі температур.

По-друге, це сімейство кристалів дозволяє отримати ряд стабільних твердих розчинів $(\text{Pb}_y\text{Sn}_{1-y})_2\text{P}_2\text{S}_6$, $(\text{Pb}_y\text{Sn}_{1-y})_2\text{P}_2\text{Se}_6$ і $\text{Sn}_2\text{P}_2(\text{Se}_x\text{S}_{1-x})_6$, що дає можливість дослідити вплив флуктуації маси на регулярний хід теплопровідності.

По-третє, форма триямного локального потенціалу в $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ [47] чутлива до змін, спричинених ізовалентним заміщенням атомів олова в кристалічній решітці, а також до змін температури. В результаті цього, форма і глибина центральних та бічних ям потенціалу можуть бути сильно модифіковані, утворюючи нові джерела ангармонізму.

Нещодавно було показано, що крім вкладу неподіленої електронної пари $\text{Sn}^{2+} 5s^2$, перезарядка іонів фосфору $\text{P}^{4+} + \text{P}^{4+} \leftrightarrow \text{P}^{3+} + \text{P}^{5+}$ також бере участь у коливаннях валентності, утворюючи нестабільності в параелектричній фазі кристалу $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ [196]. Таким чином, релаксації неподіленої електронної пари Sn^{2+} разом із флуктуаціями валентності є причиною сильного ангармонізму кристалічної решітки, яка характеризується високим значенням коефіцієнта Грюнайзена: з використанням акустичних даних, авторами робіт [197, 40] було визначено, що $\gamma = 1.52$ для $\text{Pb}_2\text{P}_2\text{S}_6$ і $\gamma = 1.36$ для параелектричної фази в $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$. Температурні залежності теплопровідності для всіх досліджених зразків $((\text{Pb}_y\text{Sn}_{1-y})_2\text{P}_2\text{Se}_6$: $y=0, 0.1, 0.2, 0.47, 0.8, 1$ та $(\text{Pb}_y\text{Sn}_{1-y})_2\text{P}_2\text{S}_6$: $y=0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.45, 0.8$ та 1) були розраховані шляхом змішування даних по тепловій дифузії D , з

теплоємністю C_p , раніше опублікованих в літературі [32, 42, 41, 57, 198] згідно виразу:

$$\kappa = C_p D. \quad (2.34)$$

У методиці розрахунку кривих теплопровідності було враховано тільки регулярний хід теплоємності, уникаючи областей виникнення критичних аномалій. Це зумовлено тим фактом, що вимірювання теплової дифузії та теплоємності проводилися на різних зразках, різними авторами та використовуючи різні температурні умови експерименту. Таким чином, точне положення і форма аномалій (якщо вони наявні) не збігаються на кривих теплової дифузії та теплоємності. Отже, провали на залежностях теплопровідності, представлених нижче, слід розглядати як “артефакти”, вид яких в основному зумовлений поєднанням кривих температуропровідності та регулярного ходу теплоємності. Враховуючи, що нас цікавить поведінка $\kappa(T)$ у широкому діапазоні температур, наявні “артефакти” не відіграють суттєвої ролі на остаточний результат представленого нижче аналізу.

На рис. 2.15 зображені температурна еволюція теплової дифузії D (ліворуч) та теплопровідності κ (праворуч) для чотирьох чистих сполук у широкому інтервалі температур. З графіків спостерігається чітке зростання кривих для обох теплових характеристик при охолодженні, що показує типову поведінку притаманну для теплоізоляторів.

При високих температурах у параелектричній фазі пара кристалів $\text{Pb}_2\text{P}_2\text{S}_6$ та $\text{Pb}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ мають дещо вищу теплову дифузію по відношенню до їх олов'яних аналогів. При низьких температурах ситуація інша, в сегнетоелектричному стані кристали $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ та $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ показують більше значення D відповідно до параелектриків $\text{Pb}_2\text{P}_2\text{S}_6$ та $\text{Pb}_2\text{P}_2\text{Se}_6$. Крім того, більш ковалентні з'єднання $\text{Pb}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ та $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ володіють меншою температуропровідністю у порівнянні з сірчаними аналогами.

Розглянемо криві теплопровідності (рис. 2.15 графік праворуч). Регулярні ходи параелектричної фази в $\text{Pb}_2\text{P}_2\text{S}_6$ та $\text{Pb}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ і сегнетоелектричної фази в $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ та $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ добре описуються класичним законом Ейкена, де $\kappa \sim T^n$ (наші

показники знаходяться в діапазоні від -0.8 до -1.2). Це підтверджує домінуючий вклад три-фононних процесів розсіювання у перенесенні тепла біля та вище температури Дебая: $\Theta_D \approx 85$ К для $\text{Pb}_2\text{P}_2\text{S}_6$, $\Theta_D \approx 55$ К для $\text{Pb}_2\text{P}_2\text{Se}_6$, $\Theta_D \approx 83$ К для $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ та $\Theta_D \approx 74$ К для $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ [42, 32, 199]. При високих температурах $T \gg \Theta_D$ в парафазі для всіх сполук теплопровідність релаксує до сталих значень. При низьких температурах, всередині сегнетоелектричної фази, теплопровідність в Sn-вмісних кристалах вища ніж для $\text{Pb}_2\text{P}_2\text{S}_6$ та $\text{Pb}_2\text{P}_2\text{Se}_6$.

Всередині неспівмірної фази в кристалі $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ у температурному проміжку між $T_c \approx 193$ К та $T_i \approx 221$ К теплопровідність досягає найнижчих значень з поміж усіх чотирьох сполук, і дуже слабо залежить від температури. Зауважимо, що аналогічне значення було знайдено авторами [59] для склоподібного матеріалу $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$. В неспівмірній фазі з періодом модуляції близько 14 елементарних комірок [194] вигинання зони Бріллюена може створювати додаткові центри розсіювання фононів, зумовлюючи ефективне придушення теплопровідності. При низьких температурах, близьких до 40К максимальне значення близько 6 Вт/м К було знайдено для $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ в той час, як мінімальне значення теплопровідності близько 1.7 Вт/м К зафіксоване для кристалу $\text{Pb}_2\text{P}_2\text{Se}_6$.

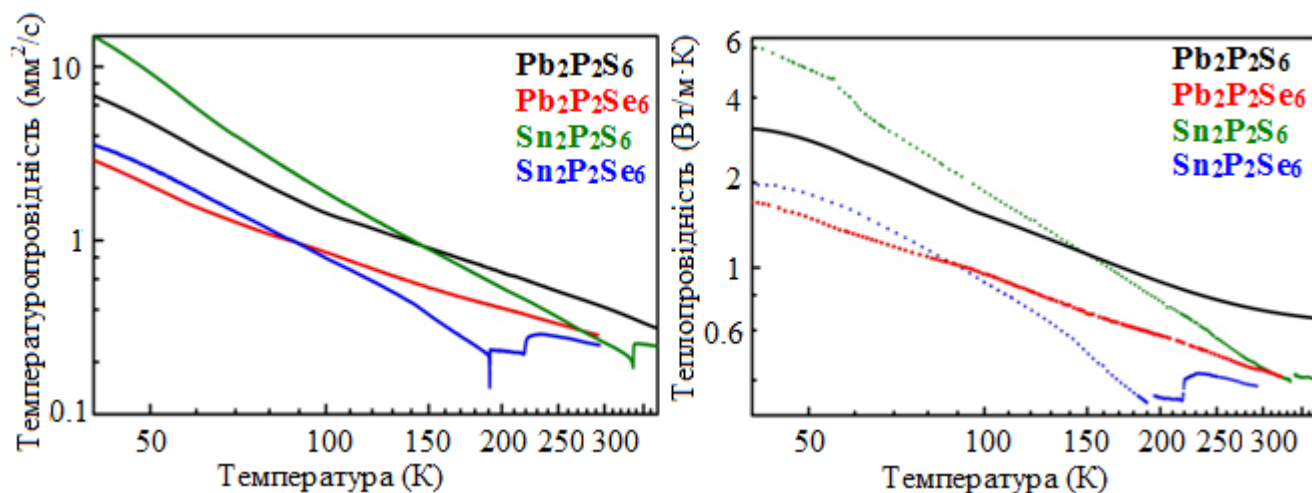


Рис. 2.15. Температурна еволюція температуропровідності (зліва) і теплопровідності (справа) для $\text{Pb}_2\text{P}_2\text{S}_6$, $\text{Pb}_2\text{P}_2\text{Se}_6$, $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ та $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$.

Для твердих розчинів $(\text{Pb}_y\text{Sn}_{1-y})_2\text{P}_2\text{S}_6$ та $(\text{Pb}_y\text{Sn}_{1-y})_2\text{P}_2\text{Se}_6$ залежності $\kappa(T)$ сильно модифіковані (рис. 2.16, 2.17). Порівнюючи криві представлені на рис.

2.16-2.17, можна спостерігати значний контраст між чистими і легованими кристалами. Це зумовлено впливом флуктуації маси та дефектністю кристалічних решіток, спричинене введенням катіонів Pb^{2+} у структуру кристалів $Sn_2P_2S_6$ та $Sn_2P_2Se_6$. Таке заміщення атомів, очевидно, створює додаткове джерело розсіювання фононів. Особливо чітко цей ефект проявляється при низьких температурах (<100 K), для концентрацій Pb близько $y \approx 0.5$ як у сульфідних так і в селенідних твердих розчинах. Тут, теплопровідність придушена у кілька разів у порівнянні з чистими сполуками, досягнувши відмітки майже 0.5 Вт/м К (рис. 2.16-2.18). В області високих температур (вище 250 K) суттєвих змін не виявлено. Це свідчить про те, що ангармонізм кристалічної решітки настільки сильний, що вплив додаткового механізму розсіювання зумовленого флуктуаціями маси не відіграє суттєву роль.

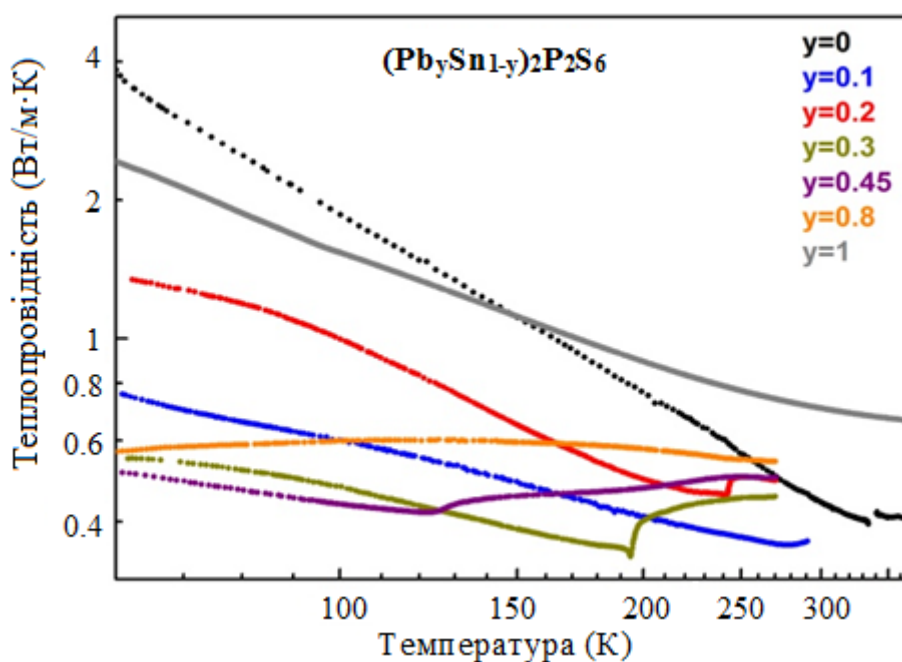


Рис. 2.16. Температурна залежність теплопровідності для $(Pb_ySn_{1-y})_2P_2S_6$ кристалів, представлена у логарифмічному масштабі.

Найбільш незвичну поведінку теплопровідності було виявлено для селенідних змішаних кристалів з вмістом свинцю $y=0.2$ та $y=0.47$. Для цих двох зразків залежності $\kappa(T)$ показують м'яке зменшення при охолодженні, що схоже на температурну еволюцію склоподібного $Sn_2P_2Se_6$ [59] (рис. 2.17). Такі особливості $\kappa(T)$ пов'язані з регулярним ходом теплоємності та температурними змінами

групової швидкості теплонесучих фононів, характеризованих тепловою дифузією, а також їхніми часами життя.

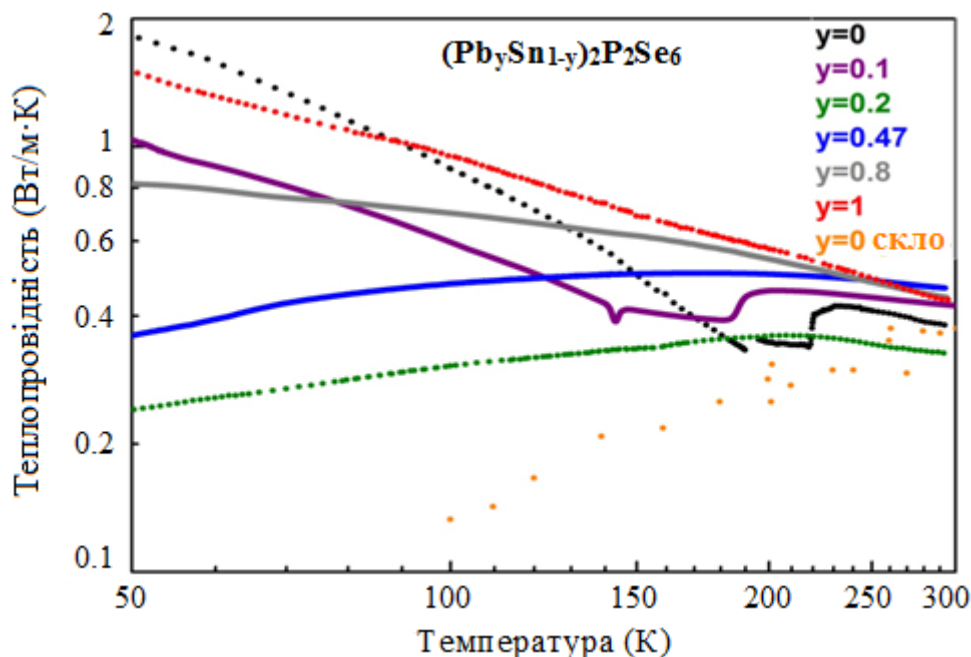


Рис. 2.17. Температурна залежність теплопровідності для $(\text{Pb}_y\text{Sn}_{1-y})_2\text{P}_2\text{Se}_6$ кристалів, представлена у логарифмічному масштабі. Дані для склоподібного $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ взяті з [59].

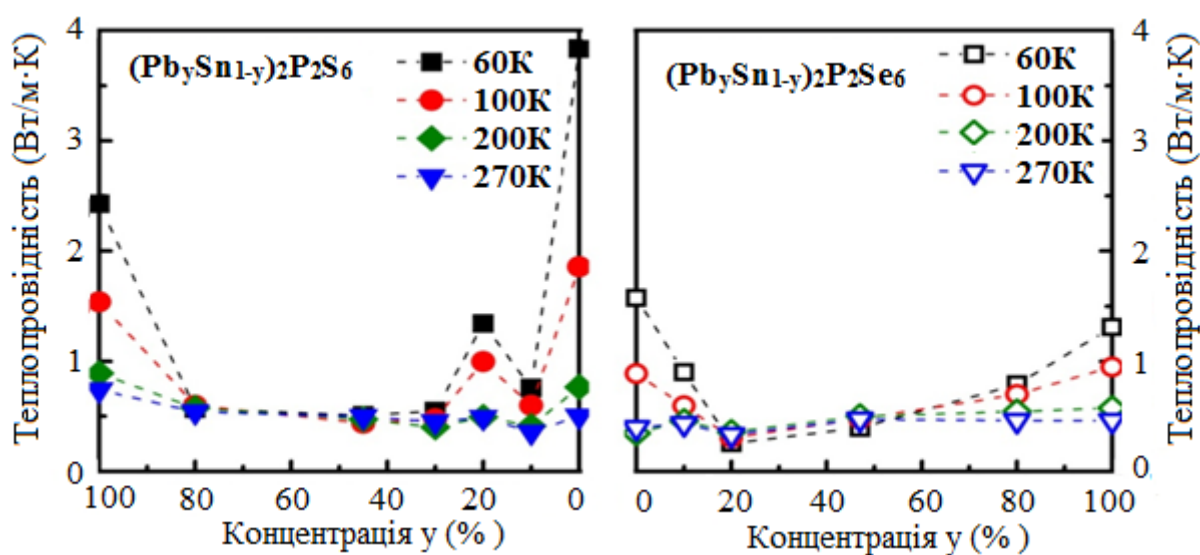


Рис. 2.18. Концентраційна залежність теплопровідності для $(\text{Pb}_y\text{Sn}_{1-y})_2\text{P}_2\text{S}_6$ та $(\text{Pb}_y\text{Sn}_{1-y})_2\text{P}_2\text{Se}_6$ твердих розчинів при різних температурах.

Додатково було досліджено можливий вплив домішок Ge на теплові властивості сегнетоелектрика $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ і параелектрика $\text{Pb}_2\text{P}_2\text{S}_6$ (рис. 2.19). Виявлено, що легування атомами Ge збільшує температуропровідність та теплопровідність сполуки $\text{Pb}_2\text{P}_2\text{S}_6$ при охолодженні. Поблизу 40K легований зразок досягає максимального значення теплопровідності близько 5 Вт/м К (див.

3.19), тоді як чистий кристал при тій же температурі показує близько 3 Вт/м К. З іншої сторони, атоми Ge практично не мають впливу на залежності $D(T)$ та $\kappa(T)$ у сегнетоелектричній фазі кристалу $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ (рис. 2.19).

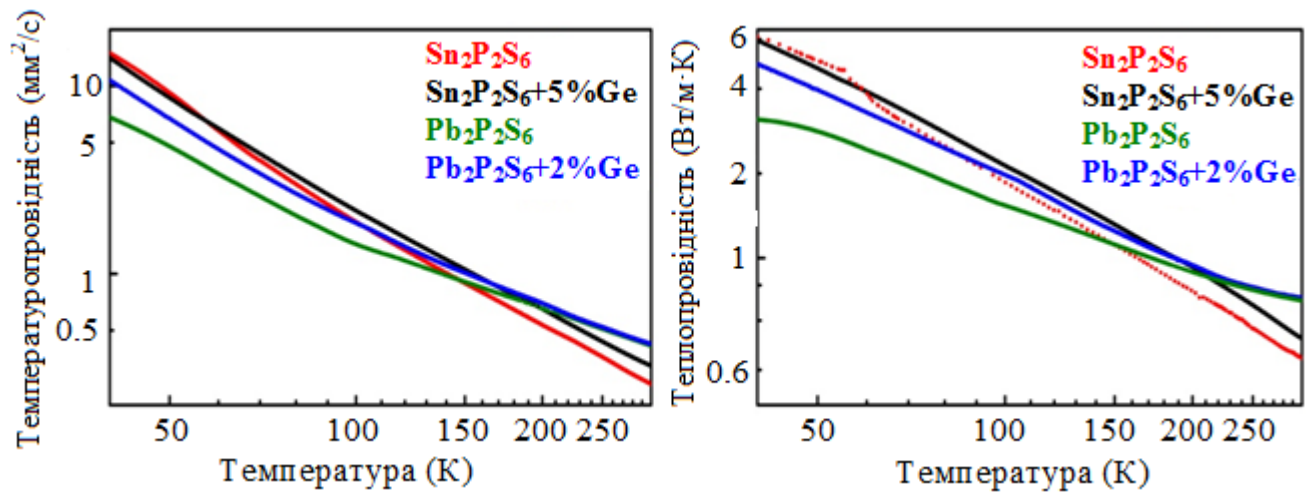


Рис. 2.19. Температурна залежність температуропровідності (ліворуч) і теплопровідності (праворуч) для чистих сполук $\text{Pb}_2\text{P}_2\text{S}_6$ і $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ та кристалів $\text{Pb}_2\text{P}_2\text{S}_6$ і $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$, легованих Ge.

Спробуємо пояснити наднизьку теплопровідність, отриману для системи $\text{Sn}(\text{Pb})_2\text{P}_2\text{S}(\text{Se})_6$. Для оцінки мінімально можливої межі теплопровідності для цього типу матеріалів, використаємо рівняння, яке описує “аморфний ліміт теплопровідності” для кристалів [200]:

$$\kappa_{\min} = \left(\frac{\pi}{6}\right)^{1/3} k_B n^{2/3} \sum_i v_i \left(\frac{T}{\theta_i}\right)^2 \int_0^{\theta_i/T} \frac{x^3 e^x}{(e^x - 1)^2} dx. \quad (2.35)$$

Тут сумування ведеться по трьом звуковим модам (дві поперечні і одна поздовжня) зі швидкостями v_i , θ_i – температура Дебая для кожної моди $\theta_i = v_i (\hbar/k_B) (6\pi^2 n)^{1/3}$, n – кількість атомів, k_B – постійна Больцмана.

Таким чином, беручи до уваги значення швидкостей звуку $v_{LA}=2760$ м/с, $v_{TA1}=1830$ м/с і $v_{TA2}=1690$ м/с для кристалу $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ [3], розрахована крива мінімального значення теплопровідності має вигляд представлений на рис. 2.20. Цей кристал вибирався не випадково тому, що даний теоретичний прогноз можна порівняти з доступними даними для склоподібного $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$. Крім того, зразок $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ володіє найнижчою провідністю при високих температурах серед всіх

вихідних сполук (див. 2.15). Як видно з рис. 3.20 близько 300 К крива виходить на насичення досягнувши 0.4 Вт/м К, і практично збігається із значенням отриманим для склоподібного $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ (рис. 2.17). Отже, для всіх чотирьох кристалів при кімнатній температурі, теплопровідність прямує до відповідних їм мінімальних значень. Це, в свою чергу, означає, що довжина вільного пробігу фононів l досягає своєї мінімальної довжини, яка є співрозмірною з розміром елементарної комірки ($l \approx 10 \div 20 \text{ \AA}$).

Обговоримо температурну еволюцію експериментально отриманих кривих $\kappa(T)$, враховуючи фізичні механізми, які відповідальні за тепловий опір, а також за ангармонізм кристалічної решітки в системі $\text{Sn}(\text{Pb})_2\text{P}_2\text{S}(\text{Se})_6$.

Сильний ангармонізм решітки спостерігався за допомогою вимірювання розсіювання нейтронів, проведених для кристалів $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ та $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ [193, 194], де авторами було показано температурну залежність взаємодії м'яких оптичних фононних гілок з поздовжньою та поперечною акустичними гілками в оберненому просторі зони Бріллюена. Така взаємодія фононних віток проявлялася при дослідженні затухання ультразвукових та гіперзвукових хвиль [31].

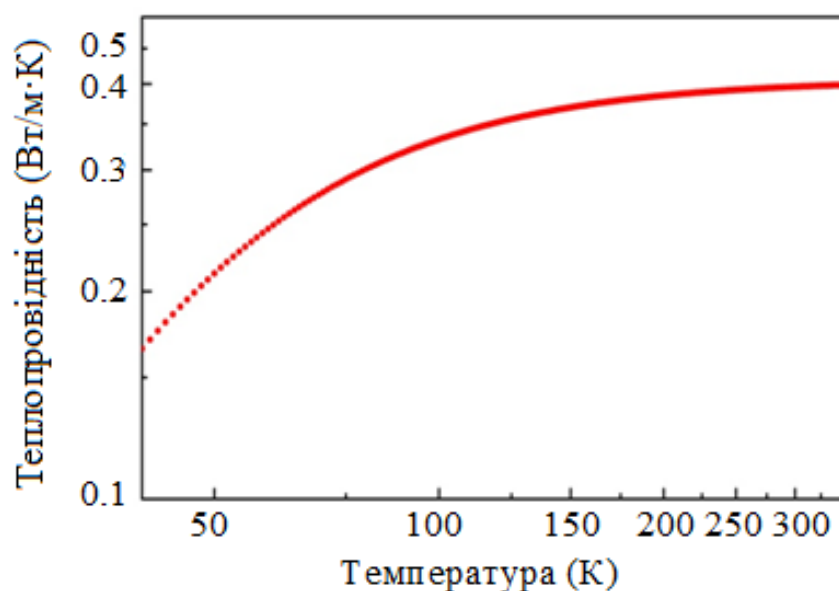


Рис. 2.20. Розрахована залежність для мінімального значення теплопровідності в $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$.

Експериментальні результати про фононний ангармонізм в параелектричній фазі кристалу $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ можна інтерпретувати з урахуванням механізмів фазових

переходів, передбачених моделлю БЕГ у системах з локальним триямним потенціалом для флуктуацій параметра порядку [3, 39, 47, 201]. У випадку катіонної підрешітки Sn^{2+} бічні ями потенціалу значно глибші за центральну у порівнянні з центросиметричною підрешіткою Pb^{2+} , для якої центральна яма локального потенціалу є найглибшою. Така ситуація пов'язана із значно меншою стереоактивністю іонів Pb^{2+} у порівнянні з Sn^{2+} [195]. Тут, флуктуації валентності $\text{P}^{4+} + \text{P}^{4+} \leftrightarrow \text{P}^{3+} + \text{P}^{5+}$ також можуть мати важливе значення для електрон-фононної взаємодії [195].

Експериментальні криві теплопровідності досить добре корелюють із загальною фазовою діаграмою досліджуваних кристалів. При низьких температурах у сегнетоелектричній фазі, динаміка кристалічної решітки не збуджена релаксаціями неподіленої електронної пари, так як псевдоспіни з найбільшою ймовірністю розміщені в бокових ямах потенціалу з найнижчою енергією. З іншої сторони, при нагріванні вище 250 К, ймовірність знаходження псевдоспіна в центральній ямі зростає, водночас, збільшується і вклад релаксацій електронної пари. Це у свою чергу, призводить до підвищення ангармонізму кристалічної решітки. Така картина корелює зі спостережуваним зростанням теплопровідності при охолодженні для кристалу $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$, $\kappa(T)$ якого зростає вище, ніж для кристалу $\text{Pb}_2\text{P}_2\text{S}_6$ (рис. 2.15). Аналогічну поведінку $\kappa(T)$ також виявлено і для селенідної пари $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ та $\text{Pb}_2\text{P}_2\text{Se}_6$.

Звернемо увагу до твердих розчинів. Для селенідного кристалу з $y=0.2$, мінімум теплопровідності досягається близько до $T_i \approx 160$ К (≈ 0.3 Вт/м К) (рис. 2.17), що є нижчим, ніж мінімум, який спостерігається в зразку $(\text{Pb}_y\text{Sn}_{1-y})_2\text{P}_2\text{S}_6$ з $y=0.45$ поблизу $T_0 \approx 125$ К (≈ 0.45 Вт/м К) (рис. 2.16). Таке порівняння показує, що для селенідного хімічного аналогу притаманне більш сильне зм'якшення групової швидкості теплонесучих фононів, в результаті взаємозв'язку між м'якою оптичною і акустичною гілками, пов'язаних з переходом у неспівмірну (IC) фазу. Крім того, цей ефект має електронний характер: більш ковалентний характер хімічних зв'язків у селенідах підсилює взаємозв'язок, асоційований з появою модульованої фази [194, 31]. Варто підкреслити один важливий аспект.

Порівнюючи нахили та абсолютні значення експериментально отриманих залежностей $\kappa(T)$ (рис. 2.16 і 2.17) із розрахованою кривою для $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ (рис. 2.20), було виявлено, що серед всіх зразків твердий розчин $(\text{Pb}_{0.2}\text{Sn}_{0.8})_2\text{P}_2\text{Se}_6$ має найбільш схожу поведінку до теоретичної обчисленої залежності (рис. 2.21). Для обох залежностей теплопровідність збільшується із ростом температури (подібна тенденція спостерігається тільки в легованих зразках проміжних концентрацій), у цьому твердому розчині теплопровідність максимально придушена. Це говорить нам про те, що сильний взаємозв'язок оптичних і акустичних фононних гілок, що провокує появу модульованої фази, разом із флуктуаціями маси, може ефективно зменшити теплопровідність кристалічних напівпровідників.

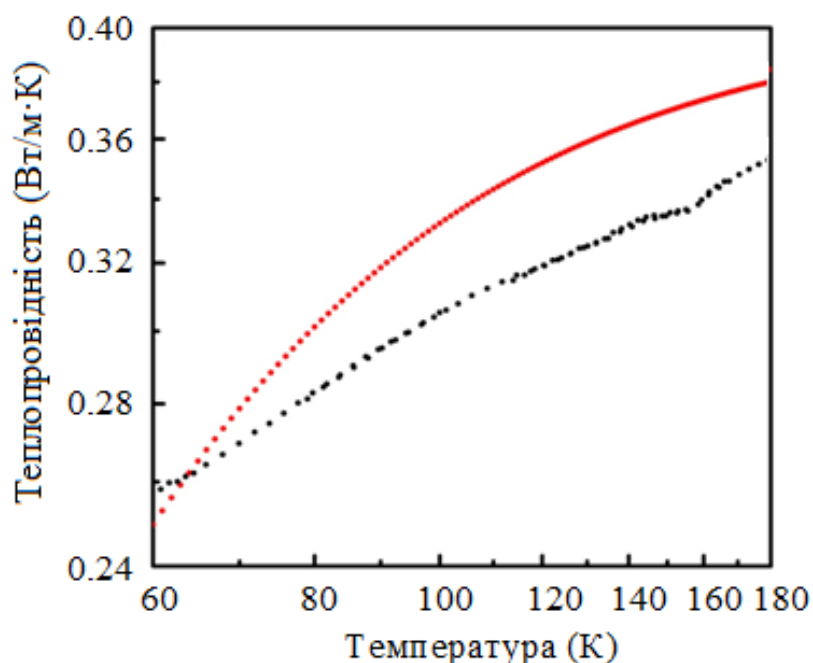


Рис. 2.21. Експериментальна крива теплопровідності для кристалу $(\text{Pb}_{0.2}\text{Sn}_{0.8})_2\text{P}_2\text{Se}_6$ (чорні точки) та розраховане мінімальне значення $\kappa(T)$ за формулою 3.14 для $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ (червоні точки).

І, нарешті, вплив сильно стереоактивних катіонів Ge^{2+} можна легко інтерпретувати. 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, германій немає практично ніякого впливу на ангармонізм, отже, і на теплові властивості. У випадку ж параелектричного кристалу $\text{Pb}_2\text{P}_2\text{S}_6$, 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 (рис. 2.19).

Висновки до розділу 2

У розділі коротко розглянуто переваги фотопіроелектричної (ФПЕ) калориметрії у порівнянні з іншими методами для дослідження термодинамічних характеристик матеріалів. Зроблено детальний математичний опис двох конфігурацій “ФПЕ-Н назад” та “ФПЕ-П перед”, які дозволяють одночасно вивчати динамічні теплові властивості (температуропровідність та теплова ефузія) різних матеріалів. Приведено опис експериментальних установок, які безпосередньо використовувалися для досліджень. Описані експериментальні результати теплових властивостей отримані для кристалу LiTaO_3 , який використовувався в якості джерела фотопіроелектричного сигналу. Запропоновано альтернативну методику, яка дозволяє досліджувати температурну еволюцію теплової ефузії твердих тіл, використовуючи тільки фазу індукованого ФПЕ сигналу.

Досліджені температурні залежності коефіцієнта теплопровідності $\kappa(T)$ вказують на наднизькі значення (~ 0.5 Вт/м К) для кристалів $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$, $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$, $\text{Pb}_2\text{P}_2\text{S}_6$ та $\text{Pb}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ у центросиметричній фазі при температурах більших 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 зарядовим диспропорціонуванням $\text{P}^{4+} + \text{P}^{4+} \leftrightarrow \text{P}^{3+} + \text{P}^{5+}$ в аніонних структурних групах $(\text{P}_2\text{S}_6)^{4-}$. При низьких температурах 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.

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 підгратці суттєво знижуються 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.

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.

РОЗДІЛ 3

ТЕМПЕРАТУРОПРОВІДНІСТЬ СЕГНЕТОЕЛЕКТРИЧНИХ ТВЕРДИХ РОЗЧИНІВ $(\text{Pb}_x\text{Sn}_{1-x})_2\text{P}_2\text{S}_6$ ТА $(\text{Pb}_x\text{Sn}_{1-x})_2\text{P}_2\text{Se}_6$

3.1 Критична поведінка при фазових переходах у сегнетоелектриках з мультикритичними точками

Класична теорія фазових переходів для сегнетоелектриків. Детальний опис напрацювань в області теорії фазових переходів, що мають пряме відношення до теми дисертації, зібраний в низці наукових робіт [63-82]. В цій частині розділу основна увага зосередиться на огляді найбільш важливих елементах теорії, які будуть використовуватися для інтерпретації та обговорення експериментальних результатів.

Ландау був першим, хто ввів поняття параметра порядку для опису фазових переходів. Параметр порядку представляє собою величину, яка дорівнюватиме нулю вище деякої критичної температури (при якій відбувається фазовий перехід) і відмінна від нуля нижче неї, наприклад: поляризація (в сегнетоелектричних переходах). Для неперервного фазового переходу другого роду, параметр порядку буде змінюватися неперервним способом. У цих переходах, на відміну від першого роду, не має ніякого прихованого тепла як і не має гістерезису при зміні фізичних величин. Ландау запропонував розписати вираз для термодинамічного потенціалу у вигляді ряду Тейлора в залежності від параметра порядку. Беручи до уваги загальні вимоги для стабільності станів та співіснування фаз, а також певні критерії симетрії, він запропонував наступний вираз, дійсний для фазових переходів другого роду

$$F = F_0 + \frac{\alpha(T - T_c)}{2} P^2 + \frac{\beta}{4} P^4 + \frac{\gamma}{6} P^6 + \frac{\delta}{2} (\bar{\nabla} P)^2 + \dots, \quad (3.1)$$

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 і є додатними (якщо β негативний, це означатиме фазовий перехід першого роду). Для трикритичної точки (де

закінчується співіснування трьох фаз) $\alpha=0$ та $\beta=0$, в той час як для точки Ліфшиця $\alpha=0$ та $\delta=0$.

Теорія також розглядає можливість з'єднання параметра порядку в деякими іншими змінними, такими як напруженість, яка є актуальною у випадку одновісних сегнетоелектриків [83]

$$F = F_0 + \frac{\alpha(T-T_c)}{2} P^2 + \frac{\beta}{4} P^4 + \frac{\gamma}{6} P^6 + \frac{1}{2} cu^2 + ruP^2, \quad (3.2)$$

де $c=c_{ijkl}$ – матриця пружних модулів, $u=u_{ij}$ – тензор деформації, $r=r_{ijkl}$ – коефіцієнт електрострикції, членами вищого порядку можна знехтувати. Це коротка версія потенціалу Ландау-Халатнікова, який включає в себе ще більшу кількість членів [84, 85].

Щоб отримати вимірювану величину таку, як теплоємність, вільна енергія повинна бути мінімізована по відношенню до параметра порядку (в першому випадку, поляризація P , а в другому, поляризація P і деформація u), для того, щоб отримати рівноважне значення параметра порядку в сегнетоелектричній фазі. Тому, взявши часткову похідну при сталому тиску від вільної енергії можемо отримати вираз для ізобарної теплоємності.

$$C_p = -T \left(\frac{\partial^2 F}{\partial T^2} \right)_p, \quad (3.3)$$

застосувавши рівняння 3.3 до виразу 3.2 матимемо:

$$C_p = -T \left(\frac{\partial^2 F}{\partial T^2} \right)_p = C_p^0 + \frac{\alpha^2}{2\beta'} \frac{T}{\sqrt{1-4At}}, \quad (3.4 \text{ а})$$

де C_p^0 – теплоємність у парафазі,

$$\beta' = \beta - \frac{2r}{c^2}, \quad (3.4 \text{ б})$$

$$A = \frac{\gamma\alpha}{\beta'^2} \quad (3.4 \text{ в})$$

Таким чином, аномальна частина теплоємності може бути виражена

$$\Delta C_p = \frac{\alpha^2}{2\beta'} \frac{T}{\sqrt{1-4At}}. \quad (3.5)$$

Порівняння експериментально отриманої аномальної частини теплоємності з останнім рівнянням, дозволить перевірити правомірність теорії, а також знайти феноменологічні коефіцієнти в розкладі Ландау.

Такий підхід був досить успішним при описі критичної поведінки деяких сегнетоелектриків, але не у випадку магнітних матеріалів, (де намагніченість грає роль параметра порядку). З розвитком фізики фазових переходів застосовність цієї теорії стала обмежуватися. В реальній фізичній системі, при наближенні до критичної температури (де так звана приведена температура $t=(T-T_C)/T_C$ прямує до нуля), починають з'являтися флуктуації параметра порядку, які стають все більш і більш відчутні, при зменшенні t , аж поки вони не домінують при переході. Такі флуктуації не передбачені теорією Ландау, де, параметр порядку є однорідним по всьому об'ємі кристалу.

Подальші теоретичні розробки були проведені з метою розширення класичного підходу Ландау, враховуючи флуктуаційну поправку, в результаті чого аномалія теплоємності може бути описана формулою:

$$\Delta c_p = \frac{k_B T^2 \alpha^{3/2}}{8\pi \delta^{3/2}} (T - T_C)^{-1/2}; \quad \Delta c_p \sim t^{-1/2}. \quad (3.6)$$

Але такого доповнення до підходу Ландау також виявилось недостатньо для більшості сегнетоелектричних матеріалів. У випадку одновісних сегнетоелектриків, просторово-неоднорідний розподіл параметра порядку, пов'язаний з появою макроскопічного електричного поля, може впливати на флуктуації. Присутність диполь-дипольної взаємодії може сильно придушити флуктуаційні ефекти, і теоретична модель, яка приймає до уваги дану взаємодію призводить до наступного виразу для опису аномалії теплоємності

$$\Delta c_p = \frac{k_B T^2 \alpha^2}{\sqrt{2} (2\pi)^{3/2} \delta^{3/2} a} \ln \left(\frac{T - T_C}{T_C} \right); \quad \Delta c_p \sim \ln t. \quad (3.7)$$

Ця логарифмічна поправка до класичної теорії Ландау виявилася дуже корисною для багатьох одновісних сегнетоелектричних матеріалів. Ще одна можливість полягає в тому, коли загасання флуктуацій досить малі, і рівняння (3.6) може бути

практично застосовним. В такому випадку повинна бути введена невелика логарифмічна поправка, яка перетворить рівняння (3.6) у вираз

$$\Delta c_p \sim t^{-1/2} |\ln t|^b, \quad 0.1 < b < 0.33. \quad (3.8)$$

Важливим також є вклад заряджених дефектів в аномалію. Загалом, дефекти відповідають за округлення та спотворення аномалії при фазових переходах, але автори робіт [86, 87] показали, що у випадку заряджених дефектів у сегнетоелектриках, вони можуть привести до більш сильних аномалій, оскільки вони індукують далеко діючі збурення параметра порядку. Залежність питомої теплоємності в цьому випадку має вигляд

$$\Delta c_p \sim t^{-3/2}. \quad (3.9)$$

Ще одне цікаве питання застосовності розширеної теорії Ландау полягає у наступному: як близько до критичної температури флуктуації параметра порядку починають домінувати, що використання флуктуаційної поправки вже недостатньо для коректного опису аномалії. Так званий критерій Гінзбурга [88] вказує на діапазон температури, за рамками якого флуктуаційна поправка може бути застосована. Цей діапазон пов'язаний з іншим важливим параметром довжиною кореляції ξ , який показує, як далеко флуктуації параметра порядку відчувуються в зразку або, іншими словами, вказує на розмір цих коливань. Далеко від критичної температури ξ мала (і теорія Ландау буде діяти), але кореляційна довжина зростає при безпосередньому наближенні до критичної температури, стаючи практично співрозмірною із розмірами зразка (і теорія Ландау стане незастосовною).

Для магнітних матеріалів, підхід Ландау був вкрай невдалим, що дало поштовх до розробки сучасної теорії критичної поведінки, початок якої датується з 1980-ми роками. Цей підхід також може бути використаний і для сегнетоелектриків, у випадках коли класичні теорії не можуть пояснити їх критичну поведінку.

Розрахунки теорії ренормгрупового аналізу. У безпосередній близькості до фазового переходу II-го роду, питома теплоємність часто представляє аномалію, яка описується законом

$$c_p \propto A^{\pm} \left| \frac{T-T_C}{T_C} \right|^{-\alpha}; \quad c_p \propto A^{\pm} |t|^{-\alpha} \quad (A^- \text{ for } T < T_C, \quad A^+ \text{ for } T > T_C) \quad (3.10)$$

Але це не єдина фізична величина, з поведінкою такого типу. У магнітних системах, наприклад, спонтанна намагніченість (M_S), обернена сприйнятливість (χ_0^{-1}) та критичні ізотерми ($M(H)$ при $T=T_C$) задовольняють аналогічні рівняння з різними критичними показниками.

$$M_S(T) \sim |t|^{\beta} \quad (T < T_C), \quad (3.11)$$

$$\chi_0^{-1}(T) \sim |t|^{\gamma} \quad (T > T_C), \quad (3.12)$$

$$M(H) \sim H^{1/\delta} \quad (T = T_C). \quad (3.13)$$

З теорії добре відомо, що всі ці критичні показники взаємопов'язані [151]

$$\alpha + 2\beta + \gamma = 2; \quad (3.14)$$

$$\delta = 1 + \gamma/\beta. \quad (3.15)$$

Різні набори значень цих показників відповідають різним теоретичним моделям (так звані “класи універсальності”), які були теоретично розроблені для окремого виразу Гамільтоніану, що описує фізичну систему. Конкретні значення цих показників були передбачені різними методами, найбільш важливим з яких є теорія ренормованих груп [89-91]. На відміну від теорії середнього поля, тут коливання параметра порядку повністю прийняті до уваги навіть тоді, коли довжина кореляції сильно зростає, при $t \rightarrow 0$. У таблиці 3.1 наведені значення критичних показників для моделі середнього поля (що передбачає далеко діючу взаємодію, і є еквівалентною до підходу Ландау), ізотропної 3-мірної моделі Гейзенберга, планарної 3-мірної ХУ-моделі та одновісної 3-мірної моделі Ізінга, відповідно до впорядкування спінів та числа спінових компонентів, необхідних для опису поведінки системи. Повний опис всіх класів універсальності можна знайти в оглядових статтях [73-81].

Основні класи універсальності для магнітних систем [89-91]

Клас універсальності	α	β	γ	δ	A^+/A^-
Модель середнього поля	0	0.5	1.0	3.0	-
3D-Ізінг	0.11	0.3265	1.237	4.79	0.53
3D-XY	-0.014	0.34	1.30	4.82	1.06
3D-Гейзенберг	-0.115	0.365	1.386	4.80	1.52

Для сегнетоелектриків такі класи універсальності були розроблені авторами робіт [73, 74, 93-102]. Крім питомої теплоємності, існують також еквівалентні величини, для вивчення критичної поведінки, такі як спонтанна поляризація P_s та обернена сприйнятливість χ^{-1} .

$$c_p \sim A^\pm |t|^{-\alpha} \quad (A^- \text{ for } T < T_C, A^+ \text{ for } T > T_C) \quad (3.16)$$

$$P_s(T) \sim |t|^\beta \quad (T < T_C), \quad (3.17)$$

$$\chi^{-1}(T) \sim |t|^\gamma \quad (T > T_C). \quad (3.18)$$

Для яких також справедливе співвідношення

$$\alpha + 2\beta + \gamma = 2. \quad (3.19)$$

Таблиця 3.2 містить класи універсальності, знайдені для сегнетоелектричних матеріалів, де модель середнього поля ($\alpha=0$) є еквівалентною до класичної моделі Ландау. Наявність точки Ліфшиця суттєво підсилює флуктуації параметра порядку, що у свою чергу зумовить відхилення значення критичного показника від отриманого для середнього поля. Це призведе до зміни критичного індексу теплоємності від $\alpha=0$ до $\alpha=1/4$ для систем з взаємодіями короткого радіусу дії (L, m=1). З іншої сторони, флуктуації можуть бути сильно придушені в сегнетоелектриках з сильною дипольною взаємодією (що є справедливим для даного сімейства кристалів), і це відображено у зміні критичного показника $\alpha=1/6$ (UL, m=1). Інша ситуація, при якій флуктуаційні ефекти зменшуються відбувається в присутності трикритичної точки; для одновісних сегнетоелектриків в околі трикритичної точки Ліфшиця, де критичний показник для теплоємності буде $\alpha=0.5$ з малою логарифмічною поправкою, див. таблицю 3.2 (UTL, m=1).

У таблиці 3.2 співвідношення критичних амплітуд A^+/A^- для теплоємності не були включені, оскільки їх дуже важко передбачити математично, в рамках теорії ренормгрупи. Але це співвідношення також є важливим, так як воно допомагає розрізняти класи універсальності, коли критичні показники не сильно відрізняються один від одного (див. табл. 3.1 для магнітних систем). Тим не менше, кілька публікацій було присвячено тому, щоб знайти відношення амплітуд A^+/A^- для конкретних класів універсальності в сегнетоелектриках. Було показано, що для класу L ($m=1$), ця амплітуда може знаходитися в діапазоні 0.30-0.35 [104]. З іншої сторони, в наближенні Гауса, в точці Ліфшиця з далеко діючою взаємодією, це значення дорівнює 0.25, яке зростає до 0.42 якщо цією взаємодією знехтувати [105].

Таблиця 3.2.

Класи універсальності для сегнетоелектричних систем. S: звичайна критична точка, ізотропні взаємодії з малим радіусом дії, U з одновісною дипольною взаємодією, T трикритична точка, L точка Ліфшиця. Критичні індекси помічені зірочкою * мають логарифмічну поправку з показником x ; m – це число компонент параметра порядку.

Клас універсальності	α	β	γ	x	Джерело
Модель середнього поля	0	1/2	1		[73]
S	1/6	1/3	7/6	-	[93]
U	0*	1/2*	1*	1/3	[94, 95]
T	1/2*	1/4*	1*	1/3	[96]
UT	1/2	1/4	1	-	[101]
L, $m=1$	1/4	1/4	5/4	-	[97]
L, $m=2$	1/3	1/6	4/3	-	[97]
L, $m=3$	5/12	1/12	17/12	-	[97]
LT, $m=1$	9/14	1/7	29/28	-	[98, 99]
LT, $m=2$	31/40	3/80	43/40	-	[98, 99]
UL, $m=1$	1/6	1/3	17/16	-	[100]
UL, $m=2$	1/4	1/4	5/4	-	[100]
ULT, $m=1$	1/2*	1/4*	1*	1/10	[101]
ULT, $m=2$	19/48	13/48	17/16	-	[101]

Варто відзначити ще один аспект щодо виразу (3.16). Це рівняння включає в себе тільки одне значення для параметра α і воно повинно бути однаковим для

обох віток фазового переходу. Насправді, повне рівняння, яке, як правило, використовується для опису експериментальних кривих має наступний вигляд

$$c_p = B + Ct + A^+ |t|^{-\alpha} (1 + E^+ |t|^{0.5}), \quad (3.20)$$

де, лінійний член відповідає регулярному ходу теплоємності, а останній член відповідає за її аномальну частину. Коефіцієнт у круглих дужках представляє собою “скейлінг” поправку до аномалії [106, 107], але вона повинна бути невеликою. Теорія вимагає, щоб критичний показник α та коефіцієнт B були однаковими для обох гілок переходу [108].

Також зауважимо, що існує кілька інших вимірюваних величин, які можуть бути використані для вивчення критичної поведінки при фазових переходах, так як вони поведуться, як деякі з вже описаних фізичних змінних. Окремим випадком, актуальним для цього дослідження, є теплова дифузія D , яка пов'язана з теплоємністю наступним рівнянням

$$c_p(T) = \frac{\kappa(T)}{\rho D(T)}; \quad \frac{1}{D(T)} = \frac{\rho}{\kappa(T)} c_p(T), \quad (3.21)$$

де ρ – густина і κ теплопровідність досліджуваного зразка. Звідси видно, що питома теплоємність і обернена температуропровідність мають однакову критичну поведінку у випадках, якщо теплопровідність не має аномалій при переході, що є справедливим для досліджуваних матеріалів.

3.2 Критичні аномалії температуропровідності в сегнетоелектричних твердих розчинах $(\text{Pb}_y\text{Sn}_{1-y})_2\text{P}_2\text{S}_6$

Цей підрозділ дисертаційної роботи присвячений комплексному дослідженню теплових властивостей у широкому інтервалі температур представників лівої та правої частини загальної фазової діаграми, зображеної на (рис. 1.7). Як вже було встановлено раніше, введення іонів Pb^{2+} у катіонну підрешітку кристалу $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ призводить до зменшення критичної температури фазового переходу другого роду. Це зниження температури зумовлено послабленням середньої жорсткості зв'язків у кристалічній решітці, при заміщенні Sn на Pb [40]. Природа цього ослаблення пов'язана із різницею їх атомних радіусів

[41] та відмінностями електронних підсистем атомів Pb та Sn. Такі модифікації в кристалічній решітці сульфідних твердих розчинів можуть бути також відображені в термодинамічних властивостях кристалів, особливо в околі критичної точки. Аналогічний вплив катіонного заміщення у селенідних сполуках $(\text{Pb}_x\text{Sn}_{1-x})_2\text{P}_2\text{Se}_6$ призводить до зменшення температури обох переходів з параелектричної у неспівмірну фазу при T_i та з неспівмірної у полярну сегнетоелектричну при T_c . Одночасно, ширина модульованої фази значно збільшується [3]. Слід нагадати, що форми аномалій при температурах T_i та T_c стають більш розмитими. Виникає цікаве питання: як вплине введення атомів Pb в кристалічну решітку змішаних кристалів $(\text{Pb}_x\text{Sn}_{1-x})_2\text{P}_2\text{S}_6$ та $(\text{Pb}_x\text{Sn}_{1-x})_2\text{P}_2\text{Se}_6$ на критичну поведінку неперервних фазових переходів. Розглянемо спочатку експериментальні результати отримані для сульфідних твердих розчинів.

Монокристали $(\text{Pb}_x\text{Sn}_{1-x})_2\text{P}_2\text{S}_6$ були вирощені з використанням двох добре відомих методик. Зразки з концентраціями свинцю $x = 0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.45, 0.8$ та 1, були синтезовані газотранспортним методом. Додатково були вирощені три кристали $\text{Pb}_2\text{P}_2\text{S}_6$ шляхом кристалізації з розплаву з використанням методу Бріджмена. Отримані кристали були приготовані у вигляді тонких плоскопаралельних пластинок з товщиною в діапазоні 0.300-0.500 мм. Зразки, вирощені газотранспортним методом були орієнтовані перпендикулярно до кристалографічного напрямку (010). Монокристали $\text{Pb}_2\text{P}_2\text{S}_6$, були приготовлені в (100), (010) та (001) напрямках, щоб перевірити можливу теплову анізотропію, як це було виявлено раніше, для $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ [26]. Вимірювання теплової дифузії були проведені в два етапи: спочатку був швидкий прогін зі швидкістю 0.1K/хв для того, щоб охопити широкий діапазон температур. Другий етап експерименту складався з режимів повільного нагріву/охолодження біля критичної температури зі швидкістю 20 мK/хв.

В першу чергу, тепла дифузія D була виміряна при кімнатній температурі (292K) в залежності від концентрації Pb в напрямку (010). Результати представлені на рис. 3.1. З графіку можна побачити, що абсолютні D значення є типовими для матеріалів з поганою теплопровідністю, де тепло в основному,

переноситься фононами. Кристал $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ має меншу температуропровідність, ніж $\text{Pb}_2\text{P}_2\text{S}_6$. Незначне заміщення олова на свинець трохи зменшує теплову дифузію, в той час як подальше легування атомами Pb підвищує D до $0.432 \text{ мм}^2/\text{с}$ при $x=1$. Це підвищення D , безумовно, пов'язане із різницею іонних радіусів для Pb^{2+} та Sn^{2+} (добре відомо, що свинець має більший радіус, ніж Sn). Таким чином, введення Pb збільшує простір доступний для іонів олова в серії $(\text{Pb}_x\text{Sn}_{1-x})_2\text{P}_2\text{S}_6$. Така ситуація може призвести до зменшення внутрішніх процесів розсіювання у кристалі і, отже, до збільшення довжини вільного пробігу фононів [26].

На рис. 3.2 представлено температурну еволюцію температуропровідності D для твердих розчинів $(\text{Pb}_x\text{Sn}_{1-x})_2\text{P}_2\text{S}_6$, у широкому діапазоні температур.. З рисунку 3.2 чітко видно, що загальна тенденція зберігається для всіх зразків: температуропровідність збільшується при зниженні температури. Така поведінка цих напівпровідників, є очікуваною, як і для в будь-якого матеріалу, в якому фонони в відповідають за перенесення тепла, де довжина вільного пробігу фононів швидко зростає при охолодженні. Для концентрацій $x = 0.1, 0.2, 0.3$ і 0.45 провал виявлений на кривій $D(T)$, що свідчить про наявність фазового переходу параелектрик/сегнетоелектрик. Рис. 3.3 ілюструє ці переходи в деталях.

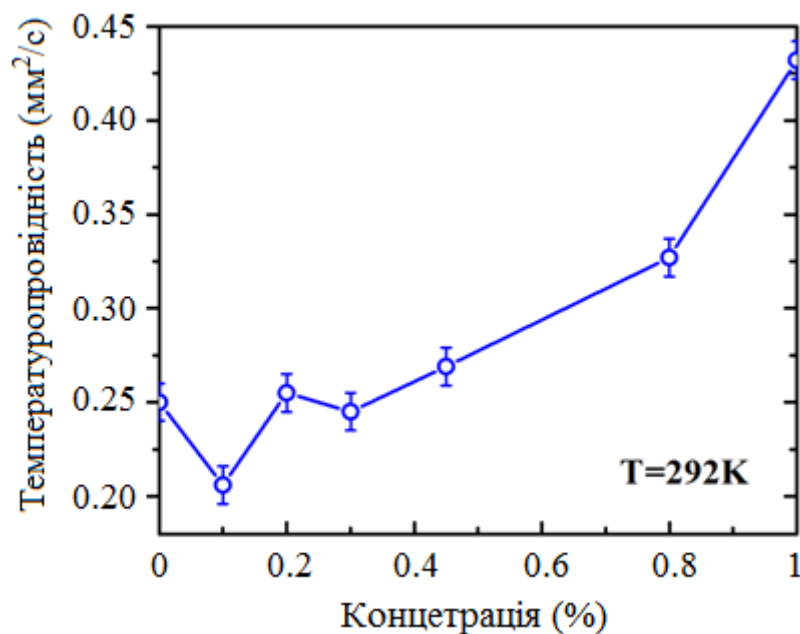


Рис. 3.1. Теплова дифузія для сегнетоелектриків $(\text{Pb}_x\text{Sn}_{1-x})_2\text{P}_2\text{S}_6$ вздовж кристалографічного напрямку (010) як функція концентрації Pb при кімнатній температурі [173].

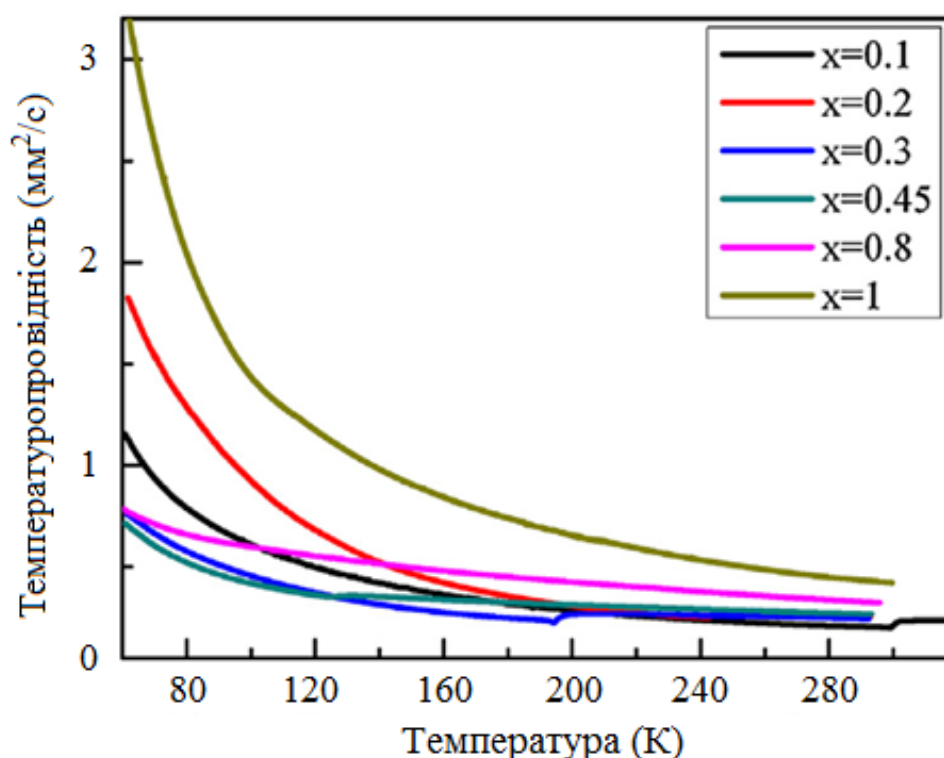


Рис. 3.2. Коефіцієнт теплової дифузії вздовж напрямку (010) як функція температури для змішаних сегнетоелектриків $(\text{Pb}_x\text{Sn}_{1-x})_2\text{P}_2\text{S}_6$ [173].

Для всіх випадків можлива наявність гістерезису була перевірена, шляхом кількарázового повторення вимірів поблизу переходу зі швидкістю 20 мК/хв в режимах охолодження/нагрівання. Не виявлено ніякої різниці між кривими, підтверджуючи неперервний характер фазового переходу. У випадку кристалів з $x=0.8$ і $x=1$ вимірювання були виконані до 18К, жодного переходу не було знайдено.

Теплова анізотропія була перевірена у зразках $\text{Pb}_2\text{P}_2\text{S}_6$, вимірюючи температуропровідність уздовж трьох основних кристалографічних напрямків (100), (010) і (001). Аналізуючи рис. 3.4, можна зробити висновок про те, що тепло поширюється легше в напрямку (100), ніж уздовж (010), в той час як для (001) значення D розміщене між ними. Така ж послідовність спостерігалася і для кристалу $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ [26], вказуючи на чітку наявність теплової анізотропії в цьому параелектрику.

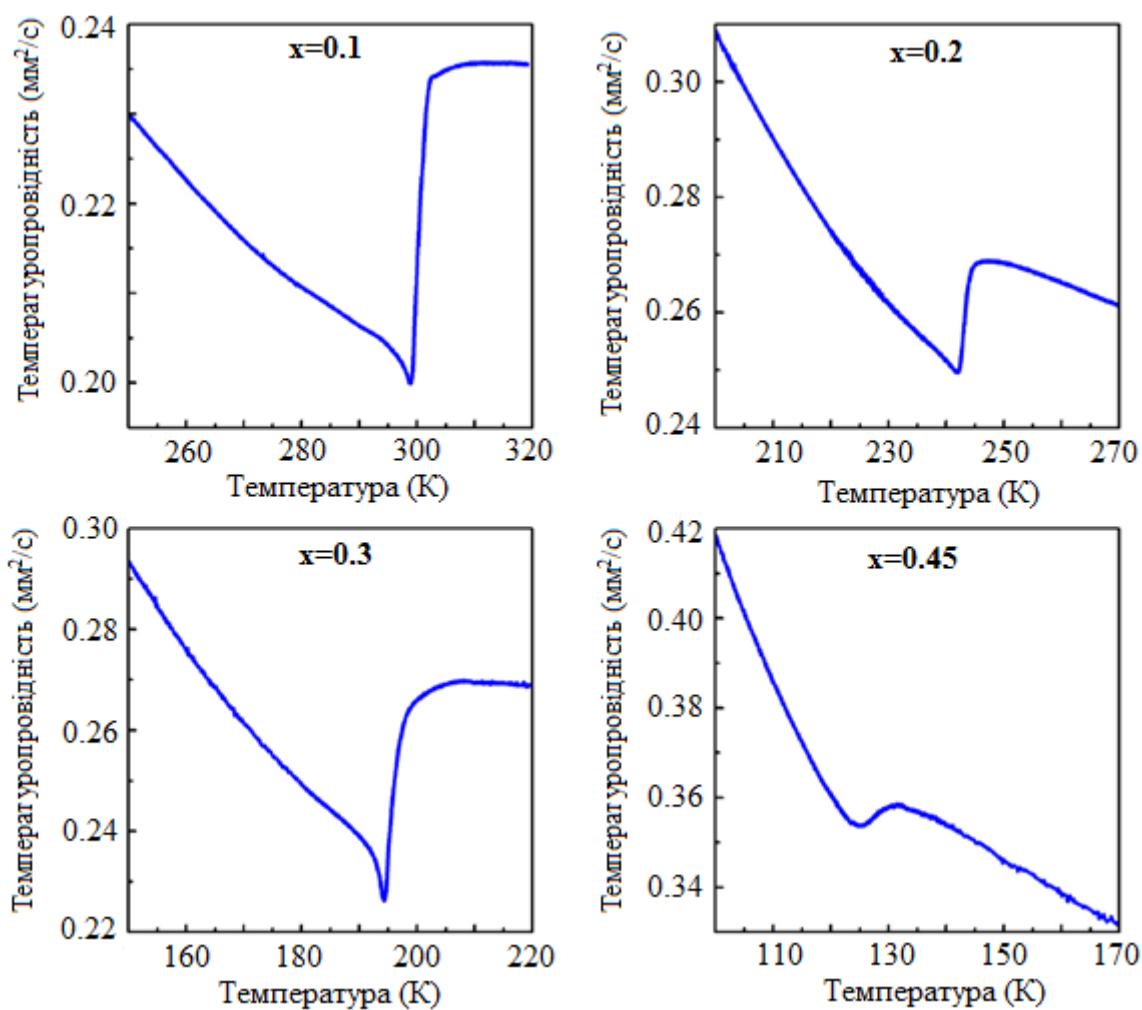


Рис. 3.3. Перехід параелектрик/сегнетоелектрик для змішаних сегнетоелектричних кристалів $(\text{Pb}_x\text{Sn}_{1-x})_2\text{P}_2\text{S}_6$ ($x = 0.1, 0.2, 0.3, 0.45$) [173].

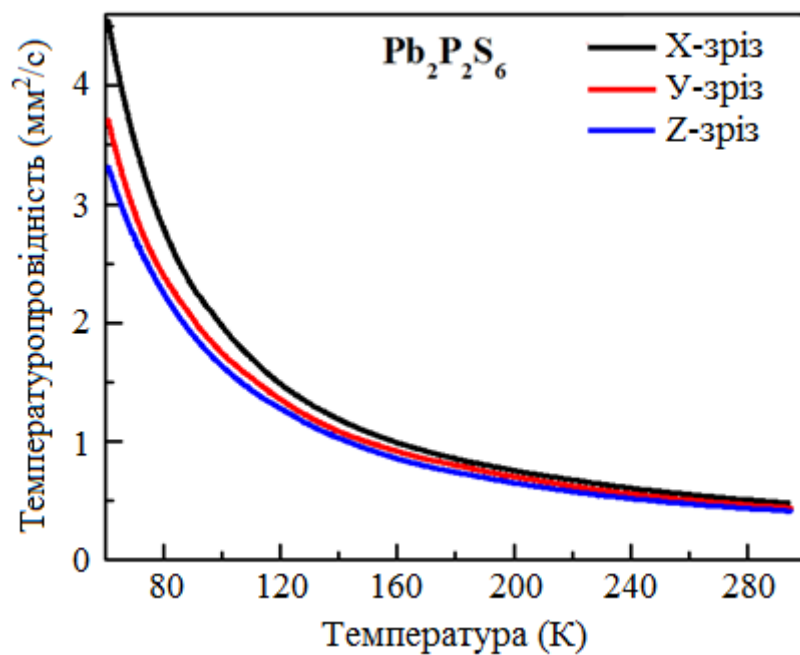


Рис. 3.4. Теплова дифузія як функція температури для кристалу $\text{Pb}_2\text{P}_2\text{S}_6$ вздовж трьох головних кристалографічних напрямків [173].

Крім того, у зв'язку з високою роздільною здатністю експериментальних кривих, з рис. 3.4 можна спостерігати, що залежність $D(T)$ в напрямку (100) зростає швидше при низьких температурах у порівнянні з (001) і, зокрема, з (010) напрямком. Для того, щоб краще виділити цю особливість і подивитися, як анізотропія цього моноклінного параелектрика змінюється з температурою було проведено нормалізацію, яка полягає в діленні значень D при одних і тих же обраних температурах для X-зрізу та Z-зрізу на найбільш м'яку еволюцію, отриману для Y-зрізу.

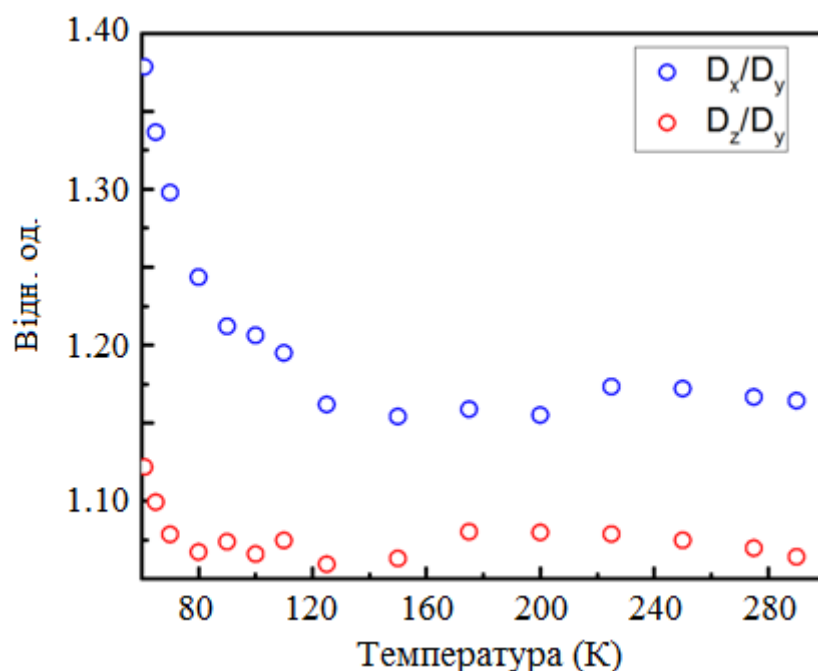


Рис. 3.5. Нормалізована теплова дифузія як функція температури для X-зрізу (сині кільця) і для Z-зрізу (червоні кільця) кристалу $\text{Pb}_2\text{P}_2\text{S}_6$.

Як видно з рис. 3.5, у широкій області температур, приблизно від 295 К вниз приблизно до 100 К, обидві нормовані залежності практично нечутливі до температури, означаючи, що теплова анізотропія не змінюється з температурою. Починаючи від 100 К для (100) і біля 85 К для (001) напрямків нормована температуропровідність зростає. Причина такого збільшення може бути пов'язана з температурою Дебая θ_D , яка становить близько 85 К для кристалу $\text{Pb}_2\text{P}_2\text{S}_6$, згідно з результатами роботи [61]. Як відомо, при температурі Дебая збуджуються всі можливі внутрішні коливання (моди) кристалу, відомі як фонони. Подальше

підвищення температури тільки посилює їх амплітуди коливань, не створюючи нових мод, при цьому, практично не маючи ніякого впливу на теплову анізотропію, що узгоджується з даними на рис. 3.5. Цікава ситуація відбувається нижче цієї конкретної температури θ_D , коли деякі з мод коливання замерзають. Заморожування внутрішніх коливань знижує ймовірність процесів зіткнень між фононами, отже, збільшує довжину вільного пробігу фононів, що призводить до більш швидкого зростання теплової дифузії. Це може бути причиною того, що температуропровідність уздовж напрямку (100) піднімається швидше, ніж для (001) і зокрема для (010).

Аналіз критичної поведінки: $(Pb_xSn_{1-x})_2P_2S_6$. Критична поведінка аномалій при T_C була вивчена для зразків з вмістом свинцю $x = 0.1, 0.2$ і 0.3 . У випадку кристалу $x=0.45$ форма залежності $D(T)$ розмита, що робить його непридатним для будь-якого кількісного аналізу. Цей тип заокруглення є досить поширеним в сильно легованих системах: введення атомів Pb у більших пропорціях, призводить до розупорядкування та появи дефектів решітки, що помітно впливають на форму температурних залежностей D при фазових переходах. Для вивчення критичної поведінки проводився на кривих температуропровідності, які були отримані в безпосередній близькості до критичних температур. Як було пояснено вище, співвідношення між температуропровідністю D та теплоємністю c_p виражається наступним чином: $D = \kappa / \rho c_p$ де κ – теплопровідність, ρ – густина; тому критична поведінка теплоємності та оберненої температуропровідності $1/D$ є однаковою, за умови, якщо ні теплопровідність, ні густина не зазнають значних змін у точці переходу, що є справедливим для цього сімейства сегнетоелектричних кристалів [26]. Для опису аномалій були протестовані кілька критичних моделей описаних нижче.

- Аналіз сегнетофази за допомогою виразу 3.22, в основі якого лежить класичний степеневий розклад параметра порядку запропонований Ландау:

$$1/D = B + C(T - T_c) + p_1 \frac{T}{\sqrt{1 - 4p_2(T - T_c)}}, \quad (3.22)$$

де, p_1 , p_2 пов'язані з феноменологічними коефіцієнтами розкладу Ландау через співвідношення: $p_1 = a^2 / (2\beta' \kappa)$, $p_2 = \gamma a / (\beta'^2)$. Тут і в наступних моделях лінійний член, визначений коефіцієнтами B і C являє собою регулярний хід оберненої температуропровідності.

- Одночасна підгонка поведінки аномалії в обох фазах, згідно сучасної критичній теорії (див. рівняння 3.20).

$$1/D = B + Ct + A^\pm |t|^{-\alpha} (1 + E^\pm |t|^{0.5}), \quad (3.23)$$

де $t = T - T_c / T_c$ – нормована температура. За допомогою цієї моделі можна визначити клас універсальності, до якого належить перехід, як це було зроблено раніше для кристалів $\text{Sn}_2\text{P}_2(\text{Se}_x\text{S}_{1-x})_6$ в околі точки Ліфшиця [27].

- У випадку, якщо не було знайдено хороших фітінгів з використанням попередньої моделі, була використана послідовність наступних моделей для опису високотемпературної параелектричної фази:

- перша флуктуаційна поправка до класичного підходу Ландау, що відповідає рівнянню 3.6, де критичний показник α має дорівнювати 0.5:

$$1/D = B_1 + C_1 t + A_1 |t|^{-\alpha}; \quad (3.24)$$

- модель заснована на формулі 1.8, яка передбачає можливе ослаблення флуктуаційних ефектів ($\alpha < 0.5$) для одновісних сегнетоелектриків:

$$1/D = B_2 + C_2 t + A_2 |t|^{-0.5} |\ln |t||^b; \quad (3.25)$$

- модель, яка містить комбінацію виразів 3.6 та 3.9, приймаючи до уваги як вклад флуктуаційних ефектів так і вклад заряджених дефектів:

$$1/D = B_3 + C_3 t + A_3 |t|^{-0.5} + D_3 |t|^{-1.5}. \quad (3.26)$$

Нагадаємо, що критичний аналіз швидкості поширення ультразвукових і гіперзвукових хвиль у змішаних сполуках $(\text{Pb}_x\text{Sn}_{1-x})_2\text{P}_2\text{S}_6$, зроблений авторами роботи [39], показує, що аномалія у сегнетоелектричній фазі для цього сімейства кристалів може бути апроксимована з використанням моделі Ландау-Халатнікова, яка заснована на класичному підході середнього поля. Тому, цікавим є порівняння

результатів, отриманих при вивченні динамічних акустичних властивостей з тими, що отримані під час аналізу теплових властивостей.

Як видно з рис. 3.6, підгонки виконані для зразків з вмістом Pb $x=0.1$, 0.2 і 0.3 , підтверджують що, сегнетоелектрична фаза в змішаних кристалах $(\text{Pb}_x\text{Sn}_{1-x})_2\text{P}_2\text{S}_6$ 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 [39, 174]. У таблиці 3.3 зібрані основні параметри підгонки. При порівнянні результатів з даними, представленими в роботі [39], можна сказати, що завдяки більш високій роздільній здатності експериментальних кривих, результати, отримані з вимірювань теплової дифузії є надійнішими. Проте, загальний висновок залишається однаковим.

Наступним кроком був одночасний аналіз обох віток аномалії переходу згідно формули 3.23. Для зразка з концентрацією Pb 10% підгонка була можлива тільки з високими значеннями E^\pm , що суперечить фізичному змісту цього множника у формулі 3.23, який повинен бути малим. Таким чином, цей конкретний експериментальний результат не приймався до розгляду. У випадку кристалу з $x=0.2$, підгонка була хорошої якості, із критичним показником $\alpha=-0.07\pm0.02$ та допустимими значеннями інших параметрів. Для зразка з $x=0.3$ підгонка виявилася навіть кращою, і критичний показник дорівнював $\alpha=-0.04\pm0.01$. Ці результати показують тенденцію наближатися α до значення середнього поля, де $\alpha=0$. Така ситуація означає, що спостерігається чітка зміна критичної поведінки аномалії при фазовому переході при збільшенні концентрації Pb. Виконані апроксимації та відповідні графіки відхилення відображені на рис. 3.7, а в таблиці 3.3 зібрані важливі параметри підгонок.

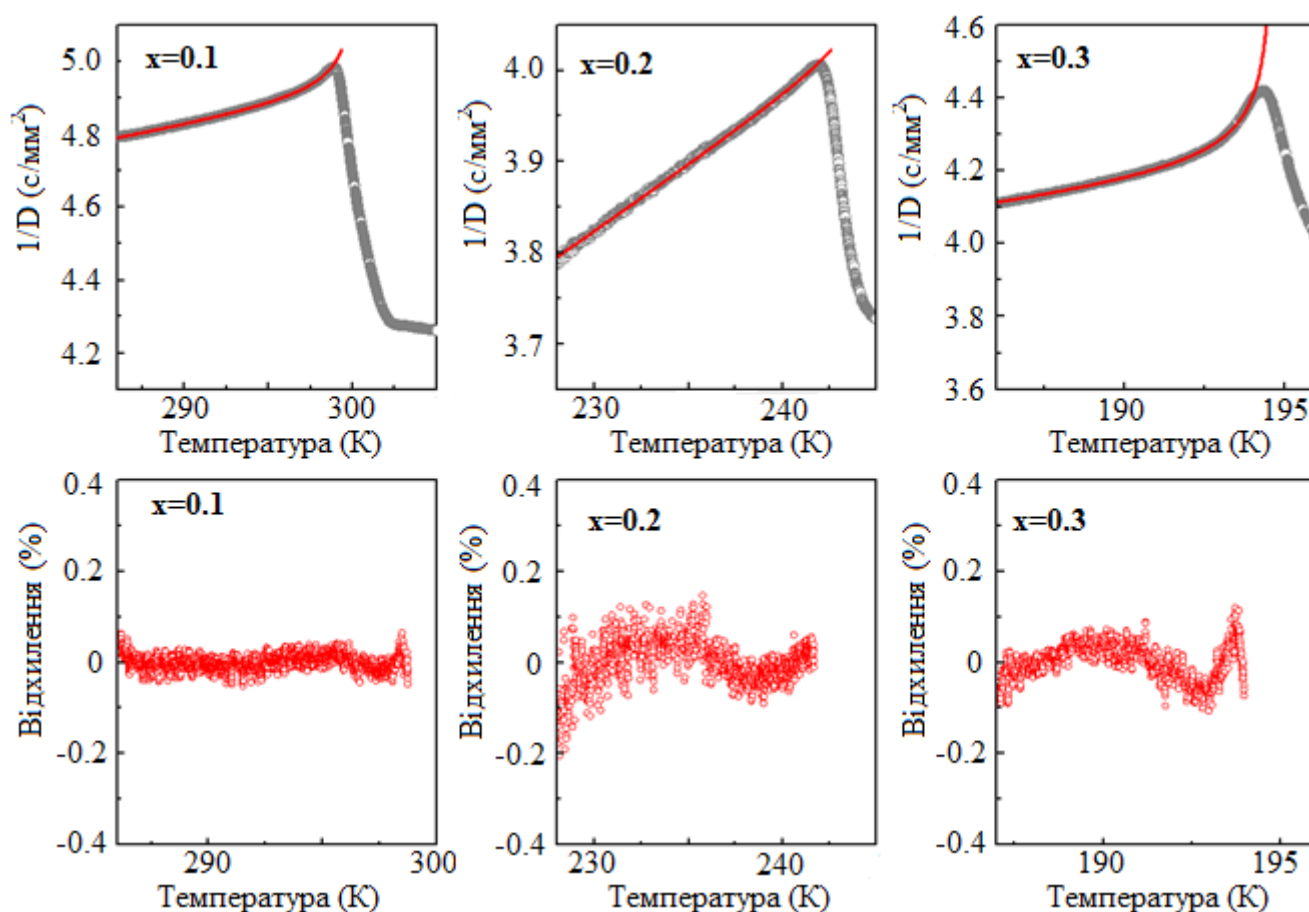


Рис. 3.6. Зверху: експериментальні дані для $1/D$ як функція температури при $x = 0.1$; 0.2 і 0.3 . Червона лінія – підгонка за формулою 3.22 для сегнетоелектричної фази. Внизу: графіки відносних відхилень, відповідно до підгонок зображених вище [173].

Таблиця 3.3.

Результати підгонки за допомогою формули 3.23. Тут p_1 і p_2 вільні параметри; діапазон апроксимованих температур t ; критерій якості підгонки R_Q^2 , β' та γ , коефіцієнти в розкладі Ландау [173].

Параметри	$x=0.1$	$x=0.2$	$x=0.3$
p_1 (c/mm^2)	$7.5 \times 10^{-4} \pm 8 \times 10^{-5}$	$1.26 \times 10^{-4} \pm 7 \times 10^{-6}$	$4.22 \times 10^{-3} \pm 1.6 \times 10^{-4}$
p_2 (K^{-1})	0.41 ± 0.06	0.16 ± 0.05	2.85 ± 0.28
Апрокс. діапазон, t	$4.4 \times 10^{-2} - 2 \times 10^{-3}$	$6 \times 10^{-2} - 3.8 \times 10^{-3}$	$4 \times 10^{-2} - 3.2 \times 10^{-3}$
R_Q^2	0.9997	0.9992	0.9993
β' ($\text{Дж м}^5 \text{Кл}^{-4}$)	3.1×10^9	1.6×10^{10}	4.9×10^8
γ ($\text{Дж м}^9 \text{Кл}^{-6}$)	1.6×10^{12}	2.5×10^{13}	4.25×10^{11}

Враховуючи те, що тверді розчини з домішками Pb $x=0.1$ та $x=0.2$ не сильно відрізняються від нелегованого $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$, їх аномалії оберненої

температуропровідності у параелектричній фазі були проаналізовані із застосуванням формул. 3.24-3.26. Починаючи із зразка $x = 0.1$, підгонка за формулою 3.24 виявилася неможливою з критичним індексом $\alpha = 0.5$. Найкраща апроксимація була отримана із значенням $\alpha = 0.66$, що є вищим, ніж теоретично передбачений для флуктуацій параметру порядку. Крім того, це значення автоматично відкидає можливість, спробу використання виразу 3.25. З іншої сторони, підгонка експериментальних кривих згідно виразу 3.26 дала хороший результат, котрий, разом із відповідними графіками відхилень відображений на рис. 3.8. Крім того, знайдене співвідношення коефіцієнтів $D_3/A_3 = 2.4 \times 10^{-4}$, показує, що внесок заряджених дефектів у критичну аномалію значно менший, ніж внесок флуктуаційних ефектів. Проте, член $D_3|t|^{-1.5}$ у рівнянні 3.26 стає домінуючим в безпосередній близькості до критичної температури, підкреслюючи важливість ролі дефектів. Зауважимо, що схожий результат був отриманий авторами в публікації [26] для нелегованого кристалу $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$.

У випадку твердого розчину з вмістом свинцю $x = 0.2$, фітинг за формулою 3.24 дав критичний індекс $\alpha = 0.37$, що також сильно відрізняється від 0.5. Настільки низьке значення не може бути доповнене невеликою логарифмічною поправкою, як передбачає теорія, використовуючи рівняння 3.25. Це означає, що внутрішні коливання у зразку сильно придушені. Наступним кроком було тестування кривих за формулою 3.26. Отримана підгонка виявилися навіть кращою, ніж для кристалу з вмістом Pb $x=0.1$ (див. параметр R_Q^2 в таблиці 3.3 та графік відносних відхилень на рис. 3.8). Знайдене відношення критичних коефіцієнтів $D_3/A_3 = 4.3 \times 10^{-4}$, вказує на збільшення впливу заряджених дефектів у порівнянні із зразком $x = 0.1$. Слід зазначити, що автори статті [128], вивчаючи температурну еволюцію двопротонезаломлення кристалу $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$, також виявили, що введення атомів Pb у його кристалічну структуру (порядку 0.5%) збільшує коефіцієнт D_3 у виразі 3.26. Таким чином, отримані результати дотримуються тієї ж тенденції, підтверджуючи важливість врахування вкладу заряджених дефектів в опис критичної аномалії.

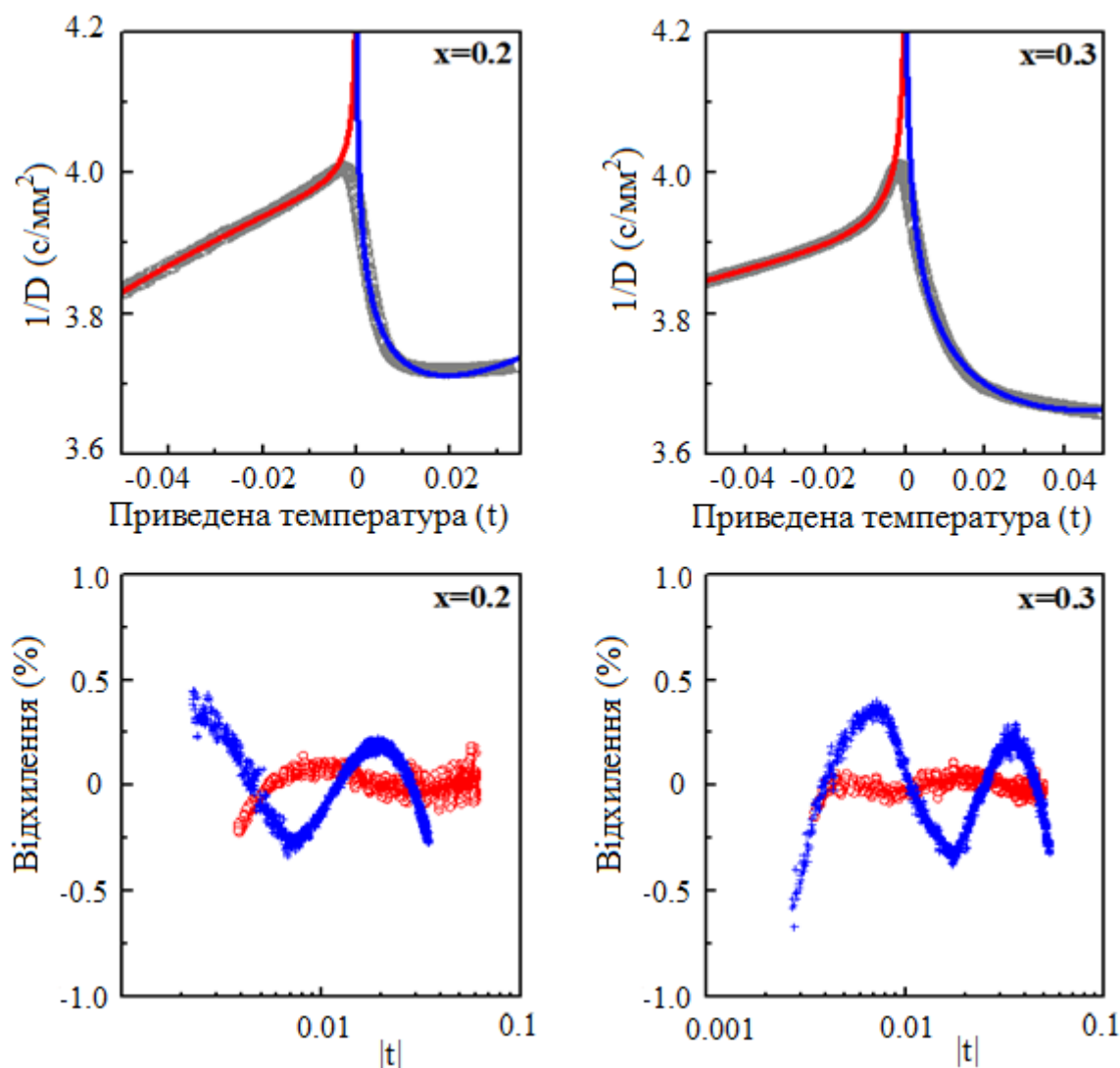


Рис. 3.7. Зверху: експериментальні дані для $1/D$ як функція нормованої температури для $x=0.2$ та $x=0.3$. Лінії представляють собою апроксимації за формулою 3.23. Внизу: графіки відхилення теоретичних кривих від експериментальних для відповідних підгонки: сині хрестики для $T > T_c$, червоні відкриті кільця для $T < T_c$ [173].

Незважаючи на те, що для зразка з $x = 0.3$ вже були отримані хороші результати, використовуючи критичну модель, згідно теорії ренормгрупового аналізу (рівняння 3.23), вирази 3.34-3.26 були також протестовані. Підгонка за формулою 3.24 була можлива тільки з показником $\alpha=0.11$. Для чистого $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ застосування подібного виразу для аналізу аномалії дало результат $\alpha=1.05$. Можна відзначити ще одну цікаву тенденцію. Із збільшенням концентрації свинцю критичний показник у виразі 3.24 зменшується, вказуючи на зменшення впливу флуктуаційних ефектів. Дві інші моделі, які відповідають виразам 3.25 та 3.26 не дали хороших результатів.

Зроблений аналіз дає чітку картину про те, як змінюється критична поведінка, при заміщенні Sn атомами Pb у катіонній підрешітці кристалу $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$. У всіх випадках, сегнетоелектрична фаза може бути добре описана класичною моделлю Ландау, але це може бути пов'язано з тим, що наблизитися до критичної температури зі сторони сегнетофази є проблематичним. Отже не можемо бачити вплив можливих флуктуацій параметра порядку та їх посилення або ослаблення деякими іншими механізмами.

Таблиця 3.4.

Результати підгонки для зразків $x=0.1$, $x=0.2$ та $x=0.3$. У таблицю включені тільки хороші підгонки разом з їх відповідними параметрами, такі як критичний показник α , апроксимований діапазон t , коефіцієнт якості R_Q^2 та регульовані параметри A^\pm , A_1 , A_3 та D_3 [173].

Модель	Параметр	$x=0.1$	$x=0.2$	$x=0.3$
Вираз 3.23	A^+ (с/мм ²) A^- (с/мм ²) α t для $T>T_C$ t для $T<T_C$ R_Q^2	Модель не працює	0.76 ± 0.27 0.77 ± 0.28 -0.07 ± 0.02 $3.5\times 10^{-2}-2.3\times 10^{-3}$ $6.0\times 10^{-2}-3.8\times 10^{-3}$ 0.997	4.38 ± 0.81 4.32 ± 0.81 -0.04 ± 0.01 $5.3\times 10^{-2}-$ 2.7×10^{-3} $7.4\times 10^{-2}-$ 3.4×10^{-3} 0.999
Вираз 3.24	A_1 (с/мм ²) α t для $T>T_C$ R_Q^2	0.014 ± 0.002 0.66 ± 0.02 $3.2\times 10^{-2}-2.7\times 10^{-3}$ 0.979	0.043 ± 0.005 0.369 ± 0.015 $3.5\times 10^{-2}-2.3\times 10^{-3}$ 0.986	1.33 ± 0.25 0.11 ± 0.01 $5.3\times 10^{-2}-$ 2.7×10^{-3} 0.996
Вираз 3.26	A_3 (с/мм ²) D_3 (с/мм ²) D_3/A_3 t для $T>T_C$ R_Q^2	$0.0292\pm 7\times 10^{-4}$ $7.06\times 10^{-6}\pm 9.6\times 10^{-7}$ 2.4×10^{-4} $3.2\times 10^{-2}-2.7\times 10^{-3}$ 0.977	$0.0119\pm 2\times 10^{-4}$ $5.11\times 10^{-6}\pm 2.5\times 10^{-7}$ 4.3×10^{-4} $3.5\times 10^{-2}-2.3\times 10^{-3}$ 0.992	Модель не працює

При низьких концентраціях домішок ($x=0.1$), поведінка в околі температури переходу практично така ж, як і для нелегованого зразка, де поєднання двох конкуруючих механізмів, є необхідним для опису аномалії в параелектричній

фазі. З однієї сторони, близькість до точки Ліфшиця на діаграмі станів підсилює флуктуації параметра порядку, а іншої, близькість до трикритичної точки придушує їх. Крім того, точкові дефекти індують далекодіючі збурення параметра порядку. Поєднання всіх цих ефектів необхідно для пояснення відхилення від загальної моделі середнього поля, яка була відкинута відповідними фітінгами за результатами відповідних підгонок.

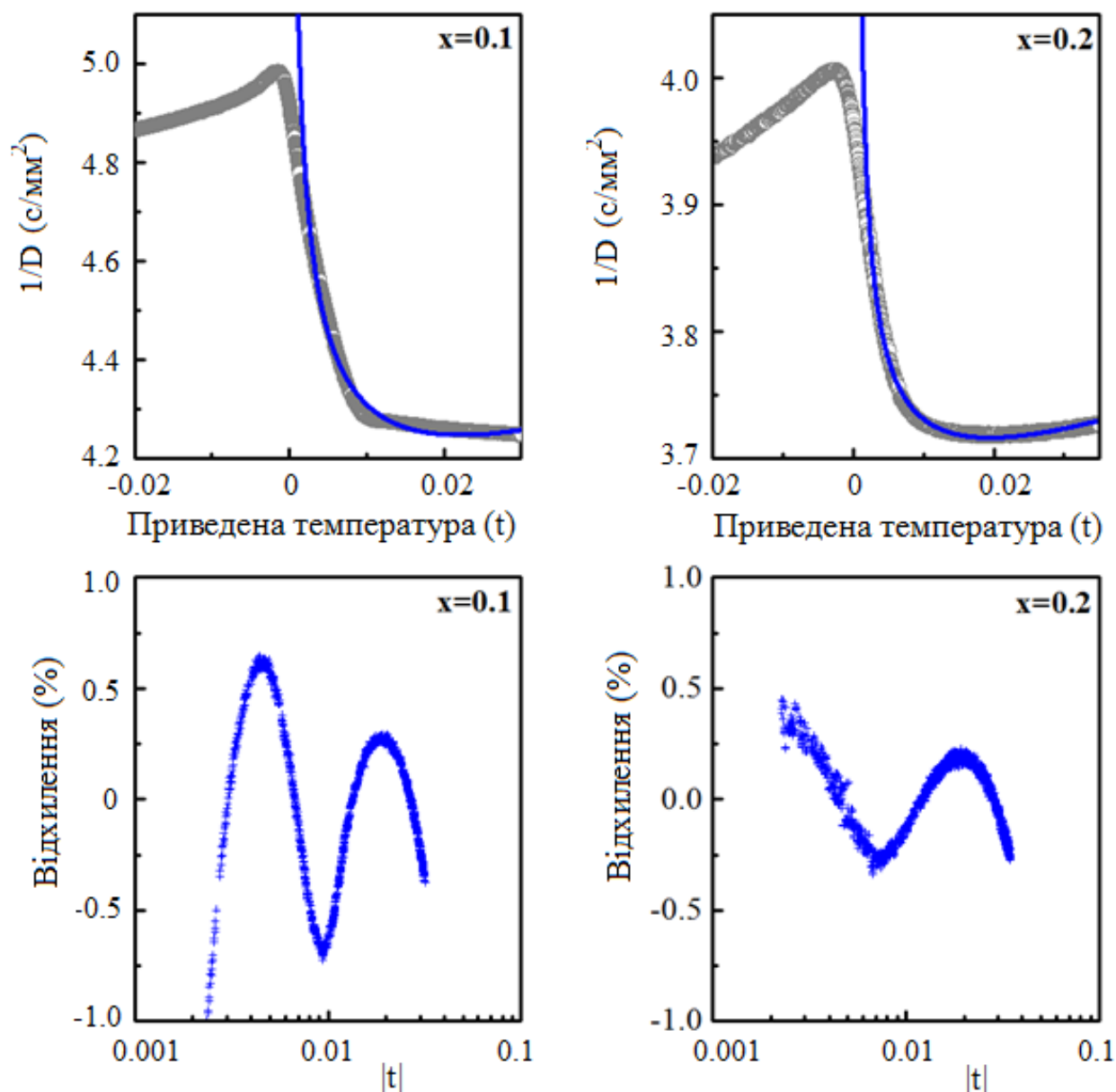


Рис. 3.8. Зверху: Експериментальні дані для оберненої температуропровідності (сірі кільця) для кристалів $(\text{Pb}_x\text{Sn}_{1-x})_2\text{P}_2\text{S}_6$ разом з їхніми фітінгами згідно виразу 3.26 (сині лінії). Внизу: графіки відхилення теоретичних кривих від експериментальних для відповідних підгонок, показані у відсотках [173].

Цікава ситуація відбувається, коли вміст Pb збільшується: для зразка з концентрацією $x=0.2$ починається чітка еволюція, так як критичну поведінку можна пояснити двома моделями. Перша з них, отримана тільки для параелектричної фази, і являє собою поєднання флуктуаційної поправки доповненої вкладом заряджених дефектів (вираз 3.26), так само, як і для $x=0.1$. Друга модель отримана, апроксимуючи обидві вітки переходу одночасно (вираз 3.23), де підгонка дала критичний індекс $\alpha=-0.07$, що є близьким до значення передбачене теорією середнього поля. І нарешті, якщо атоми Pb введені у пропорції $x=0.3$, то підгонка кривих за формулою 3.23 дає значення критичного параметру $\alpha=-0.04$, який є ще ближчим до моделі середнього поля ($\alpha=0$). Водночас, аналіз експериментальних кривих іншими моделями (формули 3.24-3.26), які можуть вказувати на відносну близькість ФП до точки Ліфшиця, трикритичної точки або оцінити вклад дефектів у критичну аномалію, не дали однозначного результату. Тому, можна припустити, що зразок з $x=0.3$ має поведінку притаманну для типового одновісного сегнетоелектрика, в якому далеко діючі взаємодії є домінуючими.

Таким чином, порівнюючи дослідження отримані для цих трьох зразків, та беручи до уваги результати роботи [26], спостерігається чіткий кроссовер критичної поведінки для кристалів $(\text{Pb}_x\text{Sn}_{1-x})_2\text{P}_2\text{S}_6$. Починаючи з кристалів з вмістом свинцю $x=0$ та $x=0.1$, де аномалія описується комбінацією двох механізмів 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 сильно придушує флуктуаційні ефекти та збільшує відносну важливість вкладу заряджених точкових дефектів у критичну аномалію.

3.3 Температуропровідність та критична поведінка твердих розчинів $(\text{Pb}_y\text{Sn}_{1-y})_2\text{P}_2\text{Se}$ з неспівмірною фазою

В окремому випадку для твердих розчинів $\text{Sn}_2\text{P}_2(\text{S}_{1-x}\text{Se}_x)_6$ при $0.28 < x < 1$ та для $(\text{Pb}_x\text{Sn}_{1-x})_2\text{P}_2\text{Se}_6$ при $0 < x < 0.6$, високотемпературна фаза є параелектричною, низькотемпературна сегнетоелектричною і, між ними, існує проміжна фаза. Було встановлено, що перехід при вищій температурі є структурним (співмірна-

неспівмірна фаза), але неперервним, водночас, перехід з неспівмірної у полярну сегнетоелектричну фазу є першого роду. Цей тип проміжної фази також виявлений у багатьох інших кристалах, таких як NaNO_2 , $(\text{NH}_4)_2\text{BeF}_4$, K_2SeO_4 ... [109, 110], або в загальному в матеріалах типу A_2BX_4 [111].

Критична поведінка переходів II-роду типу співмірна-неспівмірна фаза була теоретично розглянута авторами роботи [113]. Вони розробили метод, заснований на флуктуаційній поправці для врахування відхилень від класичної моделі, який є справедливим для температурного діапазону $t = (T - T_c)/T_c$, $t \gg G$ (G – критерій Гінзбурга). Цей підхід був успішно застосований для аналізу поведінки таких кристалів як Rb_2ZnBr_4 [114], Rb_2ZnCl_4 [115] та $\text{SC}(\text{NH}_2)_2$ [116]. Після цієї моделі, експериментально отримана теплоємність описується наступними рівняннями

$$c_p^+ = c_B + \lambda^+ (T - T_i)^{-1/2} \quad T > T_i; \quad (3.27)$$

$$c_p^- = c_B + c_L + \lambda^- |T - T_i|^{-1/2} \quad T < T_i, \quad (3.28)$$

де T_i критична температура переходу, c_B є регулярна частина теплоємності, c_L стрибок теплоємності при T_i , λ^+ та λ^- – постійні, співвідношення яких рівне $2\sqrt{2}$, якщо параметр порядку складається з одного компонентна (система типу Ізінга), і $\sqrt{2}$ якщо він складається з двох компонентів (системи XY-типу) [117]. Аналогічні рівняння були використані авторами роботи [114] для вивчення температурних кривих, отриманих для першої похідної від двопронезаломлення.

Методи ренормгрупи також були застосовані для дослідження класів універсальності, до якого цей тип переходів може належати. В результаті, його було віднесено до класу 3D-XY [116], для якого критичний індекс становить $\alpha = -0.014$ та відношення критичних амплітуд $A^+/A^- = 1.06$ [90]. Ця модель передбачає використання двохкомпонентного параметра порядку для опису гамільтоніану системи. В переходах такого типу, параметр порядку, пов'язаний з незвідним представленням хвильового вектора модуляції, де q – комплексна змінна [117, 118]. Крім того, теоретична робота була виконана для опису спіно-граткових релаксацій для ядерно-магнітного резонансу (ЯМР) в кристалах із

модульованою структурою, і була успішно застосована до окремого випадку Rb_2ZnCl_4 [119-121].

Оновлена діаграма станів селенідних твердих розчинів $(\text{Pb}_x\text{Sn}_{1-x})_2\text{P}_2\text{Se}_6$ представлена на рис. 3.9. Напівпровідникові монокристали цієї серії були вирощені газотранспортним методом у кварцовій трубці з використанням йоду як транспортного реагенту. Номінальні концентрації Pb були наступними $x = 0, 0.05, 0.1, 0.2, 0.47, 0.8$ і 1 . Зразки були приготовлені у три етапи. Перший крок – одержання сполук з вмістом Pb $x=0$ та $x=1$. Плоскопаралельні пластини з товщиною близько 0.5 мм були вирізані і відшліфовані в площині симетрії, перпендикулярній до напрямку (010) , так щоб їх абсолютні значення коефіцієнту теплової дифузії можна було б порівняти з даними, опублікованими в [173]. Другий крок: включав у себе синтез і вирощення зразків з $x = 0.05, 0.2$ і 0.47 . Синтезування цих твердих розчинів виявилось складнішим; були отримані дрібні і крихкі кристали. Третій крок – одержання кристали з вмістом Pb $x = 0.1$ і 0.8 вирощені пізніше для того, щоб доповнити серію концентрацій. При підготовці плоскопаралельних пластин із кристалів з вмістом Pb $x = 0.05, 0.1, 0.2$ і 0.47 , не вдалося орієнтувати в тому ж напрямку що й чисті склади (010) сполуки, вони були орієнтовані у напрямку (100) . Зокрема, для одного кристалу $(\text{Pb}_{0.8}\text{Sn}_{0.2})_2\text{P}_2\text{Se}_6$ не вдалося знайти жоден з головних кристалографічних напрямків; як наслідок, зразок був приготований лише для вимірювання ефективного значення коефіцієнта теплової дифузії. Кристалічна структура всіх складів була перевірена за допомогою дифракції рентгенівських променів, підтверджуючи хорошу якість зразків, за винятком твердого розчину $(\text{Pb}_{0.8}\text{Sn}_{0.2})_2\text{P}_2\text{Se}_6$, якість якого була помітно гіршою у порівнянні з рештою кристалів.

Криві температуропровідності D для змішаних кристалів $(\text{Pb}_x\text{Sn}_{1-x})_2\text{P}_2\text{Se}_6$ у діапазоні температур від 30 К до кімнатної температури представлені на рис. 3.10. Як було пояснено вище, в зразках з вмістом $x = 0$ і 1 D виміряно вздовж кристалографічного напрямку (010) в той час як для складів з $x=0.05, 0.1, 0.2$ і 0.47 теплова дифузія досліджена уздовж напрямку (100) . Враховуючи те, що теплова анізотропія для даних матеріалів добре встановлена [173, 26, 59] і

температуропровідність, як і теплопровідність вища в напрямку (100), ніж в (010), то дві криві для $x=0$ та $x=1$ повинні мати більше значення D в напрямку (100), ніж ті, які показані на рис.3.11, будучи вище інших кривих при кімнатній температурі. Така поведінка вже спостерігалася, при порівнянні кривих теплової дифузії в трьох напрямках при кімнатній температурі для $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ [26] і для $\text{Pb}_2\text{P}_2\text{S}_6$ [173].

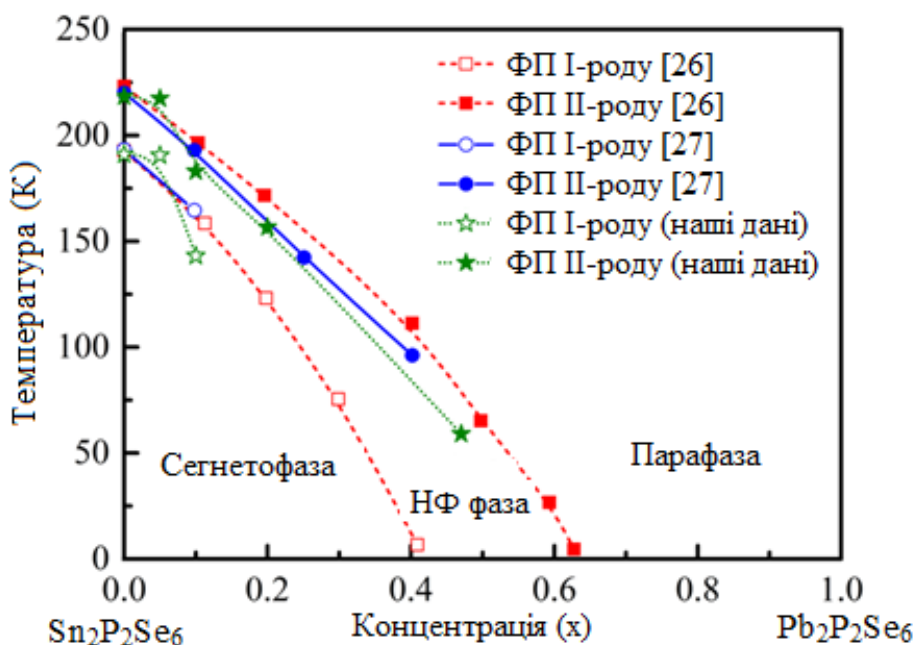


Рис. 3.9. Фазова діаграма для змішаних сегнетоелектриків $(\text{Pb}_x\text{Sn}_{1-x})_2\text{P}_2\text{Se}_6$ побудований на основі робіт [25, 24] разом з даними, отриманими в ході вимірювань температуропровідності [27, 175, 176]. Заповнені символи показують фазові переходи другого роду з параелектричної у неспівмірну фазу. Пусті символи вказують на перехід першого роду з неспівмірної у сегнетоелектричну фазу.

Як видно з рис. 3.10 загальна тенденція зберігається для всіх кривих температуропровідності, зростаючи з пониженням температури. Така ж сама картина спостерігається і для сегнетоелектриків $(\text{Pb}_x\text{Sn}_{1-x})_2\text{P}_2\text{S}_6$ [173], показуючи, поведінку типову для теплових ізоляторів, в яких фонони відповідають за перенесення тепла. Збільшення D для змішаних твердих розчинів при низьких температурах є повільнішим, ніж для нелегованих кристалів. Це можна пояснити наявністю двох різних типів атомів (Pb і Sn) з різними розмірами (іонний радіус Pb^{2+} більший, у порівнянні з атомами Sn^{2+}) у катіонній підрешітці для змішаних складів. Як наслідок, обидва атоми ділять один і той же простір, доступний для них, спотворюючи кристалічну решітку і, відповідно, зменшуючи довжину вільного пробігу фононів.

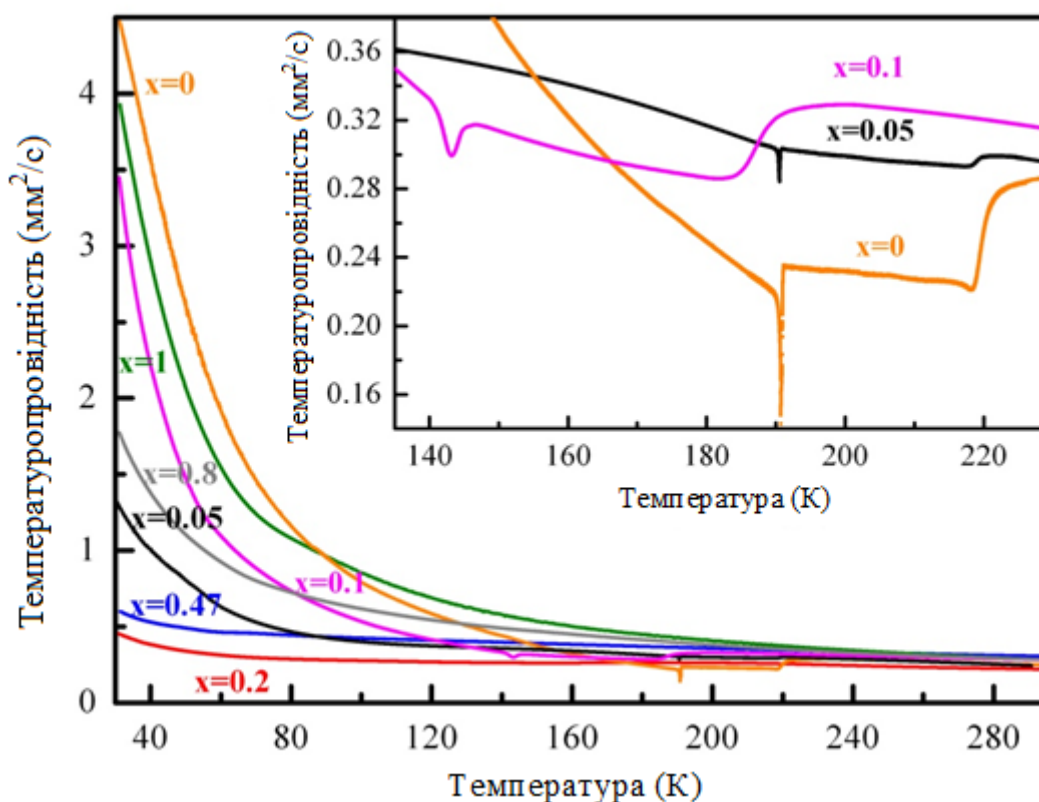


Рис. 3.10. Теплова дифузія як функція температури для кристалів $(\text{Pb}_x\text{Sn}_{1-x})_2\text{P}_2\text{Se}_6$ [176].

Знайдені провали на температурних еволюціях кривих теплової дифузії для зразків з $x=0, 0.05, 0.1, 0.2$ і 0.47 , сигналізують наявність фазових переходів (рис. 3.10). Перехід першого роду з модульованої неспівмірної фази в низькотемпературну сегнетоелектричну були виявлені тільки для кристалів з концентрацією Pb $x=0, 0.05$ і 0.1 ; їх можна побачити на вставці рис 3.10 (переходи при нижчих температурах) та на рис. 3.11. Як видно з рис. 3.11, спостерігається чіткий температурний гістерезис, який вказує не тільки на різницю критичної температури при нагріванні та охолодженні (зі швидкістю зміни температури 10мК/хв), але також і на різницю форми між кривими, підтверджуючи стрибкоподібний характер переходу. Варто відзначити, що різниця температур зростає, при збільшенні концентрації Pb. Такий результат добре узгоджується з даними, представленими авторами роботи [25], досліджуючи пропускання світла у кристалах $(\text{Pb}_x\text{Sn}_{1-x})_2\text{P}_2\text{Se}_6$.

Неперервний фазовий перехід другого роду з високотемпературного параелектричного стану в модульовану фазу був виявлений у зразках з концентрацією свинцю $x=0, 0.05, 0.1, 0.2$ і 0.47 . Оскільки вони не можуть бути

добре оцінені з рис. 3.10, то рис 3.12 ілюструє їх в деталях, підтверджуючи, що збільшення концентрації Pb провокує розширення та розмиття аномалії при T_i .

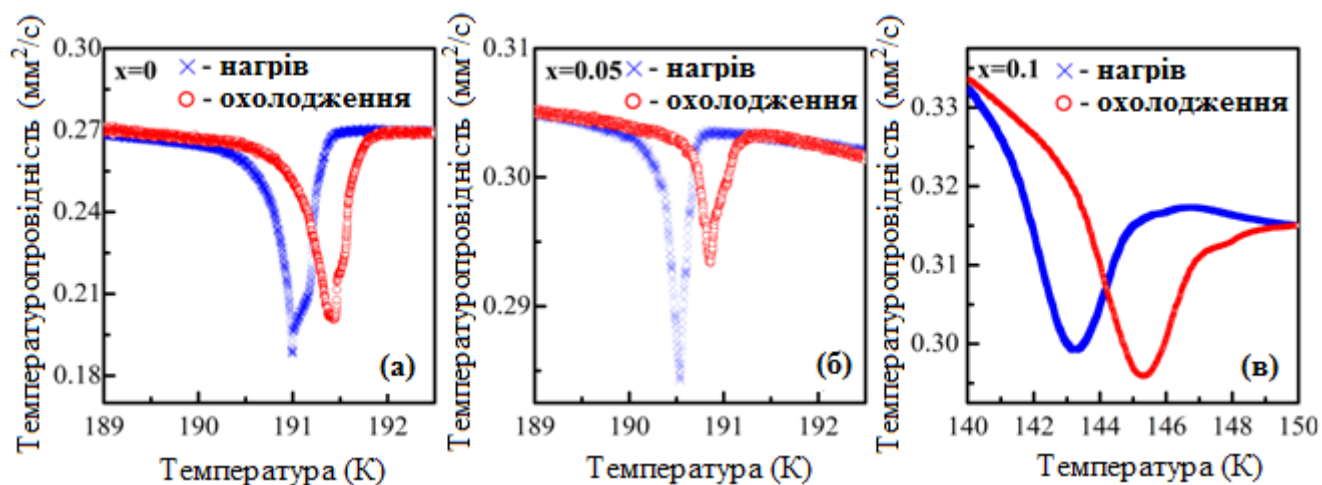


Рис. 3.11. Коефіцієнт теплової дифузії як функція температури для $(\text{Pb}_x\text{Sn}_{1-x})_2\text{P}_2\text{Se}_6$: (а) $x = 0$; (б) $x = 0.05$ і (в) $x = 0.1$.

Для кристалу з вмістом Pb $x=0.47$ ФП має складну форму (рис. 3.12. е). Тим не менше, чітко спостерігаються дві точки в яких змінюється кут нахилу кривої температуропровідності. Ці дві точки, ймовірно, вказують на початок та кінець фазового переходу. Слід зазначити, що безперервний перехід при $x=0.47$ ще більш "придушений", ніж для $x=0.2$, а це означає, що сам перехід розчиняється при більш високому вмісті Pb. Для зразків, з концентрацією свинцю $x=0.8$ та $x=1$ виміри були виконані до 30 K, і ніякого переходу не було знайдено в жодному з них. Безперервний характер переходів, зображених на рис. 3.11 був перевірений шляхом багаторазового повторення режимів повільного нагрівання та охолодження. Температурного гістерезису не виявлено, так само як і відмінностей у формі кривих теплової дифузії. Всі критичні температури знайдені в ході дослідження були нанесені на рис. 3.9. Як можна бачити, проявляється деяка розбіжність між даними різних авторів [24, 25] та нашими результати. Точне положення будь-якого фазового переходу в значній мірі залежить від стехіометрії конкретного зразка, що є питанням процедури синтезування кристалів. Це може бути логічною причиною температурних розбіжностей переходів, так як автори праць [24, 25] працювали з різними зразками.

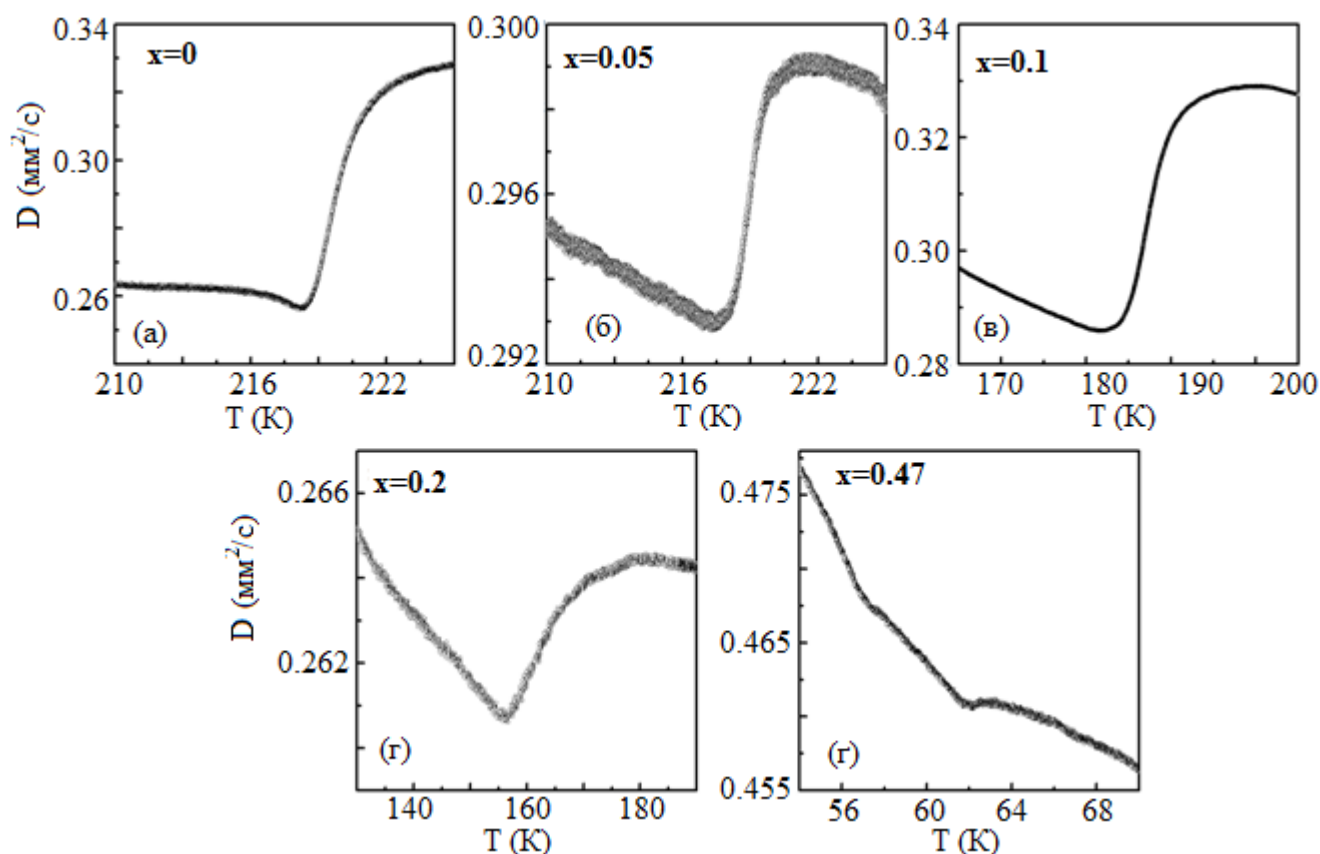


Рис. 3.12. Теплова дифузія як функція температури для $(\text{Pb}_x\text{Sn}_{1-x})_2\text{P}_2\text{Se}_6$. Перехід другого роду: (a) $x=0$; (b) $x=0.05$; (c) $x=0.1$; (d) $x=0.2$; (e) $x=0.47$.

Аналіз критичної поведінки $(\text{Pb}_x\text{Sn}_{1-x})_2\text{P}_2\text{Se}_6$. У випадку селенідних твердих розчинів з широкою неспівмірною фазою, основна увага була приділена пошуку відповідного класу універсальності, як передбачено теорією для цього типу ФП. Тому для аналізу критичної поведінки, величина оберненої теплової дифузії була апроксимована формулою 3.23, яка заснована на сучасній критичній теорії. Підгонка проводилася одночасно для обох віток фазового переходу. Тільки аномалії температуропровідності для кристалів з вмістом Pb $x=0$, 0.05 та 0.1 були корисними для отримання значимої інформації. Зокрема, зразок, легований 10% Pb, ймовірно, є граничним випадком, для якого таке дослідження може бути виконано, так як для $x=0.2$ форма аномалії є занадто розмитою.

Результати підгонки, разом з відповідними графіками відносного відхилення показані на рис. 3.13. Всі важливі параметри підгонки зібрані в таблиці 3.5. Як видно з таблиці, критичний індекс α , а також відношення коефіцієнтів A^+/A^- для всіх трьох зразків $x=0$, 0.05 та 0.1 добре узгоджуються з моделлю 3D-XY (теоретичне значення якої: $\alpha=-0.014$ і критичне відношення

$A^+/A^-=1.06$), як і було прогнозовано теорією ренормгрупи (див. розділ 1). Ця модель передбачає, що для опису Гамільтоніана системи, необхідно враховувати двохкомпонентний параметр порядку. Якість підгонок підтверджується високим значенням коефіцієнту R_Q^2 (для ідеальної підгонки $R_Q^2=1$).

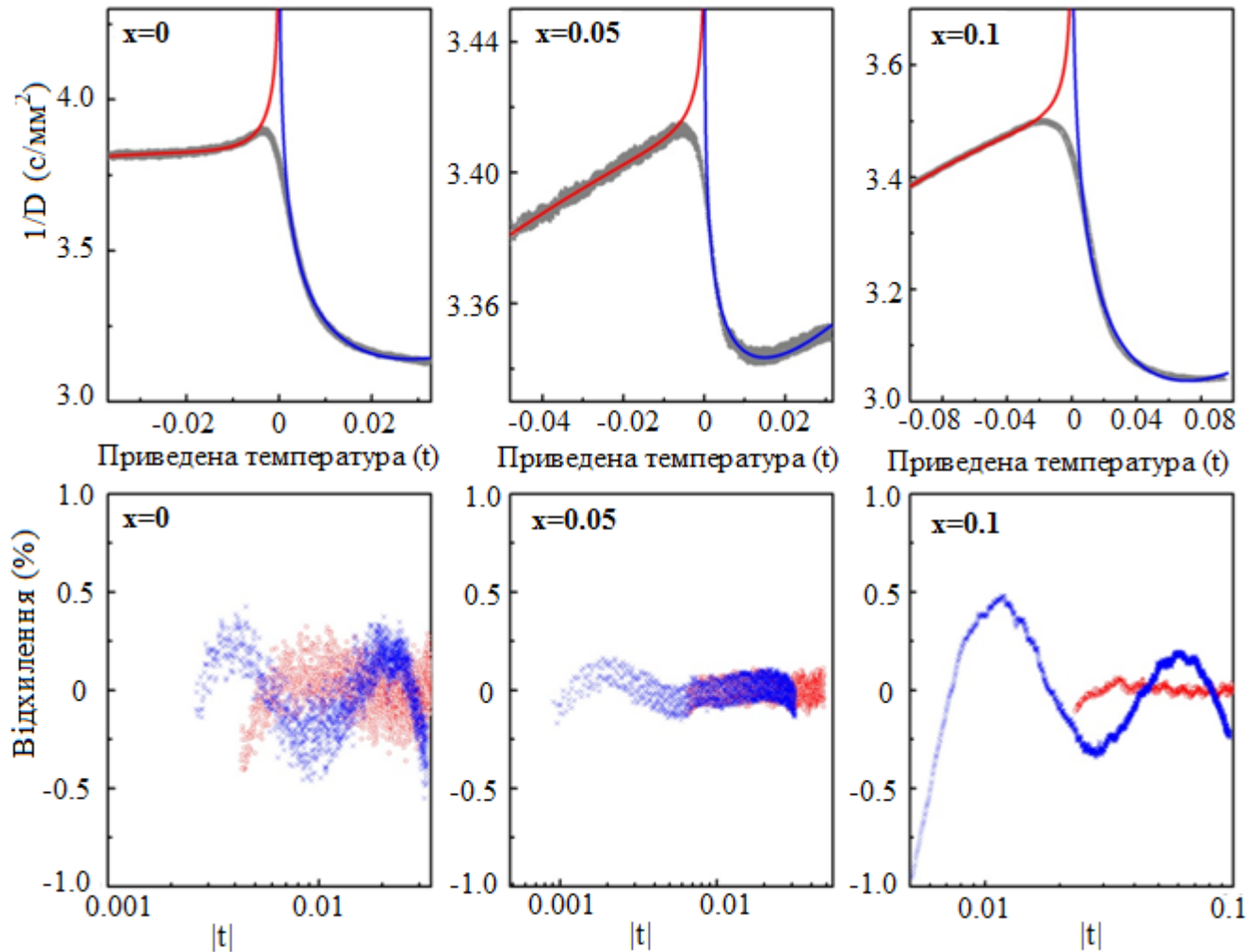


Рис. 3.13. Зверху: експериментальні дані (сірі кільця) для оберненої теплової дифузії як функція нормованої температури $t=(T-T_C)/T_C$ для кристалів $(\text{Pb}_x\text{Sn}_{1-x})_2\text{P}_2\text{Se}_6$. Лінії представляють підгонку виразом 3.23, аналізуючи обидві гілки одночасно. Внизу: графіки відносного відхилення теоретичних кривих від експериментальних, відповідно до підгонок, показаних вище. Відкриті кола для $T < T_C$ хрестики для $T > T_C$.

Варто відзначити, що аналіз критичної поведінки сімейства кристалів $(\text{Pb}_x\text{Sn}_{1-x})_2\text{P}_2\text{Se}_6$ був раніше проведений тільки для нелегованого кристалу $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$, за допомогою вимірювання оптичного двопроменезаломлення [130, 132] або нейтронного магнітного резонансу [131]. Крім того, в цих публікаціях була розглянута тільки одна вітка переходу, параелектрична для двопроменезаломлення і неспівмірна для нейтронного магнітного резонансу.

Таблиця 3.5.

Результати підгонки оберненої температуропровідності за формулою (3.23). Рядки показують, критичний показник α , відношення амплітуд A^+/A^- апроксимований діапазон температур t визначений як $t=(T-T_c)/T$ та критерій якості апроксимації R_Q^2 .

Параметри	$x=0$	$x=0.05$	$x=0.1$
α	-0.019 ± 0.008	-0.026 ± 0.018	-0.018 ± 0.007
A^+/A^-	1.00	1.03	0.99
t для $T > T_c$	$2.6 \times 10^{-3} - 3.2 \times 10^{-2}$	$9.1 \times 10^{-4} - 3.1 \times 10^{-2}$	$5.07 \times 10^{-3} - 9.63 \times 10^{-2}$
t для $T < T_c$	$4.3 \times 10^{-3} - 3.6 \times 10^{-2}$	$6.4 \times 10^{-3} - 4.8 \times 10^{-2}$	$2.21 \times 10^{-2} - 1.05 \times 10^{-1}$
R_Q^2	0.999	0.995	0.999

Зауважимо, що отримані тут результати були отримані аналізуючи одночасно обидві гілки критичної аномалії. Враховуючи результати, отримані за допомогою вимірювань теплової дифузії та висновки, які наведені в роботах [130-132] можна констатувати наступне: неперервний фазовий перехід параелектрична-неспівмірна фаза для кристалів з вмістом Pb $x=0, 0.05$ та 0.1 добре пояснюється класом універсальності 3D-XY.

Висновки до розділу 3

Виміряна в широкому інтервалі температур тепла дифузія для сегнетоелектричних твердих розчинів $(\text{Pb}_x\text{Sn}_{1-x})_2\text{P}_2\text{S}_6$ та $(\text{Pb}_x\text{Sn}_{1-x})_2\text{P}_2\text{Se}_6$ підтверджує типову поведінку притаманну для матеріалів з високим внутрішнім тепловим опором, де вклад фононів у поширенні тепла є основним. Підтверджена тепла анізотропія для параелектрика $\text{Pb}_2\text{P}_2\text{S}_6$ з моноклінною структурою.

Методом ФПЕ калориметрії підтверджено неперервний характер переходу підтверджений для сульфідних зразків з концентрацією Pb $x=0.1, 0.2, 0.3$ і 0.45 . При заміщенні Sn атомами Pb спостерігається еволюція критичної поведінки для аномалії оберненої температуропровідності. Чіткий кроссовер від поведінки, що описується комбінацією флуктуаційної поправки та вкладом заряджених дефектів для $x=0$ та 0.1 , до опису згідно класичної моделі середнього для кристалу $x=0.3$ (далеко діючі взаємодії є домінуючими).

Структурний ФП першого роду сегнетоелектрична-неспівмірна фаза був виявлений для селенідів з вмістом Pb $x=0, 0.05$ та 0.1 . У свою чергу, неперервний перехід параелектрична-неспівмірна фаза спостерігався для концентрацій $x=0, 0.05, 0.1, 0.2$ та 0.47 . Критичну поведінку цього переходу вивчено для зразків з $x=0, 0.05$ та 0.1 . Критичні параметри, отримані з аналізу дозволяють віднести аномалії при T_i до класу універсальності 3D-XY. Для кристалів $(\text{Pb}_{0.8}\text{Sn}_{0.2})_2\text{P}_2\text{Se}_6$ та $\text{Pb}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ не виявлено жодного фазового переходу у діапазоні від 30 К до кімнатної температури.

РОЗДІЛ 4

ВПЛИВ ДОМІШОК НА ТЕПЛОВІ ВЛАСТИВОСТІ ТА КРИТИЧНУ ПОВЕДІНКУ КРИСТАЛІВ $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ ТА $\text{Sn}_2\text{P}_2(\text{S}_{0.72}\text{Se}_{0.28})_6$

4.1 Температурна залежність теплової дифузії кристалів $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ легуваних Ge, Sb і Te

Легування ізовалентними домішками може сильно модифікувати фізичні властивості матеріалу. У випадку кристалів типу $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$, основною властивістю є сегнетоелектричність. Природа цього ефекту полягає у стереохімічній активності неподіленої електронної пари ($5s^2$) атомів олова в катіонній підрешітці, яка визначається гібридизацією з молекулярними електронними енергетичними рівнями аніонів $\text{P}_2\text{S}_6^{4-}$ ($3p^4$). В результаті взаємодії цих електронних орбіталей виникає спонтанна поляризація [13, 46, 51]. У першій частині цього експериментального розділу розглянуто вплив ізовалентного заміщення атомів на сегнетоелектричні властивості кристалу $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$, якому притаманний неперервний фазовий перехід другого роду сегнетоелектрик/параелектрик при температурі близько 337К. Водночас, цікавим є вивчення еволюції його критичної поведінки в околі ФП при заміщенні Sn атомами Ge, P атомами Sb або S атомами Te в кристалічній решітці. Це може дати необхідну інформацію про вплив різних типів домішок на фізичні механізми, відповідальні за критичну аномалію.

Ще однією винятковою особливістю досліджуваних сегнетоелектриків є наявність критичних точок вищого порядку на (T, p, x, y) діаграмі станів. У розділі 1 вже було обговорено деякі теоретичні передбачення та розглянуто експериментальні дані, пов'язані з можливим існуванням точки Ліфшиця (ТЛ), трикритичної точки (ТКТ), трикритичної точки Ліфшиця (ТКТЛ) та віртуальної трикритичної точки Ліфшиця (ВТКТЛ). Розташування перших двох спеціальних точок вже добре визначені (див. розділ 1). У цьому розділі спробуємо локалізувати експериментально трикритичну ТЛ на діаграмі станів (T, x, y) , враховуючи одночасно вплив двох домішок. Для того, щоб виконати цей тип дослідження, було досліджено добре відомий кристал з точкою Ліфшиця

$\text{Sn}_2\text{P}_2(\text{S}_{0.72}\text{Se}_{0.28})_6$, який був додатково легований атомами Pb або Ge. Як відомо з попередніх розділів, лише ці типи домішок мають сильний вплив на стереоактивність кристалу $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$, що відображається у зсуві температури фазового переходу.

Монокристали $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ легovanі атомами Ge, Sb та Te вирощувалися методом газотранспортних реакцій. Номінальний вміст домішок, також поданий в атомних відсотках, виглядає наступним чином: Ge: 3%, 5%; Sb: 0.5%, 1%, 2% і Te: 1%, 2%. Вирощені зразки мали різний колір: для Ge-вмісних це світло-помаранчевий, в той час як для кристалів легованих Sb і Te кольори були світло-червоний і світло-коричневий, відповідно.

Для дослідження теплової дифузії отримані кристали були приготовані у вигляді тонких плоско-паралельних Z-пластинок з товщиною в діапазоні 0.500-0.530 мм. Експериментальна установка та процедура вимірювання, яка використовувалися під час дослідження були такими ж, як ті, які описані в розділі 2, із дотриманням усіх необхідних теоретичних вимог. Єдиною відмінністю було використання іншого кріостату. Оскільки інтервал температур, що представляв предметний інтерес для цих матеріалів випадав із робочого діапазону кріостату із замкнутим циклом газоподібного He (20-320 K), тому був використаний кріостат робочий режим якого варіювався у межах (78-400 K) (див. розділ 2).

Криві теплової дифузії в діапазоні температур 295-395 K представлені на рис. 4.1-4.3. Щоб краще порівняти і візуально бачити вплив кожної домішки (Ge, Sb і Te), на рисунках також приведені результати для чистого кристалу $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$, опубліковані авторами у роботі [26]. Для всіх кривих провал на температурній еволюції D сигналізує про наявність неперервного переходу другого роду з вихідної високотемпературної параелектричної фази до низькотемпературної сегнетоелектричної. Як видно з графіків 4.1-4.3, всі три домішки по-різному змінюють первісну форму аномалії.

Введення атомів Ge в катіонну підрешітку кристалу підвищує критичну температуру. З початкового значення $T_C = 336.2$ K для нелегованого зразка, вона підвищується до 346.1 K для 3% Ge, а потім до 349.2 K для зразку з номінальним

вмістом Ge 5% (рис. 4.1). Підвищення температури переходу раніше вже спостерігали автори у публікації [177], при вимірюванні температурної еволюції п'єзоелектричних та піроелектричних коефіцієнтів, але з набагато меншим розділенням. Слід зазначити, що форма переходу стає різкішою та глибшою, при введенні Ge при більш високих атомних відсотках.

У свою чергу, атоми Sb, які є ізовалентними до P в аніонній підрешітці, провокують незначний зсув критичної температури вниз. Але цей ефект значно менший, у порівнянні з впливом атомів Ge. Водночас, сам перехід розширюється і форма аномалії при T_C стає більш розмитою. Для зразків, легованих 1% Sb і 2% Sb температури переходів практично однакові, але загальна еволюція залежності $D(T)$ дещо видозмінена (див. 4.2).

При заміщенні сірки на телур, виявлено тільки невелику зміну критичної температури між чистим та легованими кристалами (1% Te, 2% Te, див. рис.4.3). Як видно з графіка, у випадку домішки Te форми аномалій найбільше схожі до тих, що притаманні кристалу $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$, у порівнянні з атомами Ge та Sb. Можна припустити, що тут спостерігається лише вертикальне розширення переходу для 1% Te і стиснення для зразка з 2% Te, відносно чистого $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$.

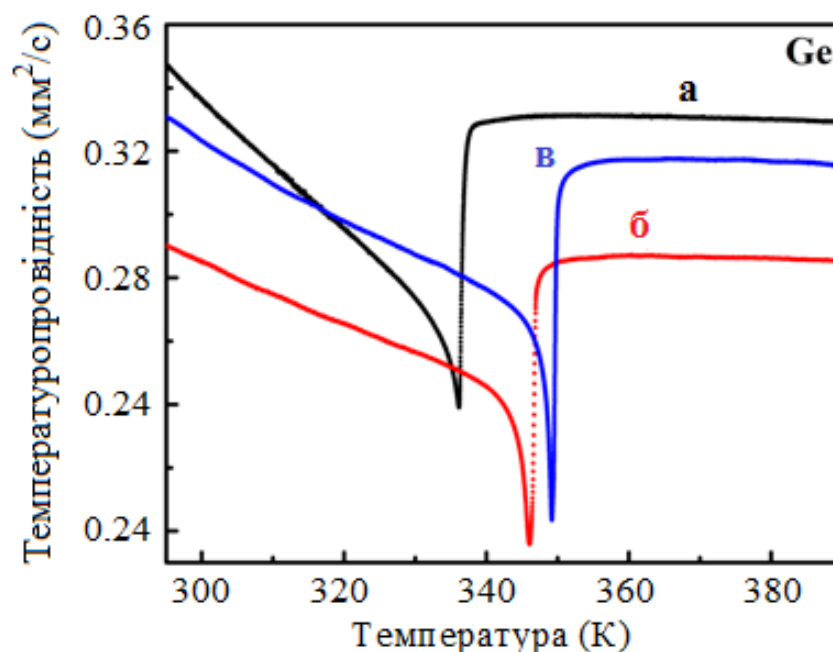


Рис. 4.1. Коефіцієнт теплової дифузії в напрямку (001) як функція температури для $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$, легованого Ge: (а) чистий $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ [26]; (б) $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6+3\% \text{ Ge}$; (в) $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6+5\% \text{ Ge}$.

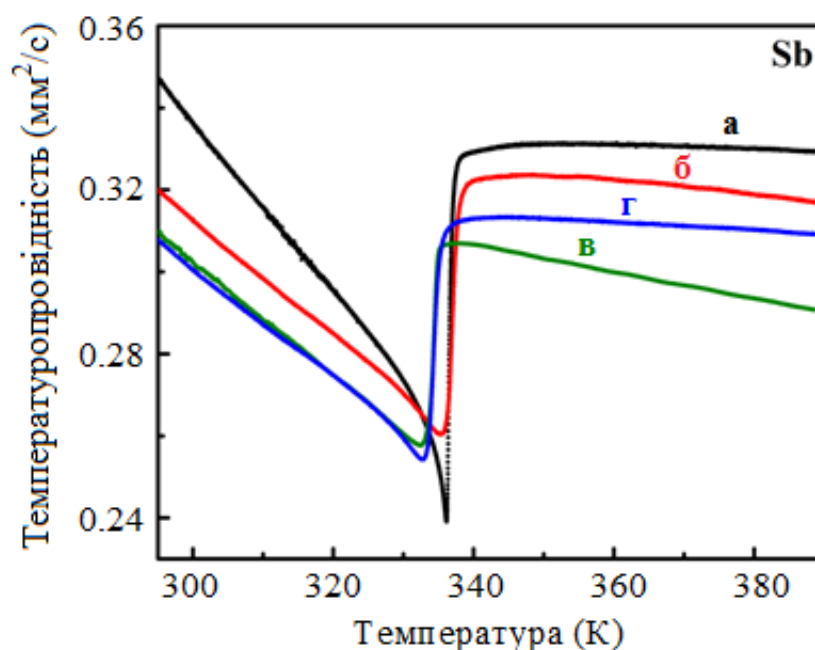


Рис. 4.2. Температурна еволюція теплової дифузії в напрямку (001) для $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$, легованого Sb: (а) чистий $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ [26]; (б) $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6+0.5\%$ Sb; (в) $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6+1\%$ Sb; (г) $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6+2\%$ Sb.

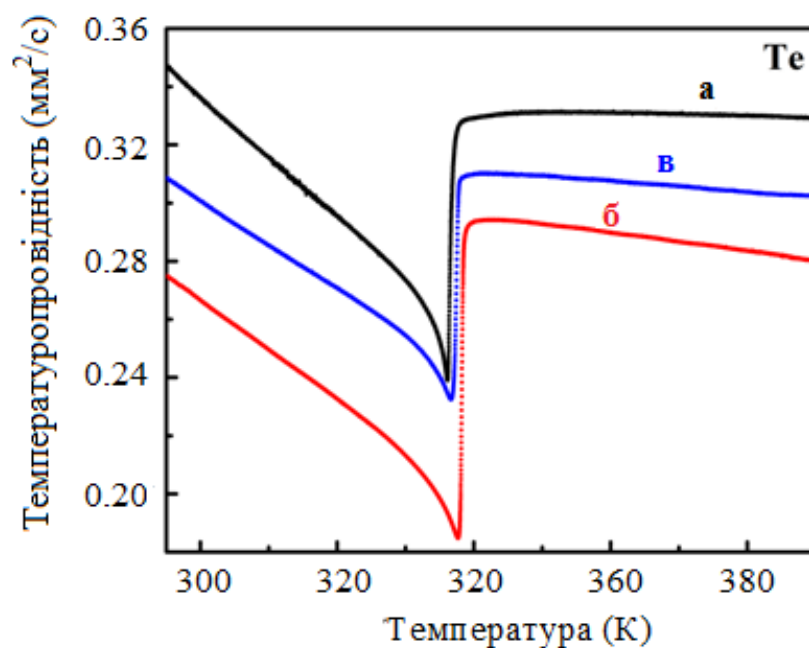


Рис. 4.3. Коефіцієнт теплової дифузії в напрямку (001) як функція температури для $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$, легованого Te: (а) чистий $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ [26]; (б) $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6+1\%$ Te; (в) $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6+2\%$ Te.

Для всіх випадків неперервний характер переходу був підтверджений відсутністю температурного гістерезису, який досліджувався в режимі повільного нагріву-охолодження (20-25 мК/хв). Також, не було виявлено різниці форми аномалій у режимах нагрівання та охолодження, криві добре накладалися одна на одну.

Варто відзначити, одну спільну рису на графіках 4.1-4.3. Для всіх трьох випадків абсолютне значення коефіцієнта температуропровідності у параелектричній фазі знижується при "малих" концентраціях домішок. Подальше збільшення концентрації призводить до зростання теплової дифузії, але значення завжди менше, ніж для нелегованого зразка. На практиці досить часто можна спостерігати наступну ситуацію. Для теплових ізоляторів введення невеликої кількості домішок зменшує довжину вільного пробігу фононів, у зв'язку із створеними ними дефектами, але починаючи від певної концентрації з'являється відносний приріст теплової дифузії, як це відбувається з цими кристалами. Схожа картина вже спостерігається при вивченні теплової дифузії при кімнатній температурі для твердих розчинів $(\text{Pb}_x\text{Sn}_{1-x})_2\text{P}_2\text{S}_6$ (рис. 3.1), де легovanі зразки мали нижчі значення D , ніж нелеговані кристали [173].

Обговоримо окремо вплив кожної домішки на сегнетоелектричні властивості кристалу $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$. Враховуючи факт, що спонтанна поляризація в цьому матеріалі приписується сегнетоактивності атомів Sn у катіонній підрешітці, доцільним буде спочатку розглянути вплив атомів Ge. Як видно з рис. 4.1, ФП перехід стає більш різким і зміщується в бік високих температур із збільшенням вмісту Ge. Як зазначено авторами у роботі [13], природа сегнетоелектричності полягає у гібридизації електронних орбіталей катіонної Sn^{2+} ($5s^2$) та аніонної $\text{P}_2\text{S}_6^{4-}$ ($3p$) підрешіток, і в значній мірі залежить від енергетичної відстані між їхніми електронними рівнями. Таким чином, введення чужорідних атомів у сегнетоактивну катіонну підрешітку, очевидно, змінить цю гібридизацію, впливаючи безпосередньо і на сегнетоелектричні властивості. Отже, при заміщенні Sn ($5s^2$) на Ge ($4s^2$) зменшується різниця енергії між електронними станами, відповідальними за гібридизацію, і, як наслідок сегнетоелектричний стан може бути стійким при більш високих температурах. Протилежний ефект спостерігається, при заміні Sn на Pb. Через більшу енергетичну відстань між електронними рівнями Pb ($6s^2$) та $\text{P}_2\text{S}_6^{4-}$ ($3p$) гібридизація послаблюється, що відображається у зниженні температури переходу та розмиванням форми критичної аномалії (див рис. 3.3 у розділі 3).

Звернемо увагу на кристал $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ легованийий Sb. З рис. 4.2 чітко видно, що перехід дещо розмитий, і супроводжується невеликим зниженням критичної температури. Наявні особливості сигналізують про деяке зменшення загальної сегнетоактивності матеріалу. Як було зазначено авторами публікації [13], вклад кластерів P_2S_6 у сегнетоактивність, ацентричність яких в основному пов'язана із деформаціями розподілу заряду уздовж Р-Р зв'язку, є значно меншим, у порівнянні з атомами Sn. Введення домішки Sb з більшим іонним радіусом замість атомів фосфору змінює положення енергетичних рівнів у верхній частині валентної зони [213], що може бути причиною невеликого послаблення сегнетоактивності.

Нарешті, як видно з рис. 4.3 легування домішками Te практично не змінює положення критичної температури, зберігаючи загальні особливості форми аномалій, які притаманні чистому $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$. Дивлячись на криві, можна сказати, що спостерігається дуже незначне підсилення сегнетоелектричної активності. Вплив атомів Te на електронні орбіталі був також вивчений за допомогою рентгенівської фотоелектронної спектроскопії [178] з висновком, що існує сильна гібридизація між орбіталями фосфору та сірки поблизу вершини валентної зони, але з мізерним впливом на неподілену електронну пару Sn^2 . Таким чином, Te практично не змінює стереоактивність кристалу $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$. Очевидно, що отримані результати підтверджують дане пояснення, так як домішки телуру заміщують, не сегнетоактивні атоми сірки в кристалічній решітці.

4.2 Вплив домішок на критичну поведінку сегнетоелектрика $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ в околі фазового переходу другого роду

Фазові переходи були кількісно проаналізовані для всіх легованих зразків. Моделі, вибрані для перевірки, були ті ж самі, які використовувалися у розділі 3. Виходячи з цього, криві оберненої теплової дифузії апроксимувалися теоретичними моделями, які відповідають рівнянням 3.23-3.36.

Перша використана модель була класичним підходом Ландау у рамках наближення теорії середнього поля (рівняння 3.23), яка застосована до низькотемпературної фази. У всіх випадках підгонки були дуже хорошими,

підтверджуючи, що температурна еволюція оберненої температуропровідності у низькотемпературній фазі для цих легованих сегнетоелектриків добре узгоджується із класичною моделлю Ландау. Крім того, у залежності від конкретної домішки (Ge, Sb або Te), спостерігаються деякі відмінності між феноменологічними параметрами β' та γ , визначених з коефіцієнтів підгонки p_1 та p_2 . Доцільним є їх порівняння з раніше отриманими значеннями для чистого $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ [26]. Обидва значення для β' і γ зменшуються зі збільшенням вмісту германію, але важливим є те що, β' залишається додатнім, вказуючи на неперервний характер фазового переходу (див. таблицю 4.1). Це зменшення пов'язано з тим, що перехід стає більш різким. Заміна P на Sb у кристалічній решітці $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ також змінює значення феноменологічних параметрів Ландау (таблиця 4.1), з тією різницею, що коефіцієнт β' зменшується слабо, а γ сильно зменшується в порівнянні з чистим зразком (таблиця 4.1). Зменшення β' пов'язане з розширенням переходу. І, нарешті, введення атомів телуру злегка збільшує обидва коефіцієнти β' і γ , але, в цілому, вони не сильно відрізняються від раніше отриманих для нелегованого $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$.

Всі апроксимації згідно рівняння 3.1, виконані для зразків $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6+3\%\text{Ge}$, $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6+5\%\text{Ge}$, $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6+0.5\%\text{Sb}$, $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6+1\%\text{Sb}$, $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6+2\%\text{Sb}$, $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6+1\%\text{Te}$ та $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6+2\%\text{Te}$ разом з відповідними їм відносними відхиленнями зображені на рисунках 4.4-4.6. Крім того, таблиця 4.1 містить всі важливі параметри, що характеризують р-ня 4.1, серед них: апроксимований діапазон температур, вільні параметри p_1 і p_2 , коефіцієнт якості підгонки R_Q^2 та феноменологічні коефіцієнти розкладу Ландау β' і γ .

Зосередимо увагу на параелектричній фазі. Першою перевіреною моделлю була флуктуаційна поправка до підходу Ландау, що відповідає формулі 3.24, де критичний показник α повинен мати значення -0.5. На жаль, для жодного зразка не було знайдено хороших підгонок, вказуючи, на те, що врахування флуктуацій параметра порядку не достатньо, для того щоб описати критичну поведінку оберненої теплової дифузії у безпосередній близькості до переходу.

Таблиця 4.1.

Результати підгонки з використанням моделі Ландау (р-ня 3.23). Стовпці показують параметри фітінгу p_1 і p_2 , апроксимований діапазон температур ΔT , коефіцієнт якості R_Q^2 , а також розраховані коефіцієнти розкладу Ландау β' і γ . Дані для $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ взяті з роботи [26].

Зразок	p_1 (с/мм ²)	p_2 (К ⁻¹)	ΔT ; $ (T-T_C)/T_C $	R_Q^2	β' (Дж м ⁵ Кл ⁻⁴)	γ (Дж м ⁹ Кл ⁻⁶)
$\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$	3.321×10^{-3} $\pm 4 \times 10^{-6}$	0.0512 ± 0.0002	3.2×10^{-2} - 2.0×10^{-3}	0.9922	6.1×10^8	2.3×10^{10}
3% Ge	0.0185 ± 0.0044	10.02 ± 4.23	3.1×10^{-2} - 1.4×10^{-3}	0.9994	1.6×10^8	1.6×10^{10}
5% Ge	0.0111 ± 0.0008	4.49 ± 0.45	2.7×10^{-2} - 9.1×10^{-4}	0.9994	2.5×10^7	1.7×10^9
0.5% Sb	0.018 ± 0.006	0.0037 ± 0.0008	4.2×10^{-2} - 1.9×10^{-3}	0.9990	1.6×10^8	5.9×10^7
1% Sb	0.026 ± 0.008	0.0015 ± 0.0003	6.6×10^{-2} - 3.3×10^{-3}	0.9996	1.1×10^8	1.1×10^8
2% Sb	0.017 ± 0.005	0.0044 ± 0.0008	3.5×10^{-2} - 3.0×10^{-3}	0.9996	1.7×10^8	7.8×10^7
1% Te	3.67×10^{-3} $\pm 2.1 \times 10^{-4}$	0.105 ± 0.005	2.8×10^{-2} - 8.6×10^{-4}	0.9999	7.8×10^8	4.0×10^{10}
2% Te	2.54×10^{-3} $\pm 2.5 \times 10^{-4}$	0.093 ± 0.009	3.6×10^{-2} - 1.3×10^{-3}	0.9999	1.1×10^9	7.3×10^{10}

Далі було дозволено критичному індексу α відхилятися від -0.5, щоб перевірити, чи може бути застосована модель, яка враховує можливі затування флуктуаційних ефектів параметра порядку, спричинені далекодіючою дипольною взаємодією. Цій моделі відповідає виразу 3.25, яка передбачає введення невеликої логарифмічної поправки $|\ln|t||^b$. Але всі спроби підгонки виявилися вкрай невдалими і показник α сильно відхилявся від -0.5 (як у сторону більших так і в сторону менших значень, в залежності від зразка), що зразу виключає цю модель з розгляду.

Після цього, була випробувана модель, яка враховує комбінацію двох механізмів: флуктуаційних ефектів та можливого впливу заряджених дефектів, що відповідає формулі 3.26. Корисна інформація, яка може бути отримана з цього

рівняння є відношення коефіцієнтів D_3/A_3 , яке вказує на відносну важливість впливу заряджених дефектів (D_3). Зокрема, ця модель була застосована при описі критичної поведінки чистого $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ [26]. Враховуючи те, що досліджувані зразки не сильно відрізняються від чистого кристалу, необхідно було перевірити, чи може ця модель стати в пригоді у нашому випадку. Дійсно, для всіх легованих зразків, апроксимації рівнянням 3.26 дали досить хороше узгодження з експериментальними залежностями. Проаналізовані криві разом з відповідними графіками відносних відхилень представлені на рис. 4.4-4.6. Всі важливі параметри фітінгу зібрані в таблиці 4.2. З цієї таблиці, можна спостерігати певну кореляцію між критичними співвідношеннями, залежно від конкретного типу домішки.

Таблиця 4.2.

Результати підгонки за формулою (3.26). Стовпці показують апроксимований діапазон ΔT , коефіцієнт якості апроксимації R_Q^2 , параметри фітінгу A_3 , D_3 та їх відношення. Дані для $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ взяті з роботи [26].

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

У випадку домішки Ge, це відношення зростає від 5.0×10^{-3} для нелегованого кристалу [26] до 2.3×10^{-2} та 4.6×10^{-2} для зразках з вмістом Ge 3% і 5% відповідно.

Це означає, що введення атомів Ge в кристалічній решітку збільшує значимість впливу заряджених дефектів в околі фазового переходу в порівнянні з чистим $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$. Для атомів Sb також спостерігається збільшення коефіцієнта D_3/A_3 , але менше, ніж для германію. Його значення зростає від початкового 5.0×10^{-3} до 1.3×10^{-2} для 0.5% Sb, 1.6×10^{-2} для 1% Sb та 1.8×10^{-2} для 2% Sb. Нарешті, при вивченні критичної поведінки шляхом підгонки рівнянням 3.26 для кристалів легованих телуrom, виявлено лише незначні варіації відношення D_3/A_3 . Аналіз показує невелике збільшення коефіцієнта від 5.0×10^{-3} до 5.3×10^{-3} для 1% Te та 5.9×10^{-3} для 2% Te. Тим не менше, отримані значення дуже близькі по величині до нелегованого зразка, вказуючи, що введення атомів Te в малих атомних відсотках не змінює критичну поведінку. Таким чином, можна констатувати, що легування германієм, індукує найсильніші зміни критичного відношення D_3/A_3 .

Варто також відзначити, що були здійснені спроби апроксимувати одночасно обидві гілки аномалії рівнянням 3.23, намагаючись знайти можливий клас універсальності, до якого можна було б віднести фазові переходи, притаманні даним легованим кристалам. На жаль, не було знайдено жодної хорошої підгонки, і саме тому вони не приведені в цьому розділі.

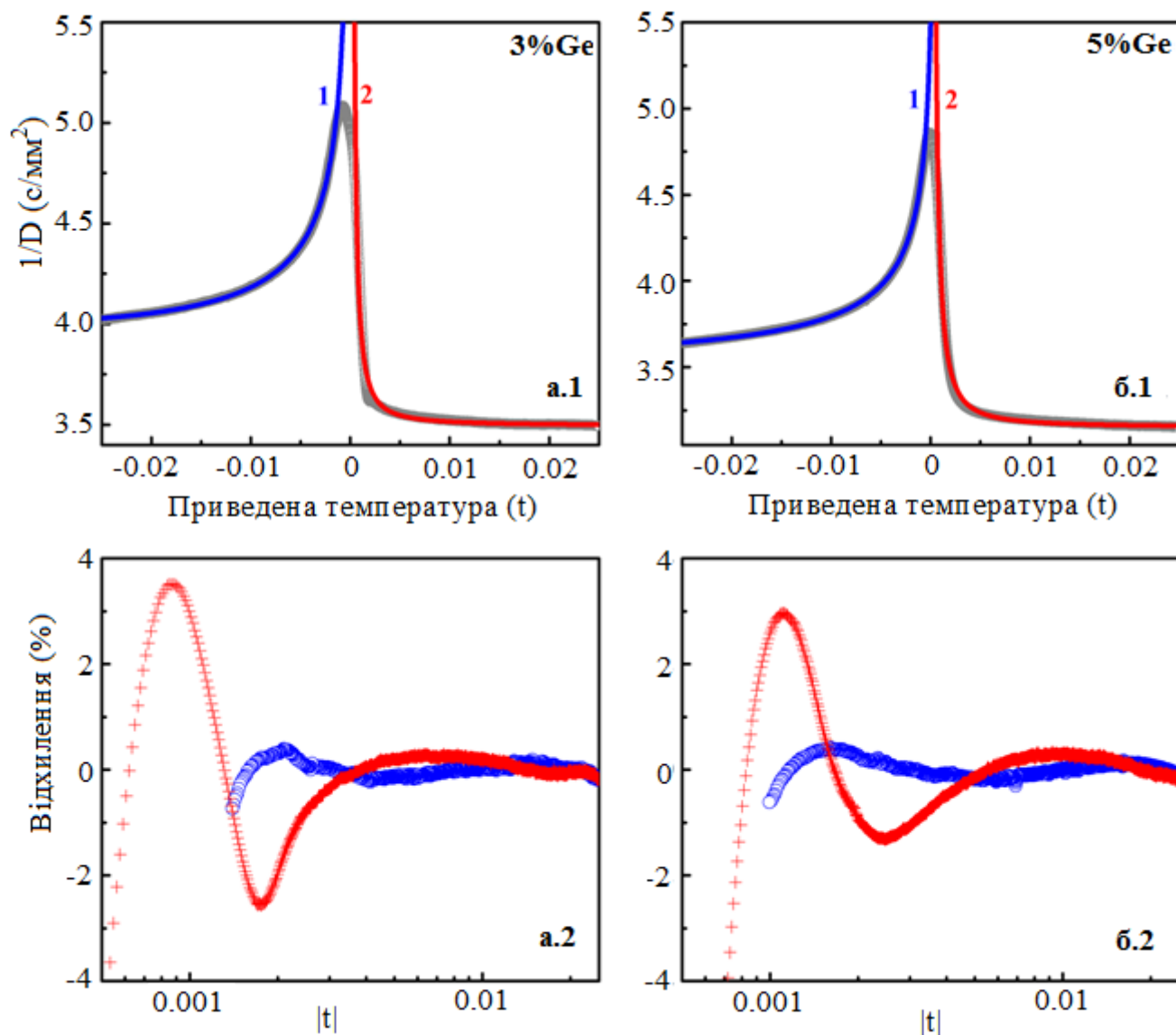


Рис. 4.4. Зверху: експериментальні дані (сірі кільця) для оберненої теплової дифузії як функція нормованої температури для $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6+3\%\text{Ge}$ (a.1) та $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6+5\%\text{Ge}$ (б.1). Лінії помічені цифрою (1) представляють собою підгонку виразом (3.23) для сегнетоелектричної фази. Лінії, помічені цифрою (2) представляють собою підгонку рівняння (3.26) для параелектричної фази. Внизу: графіки відносного відхилення, відповідні до апроксимацій, показаних вище. Відкриті кола для $T < T_C$, хрестики для $T > T_C$.

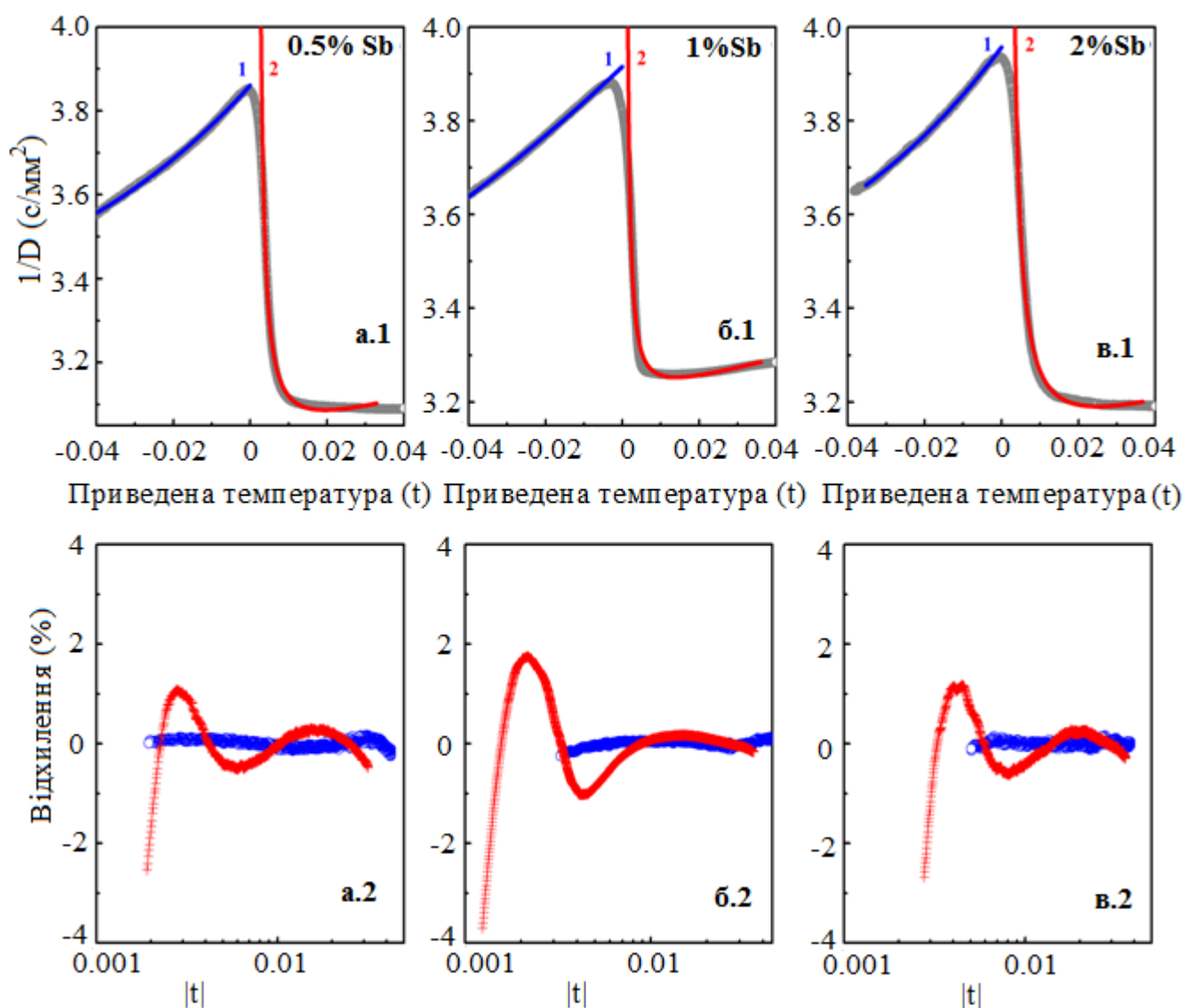


Рис. 4.5. Зверху: експериментальні дані (сірі кільця) для оберненої теплової дифузії як функція нормованої температури для $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6+0.5\%\text{Sb}$ (a.1), $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6+1\%\text{Sb}$ (б.1), $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6+2\%\text{Sb}$ (в.1). Лінії помічені цифрою (1) представляють собою підгонку виразом (3.23) для сегнетоелектричної фази. Лінії, помічені цифрою (2) представляють собою підгонку рівнянням (3.26) для параелектричної фази. Внизу: графіки відносного відхилення, відповідні до апроксимацій, показаних вище. Відкриті кола для $T < T_C$, хрестики для $T > T_C$.

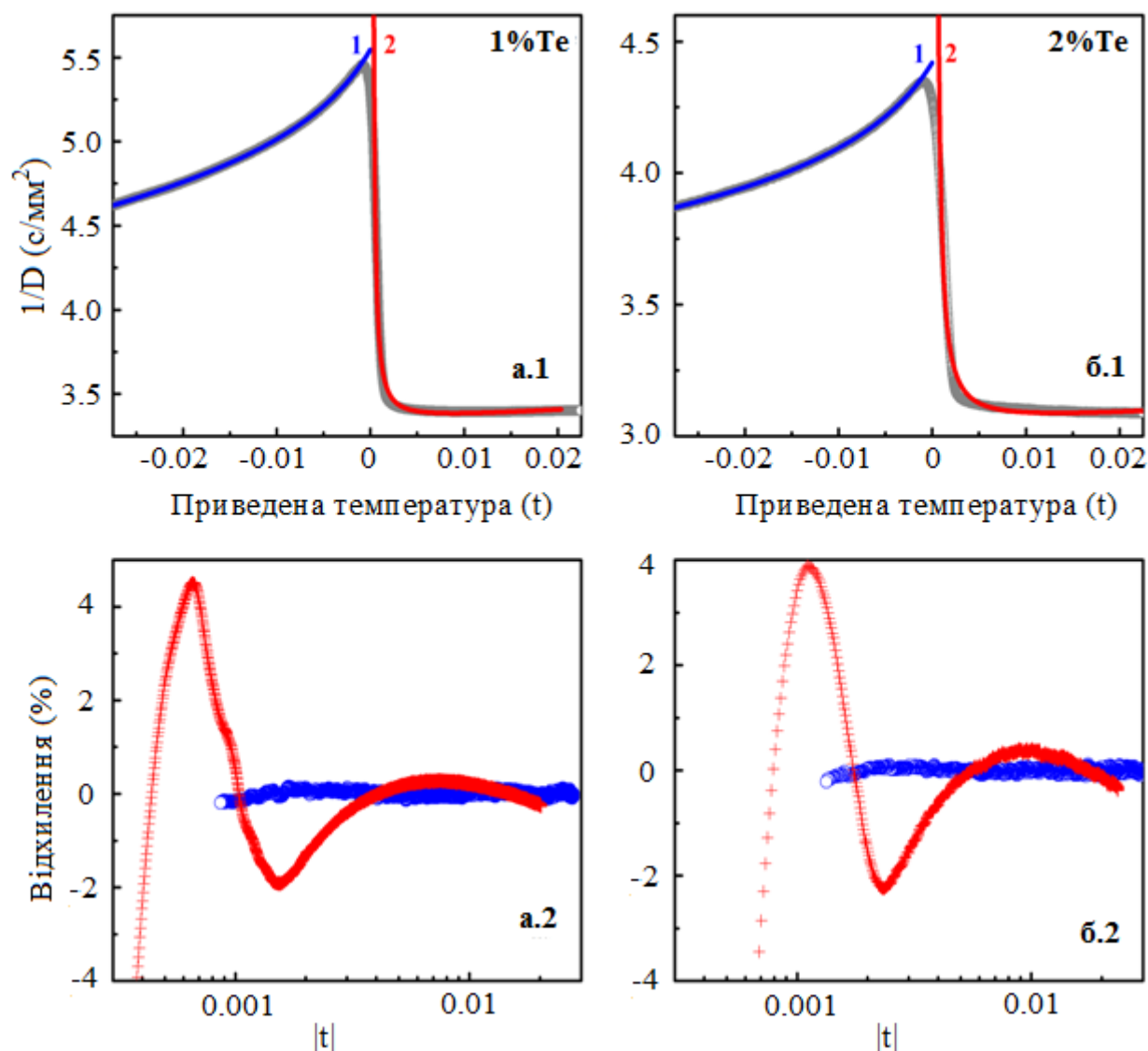


Рис. 4.6. Зверху: експериментальні дані (сірі кільця) для оберненої теплової дифузії як функція нормованої температури для $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6+1\%\text{Te}$ (a.1) та $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6+2\%\text{Te}$ (б.1). Лінії помічені цифрою (1) представляють собою підгонку виразом (3.23) для сегнетоелектричної фази. Лінії, помічені цифрою (2) представляють собою підгонку рівнянням (3.26) для параелектричної фази. Внизу: графіки відносного відхилення, відповідні до апроксимацій, показаних вище. Відкриті кола для $T < T_C$, хрестики для $T > T_C$.

4.3 Вплив домішок свинцю та германію на критичну поведінку в околі точки Ліфшиця в $\text{Sn}_2\text{P}_2(\text{S}_{0.72}\text{Se}_{0.28})_6$

Монокристали $\text{Sn}_2\text{P}_2(\text{S}_{0.72}\text{Se}_{0.28})_6$ додатково леговані 5% Pb, 8% Pb та 5% Ge (в атомних відсотках) були вирощені методом газотранспортних реакцій. Необхідну кількість Sn, P, S, Se, Pb або Ge поміщали в кварцову трубку для подальшої гомогенізації при 650 °C протягом одного тижня. Після цього, рекристалізація шляхом переносу пари між гарячою зоною при 650 °C і холодною зоною при 630 °C проходила три дні. На наступному етапі, холодна зона була очищена шляхом нагрівання з подальшим охолодженням до 615 °C, і витримана при цій температурі до появи візуально спостережуваного кристалічного зародка. З цього моменту був розпочатий ріст монокристалів, тривалістю близько одного місяця. На фініші процесу росту гаряча зона кварцової трубки була абсолютно чистою, що сигналізувало про повний транспорт маси і синтез монокристала з необхідною стехіометрією.

Завдяки електронним властивостям германію, ці атоми можуть бути введені в кристалічну решітку $\text{Sn}_2\text{P}_2(\text{S}_{0.72}\text{Se}_{0.28})_6$ лише до певного відсотка [13], в той час, як атоми Pb можуть повністю замінити Sn. Якість кристалів була перевірена за допомогою дифракції рентгенівських променів. Всі три зразки показали чітко визначені гострі дифракційні піки, що підтверджує високу якість їх кристалічної структури. Присутність додаткових фаз не виявлена. Два кристали, леговані Pb і один легований Ge були зорієнтовані в [001] і [100] кристалографічних напрямках, відповідно.

Фізична величина, яка досліджувалася була теплова дифузія D . Підкреслимо, що в ході цього дослідження режими нагрівання та охолодження проводилися зі швидкістю від 2.5 мК/хв. Використання таких температурних умов є необхідною складовою, для того, щоб точно виявити можливий температурний гістерезис та зафіксувати можливу зміну характеру фазового переходу. Аналогічна процедура була використана авторами у роботі [27], вивчаючи зміни характеру ФП у кристалах $\text{Sn}_2\text{P}_2(\text{S}_{1-x}\text{Se}_x)_6$ з вмістом Se від $x=0$ до $x=1$. На рис. 4.7 показано різницю положення критичних температур при нагріві/охолодженні в

залежності від швидкості температурного режиму для зразків з концентрацією селену близьких до точки Ліфшиця $x \approx 0.28$ [27]. Цей графік буде використаний при обговоренні експериментальних результатів, отриманих в ході дослідження.

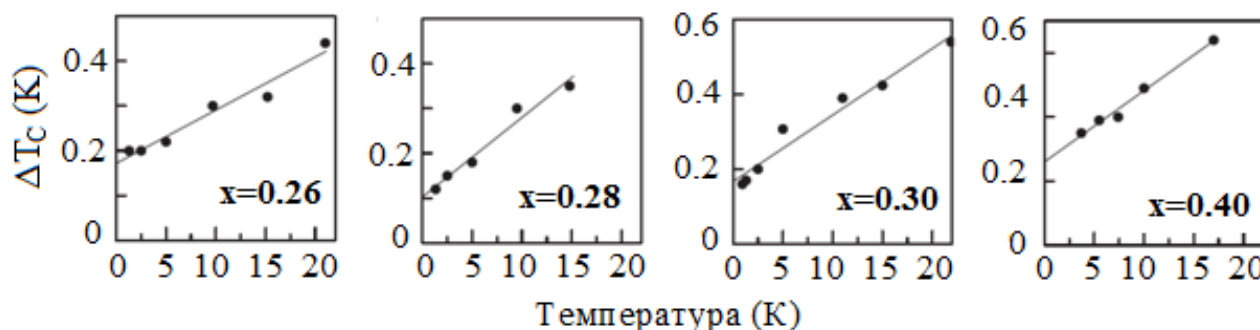


Рис. 4.7. Дослідження гістерезису (різниця в положенні критичної температури при нагріванні та охолодженні в залежності від швидкості зміни температури) для змішаних сегнетоелектриків $\text{Sn}_2\text{P}_2(\text{S}_{1-x}\text{Se}_x)_6$ поблизу точки Ліфшиця $x \approx 0.28$ [27].

На рис. 4.8 представлена температурна еволюція теплової дифузії D в околі T_C для трьох зразків. Щоб краще порівняти експериментальні криві з нелегованим $\text{Sn}_2\text{P}_2(\text{S}_{0.72}\text{Se}_{0.28})_6$ та чітко побачити відмінності між аномаліями, на рис. 4.9 також показані опубліковані дані температуропровідності для $\text{Sn}_2\text{P}_2(\text{S}_{1-x}\text{Se}_x)_6$ при вмісті селену $0 \leq x \leq 0.3$ [27]. Введення Pb у кристалічну решітку помітно знижує температуру фазового переходу від початкового значення 281.31 K для $\text{Sn}_2\text{P}_2(\text{S}_{0.72}\text{Se}_{0.28})_6$ (див. рис. 4.9) до 259.12 K і 251.96 K для зразків, легованих 5% і 8% Pb, відповідно (рис. 4.8, криві 1, 2). Це відбувається за рахунок зміни гібридизації електронних орбіталей катіонної та аніонної підрешіток: при заміні Sn на Pb гібридизація стає слабшою, що у свою чергу, знижує критичну температуру. Також варто відзначити, що аномалія, яка знаменує перехід розширюється і розмивається при більш високому вмісті Pb у порівнянні з чистим кристалом $\text{Sn}_2\text{P}_2(\text{S}_{0.72}\text{Se}_{0.28})_6$. Аналогічна поведінка спостерігалася у сполуках $(\text{Sn}_{1-x}\text{Pb}_x)_2\text{P}_2\text{S}_6$ [173]. З іншого боку, легування атомами Ge впливає протилежним чином, збільшуючи загальну стереоактивність кристалу. Відповідно, критична температура зсувається до 284 K (рис. 4.8, крива 3). Аномалія зберігає свою гостроту, але форма розширена у порівнянні із зразком $\text{Sn}_2\text{P}_2(\text{S}_{0.72}\text{Se}_{0.28})_6$.

Аналогічний вплив атомів Ge було виявлено при вивченні теплової дифузії в $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$, легovanого Ge [179].

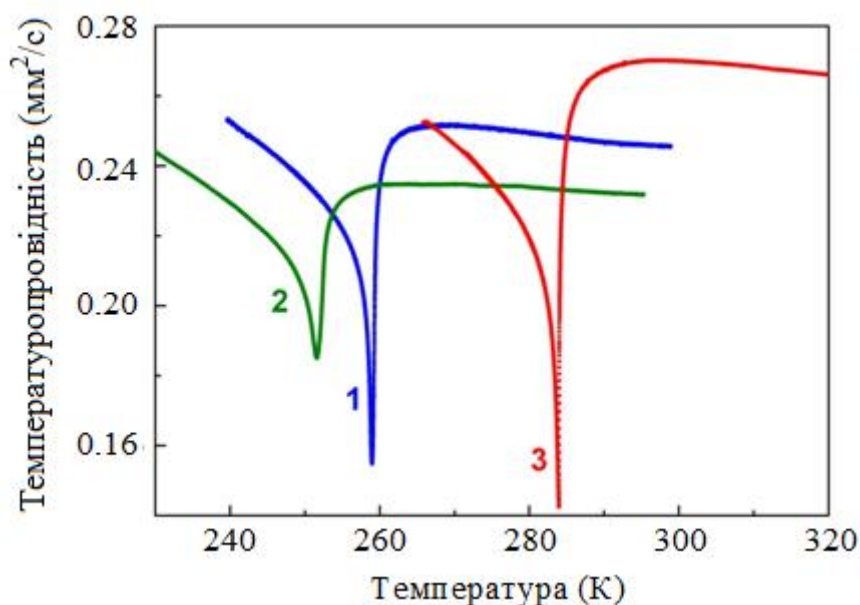


Рис. 4.8. Теплова дифузія в залежності від температури поблизу T_C для $\text{Sn}_2\text{P}_2(\text{S}_{0.72}\text{Se}_{0.28})_6$, легovanого 5% Pb, 8% Pb і 5% Ge (криві 1, 2 і 3, відповідно).

Характер трьох переходів був ретельно перевірений дослідженням можливого температурного гістерезису. Для кожного зразка, режими нагріву та охолодження проводилися зі швидкостями 20, 10, 5, 2.5 мК/хв. Результати відображені на рис 4.10.

Зразки, з домішками 5% Pb і 5% Ge показують аналогічну асимптотичну поведінку з точкою перетину близько 0.14 К по вертикальній осі (рис. 4.10 а, в). Це значення дуже близьке до раніше отриманого для кристалу $\text{Sn}_2\text{P}_2(\text{S}_{0.72}\text{Se}_{0.28})_6$ [27], що становить близько 0.1 К (див. рис. 4.7 дані для $x=0.28$). Це означає, що фазові переходи знаходяться на межі зміни їх характеру. Більш того, при дослідженні не було виявлено ідеального суміщення форми кривих в режимі нагрів/охолодження, як це відбувається у випадку чіткого фазового переходу другого роду. Для кристалу з 8% Pb, величина температурного гістерезису в два рази більша, ніж для двох попередніх зразків і становить близько 0.28 К (рис. 4.10 б). Відзначимо, що аналогічний гістерезис спостерігався для монокристалу $\text{Sn}_2\text{P}_2(\text{S}_{0.6}\text{Se}_{0.4})_6$ (див. рис. 4.7 дані для $x=0.4$) [27], для якого характер фазового

переходу вже є першого роду. Зміна типу переходу з другого на перший рід свідчить про те, що трикритична точка пройдена.

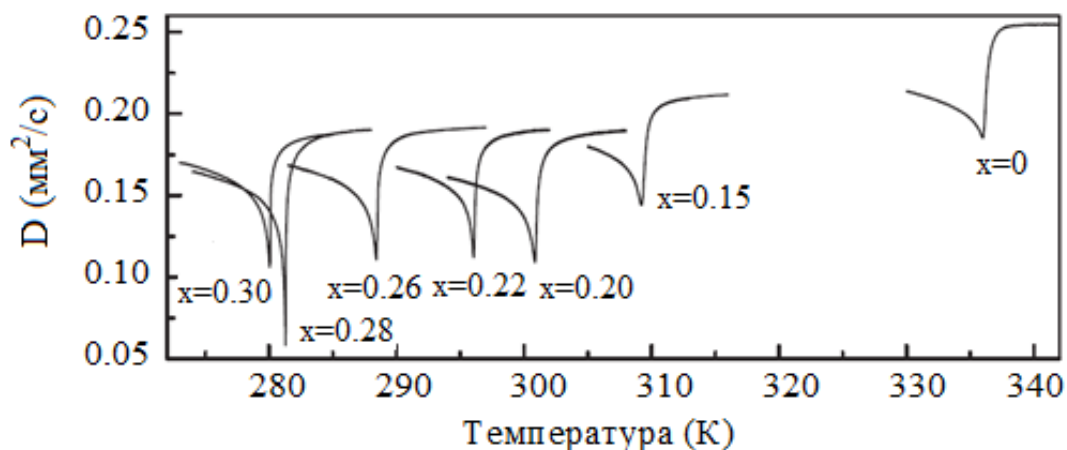


Рис. 4.9. Теплова дифузія в залежності від температури для сімейства кристалів $\text{Sn}_2\text{P}_2(\text{S}_{1-x}\text{Se}_x)_6$ поблизу точки Ліфшиця [27].

Для того щоб з'ясувати, який тип трикритичної точки тут присутній, було використано теоретичні розрахунки ренормалізованої теорії груп, для дослідження еволюції класу універсальності починаючи від точки Ліфшиця, отриманого для $\text{Sn}_2\text{P}_2(\text{S}_{0.72}\text{Se}_{0.28})_6$ [27]. Варто відзначити, що найкращий спосіб розрізнити класи універсальності між собою, є моніторинг критичного показника α , який описує поведінку питомої теплоємності поблизу фазового переходу II-роду. Перевага цього показника над іншими критичними індексами, такими як β (пов'язаний із спонтанною поляризацією) та γ (пов'язаний із оберненою діелектричною сприйнятливістю) полягає у тому, що α сильніше змінюється від одного класу універсальності до іншого (див. табл. 1.2 в розділі 1). Крім того, для отримання β та γ до розгляду береться тільки одна гілка переходу, в той час, щоб отримати індекс α необхідно одночасно розглядати обидві гілки (нижче і вище T_c), що робить його більш надійним при інтерпретації результатів.

Як було показано в попередніх розділах, замість питомої теплоємності може бути успішно використана обернена величина теплової дифузії $1/D$ для проведення аналізу критичної поведінки. Згідно з теоретичним уявленням, щоб знайти значення критичного показника α , експериментально отримані криві для зразків $\text{Sn}_2\text{P}_2(\text{S}_{0.72}\text{Se}_{0.28})_6 + 5\%\text{Pb}$ та $\text{Sn}_2\text{P}_2(\text{S}_{0.72}\text{Se}_{0.28})_6 + 5\%\text{Ge}$ були апроксимовані рівнянням 1.20, а результат порівнювався із розрахунками теорії ренормгрупи.

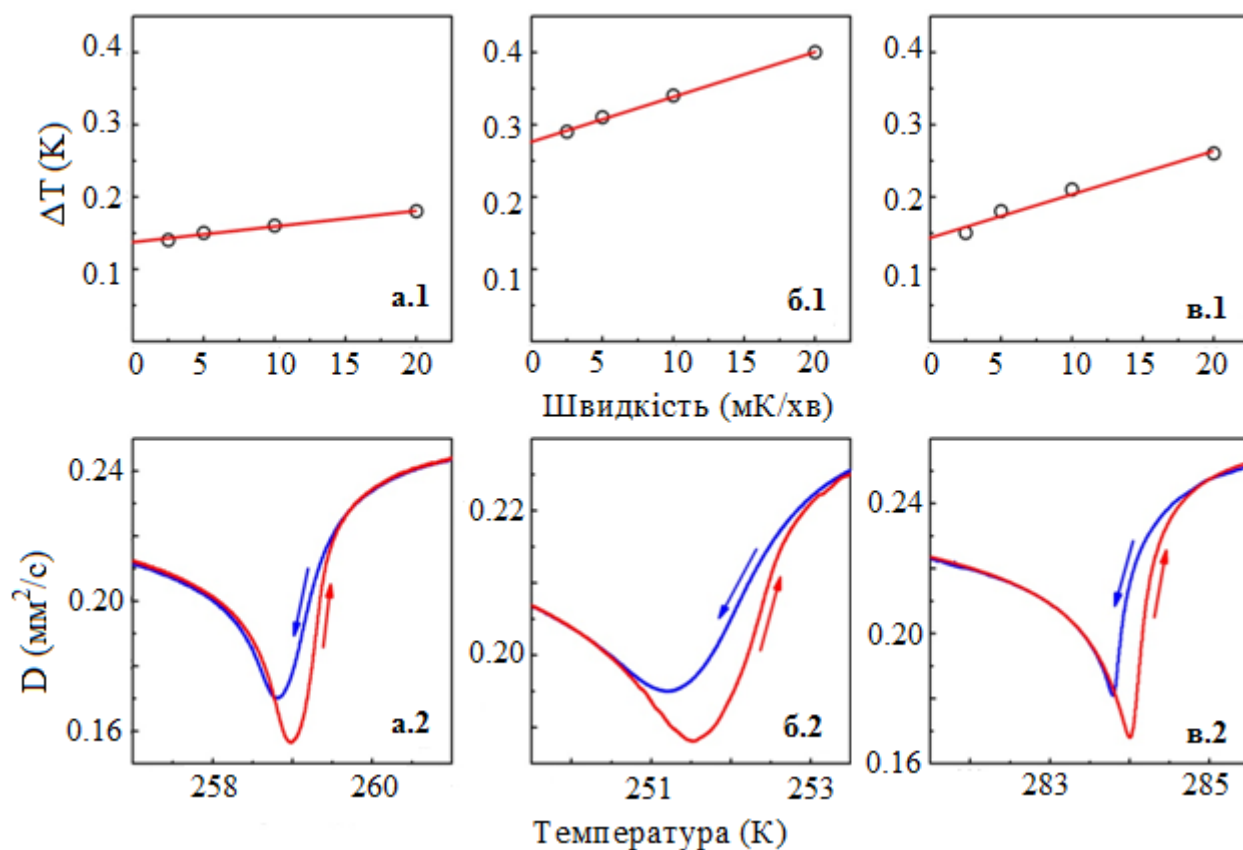


Рис. 4.10. Температурний гістерезис. Зверху: різниця критичної температури при нагріві/охолодженні в залежності від температурного режиму; \circ – експериментальні дані, прямі – лінійна апроксимація. Знизу: форма кривих теплової дифузії при нагріванні та охолодженні для швидкості зміни температури 10 мК/хв. Позначки розкладені наступним чином: a1 і a2 для $\text{Sn}_2\text{P}_2(\text{S}_{0.72}\text{Se}_{0.28})_6$, легованого 5% Pb, b1 і b2 для 8% Pb, v1 і v2 для 5% Ge.

Підгонка не виконувалася для зразка з вмістом Pb рівним 8%, так як перехід в цьому випадку вже є першого роду. У процесі аналізу особлива увага була зосереджена на можливій появі класів універсальності, де фігурує трикритичність, наприклад, клас трикритичний (Т, $\alpha=0.5$ з малою логарифмічною поправкою), одновісний трикритичний (UT, $\alpha=0.5$), клас трикритичний Ліфшиця (TL, $\alpha=9/14$) та одновісний трикритичний Ліфшиця (UTL, $\alpha=0.5$ з іншою логарифмічною поправкою) [3].

Результати теоретичних апроксимацій для зразків з 5%Pb і 5%Ge, доповнені відповідними їм відносними відхиленнями зображені на рис. 4.11. Параметри A^\pm , B , C , E^\pm та α разом з їх абсолютними похибками зібрані в таблиці 4.3. У тій же

таблиці, також включено апроксимований інтервал температур t а також коефіцієнт R^2 , який характеризує якість підгонки.

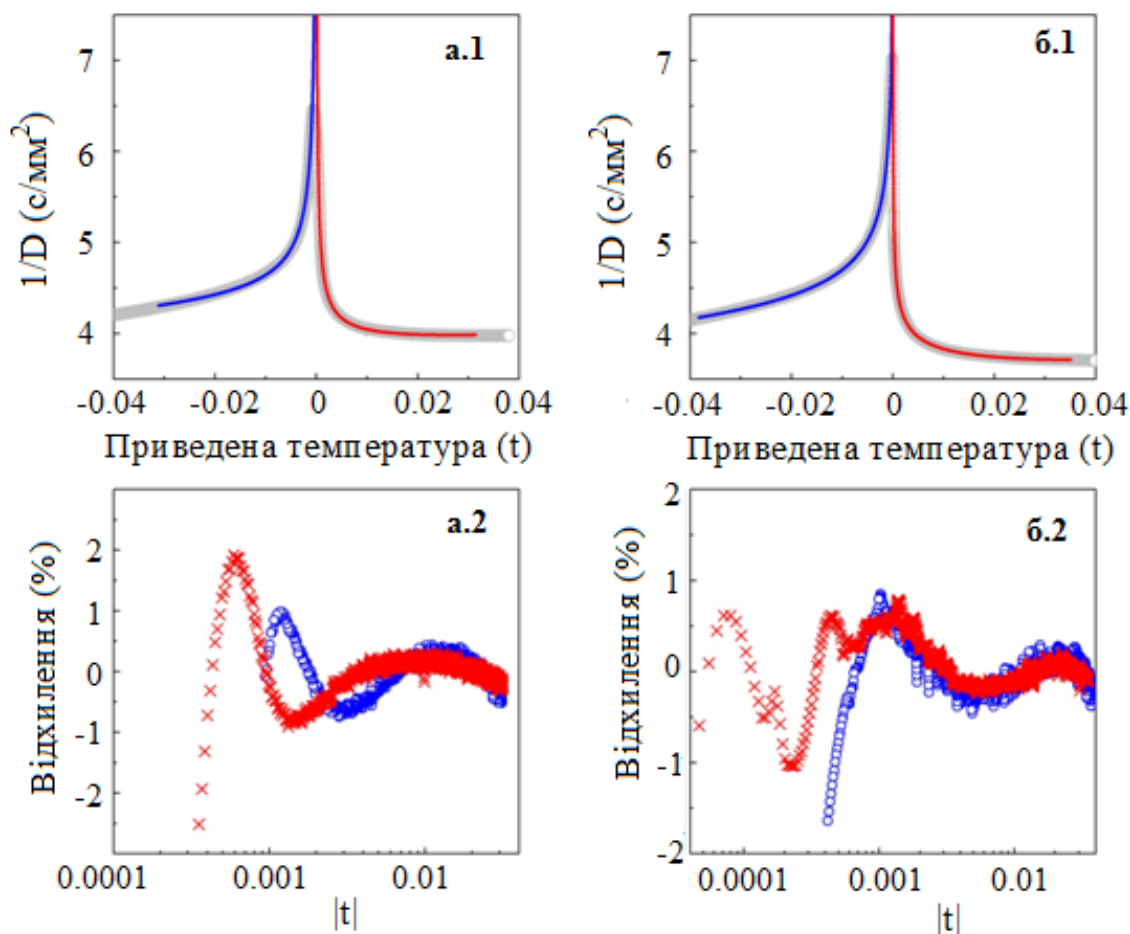


Рис. 4.11. Зверху: сірі кільця – експериментальні дані для оберненої теплової дифузії в залежності від нормованої температури для $\text{Sn}_2\text{P}_2(\text{S}_{0.72}\text{Se}_{0.28})_6$, з 5% Pb (а.1) та (б.1) з 5% Ge. Суцільні лінії – результати підгонки рівнянням (1.20). Внизу: графіки відносних відхилень, відповідно до рисунків показаних вище. Відкриті кола для $T < T_c$ та хрестики для $T > T_c$.

Як видно з графіка обидві теоретичні криві дуже добре описують експериментальні дані, що підтверджується високим коефіцієнтом R_Q^2 ($R_Q^2=1$ випадок для ідеальної підгонки) та графіком відносних відхилень. Знайдені значення критичних показників α складають 0.64 та 0.25 для кристалів з 5% Pb і 5% Ge, відповідно. У першому випадку значення узгоджується з теоретичним $\alpha_{теор}=0.64$, що відповідає класу універсальності трикритичної точки Ліфшиця, водночас, друге добре збігається з простим класом Ліфшиця ($\alpha_{теор}=0.25$). Відношення критичних амплітуд A^+/A^- дорівнює 0.63 та 0.49, відповідно.

Таблиця 4.3.

Результат підгонки оберненої теплової дифузії $1/D$ за формулою (4.3). Параметри (α , A^+ , A^+/A^- , T_C , B , C , E^\pm) 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 , K	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 , $T < T_C$	$9.45 \times 10^{-4} - 3.11 \times 10^{-2}$	$4.18 \times 10^{-4} - 3.83 \times 10^{-2}$
B , с/мм^2	3.85 ± 0.02	2.84 ± 0.01
C , с/мм^2	2.89 ± 0.05	2.98 ± 0.04
E^+	-3.8 ± 0.7	1.23 ± 0.06
E^-	9.5 ± 0.9	0.87 ± 0.01
R_Q^2	0.9988	0.9997

4.4 Вплив домішок свинцю та германію на критичну поведінку в околі точки Ліфшиця в $\text{Sn}_2\text{P}_2(\text{S}_{0.72}\text{Se}_{0.28})_6$

Мультикритична точка на діаграмі стану будь-якого матеріалу – складне явище, яке потребує сильного теоретичного підґрунтя. У літературі є кілька публікацій, які пояснюють можливу наявність різних точок вищого порядку на фазовій (T , p , x , y) діаграмі сегнетоелектриків $(\text{Sn}_{1-y}\text{Pb}_y)_2\text{P}_2(\text{S}_{1-x}\text{Se}_x)_6$.

Для того, щоб пояснити появу трикритичних точок у досліджуваному сімействі сегнетоелектриків розглянемо деякі теоретичні моделі, пов'язані з цим явищем. Нещодавно було показано, що макроскопічна модель для $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ розроблена з використанням першопринципних *ab-initio* розрахунків з ефективним Гамільтоніаном, заснована на триямній формі локального потенціалу, може пояснити динамічні і термодинамічні властивості в широкому діапазоні температур для цього кристалу [47]. Ця модель дозволяє спрогнозувати температурну поведінку питомої теплоємності з особливостями, які можна порівняти з експериментально отриманими залежностями [180]. Пізніше, було також запропоновано, що форма цього локального потенціалу може бути

пов'язана з моделлю Блюм-Емері-Гріффітса (БЕГ), де псевдоспіни можуть приймати значення -1, 0 та +1. Цей підхід був використаний для кількісного пояснення впливу атомів Pb на сегнетоелектричні властивості твердих розчинів $(\text{Sn}_{1-y}\text{Pb}_y)_2\text{P}_2\text{S}_6$ [39]. Крім того, поєднання моделі БЕГ з осьюовою моделлю Ізінга для взаємодії найближчих сусідніх атомів (ANNNI) була використана для прогнозування можливого місця розташування трикритичної точки Ліфшиця в системах з локальним триямним потенціалом. Згідно з цими прогнозами, лінія точок Ліфшиця повинна під дією зовнішнього тиску закінчуватися у трикритичній точці Ліфшиця вищого порядку [181]. Ця модель також передбачає, що фазовий перехід II-роду при $T_C \approx 337$ К в $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ повинен змінити свій характер при стисненні. Як було показано в розділі 1, трикритична точка в $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ була експериментально підтверджена на (T, p) діаграмі з координатами $p \approx 0.4$ ГПа, $T \approx 250$ К [37]. Під дією всестороннього механічного стиснення стереоактивність $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ зменшується за рахунок випрямлення поверхні триямного локального потенціалу. Це призводить до зниження критичної температури до положення трикритичної точки, де перехід змінює свій характер з неперервного II-роду на фазовий перехід I-го роду.

Крім того, якщо ввести Pb замість Sn у твердих розчинах $(\text{Sn}_{1-y}\text{Pb}_y)_2\text{P}_2\text{S}_6$, то стереоактивність також знижується через ослаблення електронної гібридизації. Це зумовлено більшою відстанню між енергетичними рівнями сегнетоактивної електронної неподіленої пари Pb ($6s^2$) та молекулярних орбіталей аніонної підрешітки, у порівнянні з атомами Sn ($5s^2$). Домішки Pb грають роль так званого "хімічного тиску", додатково створюючи сильні дефекти типу випадкове поле. Ця ситуація добре описується моделлю БЕГ з урахуванням впливу випадкового поля. Згідно з поясненням цього теоретичного підходу, фазовий перехід в твердих розчинах $(\text{Sn}_{1-y}\text{Pb}_y)_2\text{P}_2\text{S}_6$ повинен змінити свій характер по мірі зменшення критичної температури. Крім того, форма аномалії при T_C повинна бути дещо розмита через вплив дефектів випадкового поля, створюваних атомами Pb [181, 182]. При заміні S на атоми Se критична температура також зсувається в область низьких температур, але ефект набагато менший, ніж у випадку атомів Pb. Крім

того, при такому заміщенні в аніонній підрешітці немає розмиття форми аномалії фазового переходу [27], цей факт означає, що випадкове поле має набагато менше значення, ніж у випадку легуванням Pb.

Беручи до уваги вплив обох типів домішок (Pb, а також Se) та всі теоретичні передбачення, описані вище, можна очікувати, що при введенні атомів Pb у кристалічну решітку $\text{Sn}_2\text{P}_2(\text{S}_{0.72}\text{Se}_{0.28})_6$ буде досягнута трикритична точка Ліфшиця. Таким чином, пониження температури критичної аномалії повинно привести до переходу з точки Ліфшиця до трикритичної точки Ліфшиця.

Експериментальні результати, отримані в ході дослідження підтримують цю гіпотезу. Розглянемо виконані вище апроксимації детальніше. Від кристалу $\text{Sn}_2\text{P}_2(\text{S}_{0.72}\text{Se}_{0.28})_6 + 0\% \text{Pb}$ до $\text{Sn}_2\text{P}_2(\text{S}_{0.72}\text{Se}_{0.28})_6 + 5\% \text{Pb}$ критичний індекс α змінюється від 0.34 (близько до класу універсальності Ліфшиця L $\alpha_{теор}=0.25$) до 0.64 (клас трикритичний Ліфшиця TL $\alpha_{теор}=0.64$). Виконані підгонки досить високої якості, з невеликими похибками параметрів (дивись таблицю 4.3). Відносні відхилення, які показують різницю між теоретичною та експериментальною кривою, представлені на рис. 4.11. Класи універсальності T і UT відкидаються зразу, так як їх критичні індекси складають 0.5 (з логарифмічною поправкою) і 0.5 (без поправки), відповідно. Це означає, що, фазовий перехід в $\text{Sn}_2\text{P}_2(\text{S}_{0.72}\text{Se}_{0.28})_6 + 5\% \text{Pb}$ пов'язаний з трикритичною точкою Ліфшиця. Також було перевірено можливість підгонки експериментальних кривих до двох інших класів: UL (одновісний Ліфшиця із сильною диполь-дипольною взаємодією, $\alpha_{теор} \approx 1/6$) або ULT (одновісний трикритичний Ліфшиця із диполь-дипольною взаємодією, $\alpha_{теор} \approx 0.5$ з іншою логарифмічною поправкою), але вони дали гірші результати (низькі значення R_Q^2). Таким чином, можна сказати, що дипольні взаємодії в цьому переході мають менший вплив ніж флуктуації параметра порядку, які, в свою чергу, обумовлені наявністю точки Ліфшиця. Крім того, вперше розраховано співвідношення критичних амплітуд $A^+/A^- = 0.63$ для $\text{Sn}_2\text{P}_2(\text{S}_{0.72}\text{Se}_{0.28})_6 + 5\% \text{Pb}$, однак це значення було передбачено в літературі тільки для класу Ліфшиця L, і знаходиться в діапазоні 0.30-0.35 [104]. Нажаль, для інших класів LT, UL або UTL інформація про теоретичні значення відношення амплітуд A^+/A^- відсутні. Для

$\text{Sn}_2\text{P}_2(\text{S}_{0.72}\text{Se}_{0.28})_6$ відношення A^+/A^- було рівним 0.42 [27]. Доцільним є розробити теоретичні розрахунки, щоб перевірити, чи має знайдене нами значення A^+/A^- фізичний зміст.

Інший доказ, який підтримує ідею про те, що трикритична точка пройдена є той факт, що фазовий перехід в зразку $\text{Sn}_2\text{P}_2(\text{S}_{0.72}\text{Se}_{0.28})_6 + 8\% \text{Pb}$ є першого роду, як показало детальне дослідження гістерезису (рис. 4.10). Варто відзначити, що кристал легований 5% Pb знаходиться на межі зміни характеру переходу. Крім того, обидві аномалії при T_c для зразків з 5% Pb та 8% Pb все більше і більше розмиваються у порівнянні з нелегованим $\text{Sn}_2\text{P}_2(\text{S}_{0.72}\text{Se}_{0.28})_6$. Такий результат добре узгоджується з теоретичними передбаченнями моделі Блюм-Емері-Гріффітса з впливом випадкового поля, створюваного домішками.

У випадку кристалу легovanого 5% Ge, очевидно, що ця домішка має протилежний ефект, ніж той що зумовлений атомами Pb. У випадку Ge спостерігається невеликий зсув критичної температури вгору (близько 2.7 K) у порівнянні з чистим зразком $\text{Sn}_2\text{P}_2(\text{S}_{0.72}\text{Se}_{0.28})_6$ [27]. Це зумовлено посиленням електронної гібридизації, у зв'язку з додаванням Ge у кристалічну решітку.

Сам перехід зберігає риси (форма, величина гістерезису) подібні до тих, що притаманні $\text{Sn}_2\text{P}_2(\text{S}_{0.72}\text{Se}_{0.28})_6$. Крім того, отриманий критичний показник α , ідеально збігається з класом Ліфшиця L. Знайдене відношення A^+/A^- дорівнює 0.49 є дещо вищим, ніж для $\text{Sn}_2\text{P}_2(\text{S}_{0.72}\text{Se}_{0.28})_6$ $A^+/A^- = 0.42$ [27], але загальної картини це не змінює. Якість підгонки також є високою (див таблицю 4.3 та рис. 4.11). Таким чином, можна констатувати, що Ge не призводить до змін в критичній поведінці аномалії, яка все ще описується класом Ліфшиця.

Висновки до розділу 4

У результаті дослідження температурної залежності теплової дифузії в одновісному сегнетоелектричному кристалі $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$, легovanого ізовалентними атомами Ge, Sb і Te з використанням фотопіроелектричного калориметра встановлено, що домішка Ge сильно покращує сегнетоактивність матеріалу, за

рахунок посилення sp^2 гібридизації електронних рівнів, що відображається у підвищенні температури переходу. Атоми Sb впливають в меншій мірі, але протилежним чином, погіршуючи сегнетоактивність (зсуваючи перехід до трохи нижчих температур), в той час як Te практично не впливають на положення температури ФП.

Проаналізовано еволюцію поведінки критичної аномалії. У всіх випадках низькотемпературна сегнетоелектрична фаза добре описується класичною моделлю Ландау у рамках наближення середнього поля. Для параелектричної фази необхідно враховувати комбінацію двох моделей флуктуації параметра порядку та впливу заряджених дефектів. З кількісного аналізу встановлено, що відносна значимість цих дефектів більша для кристалів легованих Ge, ніж для зразків з домішками Sb. Водночас, атоми Te практично не мають ніякого впливу на критичну поведінку аномалії, зберігаючи особливості дуже близькі до чистого $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$.

Експериментально визначено розташування трикритичної точки Ліфшиця ТКТЛ у твердому розчині $(\text{Sn}_{0.95}\text{Pb}_{0.05})_2\text{P}_2(\text{S}_{0.72}\text{Se}_{0.28})_6$ при температурі $T_c=259.12$ К. Згідно з теоретичними моделями, лінія точок Ліфшиця ТЛ повинна закінчуватися в трикритичній точці Ліфшиця при пониженні температури фазового переходу. Це може бути здійснено шляхом дії зовнішнього 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 Блюм-Емері-Гріффітса. 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 кристал легований 8% Pb чітко підтверджує, появу фазового переходу I-го роду. 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 трикритичних точок Ліфшиця, так як критичний показник α співпадає з теоретично передбаченим значенням $\alpha=0.64$. 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 $\text{Sn}_2\text{P}_2(\text{S}_{0.72}\text{Se}_{0.28})_6+5\%\text{Ge}$ у зв'язку із підсиленням стереоактивності. Але змін в критичній поведінці не виявлено, клас Ліфшиця залишається актуальним для цього складу, де критичний показник $\alpha=0.25$ чітко збігається з теоретичним передбаченим значенням.

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 триямного 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 знижується 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 $T_{\text{ТКТЛ}} \approx 259.1$ К, $x_{\text{ТКТЛ}} \approx 0.28$, $y_{\text{ТКТЛ}} \approx 0.05$, 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 параелектричній 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 ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ:

1. M. Aggarwal, A. Batra, P. Guggilla, M. Edwards, B. Penn, J. Currie, Jr. / Pyroelectric Materials for Uncooled Infrared Detectors: Processing, Properties, and Applications // Marshall Space Flight Center, MSFC, Alabama 35812, 2010. – P. 88.
2. Y. Xu / Ferroelectric Materials and Their Applications // England, North-Holland, London, 1991. – P. 391.
3. Yu. Vysochanskii, T. Janssen, R. Currat, R. Folk, J. Banys, J. Grigas, V. Samulionis / Phase transitions in ferroelectric phosphorous chalcogenide crystals // University Publishing House, Vilnius, 2006. – P. 456.
4. S. Gevorgian / Ferroelectrics in Microwave Devices, Circuits and Systems // Springer-Verlag London, 2009. – P. 396.
5. L. Mitoseriu; J.M. Gregg; M. Alguero / Nanoscale Ferroelectrics and Multiferroics: Key Processing and Characterization Issues and Nanoscale Effects // John Wiley & Sons Ltd, West Sussex, United Kingdom, 2016. – P. 997.
6. Handbook / Advances in Ferroelectrics // Edited by A.P. Barranco, InTech, 2012. – P. 542.
7. G. Dittmar, H. Shafer / Die Struktur des Di-Zinn-Hexathiohypo-diphosphats $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ // Zs. Naturforsch., 1974. – V. 296. – № 5 – 6. – P. 312-317.
8. C. Carpentie, R. Nitsche / Vapour growth and crystal data of the thio (seleno) – hypodiphosphates $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$, $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$, $\text{Pb}_2\text{P}_2\text{S}_6$, $\text{Pb}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ and their mixed crystals // Mat. Res. Bull., 1974. – V. 9. – № 4. – P. 401-410.
9. Yu. Voroshilov, Yu. Vysochanskii, A. Grabar, M. Potorii, I. Pritz, V. Rizak, L. Seykovskaya, V. Slivka, A. Yatsenko / Peculiarities of structure and phase transitions in crystals $\text{Sn}(\text{Pb})_2\text{P}_2\text{S}(\text{Se})_6$ // Ukr. Fiz. Zh., 1990. – V. 35. – № 1. – P. 71-75.
10. Yu. Voroshilov, M. Potorii, L. Seykovskaya, A. Yatsenko, I. Pritz / Crystal-structure of $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ // Kristallografiya, 1988. – V. 33. – № 5. – P. 1282-1283.
11. B. Scott, M. Pressprich, R. Willet, D. Cleary / High temperature crystal structure and DSC of $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ // Solid State Chem., 1992. – V. 96. – № 2. – P. 294-300.

12. A. Gomonnay, A. Grabar, Yu. Vysochanskii, A. Belyaev, V. Machulin, M. Gurzan and V. Slivka / The splitting of phase transitions in ferroelectric solid solutions of $\text{Sn}_2\text{P}_2(\text{Se}_x\text{S}_{1-x})_6$ // Fiz. Tv. Tela, 1981. – V. 23. – № 12. – P. 3602-3606.
13. K. Glukhov, K. Fedyo, J. Banys, Yu. Vysochanskii / Electronic Structure and Phase Transition in Ferroelectric $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ Crystal // Int. J. Mol. Sci., – 2012. – V. 13. – № 11 – P. 14356-14384.
14. T. Barsamian, S. Khasanov, V. Shekhtman, Yu. Vysochanskii and V. Slivka / Incommensurate phase in proper ferroelectric $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ // Fiz. Tv. Tela, 1985. – V. 27. – № 11. – P. 3327-3331.
15. T. Barsamian, S. Khasanov, V. Shekhman / Diffraction analysis of incommensurate phases in crystals of quasi-binary system $\text{Sn}_2\text{P}_2(\text{S}_{1-x}\text{Se}_x)_6$ // Ferroelectrics, 1993. – V. 138. – № 1. – P. 63-77.
16. R. Israel, R. Gelder, J. Smits, P. Beurskens, S. W. H. Eijt, T. Rasing, H. van Kempen, M. Maior, S. Motrija / Crystal structures of di-tin-hexa(seleno)hypodiphosphate, $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$, in the ferroelectric and paraelectric phase // Z. Kristallographie, 1998. – V. 213. – P. 34-41.
17. R. Enjalbert, J. Galy, Yu. Vysochanskii, A. Ouedraogo, P. Saint-Gregoire / Structural study of the ferroelectric instability in $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ // Eur. Phys. J. B., 1999. – V. 8. – P. 169-177.
18. R. Becker, W. Brockner, H. Schäfer // Kristallstruktur und Schwingungsspektren des Di-Blei- Hexathiohypodiphosphates $\text{Pb}_2\text{P}_2\text{S}_6$ // Z. Naturforsch., 1983. – V. 38. – № 8. – P. 874-879.
19. I. Prits, M. Potorii, Y. Voroshilov / Phase equilibria in the Pb-P-S(Se) systems. Soviet Progress in Chemistry (translated from Ukrainskii Khimichnii Zhurnal), 1989. – V. 55. – № 2. – P. 25-27.
20. R. Nitshe / Crystal growth of metal-phosphorus-sulfur compounds by vapor transport // Mat. Res. Bull., 1970. – V. 5. – № 6. – P. 419-424.
21. Yu. Vysochanskii, V. Slivka, Yu. Voroshilov / The model of phase transitions in $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ ferrosemiconductor and their lattice dynamics // Fiz. Tverd. Tela, 1979. – V. 21. – № 8. – P. 2402-2408.

22. M. Major, B. Koperles, B. Savchenko, M. Gurzan, O. Morozova, N. Korda / The heat capacity and linear expansion of crystals $\text{Sn}_2\text{P}_2(\text{Se}_x\text{S}_{1-x})_6$ in the field of phase transitions // *Fiz. Tver. Tela*, 1983. – V. 25. – P. 214-223.
23. A. Gomonnay, A. Grabar, Yu. Vysochanskii, A. Belyaev, V. Machulin, M. Gurzan, V. Slivka / The splitting of phase transitions in ferroelectric solid solutions of $\text{Sn}_2\text{P}_2(\text{Se}_x\text{S}_{1-x})_6$ // *Fiz. Tverd. Tela*, 1981. – V. 23. – № 12. – P. 3602-3606.
24. K. Moriya K. Iwauchi, M. Ushida, A. Nakagawa, K. Watanabe, S. Yano, S. Motojima and Yo Akagi / Dielectric Studies of Ferroelectric Phase Transitions in $\text{Pb}_{2x}\text{Sn}_{2(1-x)}\text{P}_2\text{S}_6$ Single Crystals // *Journal of the Phys. Society of Japan*, 1995. – V. 64. – № 5. – P. 1775-1784.
25. Yu. Vysochanskii, M. Gurzan, M. Maior, S. Motrja, S. Perechinskii, M. Potorii, L. Salo, M. Khoma, V. Slivka, Yu. Vorosilov / Concentration dependencies of temperatures and character of phase transitions in $(\text{Pb}_y\text{Sn}_{1-y})_2\text{P}_2\text{S}_6$ and $(\text{Pb}_y\text{Sn}_{1-y})_2\text{P}_2\text{Se}_6$ // *Phys. Solid State*, 1985. – V. 23. – № 3. – P. 858-864.
26. A. Oleaga, A. Salazar, M. Massot, and Yu. M. Vysochanskii / Thermal diffusivity and critical behaviour of uniaxial ferroelectric $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ // *Thermochimica Acta*, 2007. – V. 459. № 1-2. – P. 73-79.
27. A. Oleaga, A. Salazar, A. Kohutych, Yu. Vysochanskii / Critical behavior near the Lifshitz point in $\text{Sn}_2\text{P}_2(\text{S}_{1-x}\text{Se}_x)_6$ ferroelectric semiconductors from thermal diffusivity measurements // *Journal of Physics-Condensed Matter*, 2011. – V. 23. – №8. – 025902.
28. T. Barsamian, S. Khasanov, V. Shekhtman, Yu. Vysochanskii, V. Slivka / Incommensurate phase in proper ferroelectric $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ // *Ferroelectrics*, 1986. – V. 67. – № 1. – P. 47-54.
29. Yu. Vysochanskii, A. Molnar, M. Khoma / Influence of defects and conductivity on the phase transitions and the domain structure properties in ferroelectric-semiconductors $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}(\text{Se})_6$ // *Ferroelectrics*, 1999. – V. 223. – № 1. – P. 19-26.
30. M. Maior, B. Koperles, Yu. Vysochanskii, M. Gurzan / Phase transitions in crystals $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ // *Fiz. Tv. Tela*, 1984. – V. 26. – № 3. – P. 690-695.

31. A. Kohutych, R. Yevych, S. Perechinskii, V. Samulionis, J. Banys, Yu. Vysochanskii / Sound behavior near the Lifshitz point in proper ferroelectrics // *Phys. Rev. B*, 2010. – V. 82. – P. 054101(1)-054101(10).
32. K. Moriya, H. Kuniyoshi, K. Tashita, Y. Ozaki, S. Yano, T. Matsuo / Ferroelectric Phase Transitions in $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ and $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ Crystals // *Journal of the Physical Society of Japan*, 1998. – V. 67. – № 10. – P. 3505-3511.
33. K. Rushchanskii, A. Molnar, R. Bilanych, R. Yevych, A. Kohutych, Yu. Vysochanskii, V. Samulionis, J. Banys / Observation of nonequilibrium behavior near the Lifshitz point in ferroelectrics with incommensurate phase // *Phys. Rev. B*, 2016. – V. 93. – № 1. – P. 014101(1)-014101(12).
34. A. del Campo, T. W. B. Kibble, and W. H. Zurek / Causality and non-equilibrium second-order phase transitions in inhomogeneous systems // *Journal of Physics: Condensed Matter*, 2013. – V. 25. – № 40. – P. 404210(1)-404210(10).
35. T. Kibble, G. Volovik / On phase ordering behind the propagating front of a second-order transition // *Journal of Experimental and Theoretical Physics Letters*, 1997. – V. 65. – № 1. – P. 102-107.
36. O. Anderson, O. Chobal, I. Rizak and V. Rizak / Tricritical Lifshitz point in the temperature-pressure-composition diagram for $(\text{Pb}_y\text{Sn}_{1-y})_2\text{P}_2(\text{Se}_x\text{S}_{1-x})_6$ ferroelectrics // *Physical Review B*. 2009. – V. 80. – № 17. – P. 174107(1)- 174107(5).
37. Yu. Vysochanskii, A. Kohutych, V. Kityk, V. Zadorozhna, M. Khoma, and A. Grabar / Tricritical behavior of $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ ferroelectrics at hydrostatic pressure // *Ferroelectrics*, 2010. – V. 399. – P. 83-88.
38. Yu. Vysochanskii, M. Gurzan, M. Mayor, S. Motrya, M. Potoriy, L. Salo, M. Khoma. Yu. Voroshilov, V. Slyvka / Concentration dependencies of temperatures and character of phase transitions in $(\text{Pb}_y\text{Sn}_{1-y})_2\text{P}_2\text{S}_6$ and $(\text{Pb}_y\text{Sn}_{1-y})_2\text{P}_2\text{Se}_6$ // *Fiz. Tverd. Tela*, 1984. – V. 27. – P. 858-864.
39. K. Rushchanskii, R. Bilanych, A. Molnar, R. Yevych, A. Kohutych, S. Perechinskii, V. Samulionis, J. Banys, Yu. Vysochanskii / Ferroelectricity in $(\text{Pb}_y\text{Sn}_{1-y})_2\text{P}_2\text{S}_6$ mixed crystals and random field BEG model // *Phys. Status Solidi B*, 2016. – V. 253. – № 2. – P. 384-391.

40. R. Bilanych, R. Yevych, A. Kohutych, S. Perechinskii, I. Stoika, Yu. Vysochanskii / Elastic properties of $(\text{Pb}_y\text{Sn}_{1-y})_2\text{P}_2\text{S}_6$ solid solutions // Central European Journal of Physics, 2014. – V. 12. – № 9. – P. 611-614.
41. K. Moriya, T. Yamada, K. Sakai, S. Yano, S. Baluja, T. Matsuo, I. Pritz, Yu. Vysochanskii / Ferroelectric phase transitions in $\text{Pb}_{2x}\text{Sn}_{2(1-x)}\text{P}_2\text{Se}_6$ system // Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 2002. – V. 70. – №2. – P. 321-328.
42. K. Moriya, T. Yamada, S. Baluj, T. Matsuo, I. Pritz, Yu. Vysochanskii // Low-temperature thermal properties of $\text{Pb}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ and $\text{Pb}_{1.424}\text{Sn}_{0.596}\text{P}_2\text{Se}_6$ // Thermochimica Acta, 2003. – V. 43. – № 2. – P. 153-160.
43. I. M. Rizak, V. M. Rizak, M. I. Gurzan, S. I. Perechinskii, Yu. Vysochanskii, V. Yu. Slivka // Lifshitz points line on the state diagram $(\text{Pb}_y\text{Sn}_{1-y})_2\text{P}_2(\text{Se}_x\text{S}_{1-x})_6$ // Ukr. Fiz. J., 1993. – V. 38. – № 5. – P. 67-70.
44. M. Major, S. Molnar, Yu. Vysochanskii, M. Gurzan, P. van Loosdrecht, P. van der Linden, H. van Kempen / New dielectric material for low temperature thermometry in high magnetic fields // Applied Physics Letters, 1993. – V. 62. – № 21. – 2646-2648.
45. M. Maior, S. Molnar, Yu. Vysochanskii, V. Slivka, T. Rasing, P. H. M. Van Loosdrecht, H. van Kempen / Freezing of the incommensurate modulation dynamics in $(\text{Pb}_y\text{Sn}_{1-y})_2\text{P}_2\text{Se}_6$ // Phys. Rev. B, 1995. – V. 51. – № 14. – 9325-9328.
46. M. Maior, S. Wiegers, Th. Rasing, S. Eijt, F. Penning, Yu. Vysochanskii, S. Motrja and H. van Kempen / Low temperature properties of incommensurate ferroelectrics $(\text{Pb}_y\text{Sn}_{1-y})_2\text{P}_2\text{Se}_6$ // Ferroelectrics, 1997. – V. 202. – P. 139-148.
47. K. Z. Rushchanskii, Yu. M. Vysochanskii, D. Strauch / Ferroelectricity, nonlinear dynamics and relaxation effects in monoclinic $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ // Phys. Rev. Lett., 2007. – V. 99. – № 20. – P. 207601(1)-207601(4).
48. M. Blume, V. Emery, R. Griffiths / Ising model for lambda transition and phase separation in He-3-He-4 mixtures // Phys. Rev. A, 1971. – V. 4. – № 3. – 1071-1077.
49. Yu. M. Vysochanskii, M. M. Mayor, V. M. Rizak, V. Yu. Slivka, M. M. Khoma / The tricritical Lifshitz point on the phase diagram of $\text{Sn}_2\text{P}_2(\text{Se}_x\text{S}_{1-x})_6$ ferroelectrics // Sov. Phys. JETP, 1989. – V. 95. – № 4. – 1355-1365.

- 50.** A. G. Slivka, E. I. Gerzanich, P. P. Guranich, V. S. Shusta, V. M. Kedyulich / Phase transitions in $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ ferroelectric under high pressures // *Condens. Matter. Phys.*, 1999. – V. 2. – № 3. – P. 415-420.
- 51.** E. I. Gerzanich / Optical properties of $\text{A}_2^{\text{IV}}\text{B}_2^{\text{V}}\text{C}_6^{\text{VI}}$ ferroelectrics-semiconductors: the effect of temperature and hydrostatic pressure // *Ukr. J. Phys. Opt.*, 2008. – V. 9. – № 3. – P. 129-163.
- 52.** P. Ondrejko, M. Kempa, Yu. Vysochanskii, P. Saint-Grégoire, P. Bourges, K.Z. Rushchanskii, J. Hlinka / Neutron scattering study of ferroelectric $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ under pressure // *Phys. Rev. B*, 2012. – V. 86. – № 22. – 224106-(1)-224106-(8).
- 53.** B. Zapeka, M. Kostyrko, I. Martynyuk-Lototska, R. Vlokh / Critical behaviour of $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ and $\text{Sn}_2\text{P}_2(\text{Se}_{0.28}\text{S}_{0.72})_6$ crystals under high hydrostatic pressures // *Phil. Mag.*, 2015. – V. 95. – № 4. – P. 382-393.
- 54.** P. Ondrejko, M. Guennou, M. Kempa, Y. Vysochanskii, G. Garbarino, J. Hlinka / An x-ray scattering study of $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$: absence of incommensurate phase up to 1 GPa // *J. Phys.: Condens. Matter*, 2013. – V. 25. – № 11. – P. 115901-115901.
- 55.** A. Falicov, A. Nihat Berker / Tricritical and Critical End-Point Phenomena under Random Bonds // *Phys. Rev. Lett.*, 1996. – V. 76. – № 23. – P. 4380-4383.
- 56.** I. M. Rizak, V. M. Rizak, Yu. M. Vysochanskii, M. I. Gurzan, V. Yu. Slivka / Tricritical Lifshitz point in phase diagram of $(\text{Pb}_y\text{Sn}_{1-y})_2\text{P}_2(\text{Se}_x\text{S}_{1-x})_6$ ferroelectrics // *Ferroelectrics*, 1993. – V. 143. – P. 135-141.
- 57.** V. Rizak, I. Rizak, M. Gurzan, K. Al'-Shoufi, Yu. Vysochansky and V. Slivka / Thermal properties of $(\text{Pb}_y\text{Sn}_{1-y})_2\text{P}_2(\text{Se}_x\text{S}_{1-x})_6$ crystals with tricritical Lifshitz point on a phase diagram // *Ferroelectrics*, 1995. – V. 168. – P. 39-53.
- 58.** Yu. Vysochanskii, M. Mayor, V. Slivka, M. Gurzan / Influence of cation and anion replacing on anomalous hysteresis of dielectric susceptibility in crystals $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ // *Fiz.Tv. Tela*, 1985. – V. 27. – № 5. – P. 1560-1562.
- 59.** V. Rizak, K. Al'-Shoufi, I. Rizak, A. Bokotey, Yu. Vysochanskii and V. Slivka / Thermal conduction of $\text{Sn}(\text{Pb})_2\text{P}_2\text{S}(\text{Se})_6$ - like compounds // *Ferroelectrics*, 1997. – V. 197. – P. 167-175.

- 60.** O. Mys, I. Girnyk, A. Grabar, I. Martynyuk-Lototska, M. Kostyrko, R. Vlokh / Thermal expansion of $\text{Pb}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ crystals // Ukr. J. Phys. Opt., 2013. – V. 14. – № 4. – P. 219-224.
- 61.** R. Bilanych / PhD Thesis: “Anharmonicity of the lattice dynamic and characteristics of dipole ordering in chalcogenide crystals” // Ukraine. – Uzhgorod. – 2015. – P. 162.
- 62.** K. Al'-Shufi, V. Rizak, I. Rizak, I. Pritz, Yu. Vysochanskii, V. Slivka / Thermal conductivity of ferroelectric $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ in the temperature range 4,2–370 K // Phys. Solid State, 1993. – V. 35. – № 8. – P. 1055-1057.
- 63.** H. E. Stanley / Handbook “Introduction to Phase Transitions and critical phenomena” / Oxford University Press. – Oxford, 1971. – P. 328.
- 64.** N. Goldenfeld / Handbook “Lectures on Phase Transitions and the renormalization group theory” // Westview Press, 1992. – P. 420.
- 65.** J. J. Binney, N. J. Dowrick, A. J. Fisher, M. E. J. Newman / Handbook “The theory of critical phenomena” // Oxford University Press Inc. – New York, 2002. – P. 480.
- 66.** I. Herbut / Handbook “A modern approach to critical phenomena” // Cambridge University Press. – New York, 2007. – P. 224.
- 67.** D. I. Uzunov / Handbook “Introduction to the Theory of Critical Phenomena” // World Scientific Publishing Co. – Singapore, 2010. – P. 673.
- 68.** J. M. Yeomans / Handbook “Statistical Mechanics of Phase Transitions” / Oxford University Pres. – Oxford, 1992. – P. 168.
- 69.** S. Ma / Handbook “Modern Theory of Critical Phenomena” // Westview Press, 2000. – P. 561.
- 70.** C. Domb, J. L. Lebowitz // Handbook “Phase Transitions and Critical Phenomena” // Academic Press. – San Diego, 1992. – P. 245.
- 71.** B. A. Strukov, A. P. Levanyuk / Handbook “Ferroelectric Phenomena in crystals” // Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 1998. –P. 313.
- 72.** A. P. Levanyuk, A. S. Sigov / Handbook “Defects and structural phase transitions” // Gordon and Breach Science Publishers. – Amsterdam, 1988. – P. 222.

- 73.** R. Folk / Multicritical behavior in ferroelectrics // Phase Transitions: A Multinational Journal, 1999. – V. 67. – № 4. – P. 645-666.
- 74.** R. Folk, G. Moser / Critical dynamics: a field-theoretical approach // J. Phys A: Math Gen., 2006. – V. 39, № 24. – P. R207-R313.
- 75.** B. Halperin, P. Hohenberg / Generalization of scaling laws to dynamical properties of a system near its critical point // Phys. Rev. Lett., 1967. – V. 19. – № 12. – P. 700-703.
- 76.** B. Halperin, P. Hohenberg, E. Siggia / Renormalization-group treatment of critical dynamics of superfluid-helium, isotropic antiferromagnet, and easy-plane ferromagnet // Phys. Rev. B, 1976. – V. 13. – № 3. – P. 1299-1328.
- 77.** P. Hohenberg, B. Halperin / Theory of dynamic critical phenomena // Rev. Mod. Phys., 1977. – V. 49. – № 3. – P. 435-479.
- 78.** L. Kadanoff, W. Götze, D. Hamblen, R. Hecht, E. Lewis, V. Palciauskas, M. Rayl, J. Swift / Static phenomena near critical points - theory and experiment // Rev. Mod. Phys., 1967. – V. 39. – № 2. – P. 395-431.
- 79.** M. E. Fisher / Renormalization group in theory of critical behavior // Rev. Mod. Phys., 1974. – V. 46. – № 4. – P. 597-616.
- 80.** E. Frey, F. Schwabl / Critical-dynamics of magnets // Adv. Phys., 1994. – V. 43. – № 5. – P. 577-683.
- 81.** A. Pelisseto, E. Vicari / Critical phenomena and renormalization-group theory // Phys. Rep., 2002. – V. 368. – № 4. – P. 549-727.
- 82.** H. E. Stanley / Scaling, universality, and renormalization: Three pillars of modern critical phenomena // Rev. Mod. Phys., 1999. – V. 71. – № 2. – P. 358-366.
- 83.** M. M. Khoma, A. A. Molnar, Yu. Vysochanskii / The mean-field analysis of $\text{Sn}_2\text{P}_2(\text{Se}_x\text{S}_{1-x})_6$ thermodynamical properties in the paraelectric, incommensurate and ferroelectric phases // J. Physical Studies, 1998. – V. 2. – № 4. – P. 524-535.
- 84.** L. Landau, I. Khalatnikov / On the anomalous absorption of sound near a second order phase transition point // Dokl. Akad. Nauk SSSR, 1954. – V. 96. – P. 469-472.

- 85.** J. Alberts, E. Balashova, A. Kloppepieper, V. Lemanov, H. Muser, A. Sherman / Ultrasonic study of deuterated betaine phosphate crystals // *Ferroelectrics*, 1990. – V. 108. – P. 357-362.
- 86.** A. Isaverdiyev, N. Lebedev, A. Levanyuk, A. Sigov / Influence of defects on the properties of uniaxial ferroelectrics near the lifshitz point // *Fiz. Tverd. Tela*, 1989. – V. 31. – P. 272-274.
- 87.** A. Isaverdiyev, N. Lebedev, A. Levanyuk, A. Sigov / Influence of defects on the properties of uniaxial ferroelectrics near the lifshitz point // *Ferroelectrics*, 1991. – V. 117. – P. 135-139.
- 88.** V. L. Ginzburg / Some remarks on phase transitions of the second kind and the microscopic theory of ferroelectric materials // *Soviet physics-solid state*, 1961. – V. 2. – № 9. – P. 1824-1834.
- 89.** R. Guida, J. Zinn-Justin / Critical exponents of the N -vector model // *J. Phys. A: Math Gen.*, 1998. – V. 31. – № 40. – P. 8103-8121.
- 90.** M. Campostrini, M. Hasenbusch, A. Pelisseto, P. Rossi, E. Vicari / Critical behavior of the three-dimensional XY universality class // *Phys. Rev. B*, 2001. – V. 63. – № 21. – P. 214503.
- 91.** M. Campostrini, M. Hasenbusch, A. Pelisseto, P. Rossi, and E. Vicari / Critical exponents and equation of state of the three-dimensional Heisenberg universality class // *Phys. Rev. B*, 2002. – V. 65. – № 3 – P. 144520.
- 92.** M. Hasenbusch / Universal amplitude ratios in the three-dimensional Ising universality class // *Phys. Rev. B*, 2010. – V. 82. – № 17. – P. 174434.
- 93.** K. Wilson, M. Fisher / Critical Exponents in 3.99 Dimensions // *Phys. Rev. Lett.*, 1972. – V. 28. – № 4. – P. 240-243.
- 94.** A. Aharony / Critical Behavior of Magnets with Dipolar Interactions. V. Uniaxial Magnets in d Dimensions // *Phys. Rev. B*, 1973. – V. 8. – № 7. – P. 3363-3370.
- 95.** E. Brezin, J. Zinn-Justin / Critical behavior of uniaxial systems with strong dipolar interactions / *Phys. Rev. B*, 1976. – V. 13. – № 1. – P. 251-254.

- 96.** F. Wegner, E. Riedl / Logarithmic corrections to the molecular-field behavior of critical and tricritical systems // *Phys. Rev. B*, 1973. – V. 7. – № 1. – P. 248-256.
- 97.** R. M. Hornreich, M. Luban, S. Shtrikman / Critical Behavior at the Onset of k-Space Instability on the λ Line // *Phys. Rev. Lett.*, 1975. – V. 35. – № 25. – P. 1678-1681.
- 98.** R. Dengler / Renormalization group calculation of the critical exponents for the Lifshitz tricritical point // *Phys. Lett.*, 1985. – V. 108A. – № 5. – P. 269-271.
- 99.** A. Aharony, E. Domany, R.M. Hornreich / Renormalization-group analysis of Lifshitz tricritical behavior // *Phys. Rev. B*, 1987. – V. 36. – № 4. – P. 2006-2013.
- 100.** R. Folk, G. Moser / Lifshitz points in uniaxial ferroelectrics // *Phys. Rev. B*, 1993. – V. 47. – № 21. – P. 13992-13997.
- 101.** A. Abdel-Hadif, R. Folk / Tricritical Lifshitz point in uniaxial ferroelectrics // *Phys. Rev. B*, 1996. – V. 54. – № 6. – P. 3851-3860.
- 102.** H.W. Diehl and M. Shpot / Critical behavior at m-axial Lifshitz points: Field-theory analysis and ε -expansion results // *Phys. Rev. B*, 2000. – V. 35. – № 25. – P. 1678-1681.
- 103.** Z. Mo and M. Ferer / Three-dimensional axial next-nearest-neighbor Ising model: A series investigation // *Phys. Rev. B*, 1991. – V. 43. – № 13. – P. 10890-10904.
- 104.** I. Nasser, A. Abdel-Hady, R. Folk / Specific-heat amplitude ratio near a Lifshitz poin. // *Phys. Rev. B*, 1997. – V. 56. – № 1. – P. 154-160.
- 105.** I. Nasser / Exactly solvable model for the specific-heat amplitude ratio with uniaxial dipolar interaction // *Phys. Rev. B*, 1999. – V. 60. – № 5. – P. 2983-2986.
- 106.** M. Marinelli, F. Mercuri, U. Zammit, R. Pizzoferrato, F. Scudieri, D. Dadarlat / Photopyroelectric study of specific heat, thermal conductivity, and thermal diffusivity of Cr_2O_3 at the Néel transition // *Phys. Rev. B.*, 1994. – V. 49. – № 14. – P. 9523-9532.
- 107.** A. Kornblit, G. Ahlers / Heat capacity of EuO near the Curie temperature // *Phys. Rev. B*, 1975. – V. 11. – № 7. – P. 2678-2688.
- 108.** G. Ahlers, A. Kornblit / Universality of the specific heat of Heisenberg magnets near the critical temperature // *Phys. Rev. B*, 1975. – V. 12. – № 5. – P. 1938-1946.

- 109.** S. Hoshino and H. Motegi / X-ray study on the phase transition of NaNO_2 // Jap. J. Appl. Phys., 1967. – V. 6. – № 6. – P. 708-718.
- 110.** M. Iizumi and K. Gesi / Incommensurate phase in $(\text{ND}_4)_2\text{BeF}_4$ // Solid St. Commun., 1977. – V. 22. – № 1. – P. 37-39.
- 111.** M. Iizumi, J.D. Axe, G. Shirane and K. Shimaoka / Structural phase transformation in K_2SeO_4 // Phys. Rev. B, 1977. – V. 15. – № 9. – P. 4392-4411.
- 112.** J. Wesselinowa, D. Michel, H. Braeter, N. Plakida, J. Petersson, G. Völkel / Width of the critical region at incommensurate phase transitions // Phys. Rev. B, 2003. – V. 68. – № 22. – P. 224109.
- 113.** N. Ivanov, A. Levanyuk, S. Minyukov, J. Kroupa and J. Fousek / Temperature dependence of birefringence in Rb_2ZnBr_4 : Discussion of “critical” behaviour // Ferroelectrics, 1989. – V. 96. – № 1. – P. 83-86.
- 114.** N. Ivanov, A. Levanyuk, S. Minyukov, J. Kroupa and J. Fousek / The critical temperature dependence of birefringence near the normal-incommensurate phase transition in Rb_2ZnBr_4 // J. Phys.: Condens. Matter, 1990. – V. 2. – № 26. – P. 5777-5786.
- 115.** A. Fajdiga, T. Apih, J. Dolinsek, R. Blonc, A. Levanyuk, S. Minyukov and D. Ailion / Thermal fluctuations and NMR spectra of incommensurate systems // Phys. Rev. Lett., 1992. – V. 69. – № 18. – P. 2721-2724.
- 116.** S. Kallaev, I. Kamilov, A. Aliev, S. Abdulvagidov, A. Amirova and A. Batdalov / Critical Behavior of the Heat Capacity in the Region of the Incommensurate Phase Transition of $\text{C}(\text{NH}_2)_2$ Crystals // Inter. J. Thermophys., 2005. – V. 26. – № 2. – P. 471-477.
- 117.** R. Cowley and A. Bruce / The theory of structurally incommensurate systems. I. Disordered-incommensurate phase transitions // J. Phys. C: Solid State Phys., 1978. – V. 11. – № 17. – P. 3577-3590.
- 118.** Z. Chen / Analysis of the specific-heat anomalies of K_2SeO_4 and Rb_2ZnCl_4 near the normal-incommensurate phase transition // Phys. Rev. B, 1990. – V. 41. – № 13. – P. 9516-9518.

- 119.** R. Walisch, J. Petersson, D. Schüssler, U. Häcker, D. Michel and J. Perez-Mato // Dynamics in incommensurate phases studied by NMR: Theory and relaxation measurements on Rb^{87} satellites in Rb_2ZnCl_4 // *Phys. Rev. B*, 1994. – V. 50. – № 22. – P. 16192-16204.
- 120.** K. Holzer, J. Petersson, D. Schüler, R. Walisch, U. Häcker and D. Michel / Critical Dynamics above the Incommensurate Phase Transition of Rb_2ZnCl_4 Studied by NMR // *Europhys. Lett.*, 1995. – V. 31. – № 4. – P. 213-218.
- 121.** P. Mischo, F. Decker, U. Häcker, K. Holzer, J. Petersson and D. Michel / Low-Frequency Phason and Amplitudon Dynamics in the Incommensurate Phase of Rb_2ZnCl_4 // *Phys. Rev. Lett.*, 1997. – V. 78. – № 11. – P. 2152-2155.
- 122.** J. Hlinka, R. Currat, M. de Boissieu, F. Livet and Yu. Vysochanskii / Two-length-scale behavior near the ferroelectric phase transition of $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ // *Phys. Rev. B*, 2005. – V. 71. – № 5. – P. 052102.
- 123.** V. Valevichius, V. Samulionis and V. Skritskij / Orientational dependence of ultrasonic velocity near the phase transition in $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ single crystals // *Ferroelectrics*, 1988. – V. 79. – № 1. – P. 225-228.
- 124.** V. Samulionis, J. Banys, Yu. Vysochanskii and A. Grabar / The Critical Behaviour of Ultrasonic Velocity at a Second-Order Phase Transition in $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ Single Crystals // *Phys. Stat. Sol. B*, 1999. – V. 215. – № 2. – P. 1151-1156.
- 125.** A. Say, O. Mys, A. Grabar, Yu. Vysochanskii and R. Vlokh / Thermal expansion of $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ crystals // *Phase transition*, 2009. – V. 82. – № 7. – P. 531-540.
- 126.** Yu. Vysochanskii, S. Perechinskii, V. Rizak and I. Rizak / Critical behaviour of uniaxial $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}(\text{Se})_6$ ferroelectrics // *Ferroelectrics*, 1993. – V. 143. – № 1. – P. 59-66.
- 127.** Yu. Vysochanskii, A. Molnar, A. Horvat and Yu. Nakonechnii / Phase transitions in the vicinity of the lifshitz point in ferroelectric-semiconductors // *Ferroelectrics*, 1995. – V. 170. – № 1. – P. 249-256.
- 128.** Yu. Vysochanskii, V. Mitrovicij, A. Grabar, S. Perechinskii, S. Motrja and J. Kroupa / Birefringence investigations of the $\text{Sn}_2\text{P}_2(\text{Se}_x\text{S}_{1-x})_6$ uniaxial ferroelectrics behaviour near the Lifshitz point // *Ferroelectrics*, 2000. – V. 237. – № 1. – P. 193-200.

- 129.** M. Maior, P. van Loosdrecht, H. van Kempen, T. Rasing, S. Molnar and S. Motrij / Fluctuation effects on the thermal expansion of the incommensurate crystal $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ // J. Phys. Condens. Matter, 1993. – V. 5. – № 33. – P. 6023-6028.
- 130.** Yu. Vysochanskii, A. Grabar, N. Dovka / Manifestation of the fluctuation effects in the vicinity of the tricritical Lifshitz point in $\text{Sn}_2\text{P}_2(\text{Se}_x\text{S}_{1-x})_6$ // Izv. AN USSR, Ser. Fiz., 1991. – V. 55. – № 3. – P. 606-611.
- 131.** S. W. H. Eijt, “Structure and Dynamics of Type II Incommensurate crystals. A study of the $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ ” (Dr. Thesis, Nijmegen 1997).
- 132.** I. Rizak, V. Rizak, S. Perechinskii, Yu. Vysochanskii and V. Slivka / Critical behavior of birefringence of $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ in vicinity of phase transition from paraelectric to incommensurate phase // Fiz. Tverd. Tela, 1992. – V. 34. – № 12. – P. 3709-3712.
- 133.** J. Thoen, G. Cordoyiannis, and C. Glorieux / Investigations of phase transitions in liquid crystals by means of adiabatic scanning calorimetry // Liquid Crystals, 2009. – V. 36. – P. 669-684.
- 134.** H. Yao, K. Ema, and C.W. Garland / Nonadiabatic scanning calorimeter // Review of Scientific Instruments, 1998. – V. 69. – P. 172-178.
- 135.** P.F. Sullivan and G. Seidel / Steady-state ac-temperature calorimetry // Physical Review, 1968. – V. 17. – № 3. – P. – P. 679-685.
- 136.** C.W. Garland / High-resolution ac calorimetry and critical behavior at phase transitions // Thermochemica Acta, 1985. – V. 88. – P. 127-142.
- 137.** N.O. Birge and S.R. Nagel / Specific-heat spectroscopy of the glass-transition // Physical Review Letters, 1985. – V. 54. – P. 2674-2677.
- 138.** C.C. Huang, J.M. Viner, and J.C. Novack / New experimental-technique for simultaneously measuring thermal-conductivity and heat-capacity // Review of Scientific Instruments, 1985. – V. 56. – P. 1390-1393.
- 139.** A. Mandelis and M.M. Zver / Theory of photopyroelectric spectroscopy of solids // Journal of Applied Physics, 1985. – V. 57. – P. 4421-4430.
- 140.** U. Zammit, M. Marinelli, F. Mercuri, S. Paoloni, F. Scudieri / Perspective: photopyroelectric effects and pyroelectric measurements: "Invited review article: photopyroelectric calorimeter for the simultaneous thermal, optical, and structural

characterization of samples over phase transitions" // Review of Scientific Instruments, 2011. – V. 82. – № 12. – 121101.

141. S.N. Lang / Pyroelectricity: from ancient curiosity to modern imaging tool // Physics Today, 2005. – V. 58. – № 8. – P. 31-36.

142. A. Salazar / On thermal diffusivity // European Journal of Physics, 2003. – V. 24. – P. 351-358.

143. M. Chirtoc and G. Mihailescu / Theory of the photopyroelectric method for investigation of optical and thermal materials properties // Physical Review B, 1989. – V. 40. – P. 9606-9617.

144. M. Massot / Desarrollo y aplicación de la calorimetría fotopiroeléctrica al estudio de transiciones de fase: PhD thesis: 3.04.2009 // Bilbao, Spain, 2008. – P. 137.

145. D. Dadarlat, M. Chirtoc, C. Nematu, R.M. Candea, D. Bicanic / Inverse photopyroelectric detection method // Physica Status Solidi A-Applied Research, 1990. – V. 121. – № 2. – P. 231-234.

146. A. Salazar / On the influence of the coupling fluid in photopyroelectric measurements // Review of Scientific Instruments, 2003. – V. 74. – № 1. – P. 825-827.

147. A. Salazar, A. Oleaga / Overcoming the influence of the coupling fluid in photopyroelectric measurements of solid samples // Review of Scientific Instruments, 2012. – V. 83 – № 1. – 014903.

148. S. Delenclos, M. Chirtoc, A. Sahraoui, C. Kolinsky, J. Buisine / Assessment of calibration procedures for accurate determination of thermal parameters of liquids and their temperature dependence using the photopyroelectric method // Review of Scientific Instruments, 2002. – V. 73. – № 7. – P. 2773-2780.

149. M. Marinelli, U. Zammit, F. Mercuri, R. Pizzoferrato / High-resolution simultaneous photothermal measurements of thermal parameters at a phase-transition with the photopyroelectric technique // Journal of Applied Physics, 1992. – V. 72, – № 3. – P. 1096-1100.

150. D. Dadarlat, A. Frandas / Inverse photopyroelectric detection of phase-transitions // Applied Physics A-Materials Science & Processing, 1993. – V. 57. – № 3. – P. 235-238.

151. A. Hadj Sahraoui, S. Longuemart, D. Dadarlat, S. Delenclos, C. Kolinsky, and J. M. Buisine / The application of the photopyroelectric method for measuring the thermal parameters of pyroelectric materials // Review of Scientific Instruments, 2002. – V. 73. – №7. – P. 2766-2772.

152. M.O. Sonnaillon, R. Urteaga, F.J. Bonetto / Random Sampling in High-Frequency Digital Lock-In Amplifiers // XI Reunión de trabajo en procesamiento de la Información y Control, Rio Cuarto Cordoba, 2005.

153. A. Salazar, A. Oleaga / On the piezoelectric contribution to the photopyroelectric signal // Review of scientific instruments, 2005. – V. 76. – №3. – 034901.

154. M. Marinelli, F. Mercuri, U. Zammit, P. Pizoferrato / The influence of the coupling fluids and of the pyroelectric transducer on low-temperature photopyroelectric studies // Applied Physics A-Materials Science & Processing, 1991. – V. 52. – №3. – P. 115-118.

155. E.H. Bentefour, C. Glorieux, M. Chirtoc, J. Thoen / Characterization of pyroelectric detectors between 170 and 300 K using the photopyroelectric technique // Review of Scientific Instruments, 2003. – V. 74. – №1. – P. 811-813.

156. S. Longuemart, A. Hadj Sahraoui, D. Dadarlat, S. Delenclos, C. Kolinsky, J. Buisine / Study of thermal parameter temperature dependence of pyroelectric materials // Review of Scientific Instruments, 2003. – V. 74. – №1. – P. 805-807.

157. A. Oleaga, V. Shvalya, A. Salazar / Transport thermal properties of LiTaO_3 pyroelectric sensor from 15 K to 400 K and its application to the study of critical behavior in EuCo_2As_2 // International Journal of Thermophysics, 2016. – V. 37. – №1. – 4.

158. D. Dadarlat / Photothermal calorimetry of liquids; recent development and applications // Laser Physics, 2009. – V. 19. – №6. – P. 1330-1339.

159. D. Dadarlat, M.N. Pop, M. Streza, S. Longuemart, M. Depriester, A. Hadj Sahraoui and V. Simon // Combined FPPE-PTR calorimetry involving TWRC technique. Theory and mathematical simulations // International Journal of Thermophysics, 2010. – V. 31. – №11-12. – P. 2275-2282.

- 160.** D. Dadarlat, M. Pop, V. Tosa, S. Longuemart, A. Hadj Sahraoui, P. Hus / On the photopyroelectric investigation of thermal effusivity of solids. Amplitude vs. phase in the FPPE-TWRC configuration // *Optoelectronics and Advanced Materials*, 2010. – V. 4. – №11. – P. 1775-1778.
- 161.** D. Dadarlat, M. Streza, M.N. Pop, V. Tosa, S. Delenclos, S. Longuemart and A. H. Sahraoui / Photopyroelectric calorimetry of solids // *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. 2010. – V. 101. – №1. – P. 397-402.
- 162.** K. Strzalkowski / Characterization of thermal properties of $\text{Cd}_{1-x-y}\text{Zn}_x\text{Mg}_y\text{Se}$ mixed crystals by means of photopyroelectric and infrared imaging techniques // *Materials Science and Engineering B*, 2014. – V. 184. – P. 80-87.
- 163.** K. Strzalkowski, M. Streza, D. Dadarlat and A. Marasek / Thermal characterization of II-VI binary crystals by photopyroelectric calorimetry and infrared lock-in thermography // *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2015. – V. 119. – №2. – P. 1469-1469.
- 164.** 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.
- 165.** M. Massot, A. Oleaga, A. Salazar, D. Prabhakaran, M. Martin, P. Berthet and G. Dhalenne / Critical behaviour of CoO and NiO from specific heat, thermal conductivity, and thermal diffusivity measurements // *Physical Review B*, 2008. – V. 77. – №13. – 134438.
- 166.** Y.A. Çengel / *Heat Transfer: A practical Approach* // McGraw-Hill, Boston, 2003. – P. 932.
- 167.** L.R. Touloukian, R.W. Powell, C.Y. Ho and M.C. Nicolasu / *Thermophysical Properties of matter, Thermal conductivity* // IFI/Plenum, New York, 1970. – V. 1, 2.
- 168.** L.R. Touloukian, R.W. Powell, C.Y. Ho and M.C. Nicolasu / *Thermophysical Properties of matter, Thermal Diffusivity* // IFI/Plenum, New York, 1973. – Vol. 10. – P. 670.
- 169.** CRC Handbook of Chemistry and Physics, 78th edition / edited by D.R. Lide. Chemical Rubber Corp., Boca Raton, FL, 1997. – P. 2447. – ISBN 0-8493-0478-4.

- 170.** A. Hadj Sahraoui, S. Longuemart, D. Dadarlat, S. Delenclos, C. Kolinsky and J.M. Buisine / Analysis of the photopyroelectric signal for investigating thermal parameters of pyroelectric materials // Review of Scientific Instruments, 2003. – V. 74. – №1. – P. 618-620.
- 171.** W. Koechner / Solid-State Laser Engineering // Springer-Verlag, New York, 1976. – P 620.
- 172.** J. Grigas, E. Talik, V. Lazauskas, Yu. Vysochanskii, R. Yevych, M. Adamiec, V. Nelkinas / X-ray photoelectron spectroscopy of $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ crystals // Condensed Matter Physics, – 2008. – V. 11. – № 3(55) – P. 473-482.
- 173.** 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 // Thermochemica Acta, – 2015. – V. 617. – № 10 – P. 136-143.
- 174.** Yu. Vysochanskii, V. Rizak, I. Rizak, M. Gurzan, V. Slivka / Heat capacity of ferroelectric solid solutions of $(\text{Pb}_y\text{Sn}_{1-y})_2\text{P}_2\text{S}_6$ and $(\text{Pb}_y\text{Sn}_{1-y})_2\text{P}_2\text{Se}_6$ // Ukr. Phys. J., – 1992. – V. 37. – № 13 – P. 1745-1750.
- 175.** 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.
- 176.** 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 (accepted for publication 2016).
- 177.** M. Maior, M. Gurzan, S. Molnar, I. Prits, Yu. Vysochanskii / Effect of germanium doping on pyroelectric and piezoelectric properties of $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ single crystal // IEEE transactions on ultrasonics, ferroelectrics, and frequency control. – 2000. – V. 47. – № 4. – P. 877-880.
- 178.** J. Grigas, E. Talik, K. Glukhov, K. Fedyo, I. Stoika, M. Gurzan, I. Prits, A. Grabar, Yu. Vysochanskii / XPS of Impurities Influence on Electronic Structure of $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ Ferroelectrics // Ferroelectrics, – 2011. – V. 418. – № 1 – P. 134-142.
- 179.** 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. – № 17 – P. 8156-8167.

180. R. Yevich, Yu. Vysochanskii / Tripple well potential and macroscopic properties of $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ ferroelectrics near phase transition // Ferroelectrics, – 2011. – V. 412. – № 1 – P. 38-44.

181. T. Tomé, R. Salinas / Modulated phases and chaotic behavior in a spin-1 Ising model with competing interactions // Phys Rev. A, – 1989. – V. 39. – № 4 – P. 2206-2213.

182. A. Falicov, A. Nihat Berker / Tricritical and critical end-point phenomena under random bonds // Phys. Rev. Lett., – 1996. – V. 76. – № 23 – P. 4380-4383.

183. J. Skelton, L. Burton, S. Parker, A. Walsh, C. Kim, A. Soon, I. Tanaka / Anharmonicity in the high-temperature Cmcm phase of SnSe: soft modes and three-phonon interactions // arXiv:1602.03762v2 [cond-mat.mtrl-sci] (2016)

184. O. Delaire et. al. / Giant Anharmonic Phonon Scattering in PbTe // Nature Materials, 2011. – V. 10. – P. 614-619.

185. C. W. Li, J. Hong, A. May, D. Bansal, S. Chi, T. Hong, G. Ehlers, O. Delaire / Orbitally driven giant phonon anharmonicity in SnSe // Nature Physics, 2015. – V. 11. – P. 1063-1069.

186. M. Nielsen, V. Ozolins, J. Heremans / Lone pair electrons minimize lattice thermal conductivity // Energy Environ. Sci., 2013. – V. 6. – P. 570-578.

187. D. Morelli, V. Jovovic, J. Heremans / Intrinsically Minimal Thermal Conductivity in Cubic I-V-VI₂ Semiconductors // Phys. Rev. Letters, 2008. – V. 101. – P. 035901.

188. S. Lee, K. Esfarjani, T. Luo, J. Zhou, Z. Tian, G. Chen / Resonant bonding leads to low lattice thermal conductivity // Nature Communications, 2014. – V. 5. – P. 3525.

189. L. Aggarwal, A. Banik, S. Anand, U. Waghmare, K. Biswas, G. Goutam Sheet / Local ferroelectricity in thermoelectric SnTe above room temperature driven by competing phonon instabilities and soft resonant bonding // Journal of Materiomics, 2016. – V. 2. P. 196-202.

- 190.** G. Snyder, E. Toberer / Complex thermoelectric materials // *Nature Materials*, 2008. – V. 7. – P. 105-114.
- 191.** Z. Tian, J. Garg, K. Esfarjani, T. Shiga, J. Shiomi, G. Chen // Phonon conduction in PbSe, PbTe, and $\text{PbTe}_{1-x}\text{Se}_x$ from first-principles calculations // *Phys. Rev. B*, 2012. – V. 85. – P. 184303.
- 192.** H. Wang, A. Charoenphakdee, K. Kurosaki, S. Yamanaka, G. Snyder / Reduction of thermal conductivity in PbTe:Ti by alloying with TiSbTe_2 // *Phys. Rev. B*, 2011. – V. 83. – P. 024303.
- 193.** S. Eijt, R. Currat, J. Lorenzo, P. Saint-Gregoire, B. Hennion, Yu. Vysochanskii / Soft modes and phonon interactions in $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ studied by inelastic neutron scattering // *Eur. Phys. J. B*, – 1998. – V. 5. – № 2 – P. 169-178.
- 194.** S. Eijt, R. Currat, J. Lorenzo, P. Saint-Gregoire, S. Katano, T. Janssen, B. Hennion, Yu. Vysochanskii / Soft modes and phonon interactions in $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ studied by inelastic neutron scattering // *J. Phys.: Cond. Matt.*, – 1998. – V. 10. – № 22 – P. 4811-4844.
- 195.** R. Yevych, V. Haborets, M. Medulych, A. Molnar, A. Kohutych, A. Dziaugys, J. Banys, Yu. Vysochanskii / Valence fluctuations in $\text{Sn(Pb)}_2\text{P}_2\text{S}_6$ ferroelectrics // arXiv:1605.02367v1 [cond-mat.mtrl-sci] (2016).
- 196.** Yu. Vysochanskii, M. Medulych, A. Molnar, K. Glukhov, A. Dziaugys, J. Banys, R. Yevych, M. Maior // Chemical bonding and polarons in $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S(Se)}_6$ ferroelectrics // *Ferroelectrics*, – 2014. – V. 462. – № 1 – P. 117-128.
- 197.** A. Kohutych, R. Yevych, S. Perechinskii, Yu. Vysochanskii / Acoustic attenuation in ferroelectric $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ crystals // *Cent. Eur. J. Phys.*, – 2010. – V. 8. – № 6 – P. 905-914.
- 198.** S. Il'kovic, M. Reiffers, V. Seben, K. Sterbakova, V. Burger, L. Parma, O. Chobal, I. Rizak, V. Rizak / High Temperature Magnetic and Thermal Properties of $(\text{Pb}_y\text{Sn}_{1-y})_2\text{P}_2\text{S}_6$ Chalcogenides // *Acta Polonica A*, – 2012. – V. 122. – № 1. – P. 12-14.
- 199.** D. Baltrunas, K. Mazeika, Yu. Vysochanskii, A. Grabar, V. Slivka / Mossbauer spectroscopy of the phase transitions in the ferroelectric system $\text{Sn(Pb)}_2\text{P}_2\text{S(Se)}_6$ // *Ferroelectrics*, – 1995. – V. 165. – № 1. – P. 359-368.

200. D. Cahill, S. Watson, R. Pohl / Lower limit to the thermal conductivity of disordered crystals / Phys. Rev. B, – 1992. – V. 46. – № 10. – P. 6131-6140.

201. Yu. Vysochanskii, A. Molnar, R. Yevych, K. Glukhov, M. Medulych / Ferroelectricity and polarons in $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ crystals // Ferroelectrics, – 1995. – V. 440. – № 1. – P. 31-41.