

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

Кваліфікаційна наукова
праця на правах рукопису

Любачко Віталій Юрійович

УДК 538.911; 538.953; 536.2.022; 536.2.023

ДИСЕРТАЦІЯ

**ТЕПЛОВИЙ ТРАНСПОРТ ТА ФАЗОВІ ПЕРЕХОДИ
У ФОСФОРВМІСНИХ ХАЛЬКОГЕНІДАХ
 $MM'P_2(S,Se)_6$ ($M, M' = Cu, Ag, In, Bi, Sn, Pb$)**

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



(підпис)

В. Ю. Любачко

Науковий керівник:

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

Ужгород – 2020

АНОТАЦІЯ

ЛЮБАЧКО В. Ю. Тепловий транспорт та фазові переходи у фосфорвмісних халькогенідах $MM'P_2(S,Se)_6$ ($M, M' = Cu, Ag, In, Bi, Sn, Pb$). – 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. – Державний вищий навчальний заклад «Ужгородський національний університет» Міністерства освіти і науки України, Ужгород, 2020.

Дисертаційна робота присвячена комплексному дослідженню впливу катіонного та аніонного заміщення атомів на термодинамічні властивості 2D $(Cu,Ag)^+(In,Bi)^{3+}P_2(Se,S)_6$ та 3D $Sn(Pb)_2P_2S(Se)_6$ фосфорвмісних халькогенідних кристалів у широкій температурній області та, зокрема, в околі структурних фазових переходів із застосуванням методики фотопіроелектричної калориметрії (ФПЕК) у конфігурації зворотного детектування.

У **першому розділі** розглянуті основні теплові властивості матеріалів: теплова дифузія, теплова інерція, теплоємність та теплопровідність. Приведено детальний опис методики, яка безпосередньо була використана для вивчення теплових властивостей твердих тіл (ФПЕК у конфігурації зворотного детектування). У другій частині розділу розглянуті експериментальні установки, на яких проводилися вимірювання теплової дифузії досліджуваних сегнетоелектричних кристалів.

Другий розділ присвячений дослідженням теплової дифузії та теплопровідності двомірних шаруватих халькогенідів $M^{1+}M^{3+}P_2(Se,S)_6$ ($M^{1+} = Cu, Ag; M^{3+} = In, Bi$). Розглянуті особливості кристалічної структури, вплив заміщення атомів у катіонній та аніонній підґратках на фізичні властивості, відзначено суттєву анізотропію теплових властивостей у цих шаруватих кристалах. Також детально розглянуті фазові переходи (ФП) у кристалах, у яких

вони мали місце. У цьому ж розділі описана методика розрахунку фононного спектра з використанням теорії функціонала густини та представлені результати теоретичних розрахунків фононних спектрів для кожного досліджуваного кристала, аналіз яких дозволяє у повній мірі зрозуміти причини низької теплопровідності. Проведено розрахунок температур Дебая, довжин вільного пробігу та середню групову швидкість теплонесучих акустичних фононів. Дані, отримані на основі експериментальних досліджень та теоретичних розрахунків дозволяють пояснити як саме заміна хімічних елементів у катіонній та аніонній підґратках впливає на зміну теплофізичних властивостей.

У **третьому розділі** приведено короткий теоретичний огляд фізичних властивостей (теплових, оптичних, еластичних, акустичних та діелектричних) твердих розчинів сімейства кристалів $(\text{Pb},\text{Sn})_2\text{P}_2(\text{Se},\text{S})_6$, що дозволяє описати їхню фазову діаграму температура-концентрація. Для кращого розуміння еволюції характеру ФП при заміщенні хімічних елементів у катіонній та аніонній підґратках окремо розглянуто три діаграми $\text{Sn}_2\text{P}_2(\text{Se}_x\text{S}_{1-x})_6$, $(\text{Pb}_y\text{Sn}_{1-y})_2\text{P}_2\text{S}_6$ та $(\text{Pb}_y\text{Sn}_{1-y})_2\text{P}_2\text{Se}_6$. Особливу увагу приділено мультикритичним точкам, які з'являються на фазовій діаграмі в залежності від зміни хімічного складу або стиснення. Розглянуті основні теорії, які описують критичну поведінку, а саме класична теорія Ландау, яка базується на наближенні середнього поля та деякі відхилення від неї, що можуть виникати в досліджуваних сегнетоелектричних кристалах, і враховують можливу появу різних флуктуаційних ефектів та впливи дефектів, які можуть спричинити таке відхилення. Основної уваги заслуговує сучасна теорія критичної поведінки в рамках теорії ренормгруп, яка була спеціально розроблена для тих випадків, для яких класична теорія не працює належним чином. Експериментально досліджена теплова дифузія кристалів $(\text{Pb}_y\text{Sn}_{1-y})_2\text{P}_2(\text{Se}_{0.2}\text{S}_{0.8})_6$ з $y = 0.1, 0.2, 0.3$ та для $(\text{Pb}_{0.05}\text{Sn}_{0.95})_2\text{P}_2(\text{Se}_x\text{S}_{1-x})_6$ з $x = 0.4, 0.5$. Розглянуто вплив зміщення олова свинцем для отримання трикритичної точки (ТКТ) на фазовій діаграмі. Отримані критичні індекси порівнювалися з теоретично передбаченими для

даного класу сегнетоелектриків. Наближення значення критичного індексу α до моделі середнього поля натомість трикритичного класу універсальності пояснене на основі моделі Блюме-Емері-Гріффітса (моделі БЕГ) з впливом дефектів типу «випадкове поле».

Четвертий розділ присвячений вивченню статичної та динамічної критичної поведінки кристалів $(\text{Pb}_x\text{Sn}_{1-x})_2\text{P}_2(\text{Se}_y\text{S}_{1-y})_6$ у рамках комбінованої моделі БЕГ – ANNNI з трикритичною точкою (ТКТ) та точкою Ліфшиця (ТЛ). У рамках такої об'єднаної моделі пояснене отримання мультикритичної точки вищого порядку - трикритичної точки Ліфшиця (ТКТЛ), яка виникає при одночасному заміщенні хімічних елементів у катіонній та аніонній підґратках. Показано, що нижче температури ТКТЛ, яка може розглядатись як кінцева точка лінії Ліфшиця стає можливим утворення так званого хаотичного стану, у якому можливе співіснування сегнетоелектричної, метастабільної параелектричної та модульованої фаз. Особливу увагу приділено дослідженню критичної поведінки кристалу $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$. Розглянуті в комплексі дані з розсіювання нейтронів, дифузійного рентгенівського розсіювання, а також діелектричних властивостей та петель гістерезису разом із калориметричними даними дозволили зробити припущення щодо близькості цього переходу до тетракритичної точки, яка з'являється внаслідок взаємодії між двома параметрами порядку, пов'язаними з полярними флуктуаціями біля центру зони Бріллюена та антиполярними флуктуаціями біля його краю, яка може еволюціонувати до бікритичної точки при досить сильній взаємодії згаданих параметрів порядку.

Друга частина цього розділу присвячена впливу заміщення олова германієм на теплові та діелектричні властивості кристалів $(\text{Pb}_y\text{Sn}_{1-y})_2\text{P}_2(\text{Se},\text{S})_6$. Тут приведені температурні залежності теплової дифузії для кристалів $(\text{Sn}_{0.95}\text{Ge}_{0.05})_2\text{P}_2(\text{Se}_{0.2}\text{S}_{0.8})_6$, $(\text{Sn}_{0.95}\text{Ge}_{0.05})_2\text{P}_2(\text{Se}_{0.4}\text{S}_{0.6})_6$, $(\text{Sn}_{0.95}\text{Ge}_{0.05})_2\text{P}_2(\text{Se}_{0.5}\text{S}_{0.5})_6$, $(\text{Pb}_{0.7}\text{Sn}_{0.25}\text{Ge}_{0.05})_2\text{P}_2\text{S}_6$, $(\text{Pb}_{0.7}\text{Sn}_{0.25}\text{Ge}_{0.05})_2\text{P}_2\text{Se}_6$ та $(\text{Sn}_{0.95}\text{Ge}_{0.05})_2\text{P}_2\text{Se}_6$. Аналіз температурних залежностей діелектричної сприйнятливості, разом із калориметричними даними показали наявність квантового параелектричного

стану у кристалах типу $\text{Pb}_2\text{P}_2\text{S}_6$. Проведене дослідження теплопровідності кристалів із вмістом германію та їхнє порівняння з кристалами без його вмісту.

Ключові слова: фероїки, сегнетоелектричні кристали, фазові переходи, фотопіроелектрична калориметрія, теплова дифузія, теплопровідність, критична поведінка, ангармонізм.

ABSTRACT

LIUBACHKO V. Yu. Thermal transport and phase transitions in $MM'P_2(S,Se)_6$ ($M, M' = Cu, Ag, In, Bi, Sn, Pb$) phosphorus chalcogenides. – Manuscript copyright.

Thesis for the Candidate of Physics and Mathematics Sciences Degree (Doctor of Philosophy), specialty 01.04.10 – physics of semiconductors and dielectrics. State Higher Institution “Uzhhorod national university”, Uzhhorod, 2020.

The thesis is devoted to the comprehensive study of the influence of cationic and anionic atoms substitution on the thermodynamic properties of 2D and 3D $(Cu,Ag)^+(In,Bi)^{3+}P_2(Se,S)_6$ and $Sn(Pb)_2P_2S(Se)_6$ phosphorus chalcogenide crystals in a wide temperature range, and, especially in the vicinity of the structural phase transitions by means of *ac* photopyroelectric calorimetry technique.

In the **first chapter**, four essential thermophysical properties which characterize the material are considered: heat capacity, thermal diffusivity, thermal conductivity and thermal effusivity. A detailed description of the technique which was directly used in order to study the thermal properties of solids (photopyroelectric calorimetry (PPE) in the back-detection configuration) is given. In the second part of the chapter the experimental techniques were considered, the thermal diffusivity measurements of the investigated ferroelectric crystals were carried out.

The **second chapter** is devoted to thermal diffusivity and thermal conductivity studies in two-dimensional layered chalcogenides of type $M^{1+}M^{3+}P_2(Se,S)_6$ ($M^{1+} = Cu, Ag; M^{3+} = In, Bi$). The peculiarities of the crystalline structure, the influence on the physical properties of the substitution of atoms in the cation and anion sublattices were considered, and a significant anisotropy of the thermal properties in these layered crystals has been distinguished. Also, the phase transitions (PT) had been considered in great detail if the last were presented. In this chapter a method for calculating the phonon spectrum using the theory of functional density is described, the results of the theoretical calculations of the phonon spectra for each investigated crystal are presented, whose analysis allows us completely understand the nature of low thermal conductivity. Also, the Debye temperatures, mean free paths and the

average phonons group velocities have been calculated. Finally, the data obtained on the basis of experimental studies and theoretical calculations allow us to explain how the substitution of chemical elements in the cation and anion sublattices affects the thermo-physical properties.

In the **third chapter** a brief review of the literature on physical properties (thermal, optical, elastic, acoustic and dielectric) of solid solutions of the family of $(\text{Pb},\text{Sn})_2\text{P}_2(\text{Se},\text{S})_6$, crystals has been made, which allows us to describe their complex temperature-concentration phase diagram. For a better understanding of the evolution of the nature of the PT at the substitution of chemical elements in the cation and anion sublattices, we have considered separately three diagrams $\text{Sn}_2\text{P}_2(\text{Se}_x\text{S}_{1-x})_6$, $(\text{Pb}_y\text{Sn}_{1-y})_2\text{P}_2\text{S}_6$ and $(\text{Pb}_y\text{Sn}_{1-y})_2\text{P}_2\text{Se}_6$. Special attention was paid to the multicritical points that appear on the phase diagram, depending on the change in the chemical composition or on compression. In order to study the critical behavior in the studied crystals, the classical Landau theory was considered, which is based on the mean field approximation. Some deviations from the classical Landau theory, which may occur in ferroelectric crystals, have also been considered, taking into account the appearance of various possible fluctuation effects and the effect of charged defects that may cause such a deviation. Also, in this chapter, within the framework of the renormalization group theory, a modern theory of critical behavior was considered, which was developed specifically for the cases for which the classical theory does not work properly. Experimentally, the thermal diffusivity for $(\text{Pb}_y\text{Sn}_{1-y})_2\text{P}_2(\text{Se}_{0.2}\text{S}_{0.8})_6$ with $y = 0.1, 0.2, 0.3$ and for $(\text{Pb}_{0.05}\text{Sn}_{0.95})_2\text{P}_2(\text{Se}_x\text{S}_{1-x})_6$ with $x = 0.4, 0.5$ crystals has been studied. In order to obtain a tricritical point on the phase diagram the effect of lead by tin substitution is considered. The obtained critical exponents were compared with the theoretically predicted ones for this class of ferroelectrics. The approaching of the value of the critical exponent to a Mean Field model instead of the tricritical universality class has been explained on the basis of the Blume-Emery-Griffiths model (BEG model) with the influence of random field defects.

Finally, the **fourth chapter** is devoted to the study of the static and dynamic critical behavior of $(\text{Pb}_x\text{Sn}_{1-x})_2\text{P}_2(\text{Se}_y\text{S}_{1-y})_6$ crystals in the framework of a combined BEG - ANNNI model with a tricritical point (TCP) and a Lifshitz point (LP). Such a combined model explains the existence of a higher order multicritical point, the tricritical Lifshitz point (TCLP), which occurs with the simultaneous substitution of chemical elements in the cationic and anionic sublattices. It is shown that below the temperature of TCLP, which can be considered as the Lifshitz line end point, the “chaotic” state with the coexistence of the ferroelectric, metastable paraelectric and modulated phases is possible. Special attention is paid to study the critical behavior of the $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ crystal. Considered the complex data on neutron scattering, dielectric data, diffuse x-ray scattering, as well as hysteresis loops together with calorimetric data allowed to make assumptions about the closeness of this transition to the tetracritical point, which appears due to the interaction between two order parameters related to polar fluctuation near the Brillouin zone center and to antipolar fluctuations near its edge, which can evolve to a bicritical point at strong enough coupling of the mentioned order parameters.

The second part of this chapter is devoted to the analysis of thermal and dielectric properties in $(\text{Pb}_y\text{Sn}_{1-y})_2\text{P}_2(\text{Se,S})_6$ crystals with germanium impurity. Here the temperature dependences of thermal diffusivity for $(\text{Sn}_{0.95}\text{Ge}_{0.05})_2\text{P}_2(\text{Se}_{0.2}\text{S}_{0.8})_6$, $(\text{Sn}_{0.95}\text{Ge}_{0.05})_2\text{P}_2(\text{Se}_{0.4}\text{S}_{0.6})_6$, $(\text{Sn}_{0.95}\text{Ge}_{0.05})_2\text{P}_2(\text{Se}_{0.5}\text{S}_{0.5})_6$, $(\text{Pb}_{0.7}\text{Sn}_{0.25}\text{Ge}_{0.05})_2\text{P}_2\text{S}_6$ and $(\text{Pb}_{0.7}\text{Sn}_{0.25}\text{Ge}_{0.05})_2\text{P}_2\text{Se}_6$ crystals are presented. The temperature dependences of the dielectric susceptibility together with calorimetric data have shown the presence of a quantum paraelectric state in $\text{Pb}_2\text{P}_2\text{S}_6$ type crystals. The temperature dependences of thermal conductivity for the crystals which contain germanium was also studied and compared with the pure crystals.

Key words: ferroics, ferroelectric crystals, phase transitions, photopyroelectric calorimetry, thermal diffusivity, thermal conductivity, critical behavior, anharmonicity.

СПИСОК ПУБЛІКАЦІЙ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

Статті у фахових журналах:

1. Anisotropic thermal properties and ferroelectric phase transitions in layered CuInP_2S_6 and $\text{CuInP}_2\text{Se}_6$ crystals / V. Liubachko, V. Shvalya, A. Oleaga, A. Salazar, A. Kohutych, A. Pogodin and Yu. M. Vysochanskii // *Journal of Physics and Chemistry of Solids* – 2017. – V. 111. – P. 324-327.
2. Thermal diffusivity and thermal conductivity in layered ferrielectric materials $\text{M}^+\text{M}^{3+}\text{P}_2(\text{S,Se})_6$ ($\text{M}^+ = \text{Cu, Ag}$; $\text{M}^{3+} = \text{In, Bi}$) / V. Liubachko, A. Oleaga, A. Salazar, A. Kohutych, K. Glukhov, A. Pogodin and Yu. Vysochanskii // *Phase Transitions* – 2019. – V.92, No.5. – P. 494-499.
3. Inducing a Tricritical point in $\text{Sn}_2\text{P}_2(\text{Se}_y\text{S}_{1-y})_6$ ferroelectrics by Pb addition / A. Oleaga, V. Liubachko, A. Salazar, Yu. Vysochanskii // *Thermochimica Acta* – 2019. – V. 675. – P. 38-43.
4. Cation role in the thermal and electric properties of layered ferroelectric materials $\text{M}^+\text{M}^{3+}\text{P}_2(\text{S,Se})_6$ ($\text{M}^+ = \text{Cu, Ag}$; $\text{M}^{3+} = \text{In, Bi}$) / V. Liubachko, A. Oleaga, A. Salazar, A. Kohutych, K. Glukhov, A. Pogodin and Yu. Vysochanskii // *Physical Review Materials* – 2019. – V. 3. – P. 104415(1-9).
5. Phase diagram of ferroelectrics with tricritical and Lifshitz points at coupling between polar and antipolar fluctuations / V. Liubachko, A. Oleaga, A. Salazar, R. Yevych, A. Kohutych, Yu. Vysochanskii // *Physical Review B* – 2020. – V. 101. – P. 224110(1-10).
6. Quantum paraelectric state and critical behavior in $\text{Sn}(\text{Pb})_2\text{P}_2\text{S}(\text{Se})_6$ ferroelectrics / I. Zamaraitė, V. Liubachko, R. Yevych, A. Oleaga, A. Salazar, A. Dziaugys, J. Banys, Yu. Vysochanskii // [<https://arxiv.org/abs/2003.09966>].

Тези-доповіді на конференціях:

1. Influence of dopants and vacancies of chalcogenide atoms on possible deviation from Lifshitz behavior of $\text{Sn}_2\text{P}_2(\text{S}_{0.72}\text{Se}_{0.28})_6$ crystal. / A. Oleaga, V. Shvalya, A. Salazar, V. Lyubacko, A. Kohutych, I. Stoika, M. Danko, Yu. Vysochanskii. //

- 7th Seminar “Properties of ferroelectric and superionic systems”. Uzhhorod (Ukraine), April 24 2017.
2. Anisotropic thermal properties and ferrielectric phase transitions in layered CuInP_2S_6 and $\text{CuInP}_2\text{Se}_6$ crystals. / V. Liubachko, V. Shvalya, A. Oleaga, A. Salazar, A. Kohutych, A. Pogodin, Yu. M. Vysochanskii. // 19th International Conference on Photoacoustic and Photothermal Phenomena in Bilbao (Spain), 16-20 July 2017.
 3. Ferroelectric phase transitions and anisotropic thermal properties in layered $\text{CuInP}_2(\text{S,Se})_6$ crystals. / V. Liubachko, A. Oleaga, V. Shvalya, A. Kohutych, A. Pogodin, A. Salazar, Yu. M. Vysochanskii // Seminar “New multiferroics and superionic conductors for acoustoelectronics and solid state ionics”, Vilnius, (Lithuania), 10 October 2017.
 4. Thermal diffusivity and thermal conductivity in layered ferroelectric materials $\text{M}^{1+}\text{M}^{3+}\text{P}_2(\text{S,Se})_6$ ($\text{M}^{1+} = \text{Cu, Ag}$; $\text{M}^{3+} = \text{In, Bi}$) / V. Liubachko, A. Oleaga, A. Salazar, A. Kohutych, K. Glukhov, A. Pogodin, Yu. Vysochanskii // V Ukrainian-Polish-Lithuanian Meeting on Physics of Ferroelectrics in Uzhhorod (Ukraine), 18-20 September 2018.
 5. Cation role in the thermal and electric properties of layered ferrielectric materials $\text{M}^{1+}\text{M}^{3+}\text{P}_2(\text{S,Se})_6$ ($\text{M}^{1+} = \text{Cu, Ag}$; $\text{M}^{3+} = \text{In, Bi}$) / V. Liubachko, A. Oleaga, A. Salazar, A. Kohutych, K. Glukhov, A. Pogodin, Yu. Vysochanskii // International Meeting on Clusters and Nanomaterials (CNM'5-2018) in Uzhhorod (Ukraine), 22-26 October 2018.
 6. Ultralow thermal conductivity in layered phosphorus chalcogenides $\text{M}^{1+}\text{M}^{3+}\text{P}_2(\text{S, Se})_6$ ($\text{M}^{1+} = \text{Cu, Ag}$; $\text{M}^{3+} = \text{In, Bi}$) / V. Liubachko, A. Oleaga, A. Salazar, A. Kohutych, K. Glukhov, A. Pogodin, Yu. Vysochanskii // The conference of young scientist ”Lashkaryov’s readings – 2019” in Kyiv (Ukraine), 3-5 April 2019.
 7. The effect of Pb doping on the critical behavior in $(\text{Pb}_x\text{Sn}_{1-x})_2\text{P}_2(\text{Se}_{0.2}\text{S}_{0.8})_6$ ferroelectrics / V. Liubachko, A. Oleaga, A. Salazar, Yu. Vysochanskii //

Conference of Young Scientists and Post-graduate Students IEP-2019 in Uzhhorod (Ukraine), 21-24 May 2019.

8. Thermal diffusivity and phase transitions in $(\text{Pb}_x\text{Sn}_{1-x})_2\text{P}_2(\text{Se}_y\text{S}_{1-y})_6$ crystals / V. Liubachko, A. Oleaga, A. Salazar, Yu. Vysochanskii // School-conference of young scientists «Modern material science: physics, chemistry, technology» (MMSPCT-2019), in Uzhhorod (Ukraine), 27 - 31 May 2019.
9. Phonon Spectrum and Heat Transport in Metal Thio- and Senenophosphates / V. Liubachko, A. Oleaga, A. Salazar, A. Kohutych, K. Glukhov, A. Pogodin, Yu. Vysochanskii // XXIV Galyna Puchkovska International School-Seminar “Spectroscopy of Molecules and Crystals” (XXIV ISSSMC), in Odesa (Ukraine), 25 - 30 August 2019.
10. Investigation of thermal transport in 2D layered $[\text{Cu,Ag}]^{1+}[\text{In,Bi}]^{3+}\text{P}_2[(\text{Se,S})_6]^{4-}$ crystals / V. Liubachko, A. Oleaga, A. Salazar, K. Glukhov, A. Kohutych, Yu. Vysochanskii, A. Pogodin // VIII International seminar “Properties of ferroelectric and superionic systems”, in Uzhhorod (Ukraine), 29-30 October 2019.
11. Phase diagram of ferroelectrics with tricritical Lifshitz point: paraelectric - modulated critical line end point and chaotic behavior / V. Liubachko, R. Yevych, A. Oleaga, A. Salazar, A. Kohutych, Yu. Vysochanskii // VIII International seminar "Properties of ferroelectric and superionic systems, in Uzhhorod (Ukraine), 29-30 October 2019.

ЗМІСТ

ВСТУП -----	15
РОЗДІЛ 1. ЗАГАЛЬНА МЕТОДИКА ТА ОСНОВНІ МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ ТЕПЛОФІЗИЧНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ ТВЕРДИХ ТІЛ ---	21
1.1. Визначення теплових властивостей твердих тіл-----	21
1.2. Методика фотопіроелектричної калориметрії у конфігурації зворотного детектування -----	24
1.3. Експериментальні установки та методика вимірювання теплової дифузії твердих тіл-----	32
1.3.1. Частотне сканування при фіксованій температурі-----	32
1.3.2. Вимірювання температурної залежності теплової дифузії-----	34
РОЗДІЛ 2. ТЕПЛОВІ ВЛАСТИВОСТІ ШАРУВАТИХ КРИСТАЛІВ СІМЕЙСТВА $MM'P_2X_6$ -----	39
2.1. Кристалічна структура та фізичні властивості халькогенідів $CuInP_2(Se,S)_6$ -----	39
2.2. Вплив катіонної підсистеми на термодинамічні властивості шаруватих халькогенідів $M^{1+}M^{3+}P_2(Se,S)_6$ -----	46
2.3. Анізотропні теплові властивості та фазові переходи у шаруватих кристалах-----	50
2.4. Природа наднизької теплопровідності у кристалах $MM'P_2X_6$ -----	62
РОЗДІЛ 3. ТЕПЛОВА ДИФУЗИЯ В СЕГНЕТОЕЛЕКТРИЧНИХ ТВЕРДИХ РОЗЧИНАХ $(Pb_xSn_{1-x})_2P_2(Se_yS_{1-y})_6$ -----	80
3.1. Фазова діаграма сегнетоелектриків $(Pb,Sn)_2P_2(Se,S)_6$ -----	80
3.1.1. Фазова діаграма $Sn_2P_2(Se_xS_{1-x})_6$. Точка Ліфшиця на діаграмі стану -----	86

3.1.2. Фазова діаграма $(\text{Pb}_y\text{Sn}_{1-y})_2\text{P}_2\text{S}_6$ -----	91
3.1.3. Фазова діаграма кристалів $(\text{Pb}_y\text{Sn}_{1-y})_2\text{P}_2\text{Se}_6$ -----	93
3.1.4. Трикритична точка та трикритична точка Ліфшиця -----	94
3.2. Класична та сучасна теорії фазових переходів для сегнетоелектриків ---	97
3.3. Критичні аномалії теплової дифузії у халькогенідах $(\text{Pb}_y\text{Sn}_{1-y})_2\text{P}_2(\text{Se}_x\text{S}_{1-x})_6$. Трикритична точка на фазовій діаграмі зі збільшенням концентрації свинцю -----	105
РОЗДІЛ 4. ФАЗОВА ДІАГРАМА СЕГНЕТОЕЛЕКТРИКІВ $(\text{Pb},\text{Sn})_2\text{P}_2(\text{Se},\text{S})_6$ З МУЛЬТИКРИТИЧНИМИ ТОЧКАМИ ТА ЇЇ ТРАНСФОРМАЦІЯ ІЗ ВВЕДЕННЯМ ГЕРМАНІЮ-----	116
4.1. Фазова $T - x - y$ діаграма сегнетоелектриків $(\text{Pb},\text{Sn})_2\text{P}_2(\text{Se},\text{S})_6$ з мультикритичними точками з урахуванням полярних та антиполярних флуктуацій-----	116
4.1.1. $t - \lambda - \Delta$ діаграма з трикритичною точкою Ліфшиця -----	116
4.1.2. Полярні та антиполярні флуктуації -----	121
4.2. Вплив германію на сегнетоелектричні властивості квантових параелектриків $(\text{Pb}_y\text{Sn}_{1-y})_2\text{P}_2(\text{Se},\text{S})_6$ -----	126
4.2.1. Теплова дифузія змішаних кристалів $(\text{Pb}_y\text{Sn}_{1-y})_2\text{P}_2(\text{Se}_x\text{S}_{1-x})_6$ з германієм -----	128
4.2.2. Квантовий параелектричний стан та критична поведінка в сегнетоелектриках $\text{Sn}(\text{Pb})_2\text{P}_2\text{S}(\text{Se})_6$ -----	129
ВИСНОВКИ-----	145
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ-----	147

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ, СКОРОЧЕНЬ І ТЕРМІНІВ

ФП – фазовий перехід

НС – неспівмірна фаза

ФПЕК – фотопіроелектрична калориметрія

ТЛ – точка Ліфшиця

ТКТ – трикритична точка

ТКТЛ – трикритична точка Ліфшиця

БЕГ модель – Блюме-Емері-Гріффітса (модель)

ВСТУП

Актуальність теми

Експериментальні та теоретичні дослідження фізичних властивостей халькогенідних кристалів фероїків, які мають об'ємну і шарувату структуру та володіють спонтанною поляризацією, важливі для створення технології їхньої інтеграції у гетероструктури з графеноподібними матеріалами, які можуть знайти застосування при виготовленні бістабільних функціональних елементів електроніки з надвисокими щільністю та швидкістю.

Для халькогенідних кристалічних матеріалів системи $(\text{Pb},\text{Sn})_2\text{P}_2(\text{Se},\text{S})_6$ заміна атомів у катіонній та аніонній підгратках істотно впливає на характер хімічних зв'язків та визначає наявність та особливості структурних фазових переходів [18, 19]. У сегнетоелектриках-напівпровідниках $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ та $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ структурні фазові переходи супроводжуються значною перебудовою хімічних зв'язків. Зміна хімічного складу твердих розчинів $(\text{Pb}_y\text{Sn}_{1-y})_2\text{P}_2(\text{Se}_x\text{S}_{1-x})_6$ та введення домішки германію дозволяють модифікувати сегнетоелектричні та напівпровідникові властивості цих фосфорвмісних халькогенідів.

Шаруваті кристали сімейства CuInP_2S_6 є напівпровідниками з іонною провідністю та сегнетоелектричним, антисегнетоелектричним та антиферомагнітним упорядкуванням [20, 21, 22, 23]. У їхніх твердих розчинах наявні стани дипольного та спінового скла, а також проявляються цікаві ефекти магнітоелектричної взаємодії. У таких ван дер ваальсових матеріалах спостерігається сегнетоелектричне упорядкування при зменшенні товщини досліджуваних зразків до декількох кристалічних шарів [21]. Ці властивості значно збагачують спектр функціональних 2D матеріалів, особливо у випадку, коли фазовий перехід відбувається при температурах, близьких до кімнатної. Такі двомірні шаруваті матеріали у поєднанні з гетероструктурами ван дер Ваальса можуть бути перспективними для застосування у передових високоінтегрованих логічних пристроях із низьким енергоспоживанням [24].

Актуальність теми дисертаційної роботи визначається необхідністю отримання даних про термодинамічні властивості кристалів $MM'P_2(S,Se)_6$ ($M, M' - Cu, Ag, In, Bi, Sn, Pb$), їхні фононні спектри, ангармонізм кристалічної ґратки та електрон-фононну взаємодію для опису природи їхніх фазових переходів, топології фазових діаграм, процесів теплопровідності, що важливо при визначенні хімічних складів матеріалів з оптимальними фізичними характеристиками.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами. Дисертаційна робота виконувалася на кафедрі фізики напівпровідників і в інституті фізики і хімії твердого тіла Ужгородського національного університету у рамках держбюджетних тем ДБ-860 “Процеси в матеріалах з керованою динамікою структури для пристроїв з надшвидкою обробкою даних” (№ державної реєстрації 0116U004786) та ДБ-892 “Напівпровідникові фероїки фосфорвмісних халькогенідів для надщільних та надшвидких елементів пам'яті” (№ державної реєстрації 0119U100235), а також за підтримки об'єднаної PhD-програми між Україною (ДВНЗ «Ужгородський національний університет», м. Ужгород) та Іспанією (Університет Країни Басків (UPV/EHU), м. Більбао).

Мета і завдання дослідження

Об'єктом дослідження є 2D шаруваті кристали $M^{1+}M^{3+}P_2(S,Se)_6$ ($M^{1+} = Cu, Ag; M^{3+} = In, Bi$) та 3D кристали сімейства $Sn(Pb)_2P_2S(Se)_6$, які володіють сегнетоелектричними, сегнетиелектричними та антисегнетоелектричними фазовими переходами.

Предметом дослідження є вивчення теплових властивостей та проявів низької теплопровідності у шаруватих ван дер ваальсових фосфорвмісних фероїках, а також критичної поведінки теплової дифузії в околі структурних фазових переходів для кристалів $Sn(Pb)_2P_2S(Se)_6$.

Метою дисертаційної роботи є комплексне дослідження теплофізичних властивостей фосфорвмісних халькогенідних сегнетоелектричних сполук у

широкому температурному діапазоні. Для досягнення мети, були поставлені наступні завдання:

1. Провести температурні дослідження та проаналізувати температурні залежності теплової дифузії (температуропровідності) та теплопровідності шаруватих фосфорвмісних кристалів типу $M^{1+}M^{3+}P_2(S,Se)_6$ ($M^{1+} = Cu, Ag$; $M^{3+} = In, Bi$).
2. Проаналізувати критичну поведінку аномалій оберненої теплової дифузії, в околі неперервних фазових переходів для твердих розчинів $(Pb_ySn_{1-y})_2P_2(Se_xS_{1-x})_6$ з метою підтвердження найважливіших висновків моделі Блюме-Емері-Гріффітса (BEG) щодо обов'язкової зміни роду переходу з другого на перший (тобто необхідністю появи трикритичної точки на фазовій діаграмі станів).
3. Дослідити вплив заміщення олова германієм у катіонній підґратці на теплові властивості кристалів $(Pb,Sn)_2P_2(Se,S)_6$ за допомогою вимірювань температурної залежності теплової дифузії.
4. Дослідити топологію фазової діаграми для твердих розчинів $(Pb_ySn_{1-y})_2P_2(Se_xS_{1-x})_6$ з урахуванням раніше отриманих даних та доповнивши їх новими, одержаними у даній роботі.

Методи дослідження. Для дослідження термодинамічних властивостей кристалів використана методика фотопіроелектричної калориметрії змінного струму (ФПЕК) з високим розділенням по температурі. Аналіз критичних аномалій проведений з використанням теорії ренормованих груп, яка враховує вплив розвинених взаємодіючих флуктуацій параметра порядку в околі фазових переходів.

Наукова новизна результатів

У результаті проведених експериментальних досліджень та їхнього аналізу вперше встановлені наступні закономірності:

1. Показано, що теплопровідність двомірних шаруватих кристалів $(Cu,Ag)(In,Bi)P_2(S,Se)_6$ сильно залежить від катіонної підсистеми. Виявлено

значну анізотропію теплових властивостей – теплової дифузії та теплопровідності: тепло поширюється до шести разів ефективніше вздовж шарів, ніж перпендикулярно до них. Описані різні механізми ангармонізму кристалічної ґратки (сильна фонон-фононна взаємодія, релаксація неподіленої електронної пари, реалізація механізму вторинного ефекту Яна-Теллера) та їхній вплив на термодинамічні властивості шаруватих фосфорвмісних халькогенідів. Встановлено, що досліджені кристали володіють низькою теплопровідністю, найнижче значення отримане для кристалу $\text{CuBiP}_2\text{Se}_6$ становить близько $0.2 \text{ Вт м}^{-1} \text{ К}^{-1}$ у розупорядкованій високотемпературній фазі.

2. Дослідженнями теплової дифузії для твердих розчинів $(\text{Pb}_y\text{Sn}_{1-y})_2\text{P}_2(\text{Se}_{0.2}\text{S}_{0.8})_6$ експериментально підтверджено зміну роду сегнетоелектричного фазового переходу з другого на перший при концентрації свинцю більшій від $y \approx 0.2$. Критична поведінка оберненої теплової дифузії, що відображає аномалію теплоємності, узгоджується з передбаченнями моделі Блюме-Емері-Гріффітса для фазових переходів в околі трикритичної точки з урахуванням дефектів типу «випадкове поле». Показано, що критична поведінка для оберненої теплової дифузії в околі неперервного фазового переходу у кристалі $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ може бути описана як кросовер між класами універсальності моделі Ізинга та двокомпонентної моделі Гейзенберга.
3. На основі результатів досліджень теплової дифузії та наявних даних про термодинамічні та динамічні властивості сегнетоелектричних кристалів $(\text{Pb},\text{Sn})_2\text{P}_2(\text{Se},\text{S})_6$ побудована $T - x - y$ фазова діаграма, на якій лінії трикритичних точок та точок Ліфшиця сходяться у трикритичній точці Ліфшиця. Топологія цієї діаграми співставлена з розрахованою фазовою діаграмою у рамках комбінованої моделі BEG – ANNNI: моделі Ізинга зі спіном $S = 1$, яка враховує зміну співвідношення взаємодій перших та других найближчих сусідів.

4. Показано, що введення германію у катіонну підґратку кристалів $(\text{Sn,Pb})_2\text{P}_2(\text{Se,S})_6$ підвищує температуру фазового переходу, зумовлює появу сегнетоелектричного фазового переходу у квантовому параелектрику $\text{Pb}_2\text{P}_2\text{S}_6$. У змішаних кристалах $(\text{Pb}_{0.7}\text{Sn}_{0.25}\text{Ge}_{0.05})_2\text{P}_2\text{S}_6$ та $(\text{Pb}_{0.7}\text{Sn}_{0.25}\text{Ge}_{0.05})_2\text{P}_2\text{Se}_6$ утворюється стан дипольного скла в області квантових флуктуацій (при $T < 50$ К).

Практичне значення одержаних результатів

1. Виявлена низька теплопровідність для шаруватих кристалів системи $(\text{Cu,Ag})(\text{In,Bi})\text{P}_2(\text{S,Se})_6$ та встановлені механізми ґраткового ангармонізму можуть бути використані при розробці перспективних термоелектричних матеріалів.
2. Результати досліджень критичних аномалій теплової дифузії у твердих розчинах $(\text{Pb}_y\text{Sn}_{1-y})_2\text{P}_2(\text{Se}_x\text{S}_{1-x})_6$ можуть бути використані при вдосконаленні феноменологічних та мікроскопічних моделей для опису структурних фазових переходів в околі полікритичних точок.

Особистий внесок здобувача

Результати, що представлені та опубліковані у співавторстві, отримані при безпосередній участі автора роботи. Дисертант особисто проводив вимірювання теплової дифузії, виконав обробку та аналіз результатів досліджень. Автор брав участь у підготовці зразків для досліджень, постановці задач, інтерпретації та обговоренні всіх результатів експериментальних досліджень, написанні статей та оприлюдненні їх на семінарах і конференціях, виконав повний теоретичний аналіз критичних аномалій та фазових діаграм, сформулював висновки роботи та наукову новизну дисертації.

Апробація результатів дисертації

Основні результати та положення дисертаційної роботи були представлені на вітчизняних та міжнародних семінарах і конференціях:

- VII International seminar "Properties of ferroelectric and superionic systems" (Uzhhorod Ukraine, 2017);

- 19th International Conference on Photoacoustic and Photothermal Phenomena (Bilbao, Spain, 2017);
- Seminar “New multiferroics and superionic conductors for acustoelectronics and solid state ionics” (Vilnius, Lithuania, 2017);
- International Meeting on Clusters and Nanomaterials (CNM’5-2018) (Uzhhorod, Ukraine, 2018);
- V Ukrainian-Polish-Lithuanian Meeting on Physics of Ferroelectrics (Uzhhorod, Vodograj, Ukraine, 2018);
- The conference of young scientist “Lashkaryov’s readings – 2019” (Kyiv, Ukraine, 2019);
- International Conference of Young Scientists and Post-graduate Students IEP-2019 (Uzhhorod, Ukraine, 2019);
- School-conference of young scientists «Modern material science: physics, chemistry, technology» (Uzhhorod, Ukraine, 2019);
- XXIV Galyna Puchkovska International School-Seminar “Spectroscopy of Molecules and Crystals” (Odesa, Ukraine, 2019);
- VIII International seminar "Properties of ferroelectric and superionic systems" (Uzhhorod Ukraine, 2019);

та на щорічних підсумкових наукових конференціях викладачів і наукових співробітників фізичного факультету ДВНЗ «Ужгородський національний університет» протягом 2015 – 2020 р.

Публікації

За матеріалами дисертації опубліковано 17 робіт: 6 статей у фахових наукових виданнях [1-6] та 11 тез доповідей [7-17].

Об’єм і структура дисертації

Робота складається зі вступу, чотирьох розділів, висновків та списку використаних джерел із 230 найменувань. Дисертація викладена на 171 сторінці, містить 76 рисунків та 10 таблиць.

РОЗДІЛ 1. ЗАГАЛЬНА МЕТОДИКА ТА ОСНОВНІ МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ ТЕПЛОФІЗИЧНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ ТВЕРДИХ ТІЛ

1.1. Визначення теплових властивостей твердих тіл

Для визначення теплофізичних властивостей твердих тіл можна виділити чотири, взаємопов'язані між собою теплові властивості: теплоємність, теплопровідність, теплову дифузію та теплову інерцію.

Молярна теплоємність C (Дж K^{-1} моль $^{-1}$) як основна термодинамічна величина у калориметричних дослідженнях є одним з основних параметрів оцінки, розрахунку та проектування теплової системи. Теплоємність виражає здатність матеріалу накопичувати тепло. У формі рівняння теплоємність C виражається як:

$$C = mc_p, \quad (1.1)$$

де m маса, c_p питома теплоємність. Теплоємність тісно пов'язана з поняттям питомої теплоємності. Питома теплоємність – це кількість тепла на одиницю маси, необхідна для підвищення температури на один Кельвін. При сталому тиску, питома теплоємність може бути вищою, ніж при сталому об'ємі, тому що при сталому об'ємі додаткова робота при розширенні тіла при нагріванні не виконується, тому для нагрівання на один Кельвін при цих умовах потрібно менше тепла, ніж при сталому тиску, коли тіло може розширятися. Кількість одержаного тілом тепла Q при нагріванні на ΔT :

$$Q = mc_p \Delta T. \quad (1.2)$$

Теплопровідність κ (Вт m^{-1} K^{-1}) – один із найважливіших внутрішніх параметрів, який демонструє потенціал теплообміну у матеріалах. Теплопровідність – це властивість, яка вказує на здатність матеріалу проводити тепло. Різні матеріали проводять тепло з різною швидкістю. Загальне рівняння для теплопровідності для гомогенного ізотропного матеріалу має форму:

$$\vec{q} = -\kappa \vec{\nabla} T, \quad (1.3)$$

де \vec{q} – це тепловий потік. Теплопровідність визначає кількість тепла, яке протікає за одиницю часу через одиницю площі матеріалу одиничною товщиною при різниці температур 1 К між його гранями.

Варто зазначити, що в ізотропних матеріалах теплопровідність не змінюється в залежності від напрямку поширення, а в анізотропному матеріалі у різному напрямку вона різна, тобто є тензорною величиною. Також величина швидкості теплопередачі в анізотропному матеріалі в одному напрямку залежить не тільки від температурного градієнта у цьому напрямку, але і від напрямку, перпендикулярному до напрямку градієнта температури [25].

Теплова дифузія (температуропровідність) D ($\text{м}^2 \text{с}^{-1}$) – це властивість, яка визначає швидкість поширення тепла у матеріалі. Вона визначає зміну температури, яка створюється в одиниці об'єму матеріалу, спричинену тепловим потоком, який переноситься через одиницю площі в одиницю часу у матеріалі з одиничною товщиною, протилежні поверхні якого мають температурний градієнт у 1 К. Теплова дифузія є важливим параметром, який необхідно враховувати. Її можна визначити за наступним співвідношенням:

$$D = \frac{\kappa}{\rho c_p}, \quad (1.4)$$

де D – теплова дифузія, κ – теплопровідність, ρ – густина, і c_p – питома теплоємність. Для гомогенного ізотропного матеріалу з тепловими властивостями, які не залежать від температури і відсутністю генерації тепла всередині нього, диференціальне рівняння теплової дифузії має наступний вигляд [26]:

$$\nabla^2 T(\vec{r}, t) - \frac{1}{D} \frac{\partial T(\vec{r}, t)}{\partial t} = 0. \quad (1.5)$$

Як і теплопровідність, теплова дифузія є тензором другого рангу. Взаємозв'язок між теплопровідністю і тепловою дифузією у різноманітних матеріалах наведено на рис. 1.1.

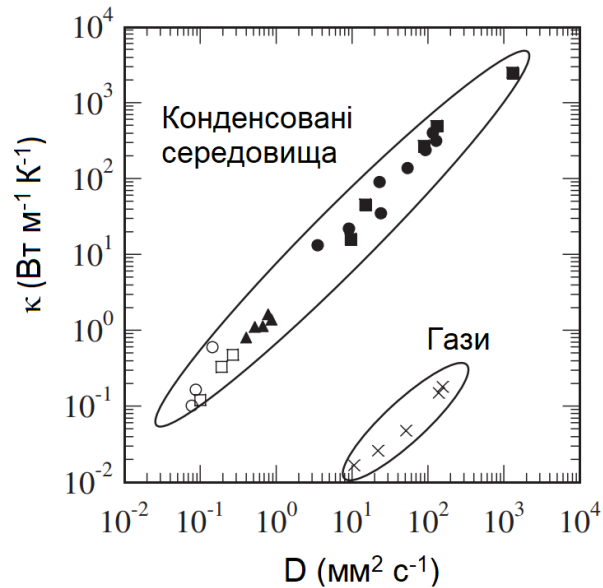


Рис. 1.1. Порівняння теплопровідності і теплової дифузії у твердих тілах, рідинах і газах. ● - метали, ■ - кераміка, ○ - рідини, □ - полімери, ▲ - стекла, × - гази [27].

Теплова інерція ε ($\text{Вт с}^{0.5} \text{ м}^{-2} \text{ К}^{-1}$) визначає тепловий опір матеріалу. Вона говорить про поведінку матеріалу зберігати або розсіювати тепло. Теплова інерція може бути визначена як:

$$\varepsilon = \sqrt{\rho c_p \kappa} = \frac{\kappa}{\sqrt{D}} = \rho c_p \sqrt{D}. \quad (1.6)$$

Інформація про теплову інерцію необхідна для визначення поведінки теплообміну між двома матеріалами (тверді речовини або рідини), коли вони контактують один з одним. Коли обидва матеріали мають однакову теплову інерцію, теплообмін між ними буде таким, ніби з'єднання між ними відсутнє.

У таблиці 1.1 зібрані значення теплоємності, теплопровідності теплової дифузії, і теплової інерції для деяких матеріалів.

Таблиця 1.1.

Теплофізичні властивості у деяких матеріалах [27]

Матеріал	ρc_p , ($\times 10^{-6}$ Дж м ⁻³ К ⁻¹)	κ , (Вт м ⁻¹ К ⁻¹)	D , ($\times 10^{-6}$ м ² с ⁻¹)	ξ , (Дж м ⁻² К ⁻¹ с ^{-0.5})
Алмаз	1.78	2300	1290	64040
Скло	1.98	1.11	0.56	1480
Повітря	0.0012	0.026	22	5.5
Гелій	0.0011	0.15	137	12.8
Вода	4.16	0.6	0.144	1580
AISI 304	3.62	14.5	4	7250
Полікарбонат	1.33	0.2	0.15	515
Мідь	3.45	400	116	37140
Нікель	3.95	91	23	19400
Калій	0.65	102	158	8150
Свинець	1.52	35	23	7300
Кобальт	4.05	102	24.6	20150

1.2. Методика фотопіроелектричної калориметрії у конфігурації зворотного детектування

Фототеплові методи вимірювання ґрунтуються на генераціях теплового поля у зразку, і як наслідок поглинання електромагнітного випромінювання. Цей процес залежить від оптичних та теплових властивостей зразка. Фотопіроелектрична калориметрія (ФПЕК) – це техніка, яка дозволяє визначити з високою температурною роздільною здатністю теплові властивості матеріалів, такі, як теплова дифузія, молярна теплоємність, теплопровідність та теплова інерція.

Найпоширенішими піроелектриками, які використовуються у ФПЕК є такі сеноелектрики: тригліцинсульфат, ніобат літію і танталат літію (поляризовані струмом зміщення при рості кристалу), тонкі плівки нітрату калію у

сегнетоелектричній фазі, а також керамічні титанат свинцю та титанат цинку із різноманітними домішками.

Ніобат літію та танталат літію володіють поєднанням унікальних електрооптичних, акустичних, піроелектричних, п'єзоелектричних і нелінійнооптичних властивостей, які роблять їх найбажанішими матеріалами для застосування в акустичних, електрооптичних і нелінійнооптичних пристроях. Як видно з таблиці 1.2 обидва матеріали володіють подібними характеристиками, але застосування танталату літію у якості піроелектричного датчика є більш прийнятним завдяки вищому піроелектричному коефіцієнту [28, 29].

Таблиця 1.2.

Порівняння фізичних властивостей танталату літію (LiTaO_3) та ніобату літію (LiNbO_3) [28, 29].

Матеріал	LiNbO_3	LiTaO_3
Молярна маса	147.8	235.9
Симетрія	Тригональна	Тригональна
Просторова група	$R3c$	$R3c$
a (Å)	5.148	5.154
b (Å)	5.148	5.154
c (Å)	13.863	13.783
α (°)	90.000	90.000
V (Å ³)	318.2	317.1
Z	6	6
ϵ	30	47
$\text{tg } \delta$	< 0.01	0.01
Густина, г/см ³	4.65	7.46
c_p (10^6 Дж м ⁻³ К ⁻¹)	3.2	3.2
Температура Кюрі (°C)	1410	620

Температура плавлення (°C)	1257	1650
Піроелектричний коефіцієнт (10^{-6} Кл м⁻² К⁻¹)	71	230

Впродовж останніх років вдосконалювались різні техніки та методики, які дозволяють з високою точністю вивчати поведінку систем у безпосередньому околі до ФП. Серед них, найпоширенішими є: диференційна скануюча калориметрія (адіабатична скануюча калориметрія [30], неадіабатична скануюча калориметрія [31]) та деякі інші типи методик, які базуються на змінному струмі (*ac*-Калориметрія) [32, 33, 34, 35]. На жаль, не всі з цих методик дозволяють отримати високий коефіцієнт сигнал/шум датчика, тому що не всі з них індукують малі температурні градієнти у матеріалі або можуть використовуватись у широкій температурній області, а також якщо теплові параметри не можуть бути вивчені з високою роздільною здатністю в безпосередній близькості від ФП. Деякі ФПЕК методики задовольняють усім цим умовам, показуючи високу ефективність при вивченні фазових переходів [36, 37].

У нашому випадку, ФПЕК методика повинна задовольняти таким умовам:

- можливість працювати в широкій температурній області;
- мати високу температурну роздільну здатність;
- можливість працювати зі зразками невеликих геометричних розмірів;
- можливість виявлення ентальпії ФП.

У свою чергу, загалом, ФПЕК методики, можна розділити на дві великі групи, у залежності, як саме детектується сигнал, а саме:

1. ФПЕК у конфігурації прямого детектування, коли опромінюється піроелектричний датчик.
2. ФПЕК у конфігурації зворотного детектування, коли опромінюється безпосередньо зразок.

Усі калориметричні вимірювання в даній роботі проводилися з використанням системи, яка базується на ФПЕК у конфігурації зворотного детектування, тож розглянемо таку систему більш детально. Як показано на рис. 1.2 система складається з п'яти шарів: газу (f), непрозорого зразка (s), теплопровідної пасти, необхідної для кращого теплового контакту між зразком і датчиком, а також для фіксації на ньому зразка (g), непрозорого піроелектричного датчика (p) та оточуючого середовища (b). У випадку, якщо зразок був прозорим (напівпрозорим), його поверхня покривалася чорною графітною пастою. Оскільки товщина графітного покриття є надзвичайно малою (менша 10 мкм), вплив останньої на систему до уваги не брався. Всі товщини шарів були взяті до уваги.

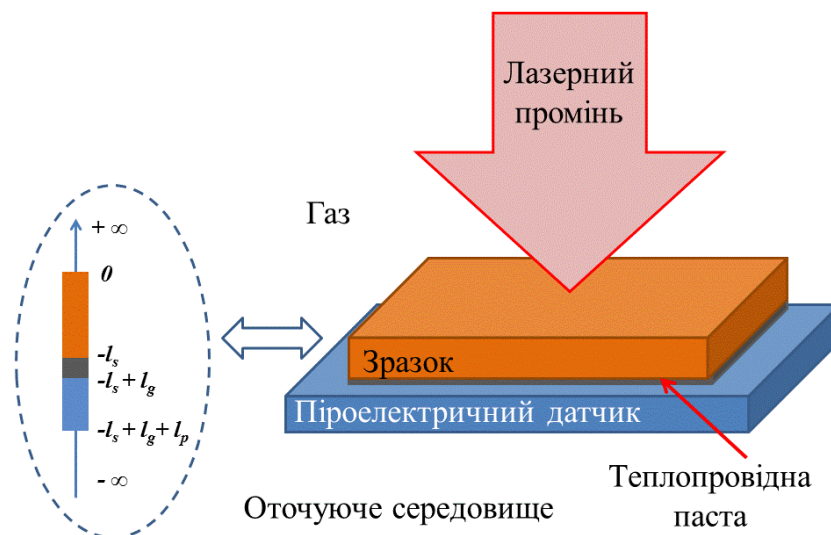


Рис. 1.2. Схема ФПЕК у конфігурації зворотного детектування з непрозорим зразком.

Світло, поглинуте зразком перетворюється у тепло, збурюючи теплові хвилі. Така тепла хвиля поширюється від зразка до піроелектричного датчика і створює просторово усереднене температурне поле у ньому:

$$\langle T_p \rangle = \frac{1}{l_p} \int_{-(l_s+l_g)}^{-(l_s+l_g+l_p)} T_p(x) dx. \quad (1.7)$$

Між поверхнями датчика виникає різниця потенціалів $\Delta\varphi$, спричинена цим температурним полем:

$$\Delta\varphi = \frac{i\omega\tau_\xi p l_p}{\xi(1+i\omega\tau_\xi)} \langle T_p \rangle e^{i\omega t} \quad (1.8)$$

де $\omega = 2\pi f$ – кутова частота модуляції, τ_ξ – електрична часова стала, p – піроелектричний коефіцієнт, $\xi = \xi_0 \xi_r$ – діелектрична проникність піроелектрика [38].

Для того, щоб знайти розв’язок для усієї системи, необхідно застосувати до кожного шару диференціальне рівняння для знаходження теплової дифузії [38]:

$$\frac{\partial^2 T_i}{\partial x^2} - \frac{1}{D_i} \frac{\partial T_i}{\partial t} = 0, \quad (1.9)$$

де D_i – теплова дифузія ($i = f, s, g, p$ або b). Таким чином, загальний розв’язок для всієї системи набуває наступного вигляду [39]:

- Газ: $T_f = A e^{-\sigma_f x}; \quad x \geq 0;$
- Зразок: $T_s = B e^{\sigma_s x} + C e^{-\sigma_s x}; \quad -l_s \leq x \leq 0;$
- Термопаста: $T_g = D e^{\sigma_g(x+l_s)} + E e^{-\sigma_g(x+l_s)}; \quad -(l_s + l_f) \leq x \leq -l_s;$ (1.10)
- Піродатчик: $T_p = F e^{\sigma_f(x+l_s+l_g)} + G e^{-\sigma_f(x+l_s+l_g)}; \quad -(l_s + l_g + l_p) \leq x \leq -(l_s + l_g);$
- Оточуюче середовище: $T_b = H e^{\sigma_b(x+l_s+l_g+l_p)}; \quad x \leq -(l_s + l_f + l_p),$

де $\sigma = \sqrt{i\omega/D}$.

A, B, C, D, E, F, G, H – константи, які можна знайти, взявши до уваги граничні умови неперервності для температури між шарами:

$$\begin{aligned} T_f \Big|_{x=0} &= T_s \Big|_{x=0}; & T_s \Big|_{x=-l_s} &= T_g \Big|_{x=-l_s}; \\ T_g \Big|_{x=-(l_s+l_g)} &= T_p \Big|_{x=-(l_s+l_g)}; & T_p \Big|_{x=-(l_s+l_g+l_p)} &= T_b \Big|_{x=-(l_s+l_g+l_p)}; \end{aligned} \quad (1.11)$$

та для теплового потоку:

$$\begin{aligned} \frac{I_0}{2} + \kappa_f \frac{\partial T_f}{\partial x} \Big|_{x=0} &= \kappa_s \frac{\partial T_s}{\partial x} \Big|_{x=0}; & \kappa_s \frac{\partial T_s}{\partial x} \Big|_{x=-l_s} &= \kappa_g \frac{\partial T_g}{\partial x} \Big|_{x=-l_s}; \\ \kappa_g \frac{\partial T_g}{\partial x} \Big|_{x=-(l_s+l_g)} &= \kappa_p \frac{\partial T_p}{\partial x} \Big|_{x=-(l_s+l_g)}; & \kappa_p \frac{\partial T_p}{\partial x} \Big|_{x=-(l_s+l_g+l_p)} &= \kappa_b \frac{\partial T_b}{\partial x} \Big|_{x=-(l_s+l_g+l_p)}. \end{aligned} \quad (1.12)$$

Підставивши (1.11) та (1.12) у (1.7) маємо:

$$\langle T_p \rangle = \frac{4I_0(1-R_s)b_{sf}}{2\kappa_s l_p} \frac{1}{\sigma_s \sigma_p} \frac{1}{(1+b_{pg})(1+b_{gs})(1+b_{sf})} \left[\frac{e^{\sigma_p l_p} + R_{bp} e^{-\sigma_p l_p} - (1+R_{bp})}{e^{\sigma_s l_s} \Lambda + R_{fs} e^{-\sigma_s l_s} \Sigma} \right], \quad (1.13)$$

де $R_{12} = (b_{12} - 1) / (b_{12} + 1)$, та $b_{12} = \varepsilon_1 / \varepsilon_2$ відношення теплової інерції для шарів, $l, 2 = f, s, g, p, b$; R_s коефіцієнт відбивання зразка. Константи Λ і Σ визначаються як:

$$\begin{aligned} \Lambda &= \left(e^{\sigma_p l_p} + R_{bp} R_{pg} e^{-\sigma_p l_p} \right) e^{\sigma_f l_f} + R_{gs} \left(R_{pg} e^{\sigma_p l_p} + R_{bp} e^{-\sigma_p l_p} \right) e^{-\sigma_g l_g}, \\ \Sigma &= R_{gs} \left(e^{\sigma_p l_p} + R_{bp} R_{pg} e^{-\sigma_p l_p} \right) e^{\sigma_f l_f} + \left(R_{pg} e^{\sigma_p l_p} + R_{bp} e^{-\sigma_p l_p} \right) e^{-\sigma_g l_g}. \end{aligned} \quad (1.14)$$

Тепер можна знайти сигнал U , індукований у фотопіроелектричному датчику

$$U = \frac{i\omega \tau_{\xi} p l_p}{\xi} \frac{4I_0(1-R_s)b_{sf}}{2\kappa_s l_p} \frac{1}{\sigma_s \sigma_p} \frac{1}{(1+b_{pg})(1+b_{gs})(1+b_{sf})} \left[\frac{e^{\sigma_p l_p} + R_{bp} e^{-\sigma_p l_p} - (1+R_{bp})}{e^{\sigma_s l_s} \Lambda + R_{fs} e^{-\sigma_s l_s} \Sigma} \right]. \quad (1.15)$$

Наступним кроком для отримання теплових властивостей досліджуваного зразка, необхідно відокремити складову датчика від отриманого сигналу з рівняння (1.15). Щоб зробити це, необхідно знайти $\langle T_p \rangle$ датчика без зразка $\langle T_p \rangle_{bare}$. При безпосередньому опроміненні датчика, $e^{\sigma_s l_s} \sim e^{-\sigma_s l_s} \sim 1$, а отже,

знаменник в квадратних дужках дещо спрощується:

$$\langle T_p \rangle_{bare} = \frac{4I_0(1-R_p)b_{pf}}{2\kappa_p l_p} \frac{1}{\sigma_p \sigma_p} \frac{1}{(1+b_{pg})(1+b_{gp})(1+b_{pf})} \left[\frac{e^{\sigma_p l_p} + R_{bp} e^{-\sigma_p l_p} - (1+R_{bp})}{\Lambda + R_{fp} \Sigma} \right]. \quad (1.16)$$

Рівняння для знаходження фотопіроелектричного сигналу у цьому випадку набуває вигляду:

$$U_{bare} = \frac{i\omega \tau_{\xi} p l_p}{\xi} \frac{4I_0(1-R_p)b_{pf}}{2\kappa_p l_p} \frac{1}{\sigma_p \sigma_p} \frac{1}{(1+b_{pg})(1+b_{gp})(1+b_{pf})} \left[\frac{e^{\sigma_p l_p} + R_{bp} e^{-\sigma_p l_p} - (1+R_{bp})}{\Lambda + R_{fp} \Sigma} \right]. \quad (1.17)$$

Поділивши рівняння (1.15) на (1.17), отримаємо нормалізований ФПЕ сигнал:

$$U_n = \frac{U}{U_{p\text{bare}}} = \frac{(1-R_s)(1+b_{gp})(1+b_{pf})}{(1-R_p)(1+b_{gs})(1+b_{sf})} \left[\frac{\Lambda + R_{fp}\Sigma}{e^{\sigma_s l_s} \Lambda + R_{fs} e^{-\sigma_s l_s} \Sigma} \right]. \quad (1.18)$$

Для того, щоб застосувати вище написане безпосередньо до наших експериментальних установок, нам необхідно ввести деякі додаткові умови. Так, як ми збираємось працювати з термічно товстим LiTaO₃ піродатчиком, ми можемо вважати, що $e^{-\sigma_p l_p} \simeq 0$. Також, ми не беремо до уваги товщину теплопровідної пасти між кристалом та піродатчиком, а отже, $l_g = 0$, $e^{-\sigma_g l_g} \sim e^{\sigma_g l_g} \simeq 1$. На останок, газ та оточуюче середовище є однаковими, тобто $f = b$. Оскільки теплова інерція газів є досить низькою, $R_{fp} \sim R_{fs} \sim -1$ та $(1+b_{pf})/(1+b_{sf}) \sim \varepsilon_p / \varepsilon_s$. З урахуванням цих наближень, рівняння (1.18) набуває наступної форми:

$$U_{\text{норм}} = 2 \frac{\varepsilon_p}{\varepsilon_p + \varepsilon_s} e^{-\sigma_s l_s}. \quad (1.19)$$

Оскільки величина $U_{\text{норм}}$ є комплексною, її можна розділити на складові, а саме, на натуральний логарифм нормалізованої амплітуди та нормалізовану фазу фотопіроелектричного струму [39]. Натуральний логарифм амплітуди та фази можуть бути записані як:

$$\begin{aligned} \ln(U_{\text{норм}}) &= \ln\left(2 \frac{\varepsilon_p}{\varepsilon_p + \varepsilon_s}\right) - \sqrt{\frac{\pi f}{D}} l_s; \\ \text{фаза}_{\text{норм}} &= -\sqrt{\frac{\pi f}{D}} l_s, \end{aligned} \quad (1.20)$$

де f – частота модуляції засвітки.

Написане вище є основним етапом у отриманні теплових характеристик твердих тіл при **фіксованій температурі**.

Вимірювання, як функція температури. Після отримання значення теплової дифузії при фіксованій температурі, можна перейти до вимірювання температурної залежності теплової дифузії при фіксованій частоті, значення якої

лежить у межах лінійної області, використовуючи рівняння, яке було отримано в [40, 41]:

$$D(T) = \left[\frac{1}{\sqrt{D_{ref}}} - \frac{\Delta(T)}{l_s \sqrt{\pi f}} \right]^{-2}, \quad (1.21)$$

де $\Delta(T) = \psi(T) - \psi(T_{ref})$ нормалізована фаза як функція температури.

Важливою перевагою даної методики є можливість отримання інформації про температурну еволюцію і інших теплових параметрів. Теплова інерція може бути знайдена як [40, 41]:

$$\varepsilon(T) = \varepsilon_p(T) \left(\frac{1 + (\varepsilon_{ref} / \varepsilon_p(T_{ref}))}{e^{\Delta''(T)}} - 1 \right), \quad (1.22)$$

де $\Delta'(T) = \ln U(T) - \ln U(T_{ref})$ нормалізована амплітуда як функція температури, $\Delta''(T) = \Delta'(T) - \Delta(T)$.

Знаючи $D(T)$ та $\varepsilon(T)$, можемо знайти температурну залежність питомої теплоємності $c_p(T)$ та теплопровідності $\kappa(T)$

$$c_p(T) = \frac{\varepsilon(T)}{\rho \sqrt{D(T)}}, \quad (1.23)$$

$$\kappa(T) = \varepsilon(T) \sqrt{D(T)}. \quad (1.24)$$

де ρ густина зразка. З рівнянь (1.21 – 1.24) добре видно, що теплова дифузія залежить виключно від фази ФПЕ сигналу, у той час, коли знаходження теплової інерції, питомої теплоємності та теплопровідності вимагає як фази так і амплітуду.

Незважаючи на таку можливість, можуть виникнути дві небажані проблеми. Із досвіду проведених експериментальних вимірювань добре відомо, що фаза завжди є більш стабільною у часі, ніж амплітуда сигналу внаслідок нестабільностей лазера або інших електронних впливів. Друга проблема може інколи виникати у появі деяких артефактів на кривих $\varepsilon(T)$, $c_p(T)$, $\kappa(T)$ в околі ФП при поєднанні рівнянь 1.23 і 1.24. У таких випадках фізика переходу є складнішою, і не може розглядатись за допомогою цієї методики.

1.3. Експериментальні установки та методика вимірювання теплової дифузії твердих тіл

1.3.1. Частотне сканування при фіксованій температурі

Для визначення теплової дифузії зразка при фіксованій температурі, у якості піроелектричного датчика було використано термічно товсту пластинку танталату літію, з металевими ніхромовими електродами, безпосередньо під'єднаними до синхронного підсилювача. Товщина пластинки складала 350 мкм. Тепловий контакт між зразком і піродатчиком забезпечувався силіконовою термопастою Dow Corning 340, товщиною декілька мікрон. Схематичне зображення установки наведено на рис. 1.3.

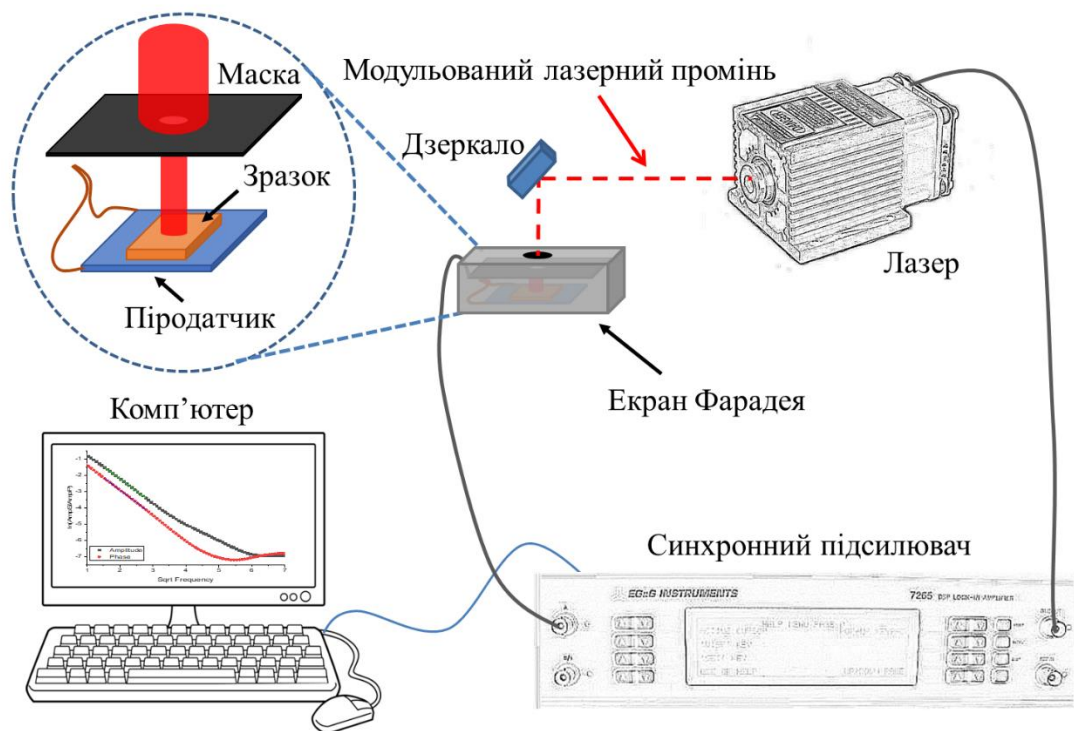


Рис. 1.3. Схема експериментальної установки для частотного сканування ФПЕ сигналу у зворотній конфігурації при кімнатній температурі.

Непрозорий і оптично товстий зразок опромінювався модульованим діодним лазером малої потужності (5 мВт), довжиною хвилі 632 нм. Таким чином, тепла енергія, отримана зразком є досить малою, але якої достатньо для

створення теплового градієнта. Як зазначено в роботі [42], виконання вищезазначених умов дозволяє швидко досягти теплової рівноваги зразка при зміні температури, а також виконувати вимірювання з малим температурним кроком, отримуючи при цьому високий коефіцієнт сигнал/шум. ФПЕ сигнал, обробляється за допомогою синхронного підсилювача Signal Recovery 7265, який виконує дві дуже важливі функції. По перше, він регулює частоту засвічування лазера. З іншого боку, він обробляє сигнал, отриманий з піродатчика, частота якого є такою ж, як і частота модуляції лазера. Принцип роботи такого підсилювача базується на використанні смугового фільтра, який синхронізований з частотою ФПЕ сигналу. Більше того, він підсилює отриманий сигнал [43].

Для того, щоб виключити накладання випадкового шуму на сигнал, синхронний підсилювач також може змінювати час інтегрування. Екран Фарадея заземлюється для мінімізації шуму від навколишнього середовища. Оброблений сигнал із синхронного підсилювача записується на комп'ютері для подальшого аналізу. Також важливим є виключення можливого впливу паразитного світла (яке може виникнути при потраплянні лазерного променю на поверхню піродатчика). Для цього використовується непрозора пластикова або паперова пластинка чорного кольору з отвором, який є меншим за розмір зразка.

На рис. 1.4 показаний результат частотного сканування при кімнатній температурі ($T_{кімн} = 295$ К) для шаруватого кристала $AgInP_2Se_6$, у якому тепла дифузія вимірюється вздовж шарів. Звідси можна виокремити три області: перша (I) – непридатна область без лінійності і паралельності, наступна (II) область (2 – 8 Гц) з добре вираженою лінійністю, та з однаковим нахилом m , звідки може бути знайдена тепла дифузія:

$$D_{зразка} = \frac{\pi l_s^2}{m^2}, \quad (1.25)$$

і остання (III), у якій лінійність спотворюється вкладом п'єзоелектричної напруги, поява якої пов'язана з тим фактом, що і зразок і піродатчик є п'єзоелектриками. У випадку, коли п'єзоэффект є дуже сильним, і він може

суттєво видозмінювати лінійну область, необхідно виконати мультипараметричні апроксимації [43] для отримання точного значення теплової дифузії.

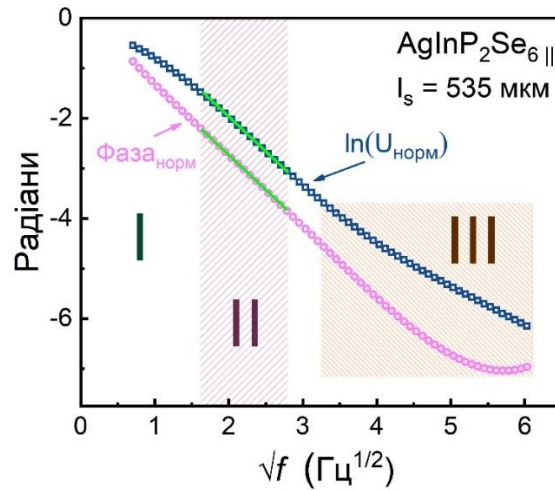


Рис. 1.4. Фаза і натуральний логарифм ФПЕ сигналу як функція квадратного кореня частоти модуляції при кімнатній температурі для шаруватого кристала $\text{AgInP}_2\text{Se}_6$.

1.3.2. Вимірювання температурної залежності теплової дифузії

Після виконання частотного сканування ФПЕ сигналу при кімнатній температурі можна переходити до наступного етапу – вимірювання температурної залежності теплової дифузії. Для зміни температури у режимі охолодження/нагрівання використано кріостат. В залежності від температурної області, яка нас цікавила, використано дві різні системи: гелієвий кріостат закритого циклу для наднизьких температур та азотний кріостат, у випадку, якщо необхідно виконати дослідження при температурах, вищих за кімнатну.

Для проведення температурних досліджень в діапазоні 18 – 325 К використовувався гелієвий кріостат у вертикальній конфігурації, розроблений компанією Janis Research. Важливою перевагою такої установки є відсутність витрат холодоагенту, оскільки принцип роботи такого кріостата базується на термодинамічних циклах Джиффорда-Мак-Мехона, де холодоагент циркулює між стадіями стиснення та розширення, маючи проміжкові стадії регенерації, і

охолодження відбувається через використання вихлопу газоподібного гелію з постійного об'єму. Така система дозволяє працювати з дуже малими змінами температури. Швидкість охолодження і нагрівання може бути знижена до 2 мК за хвилину для виконання вимірювань з високою роздільною здатністю. Температурний контроль здійснювався за допомогою родій/залізного датчика температури RF-100T/U. Основні частини такої системи охолодження наведені на рис. 1.5:

- Гелієвий компресор: забезпечує транспортування газоподібного гелію високого тиску до охолоджуючої голови для її охолодження.
- Охолоджуюча голова: забезпечує контактне охолодження тримача зразка.
- Лінії для газу гелію: з'єднання між компресором та холодною головою для неперервного обміну гелієм високого та низького тисків.
- Внутрішня камера: монтується до холодної голови. Вона включає у себе евакуаційний клапан для скидання тиску і вакуумні прохідні фланці для подачі напруги на нагрівач.
- Зовнішній вакуумний кожух: необхідний для ізоляції внутрішньої камери від навколишнього середовища.
- Контролер керування температурою (термоконтролер): необхідний для керування і підтримки необхідної температури зразка.

Кріостат монтується на масивний стіл, який розташовується на повітряних подушках для уникнення можливих вібрацій системи, які можуть вносити п'єзоелектричну компоненту у ФПЕ сигнал [39]. Турбомолекулярний насос високого вакууму утворює вакуум близько $5 \cdot 10^{-6}$ мбар у зовнішньому вакуумному кожусі, ізолюючи внутрішню камеру від зовнішнього впливу. Для однорідного охолодження/нагрівання всередині внутрішньої камери повітря заміщалося на газоподібний гелій. Трьохпозиційний вентиль забезпечує альтернативний доступ до внутрішньої камери для вакуумного насоса та балона з газоподібним гелієм.

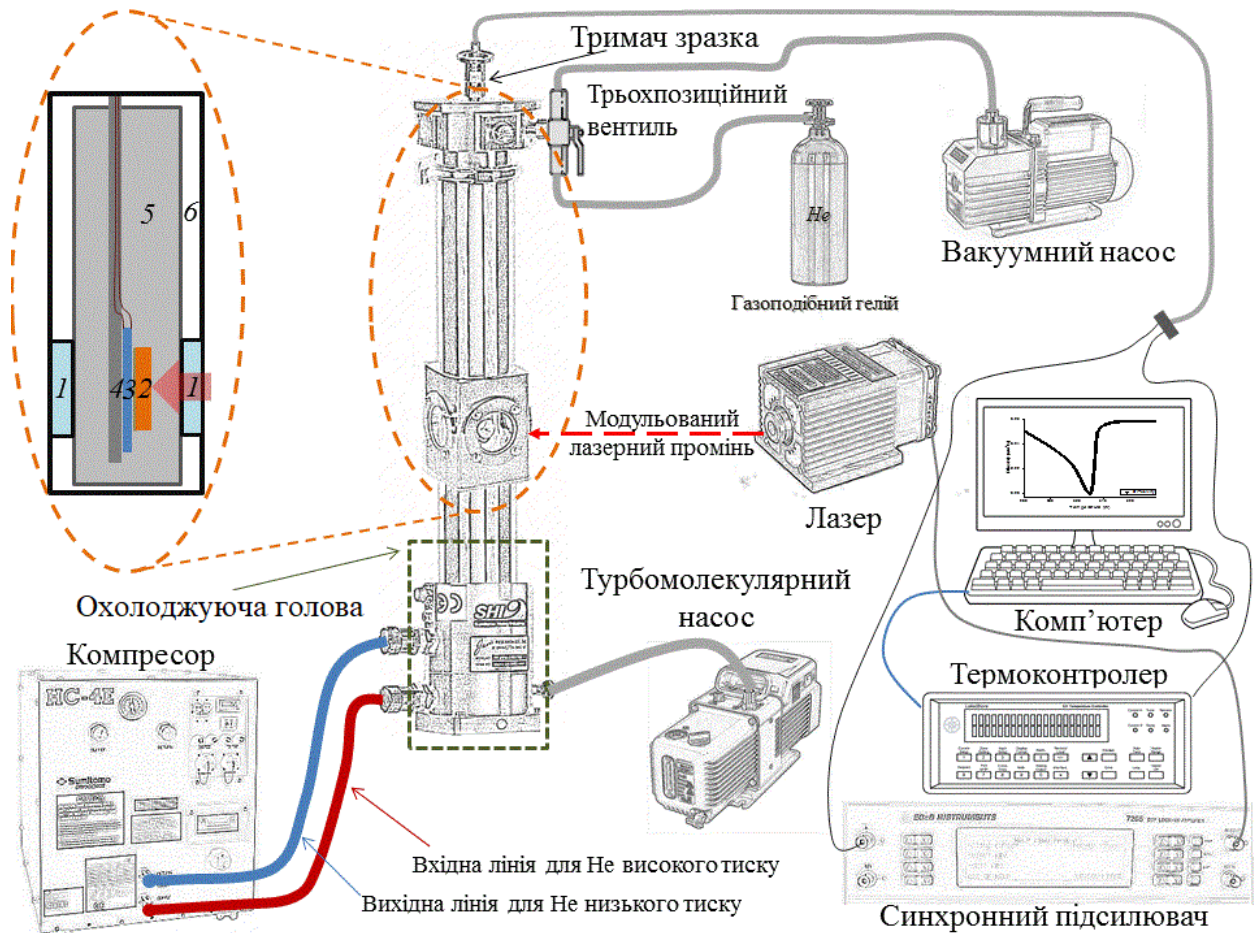


Рис. 1.5. Схема експериментальної установки для вимірювань в діапазоні 18 - 325 К. 1 – оптичне вікно, 2 – зразок, 3 – піродатчик, 4 – тримач зразка, 5 – внутрішня камера, 6 – зовнішній вакуумний кожух.

Головним недоліком даної моделі гелієвого кріостата – неможливість його використання для високотемпературних досліджень. У зв'язку з цим, для таких вимірювань, був використаний кріостат Optistat^{DN} компанії Oxford Instrument, принцип роботи якого базується на використанні рідкого азоту в якості холодоагента. Робоча схема такої установки наведена на рис. 1.6.

Тримач зразка поміщається у внутрішню камеру у вертикальному розташуванні. Процес охолодження здійснюється через резервуар, розміщений поверх центральної камери і заповнений рідким азотом. В залежності від положення голчастого вентилля подачі холодоагента у внутрішню камеру з резервуара по капіляру надходить або газоподібний або рідкий азот і випаровується на теплообміннику. Температура всередині внутрішньої камери

контролюється подачею напруги на теплообмінник. При температурах 80 – 350 К зразок оточений газом азоту. Його потік регулюється диференційним регулятором тиску, який розташований у маностаті. Комбінована система регулювання потоку газу і температури теплообмінника дозволяє отримувати високу точність підтримки температури та низькі витрати рідкого холодоагента.

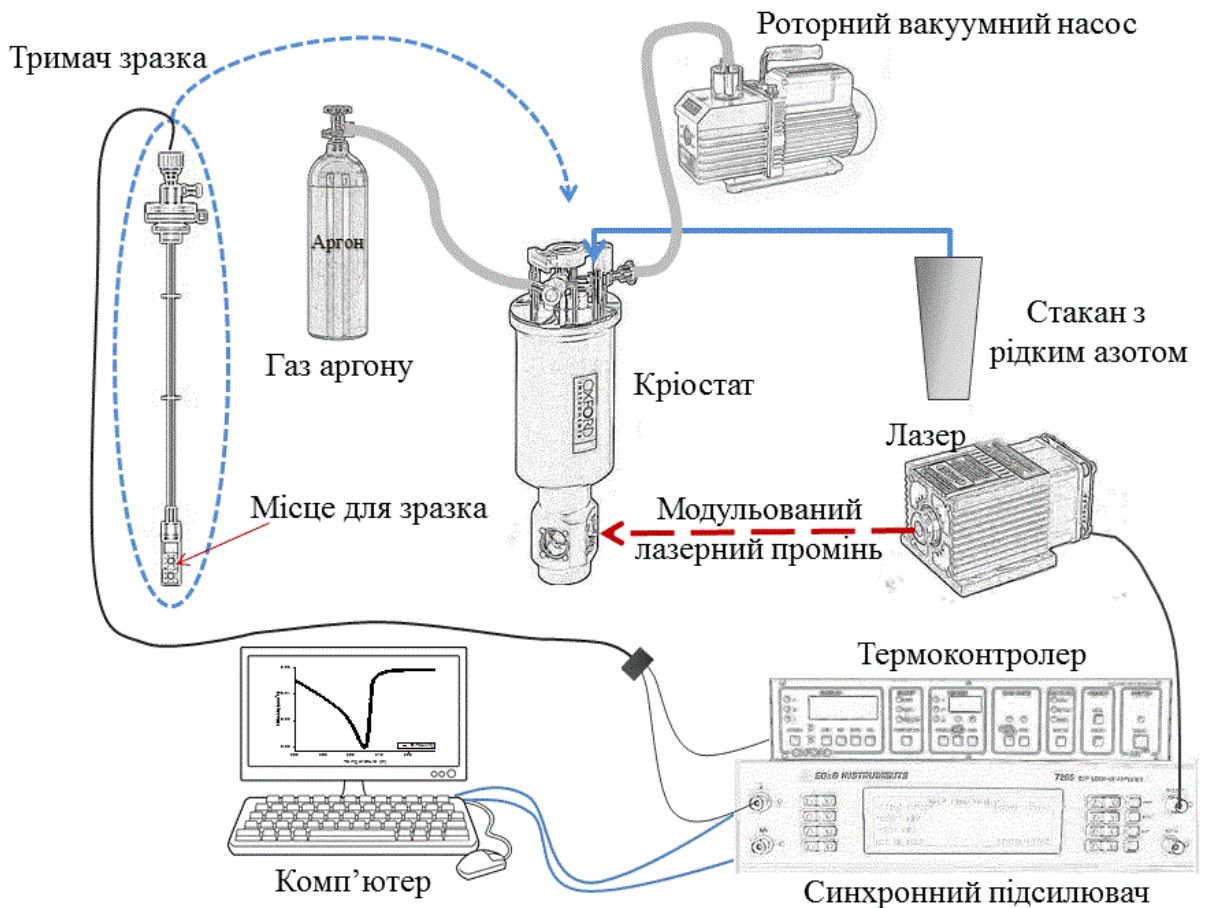


Рис. 1.6. Схема експериментальної установки для вимірювань в діапазоні 80 - 350 К.

Тривалість проведення експерименту від однієї заправки рідким азотом може сягати 6-10 годин (в залежності від температури), проте, при необхідності кріостат можна поповнювати рідким азотом без необхідності повернення системи до початкових умов. Повітря всередині внутрішньої камери заміщується інертним газом аргону. Для того, щоб ізолювати внутрішню камеру від

навколишнього середовища, за допомогою роторного вакуумного насоса створюється вакуум ($\sim 10^{-3}$ мбар) у зовнішньому вакуумному кожусі.

Висновки до розділу 1

У цьому розділі були розглянуті основні теплові властивості твердих тіл. Описана методика вивчення теплових властивостей матеріалів з високою точністю та у безпосередній близькості до фазових переходів, а саме фотопіроелектричної калориметрії (ФПЕК) у конфігурації зворотного детектування та наведені основні її переваги у порівнянні з іншими методами для дослідження термодинамічних характеристик матеріалів. Зроблений аналіз математичного опису даної методики, який дозволяє одночасно вивчити динамічні теплові властивості (теплову дифузію та теплову інерцію) для різних матеріалів. Друга частина цього розділу присвячена детальному опису експериментальних установок, які безпосередньо використовувалися для теплових досліджень.

РОЗДІЛ 2. ТЕПЛОВІ ВЛАСТИВОСТІ ШАРУВАТИХ КРИСТАЛІВ СІМЕЙСТВА $MM'P_2X_6$

Перша частина цього розділу присвячена опису структури металіо- і селенофосфатів та їхнім фізичних властивостям, друга – тепловим властивостям. Широкий спектр 2D шаруватих кристалів сімейства $Fe_2P_2S_6$ вивчався з 1970-х років і до наших днів. Сполуки $M^{1+}M^{3+}[P_2X_6]^{4-}$ є перспективними матеріалами для функціональної електроніки та п'єзоелектроніки, оскільки мають сегнето-, сегнети-, антисегнетоелектричні, феро- або антиферомагнітні та п'єзоелектричні властивості [21, 22, 44, 45, 46, 47], мають змішану електронно-іонну провідність [48] і надзвичайно високу еластичну нелінійність [49], вони володіють хорошими оптичними властивостями [50], а також у них спостерігається ефект резистивного перемикання [51, 52] та значна тепла анізотропія [1]. Такі мультифероїчні матеріали мають ефекти пам'яті, які сильно залежать від температури [53, 54]. Заміна певних хімічних елементів дозволяє отримати нові сполуки, що демонструють різноманітні фізичні властивості, зокрема фоточутливість та ін.

2.1. Кристалічна структура та фізичні властивості халькогенідів $CuInP_2(Se,S)_6$

З точки зору структури, всі 2D шаруваті гексахалькогеногіподифосфати мають спільну властивість: спільну $[P_2X_6]^{4-}$ аніонну підґратку (де $X = S, Se$) у кожному шарі кристала. У катіонну підґратку можуть входити більшість елементів групи I та II, більшість перехідних металів з четвертого періоду і, навіть деякі більш важчі, як-от паладій, срібло та кадмій, або їхня комбінація. Найцікавішими є сполуки із ванадієм, хромом, марганцем, залізом, нікелем, міддю, індієм та вісмутом завдяки їх магнітному або сегнетоелектричному упорядкуванню, електрохімії та каталізу. Відомі також кілька композицій із лантанідами і актиноїдами [21, 55, 56].

У таблиці 2.1 наведені дані зі структури деяких шаруватих селено- і

тіофосфатів.

Таблиця 2.1.

Параметри кристалічної ґратки для шаруватих кристалів [57, 58, 59, 60, 61, 62, 63]

	Склад	Симетрія	Параметри ґратки			β [°]	Об'єм комірки [Å ³]
			a [Å]	b [Å]	c [Å]		
$M^{1+}M^{3+}[P_2Se_6]^{4-}$	AgCrP ₂ Se ₆	<i>C2/m</i>	6.305	10.917	6.991	107.7	458.4
	CuInP ₂ Se ₆	<i>P$\bar{3}1c$</i>	6.392	6.392	13.338	–	472.0
	AgInP ₂ Se ₆	<i>P$\bar{3}1c$</i>	6.483	6.483	13.330	–	485.2
	CuCrP ₂ Se ₆	<i>C2/m</i>	6.193	10.724	6.909	107.2	438.3
	CuBiP ₂ Se ₆ (295K)	<i>P$\bar{3}1c$</i>	6.541	6.541	13.263	–	491.4
	CuBiP ₂ Se ₆ (197K)	<i>R$\bar{3}h$</i>	6.553	6.553	39.762	–	1487.9
	CuBiP ₂ Se ₆ (97K)	<i>R$\bar{3}h$</i>	6.559	6.559	79.385	–	2957.7
	AgBiP ₂ Se ₆	<i>R$\bar{3}h$</i>	6.652	6.652	39.615	–	1518.3
$M^{1+}M^{3+}[P_2S_6]^{4-}$	CuInP ₂ S ₆	<i>Cc</i>	6.096	10.565	13.623	107.10	838.5
	AgInP ₂ S ₆	<i>C2/c</i>	6.182	6.182	12.957	–	428.8
	CuCrP ₂ S ₆ (295K)	<i>C2/c</i>	5.916	10.246	13.415	107.09	777.3
	CuCrP ₂ S ₆ (20K)	<i>Pc</i>	5.935	10.282	13.368	106.78	781.0
	AgCrP ₂ S ₆	<i>P2/a</i>	5.892	10.632	6.745	105.82	483.7

Як видно з рисунку 2.1, кристал $CuM^{3+}P_2S_6$ ($M^{3+} = In, Bi, Cr$) складається з шарів, оточених сіркою, в яких катіони металів та P–P зв'язки займають октаедричні комірки, а мідь з іншими катіонами та P–P пари утворюють окремі

трикутні мережі в шарі. У кристалах CuInP_2X_6 ($\text{X} = \text{S}, \text{Se}$) кожний шар зв'язаний з іншим слабким ван-дер-ваальсівським зв'язком, утворюючи пластинчасту кристалографічну структуру з незначним поперечним (уздовж осі c) структурним і електронним зв'язком. CuInP_2S_6 є найважливішою сполукою для цього сімейства, яка показує добре визначений сегнетоелектричний ФП першого роду типу лад-безлад при $T_c \approx 315$ К (спостерігається перехід від моноклінної просторової групи $C2/c$ до Cc) і, як наслідок впорядкування іонів міді в полярній підґратці разом з невеликим зміщенням іонів індію, утворюючи другу полярну підґратку; обидва іони зміщені з площини шарів [45]. Оскільки відхилення від центру шарів іонів міді набагато сильніше, ніж в індію, результатом цього є некомпенсоване двовимірне сегнетоелектричне впорядкування з поляризацією, напрямленою перпендикулярно до шару (уздовж осі c) [45, 64].

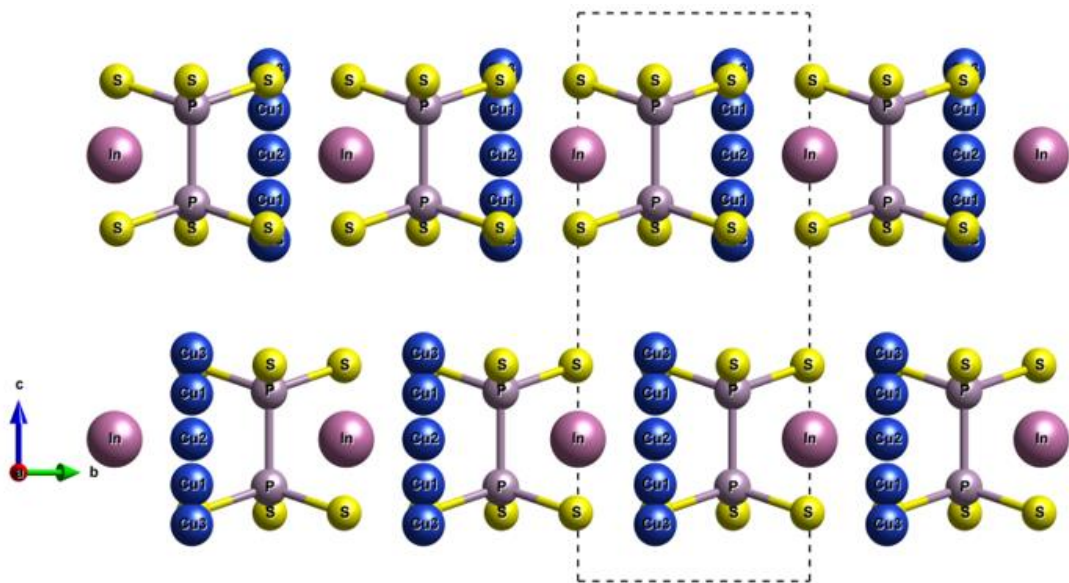


Рис. 2.1. Шари у кристалі CuInP_2S_6 вздовж осі [001]. Штрихова лінія показує елементарну комірку. Сині, рожеві, фіолетові та жовті сфери – атоми міді, індію, фосфору та сірки відповідно [65].

Як видно з даних досліджень рентгенівської дифракції в CuInP_2S_6 в роботі [66], густина ймовірності Cu^{1+} показує подвійно-симетричну форму відносно центру октаедричної групи CuS_6 у параелектричній фазі. Таке динамічне розупорядкування було кристалографічно змодельоване трьома типами частково

заповнених позицій катіонів міді у шарі з великими тепловими факторами: сильно зміщених від центрів і квазітригональними Cu1, майже у центрі або октаедричними Cu2, та тетраедричними в міжшаровому просторі Cu3 (рис. 2.2). ФП виникає завдяки кооперативним заморожуванням стрибкових рухів міді. У свою чергу, для катіонів Cu^{1+} є дві можливі позиції: Cu^{up} – зміщений вгору від середини шарів приблизно на 1.58 \AA та Cu^{down} – зміщений вниз [45].

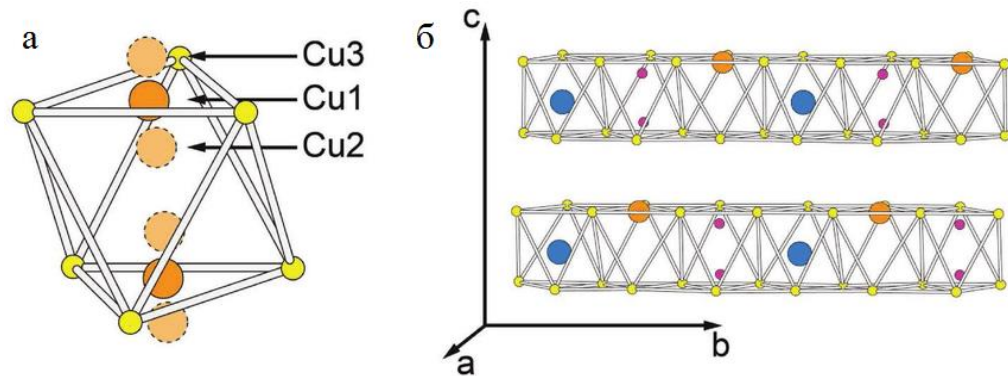


Рис. 2.2. а - позиції трьох атомів міді Cu1, Cu2, Cu3 «вгору» у парафазі. Також показані відповідні зміщення «вниз», б - сегнетоелектричний стан, який показує мідь в позиції Cu^{up} , індій зміщений униз. Оранжеві, сині, рожеві та жовті кружки показують атоми міді, індію, фосфору та сірки відповідно [21].

При 298 K , 90% іонів Cu^{1+} займають положення Cu^{up} (рис. 2.3). Катіони індію несуттєво зміщуються із середини шарів (0.2 \AA), але у протилежному напрямку, формуючи другу полярну підгратку. Оскільки зміщення Cu^{1+} значно більше, ніж In^{3+} , можна очікувати, що спонтанна поляризація буде напрямлена перпендикулярно до шарів. Калориметричні та діелектричні вимірювання [66], проведені для кристалу CuInP_2S_6 підвердили цю гіпотезу. Дипольне впорядкування в CuMP_2S_6 виникає за наявності двох ефектів: електронна нестабільність, спричинена вторинним ефектом Яна-Теллера, яка пов'язана з електронною конфігурацією катіонів d^{10} ($3d^{10} \text{ Cu}^{1+}$ та $4d^{10} \text{ In}^{3+}$), а також завдяки тому, що катіони, обмежені шаруватою морфологією, зазнають антипаралельного зміщення. Як наслідок, в кристалі CuInP_2S_6 виникає сегнетоелектричне впорядкування [67].

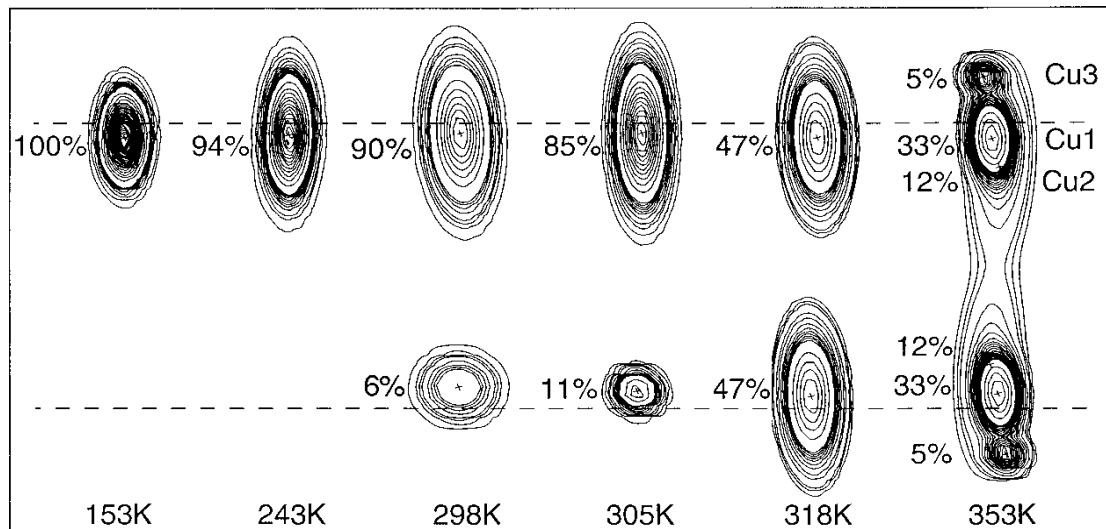


Рис. 2.3. Теплова еволюція заповнення різних рівнів міддю та відповідні їм контури густини імовірностей у кристалі CuInP_2S_6 . Малі хрестики вказують на уточнені позиції, а пунктирні лінії позначають верхню і нижню границі шару [45].

Використовуючи карти Фур'є, завдяки яким можна визначити розташування атомів міді, у роботі [44] були отримані імовірності заселеності різних позицій катіонами міді. В парафазі позиції Cu1^{up} та Cu1^{down} стають еквівалентними Cu1 , тобто структура стає центросиметричною з появою подвійної осі через октаедричний центр. При 353К спостерігається модель з трьома можливими позиціями міді Cu1 – 33%, Cu2 – 12% та Cu3 – 5% порівну зверху та знизу шарів. При 318 К були виявлені рівномірно розподілені максимуми густин на верхньому і нижньому рівнях, що говорить про наявність подвійної осі, яка проходить через центр октаедру CuS_6 та паралельна осі b [45]. З подальшим зниженням температури, збільшується кооперативне заморожування таких стрибкових рухів катіонів міді. При 298 та 248 К заповнення рівнів Cu1^{up} зростає на 90% та 94% відповідно. При досягненні 153 К рівень Cu1^{up} повністю заповнюється, що підтверджується також діелектричними вимірюваннями [44]. Щодо індію, то він не заповнює верхні позиції, а відхилення вниз зменшується з 0.24 Å при 153 К до 0.18 Å при 305 К і повністю зникає при температурі ФП [45].

Ab initio розрахунки, проведені на основі методу теорії функціоналу густини для кристалу CuInP_2S_6 (рис. 2.4) підтвердили наявність вторинного ефекту Яна-Теллера та його сегнетоелектричне впорядкування [68].

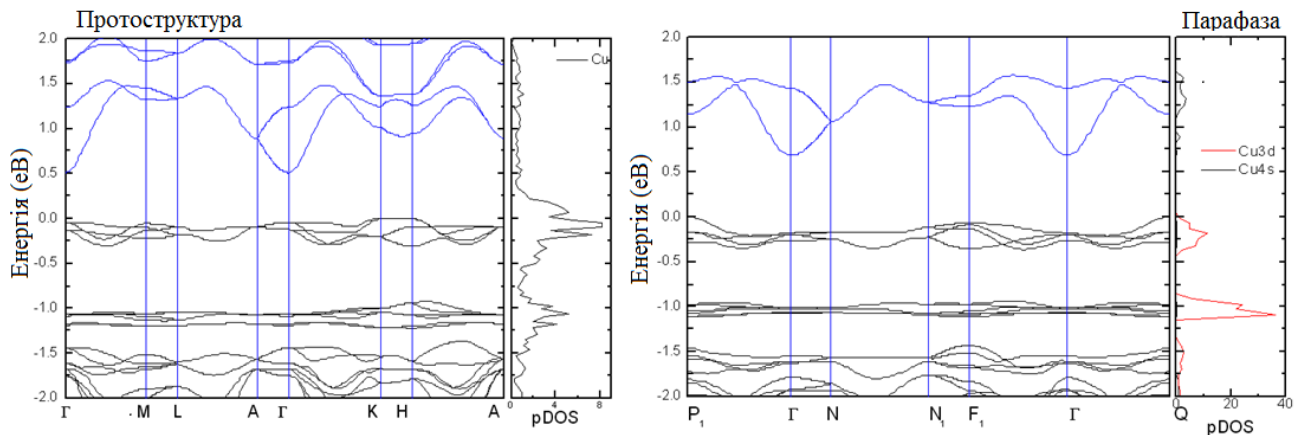


Рис. 2.4. Зонна структура та густини станів для CuInP_2S_6 [68].

Кристали $\text{CuInP}_2\text{Se}_6$ дуже подібні до кристалів CuInP_2S_6 , які також змінюють свою симетрію при ФП (з $P\bar{3}1c$ до $P31c$), але при значно нижчій температурі (236 K) [69, 70]. Відмінності між цими двома сполуками можуть існувати внаслідок збільшення розмірів зв'язків P–Se та кутів у зв'язках Se–P–Se, що вказує на те, що селеніди значно більш структурно чутливі, ніж сульфіді [21]. Дифракційний аналіз показав, що сегнетоелектричний перехід у матеріалах, які містять селен, також зумовлений впорядкуванням катіонів міді, але вони зміщуються лише на 1.17 \AA із середини структурних шарів, тоді як у випадку CuInP_2S_6 – 1.58 \AA [45, 62]. Як наслідок, двоямний потенціал для іонів міді у селеніді буде мілкішим, ніж у сульфіді, що призводить до пониження температури структурного ФП. Більше того, розраховані значення енергій активації у селенідах менші, ніж у сульфідах ($E_A = 0.8 \text{ eV}$ у парафазі і $E_A = 0.59 \text{ eV}$ в сегнетофазі для $\text{CuInP}_2\text{Se}_6$ та $E_A = 0.92 \text{ eV}$ у парафазі і $E_A = 1.16 \text{ eV}$ в сегнетофазі для CuInP_2S_6), що підтверджує мілкіший потенціал для іонів міді у кристалі селеніду [71, 72].

У роботах [49, 71], вимірювання провідності на постійному струмі показали набагато більші значення для сульфідів ($\sigma_0 = 5.6 \cdot 10^{12} \text{ См/м}$ у сегнетофазі та σ_0

$= 2.66 \cdot 10^7$ См/м у парафазі), ніж для селенідів ($\sigma_0 = 2.35$ См/м у сегнетофазі та $\sigma_0 = 1.21$ См/м у парафазі). Вища провідність у сульфідах швидше за все зумовлена динамічними стрибковими рухами катіонів Cu^{1+} в ґратці, які мають місце аж до низьких температур [44], коли у селеніді катіони Cu^{1+} практично заморожені на позацентрових позиціях у сегнетофазі через мілкішу форму мінімуму двоямного потенціалу [70].

Як і у випадку кристалу CuInP_2S_6 , у селеніді ефект Яна-Теллера також є рушійною силою сегнетоелектричного переходу. Розраховані парціальні густини станів для катіонів міді (рис. 2.5 (а)) показали, що зі зменшенням температури, низькоенергетичні рівні 3d чітко зміщувались до рівнів з вищою енергією, (пік А зливається з піком В) і розрив дещо збільшується [73].

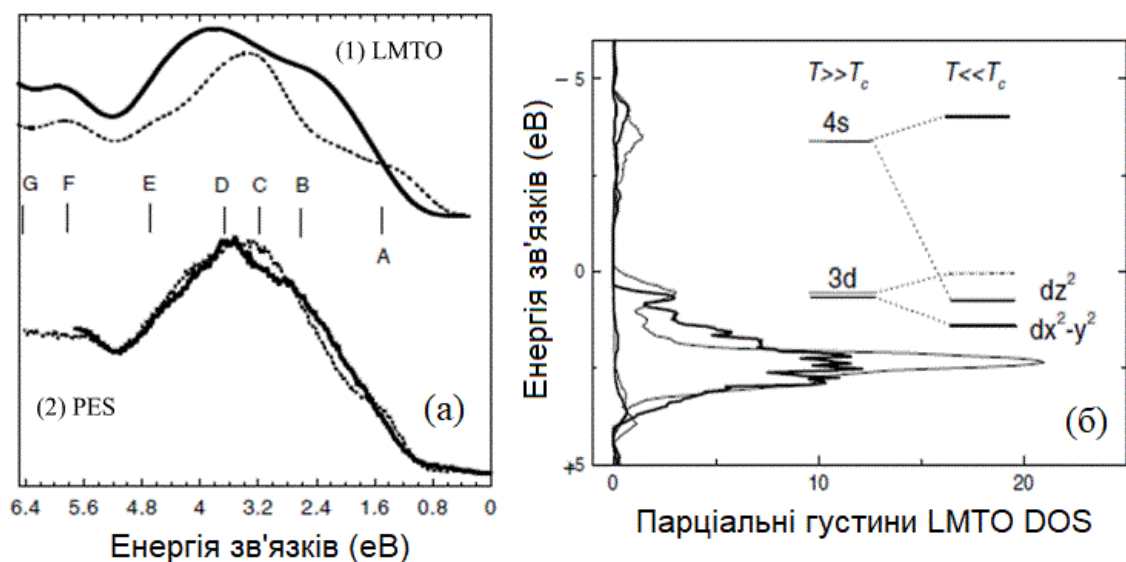


Рис. 2.5. (а) - густини станів (LMTO), отримані при $T = 298$ К (штрихова лінія) та $T = 150$ К (суцільна лінія) (1), відповідні УФ спектри фотоемісії (PES) при $T = 298$ К (штрихова лінія) та $T = 190$ К (суцільна лінія); (б) – парціальні густини станів при $T = 298$ та 150 К, порівняні з енергетичною діаграмою, вказуючи на механізм ефекту Яна-Теллера у кристалі $\text{CuInP}_2\text{Se}_6$ [73].

На рис. 2.5 (б) показане розщеплення піку А. Нова енергія зв'язку для останніх зайнятих станів (прийнято вважати $3d_{z^2}$) вище, яка відповідає вторинному ефекту Яна-Теллера, і яка супроводжується значним приростом

енергії (близько 0.3 eV). Це підтверджується одночасним збільшенням енергії зв'язку незайнятих станів 4s, які спостерігаються в розрахунках ЛМТО для $T \ll T_c$.

2.2. Вплив катіонної підсистеми на термодинамічні властивості шаруватих халькогенідів $M^{1+}M^{3+}P_2(Se,S)_6$

Вище розглянуто вплив заміщення сірки на селен на фізичні властивості. Очевидно, що також стає цікавим вплив заміни хімічних елементів у катіонній підгрупі на фероїчні властивості кристалів. Наприклад, при заміні катіона міді на срібло у кристалах $AgInP_2S_6$ та $AgInP_2Se_6$ ФП повністю зникає [48, 74]. Деякі селеніди з тривалентним катіоном вісмуту мають антисегнетоелектричне впорядкування ($AgBiP_2Se_6$ та $CuBiP_2Se_6$) [63]. Для початку розглянемо основні структурні і фізичні властивості деяких двохмірних складів, які належать до підгруп $M^{1+}M^{3+}[P_2S_6]^{4-}$ та $M^{1+}M^{3+}[P_2Se_6]^{4-}$, а саме: $AgInP_2S_6$, $AgInP_2Se_6$, $AgBiP_2S_6$, $AgBiP_2Se_6$ та $CuBiP_2Se_6$. Варто зазначити, що технології синтезу кристалів є досить складними, і не для всіх випадків було можливо одержати хороші зразки, наприклад, $CuBiP_2S_6$, а також кристали із вмістом хрому. Тому ці кристали розглядатися не будуть.

Структура кристалу $AgInP_2S_6$ схожа до структури кристалів CdI_2 [58]. Часткова зміна міді на срібло ($Ag_{0.1}Cu_{0.9}InP_2S_6$) знижує температуру переходу з $T = 315$ К у $CuInP_2S_6$ до $T = 283$ К у $Ag_{0.1}Cu_{0.9}InP_2S_6$ [44]. Такий ефект пов'язаний із більшим розміром катіона Ag^{1+} , де нижчі температури є необхідною умовою для зупинення статичних стрибків атомів. Розраховані електронні та фононні властивості кристалічної структури $AgInP_2S_6$ [75] показали велику ковалентність зв'язків між катіоном срібла та аніоном $[P_2S_6]^{4-}$, а отже поліедр $Ag-S$ є жорсткішим. Це вказує на відсутність реалізації механізму ефекту Яна-Телерра.

$AgInP_2Se_6$ дуже подібний до $AgInP_2S_6$. Атоми селену формують гексагональну структуру з послідовністю шарів АВАВ вздовж осі с [21]. Діелектричні дослідження [74] не виявили яких-небудь доказів наявності ФП; отже, було показано, що він не є сегнетоелектриком.

Дослідження ультразвуку у роботі [76] для кристалів із частково заміщеною міддю на срібло як і у випадку сульфідів показало, що внесення срібла у катіонну підгратку у кристалах $\text{Ag}_{0.1}\text{Cu}_{0.9}\text{InP}_2\text{Se}_6$ та $\text{Ag}_{0.2}\text{Cu}_{0.8}\text{InP}_2\text{Se}_6$ призводить до зниження температури ФП з 225 К і 235 К у чистому $\text{CuInP}_2\text{Se}_6$ до 215 і 230 К для 10 % срібла та 210 і 225 К з 20% відповідно.

У роботі [63] показано, що у кристалі AgBiP_2S_6 одна половина аніонів $[\text{P}_2\text{S}_6]^{4-}$ разом із P–P зв'язками лежить вздовж шарів, коли інша – повернута паралельно шарам. Аніон $[\text{P}_2\text{S}_6]^{4-}$ вздовж шару координує чотири атоми срібла і два атоми вісмуту. Натомість, катіони срібла координуються сильно спотвореним тетраедром з атомів S в межах одного шару і вони мають лише слабкі Ag–S взаємодії через ван-дер-ваальсівський зв'язок. Катіони вісмуту координуються шістьма атомами сірки. Це дуже спотворене координаційне оточення для вісмуту, і очевидно, що тут є одна сторона координаційної сфери, яка позбавлена атомів сірки. Це говорить про те, що неподілена пара ($6s^2$) вісмуту є сильно стереоактивна [63].

При кімнатній температурі $\text{AgBiP}_2\text{Se}_6$ – антисегнетоелектричний напівпровідник [78], проте тут має місце внутрішньошарове сегнетоелектричне впорядкування, як показано на рис. 2.6. Фіолетові та сині стрілки показують напрямки поляризації, спричинені іонами вісмуту і срібла, відповідно. Зелена стрілка вказує на напрямок повної поляризації моношару $\text{AgBiP}_2\text{Se}_6$. Положення катіонів срібла спотворюються з октаедричного оточення подовженням трьох зв'язків Ag–Se, які зміщують катіони срібла вздовж осі с від центру шару на 0.4 Å. Катіони вісмуту зсуваються лише на 0.2 Å від центру октаедра в протилежному напрямку вздовж шару, перпендикулярно катіонам срібла. Кристал $\text{AgBiP}_2\text{Se}_6$ має шаруватий тип структури MPSe_3 зі слабо взаємодіючими шарами, упакованими силами Ван-дер-Ваальса. У кожному шарі катіони і зв'язки P–P заповнюють октаедричні пустоти, визначені положеннями селену. Аніони $[\text{P}_2\text{Se}_6]^{4-}$ перекриваються упорядкованим розміщенням Ag^{1+} та Bi^{3+} [63, 78].

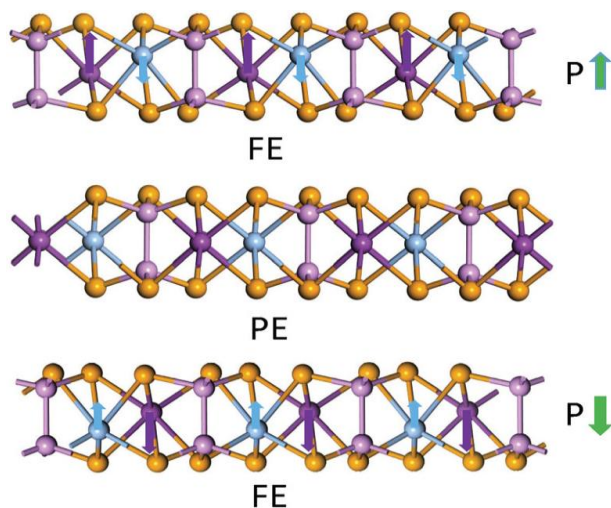


Рис. 2.6. Схематичний вид збоку двох спотворених сегнетоелектричних фаз (FE) з різними напрямками поляризації та високосиметричної параелектричної фази (PE) для кристалу $\text{AgBiP}_2\text{Se}_6$. Оранжеві, рожеві, пурпурні та блакитні сфери - атоми селену, фосфору, вісмуту та срібла відповідно [78].

При порівнянні кристалів AgBiP_2S_6 та $\text{AgBiP}_2\text{Se}_6$, структурні відмінності між ними можуть мати походження у положенні вісмуту в октаедрі, утвореного селеном та тенденції до зниження стереоактивності неподіленої пари електронів вісмуту [78].

Кристал $\text{CuBiP}_2\text{Se}_6$ також має шарувату структуру, де аніонна підґратка $[\text{P}_2\text{Se}_6]^{4-}$ з'єднується із катіонами металів (рис. 2.7). Як було показано у [63], для цієї сполуки при різних температурах (298, 173 та 97 К) підтверджено упорядкування у формі двох чітко визначених антисегнетоелектричних переходів, оскільки катіони міді рухаються і осідають на позиціях, зміщених від центру октаєдрів. Часткове антисегнетоелектричне упорядкування спостерігається нижче 173 К, а нижче 97 К 85% катіонів Cu^+ розташовуються в добре виражених позацентрових позиціях. Збільшення відхилення катіонів вісмуту порівняно з індієм може вказувати на стереоактивність неподіленої пари, яка може мати місце в Bi^{3+} , але не In^{3+} . Такий же механізм спостерігається в кристалах $\text{AgBiP}_2\text{Se}_6$ при кімнатній температурі [63].

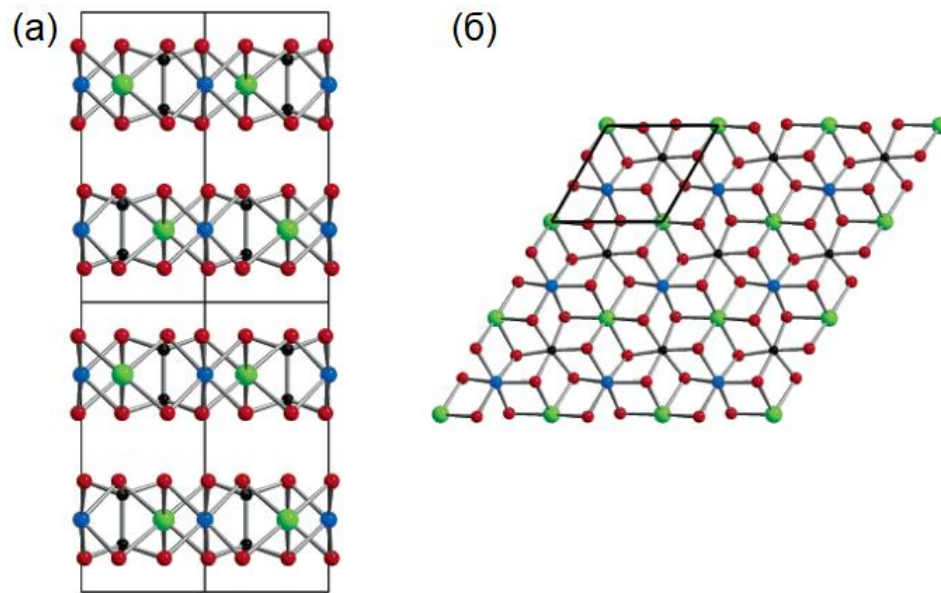


Рис. 2.7. (а) – шарувата структура $\text{CuBiP}_2\text{Se}_6$ при кімнатній температурі у напрямку $[110]$; (б) – структура моношару $(\text{Cu,Ag})\text{BiP}_2\text{Se}_6$, яка показує впорядковане розташування іонів Bi^{3+} та Cu^+ . Сині сфери – атоми міді/срібла, зелені – вісмут, червоні – селен та чорні – атоми фосфору [63].

У таблиці 2.2 наведена інформація про наявність ФП у розглянутих вище сполуках.

Таблиця 2.2.

Інформація про наявність та тип переходу для $\text{M}^{1+}\text{M}^{3+}[\text{P}_2\text{X}_6]^{4-}$ [45, 63, 70, 78]

Склад	Тип ФП	Температура ФП
CuInP_2S_6	Сегнетиелектричний	315К
$\text{CuInP}_2\text{Se}_6$	Сегнетиелектричний	$T_c = 235.5\text{К}$ та $T_i = 248.5\text{К}$
AgInP_2S_6	Відсутній ФП	-
$\text{AgInP}_2\text{Se}_6$	Відсутній ФП	-
AgBiP_2S_6	Дані відсутні	220К
$\text{AgBiP}_2\text{Se}_6$	Антисегнтоелектричний	$T_c < 298\text{К}$
$\text{CuBiP}_2\text{Se}_6$	Антисегнтоелектричний	145К та 220К

2.3. Анізотропні теплові властивості та фазові переходи у шаруватих кристалах

Цей підрозділ сфокусований на теплових та електричних властивостях шаруватих сегнетоелектричних матеріалів $M^{1+}M^{3+}P_2(S,Se)_6$ (M^{1+} – Cu, Ag; M^{3+} – In, Bi). У попередніх підрозділах було встановлено, що заміна атомів сірки на селен у кристалах $CuInP_2(S,Se)_6$ веде до зменшення температури сегнетоелектричного ФП. Часткове заміщення міді на срібло в $(Ag_xCu_{1-x})InP_2(S,Se)_6$ веде до більшої ковалентності Ag– $[P_2S_6]$ зв'язків [44]. Ці властивості роблять сполуки зі сріблом більш стабільними. Крім того, іони срібла мають більший розмір, що сприяє заморожуванню стрибкових рухів іонів Cu^+ , і призводить до розмиття впорядкованої сегнетоелектричної фази [63]. Це пояснює причини зниження температури ФП для кристалів з невеликою кількістю срібла та остаточного зникнення ФП при повному заміщенні. Відмінності у теплових властивостях при заміщенні індію на вісмут зумовлені тим, що неподілена пара вісмуту є стереохімічно активною, на відміну від індію [63]. Поєднуючи дані теплової дифузії та теплоємності, можна отримати теплопровідність у повному діапазоні температур. Аналіз еволюції кривих теплопровідності дає відповіді на питання, яким чином заміщення хімічних елементів змінює фізичні властивості у цих шаруватих сполуках.

Двомірні халькогенідні кристали $Cu_{1-x}Ag_xInP_2(S,Se)_6$ з $x = 0, 0.1$, та 1 , $AgBiP_2(S,Se)_6$ та $CuBiP_2Se_6$ з початковою чистотою хімічних елементів: Cu (99.999%), Ag (99.999%), In (99.999%), Bi (99.9999%), P (99.9999%), S (99.999%), Se (99.9996%) були вирощені методом спрямованої кристалізації розплаву через конгруентний характер плавлення сполук і порівняно низький тиск парів дисоціації.

Режим синтезу для $Cu_{1-x}Ag_xInP_2S_6$ включав у себе ступінчатий нагрів до 673 К (тиск парів сірки ~ 101.325 кПа) зі швидкістю 50 К/год і температурною стабілізацією протягом однієї доби, яка необхідна для зв'язування фосфору, сірки з міддю та індієм ($CuInP_2S_6$), із сріблом та індієм ($AgInP_2S_6$), сріблом та вісмутом ($AgBiP_2S_6$) відповідно з утворенням проміжних бінарних, тернарних та

тетрарних проміжних фаз. Подальше підняття температури до температур на 50 К вище температур плавлення сполук при швидкості 50 К/год (1145 К для CuInP_2S_6 , 1115 К для AgInP_2S_6 та 920 К для AgBiP_2S_6) з температурною стабілізацією впродовж двох діб для гомогенізації розплаву, і потім, різкого охолодження до кімнатної температури зі швидкістю 50 К/год. Для одержання $\text{CuInP}_2\text{Se}_6$, $\text{AgInP}_2\text{Se}_6$, $\text{AgBiP}_2\text{Se}_6$ та $\text{CuBiP}_2\text{Se}_6$ температура синтезу була підвищена до 873 К (тиск парів селену ~ 101.325 кПа) зі швидкістю 50 К/год (температурна стабілізація (одна доба) – така температура необхідна для зв'язування фосфору і селену з міддю та індієм ($\text{CuInP}_2\text{Se}_6$); сріблом і індієм ($\text{AgInP}_2\text{Se}_6$), та сріблом і вісмутом ($\text{AgBiP}_2\text{Se}_6$) з утворенням проміжних бінарних, тернарних та тетрарних проміжних фаз відповідно), подальше нагрівання до температур на 50 К вище температур плавлення сполук (швидкість 50 К/год), (970 К для $\text{CuInP}_2\text{Se}_6$, 1000 К для $\text{AgInP}_2\text{Se}_6$ та 890 К для $\text{AgBiP}_2\text{Se}_6$ (і утримання даної температури протягом двох діб для гомогенізації розплаву). Режим синтезу $\text{CuBiP}_2\text{Se}_6$ включає у себе повільне підняття температури зі швидкістю 10 К/год до 860 К. Охолодження отриманих кристалів $\text{CuInP}_2\text{Se}_6$, $\text{AgInP}_2\text{Se}_6$, $\text{AgBiP}_2\text{Se}_6$ та $\text{CuBiP}_2\text{Se}_6$ до кімнатної температури відбувалось зі швидкістю 50 К/год [79]. У результаті були одержані монокристали CuInP_2S_6 , AgInP_2S_6 , $\text{CuInP}_2\text{Se}_6$, $\text{AgInP}_2\text{Se}_6$, та $\text{CuBiP}_2\text{Se}_6$ діаметром 14-16 мм і довжиною 40-60 мм.

З вирощених монокристалічних кристалів циліндричної форми були підготовлені тонкі плоскопаралельні пластинки, товщиною 450-700 мкм з добре відполірованими поверхнями у двох орієнтаціях: з шарами, розміщеними паралельно та перпендикулярно до плоскої поверхні для перевірки можливої теплової анізотропії.

Фотопіроелектрична калориметрія (ФПЕК) з високою роздільною здатністю у конфігурації зворотного детектування була використана для вимірювання температурної залежності теплової дифузії D . Теплова дифузія була виміряна у напрямку перпендикулярному та паралельному до поверхні зразка. Варто

зазначити, що для того, щоб покрити весь температурний діапазон було використано обидва кріостати.

Вимірювання теплової дифузії для досліджуваних кристалів проводилось в широкій температурній області 30 - 350 К для виявлення можливих ФП у них [1, 3, 4]. Зазвичай ФП на кривій теплової дифузії мають вигляд монотонних провалів або різкої зміни нахилів. Вимірювання проводилися у два кроки: перший крок – швидке (100 мК/хв) для всієї області температур, і другий – 50 - 10 мК/хв для детальнішого дослідження характеру ФП.

Як вже зазначалось у розділі 1, окрім теплової дифузії, методика ФПЕК дозволяє також досліджувати і інші теплові властивості твердих тіл (теплоємність, теплопровідність та теплова інерція). Основною умовою для отримання якісних кривих цих величин є стабільність амплітуди фотопіроелектричного сигналу. На жаль, для досліджуваних шаруватих кристалів, на відміну від температурної залежності фази фотопіроелектричного струму температурна залежність амплітуди виявилась досить нестабільною, а отже, не придатною для подальшого визначення теплоємності та теплопровідності. Таким чином, молярні питомі теплоємності для кожного складу були розраховані за допомогою фононних спектрів з використанням теорії функціонала густини [80]. Для оцінки питомої теплоємності в гармонічному наближенні був використаний програмний пакет ABINIT [81]. Розрахунок виконувався з врахуванням неоднорідності реальної густини електронів [82]. Для цього її було розкладено з врахуванням градієнту (GGA) [83] для обмінно-кореляційної частини функціоналу густини дисперсії за допомогою корекції Грімме (DFT-D). Така корекція була використана через шарувату структуру розглянутих кристалів. Базовий набір плоскої хвилі був обмежений пороговою енергією 850 еВ, що забезпечує збіжність в енергії і силі, що дорівнює $5 \cdot 10^{-7}$ еВ / атом і 0.01 еВ/Å відповідно. Інтеграція по зоні Бріллюена була виконана на сітці зі спеціальних k-точок розміром 3x3x2, які генеруються алгоритмом Монхорста-Пака [84]. При оптимізації геометрії симетрія системи була повністю збережена.

Для ab initio розрахунку динаміки ґратки було використано лінійний відгук або теорію збурень функціоналу густини (DFPT) [85]. У цьому підході електронна енергія другого порядку зводиться до мінімуму, а динамічна матриця для даного хвильового вектора q оцінюється зі зближених хвильових функцій і густин 1-го порядку.

Розрахувавши фононні спектри, можна отримати відповідну густину фононних станів, і звідси об'ємну теплоємність, яка може бути знайдена за допомогою виразу [86]:

$$C_v = 3nNk_B \int_0^{\omega_L} \left(\frac{\hbar\omega}{2k_B T} \right)^2 \operatorname{csch}^2 \left(\frac{\hbar\omega}{2k_B T} \right) g(\omega) d\omega, \quad (2.1)$$

де n - число атомів на одиницю комірки, N - кількість одиничних комірок, ω_L - найвища частота фононів, а густина фононних станів $g(\omega)d\omega$ визначається як дробове число фононних частот в діапазоні $d\omega$ в околі ω .

Насамкінець, була розрахована теплопровідність κ за допомогою поєднання експериментально вимірної теплової дифузії D та розрахованої теплоємності C , використовуючи рівняння (1.4). Варто наголосити, що області з ФП були видалені, позаяк був розрахований тільки регулярний хід теплоємності, який не містить жодної інформації про ФП, а отже внаслідок використання (1.4) у тих областях з'являлися артефакти.

Криві теплової дифузії у логарифмічному масштабі показані на рисунку 2.8. Треба зазначити, що хоча похибка при вимірюванні теплової дифузії при фіксованій температурі становить $\pm 3\%$, при неперервних вимірюваннях як функції температури, теплова дифузія одержується з різниці фаз піроелектричного сигналу, який є надзвичайно стабільним (фаза отримана з похибкою $\pm 0.01^\circ$), що дозволяє представити криві з дуже плавними змінами. У кожному випадку були вивчені обидві орієнтації, тобто теплова дифузія була виміряна вздовж шарів та перпендикулярно до них. Для всіх досліджених зразків є загальні тенденції: при високій температурі D є малими, характерні для ізоляційних матеріалів, де тепло в основному переноситься фононами. При

зниженні температури спостерігається монотонне збільшення значення D (по мірі збільшення вільного пробігу фононів), яке швидко зростає при низькій температурі. Таке різке зростання починається при температурах, близьких до температури Дебая.

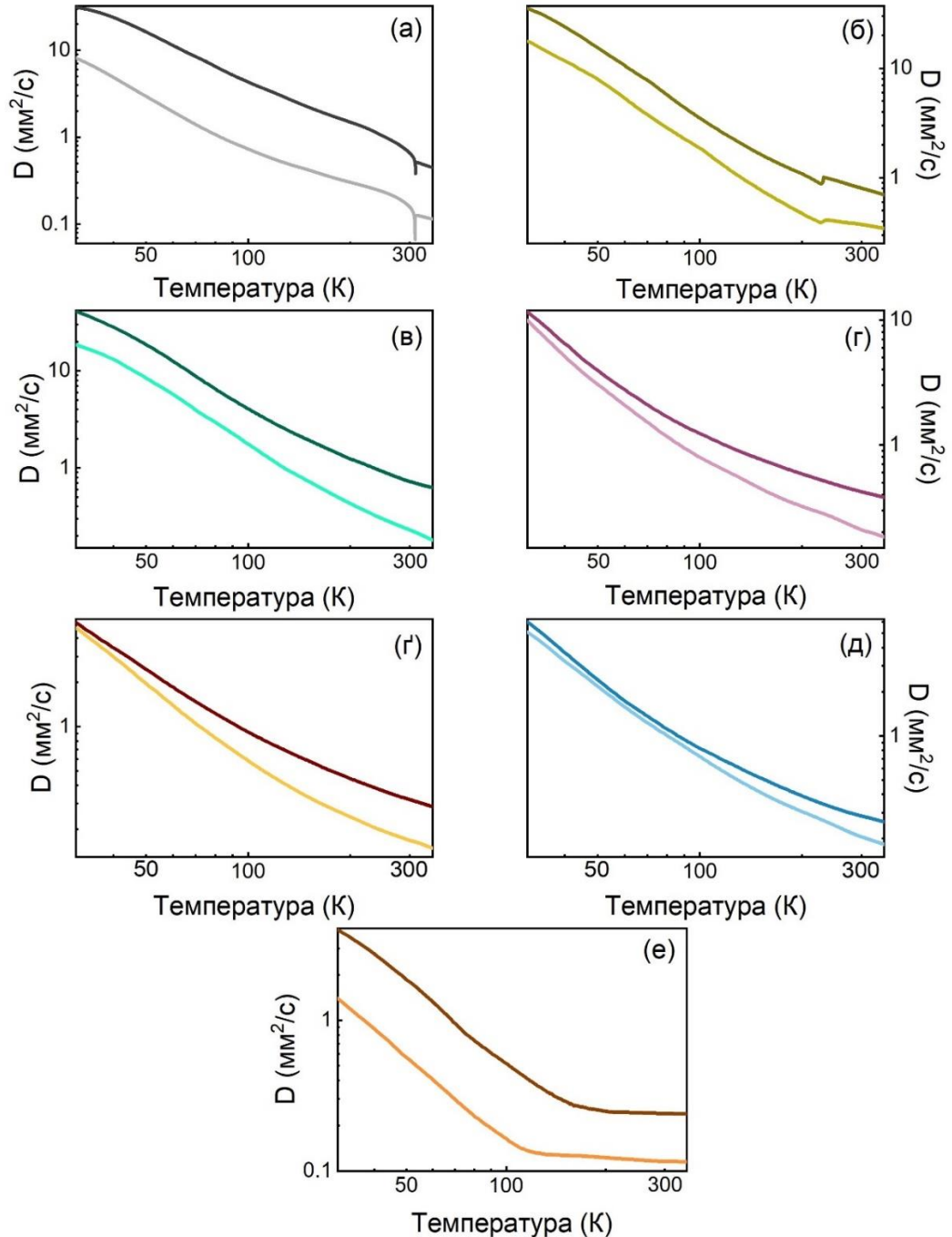


Рис. 2.8. Теплова дифузія D для: CuInP_2S_6 (а), $\text{CuInP}_2\text{Se}_6$ (б), AgInP_2S_6 (в), $\text{AgInP}_2\text{Se}_6$ (г), AgBiP_2S_6 (д), $\text{AgBiP}_2\text{Se}_6$ (е) та $\text{CuBiP}_2\text{Se}_6$ (ж). Темнішими кольорами позначені криві, виміряні вздовж шарів, світлішими – перпендикулярно до них.

Теплова анізотропія присутня у всіх сполуках: тепло набагато легше переноситься вздовж шарів (від двох до шести разів), ніж перпендикулярно до них. Відповідні значення теплової дифузії при 50 К і при кімнатній температурі для всіх зразків зібрані в таблиці 2.3.

Таблиця 2.3.

Значення теплової дифузії при 50 К та кімнатній температурі для $\text{Cu}_{1-x}\text{Ag}_x\text{InP}_2(\text{S},\text{Se})_6$ з $x = 0, 0.1, 1$, $\text{AgBiP}_2(\text{S},\text{Se})_6$ та $\text{CuBiP}_2\text{Se}_6$. Позначення \parallel відповідають значенням теплової дифузії, виміряну вздовж шарів, \perp - перпендикулярно шарам

Зразок	Теплова дифузія, $\text{мм}^2/\text{с}$	
	295K	50K
$\text{CuInP}_2\text{S}_6\perp$	0.167	2.93
$\text{CuInP}_2\text{S}_6\parallel$	0.695	16.2
$\text{CuInP}_2\text{Se}_6\perp$	0.376	7.93
$\text{CuInP}_2\text{Se}_6\parallel$	0.815	15.41
$\text{AgInP}_2\text{S}_6\perp$	0.236	8.405
$\text{AgInP}_2\text{S}_6\parallel$	0.738	18.612
$\text{AgInP}_2\text{Se}_6\perp$	0.214	3.054
$\text{AgInP}_2\text{Se}_6\parallel$	0.427	4.92
$\text{AgBiP}_2\text{S}_6\perp$	0.17	1.962
$\text{AgBiP}_2\text{S}_6\parallel$	0.322	2.455
$\text{AgBiP}_2\text{Se}_6\perp$	0.208	2.177
$\text{AgBiP}_2\text{Se}_6\parallel$	0.288	2.412
$\text{CuBiP}_2\text{Se}_6\perp$	0.116	0.567
$\text{CuBiP}_2\text{Se}_6\parallel$	0.241	1.859

Щодо фазових переходів, на кривих теплової дифузії, вони мають вигляд провалів різної форми, але тільки в деяких сполуках. Сегнетоелектричний ФП

для CuInP_2S_6 має форму вузької гострої аномалії, яка є характерна для фазових переходів першого роду, та мілкіша і ширша, яка виникає при сегнетоелектричному впорядкуванні у кристалі $\text{CuInP}_2\text{Se}_6$. Гістерезис для цих двох випадків показаний на рис. 2.9. У випадку CuInP_2S_6 спостерігається чіткий гістерезис, який проявляється не тільки різними положеннями мінімумів при нагріванні/охолодженні, але також і різною формою переходу.

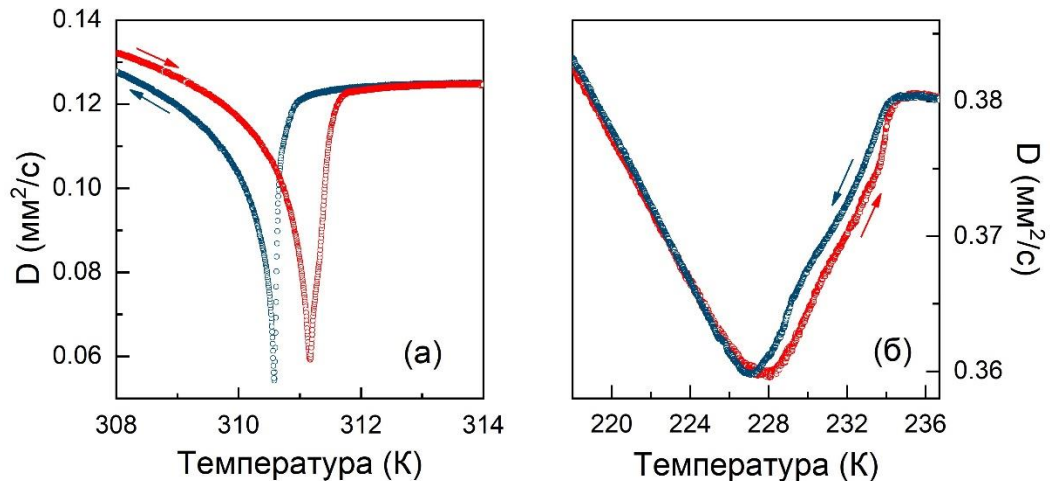


Рис. 2.9. Гістерезис ФП при 50 мК/хв для CuInP_2S_6 (а) та $\text{CuInP}_2\text{Se}_6$ (б), виміряний у напрямку перпендикулярно до шарів.

З іншої сторони, у кристалі $\text{CuInP}_2\text{Se}_6$ спостерігається невеликий температурний гістерезис, який може свідчити про слабкий ФП першого роду, або що така аномалія складається з двох переходів, дуже близьких один до одного з невеликою неспівмірною фазою між ними (менше 10 К).

Заміна міді на срібло повністю змінює цей сценарій. При малих концентраціях срібла, перехід зміщується до нижчих температур і стає менш виразним і ширшим; більше того, у кристалі $\text{Ag}_{0.1}\text{Cu}_{0.9}\text{InP}_2\text{S}_6$ змінюється рід ФП з першого на другий. Зміна роду сегнетоелектричного переходу також спостерігалася у роботі [76], навідміну від діелектричних досліджень [44], які показали, що перехід залишався ФП першого роду.

При повному заміщенні перехід повністю зникає, оскільки на кривих D немає жодної аномалії аж до 30 К. Детальне порівняння еволюції D при заміщенні міді сріблом наведено на рис. 2.10 (а). Для кристалу $\text{CuInP}_2\text{Se}_6$

часткове заміщення міді сріблом, як і у випадку сульфідів, сильно розмиває ФП та зміщує його до нижчих температур (рис. 2.10 (б)).

Оскільки ФП у $\text{CuInP}_2(\text{S,Se})_6$ може бути пояснений на основі вторинного ефекту Яна-Теллера, викликаного локальними динамічними стрибковими рухами катіонів Cu^+ [45, 73], важливо встановити, що відбувається, коли мідь заміщується сріблом. Наявність або відсутність цього ефекту сильно залежить від ковалентності зв'язків та гібридизації s і d орбіталей катіона M^{1+} . Остання ефективніша у сполуках, легуваних сріблом, у параелектричній фазі, що призводить до більшої ковалентності зв'язків $\text{Ag}-[\text{P}_2\text{S}_6]$; ці властивості роблять сполуки срібла стабільнішими. Крім того, іони срібла мають більший розмір, що заморожує стрибкові рухи іонів Cu^+ , що у свою чергу ускладнює впорядкування сегнетоелектричної фази [63]. Всі ці підстави пояснюють зниження температури ФП з невеликими кількостями срібла і його повне розмиття при повному заміщенні.

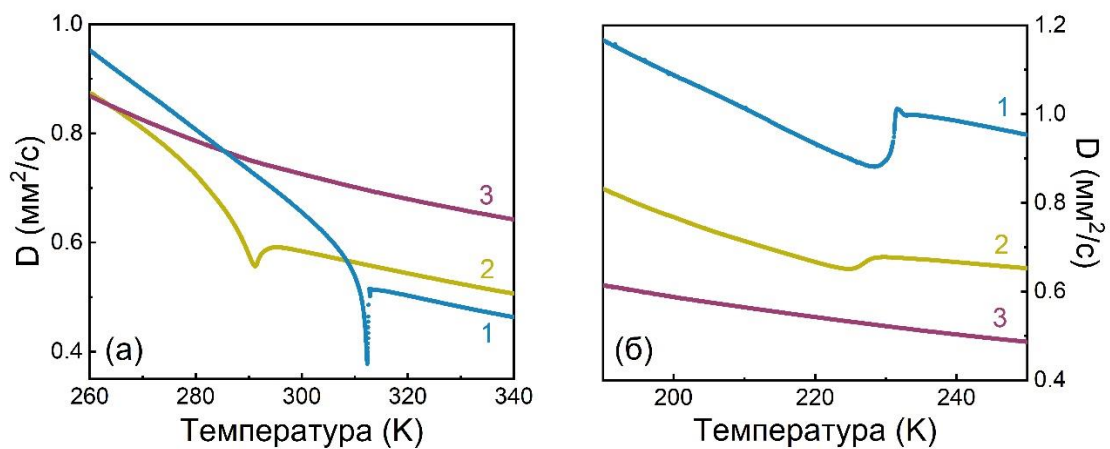


Рис. 2.10. Теплова дифузія як функція температури для CuInP_2S_6 (1), $\text{Ag}_{0.1}\text{Cu}_{0.9}\text{InP}_2\text{S}_6$ (2), AgInP_2S_6 (3) (а) та $\text{CuInP}_2\text{Se}_6$ (1), $\text{Ag}_{0.1}\text{Cu}_{0.9}\text{InP}_2\text{Se}_6$ (2), $\text{AgInP}_2\text{Se}_6$ (3) (б), виміряна у напрямку, вздовж шарів.

При заміщенні індію на вісмут впливає загальний висновок, який полягає у тому, що таке заміщення ускладнює передачу тепла, оскільки значення D у всіх напрямках менше, ніж відповідні у кристалах із індієм. У кристалі $\text{CuBiP}_2\text{Se}_6$ спостерігається слабкий фазовий перехід першого роду біля 140 К. Рисунок 2.11

демонструє цей перехід та гістерезис при нагріванні і охолодженні, підтверджуючи антисегнетоелектричний перехід. Така різниця полягає у різній поведінці іонів при зниженні температури. У $\text{CuBiP}_2\text{Se}_6$ в параелектричній фазі іони міді розміщуються у декількох позацентрових позиціях, тоді як у впорядкованій фазі вони займають позацентрові октаедричні ділянки, які спричинені ефектом Яна-Теллера, пов'язаним з гібридизацією $d-p$ станів [63]. Іони вісмуту зміщуються в протилежному напрямку, намагаючись зкомпенсувати внутрішньосферний дипольний момент і тим самим створюють антисегнетоелектричний стан; це зміщення обумовлено стереохімічним вираженням неподіленої пари s^2 . Основна відмінність цього кристала від кристалів $\text{CuInP}_2\text{Se}_6$ полягає в тому, що іони індію не мають такої неподіленої пари і можуть здійснювати лише невеликі зміщення для протидії зміщенням міді, а отже, низькотемпературна фаза є сегнетоелектричною.

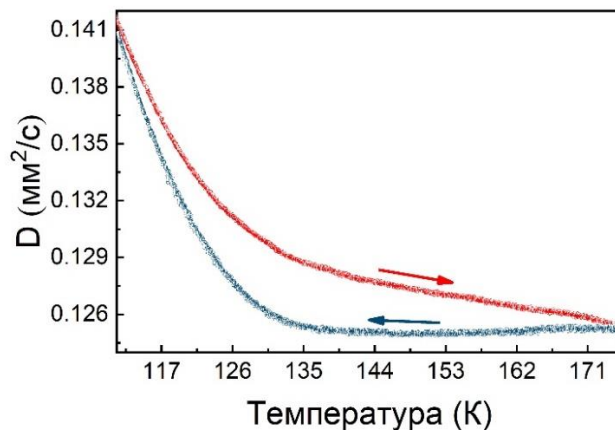
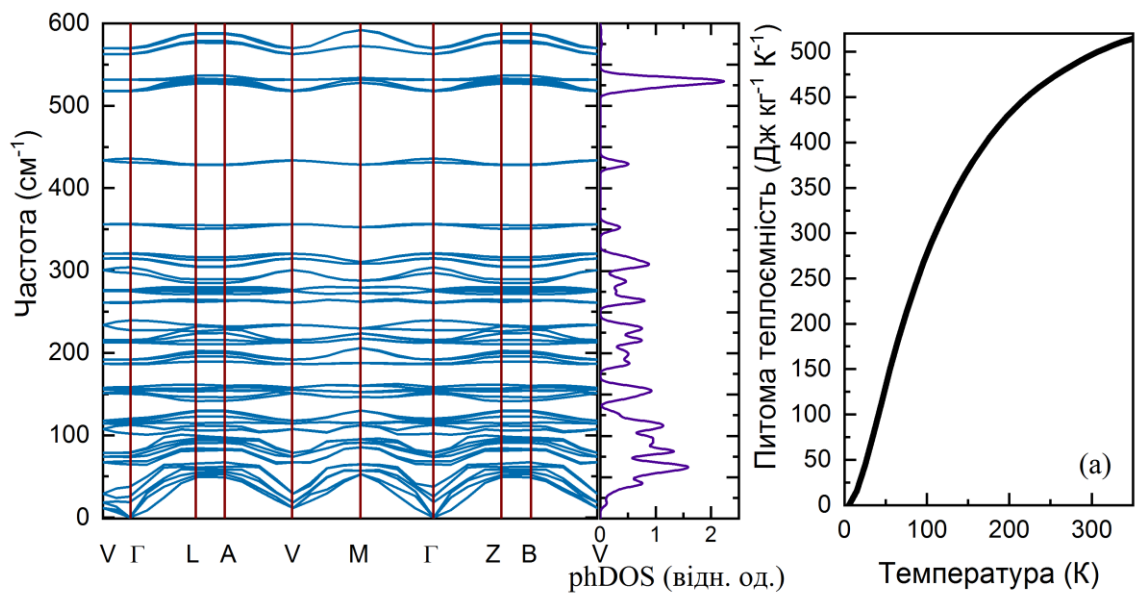


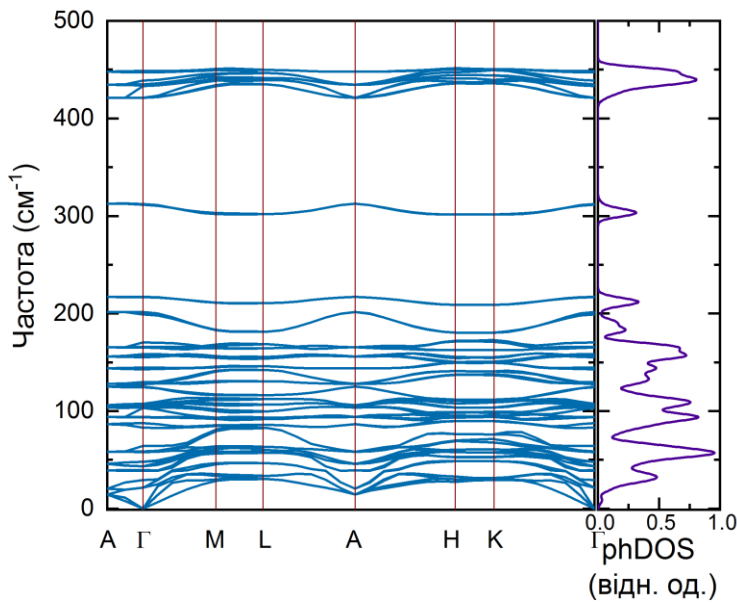
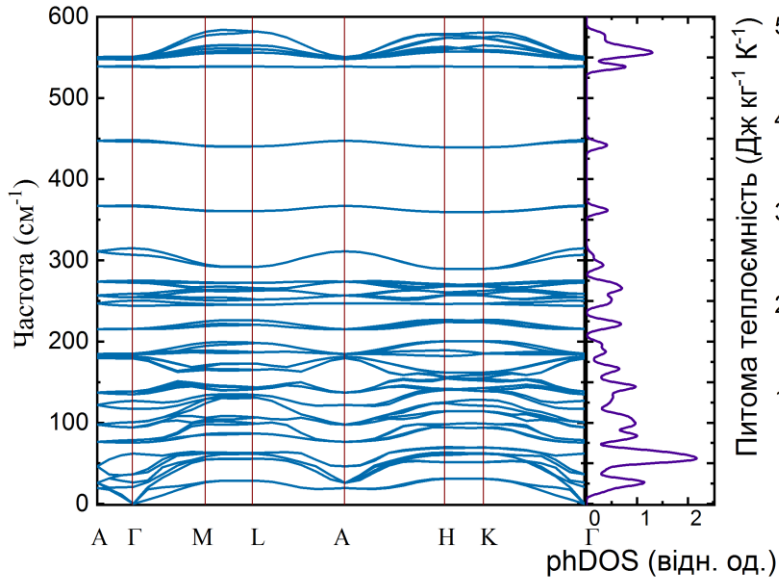
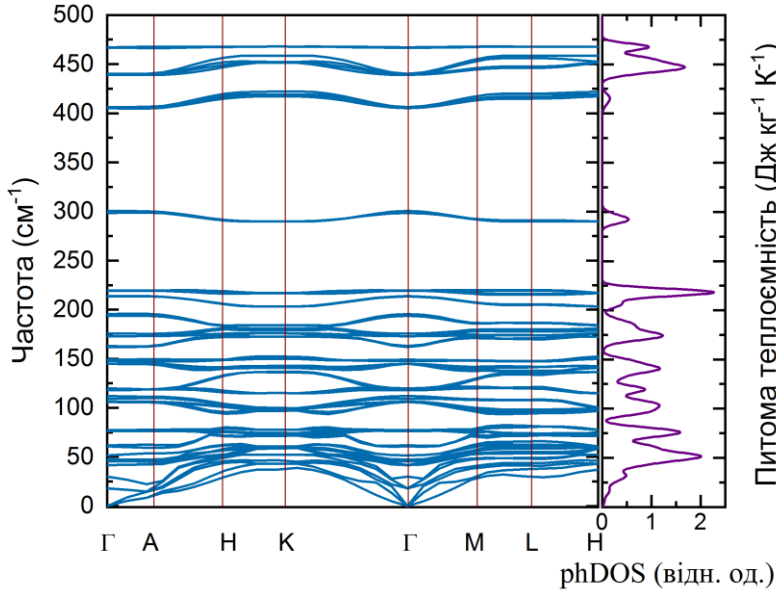
Рис. 2.11. Гістерезис ФП при 75 мК/хв для $\text{CuBiP}_2\text{Se}_6$, вимірний у напрямку перпендикулярно до шарів.

Кристал $\text{AgBiP}_2\text{Se}_6$ є сегнетоелектриком при кімнатній температурі та структурно схожий із кристалом $\text{CuBiP}_2\text{Se}_6$ в упорядкованій фазі [63]. Головна відмінність $\text{AgBiP}_2\text{Se}_6$ полягає у тому, що неподілена пара вісмуту є стереохімічно виражена. Походження сегнетоелектричності - це впорядковане зміщення іонів срібла вздовж осі c . Згідно з нашими результатами дослідження теплової дифузії, підтвердження наявності ФП і потенційної сегнетоелектричної фази в області 30 - 350 К не знайдено.

Зрештою, AgBiP_2S_6 також не показав на кривих теплової дифузії якої-небудь аномалії. Цікаво, що кристалічна структура AgBiP_2S_6 сильно відрізняється від $\text{AgBiP}_2\text{Se}_6$ внаслідок декількох причин: іншого координаційного оточення для вісмуту, меншого розміру сірки порівняно із селеном, тенденції до стереохімічної експресії неподіленої електронної пари і т.п. [63]. Варто зазначити, що дослідження ультразвукової швидкості виявило невелику аномалію близько 220 К, яку автори визначили як ФП [76]. У представлених у цій роботі детальних вимірах з високою роздільною здатністю нічого подібного знайдено не було.

Наступним етапом нашого дослідження теплових властивостей шаруватих фероїків було визначення їхньої питомої теплоємності. Детальний опис процедури розрахунку фононних спектрів, густин фононних станів та розрахованих на їхній основі кривих питомої теплоємності вже розглядався на початку цього підрозділу. На рисунку 2.12 показані фононні спектри разом з густинами фононних станів та відповідними питомими теплоємностями для кристалів CuInP_2S_6 , CuInP_2S_6 , AgInP_2S_6 , $\text{AgInP}_2\text{Se}_6$, AgBiP_2S_6 , $\text{AgBiP}_2\text{Se}_6$ та $\text{CuBiP}_2\text{Se}_6$.





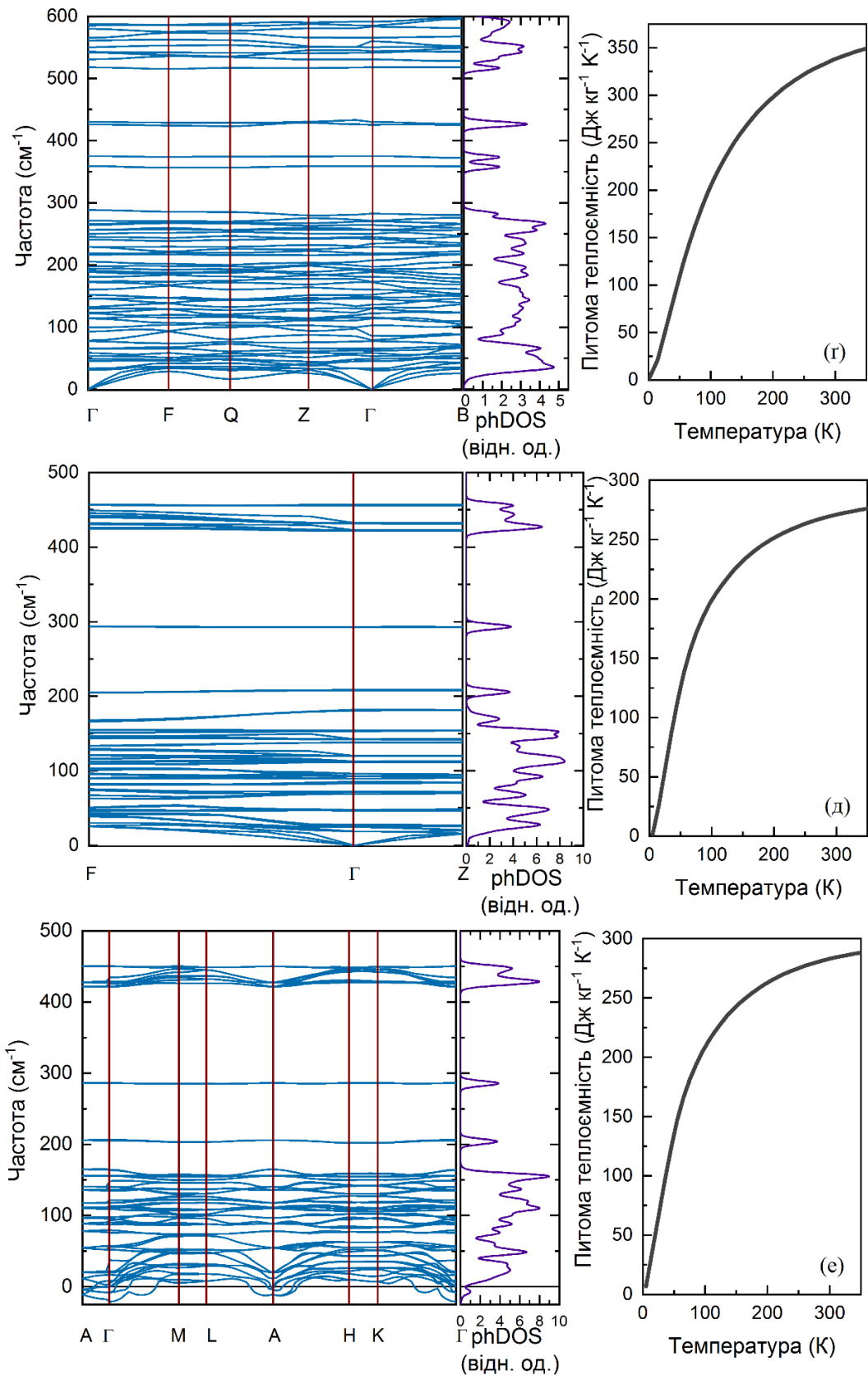


Рис. 2.12. Розраховані фонові спектри та густини фонових станів (зліва) та розраховані питомі теплоємності для (а) - CuInP₂S₆, (б) - CuInP₂S₆, (в) - AgInP₂S₆, (г) - AgInP₂Se₆, (д) - AgBiP₂Se₆ та (е) - CuBiP₂Se₆.

2.4. Природа наднизької теплопровідності у кристалах $MM'P_2X_6$

На рис. 2.13 показана температурна еволюція теплопровідності $\kappa(T)$ для двомірних шаруватих кристалів $[Ag, Cu]^{1+}[In, Bi]^{3+}P_2(S,Se)_6$.

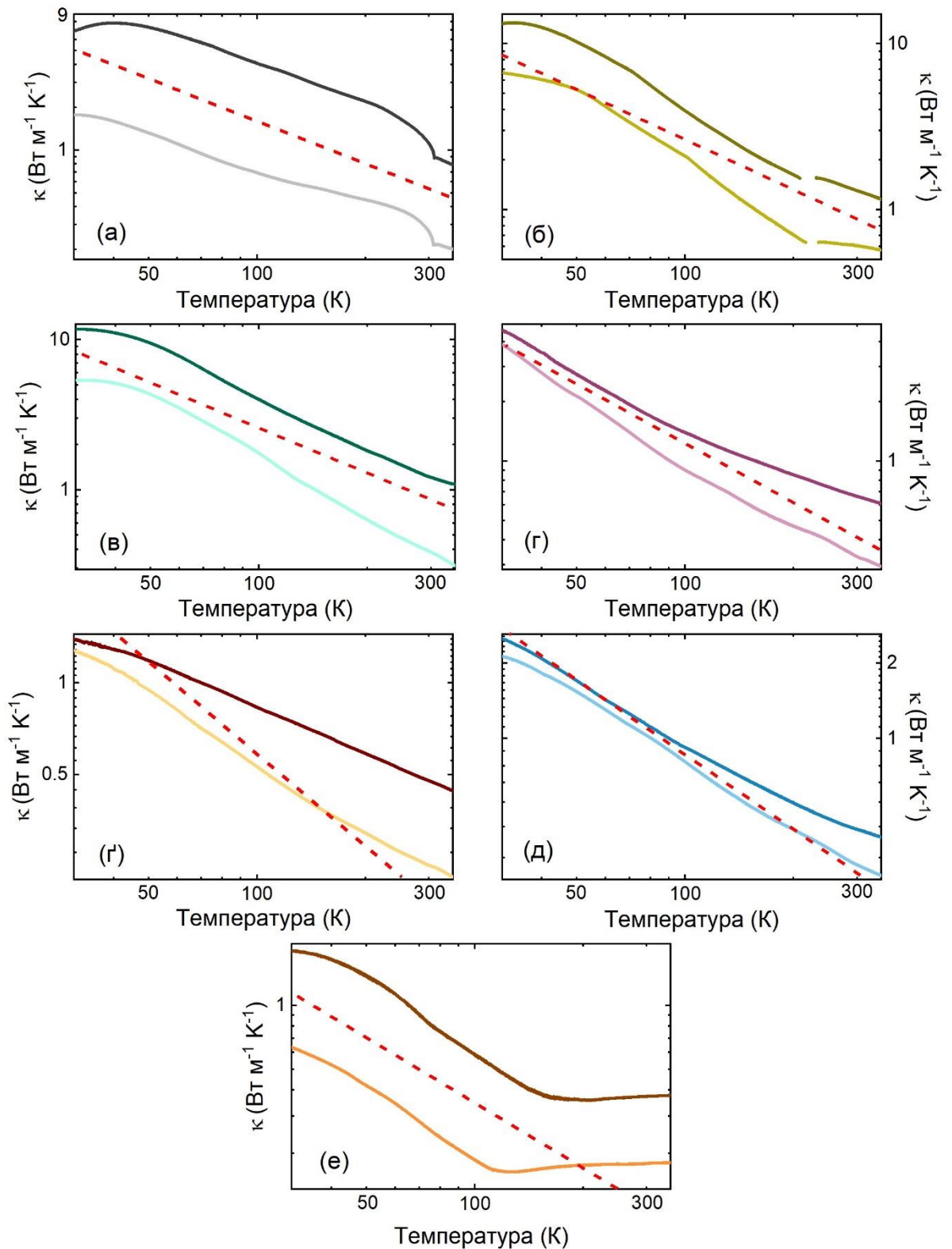


Рис. 2.13. Теплопровідність κ як функція від температури для: $CuInP_2S_6$ (а), $CuInP_2Se_6$ (б), $AgInP_2S_6$ (в), $AgInP_2Se_6$ (г), $AgBiP_2S_6$ (ж), $AgBiP_2Se_6$ (з)

та $\text{CuBiP}_2\text{Se}_6$ (е). Криві позначені темним кольором вказують, що κ поміряна вздовж шарів, коли світлий колір – перпендикулярно шарам. Червона штрихова лінія показує залежність T^{-1} .

Необхідною умовою для подальшого аналізу температурної залежності κ було також мати інформацію про температуру Дебая T_D для кожної сполуки, але у літературі до цієї роботи T_D була добре відомою тільки для кристалу CuInP_2S_6 [87]. Тому, нами були розраховані T_D для кожної сполуки із фононних спектрів. Їх можна знайти скориставшись наступною формулою [4]:

$$T_D = \frac{\hbar\omega_D}{k_B}, \quad (2.2)$$

де \hbar – стала Планка, k_B – стала Больцмана, ω_D – дебаївська частота, яка близька до значення частоти найменш енергетичної оптичної гілки. Для кристалів CuInP_2S_6 ($T_D = 129$ К), $\text{CuInP}_2\text{Se}_6$ ($T_D = 94$ К), AgInP_2S_6 ($T_D = 135$ К), $\text{AgInP}_2\text{Se}_6$ ($T_D = 80$ К), $\text{CuBiP}_2\text{Se}_6$ ($T_D = 42$ К), AgBiP_2S_6 ($T_D = 84$ К), та $\text{AgBiP}_2\text{Se}_6$ ($T_D = 64$ К), у температурному проміжку T_D-2T_D теплопровідність знижується, задовольняючи закон $\kappa \sim T^{-1}$, з показниками в діапазоні $-1.4 - -0.8$, за винятком кристалу AgBiP_2S_6 із шарами, розміщеними вздовж напрямку теплового потоку. Загалом, така поведінка підтверджує домінуючу роль фононного розсіювання вище T_D .

При температурах, вищих за T_D температурна залежність $\kappa(T)$ відображає температурну залежність швидкості звуку та теплоємності. Така поведінка справедлива лише у режимі, коли вільний пробіг фононів перевищує міжатомну відстань. У сполуці $\text{CuBiP}_2\text{Se}_6$ теплопровідність ґратки вже досягла свого найнижчого значення приблизно 0.20 Вт м^{-1} К^{-1} трохи вище 100 К, оскільки вільний пробіг фононів обмежений міжатомною відстанню і не може далі зменшуватися.

Біля T_D та нижче, найбільше значення κ отримано для кристалів CuInP_2S_6 , $\text{CuInP}_2\text{Se}_6$ та AgInP_2S_6 . Для цих складів також спостерігалася найбільша анізотропія κ вздовж та перпендикулярно до структурних шарів (рис. 2.14). Для

кристалів $\text{AgInP}_2\text{Se}_6$ та для всіх трьох сполук, які містять вісмут анізотропія κ була у декілька разів менша.

У кристалах, у яких наявні фазові переходи (CuInP_2S_6 , $\text{CuInP}_2\text{Se}_6$), спостерігається загальне зниження κ в параелектричній фазі по відношенню до сегнети- сегнетоелектричної. Різке зменшення κ у кристалі CuInP_2S_6 пов'язане з поведінкою катіонів міді. На початку цього розділу вже розглядалися структурні особливості кристалу CuInP_2S_6 , де було показано, що в параелектричній фазі іони міді займають три нееквівалентні позиції: $\text{Cu}1$, $\text{Cu}2$ та $\text{Cu}3$ (рис. 2.2 а). У свою чергу для $\text{Cu}1$ можливі два положення: $\text{Cu}1^{up}$ (зміщення вгору від середини шару) та $\text{Cu}1^{down}$ (відповідно зміщення вниз). Таке розташування передбачає наявність диполів $\text{Cu}1$, які випадково повернуті вгору та вниз, даючи макроскопічно неполярну конфігурацію. При сегнетоелектричному фазовому переході відбувається кооперативне заморожування таких стрибкових рухів, яке пов'язане з вторинним ефектом Яна-Теллера катіонів Cu^{1+} з електронною конфігурацією $3d^{10}$ [88]. Перенесення тепла фононами дуже ефективно блокується в неупорядкованій, високотемпературній фазі за рахунок зменшення вільного пробігу фононів внаслідок таких стрибкових рухів.

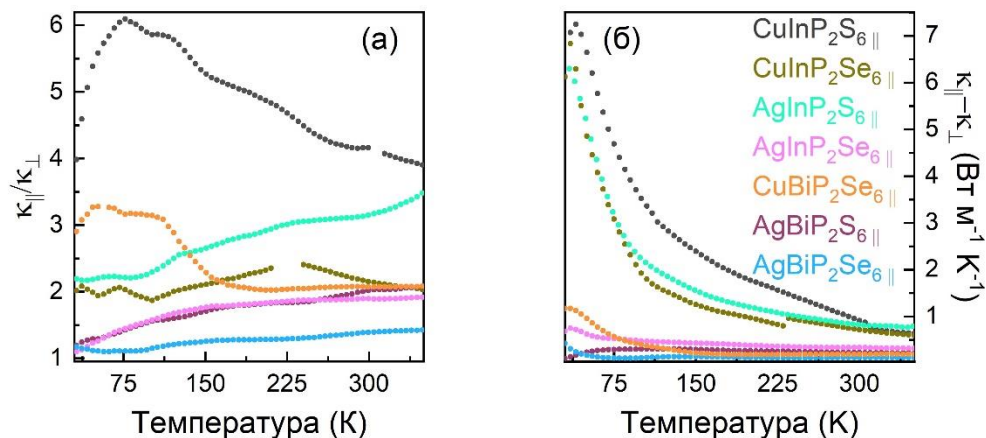


Рис. 2.14. Анізотропія теплопровідності: відношення (а) та різниця (б) між $\kappa_{||}$ та κ_{\perp} .

Такий сценарій поведінки притаманний і кристалу $\text{CuInP}_2\text{Se}_6$ з головною відмінністю, яка полягає у меншому зміщенні позицій катіонів міді із середини шарів у порівнянні із сульфідом (1.17 Å та 1.58 Å відповідно [45]). Припускаючи,

що порушення упорядкування відбувається внаслідок стрибкоподібних рухів міді, відповідний двоямний потенціал у селеніді повинен бути мілкішим, ніж у сульфіді, що у свою чергу призводить до пониження температури ФП. Таким чином у параелектричній фазі розупорядкування менше у селеніді, що призводить до підвищення теплопровідності, у порівнянні із сульфідом.

Введення вісмуту призводить до дуже цікавого наслідку, оскільки у всіх трьох випадках (AgBiP_2S_6 , $\text{AgBiP}_2\text{Se}_6$ та $\text{CuBiP}_2\text{Se}_6$) спостерігається значне зниження теплопровідності у порівнянні із кристалами з індієм, а отже такі кристали є ідеальними кандидатами для застосування, коли необхідна низька або наднизька теплопровідність. Можливо, причиною цього є те, що заміщення вісмуту на індій впливає на вільний пробіг фононів, оскільки, хоча вони мають схоже координаційне оточення, катіон Bi^{3+} має більший розмір, а також удвічі більшу масу. Крайнім випадком є $\text{CuBiP}_2\text{Se}_6$. При кімнатній температурі, хоча мідь і займає позиції з октаедричним координаційним оточенням іонів селену, вважається, що фактичне положення іонів міді є невпорядкованим [63], що суттєво збільшує розсіювання фононів. При пониженні температури з 350 К, теплопровідність майже не змінюється до того часу, поки не відбудеться ФП, що означає, що розупорядкування тримається навіть при зниженні температури; але щойно кристал перебуває у впорядкованій фазі, його поведінка стає подібною до решти, і κ задовольняє закон Ейкена. Надзвичайно низька κ при низьких температурах вказує на те, що у цьому кристалі може мати місце сильний ґратковий ангармонізм.

Очевидно, що на низькі значення теплопровідності істотно впливає ангармонізм кристалічної ґратки, який може бути викликаний складною будовою кристалу [89], релаксацією неподіленої пари [90, 91], сильною взаємодією між м'якими акустичними та оптичними фононними гілками [92, 93], а також внаслідок розсіювання теплонесучих фононів суттєвими флуктуаціями маси, ефективно придушуючи ґраткову теплопровідність [94, 95]. Для низької κ середній вільний пробіг фононів повинен бути дуже коротким. Для отримання значень довжин вільного пробігу фононів були використані рівняння для

розрахунку граткової теплопровідності. Загальна κ у твердому тілі є сумою граткової та електронної провідності, але оскільки у цих кристалах число вільних носіїв заряду дуже низьке, то $\kappa \approx \kappa_L$, звідки

$$\kappa_L = \frac{1}{3} C \bar{v} \Lambda, \quad (2.3)$$

де C – об’ємна теплоємність, \bar{v} – середня швидкість фононів, Λ – вільний пробіг фононів. Тоді, вільний пробіг фононів можна знайти як

$$\Lambda = \frac{3D}{\bar{v}}, \quad (2.4)$$

де D – теплова дифузія. Середня швидкість фононів може бути знайдена з нахилів трьох акустичних фононних швидкостей біля точки Γ (зона Бріллюена) та беручи до уваги модулі пружності. Для кожного напрямку, швидкість звуку усереднена по двом поперечним акустичним модам (TA_1 та TA_2) та одній поздовжній акустичній моді (LA) за допомогою наступного рівняння [4]

$$\frac{3}{\bar{v}^3} = \frac{1}{v_{TA_1}^3} + \frac{1}{v_{TA_2}^3} + \frac{1}{v_{LA_1}^3}. \quad (2.5)$$

У таблиці 2.4 наведені значення розрахованих швидкостей звуку вздовж та перпендикулярно до структурних шарів

Таблиця 2.4.

Середня швидкість звуку вздовж (\parallel) та перпендикулярно (\perp) до структурних шарів для кристалів $M'M''P_2S(Se)_6$

Склад	CuInP₂S₆	CuInP₂Se₆	AgInP₂S₆	AgInP₂Se₆
\bar{v}_{\parallel} (м/с)	2745	2684	2358	2265
\bar{v}_{\perp} (м/с)	2229	2328	1595	1913
Склад		CuBiP₂Se₆	AgBiP₂S₆	AgBiP₂Se₆
\bar{v}_{\parallel} (м/с)		2279	2003	2160
\bar{v}_{\perp} (м/с)		2441	1938	1826

Температурна залежність довжини вільного пробігу для досліджуваних кристалів наведена на рис. 2.15.

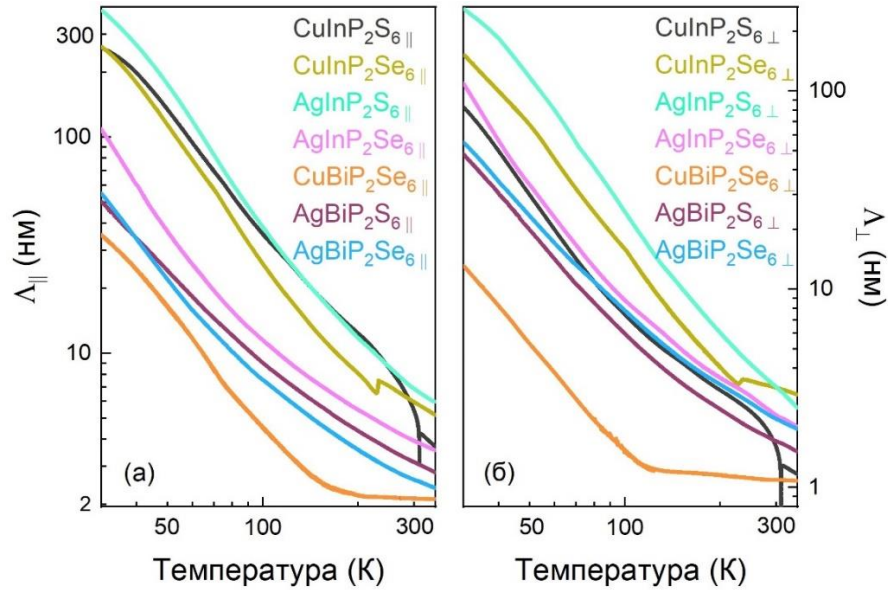


Рис. 2.15. Довжина вільного пробігу Λ для кристалів $M^{1+}M^{3+}P_2(S,Se)_6$ (M^{1+} - Cu, Ag; M^{3+} - In, Bi) вздовж (а) та перпендикулярно (б) до структурних шарів.

На рис. 2.16 а, б наведена залежність значень довжин вільного пробігу при 130 К від температури Дебая. У випадку, коли тепло проходить вздовж шарів (рис. 2.16 (а)), $\Lambda(T_D)$ залежність є майже лінійною. У випадку, коли тепло поширюється перпендикулярно до шарів (рис. 2.16 (б)), тільки кристал $CuInP_2S_6$ випадає із загального тренду, відхиляючись до нижчих значень, що пов'язано з додатковим внеском у ґратковий ангармонізм, який слідує із вторинного ефекта Яна-Теллера, спричинюючи сегнетоелектричний ФП.

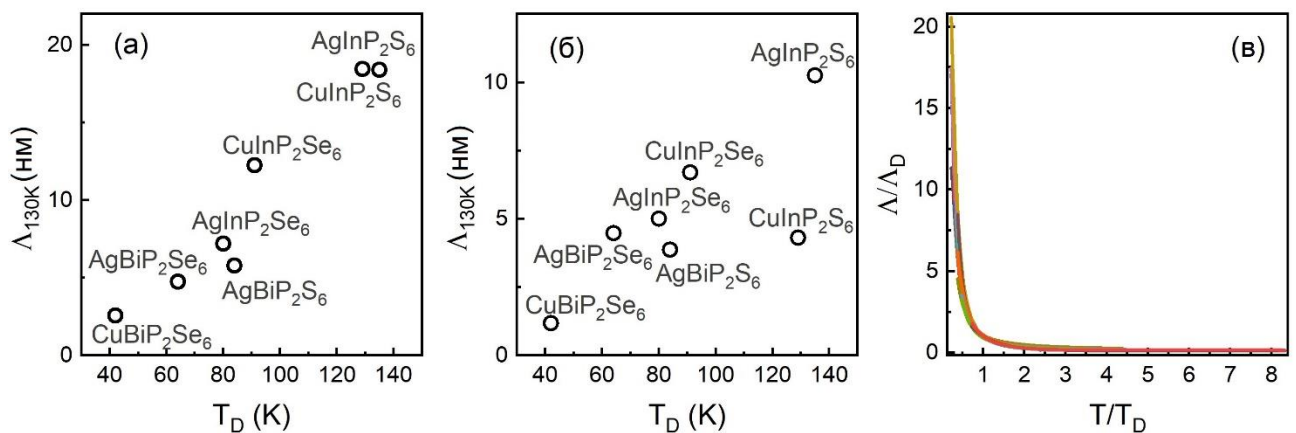


Рис. 2.16. Довжина вільного пробігу теплонесучих фонових при 130К вздовж (а) та перпендикулярно (б) до шарів як функція від температури

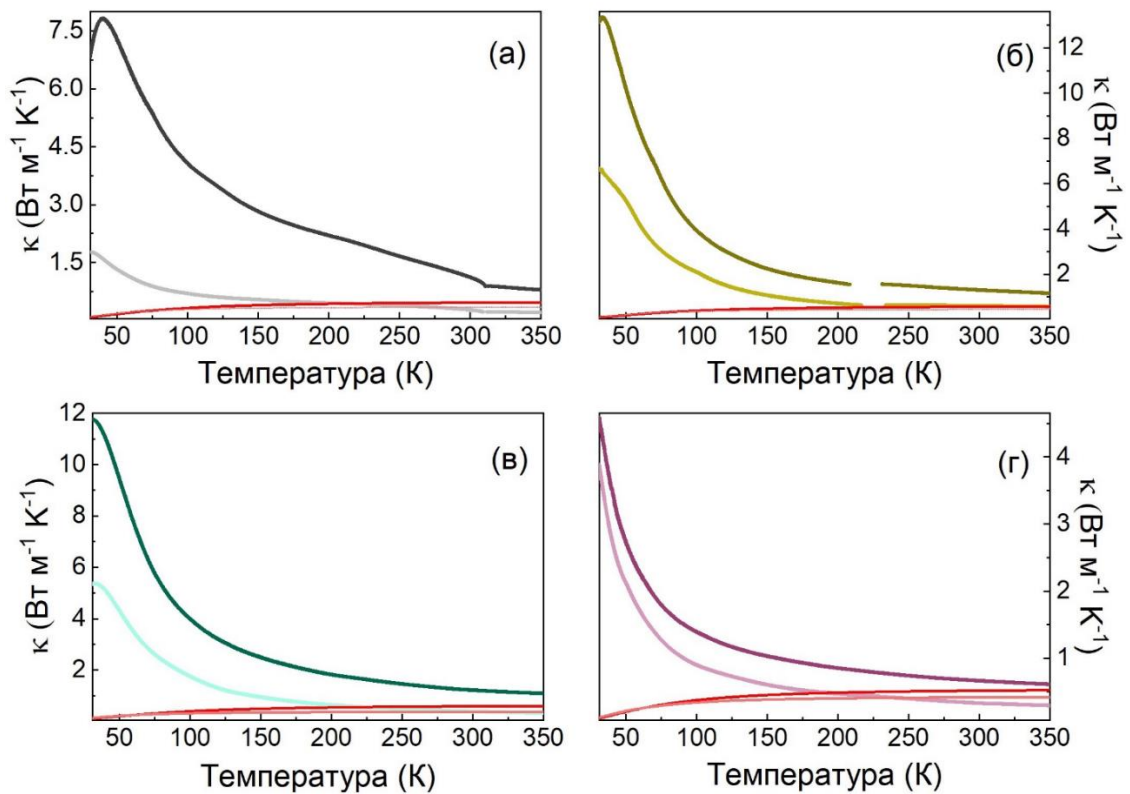
Дебая, нормалізована Λ/Λ_D залежність від нормалізованої температури T/T_D (в).

У безрозмірних координатах (рис. 2.16 (в)), Λ/Λ_D від T/T_D залежності для всіх сполук накладаються одна на одну, що свідчить про правильно визначені значення температур Дебая, які характеризують гратковий ангармонізм у кристалах $\text{MM}'\text{P}_2\text{S}(\text{Se})_6$.

Для того, щоб оцінити мінімально можливе значення теплопровідності κ_{min} , застосуємо рівняння, яке описує «аморфний ліміт теплопровідності» для такого типу кристалів [96]:

$$\kappa_{min} = \left(\frac{\pi}{6}\right)^{\frac{1}{3}} k_B n^{\frac{2}{3}} \sum_i \left[c_i \left(\frac{T}{T_D}\right)^2 \int_0^{\frac{T_D}{T}} \frac{x^3 e^x dx}{(e^x - 1)^2} \right], \quad (2.6)$$

де T_D – температура Дебая для кожної моди, і яка може бути знайдена як $T_D = v_i (\hbar / k_B) (6\pi^2 n)^{\frac{1}{3}}$, v_i – середня швидкість звуку, n – число атомів, \hbar – стала Планка, k_B – стала Больцмана. Значення експериментально виміряних κ та оцінених теоретично κ_{min} наведені на рис. 2.17.



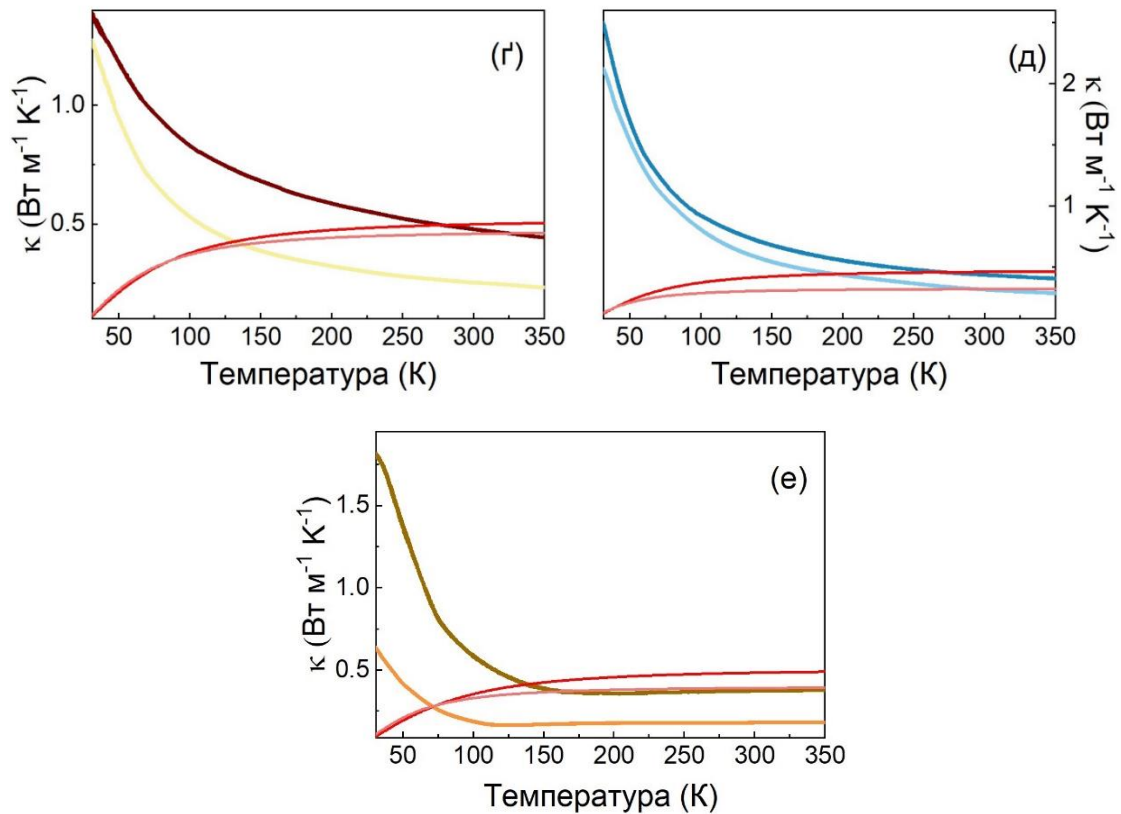


Рис. 2.17. Порівняння температурних залежностей теплопровідності та розраховані мінімальні значення (червоні лінії) для шаруватих кристалів $M'M''P_2S(Se)_6$: $CuInP_2S_6$ (а), $CuInP_2Se_6$ (б), $AgInP_2S_6$ (в), $AgInP_2Se_6$ (г), $AgBiP_2S_6$ (г), $AgBiP_2Se_6$ (д) та $CuBiP_2Se_6$ (е). Темними кольорами позначені криві теплопровідності, виміряні вздовж шарів, світлими – перпендикулярно до шарів.

З рис. 2.17 добре видно, що різниця між експериментально виміряними κ та оціненими теоретично κ_{min} збільшується при охолодженні. Коли тепло переноситься вздовж шарів, велика різниця $\kappa - \kappa_{min}$ спостерігалася для кристалів $CuInP_2S_6$, $CuInP_2Se_6$ та $AgInP_2S_6$ та менша для $AgInP_2Se_6$, $AgBiP_2S_6$, $AgBiP_2Se_6$ та $CuBiP_2Se_6$. Для випадку, коли тепло поширюється перпендикулярно до структурних шарів, різниця $\kappa - \kappa_{min}$ найбільша різниця спостерігалася між найбільшим значенням для $CuInP_2S_6$ та найменшим для $CuBiP_2Se_6$.

На рис. 2.18 показана різниця $\kappa - \kappa_{min}$ як функція від T/T_D для всіх досліджуваних сполук, а рис. 2.19 показує порівняння між розрахованими κ_{min} та помірними κ при 350К.

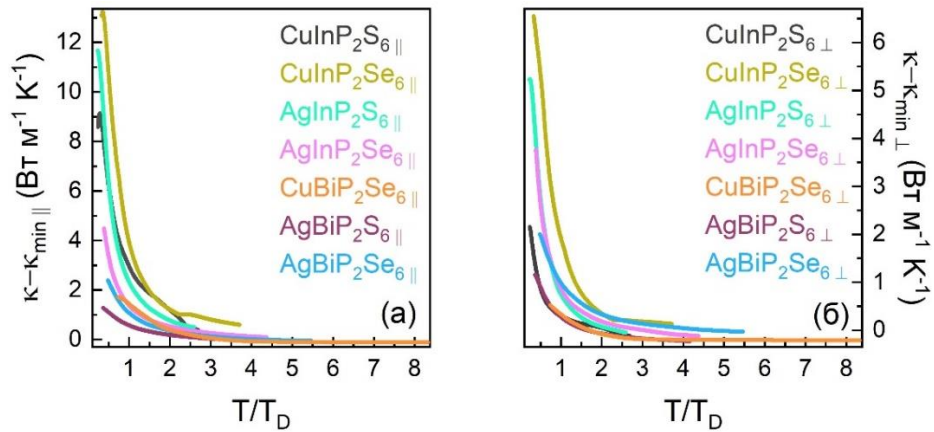


Рис. 2.18. Різниця між виміряною теплопровідністю κ та розрахованою мінімальною κ_{min} як функція безрозмірної температури T/T_D вздовж шарів (а) та перпендикулярно до шарів (б).

Із отриманих даних випливає, що процес перекидання (U-процес фононного розсіювання) відповідає за низькі значення теплопровідності вище температури Дебая. Рис. 2.19 (а) показує, що для випадку, коли тепло проходить вздовж структурних шарів при 350 К, у трьох сполуках (CuInP_2S_6 , $\text{CuInP}_2\text{Se}_6$ та AgInP_2S_6) вимірне значення κ майже вдвічі більше, ніж κ_{min} . Для іншої групи (AgBiP_2S_6 , $\text{AgBiP}_2\text{Se}_6$ та $\text{CuBiP}_2\text{Se}_6$) вимірне значення менше або рівне, ніж розраховане κ_{min} . Очевидно, що в сполуках, які містять вісмут існує деяке додаткове структурне розупорядкування. Отримані дані по кристалу $\text{CuBiP}_2\text{Se}_6$ чітко демонструють наявність додаткового механізму розсіювання фононів, яке перешкоджає теплообміну. Крім того, кристал $\text{AgInP}_2\text{Se}_6$ може розглядатися як проміжний випадок між теплопровідними та резистивними групами сполук, оскільки κ , виміряний у цьому випадку, трохи більше, ніж κ_{min} при 350 К. У випадку κ_{\perp} (рис. 2.19 (б)) виміряна теплопровідність менша або рівна розрахованому κ_{min} для всіх сполук, за винятком $\text{CuInP}_2\text{Se}_6$.

Надлишок у провідності $\kappa(T) - \kappa_{min}(T)$, при температурах $T/T_D > 1$ розуміють, враховуючи різницю між нормальним процесом та процесом перекидання. Однак, оскільки температура знижується нижче половини температури Дебая (приблизно від 42 К до 135 К), дедалі більша частка збуджених фононів має хвильові вектори, довжиною, коротшою половини відстані до межі зони

Бріллюена. При $T < T_D/2$ більшість фонон-фононних зіткнень є нерезистивними нормальними процесами, оскільки сума хвильових векторів взаємодіючих фононів вписується в першу зону Бріллюена. Кількість процесів перекидання зменшується з температурою, нижче $T_D/2$, тому вони більше не можуть обмежувати $\kappa(T)$ до $\kappa_{min}(T)$, що призводить до додаткової теплопровідності у порівнянні з випадком, коли $T > T_D/2$.

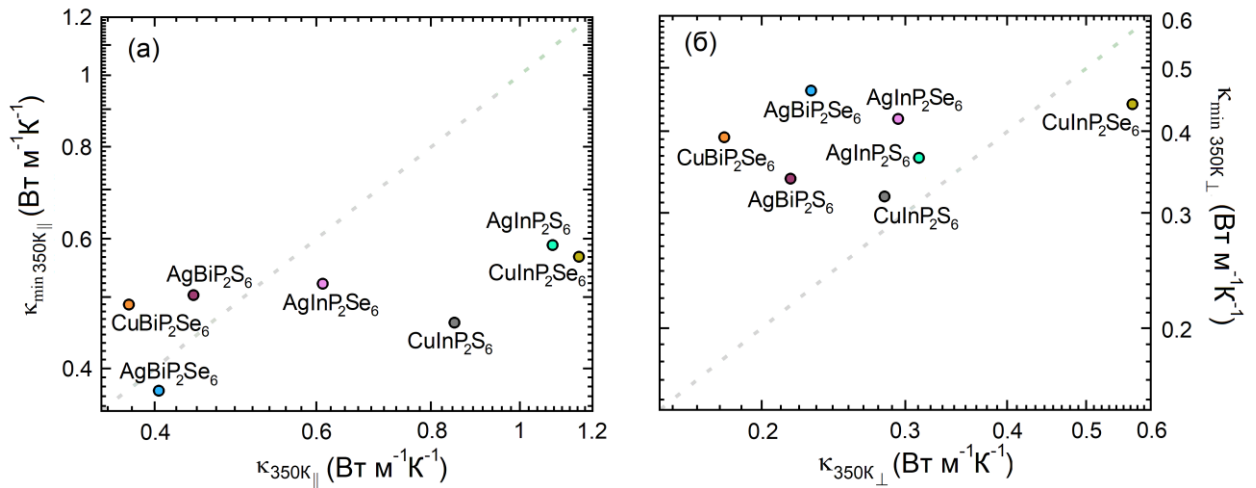


Рис. 2.19. Порівняння κ та κ_{min} вздовж (а) та перпендикулярно (б) до структурних шарів при 350К.

Можна зробити висновок, що через надзвичайно високу ангармонічність досліджуваних шаруватих кристалів, теплопровідність фононів обмежується мінімально можливим значенням, де середній вільний побіг рівний міжатомній відстані завдяки власним фонон-фононним процесам. Тут цікаво зрозуміти, чому є така велика різниця в теплопровідності між кристалами AgInP₂S₆ та AgInP₂Se₆. Можна припустити, що це прямий наслідок відмінності в природі хімічних зв'язків. У селеніді відносно низька теплопровідність виникає внаслідок коливань кристалічної ґратки, які створюють низькочастотні локалізовані оптичні фонони в акустичній області і тим самим забезпечують сильне ангармонічне розсіювання фононів. На рис. 2.20 та рис. 2.21 показані власні вектори для кристалів AgInP₂S₆ та AgInP₂Se₆, отримані з аналізу низькочастотних ділянок фононних спектрів, відповідно. Обидві сполуки мають характерну особливість наявності низько лежачих мод, прорізуючи акустичну

область (рис. 2.12, в г). Для AgInP_2S_6 акустичні моди лежать біля 40 cm^{-1} до краю зони Бріллюена, а в акустичній області розташовуються оптичні фононні моди A_{2g} і A_{2u} з низькою енергією (близько 13 cm^{-1}), обидві з яких переважно пов'язані із коливаннями атомів срібла перпендикулярно до площин структурних шарів. На трохи більшій частоті (близько 30 cm^{-1}) також розміщені подвійно вироджені оптичні моди E_g , які включають рух катіонів срібла та індію разом зі зміщеннями аніонів $(\text{P}_2\text{S}_6)^{4-}$ у площині. Ці фононні моди з приблизно нульовою груповою швидкістю відображають локальність коливань атомів срібла і підтверджують відносну слабкість ковалентного зв'язку Ag-S .

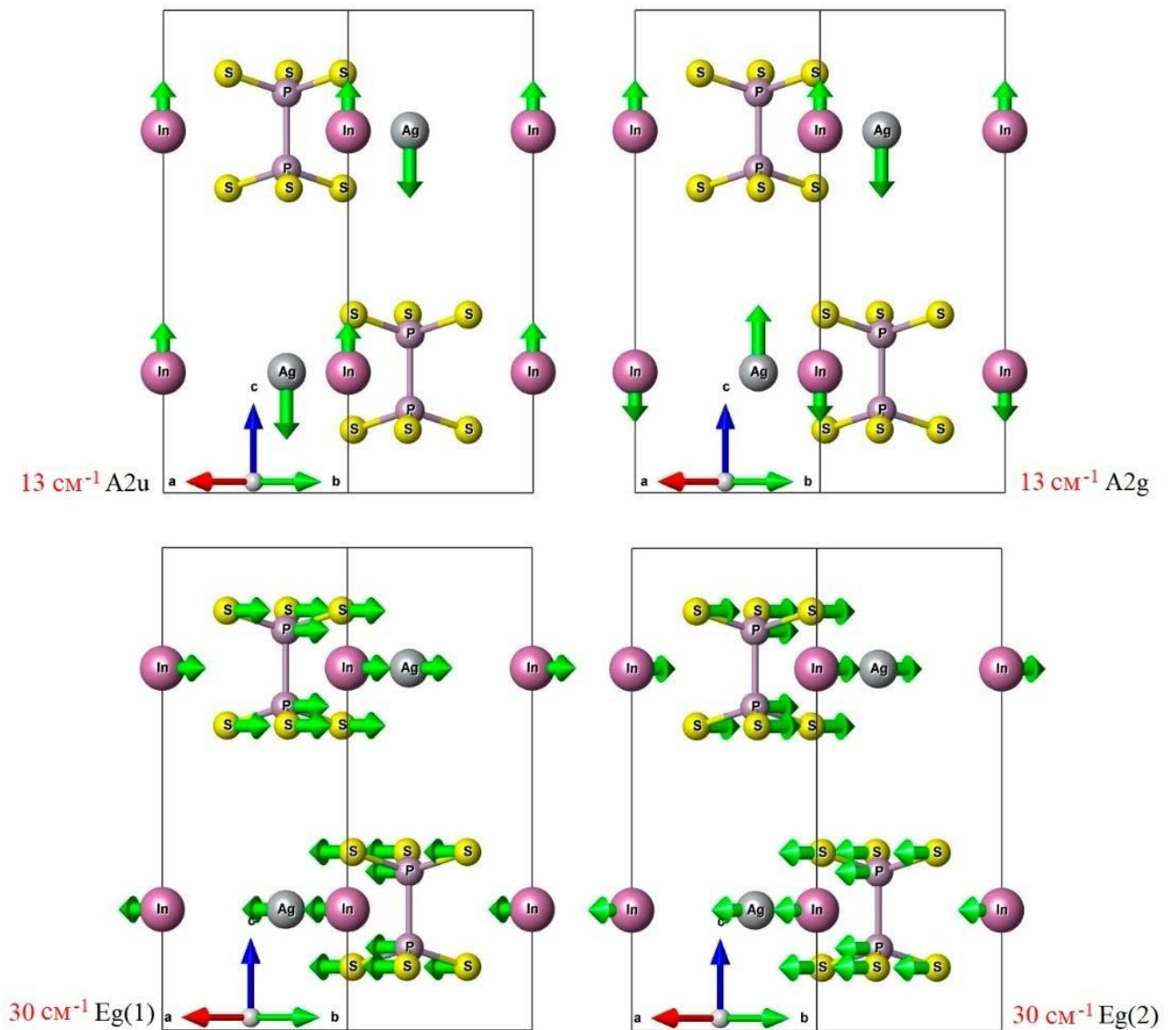


Рис. 2.20. Власні вектори низькоенергетичних оптичних фононних мод A_{2g} , A_{2u} , E_g у центрі зони Бріллюена для AgInP_2S_6 .

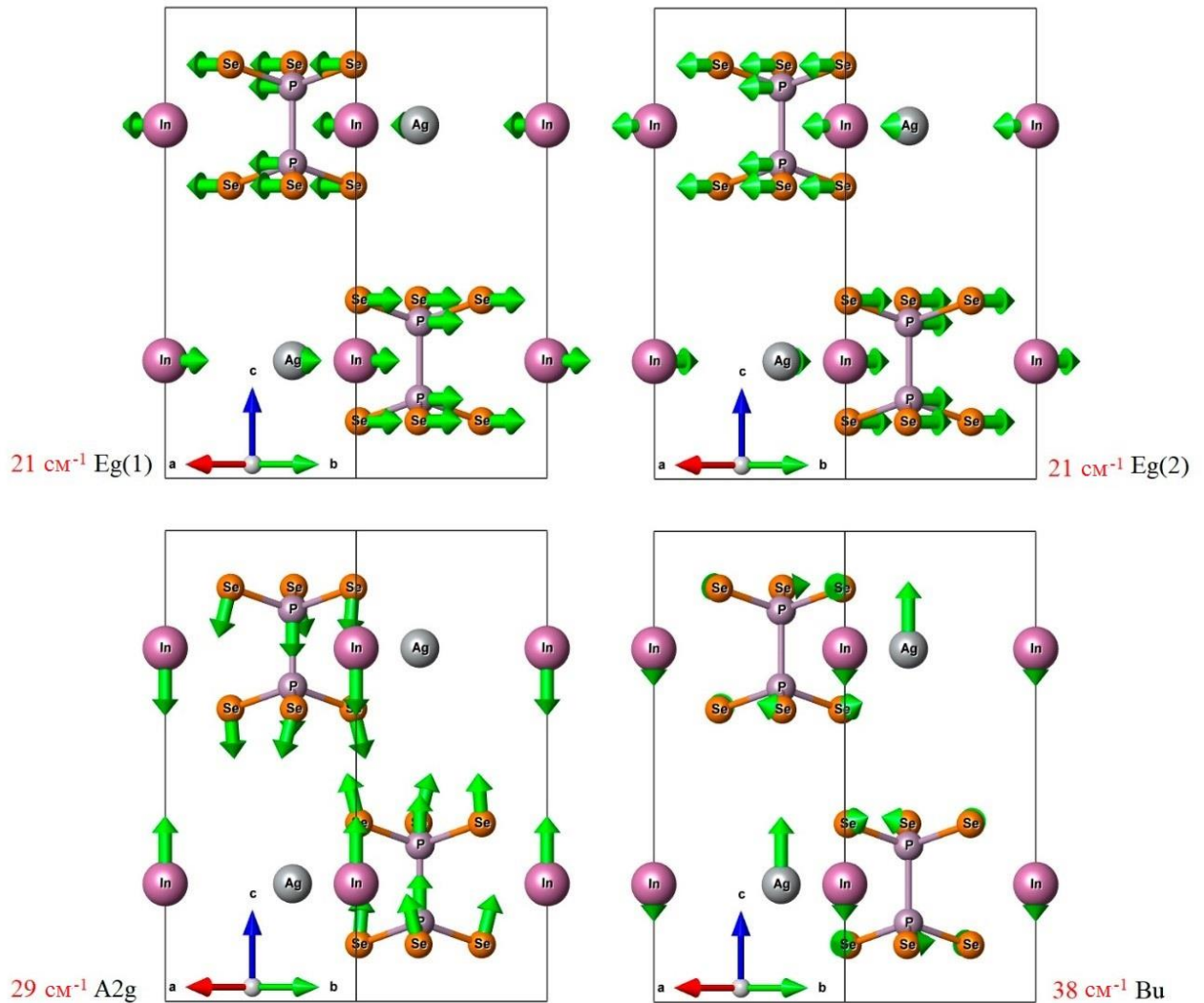


Рис. 2.21. Власні вектори низькоенергетичних оптичних фононних мод A_{2g} , A_{2u} , E_g у центрі зони Бріллюена для $\text{AgInP}_2\text{Se}_6$.

Крім зниження групових швидкостей, локалізовані оптичні моди з найменшою частотою діють як центри розсіювання для низько енергетичних акустичних мод. Таке резонансне розсіювання додатково знижує загальну теплопровідність ґратки і, очевидно, є ефективнішим для кристала селеніду з більшою поляризованістю важких $(\text{P}_2\text{Se}_6)^{4-}$ аніонів. Сильніше придушення κ низькоенергетичними енергетичними оптичними модами може виникати з декількох причин. Плоска оптична гілка демонструє антикросинг з акустичними фононними модами. Це значно зменшує групову швидкість теплонесучих акустичних фононів навколо енергії оптичної моди, що призводить до придушення κ . Чим менша частота оптичної моди, тим сильніший ефект,

оскільки групова швидкість акустичних фононів більша при меншій енергії. Розсіювання при процесі перекидання, яке пригнічує κ , також може бути сильніше з менш енергетичної оптичної гілки, оскільки нижчі оптичні моди повинні розсіювати вищі акустичні фонони, щоб створити ті ж кінцеві фонони. Оскільки акустичні фонони з вищою енергією мають вищу густину станів, такий тип розсіювання може бути сильнішим.

Особливості хімічного зв'язку, як-от вторинний ефект Яна-Теллера та висока деформованість густини заряду неподіленої пари електронів, також можуть обмежувати теплопровідність кристалічних матеріалів. Як нами вже було показано [1], у сполуках CuInP_2S_6 та $\text{CuInP}_2\text{Se}_6$ релаксаційні м'які моди з'являються за рахунок вторинного ефекту Яна-Теллера за участю s та d орбіталей катіонів Cu^+ та p -орбіталей аніонів $\text{S}(\text{Se})^{2-}$. Катіони In^{3+} у цих сегнетоелектриках також можуть бути залучені до даного ефекту шляхом гібридизації їх s та p електронних орбіталей з p -орбіталами аніона сірки або селену. Але атоми індію у цих сполуках досить сильно обмежені ковалентною взаємодією з оточуючими атомами халькогенідів. Що стосується неупорядкованого вторинного ефекту Яна-Теллера при ФП, нагрівання від сегнетоелектричної до параелектричної фази сильно пригнічує теплопровідність, що добре видно у випадку кристала CuInP_2S_6 (рис. 2.13 (а)).

У випадку AgInP_2S_6 та $\text{AgInP}_2\text{Se}_6$ катіони Ag^{1+} створюють сильніші ковалентні зв'язки всередині октаедра, що перешкоджає вторинного ефекту Яна-Теллера та переходу в полярний стан при зниженні температури [75]. Як було показано вище, тільки для $\text{AgInP}_2\text{Se}_6$ сильна фонон-фононна взаємодія пов'язана з перетином низькоенергетичної оптичної гілки з акустичними гілками, і тому κ зводиться до аморфного ліміту. Але у сполуках AgBiP_2S_6 та $\text{AgBiP}_2\text{Se}_6$ фізичне походження ангармонізму також можна пояснити існуванням стереохімічно активної неподільної пари s^2 катіонів Bi^{3+} . Електронна оболонка вісмуту легко деформується під коливаннями ґратки, що призводить до сильної ангармонічності через наявність нелінійних членів у повній енергії, пов'язаних з великим електронним відгуком. Очевидно, що ця неподілена пара електронів

також пов'язана з вторинним ефектом Яна-Теллера, який може призвести до спостережуваної структурної нестабільності в шаруватому кристалі $\text{CuBiP}_2\text{Se}_6$ [63]. Основна ідея взаємозв'язку між електронною парою та низькою κ полягає в тому, що коли атоми наближаються один до одного під час теплового руху, перекриття хвильових функцій неподіленої пари та сусідніх валентних електронів індукує нелінійну відштовхуючу електростатичну силу, яка викликає підвищений ангармонізм ґратки. При віддаленні неподіленої пари від ядра ангармонічні взаємодії із сусідніми атомами посилюються, а κ зменшується. Таким чином, вища ступінь ангармонізму повинна бути досягнута, коли електронна пара віддалена від ядра, але не бере участь у зв'язуванні. Аналогічна ситуація спостерігалася і для кристала $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$, де розупорядкована неподілена пара $5s^2 \text{Sn}^{2+}$ спричиняє перехід від сегнетоелектричної до параелектричної фази і ефективно пригнічує теплопровідність [18, 97].

Розрахунки парціальних густин електронних станів (pDOS) для кристалів $\text{AgInP}_2\text{Se}_6$ та AgBiP_2S_6 наведені на рис. 2.13.

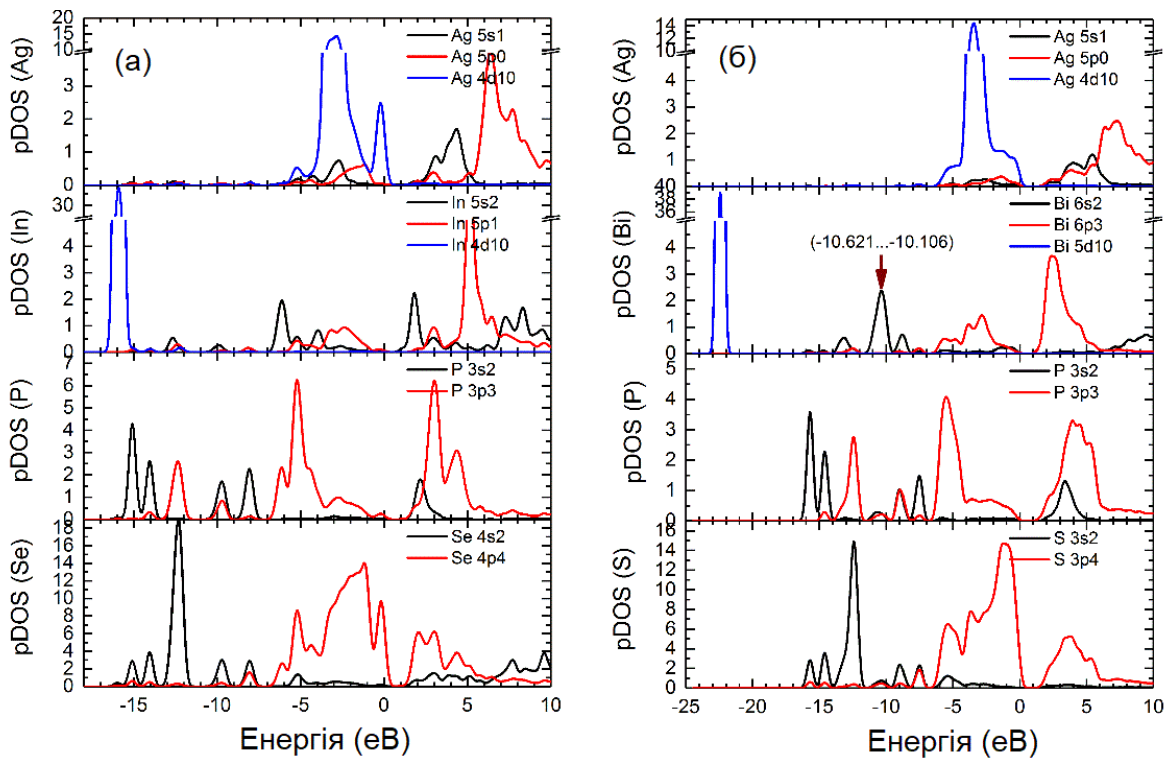


Рис. 2.22. Парціальна густина електронних станів для $\text{AgInP}_2\text{Se}_6$ (а) та AgBiP_2S_6 (б).

Електростатичне відштовхування між неподіленими парами електронів та сусідніми аніонами створює ангармонічність у ґратці, міцність якої визначається морфологією орбіталі неподіленої пари, що показано на рис. 2.22 для шаруватих кристалів AgBiP_2S_6 . Видно, що в результаті стереоактивності s орбіталей вісмуту електронна густина зосереджується у верхній частині валентної зони для кристала AgBiP_2S_6 , але електронна густина s орбіталей індію не спостерігається у верхній частині валентної зони для $\text{AgInP}_2\text{Se}_6$. Це порівняння свідчить про гібридизацію s орбіталей вісмуту з p орбіталями сірки та вісмуту. Таке змішування sp^2 викликає стереоактивність неподіленої пари s^2 Bi , яка виникає в розподілі просторового заряду для кристала AgBiP_2S_6 , для якого орбіталі вісмуту лежать в діапазоні $-10,62 - -10,49$ еВ (рис. 2.23 (б)). Навпаки, просторовий розподіл для s орбіталей індію в області енергій $-6,44 - -5,99$ еВ (рис. 2.23 (а)) свідчить про їхню участь у формуванні ковалентних зв'язків In-Se .

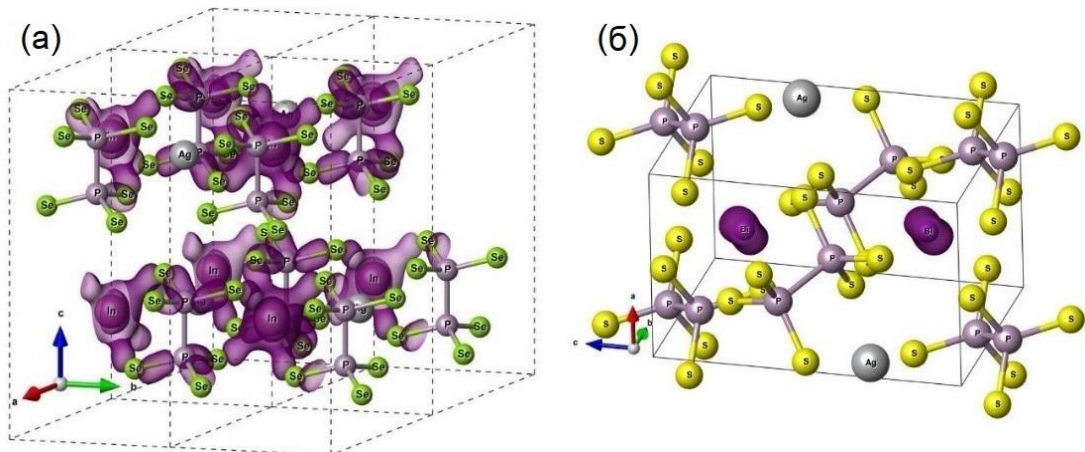


Рис. 2.23. Розподіл електронної густини для орбіталей для кристалу $\text{AgInP}_2\text{Se}_6$ (а) та AgBiP_2S_6 (б).

Необхідно розглянути цікаві особливості, які спостерігались для шаруватого кристала $\text{CuBiP}_2\text{Se}_6$ при переході від розупорядкованої фази у модульований стан, а далі і при охолодженні до антисегнетоелектричної фази. Для початку розглянемо модуляцію структури та анізотропію теплопровідності. Як видно з результатів структурних досліджень цієї сполуки у роботі [63], при температурах, вищих 173 К (рис. 2.24 (а)) у параелектричній фазі структура є

центросиметричною, усередненою по часу та періодичною. Проте, катіони вісмуту та міді здійснюють теплові релаксаційні зміщення значної амплітуди, що у свою чергу суттєво розсіює теплонесучі фонони (пакети фононів) і зменшує їхню довжину вільного пробігу до мінімальних значень.

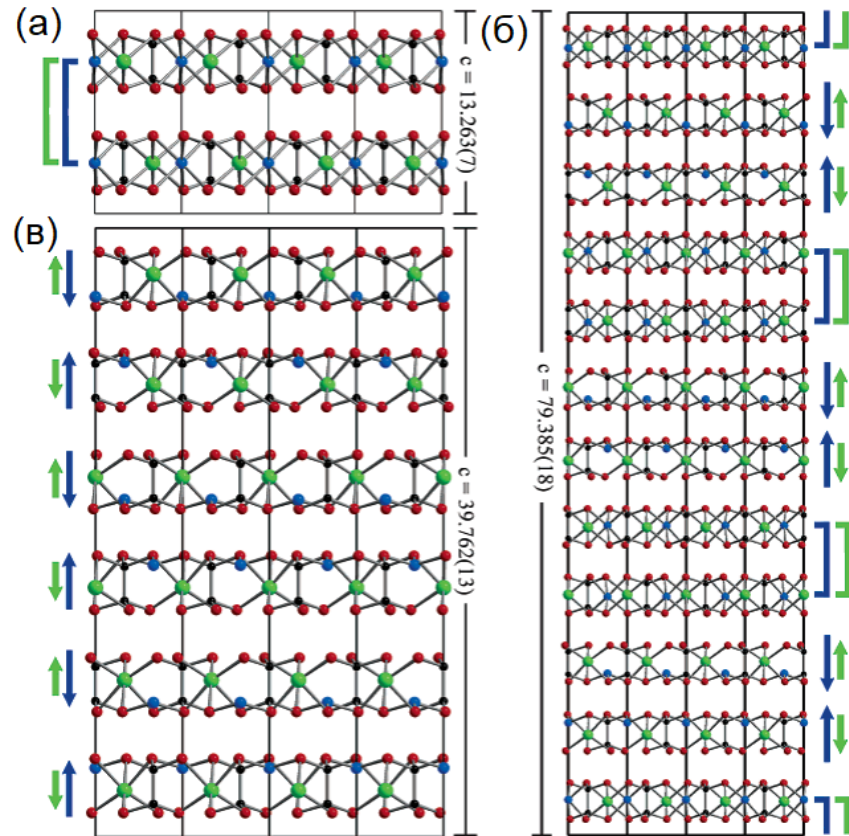


Рис. 2.24. Структура кристалу $\text{CuBiP}_2\text{Se}_6$ вздовж напрямку $[110]$ при 298 К (а), 173 К (б), та 97 К (в). Напрямок зміщення атомів міді показаний стрілками. Неупорядковані атоми міді показані квадратними дужками [63]

В проміжковій фазі (рис. 2.24 (б)) між 173 та 97 К, модульованій перпендикулярно до структурних шарів, хвильові пакети ймовірно добре поширюються вздовж шарів (у цьому напрямку структура періодична, атоми міді та вісмуту перебувають у більш локалізованих позиціях). Однак поперек шарів неоднорідність (модуляція) структури зумовлює мінімальну (біля 1 нм) довжину вільного пробігу. В антисенетоелектричній фазі (рис. 2.24 (в)), нижче 97 К, структура періодична вздовж та поперек шарів, катіони міді та вісмуту досить

добре локалізовані, і довжина вільного пробігу зростає при охолодженні і визначається в основному лише фонон-фононним розсіюванням. Таким чином, дані теплової дифузії ймовірно підтверджують наявність проміжної структурно модульованої фази в $\text{CuBiP}_2\text{Se}_6$.

На рис. 2.13 (e) показано, що теплопровідність $\text{CuBiP}_2\text{Se}_6$ вздовж шарів (коричнева лінія) при нагріванні зменшується до мінімального значення близько 200 К. Вище цієї температури, у неупорядкованій фазі, залежність $\kappa(T)$ демонструє склоподібну поведінку. Теплопровідність у напрямку перпендикулярно до структурних шарів (помаранчева лінія) при нагріванні досягає мінімального значення вже близько 100 К – при переході від антисегнетоелектричної фази до проміжної модульованої фази. Структурна модуляція проміжної фази орієнтована перпендикулярно до структурних шарів. Отже, теплопередача у модульованій фазі вздовж шарів подібна до теплопередачі в антисегнетоелектричній фазі. Навпаки, перенесення тепла перпендикулярно до структурних шарів через температурний інтервал модульованої фази аналогічний теплопровідності у неупорядкованій високотемпературній фазі. На рис. 2.25 показана температурна поведінка довжин вільного пробігу у кристалі $\text{CuBiP}_2\text{Se}_6$.

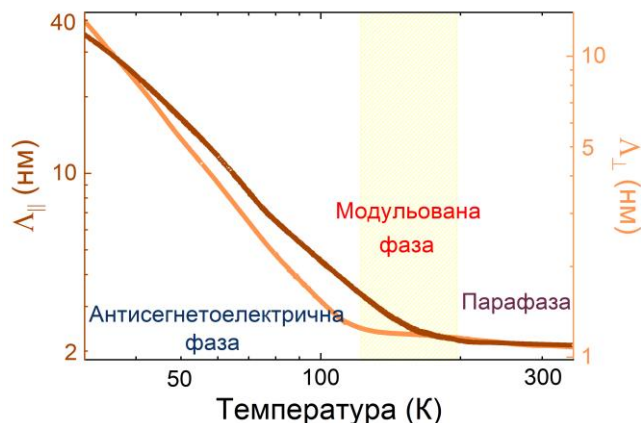


Рис. 2.25. Довжина вільного пробігу як функція температури для кристалу $\text{CuBiP}_2\text{Se}_6$ вздовж (коричнева крива) та перпендикулярно (помаранчева крива) до структурних шарів.

Висновки до розділу 2

Для шаруватих монокристалів $\text{Cu}_{1-x}\text{Ag}_x\text{InP}_2(\text{S},\text{Se})_6$ з $x = 0, 0.1$, та 1 , $\text{AgBiP}_2(\text{S},\text{Se})_6$ та $\text{CuBiP}_2\text{Se}_6$ досліджена теплова дифузія у широкій температурній області $30 - 350$ К. Виявлено істотну теплову анізотропію у всіх шаруватих кристалах, а також фазові переходи у деяких сполуках, що підтверджує різний вплив на систему при заміщенні атомів у катіонній чи аніонній підґратках. Визначена молярна теплоємність з еволюції фононних спектрів для кожного кристалу, поєднавши яку з експериментально отриманими даними теплової дифузії, отримано температурну еволюцію теплопровідності, яка показала, що тепло ефективно переноситься фононами. Відповідно до отриманих результатів розглянуті різноманітні механізми, які виникали у кристалах та відповідальні за низькі значення теплопровідності як-от сильний ангармонізм ґратки, розупорядкування, стереоактивність неподіленої пари, гібридизація електронних орбіталей, а також наявність або відсутність вторинного ефекту Яна-Теллера.

РОЗДІЛ 3. ТЕПЛОВА ДИФУЗИЯ В СЕГНЕТОЕЛЕКТРИЧНИХ ТВЕРДИХ РОЗЧИНАХ $(\text{Pb}_x\text{Sn}_{1-x})_2\text{P}_2(\text{Se}_y\text{S}_{1-y})_6$

3.1. Фазова діаграма сегнетоелектриків $(\text{Pb},\text{Sn})_2\text{P}_2(\text{Se},\text{S})_6$

Сегнетоелектричні сполуки $(\text{Pb},\text{Sn})_2\text{P}_2(\text{Se},\text{S})_6$ є особливо цікавими для дослідження завдяки тому, що вони володіють унікальним поєднанням фоторефрактивних, акустооптичних та електрооптичних властивостей [98, 99], а також завдяки можливості утворення на їхній основі твердих розчинів із достатньо складною фазовою діаграмою, наявністю точки Ліфшиця (ТЛ), неспівмірної фази (НФ), а також структурних фазових переходів (ФП) першого і другого родів [100]. Наявність твердих розчинів серед $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$, $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$, $\text{Pb}_2\text{P}_2\text{S}_6$ та $\text{Pb}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ дозволяє отримати сегнетоелектрики-напівпровідники з бажаними фізичними властивостями. Отже, стає можливим одержання матеріалів з різними структурними та електронними характеристиками для їхнього широкого застосування в різних електронних пристроях. Рисунок 3.1 демонструє загальну модель, яка зображає кристалічну структуру кристалів, сімейства $M_2^{2+}[P_2X_6]^{4-}$ [101].

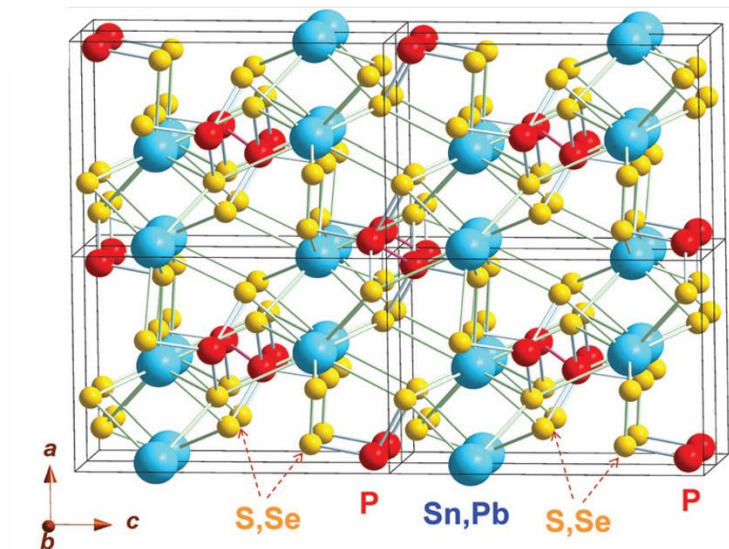


Рис. 3.1. Структура фосфорвмісних халькогенідних кристалів $M_2^{2+}[P_2X_6]^{4-}$. Голубі, червоні та жовті кульки відповідають M^{2+} (Pb, Sn), P та X (S, Se) атомам відповідно [101].

Зупинимось детальніше на основних особливостях кристалічної структури цих сполук. Напівпровідникові кристали $\text{Pb}(\text{Sn})_2\text{P}_2\text{S}(\text{Se})_6$ є іонно-ковалентними сегнетоелектриками з однаковою $[\text{P}_2\text{S}(\text{Se})_6]^{4-}$ аніонною підгрупою. Дві третини центрів октаедра зайняті катіонами M^{2+} . Решту займають P–P зв’язки, які ковалентно зв’язуються з атомами сірки (селену), причому кожен атом фосфору має тетраедричну координацію з трьома атомами сірки (селену) та одним атомом фосфору [100]. У таблиці 3.1 зібрані основні параметри, які характеризують моноклінну кристалічну ґратку тіофосфатів $\text{Sn}(\text{Pb})_2\text{P}_2\text{S}(\text{Se})_6$.

Таблиця 3.1.

Параметри кристалічної ґратки у сегнетоелектричних кристалах $\text{Sn}(\text{Pb})_2\text{P}_2\text{S}(\text{Se})_6$ [100, 102, 103, 104, 105]

Склад	Симетрія	Параметри ґратки			β [°]	Об’єм елементарної комірки [Å ³]
		a [Å]	b [Å]	c [Å]		
Sn₂P₂S₆ (сегнетофаза)	Pc	9.378	7.488	6.513	91.15	456
Sn₂P₂S₆ (парафаза)	P2 ₁ /c	9.362	7.493	6.550	91.17	457
Sn₂P₂Se₆ (сегнетофаза)	Pc	6.805	7.708	9.616	91.03	504.4
Sn₂P₂Se₆ (парафаза)	P2 ₁ /c	6.815	7.671	9.626	91.01	503.2
Pb₂P₂S₆ (парафаза)	P2 ₁ /c	6.612	7.466	11.349	124.09	462
Pb₂P₂Se₆ (парафаза)	P2 ₁ /c	6.910	7.660	11.819	124.38	513

Для кристалів $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ довжина іонних зв'язків Sn–S варіюється в діапазоні 2.77 – 3.451 Å і є значно більшою, ніж довжина P–S та P–P зв'язків. Зв'язки P–S у двох тригональних пірамідах PS_3 , які з'єднуються P–P зв'язками також мають різні довжини (2.015 - 2.035 Å). Атоми олова розташовуються всередині поліедра, сформованого 7 або 8 атомами сірки [106]. Нижче 337 К кристал зазнає параелектричного ФП другого роду в моноклінну фазу, зі зміщенням катіонів олова від центросиметричного положення, який грає роль параметру порядку [106].

Відмінності у кристалічній структурі між $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ та $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ полягають у збільшенні довжини та кутів P–Se зв'язків [104]. Кристал $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ демонструє три фази: при кімнатній температурі він є параелектриком (P_{21}/c), при $T_i \approx 221$ К має місце ФП другого роду до модульованої неспівмірної фази, а також при $T_c \approx 193$ К кристал зазнає ФП першого роду в сегнетоелектричну фазу (Pc) [103, 107, 108]. Період поперечної модульованої хвилі спонтанної поляризації в неспівмірній фазі складає приблизно 14 елементарних комірок [93].

Атоми Sn^{2+} оточуються вісьмома атомами Se, утворюючи бітригональну призму, зображену на рис. 3.2 при низькій (б) та кімнатній температурі (а). Октаедри, які вміщують пару атомів фосфору, з'єднані порожніми октаедрами і утворюють зв'язки вздовж напрямків [010] та [101] [104].

В параелектричній фазі виявлено зміщення катіонів олова приблизно на 0.34 Å. Порівняння кристалічних структур у двох фазах показало, що катіони Sn^{2+} зміщуються з розупорядкованого стану у високотемпературній фазі до розташування олова в низькотемпературній сегнетоелектричній фазі на 0.13 Å [110]. Спонтанна поляризація структури очевидно зростає завдяки цим зміщенням. До того ж, середній напрямок цих зміщень перпендикулярний до напрямку вектора модульованої хвилі в неспівмірній фазі, показуючи першочергове значення таких рухів на формування неспівмірної фази [108, 110].

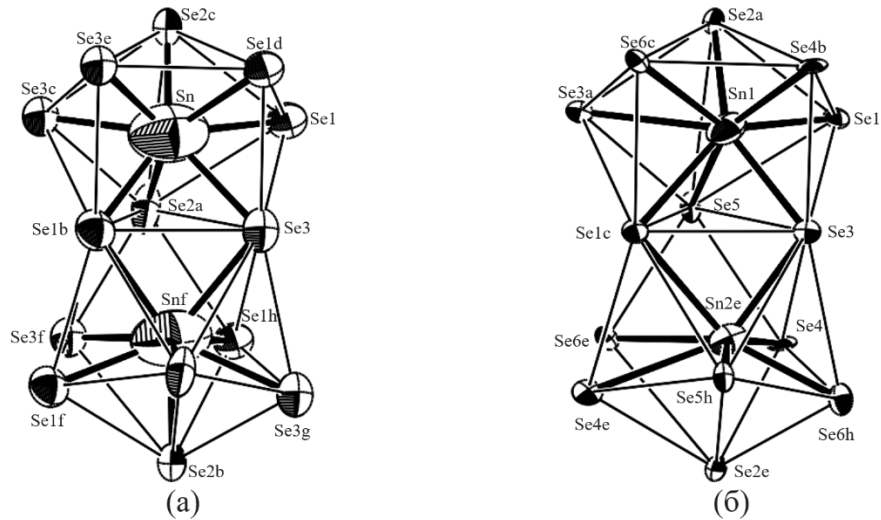


Рис. 3.2. З'єднання двох поліедрів Sn_2Se_8 вздовж напрямку $[010]$ в: (а) - параелектричній фазі (293 К) та (б) – сегнетоелектричній (150 К) [32].

Порівняння параметрів зміщень атомів олова у двох фазах вказує, що вони не пропорційні температурі [110]. Просте наближення Дебая для внеску акустичних фононів передбачає лінійну температурну залежність. На рис.3.3 (еквівалентні) параметри атомного зміщення катіонів Sn^{2+} побудовані при температурах структурних перетворень для кристалів $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ (а) та $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ (б). Параметри атомних зміщень атомів олова в сегнетоелектричній фазі є майже однаковими для обох сполук (штрихові лінії). Параметри атомних зміщень Sn в параелектричній фазі для обох сполук істотно вища, ніж екстрапольовані лінії сегнетоелектричної фази.

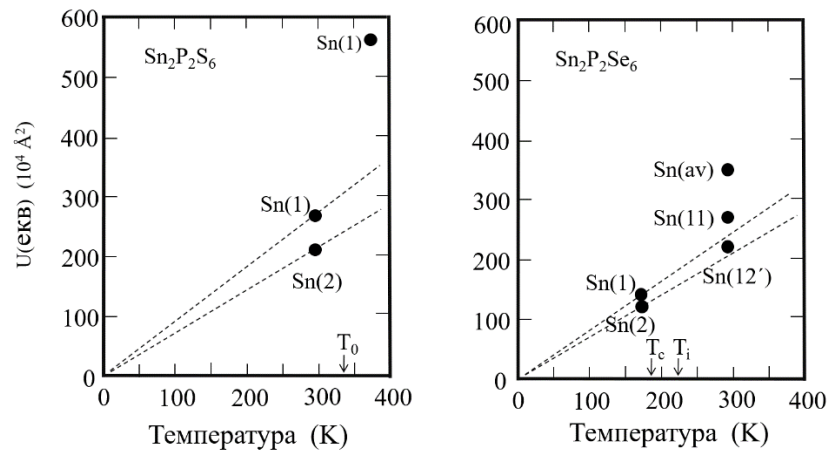


Рис. 3.3. Ізотропні параметри атомного зміщення для катіонів Sn^{2+} для $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ (а) та $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ (б), згідно з рентгенівським дослідженням [110].

При кімнатних умовах кристал $\text{Pb}_2\text{P}_2\text{S}_6$ перебуває у центросиметричній фазі, у якій залишається аж до 0 К. Різниця в об'ємі елементарних комірок є досить малою з огляду на різницю розмірів іонів олова і свинцю: 1.58 Å і 1.75 Å відповідно. Таким чином, іони Sn^{2+} перебувають у менш «стиснутому» стані, що відображається їхньою сегнетоактивністю, а це означає, що сполуки з катіоном Sn^{2+} повинні мати вищу температуру ФП [100].

Для сполуки $\text{Pb}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ єдиною відмінністю від $\text{Pb}_2\text{P}_2\text{S}_6$ є різниця в розмірах іонів, яка провокує зміну параметрів кристалічної ґратки, і власне об'єму елементарної комірки [111, 112].

Протягом останніх десятиліть були здійснені дослідження діелектричних, теплових, оптичних, еластичних та акустичних властивостей твердих розчинів сімейства кристалів $\text{Sn}(\text{Pb})_2\text{P}_2\text{S}(\text{Se})_6$, які роблять можливим всебічно описати їхню фазову діаграму [19, 42, 113, 114, 115, 116, 117, 118, 119, 120, 121, 122, 123, 124, 125, 126, 127, 128, 129, 130, 131, 132, 133]. Розглянемо основні особливості фазової діаграми «температура-концентрація» для сегнетоелектричних сполук $(\text{Pb}_y\text{Sn}_{1-y})_2\text{P}_2(\text{Se}_x\text{S}_{1-x})_6$, замінюючи атоми сірки на селен і олова на свинець (рис. 3.4).

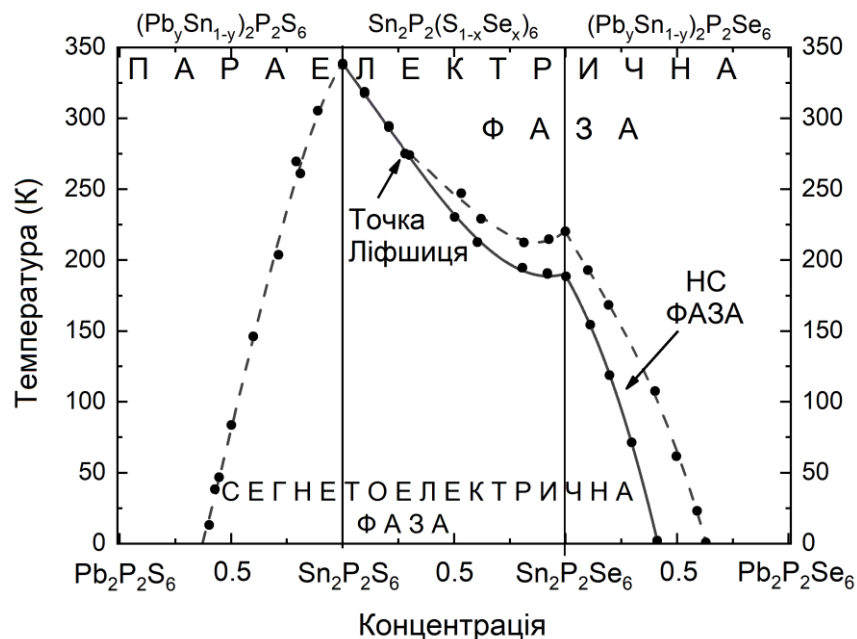


Рис. 3.4. Фазова діаграма сегнетоелектриків $\text{Sn}(\text{Pb})_2\text{P}_2\text{S}(\text{Se})_6$: пунктирною лінією позначено ФП другого роду з параелектричної до

сегнетоелектричної фази в $(\text{Pb}_y\text{Sn}_{1-y})_2\text{P}_2\text{S}_6$ та в $\text{Sn}_2\text{P}_2(\text{Se}_x\text{S}_{1-x})_6$ з $y < 0.28$, коли в $\text{Sn}_2\text{P}_2(\text{Se}_x\text{S}_{1-x})_6$ з $y > 0.28$ і $(\text{Pb}_y\text{Sn}_{1-y})_2\text{P}_2\text{Se}_6$ вона позначає перехід до неспівмірної фази (НС). Суцільною лінією позначено ФП першого роду з НС в сегнетоелектричну фазу [100].

Заміна катіонів S^{2+} на Se^{2+} для $x < 0.28$ веде до плавного розщеплення лінії ФП другого роду (пунктирна лінія на рис. 3.4) на лінію ФП першого роду (суцільні лінії) при $y = 0.28$. При повній заміні сірки на селен мають місце два ФП: ФП другого роду при $T_i = 221$ К та ФП першого роду при $T_c = 193$ К [107, 120]. Заміна олова свинцем в $(\text{Pb}_y\text{Sn}_{1-y})_2\text{P}_2\text{S}_6$ різко знижує температуру сегнетоелектричного ФП аж до 4.2 К для $y = 0.61$. У цьому випадку ФП не змінює свій характер і залишається неперервним [105].

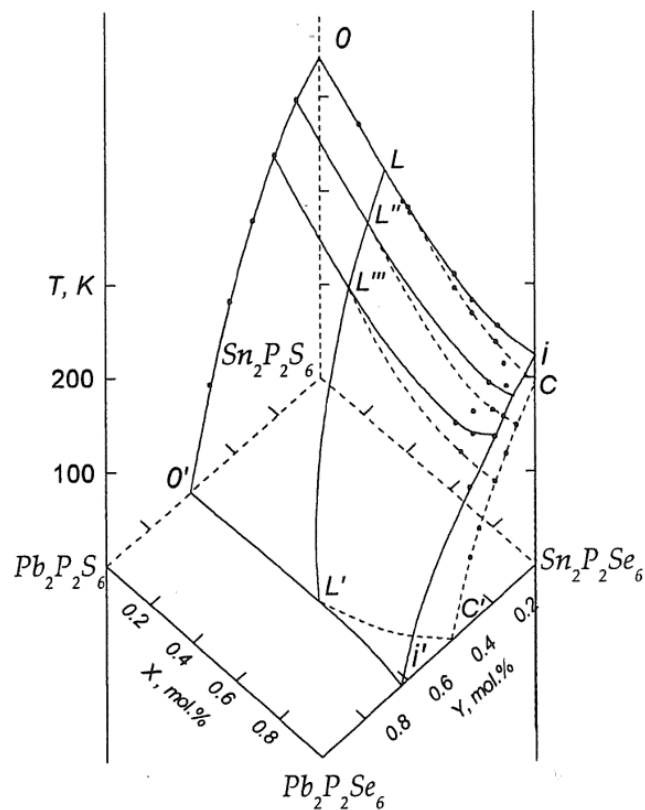


Рис. 3.5. Фазова діаграма змішаних кристалів $\text{Sn}(\text{Pb})_2\text{P}_2\text{S}(\text{Se})_6$. Пунктирними лініями позначені лінії ФП другого роду, суцільними – ФП першого роду [133].

Заміна олова свинцем у катіонній підгратці в $(\text{Pb}_y\text{Sn}_{1-y})_2\text{P}_2\text{Se}_6$ дає такий самий ефект, як і у сполуках із сіркою. Іони свинцю понижують температуру переходів T_i та T_c . У той же час, збільшення концентрації свинцю збільшує ширину неспівмірної фази. Для прикладу, температурна область у якій існує НС фаза розширюється. Вона становить понад 100 К при $y = 0.4$. Також варто зазначити, що лінії ФП першого та другого родів досягають 0 К при $y = 0.40$ та $y = 0.61$ відповідно [105].

На основі досліджень молярної теплоємності та діелектричних вимірюваннях [133], була визначена еволюція характеру ФП та вигляд композиційної фазової діаграми в $\text{Sn}(\text{Pb})_2\text{P}_2\text{S}(\text{Se})_6$. При одночасній заміні свинцю та сірки оловом та селеном відповідно, температури T_i та T_c знижуються з однаковим темпом, тобто ширина НС фази є майже незмінною (рис. 3.5).

3.1.1. Фазова діаграма $\text{Sn}_2\text{P}_2(\text{Se}_x\text{S}_{1-x})_6$. Точка Ліфшиця на діаграмі стану

Розглянута раніше загальна форма фазової діаграми станів може бути поділена на три частини: $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6 - \text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$, $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6 - \text{Pb}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ та $\text{Pb}_2\text{P}_2\text{S}_6 - \text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$. Перш за все, розглянемо наявні у літературі дані по фазовим діаграмам температура-концентрація для сполук $\text{Sn}_2\text{P}_2(\text{Se}_x\text{S}_{1-x})_6$. Дані із рентгенівської дифракції [109, 115], ультразвукових [127, 129], діелектричних [116, 130] та калориметричних [42, 119, 125] досліджень зібрані на рис. 3.6. При заміщенні іонів сірки на селен, відбувається відносно повільне зниження температури ФП. Також стає чітко видно, що лінія ФП починає розщеплюватись при досягненні концентрації селену $x \sim 0.28$, $T = 284$ К. Точка, при якій відбувається таке розщеплення фаз називається точкою Ліфшиця (ТЛ), яка розділяє ФП із параелектричної фази у сегнетоелектричну фазу або неспівмірну (НС) фази. У модульованій НС фазі кристал описується такою ж точковою групою симетрії, як і у параелектричній фазі – $(P2_1/c)$.

Положення ТЛ може бути також оцінене з еволюції температурної залежності фононних спектрів при різних концентраціях сірки та селену у

катіонній підґратці. За результатами, отриманими з даних нейтронного розсіювання, виявлено лінійну взаємодію низькоенергетичних м'яких оптичних та акустичних фононних гілок у кристалі $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ [131]. Ця взаємодія була описана феноменологічно як інваріант Ліфшиця у функції термодинамічного потенціала для одновісних сегнетоелектриків з НС фазою [131, 132]. Така лінійна взаємодія поблизу ТЛ впливає з пом'якшенням акустичних фононів, які спостерігались для кристалів $\text{Sn}_2\text{P}_2(\text{Se}_x\text{S}_{1-x})_6$ при ультразвукових дослідженнях та аналізі Мандельштам-Бріллоєнівського розсіювання світла у даних кристалах [127].

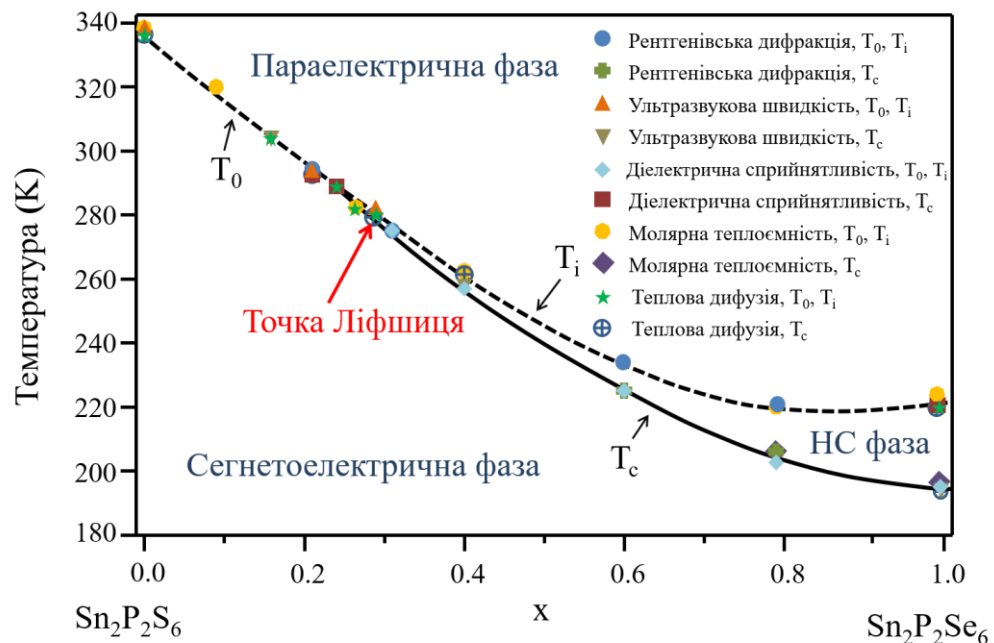


Рис. 3.6. Фазова діаграма кристалів $\text{Sn}_2\text{P}_2(\text{Se}_x\text{S}_{1-x})_6$. T_0 при $x < 0.28$ та T_i при $x > 0.28$ є параелектричний-сегнетоелектричний та параелектричний-НС ФП другого роду відповідно (штрихова лінія). T_c є НС-сегнетоелектричним ФП першого роду при $x > 0.28$ (суцільна лінія) [42, 109, 115, 116, 117, 125, 127, 129, 130].

Експерименти з рентгенівської дифракції [109] показали, що при заміщенні атомів у аніонній підґратці є лише один варіант орієнтації хвильового вектора модуляції у НС фазі. Отже, можна припустити, що тільки довжина хвильового вектора залежить від температури, коли напрямок залишається майже

константою. Швидкість зниження його значення при охолодженні збільшується при наближенні до ТЛ (рис.3.7.) [109]. Таким чином, вектор модуляції на лінії $T_i(x)$ змінюється як $q_i^2 \sim (x - x_{LP})$ (рис. 3.8). Така поведінка добре узгоджується з поведінкою, яка передбачається для моделі у наближенні середнього поля при близькості до ТЛ [134].

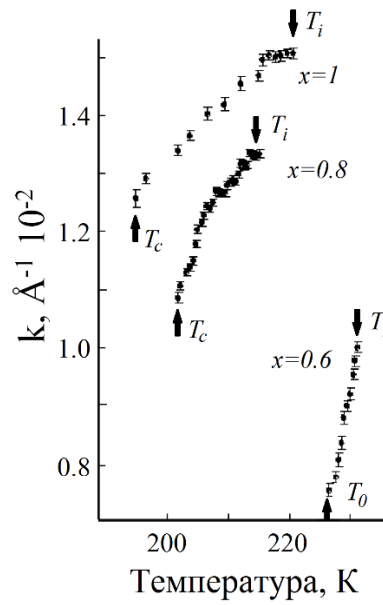


Рис. 3.7. Температурна поведінка хвильового вектора модуляції в кристалах $\text{Sn}_2\text{P}_2(\text{Se}_y\text{S}_{1-y})_6$ в НС фазі [109].



Рис. 3.8. Концентраційні залежності хвильового числа (1) та температурної ширини НС фази (2) в кристалах $\text{Sn}_2\text{P}_2(\text{Se}_x\text{S}_{1-x})_6$ [109].

Дослідження температурної залежності поздовжньої швидкості гіперзвуку за допомогою спектроскопії Мандельштам-Бріллюена в [129] для кристалів $\text{Sn}_2\text{P}_2(\text{Se}_x\text{S}_{1-x})_6$ у напрямку [001] наведені на рис. 3.9. Для $x = 0.22$, аномалія

поздовжньої швидкості гіперзвуку має найчіткішу форму та досягає мінімального значення близько 3100 м/с (рис. 3.9 (г)). Для кристалу із 30% селену, аномалія швидкості гіперзвуку стає мількішою через температурний гістерезис НС фази та переходу першого роду.

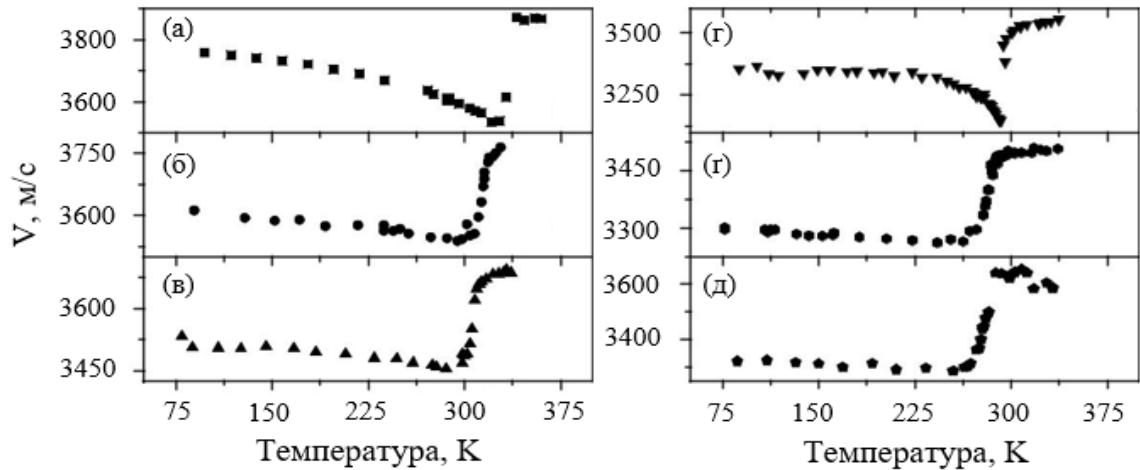


Рис. 3.9. Температурна залежність поздовжньої швидкості гіперзвуку для кристалів $\text{Sn}_2\text{P}_2(\text{Se}_x\text{S}_{1-x})_6$: (а) $x = 0$, (б) $x = 0.10$, (в) $x = 0.15$, (г) $x = 0.22$, (д) $x = 0.28$, (е) $x = 0.30$ [129].

Рис. 3.10 (а) демонструє концентраційну поведінку швидкості гіперзвуку в параелектричній фазі, яка була визначена згідно з даними, отриманими на рис. 3.9. Мінімальне значення швидкості мав зразок із концентрацією $x_{LP} = 0.28$.

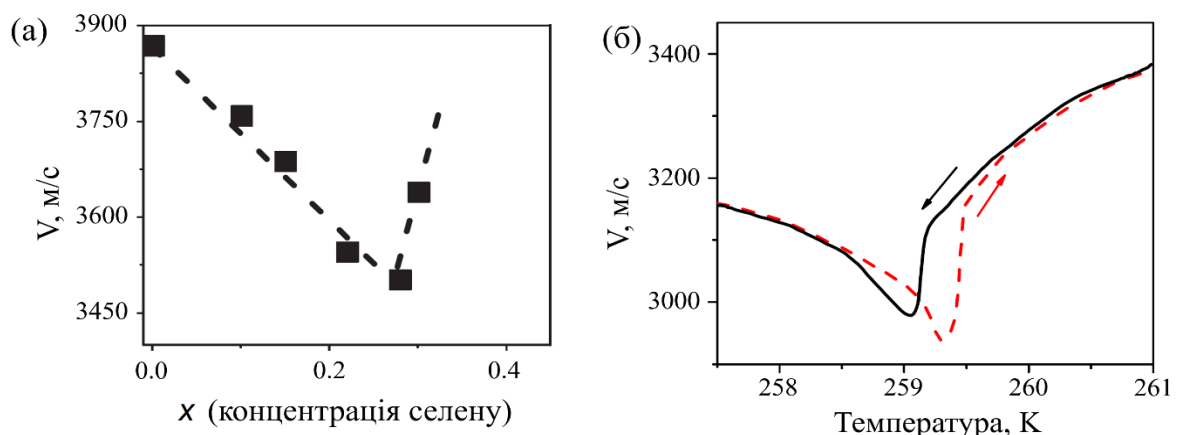


Рис. 3.10. Температурна залежність: (а) - концентраційної поведінки швидкості гіперзвуку в параелектричній фазі; (б) - поздовжня швидкість ультразвуку у кристалі $\text{Sn}_2\text{P}_2(\text{Se}_{0.4}\text{S}_{0.6})_6$ [129].

Дані швидкості ультразвуку у кристалі $\text{Sn}_2\text{P}_2(\text{Se}_{0.4}\text{S}_{0.6})_6$ (рис. 3.10 (б)) вказують на наявність температурного гістерезису ~ 0.3 К в режимі охолодження/нагрівання [129]. Цей гістерезис можна порівняти з температурним інтервалом НС фази для даного складу.

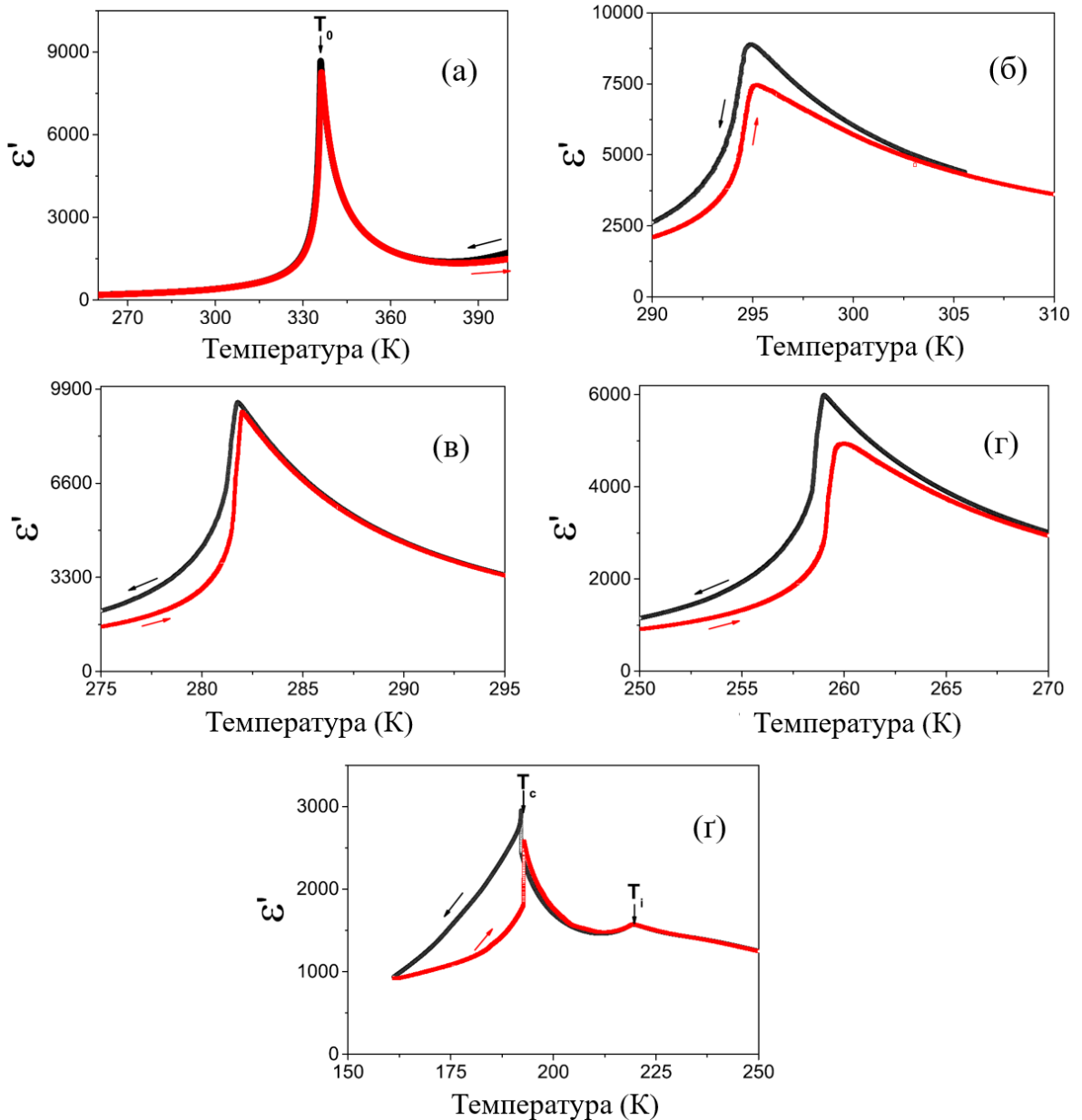


Рис. 3.11. Температурні залежності діелектричної сприйнятливості для кристалів $\text{Sn}_2\text{P}_2(\text{Se}_x\text{S}_{1-x})_6$ у режимі нагрівання/охолодження зі швидкістю 0.005 К/хв: (а) $x = 0$; (б) $x = 0.22$; (в) $x = 0.28$; (г) $x = 0.4$; (д) $x = 1$ [129].

У тій самій роботі [129] автори вивчали діелектричні властивості у кристалах $\text{Sn}_2\text{P}_2(\text{Se}_x\text{S}_{1-x})_6$. У цих дослідженнях встановлено, що у випадку кристала $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ чітко видні два ФП ($T_c \sim 195$ К та $T_i \sim 223$ К) із НС фазою шириною $T_i - T_c \sim 28$ К (рис. 3.11 (г)), та наявність НС фази шириною ~ 0.6 К для $\text{Sn}_2\text{P}_2(\text{Se}_{0.4}\text{S}_{0.6})_6$ (рис. 3.11 (г)), коли для інших концентрацій спостерігався тільки один ФП (рис.3.11 (а, б, в)).

3.1.2. Фазова діаграма $(\text{Pb}_y\text{Sn}_{1-y})_2\text{P}_2\text{S}_6$

Розглянемо фазову діаграму фосфорвмісних халькогенідних сегнетоелектричних кристалів $(\text{Pb}_y\text{Sn}_{1-y})_2\text{P}_2\text{S}_6$. Температурні залежності ФП від концентрації, отримані з діелектричних [114] та калориметричних [135] вимірювань.

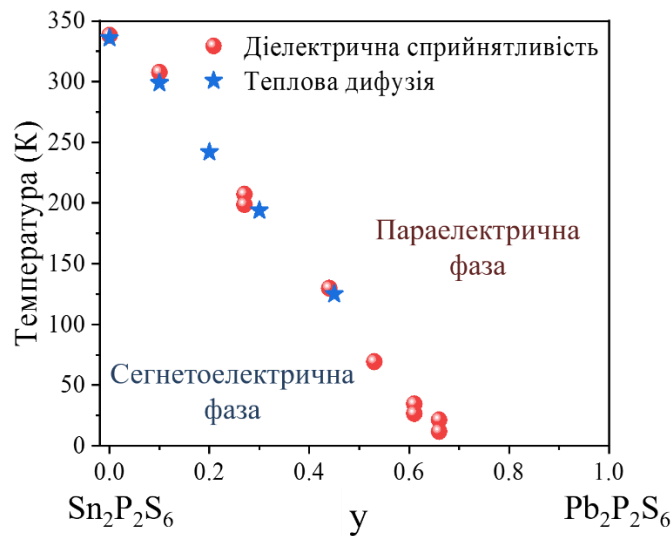


Рис. 3.12. Фазова діаграма кристалів $(\text{Pb}_y\text{Sn}_{1-y})_2\text{P}_2\text{S}_6$. Для складів з $y = 0.27, 0.61$ та 0.66 показані положення діелектричних аномалій. Червоні кружки – дані з діелектричних досліджень [114], сині зірочки – дані по вимірюванню теплової дифузії [135].

Діелектричні вимірювання, проведені Рушанським та співавторами [19] для кристалів: $y = 0, 0.1, 0.2, 0.3$, та 0.45 (рис. 3.13) показали, що для концентрації свинцю $y = 0.2$ може проявлятися явище кросоверу, коли

сегнетоелектричний ФП змінює свій характер на перший рід (поява трикритичної точки (ТКТ)), і при $y > 0.2$ може мати місце деяке співіснування фаз, яке можна побачити із трансформації низькочастотних температурних аномалій діелектричної сприйнятливості (рис.3.13 (а)). Для зразку із $y = 0.3$, аномалій кривих діелектричної сприйнятливості стають ширшими і мають чіткий температурний гістерезис.

Температурні аномалії у сегнетоелектричній фазі для цих складів дещо розвиваються. Для $y = 0.45$ діелектричні втрати мають найвище значення в околі ФП, її температурна залежність має форму майже симетричного максимуму (рис. 3.13 (б) крива 5). Також при охолодженні/нагріванні видно чіткий температурний гістерезис, що може свідчити про ФП першого роду [19].

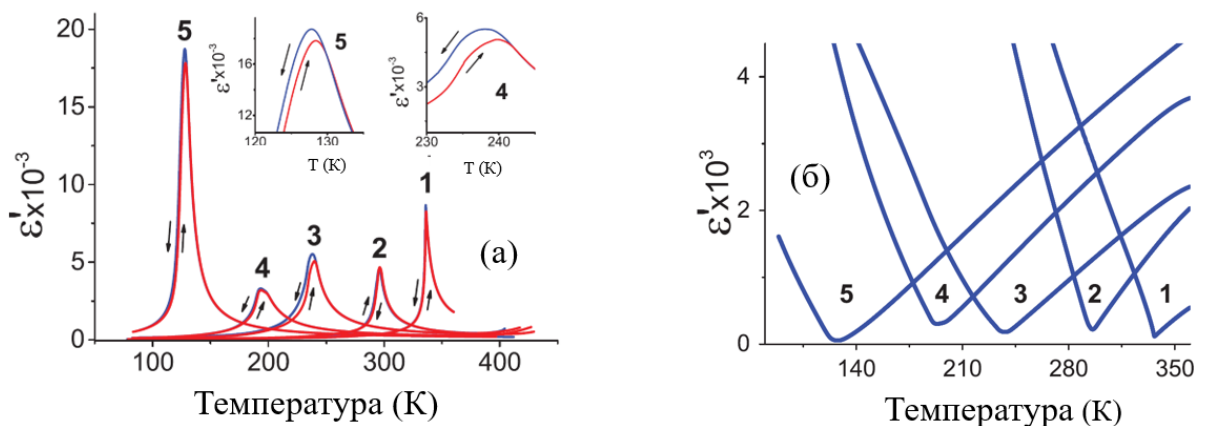


Рис. 3.13. (а) – температурна залежність дійсної частини діелектричної сприйнятливості при 10^4 Гц при охолодженні (сині криві) та нагріванні (червоні), (б) – обернена дійсна частина діелектричної сприйнятливості при охолодженні для кристалів $(\text{Pb}_y\text{Sn}_{1-y})_2\text{P}_2\text{S}_6$. (1) – 0; (2) – 0,1; (3) – 0,2; (4) – 0,3 та (5) – 0,45 [19].

Дані дослідження ультразвуку, отримані з тієї ж роботи [19] свідчать про те, що із 30% свинцю форма аномалії суттєво відрізняється (рис. 3.14). Така аномалія може бути пояснена наступним чином: для $y = 0.3$ ФП першого роду вже досягнутий і внаслідок співіснування фаз аномалія набуває складнішої форми [19].

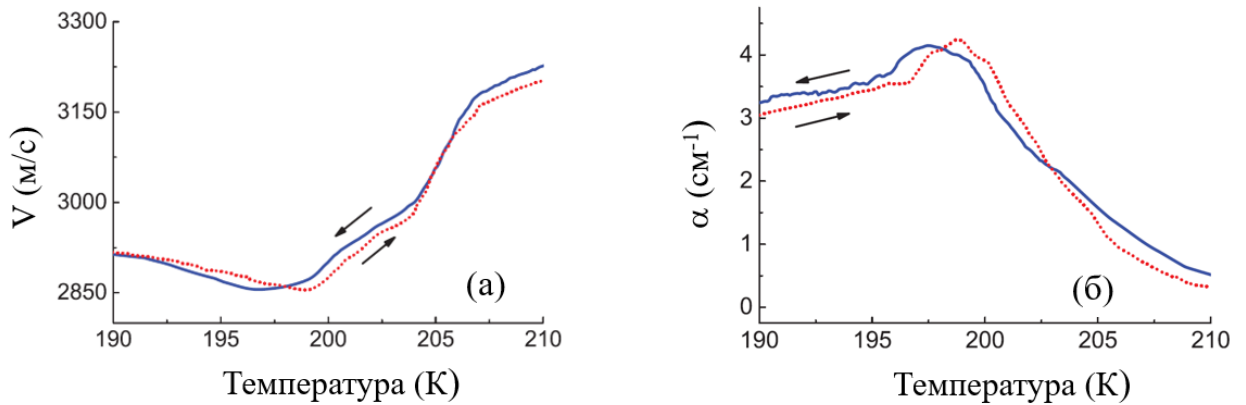


Рис. 3.14. Температурна залежність швидкості ультразвуку (а) та ультразвукові затухання (б) при охолодженні (синя крива) та нагріванні (червона пунктирна лінія) для кристалу $(\text{Pb}_{30}\text{Sn}_{70})_2\text{P}_2\text{S}_6$ [19].

3.1.3. Фазова діаграма кристалів $(\text{Pb}_y\text{Sn}_{1-y})_2\text{P}_2\text{Se}_6$

Дані зі світлопропускання [105] та з калориметричних досліджень [118, 136] зібрані на рисунку 3.15.

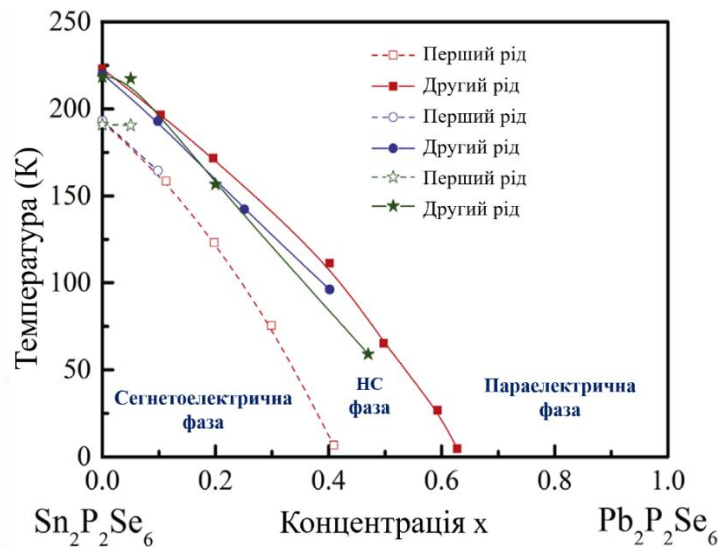


Рис. 3.15. Фазова діаграма для твердих розчинів $(\text{Pb}_y\text{Sn}_{1-y})_2\text{P}_2\text{Se}_6$. Кружки відповідають [105], квадрати - [118] та зірочки - [136].

Як зазначалось у попередньому підрозділі, кристал $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ має два ФП з модульованою НС фазою між ними, шириною близько 28 К. Подальша заміна олова свинцем збільшує ширину цієї фази до 65 К при $y = 0.3$ [105]. Поряд із цим, зі збільшенням концентрації свинцю температура ФП зменшується. Таке

зменшення може бути пояснене наступним чином: іонний радіус іонів Pb^{2+} є більшим за Sn^{2+} , а отже збільшення кількості свинцю збільшує простір для олова. В результаті, рух олова стає легшим, і його іони можуть рухатись з меншою тепловою енергією, що у свою чергу веде до зменшення температури ФП [118]. Подальше збільшення концентрації свинцю розмиває неперервний перехід. У кристалі $Pb_2P_2Se_6$ ФП повністю відсутній [136].

3.1.4. Трикритична точка та трикритична точка Ліфшиця

У попередніх підрозділах ми розглядали фазову діаграму кристалів $(Pb_ySn_{1-y})_2P_2(Se_xS_{1-x})_6$, використовуючи у якості змінної концентрацію (x або y). Таким чином, ми можемо виділити три різні фази, обмежені лініями ФП першого та другого родів, а також наявність точки Ліфшиця. У цьому підрозділі ми розглянемо можливість появи трикритичної точки (ТКТ) та трикритичної точки Ліфшиця (ТКТЛ) у кристалах $Sn(Pb)_2P_2S(Se)_6$ із додаванням нової змінної – тиску p . Добре відомо, що кристали сімейства $Sn_2P_2S_6$ – одновісні сегнетоелектрики із наявним триямним потенціалом для флуктуацій спонтанної поляризації [97]. Термодинаміка такої системи повинна розглядатись в рамках моделі Блюме-Емері-Гріффітса (БЕГ), яка грає визначальну роль при розробці теорії мультিকритичних точок, де псевдоспін може мати три різні значення $S_i = 0, +1$ та -1 [137]. Іншою характерною ознакою моделі БЕГ є можливість появи ТКТ на діаграмі станів, у якій відбувається зміна роду переходу, тобто ФП другого роду змінюється на ФП першого роду. Як відомо із роботи [42], заміна сірки на селен спричиняє появу дефектів типу випадкове поле, але їхній вплив не відіграє суттєвої ролі, тому що вони не спричиняють якого-небудь розмиття критичної аномалії. Проте, для правильного опису моделі БЕГ із впливом таких дефектів є необхідним доповнити її моделлю ANNNI (axial-next-nearest-neighbor-Ising), яка на відміну від моделі БЕГ, враховує також особливості міжкоміркових взаємодій [19]. Така комбінація припускає існування ТКТ, а також проміжної НС фази на фазовій діаграмі $Sn_2P_2(Se_{1-x}S_x)_6$ при $x > x_{LP}$ [19]. На відміну від $Sn_2P_2(Se_{1-x}S_x)_6$, введення свинцю у катіонну підґратку у твердих

розчинах $(\text{Pb}_y\text{Sn}_{1-y})_2\text{P}_2\text{S}(\text{Se})_6$ істотно видозмінює загальну гібридизацію електронних орбіталей, яка викликає, у свою чергу, появу сильних дефектів типу випадкове поле. Для таких випадків необхідно застосовувати БЕГ модель із врахуванням таких дефектів [138].

Декілька робіт [19, 139, 140] присвячено пошуку ТКТ у кристалах $\text{Sn}(\text{Pb})_2\text{P}_2\text{S}(\text{Se})_6$. Рентгенівські дослідження у кристалі $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ при стисненні виявили аномальну точку із координатами $T \approx 296$ К при $p \approx 0.18$ ГПа, яку автори інтерпретували як можливу ТКТ [139]. У роботі [140] встановлено, що для $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$, ТКТ досягається при $T_{\text{TCT}} \approx 220$ К, $p_{\text{TCT}} \approx 0.6$ ГПа. При лінійній екстраполяції ТКТ досягала 0 К при тиску близько 1.5 ГПа (рис. 3.16) [140]. Для $(\text{Pb}_y\text{Sn}_{1-y})_2\text{P}_2\text{S}_6$ параелектрична фаза стає стабільною біля 0 К при $x \sim 0.7$ [2]. Порівняння баричних та концентраційних залежностей показує, що стабільність параелектричного стану у кристалі $\text{Pb}_2\text{P}_2\text{S}_6$ можна порівнювати з поведінкою кристала $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ під тиском у 2.2 ГПа [140].

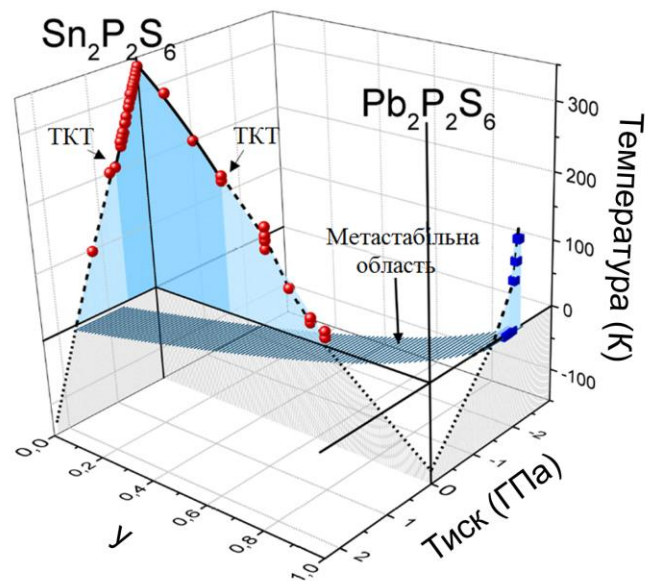


Рис. 3.16. Фазова діаграма температура-тиск для кристала $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ та фазова діаграма температура-склад для $(\text{Pb}_y\text{Sn}_{1-y})_2\text{P}_2\text{S}_6$ [140]. ТКТ розташовується близько 220 К для $p \approx 0.6$ ГПа [140] або для концентрації $y \approx 0.3$ [2].

Щодо можливої наявності ТКТЛ на діаграмі станів, як видно з рис. 3.17, її

появу можна досягти при $T = 225$ К і $p = 0.28$ ГПа для $(\text{Pb}_{0.12}\text{Sn}_{0.88})_2\text{P}_2(\text{Se}_y\text{S}_{1-y})_6$, а також при $T = 295$ К і за атмосферного тиску у кристалі $(\text{Pb}_{0.12}\text{Sn}_{0.88})\text{P}_2\text{S}_6$ [141].

У роботі [142], експериментально знайдена ТКТЛ у кристалі $(\text{Pb}_{0.05}\text{Sn}_{0.95})\text{P}_2(\text{Se}_{0.28}\text{S}_{0.72})_6$ при $T_c = 259.12$ К зі значенням критичного індексу $\alpha = 0.638$, яка цілком задовольняє передбачення для моделі БЕГ із врахуванням дефектів типу «випадкове поле» для систем з локальним трьохямним потенціалом для флуктуацій параметру порядку.

Також особливу увагу необхідно приділити дослідженням оптичного двопронезаломлення для кристалів $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ та $\text{Sn}_2\text{P}_2(\text{Se}_{0.28}\text{S}_{0.72})_6$ під високим гідростатичним стисненням [143]. Для $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$, показано, що значення критичного індексу β поступово зменшується до 0.25 ± 0.01 в області тисків 4.1 – 4.5 кбар (рис. 3.18 (а)). Це відповідає термодинамічним умовам трикритичності. Критичний індекс досягає значення, меншого за 0.25 при ~ 4.5 кбар. Очевидно, що при вищому тиску значення повинні відповідати термодинамічним умовам, при яких відбувається ФП першого роду.

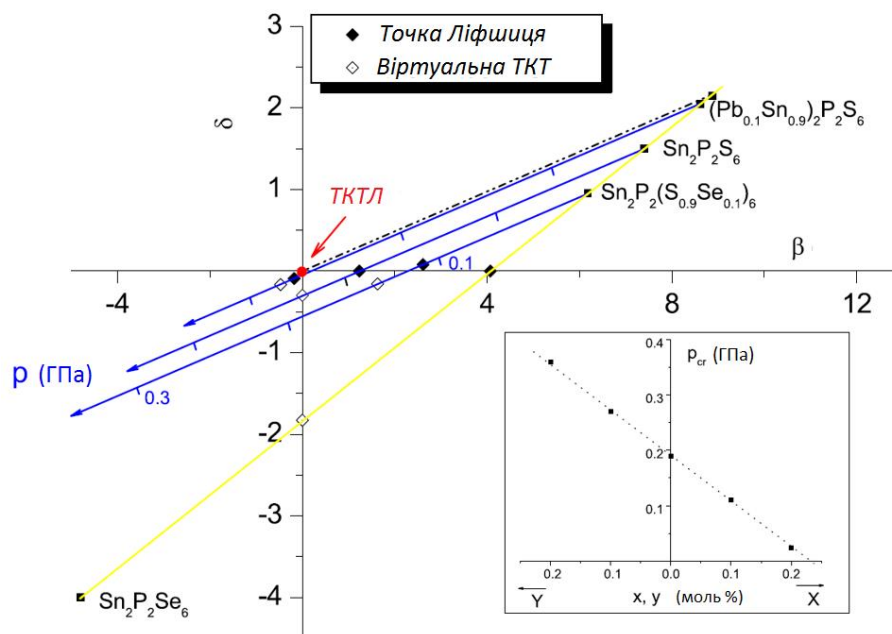


Рис. 3.17. Концентраційна і барична «термодинамічна траєкторія» у площині δ - β для $(\text{Pb}_y\text{Sn}_{1-y})_2\text{P}_2(\text{Se}_x\text{S}_{1-x})_6$ [141].

Для $\text{Sn}_2\text{P}_2(\text{Se}_{0.28}\text{S}_{0.72})_6$ (рис.3.18 (б)) значення критичного індексу β також

зменшується зі збільшенням тиску і стає меншим за 0.25. Це може бути зумовлено розщепленням параелектричного-сегнетоелектричного ФП [143]. Отже, згідно з цими результатами можна прийти до висновку, що точка $p \sim 2.5$ кбар відповідає термодинамічній координаті, при якій сегнетоелектричний-параелектричний ФП першого роду розщепляється на два переходи: параелектричний-НС другого роду та НС-сегнетоелектричний першого роду.

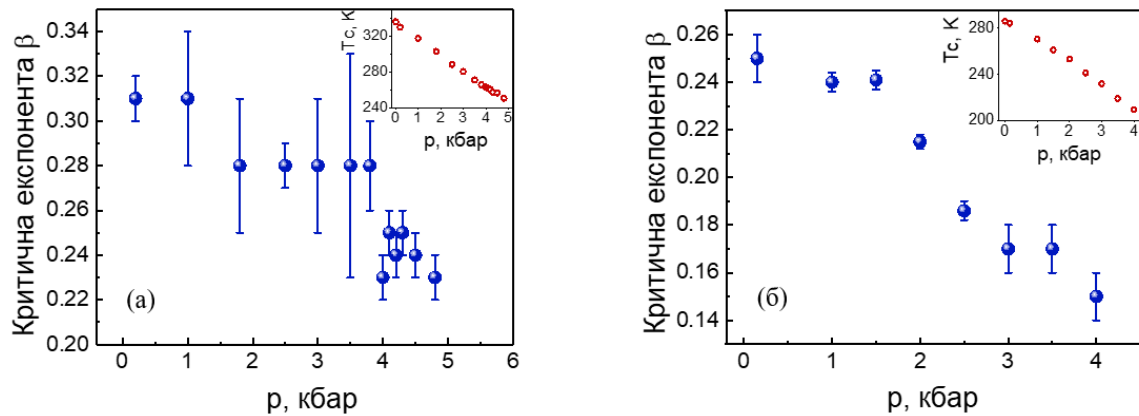


Рис. 3.18. Залежність критичного індексу β від гідростатичного стиснення для $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ (а) та $\text{Sn}_2\text{P}_2(\text{Se}_{0.28}\text{S}_{0.72})_6$ (б). На вставці показана залежність критичної температури від стиснення [143].

3.2. Класична та сучасна теорії фазових переходів для сегнетоелектриків

Для того, щоб краще розуміти фізичну природу сегнетоелектриків, необхідним є вивчення фазових переходів у них. Зусиллями багатьох вчених була розроблена феноменологічна теорія сегнетоелектричності [144, 145, 146, 147, 148, 149, 150, 151, 152, 153, 154]. Найбільшої уваги заслуговує феноменологічна теорія фазових переходів Ландау [144, 145, 146, 147]. Ландау був першим, хто ввів поняття параметру порядку η , яке якісно характеризує перехід, що виникає з порушення симетрії. $\eta=0$ вище критичної температури (температура, при якій має місце ФП) і $\eta \neq 0$ нижче. При ФП першого роду параметр порядку змінюється стрибкоподібно, тоді як при ФП другого роду – неперервно. У таких переходах, на відміну від ФП першого роду відсутній температурний гістерезис при зміні фізичних величин.

Розглянемо однокомпонентний параметр порядку і термодинамічний

потенціал в околі фазового переходу для ізотропного середовища або кристала із кубічною симетрією для нього. Його можна представити у вигляді ряду Тейлора [100]

$$\phi = \phi_0 + \frac{A}{2} P^2 + \frac{B}{4} P^4 + \frac{C}{6} P^6 + \dots + \frac{\delta}{2} (\bar{\nabla} P)^2 + \frac{g}{2} (\bar{\nabla} P)^2 + \lambda P^2 (\bar{\nabla} P)^2 + \dots, \quad (3.1)$$

де ϕ_0 - густина вільної енергії у парафазі.

Густина термодинамічного потенціалу для одновісних сегнетоелектриків $\text{Sn}_2\text{P}_2(\text{Se}_x\text{S}_{1-x})_6$ може бути записана у наступній формі [155]:

$$\phi = \phi_0 + \frac{\alpha}{2} P^2 + \frac{\beta}{4} P^4 + \frac{\gamma}{6} P^6, \quad (3.2)$$

де $\alpha = \chi(T - T_c)$, χ – пов'язана із константою Кюрі-Вейса, T_c – температура ФП (критична температура), β та γ – феноменологічні коефіцієнти, які не залежать від температури та є додатними (від'ємна β вказує на ФП першого роду). Конкретні значення деяких феноменологічних коефіцієнтів описуватимуть окремі ФП. Наприклад, для трикритичної точки (ТКТ) $\alpha = 0$ та $\beta = 0$, а для точки Ліфшиця (ТЛ) – $\alpha = 0$ та $\gamma = 0$. Класична теорія також включає можливість прив'язувати до параметра порядку і деякі інші величини, як-от деформація, що є корисним у випадку досліджень одновісних сегнетоелектриків [155]

$$\phi = \phi_0 + \frac{\alpha}{2} P^2 + \frac{\beta}{4} P^4 + \frac{\gamma}{6} P^6 + \frac{1}{2} c_{ijkl} u_{ij}^2 + r_{ijkl} u_{ij} P^2 \quad (3.3)$$

де c_{ijkl} – матриця пружних модулів, u_{ij} – тензор деформації, r_{ijkl} – коефіцієнт електрострикції, члени інших порядків можна не брати до уваги. Рівняння 3.3 є скороченою версією потенціалу Ландау-Халатнікова, який включає у себе ще більшу кількість компонент [147, 155].

Для того, щоб отримати вимірювану величину, таку як питома теплоємність, необхідно, щоб вільна енергія була мінімізована по відношенню до параметру порядку, щоб отримати рівноважне значення параметра порядку в сегнетоелектричній фазі. Таким чином, з урахуванням рівняння 3.3 ізобарна теплоємність кристала при $T < T_c$ може бути знайдена як [155]

$$C_p = -T \left(\frac{\partial^2 \phi}{\partial T^2} \right)_P = C_p^0 + \frac{\alpha^2}{2\beta'} \frac{T}{\sqrt{1-4A\tau}}, \quad (3.4)$$

де C_p^0 – теплоємність вище точки Кюрі, $\tau = \frac{T-T_c}{T_c}$ – приведена температура.

$$\beta' = \beta - \frac{2r_{ijkl}}{c_{ijkl}^2} \text{ та } A = \frac{\gamma\alpha}{\beta'^2}. \quad (3.5)$$

Отже, аномальна частина теплоємності має наступну форму:

$$\Delta C_p = \frac{\alpha^2}{2\beta'} \frac{T}{\sqrt{1-4A\tau}}. \quad (3.6)$$

Однак, такий підхід на жаль не може застосовуватись до більшості матеріалів, оскільки, коли у реальній фізичній системі τ прямує до нуля, починають з'являтися флуктуації параметру порядку, які при зменшенні τ стають дедалі сильнішими, стаючи домінантними при переході. Це не передбачається класичною теорією Ландау, де встановлено, що параметр порядку залишається однорідним по всьому матеріалу [145, 146].

Феноменологічна теорія Ландау застосовується в області приведених температур, де може бути використана перша флуктуаційна поправка, в рамках якої повинен бути розроблений новий підхід. Такий критерій для застосовності теорії Ландау часто називається критерієм Гінзбурга E_{LG} [150]. Також, необхідно взяти до уваги той факт, що така область не може бути більшою за кореляційну довжину ζ яка показує наскільки далеко флуктуації параметра порядку відчуваються у матеріалі, або іншими словами, розмір таких флуктуацій. Тому, E_{LG} може бути визначений як [150]

$$E_{LG} = \frac{\left| \int_V d^d r G(r) \right|}{\int_V d^d r \eta(r)^2}, \quad (3.7)$$

де $V = \zeta(T)^d$ – об'єм кореляцій, $G(r)$ – двоточкова кореляційна функція, d – розмірність системи ($d = 1, 2, 3, 4, \dots$), та $\eta(r)$ враховує, що параметр порядку може змінюватися в просторі $\eta = \eta(r)$.

Деякі теоретичні роботи [100, 151] були направлені на розширення теорії Ландау, включаючи врахування першої флуктуаційної поправки. Тоді залежність аномальної частини питомої теплоємності, можна описати як

$$\Delta c_p \sim \tau^{-1/2}. \quad (3.8)$$

Але для більшості сегнетоелектриків такий підхід взагалі застосувати не можна. Що стосується одновісних сегнетоелектричних матеріалів, просторово-неоднорідний розподіл поляризації тісно пов'язаний з появою макроскопічного електричного поля, яке може впливати на флуктуації [100]. Дійсно, наявність диполь-дипольної взаємодії може сильно змінювати флуктуаційні ефекти, аномалія питомої теплоємності при цьому набуває наступної поведінки [100, 151]

$$\Delta c_p \sim \ln \tau. \quad (3.9)$$

Врахування такої логарифмічної поправки до класичної теорії Ландау виявилось надзвичайно успішним для різних одновісних сегнетоелектриків. Також є можливим використання комбінації рівнянь 3.8 та 3.9 коли загасання флуктуацій досить малі, і необхідно врахувати тільки невелику логарифмічну корекцію

$$\Delta c_p \sim \tau^{-1/2} |\ln \tau|^b \quad (3.10)$$

з $\frac{1}{10} < b < \frac{1}{3}$ [156].

Дефекти також можуть мати важливий вплив на сегнетоелектричні фазові переходи, що підтверджено в роботі [155]. Загалом, дефекти розмивають аномалії, але в [158, 159, 160] встановлено, що у сегнетоелектриках наявність заряджених дефектів може призвести до сильніших аномалій, оскільки вони можуть викликати далекодіючі збурення параметра порядку. При врахуванні цих чинників аномалія теплоємності матиме вигляд

$$\Delta c_p \sim \tau^{-3/2}. \quad (3.11)$$

Навіть з урахуванням різноманітних поправок при дослідженні магнітних та деяких сегнетоелектричних матеріалів, класична теорія Ландау не працює

належним чином, вона описує лише універсальну поведінку системи. Таким чином, з'явилась необхідність розробки сучасної теорії критичної поведінки, яка реалізує нові ідеї та встановлює нові підходи.

Аналіз масштабування (скейлінг аналіз) в рамках теорії ренормгрупи передбачає, що критична поведінка аномалій у безпосередньому околі ФП другого роду характеризується набором критичних індексів, пов'язаних з різними фізичними властивостями із взаємопов'язаними значеннями [161]. Теорія ренормгрупи є ефективною при вивченні матеріалів, у яких наявні ФП другого роду та володіє наступними перевагами [162]:

- пояснює різноманітність функціональної залежності між фізичними величинами у критичних точках і поблизу них;
- пояснює значення основних термодинамічних та кореляційних показників;
- з'ясовує, чому і як класичні значення критичних показників не відповідають експериментальними даним;
- дає розуміння розподілу універсальності та масштабування.

У критичній області теплоємність часто являє собою аномалію, яка описується законом

$$c_p \sim A^\pm |\tau|^{-\alpha}, \quad (3.12)$$

де τ - приведена температура, A^+ та A^- – критичні амплітуди вище і нижче T_c відповідно. Критичні амплітуди A^+ та A^- є неуніверсальними, але їхнє безрозмірне співвідношення є універсальним.

Проте не тільки теплоємність дозволяє вивчати критичну поведінку ФП другого роду. Наприклад, для магнітних систем, спонтанна намагнічуваність (M_s), обернена магнітна сприйнятливість (χ_0^{-1}) та критичні ізотерми ($M(H)$ при $T = T_c$) задовольняють аналогічним рівнянням з різними критичними індексами:

$$M_s(T) \sim |\tau|^\beta, \quad (T < T_c), \quad (3.13)$$

$$\chi_0^{-1} \sim |\tau|^\gamma, \quad (T > T_c), \quad (3.14)$$

$$M(H) \sim H^{\frac{1}{\delta}}, \quad (T = T_c). \quad (3.15)$$

Взаємозв'язок між критичними індексами описується такими співвідношеннями [100]

$$\alpha + 2\beta + \gamma = 2, \quad (3.16)$$

$$\delta = 1 + \gamma/\beta. \quad (3.17)$$

Різні набори критичних індексів відповідають різним теоретичним моделям, так званим “класам універсальності”, які були теоретично розроблені для окремого виразу гамільтоніана, який описує фізичну систему. Теорія ренормгрупи передбачає певні значення критичних індексів [163, 164, 165]. Конкретні значення критичних експонент та співвідношення критичних амплітуд наведені у таблиці 3.2.

Таблиця 3.2.

Основні класи універсальності для магнітних систем [163, 164, 165]

Клас універсальності	α	β	γ	δ	$\frac{A^+}{A^-}$	Область взаємодії
Наближення середнього поля	0	0.5	1.0	3.0	–	дальнього порядку
3D-Ізинг	0.11	0.33	1.24	4.76	0.53	короткого порядку
3D-XY	-0.014	0.34	1.30	4.82	1.06	короткого порядку
3D-Гейзенберг	-0.134	0.36	1.39	4.86	1.52	короткого порядку

Багато наукових праць присвячені вивченню класів універсальності [166, 167, 168, 169, 170, 171, 172, 173, 174, 175, 176, 177]. Зокрема, для сегнетоелектричних кристалів були теоретично отримані класи універсальності, які можуть виникати в залежності від властивостей гамільтоніана, що використовуються для опису системи, і як наслідок фізичних механізмів, що входять у нього [138, 166, 168, 178, 179, 180, 181]. Крім питомої теплоємності,

еквівалентними величинами для вивчення їх критичної поведінки є спонтанна поляризація P_s (3.18) та обернена діелектрична сприйнятливість χ^{-1} (3.19).

Між значеннями цих критичних показників існує співвідношення, встановлене теорією масштабування, яке називається законом масштабування Рашбрука і має форму (3.16) та (3.17). Значення класів універсальності, знайдені для сегнетоелектричних систем, наведені в таблиці 3.3 [167, 179, 180, 181].

$$P_s(T) \sim \tau^\beta, \quad (T < T_c), \quad (3.18)$$

$$\chi^{-1} \sim |\tau|^\gamma, \quad (T > T_c), \quad (3.19)$$

Значення співвідношення критичних амплітуд $\frac{A^+}{A^-}$ для теплоємності не наведені, тому що у цьому випадку дуже важко передбачити їхні значення в рамках теорії ренормгрупи. Проте, аналіз критичних амплітуд у роботі [182] виявив, що для класу універсальності L ($m = 1$) у першому наближенні, значення $\frac{A^+}{A^-} = 0.3$ і зростає до 0.35 у другому наближенні. З іншої сторони, при наближенні Гауса (наближення Гауса допускає флуктуації навколо просторово однорідного середнього поля, але припускає, по суті, що флуктуації розподілені нормально по рівномірному середньому полі; у цьому наближенні флуктуації виявляються невзаємодіючими, тобто незалежними випадковими величинами [162]), у ТЛ з далекодіючими взаємодіями це значення становить 0.25, яке зростає до 0.42, якщо цією взаємодією знехтувати [182].

Варто відзначити, що значення критичних показників у певному класі універсальності іноді досить суттєво різняться між собою в залежності від конкретних математичних методів, які використовуються для їх отримання. Наприклад, деякі автори отримали значення для критичних індексів значно нижчі за значення, наведені у таблиці 3.3 [183, 184].

Таблиця 3.3.

Значення критичних індексів для сетнетоелектричних 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 * враховують логарифмічну поправку з показником x ; m – це число компонент параметра порядку [167, 179, 180, 181]

	Клас універсальності						
	Наближення середнього поля	S	U	T	UT	L, m=1	L, m=2
α	0	$\frac{1}{6}$	0*	$\frac{1}{2}$ *	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{3}$
β	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{3}$	$\frac{1}{2}$ *	$\frac{1}{4}$ *	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{6}$
γ	1	$1\frac{1}{6}$	1*	1*	1	$1\frac{1}{4}$	$1\frac{1}{3}$
x	-	-	$\frac{1}{3}$	$\frac{1}{3}$	-	-	-
	L, m=3	LT, m=1	LT, m=2	UL, m=1	UL, m=2	ULT, m=1	ULT, m=2
α	$\frac{5}{12}$	$\frac{9}{14}$	$\frac{31}{40}$	$\frac{1}{6}$	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{2}$ *	$\frac{19}{48}$
β	$\frac{1}{12}$	$\frac{1}{7}$	$\frac{3}{80}$	$\frac{1}{3}$	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{4}$ *	$\frac{13}{48}$
γ	$1\frac{5}{12}$	$1\frac{1}{28}$	$1\frac{3}{40}$	$1\frac{1}{6}$	$1\frac{1}{4}$	1*	$1\frac{1}{16}$
x	-	-	-			$\frac{1}{10}$	$\frac{1}{8}$

Також варто зазначити, що при застосуванні сучасної теорії критичної поведінки, повністю беручи до уваги внесок флуктуацій аж до $\tau \rightarrow 0$, обидві гілки аномалії теплоємності (параелектрична та сегнетоелектрична) повинні підганятись рівнянням:

$$c_p = B + C\tau + A^\pm |\tau|^{-\alpha} \left(1 + E^\pm |\tau|^{0.5}\right), \quad (3.20)$$

де α , A^\pm , B , C та E^\pm - регульовані параметри. Надрядкові знаки $^+$ та $^-$ для областей $T > T_c$ та $T < T_c$ відповідно. Лінійний член вказує на фоновий внесок у теплоємність, коли останній являє собою аномальний внесок у ФП другого роду. Вираз у круглих дужках являє собою поправку масштабування, конфлюентний член якої входить до степеневого розподілу, як відомо з теорії та експериментів [185, 186], але значення якої повинно бути досить малим і інколи може не братись до уваги. Також, відповідно до законів масштабування, як і критичний індекс α , параметр B повинен бути однаковим для обох віток ФП [187].

3.3. Критичні аномалії теплової дифузії у халькогенідах $(\text{Pb}_y\text{Sn}_{1-y})_2\text{P}_2(\text{Se}_x\text{S}_{1-x})_6$. Трикритична точка на фазовій діаграмі зі збільшенням концентрації свинцю

У цьому підрозділі приведено результати досліджень температурної залежності теплової дифузії у кристалах $\text{Sn}_2\text{P}_2(\text{Se}_x\text{S}_{1-x})_6$ із введенням свинцю у катіонну підґратку, а також проведено аналіз критичної поведінки аномалій при ФП для дослідження теплових властивостей у широкому діапазоні температур.

Монокристали $(\text{Pb}_y\text{Sn}_{1-y})_2\text{P}_2(\text{Se}_x\text{S}_{1-x})_6$, вирощені методом газотранспортних реакцій з номінальною концентрацією $y = 0.1, 0.2, 0.3$ для $(\text{Pb}_y\text{Sn}_{1-y})_2\text{P}_2(\text{Se}_{0.2}\text{S}_{0.8})_6$ та $(\text{Pb}_{0.05}\text{Sn}_{0.95})_2\text{P}_2(\text{Se}_x\text{S}_{1-x})_6$ з $x = 0.4, 0.5$. Для проведення експерименту із кристалів були підготовлені плоскопаралельні пластинки, товщиною 500-600 мкм, поверхні яких перпендикулярні до кристалографічного напрямку [100] [3]. Фотопіроелектрична калориметрія (ФПЕК) у конфігурації зворотного детектування була використана для вимірювання теплової дифузії. Теплова дифузія вимірювалась у напрямку, перпендикулярному до поверхні зразка, тобто у напрямку [100]. На кривих теплової дифузії фазові переходи мають форму впадин, а їхня точна форма забезпечується контрольованою неперервною зміною температури, швидкість якої може уповільнюватись до 2 мК/хв при перевірці можливого теплового гістерезису.

Для випадку неперервних ФП, аналіз критичної поведінки проводився на інверсних кривих теплової дифузії, поведінка якої така ж як і у питомої теплоємності c_p , оскільки теплопровідність κ у даному сімействі сегнетоелектриків не має сингулярності при ФП [42, 125, 188], і може бути знайдена, як

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

де ρ – густина.

Отже, рівняння, яке використовується для опису експериментальних кривих оберненої теплової дифузії при ФП другого роду, має таку ж математичну форму, як і рівняння 3.20

$$\frac{1}{D} = B + C\tau + A^\pm |\tau|^{-\alpha} (1 + E^\pm |\tau|^{0.5}). \quad (3.22)$$

Низькі значення теплової дифузії у кристалах $(\text{Pb}_y\text{Sn}_{1-y})_2\text{P}_2(\text{Se}_{0.2}\text{S}_{0.8})_6$ при кімнатній температурі (295 К) підтверджує той факт, що такі сегнетоелектрики є поганими теплопровідними матеріалами, де тепло в основному транспортується фононами.

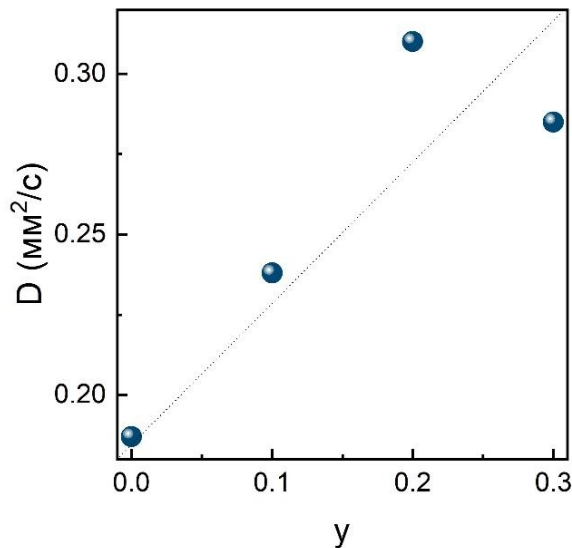


Рис. 3.19. Залежність теплової дифузії для $(\text{Pb}_y\text{Sn}_{1-y})_2\text{P}_2(\text{Se}_{0.2}\text{S}_{0.8})_6$ твердих розчинів вздовж кристалографічного напрямку [100] від концентрації свинцю при $T = 295$ К. Дані для $y = 0$ взяті з [42].

Незначне заміщення олова свинцем збільшує теплову дифузію з 0.187 до 0.311 мм²/с при 20% свинцю, а при $y = 0.3$ – 0.285 мм²/с, що може свідчити про певні флуктуації маси конкретного зразка. Таке зростання може бути пояснене різницею між іонними радіусами іонів Pb²⁺ та Sn²⁺, тобто, більший розмір атомів свинцю впливає на процес розсіювання фононів, а тому вільний пробіг фононів зменшується (рис. 3.19).

На рисунку 3.20 наведені криві теплової дифузії для $(\text{Pb}_y\text{Sn}_{1-y})_2\text{P}_2(\text{Se}_{0.2}\text{S}_{0.8})_6$ з $y = 0.1, 0.2, 0.3$ у близькому околі ФП, включаючи відповідну криву з $y = 0$ [42] для порівняння (у всіх випадках орієнтація однакова – [100]).

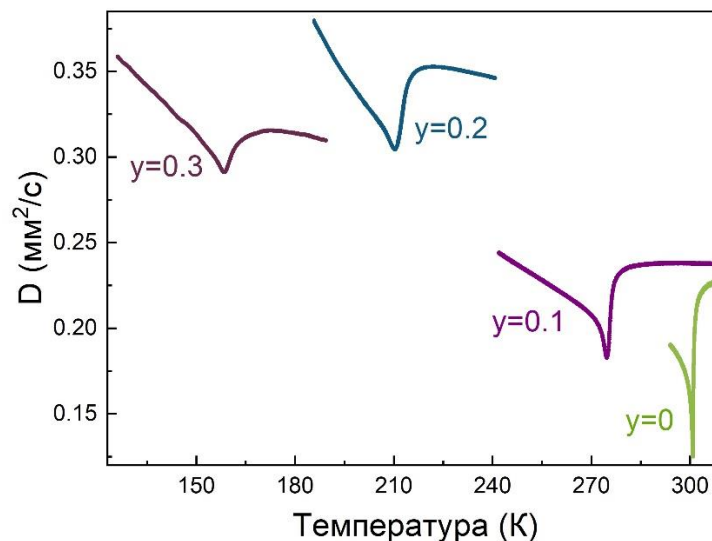


Рис. 3.20. Теплова дифузія як функція температури для $(\text{Pb}_y\text{Sn}_{1-y})_2\text{P}_2(\text{Se}_{0.2}\text{S}_{0.8})_6$ з $y = 0.1, 0.2, 0.3$ в області, де має місце ФП. Дані для $y = 0$ взяті з [42].

Рисунок 3.21 показує кожен ФП детальніше. З одного боку, як і очікувалось, збільшення концентрації свинцю зсуває сегнетоелектричний ФП до нижчих температур, з $T_c \approx 301$ К для $y = 0$ до $T_c \approx 275$ К для $y = 0.1$, до $T_c \approx 211$ К для $y = 0.2$ та до $T_c \approx 157$ К для $y = 0.3$, зі значеннями теплової дифузії, які суттєво зростають від $y = 0.1$ до $y = 0.2$. Для визначення характеру цих переходів, вимірювання проводилися в режимі нагрівання/охолодження. У випадку кристалів з $y = 0, 0.1$, спостерігається неперервний ФП другого роду, коли для $y = 0.2, 0.3$ – характер змінюється на перший рід, про що свідчить температурний

гістерезис. У цих випадках, є різниця у положеннях ФП ($\Delta T = 0.8$ К для $y = 0.2$, $\Delta T = 0.3$ К для $y = 0.3$), а форма аномалій відрізняється між собою (добре видно на рис. 3.22).

Результати підгонок для $\text{Sn}_2\text{P}_2(\text{Se}_{0.2}\text{S}_{0.8})_6$ та $(\text{Pb}_{0.1}\text{Sn}_{0.9})_2\text{P}_2(\text{Se}_{0.2}\text{S}_{0.8})_6$ разом з відповідними графіками відносного відхилення (різниця між кожним експериментальним і отриманим у результаті підгонки значенням, поділена на експериментальне значення, у відсотках), наведені на рис.3.23.

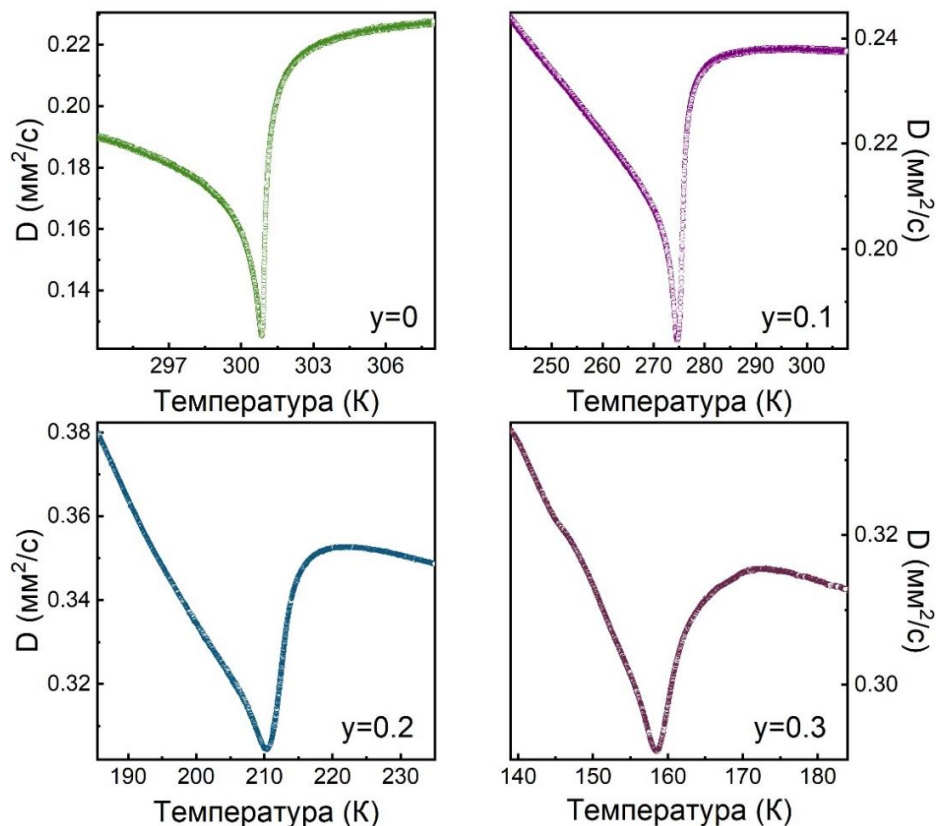


Рис. 3.21. Фазові переходи для $(\text{Pb}_y\text{Sn}_{1-y})_2\text{P}_2(\text{Se}_{0.2}\text{S}_{0.8})_6$ з $y = 0.1, 0.2, 0.3$.

Дані для $y = 0$ взяті з [42].

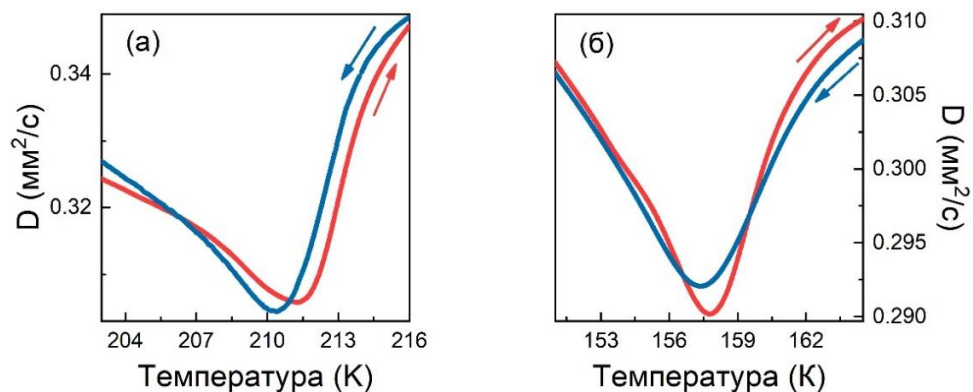


Рис. 3.22. Теплова дифузія при нагріванні/охолодженні при 30 мК/хв для кристалів $(\text{Pb}_y\text{Sn}_{1-y})_2\text{P}_2(\text{Se}_{0.2}\text{S}_{0.8})_6$ з $y = 0.2$ (а) та 0.3 (б)

Отримані параметри критичних показників α , співвідношення критичних амплітуд $\frac{A^+}{A^-}$ та критичних температур T_c зібрані в таблиці 3.4. У цій таблиці включені області приведених температур τ , а також коефіцієнт кореляції R^2 , який показує точність підгонки ($R^2 = 1$ для ідеальної підгонки).

Таблиця 3.4.

Результати підгонок інверсної теплової дифузії $1/D$, отриманих з використанням рівняння 3.26. Дані для $\text{Sn}_2\text{P}_2(\text{Se}_{0.2}\text{S}_{0.8})_6$ взяті з [42]

Параметри	$\text{Sn}_2\text{P}_2(\text{Se}_{0.2}\text{S}_{0.8})_6$	$(\text{Pb}_{0.1}\text{Sn}_{0.9})_2\text{P}_2(\text{Se}_{0.2}\text{S}_{0.8})_6$
α	0.147 ± 0.004	0.085 ± 0.006
A^+/A^-	0.66	0.92
T_c , К	300.93	275.68
$ \tau $ при $T_c < T$	$8.3 \times 10^{-3} - 3.1 \times 10^{-4}$	$5.1 \times 10^{-2} - 5 \times 10^{-3}$
$ \tau $ при $T_c > T$	$7.6 \times 10^{-3} - 3 \times 10^{-5}$	$6.3 \times 10^{-2} - 5.8 \times 10^{-4}$
R^2	0.996	0.998

Як видно з таблиці 3.4, спостерігається незначна еволюція критичного індексу α , зі значення $+0.147 \pm 0.004$ для $y = 0$ (яке не відповідає жодному теоретично передбаченому універсальному класу) до $+0.085 \pm 0.006$ для $y = 0.1$. Тенденція наближення α до нуля при збільшенні концентрації свинцю вказує на те, що модель у наближенні середнього поля є найближчим класом універсальності. Оскільки з подальшим збільшенням вмісту свинцю у катіонній підгратці (між $y = 0.1$ та $y = 0.2$) перехід змінює свій характер з неперервного ФП другого роду на перший, це повинно свідчити про появу трикритичної точки, але значення критичного індексу не наближається ні до відповідної теоретично передбаченої величини ($\frac{1}{2}$) ні до будь-якого іншого класу, наприклад класу Ліфшиця (ТЛ) ($\frac{1}{4}$) чи трикритичного Ліфшиця (ТКТЛ) ($\frac{9}{14}$). Зокрема, як видно з рис. 3.21, перехід стає більш розмитим що є загальною характерною ознакою ФП

першого роду.

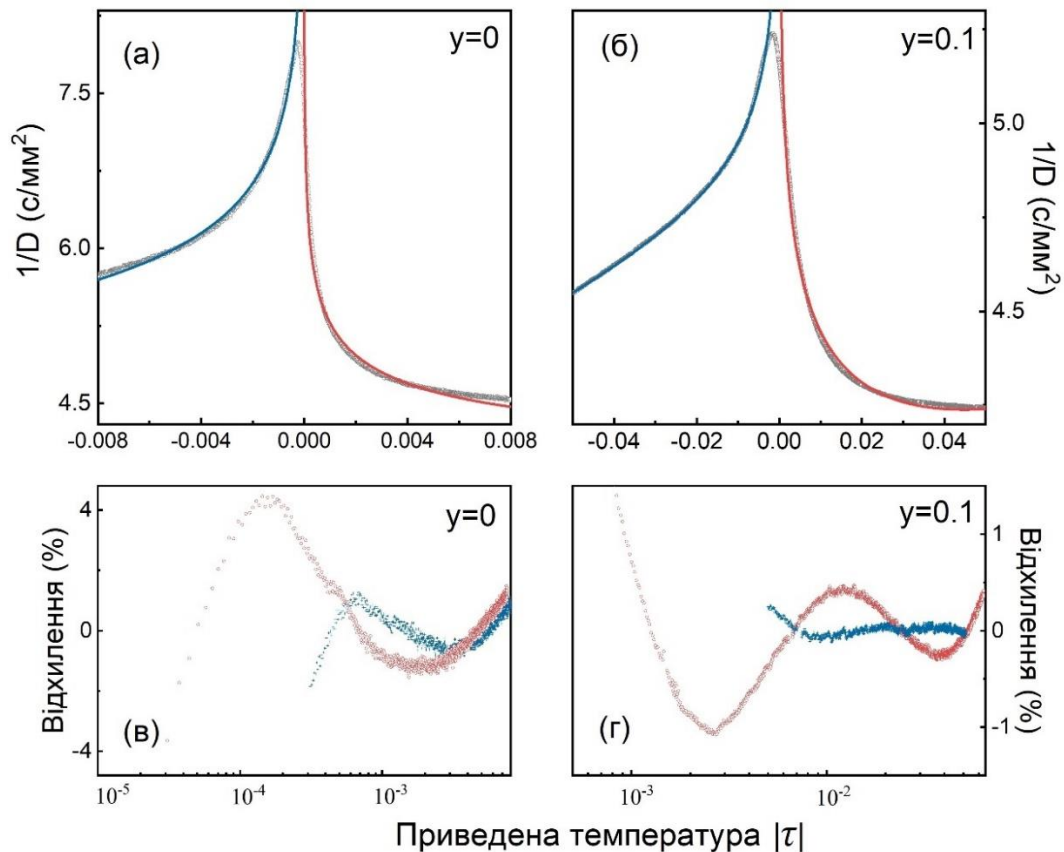


Рис. 3.23. Результати фітінгів для інверсної теплової дифузії для $\text{Sn}_2\text{P}_2(\text{Se}_{0.2}\text{S}_{0.8})_6$ (а) [42] та $(\text{Pb}_{0.1}\text{Sn}_{0.9})_2\text{P}_2(\text{Se}_{0.2}\text{S}_{0.8})_6$ (б). Сірі криві відповідають експериментальним вимірам, неперервні лінії – підгонки, отримані за допомогою рівняння 3.22. Криві відносного відхилення для $y = 0$ (в) та $y = 0.1$ (г). Червоні кружки відповідають області $T > T_c$, сині хрестики – для $T < T_c$.

Те, що із концентрацією $y = 0.2$ перехід стає ФП першого роду (характер зберігається і для $y = 0.3$) свідчить про те, що, дійсно, як і було передбачено, щойно перехід доходить до 210 - 230 К, з'являється трикритичність [19]. Спробуємо детально проаналізувати теоретично передбачені дані і ті, які були отримані експериментально. Як впливає з першопринципних розрахунків для кристалів $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ [97], спонтанна поляризація визначається трьохвимним потенціалом для флуктуацій параметра порядку. Неперервні ФП можуть описуватись як ефект Яна-Теллера, який пов'язаний зі стереоактивністю катіонів

Sn^{2+} , які розміщуються всередині поліедра іонів сірки [18, 97]. Гібридизація $5s$ орбіталей олова і $3p$ орбіталей сірки є головною рушійною силою у механізмі появи сегнетоелектричності. Як вже зазначалося у підрозділі 3.1.4, термодинаміка такого переходу може бути описана за допомогою моделі Блюме-Емері-Гріффітса (БЕГ) [137] з дипольним та квадрупольним параметрами порядку та трьома можливими значення псевдоспіна: $-1, 0, +1$.

Найважливішою характеристикою моделі БЕГ є можливість існування трикритичної точки на діаграмі станів [137, 189], а саме зменшуючи температуру ФП за рахунок стиснення або легуванням твердих розчинів, перехід стає ФП першого роду. Дійсно, при стисненні вище 0.6 ГПа і нижче «трикритичної температури» близько $220 - 240$ К, сегнетоелектричний перехід у $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ еволюціонує у ФП першого роду [139, 190]. Також при заміні олова свинцем у змішаних кристалах $(\text{Pb}_y\text{Sn}_{1-y})_2\text{P}_2\text{S}_6$, для $y > 0.3$ і нижче 220 К виникає гістерезис, який пов'язаний з параелектричним та сегнетоелектричним фазовим співіснуванням і який свідчить про переривчастий (дискретний) характер ФП [19]. Для твердих розчинів $\text{Sn}_2\text{P}_2(\text{Se}_x\text{S}_{1-x})_6$ також була передбачена віртуальна трикритична точка (всередині неспівмірної фази) при $y \approx 0.6$ і $T \approx 240$ К [124, 191].

Спостережене положення ТКТ при однаковому температурному рівні для різних механічних і хімічних впливах (стиснення $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ при заміні сірки на селен і олова на свинець) може бути пояснене наступним чином. При заміні сірки на селен, міжграткова взаємодія стає слабшою, і в результаті сильнішої ковалентності хімічних зв'язків [192, 193], але стереоактивність катіонів Sn^{2+} зменшується, яка у свою чергу зменшує глибину ями в триямному локальному потенціалі. Внаслідок цього, при майже не незмінній міжгратковій взаємодії, температура ФП другого роду опускається нижче «трикритичної температури» і на діаграмі температура – тиск з'являється лінія ФП першого роду.

При заміні олова на свинець, підгратка, або швидше сильно стереоактивні катіони Sn^{2+} розріджуються слабо стереоактивними катіонами Pb^{2+} , які також мають більший іонний радіус. Відносно мала стереоактивність катіонів свинцю

раніше була знайдена згідно з GGA розрахунками [140] – різниця між енергією орбіталей $S\ 3p$ і енергіями орбіталей $Sn\ 5s$ або $Pb\ 6s$ зростає на ~ 1 eV при переході від $Sn_2P_2S_6$ до $Pb_2P_2S_6$. На додачу до ефекта розрідження, іонність хімічних зв'язків $Sn-S$ зростає [192, 193] і стереоактивність катіонів Sn^{2+} зменшується. Комбінований вплив на міжграткову взаємодію стає сильнішим і зменшення стереоактивності двох катіонних підгруп визначає зменшення температури сегнетоелектричного ФП другого роду до вищезгаданої «трикритичної температури».

При гратковому стисненні чистого $Sn_2P_2S_6$, спостережувана фазова діаграма температура – тиск може бути пов'язана з фазовою діаграмою, передбаченою моделлю БЕГ [137, 189]. При заміні сірки на селен можуть виникати дефекти типу «випадкове поле», але їхній вплив дещо згладжений: у змішаних кристалах $Sn_2P_2(Se_yS_{1-y})_6$ відсутнє розмиття критичних аномалій при ФП [42]. У випадку заміни олова свинцем з'являються сильні ефекти випадкового поля внаслідок гібридизації різних електронних орбіталей навколо катіонів Sn^{2+} і Pb^{2+} . Така складна ситуація може бути описана порівнянням експериментально побудованої $T - p$ діаграми з діаграмою, передбаченою для моделі БЕГ із врахуванням таких дефектів [138]. У такій моделі частина колишньої лінії ФП першого роду (в ідеальній системі – трохи нижче ТКТ) стає хаотично-індукованою лінією неперервного переходу. Проте, з подальшим зсувом точки ФП вниз до нижчих температур виявлено чітку природу ФП першого роду.

Повертаючись до отриманих результатів нашої роботи, той факт, що значення критичного індексу наближається до моделі середнього поля натомість трикритичного класу універсальності пов'язане з випадковостями у системі, провокуючи зникнення ТКТ, коли при пониженні температури переходу виявляється природа ФП першого роду. Згідно з експериментальними результатами та підгонками це саме трапляється у випадку $(Pb_ySn_{1-y})_2P_2(Se_{0.2}S_{0.8})_6$, де такі дефекти викликають розмиття переходу, а також тенденцію наближення до моделі середнього поля натомість наближення до класу трикритичності. Оскільки температура ФП знижується і для $y = 0.2$ та 0.3

– характер ФП першого роду є очевидним.

На рисунку 3.24 наведені криві теплової дифузії для зразків $(\text{Pb}_{0.05}\text{Sn}_{0.95})_2\text{P}_2(\text{Se}_x\text{S}_{1-x})_6$ із концентрацією селену $x = 0.4, 0.5$, вищою ніж та, яка відповідає точці Ліфшиця. Вимірювання проводились в режимі нагрівання/охолодження з різними температурними швидкостями (50 – 10 мК/хв) для того, щоб визначити характер ФП. Температурний гістерезис для даних складів показаний на рисунку 3.25.

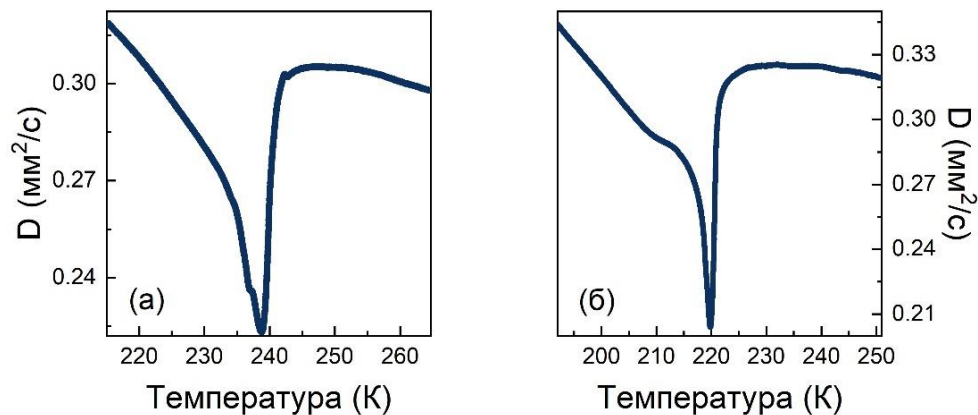


Рис. 3.24. Теплова дифузія як функція температури для $(\text{Pb}_{0.05}\text{Sn}_{0.95})_2\text{P}_2(\text{Se}_x\text{S}_{1-x})_6$ з $x = 0.4$ (а) та 0.5 (б).

Згідно з фазовою діаграмою (рис. 3.4), у зразках, які не містять свинець, повинні бути два переходи (неперервний від параелектричної фази до неспівмірної (НС) фази та з НС до сегнетоелектричної фази, першого роду). З роботи по вивченню критичної поведінки теплової дифузії для сегнетоелектричних кристалів $\text{Sn}_2\text{P}_2(\text{S}_{1-x}\text{Se}_x)_6$ [42], видно, що переходи розділені не чітко. Зокрема, для кристалу $\text{Sn}_2\text{P}_2(\text{Se}_{0.4}\text{S}_{0.6})_6$ (рис. 3.25 (а)) форма переходу є різкою та вузькою, де два переходи накладаються один на інший. При збільшенні концентрації свинцю перехід, який виникає, зміщується до нижчої температури (приблизно на 20 К), а сама аномалія стає набагато ширшою, більш розмитою, з чіткою структурою та гістерезисом (рис. 3.25 (б)). Тут спостерігається деякий перегин при температурі близько 237 К, що може свідчити про наявність трьох фаз.

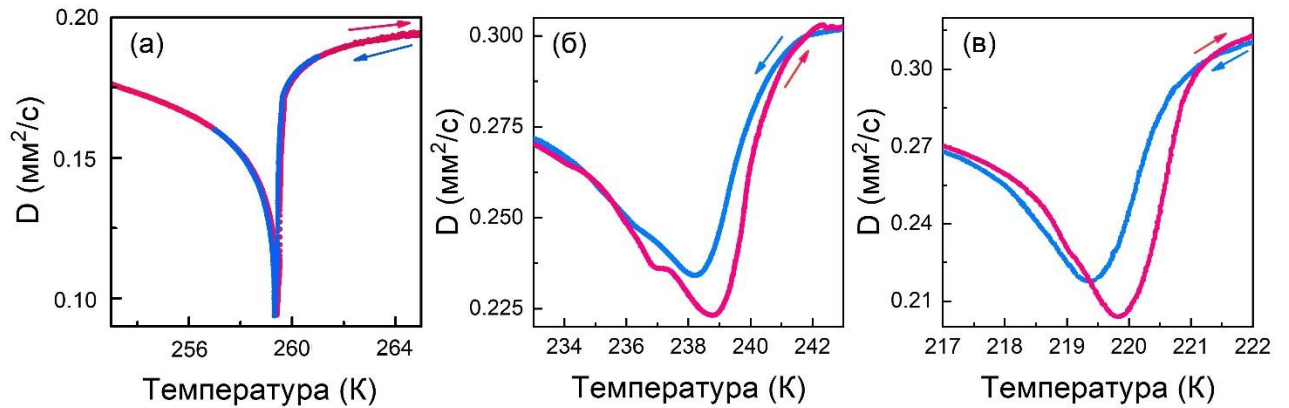


Рис. 3.25. Температурний гістерезис теплової дифузії для: $\text{Sn}_2\text{P}_2(\text{Se}_{0.4}\text{S}_{0.6})_6$ (а) [42], $(\text{Pb}_{0.05}\text{Sn}_{0.95})_2\text{P}_2(\text{Se}_{0.4}\text{S}_{0.6})_6$ (б) та $(\text{Pb}_{0.05}\text{Sn}_{0.95})_2\text{P}_2(\text{Se}_{0.5}\text{S}_{0.5})_6$ (в).

У випадку $x = 0.5$ (рис. 3.25 (в)) температура переходу стає ще нижчою (близько 20 K) і розділення стає ще чіткішим. Це означає, що ефект від збільшення вмісту свинцю полягає у зниженні критичної температури та чіткішому розділенні двох переходів, яке також призводить до деякого розмиття самої аномалії. Отже, при наявності свинцю у всіх випадках сегнетоелектричність гальмується. Фізичний механізм, який відповідає за таку поведінку, полягає в тому, що свинець послаблює стереоактивність неподіленої електронної пари у кристалах, перешкоджаючи гібридизації електронних орбіталей s - p (s для свинцю або олова, p для сірки або селену), що активує утворення пар $\text{Sn}^{2+} 5s^2$. Як було вже сказано, тут є більша різниця між $\text{Pb } 6s$ і $\text{S (Se) } p$ -станами, ніж різниця між $\text{Sn } 5s$ і $\text{S (Se) } p$ -станами. Крім того, збільшення концентрації свинцю призводить до появи випадковостей поля в системі, які починають розмивати перехід, як це було у випадку $(\text{Pb}_y\text{Sn}_{1-y})_2\text{P}_2(\text{Se}_{0.2}\text{S}_{0.8})_6$. Очевидно, що також було б бажано вивчити еволюцію ФП у кристалах із ще вищим вмістом свинцю: $\text{Sn}_2\text{P}_2(\text{Se}_{0.4}\text{S}_{0.6})_6$ та $\text{Sn}_2\text{P}_2(\text{Se}_{0.5}\text{S}_{0.5})_6$, але на жаль було неможливо отримати якісні монокристали цієї концентрації.

Ці результати доповнюють раніше опубліковані роботи про вплив домішок германію та свинцю на точку Ліфшиця, яка існує для $\text{Sn}_2\text{P}_2(\text{Se}_{0.28}\text{S}_{0.72})_6$ [142]. Обидва іони впливають на стереоактивність сполук, оскільки температура

переходу відповідно збільшується (Ge) або зменшується (Pb), але тільки свинець провокує значну зміну властивостей переходів у сегнетоелектрику. Також у роботі [142] встановлено, що додавання 5% свинцю змінило точку Ліфшиця на трикритичну точку Ліфшиця, з подальшою зміною характеру ФП з другого роду на перший. В нашому дослідженні ми спостерігали, що внесення свинцю у кристали $\text{Sn}_2\text{P}_2(\text{Se}_x\text{S}_{1-x})_6$ для концентрацій селену, нижчих рівня, який відповідає точці Ліфшиця, також має ефект зміни характеру переходу з другого на перший рід, але без формальної появи трикритичної точки. З іншого боку, для концентрацій селену, які перевищують точку Ліфшиця, ефект введення свинцю у катіонну підґратку полягає у очевиднішій появі проміжної НС фази між параелектричною та сегнетоелектричною фазами.

Висновки до розділу 3

Досліджено вплив введення свинцю у катіонну підґратку у кристалах $(\text{Pb}_y\text{Sn}_{1-y})_2\text{P}_2(\text{Se}_x\text{S}_{1-x})_6$ із концентраціями селену нижчих та вищих концентрації Ліфшиця. Теоретичне передбачення свідчить про те, що при застосуванні стиснення (хімічне легування може мати еквівалентну дію до механічного стиснення) трикритична точка з'являється в області 210 - 240 К. Зазвичай, підвищення концентрації свинцю у катіонній підґратці має тенденцію до руйнування сегнетоелектричного переходу, зниженню критичної температури, оскільки воно послаблює гібридизацію електронних орбіталей, які лежать в основі стереоактивності цих систем. У випадку $x = 0.2$, перехід змінює свій характер з другого роду на перший у концентраціях між $y = 0.1$ і $y = 0.2$, виконуючи передбачення для моделі БЕГ з урахуванням дефектів типу «випадкове поле». Такі випадковості перешкоджають появі трикритичної точки і натомість неї застосовується модель у наближенні середнього поля, чим і пояснюються отримані значення критичних індексів. У випадку $x = 0.4, 0.5$, свинець також сприяє чіткішому розділенню параелектричної, неспівмірної та сегнетоелектричної фаз, незважаючи на появу певного розмиття аномалії.

РОЗДІЛ 4. ФАЗОВА ДІАГРАМА СЕГНЕТОЕЛЕКТРИКІВ $(\text{Pb},\text{Sn})_2\text{P}_2(\text{Se},\text{S})_6$ З МУЛЬТИКРИТИЧНИМИ ТОЧКАМИ ТА ЇЇ ТРАНСФОРМАЦІЯ ІЗ ВВЕДЕННЯМ ГЕРМАНІЮ

Як вже зазначалось у попередньому розділі у сегнетоелектриках типу $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ та твердих розчинах на основі $(\text{Pb}_y\text{Sn}_{1-y})_2\text{P}_2(\text{Se}_x\text{S}_{1-x})_6$ статична та динамічна критична поведінка з лініями трикритичних точок та точок Ліфшиця на $T - x - y$ діаграмі, які зустрічаються у трикритичній точці Ліфшиця може бути описана в рамках поєднання моделей БЕГ та ANNNI. Така модель розглядає взаємодію між першими та наступними сусідніми взаємодіями псевдоспінів у трьохмному локальному потенціалі [137, 194]. Поява неспівмірної фази в $\text{Sn}_2\text{P}_2(\text{Se}_x\text{S}_{1-x})_6$ може бути пояснена за допомогою дискретної одновісної моделі Ізинга – моделі ANNNI [195, 196], у якій розглядаються короткодіючі взаємодії $J_1 > 0$ між найближчими сусідами та взаємодії $J_2 < 0$ між наступними найближчими сусідами. Відношення цих двох взаємодій $\lambda = -J_2/J_1$ при заміщенні сірки селеном змінюється від 0.23 для $x = 0$ до 0.3 для $x = 1$, а при $\lambda = 0.25$ з'являється ТЛ [100].

4.1. Фазова $T - x - y$ діаграма сегнетоелектриків $(\text{Pb},\text{Sn})_2\text{P}_2(\text{Se},\text{S})_6$ з мультিকритичними точками з урахуванням полярних та антиполярних флуктуацій

4.1.1. $t - \lambda - \Delta$ діаграма з трикритичною точкою Ліфшиця

Для того, щоб побудувати $t - \lambda - \Delta$ діаграму [5] ми використали модель Блюме-Капеля (БК) (дещо спрощена версія моделі БЕГ) [196, 197]. Поєднання моделі БК із моделлю ANNNI показує мультিকритичну поведінку таку як трикритичність, а також можливість появи ТЛ. При зустрічі ліній ТКТ та ТЛ тут також передбачена трикритична точка Ліфшиця (ТКТЛ) [156, 198, 199]. Таким чином лінія сегнетоелектричного – парелектричного ФП може бути знайдена як [196]

$$\lambda = 1 - \frac{t}{1+0.5e^{\frac{\Delta}{t}}} \quad (4.1)$$

та лінія параелектричного – модульованого ФП

$$\lambda = \frac{t}{1+0.5e^{\frac{\Delta}{t}}}, \quad (4.2)$$

де $t = T/J_1$ та $\Delta = \delta/J_1$. Параметр δ пов'язаний з внеском одноіонних компонент [137, 140].

При $\lambda = 0.25$ параелектричні границі отримані з рівняння 4.1 та 4.2 зливаються у точку Ліфшиця. Враховуючи вищезазначені умови, лінія ТЛ може бути отримана з рівняння

$$\Delta = t_{LP} \ln\left(\frac{1-2t_{LP}}{t_{LP}}\right). \quad (4.3)$$

Після досягнення значення $\Delta \simeq 0.231\dots$ границі параелектричної фази починають розщеплюватись і ТЛ зникає. Біля цього значення Δ лінія ТЛ зливається з лінією ТКТ [195]. Розрахована $t - \lambda - \Delta$ діаграма показана на рис. 4.1.

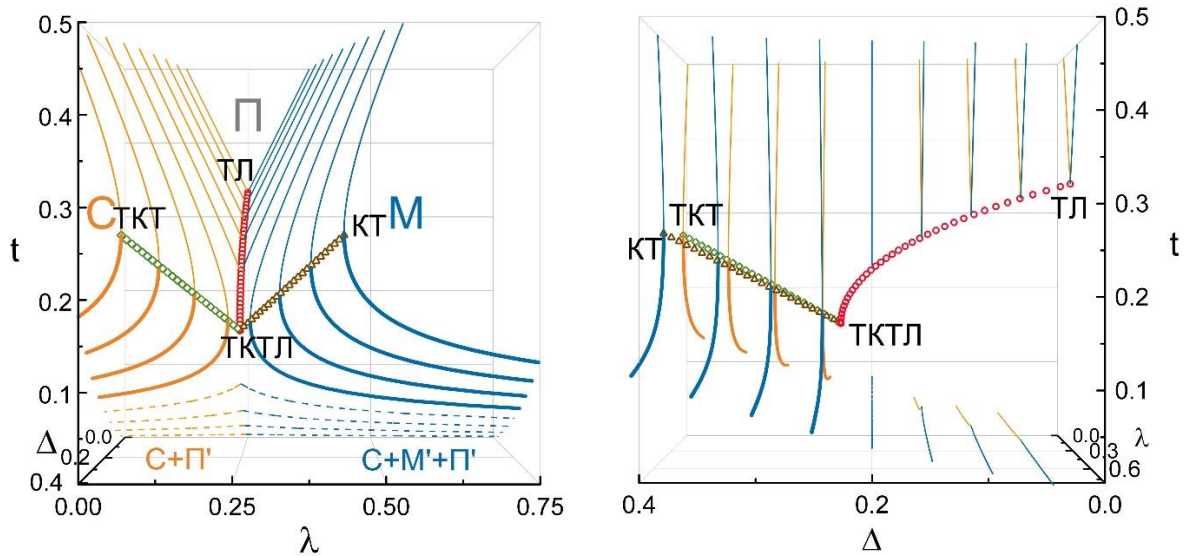


Рис. 4.1. Розрахована $t - \lambda - \Delta$ діаграма: фронтальний вид (ліворуч) та вид збоку (праворуч). Жирними суцільними лініями показані границі параелектричної-сегнетоелектричної фаз (оранжеві) та параелектричної-модульованої (сині), лінія точок Ліфшиця (червоні кружки), лінія трикритичних точок (зелені квадрати), лінія кінцевих точок (коричневі трикутники). Літерам С, П та М позначені сегнетоелектрична, параелектрична та модульована фази відповідно.

Співіснування сегнетоелектричної та метастабільної параелектричної (С+П') та сегнетоелектричної, метастабільної параелектричної співмірної модульованої фаз (С+М'+П') показане штриховими лініями.

Спробуємо порівняти щойно отриману діаграму з експериментально отриманою діаграмою температура-концентрація для змішаних сегнетоелектричних кристалів $(\text{Pb}_y\text{Sn}_{1-y})_2\text{P}_2(\text{Se}_x\text{S}_{1-x})_6$ [100]. Для того, щоб це зробити, нам необхідно перевести її у $t - \lambda - \Delta$ координати. Експериментально отримана ТКТЛ для кристалу $(\text{Pb}_{0.05}\text{Sn}_{0.95})_2\text{P}_2(\text{Se}_{0.28}\text{S}_{0.72})_6$ при $T_{\text{ТКТЛ}} \approx 259$ К [142], у $t - \lambda - \Delta$ координатах буде розміщуватись в : $t = 0.15825$, $\lambda = 0.25$, $\Delta = 0.23105$. ТЛ у кристалі $\text{Sn}_2\text{P}_2(\text{Se}_{0.28}\text{S}_{0.72})_6$ при $T_{\text{ТЛ}} \approx 284$ К [124] лежить на лінії ТЛ, отриманої з рівняння 4.3 і має наступні координати at $t = 0.17345$, $\lambda = 0.25$, $\Delta = 0.22997$. Для змішаних кристалів $\text{Sn}_2\text{P}_2(\text{Se}_x\text{S}_{1-x})_6$ у рамках моделі ANNNI, передбачається лінійна зміна параметра λ зі зміною x зі значеннями 0.23, 0.25 та 0.30 для $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$, $\text{Sn}_2\text{P}_2(\text{Se}_{0.28}\text{S}_{0.72})_6$ та $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ відповідно [100]. При постійному значенні $\Delta = 0.22997$, координати для цих концентрацій є наступними: $t_0 = 0.20582$, $\lambda = 0.23$ для $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ з $T_0 = 337$ К; $t_c = 0.13436$, $\lambda_c = 0.30$, та $t_i = 0.11799$, $\lambda_i = 0.30$ для $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ з $T_c = 220$ К, $T_i = 193$ К [100].

При заміні олова на свинець форма локального потенціала змінюється, і координати ТКТ в рамках середньопольового наближення моделі БЕГ [200] можуть визначатись при умовах лінійної зміни Δ в залежності від y , при незмінних міжкоміркових взаємодіях. Згідно з раніше проведеним аналізом кристалів $(\text{Pb}_{1-y}\text{Sn}_y)_2\text{P}_2\text{S}_6$ [140], розрахована $t - \Delta$ діаграма (при $\lambda = 0.23$) показана на рис. 4.2. Тут були знайдені наступні координати для ТКТ: $\lambda = 0.23$, $t = 0.13436$, $\Delta = 0.23577$.

Оскільки міжкоміркова взаємодія майже не змінюється [140], ми припускаємо, що зі збільшенням концентрації свинцю в кристалах $(\text{Pb}_y\text{Sn}_{1-y})_2\text{P}_2\text{Se}_6$ ($\lambda = 0.3$), значення Δ буде змінюватись так само, як і у випадку кристалів $(\text{Pb}_y\text{Sn}_{1-y})_2\text{P}_2\text{S}_6$. Відповідно, експериментальна фазова діаграма у $t - \lambda - \Delta$ координатах показана на рис. 4.3.

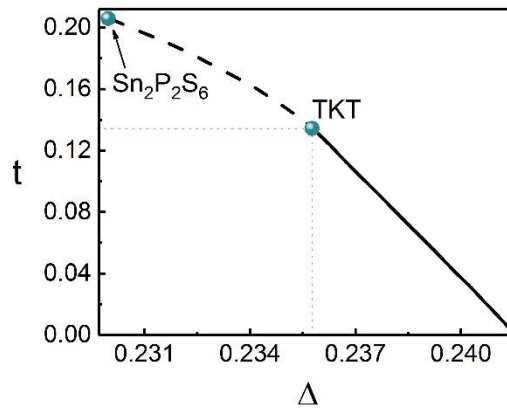


Рис. 4.2. Залежність температури t ФП від параметра Δ у безрозмірних $t - \Delta$ координатах, розраховані у середньопольовому наближенні моделі БЕГ [140, 200]. Штрихова та суцільна лінії вказують переходи першого та другого родів зустрічаються в ТКТ.

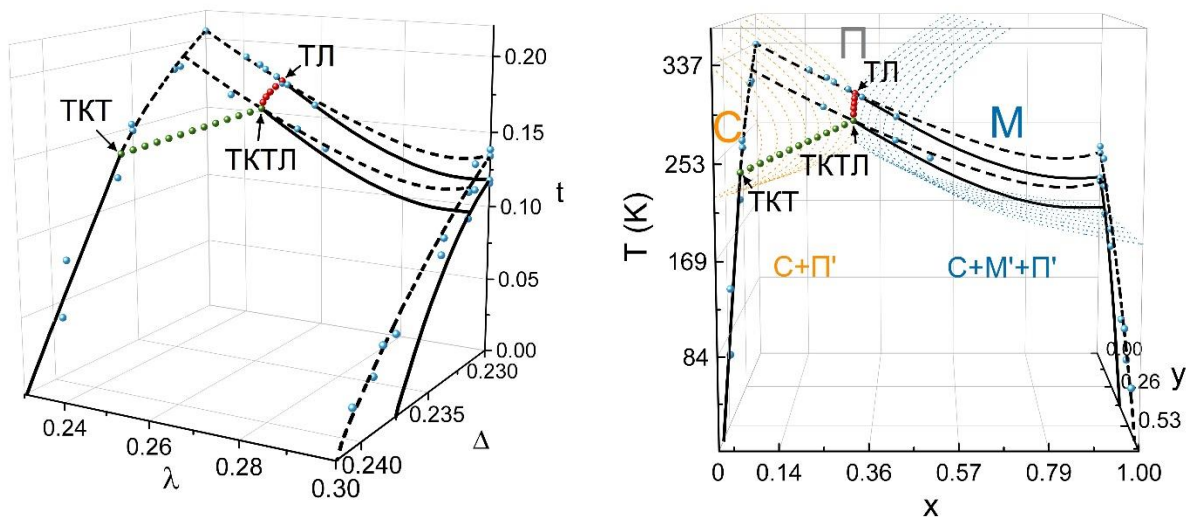


Рис. 4.3. Експериментальна фазова діаграма для сегнетоелектричних кристалів $(\text{Pb}_y\text{Sn}_{1-y})_2\text{P}_2(\text{Se}_x\text{S}_{1-x})_6$ у $t - \lambda - \Delta$ координатах (ліворуч) та фронтальний вид експериментальної та розрахованої фазових діаграм у $T - x - y$ координатах (праворуч). Штриховими лініями позначені ФП другого та першого родів відповідно. Зелені та червоні кружки відповідають лініям ТКТ та ТЛ, голубі – калориметричним даним [3, 42, 125, 135, 136, 142, 201]

З розрахованої $t - \lambda - \Delta$ діаграми слідує, що лінія ТЛ закінчується у ТКТЛ, і така точка може розглядатись як кінцева точка Ліфшиця (КТЛ). Лінія ТЛ

розщепляється на лінію ТКТ та лінію кінцевих точок (КТ). При великому значенні параметра Δ лінія параелектричного – модульованого ФП закінчується в КТ.

При високих концентраціях свинцю ($y > 0.2$), може спостерігатися «хаотичний» стан на низьких температурах [196]. Цей стан являє суміш параелектричної, сегнетоелектричної та модульованої фаз. Така особливість може бути видна на надлишковій теплоємності ΔC_p та температурних залежностях аномальної частини діелектричної сприйнятливості ε' у кристалах $(\text{Pb}_y\text{Sn}_{1-y})_2\text{P}_2\text{Se}_6$, згідно з нещодавніми дослідженнями [118, 202, 203, 204]. Для малих концентрацій свинцю, аномалії $\Delta C_p(T)$ та $\chi'(T)$ при параелектричному – неспівмірному (T_i) та неспівмірному – сегнетоелектричному (T_c) переходах (рис. 4.4 та 4.5). Проте, для $y \geq 0.2$, аномалії $\Delta C_p(T)$ та $\chi'(T)$ у області lock-in переходів (T_c) сильно розмиваються. Така хаотизація може бути пов'язана із синергією ефектів фрустрації і нелінійністю системи з трьохямним потенціалом.

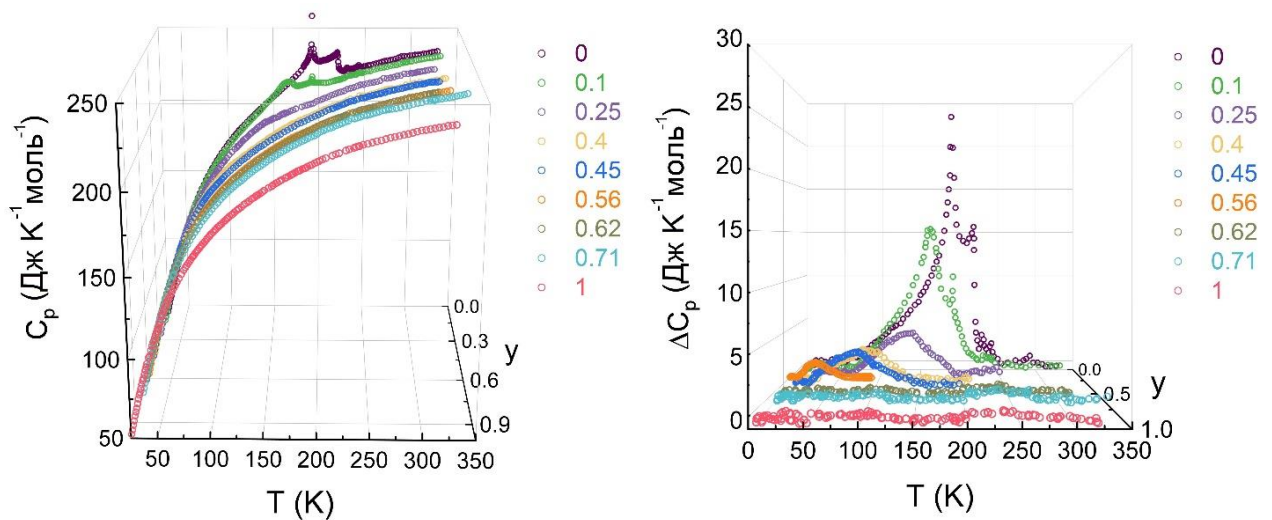


Рис. 4.4. Температурна залежність теплоємності згідно з експериментальними даними [118] (ліворуч) та відповідні надлишкові теплоємності (праворуч) для кристалів $(\text{Pb}_y\text{Sn}_{1-y})_2\text{P}_2\text{Se}_6$.

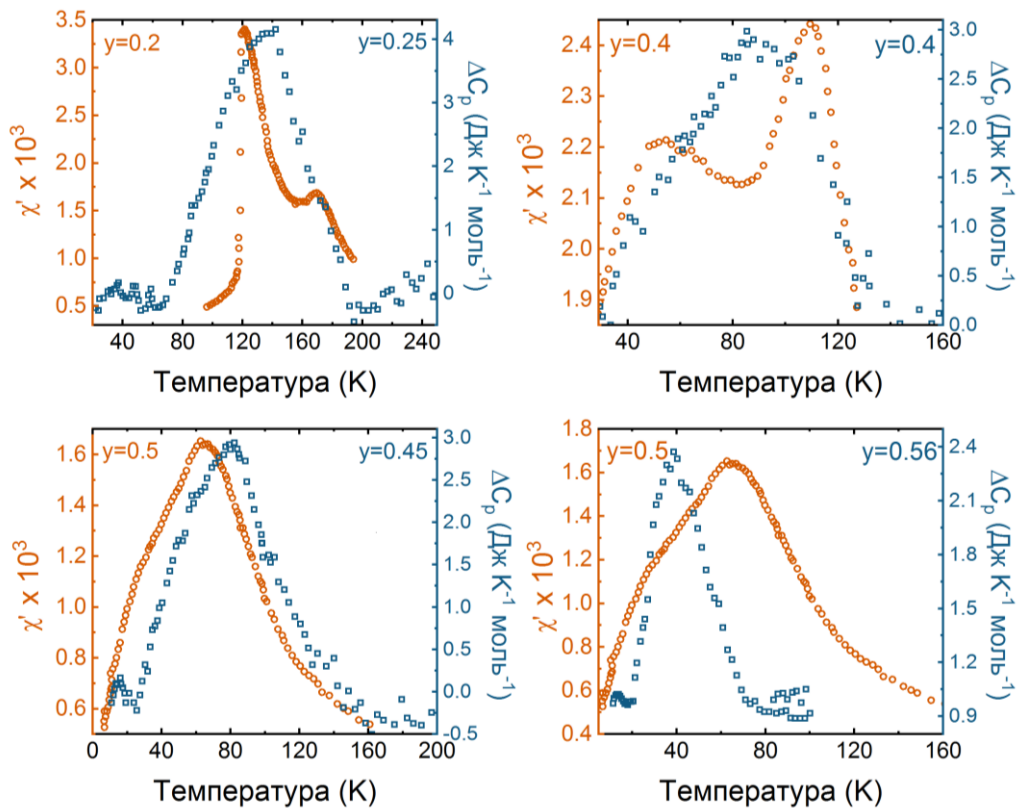


Рис. 4.5. Порівняння аномалій низькочастотної діелектричної сприйнятливості (згідно з [202, 203, 204]) та надлишкової теплоємності (згідно з [118]) у області ФП для кристалів $(\text{Pb}_y\text{Sn}_{1-y})_2\text{P}_2\text{Se}_6$.

4.1.2. Полярні та антиполярні флуктуації

Вищезазначені приклади можливих ускладнень експериментальних фазових діаграм для об'єктів зі складним локальним потенціалом для флуктуацій спонтанної поляризації демонструють близькість фазових переходів до багатокритичних точок вищого порядку, таких як тетракритична точка, і свідчать про важливість інваріантів вищого порядку в термодинамічному потенціалі досліджуваних сегнетоелектричних кристалів. Така можливість була продемонстрована раніше [205, 206], при теоретичних поясненнях неспівмірних фазових властивостей поблизу lock-in переходу у сегнетоелектричну фазу в кристалах $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$.

Для сегнетоелектриків $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ експериментальні дані з розсіювання нейтронів, діелектричної сприйнятливості та петлі гістерезису дають великий масив інформації про складний характер фазових переходів. Дані з розсіювання

нейтронів [207] показують наявність плоскої поперечної оптичної гілки з найнижчою енергією в напрямку q_y при 440 K у параелектричній фазі (рис. 4.6 (а)). Ця фононна гілка поляризована поблизу напрямку [100] і розм'якшується при охолодженні. Полярна м'яка оптична мода, згідно з даними спектроскопії у субміліметровому діапазоні близько 10^{12} Гц [208], до максимуму діелектричної сприйнятливості біля $T_0 \simeq 337$ K вносить лише вклад $\Delta\chi' = 10^3$ (рис. 4.6 (б)). При зниженні частоти до 10^7 Гц діелектрична сприйнятливість біля T_0 підвищується до $10^4 - 10^5$ (рис. 4.6 (в)) [209], а на нижчій частоті задовольняє закон Кюрі-Вейса $\chi' = C_{CW}(T-T_0)^{-1}$ з $C_{CW} \simeq 0.6 \cdot 10^5$ K.

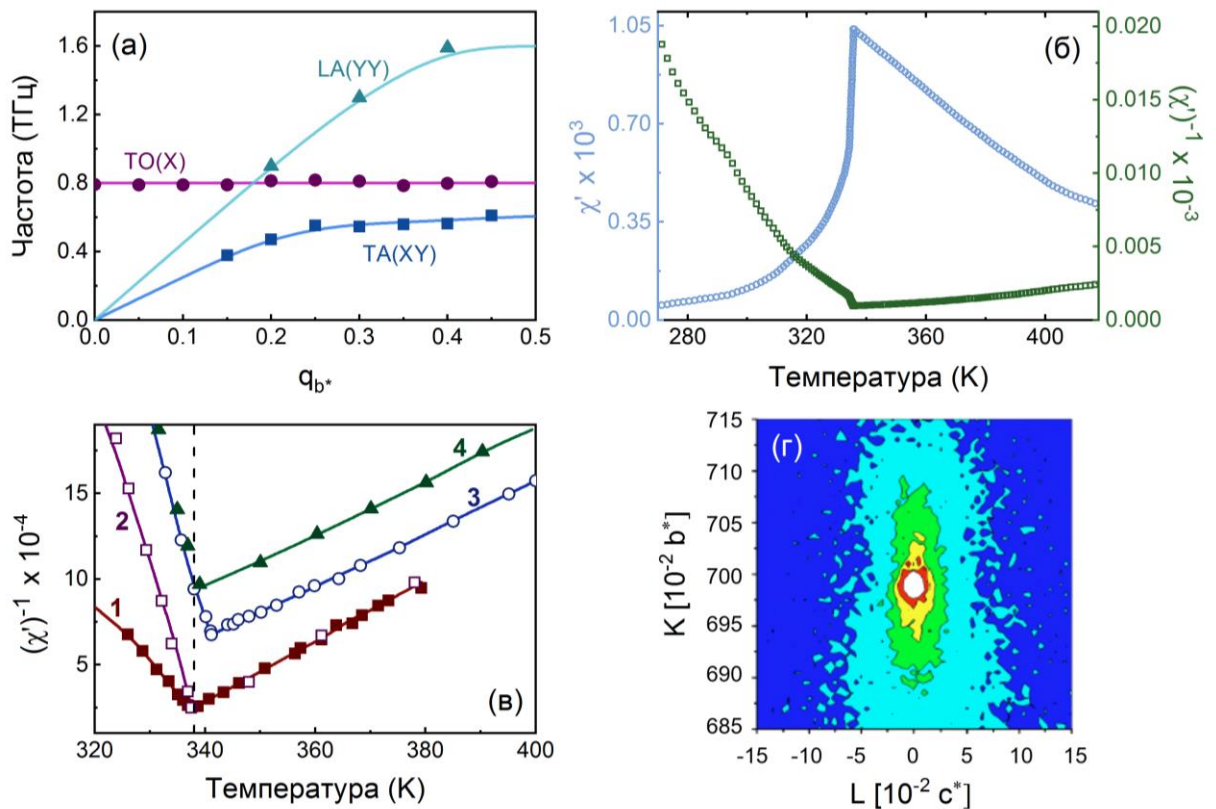


Рис. 4.6. М'яка поперечна оптична мода TO(X), поздовжня акустична LA(XX) та поперечна акустична TA(XY) фононні гілки вздовж напрямку q_y моноклінної зони Бріллюена для кристалу $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ при 440 K, згідно з даними нейтронного розсіювання [207] (а), температурна залежність діелектричної сприйнятливості та її інверсія з вкладом м'якої оптичної моди у субміліметровому діапазоні в околі ФП кристалу $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ [208] (б), порівняння температурної залежності

інверсної діелектричної сприйнятливості кристалу $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ для 20 МГц – 1, 4 ГГц – 2, 27 ГГц – 3 та вклад м'якої оптичної моди у субміліметровому діапазоні – 4 [209], дифузійне рентгенівське розсіювання при $T_0 + 2$ К у парафазі в площині (0 K L) зони Бріллюена [210] (г).

При охолодженні кристалу $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ у параелектричній фазі мають місце не тільки довгохвильові флуктуації поляризації, які виникають поблизу центру зони Бріллюена, які пропорційні квадрату частоти оберненої полярної м'якої оптичної моди (із симетрією V_u при $q \leftrightarrow 0$). Поблизу краю зони Бріллюена, при $q_y = \pi/b$, також спостерігається критичне зростання флуктуацій рухів атомів, пов'язаних із власним вектором жорстких фононів м'якої оптичної гілки $V(q_y)$. Розвинення вищезгаданих флуктуацій спостерігалось безпосередньо в [210] при нееластичному розсіюванні рентгенівських променів при $T_0 + 2$ К (рис. 4.6 (г)).

Високе значення низькочастотної діелектричної сприйнятливості при охолодженні до T_0 очевидно пов'язане з ангармонізмом кристалічної ґратки. Раніше у роботах [18, 97] було запропоновано, що локальний триямний потенціал слідує з нелінійної взаємодії полярних мод V_u з повністю симетричними модами A_g ($A_g V_u^2 + A_g^2 V_u^2$) у центрі зони Бріллюена. Але щодо плоскості м'якої оптичної моди в напрямку q_y [212], нелінійна фонон-фононна взаємодія може бути очевидно реалізована із залученням фононів з різних точок зони Бріллюена. У найпростішому підході така можливість може бути включена у модель квантових ангармонічних осциляторів [140, 211, 212, 213], яка базується на локальному триямному потенціалі, що передбачає взаємодію між першим та наступним сусідами. Тут ми розглянемо нелокальні взаємодії у напрямку q_y (натомість вище розглянутої фрустрації міжкоміркових взаємодій J_1 та J_2 , які пов'язані з появою неспівмірної фази з хвильовим вектором модуляції q_z). Фазова діаграма, розрахована за такою моделлю, містить тетракритичну точку, в якій перетинаються дві лінії переходу другого роду (від параелектричної у сегнетоелектричну фазу та між параелектричною та антиполярною фазами).

Встановлено [211], що для кристалів $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ нижче T_0 може мати місце співіснування антиполярної та сегнетоелектричної фаз.

Припущення про те, що в кристалах $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ фазовий перехід при $T_0 \simeq 337$ К розташований біля тетракритичної точки, узгоджується з попереднім обговоренням на основі моделі БЕГ, для якої фазова діаграма з ТКТ може бути ускладнена наявністю бікритичних або тетракритичних точок [194]. Таким чином, критична поведінка кристалів $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ поблизу T_0 потребує особливої уваги.

Згідно з попередніми дослідженнями аномалії теплової дифузії [125], яка є пропорційною оберненій теплоємності, критична поведінка $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ з хорошою якістю підгонки в параелектричній фазі може описуватись моделлю, яка враховує вплив як флуктуацій, так і дефектів (комбінація виразів 3.8 та 3.11). З іншої сторони, нижче T_0 найкраща підгонка була знайдена за допомогою середньо-польової моделі Ландау (вираз 3.6). Така асиметрія дуже дивна, особливо коли вдалося описати критичну поведінку змішаних кристалів на основі $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$, використовуючи єдину модель для обох фаз. Для розчинів $\text{Sn}_2\text{P}_2(\text{Se}_x\text{S}_{1-x})_6$ зі збільшенням концентрації селену та наближенням до ТЛ ($x \simeq 0.28$) критичні аномалії добре описані критичними індексами та співвідношеннями критичних амплітуд, які належать до класу універсальності Ліфшиця [42]. Що стосується заміщення олова за свинцем в змішаних кристалах $(\text{Pb}_{1-y}\text{Sn}_y)_2\text{P}_2\text{S}_6$, критична поведінка також добре описана вище та нижче T_0 як кросовер чіткої несередньо-польової моделі при $y = 0.1$ до середньопольової моделі в $y = 0.3$ [135]. Для кристалів $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ при параелектричному-неспівмірному ФП другого роду критична аномалія вище та нижче T_i узгоджується з передбаченнями теорії ренормгруп для класу універсальності 3D-XY [118]. При одночасному заміщенні хімічних елементів у катіонній та аніонній підґратках у кристалах $(\text{Pb}_{1-y}\text{Sn}_y)_2\text{P}_2(\text{Se}_x\text{S}_{1-x})_6$ виявлено ТКТЛ для $x = 0.28$ та $y = 0.05$ при $T_c = 259.12$ К [142] із критичним індексом $\alpha = 0.64$, що відповідає теоретично передбачуваному класу універсальності з трикритичною точкою Ліфшиця [167].

Виникає питання чому критичну поведінку кристалів $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ не можна задовільно описати одночасно у двох фазах? Як було сказано вище, для чистих кристалів $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ нижче T_0 можливе співіснування антиполярних (подібних до антифероелектриків) та сегнетоелектричних станів. Це проявляється спостереженням подвійних петель гістерезису та звичайних сегнетоелектричних петель [211]. Розглядаючи можливість співіснування антиполярної та сегнетоелектричної фаз нижче T_0 , ми переглядаємо попередні експериментальні дані [125], щоб перевірити внесок у критичну аномалію з двох співіснуючих фаз. Для одночасної підгонки параелектричної та сегнетоелектричної фаз ми використали рівняння 3.22. На рисунку 4.7 (б) наведені результати підгонок разом з відповідним графіком відносного відхилення підгонки від експериментальних значень (рис. 4.7 (в)). Рисунок 4.7 (а) демонструє форму аномалій оберненої теплової дифузії у кристалах $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$, $(\text{Pb}_{0.2}\text{Sn}_{0.8})_2\text{P}_2\text{S}_6$ та $\text{Sn}_2\text{P}_2(\text{Se}_{0.2}\text{S}_{0.8})_6$.

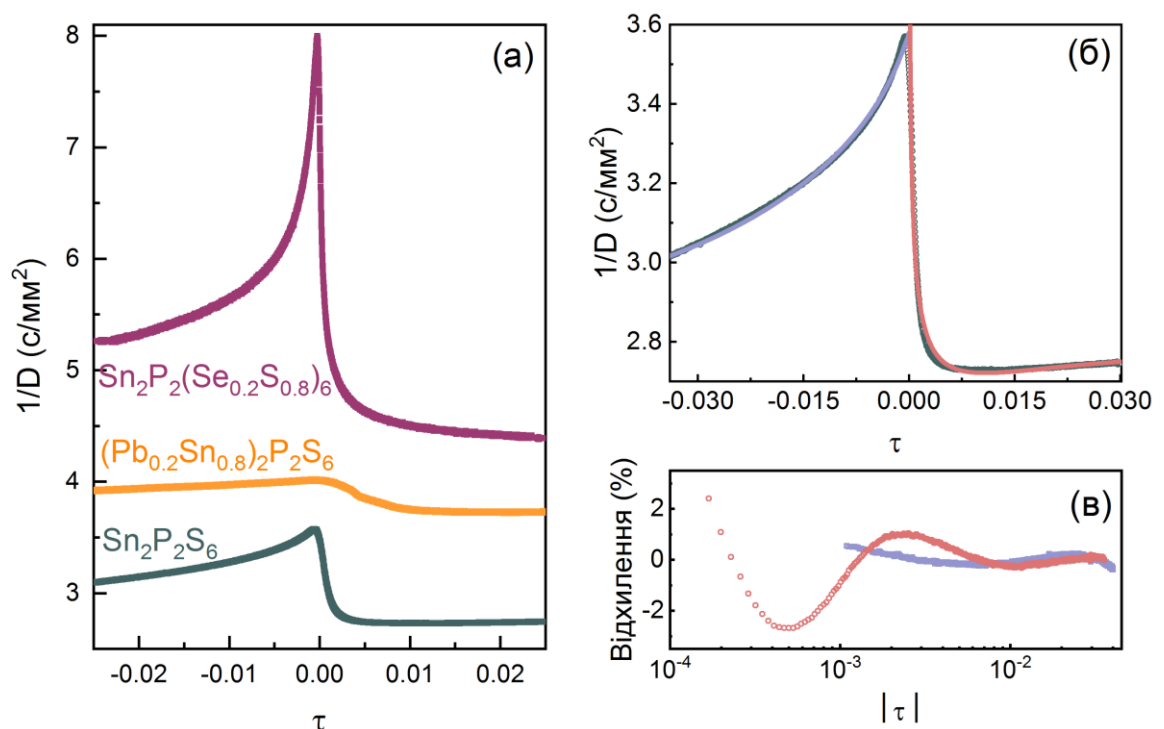


Рис. 4.7. Температурна залежність інверсної теплової дифузії у кристалографічному напрямку $[100]$ в околі ФП II роду у кристалах $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$, $(\text{Pb}_{0.2}\text{Sn}_{0.8})_2\text{P}_2\text{S}_6$ та $\text{Sn}_2\text{P}_2(\text{Se}_{0.2}\text{S}_{0.8})_6$ [42, 125, 135] (а), результати підгонок теплової дифузії для кристалу $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ (б), відносно відхилення

підгонки (в): точки відповідають експериментальним вимірюванням, суцільні лінії підгонкам з рівняння 3.22. Синій колір відповідає підгонці у сегнетоелектричній фазі, червоний – у параелектричній.

Підгонки (рис. 4.7 (б, в)) у $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ показали поведінку, подібну до класу універсальності XY (2D-Гейзенберг), із критичним показником $\alpha = -0.0092 \pm 0.0008$ нижче T_0 та $\alpha = 0.1049 \pm 0.0066$ вище T_0 , яка відповідає класу універсальності 3D-Ізинг. Такі значення критичних показників, менше, ніж α_{ISING} у параелектричній фазі і трохи більше α_{XY} нижче T_0 , можна інтерпретувати як можливий кросовер критичної поведінки, яке раніше передбачалося [214] для систем з двома конкуруючими параметрами порядку біля бікритичної точки на фазовій діаграмі. Бікритична точка може виникнути натомість тетракритичної точки, якщо є достатньо сильна взаємодія двох параметрів порядку [215].

У будь-якому випадку, хороші підгонки теплової дифузії у кристалі $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ нижче T_0 з від'ємним значенням критичного індексу демонструє чашоподібну форму, яка є характеристикою антисегнетоелектричного стану і збігається із спостережуваними подвійними петлями гістерезису в кристалі $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ нижче T_0 [211].

4.2. Вплив германію на сегнетоелектричні властивості квантових параелектриків $(\text{Pb}_y\text{Sn}_{1-y})_2\text{P}_2(\text{Se},\text{S})_6$

Протягом останніх десятиліть вивчалась (T, p, x, y) фазову діаграму сімейства сегнетоелектриків $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ та ефекти, які виникають від введення додаткової компоненти z на фазову діаграму. На сьогоднішній день вже добре відомо, що введення германію у катіонну підґратку посилює стереоактивність катіонної підґратки, підвищуючи критичну температуру і загострює форму аномалії [142, 201]. У цьому розділі ми розглянемо, як внесення германію вплине на загальну форму фазової діаграми.

Для отримання сегнетоелектричних монокристалів $(\text{Pb}_y\text{Ge}_z\text{Sn}_{1-y-z})_2\text{P}_2(\text{Se}_x\text{S}_{1-x})_6$, були вирощені з газоподібної фази в герметичних кварцових ампулах з

використанням йоду в якості транспортного агента. Для отримання якісних кристалів були використані елементи Sn (99.99%), Pb (99.99%), P (99.999%), S (99.99%), Se (99.99%) та Ge (99.999%). Необхідну кількість олова, свинцю, фосфору, сірки, селену та германію поміщено в кварцову пробірку для подальшої гомогенізації при 650° С протягом одного тижня. Після цього, протягом трьох діб відбувалася перекристалізація шляхом транспортування пари між гарячою (650° С) та холодною зонами (630° С). На наступному етапі холодна зона очищалась нагріванням, після чого її охолоджували до 615° С та витримували при цій температурі до появи візуально спостережуваного кристалічного ядра. З цього моменту починається ріст монокристалів, який триває майже один місяць. На час закінчення процесу росту гаряча зона кварцової трубки була абсолютно чистою, що свідчить про повне масоперенесення.

Для досліджень теплової дифузії із кристалів були відрізані і підготовлені тонкі плоскопаралельні пластинки із поверхнями, перпендикулярними кристалографічному напрямку [100] і товщиною в діапазоні 500 - 550 мкм. Для вивчення аномалій кривих теплової дифузії та для перевірки можливого температурного гістерезису швидкість зміни температури варіювалась в діапазоні 100 - 10 мК/хв.

Для кристалів $Pb_2P_2S_6$, $(Pb_{0.98}Ge_{0.02})_2P_2S_6$, $(Pb_{0.7}Sn_{0.25}Ge_{0.05})_2P_2S_6$ та $(Pb_{0.7}Sn_{0.25}Ge_{0.05})_2P_2Se_6$, окрім калориметричних досліджень, також були використані дані і по діелектричним вимірюванням [6, 216]. Для цього дослідження були підготовлені плоскопаралельні пластинки товщиною 2 мм з поверхнями площею близько 15 мм², перпендикулярними до кристалографічного напрямку [100]. Паралельні поверхні покривались пастою зі срібла для кращого електричного контакту. Комплексна діелектрична сприйнятливості $\chi^* = \chi' + i\chi''$ виміряна за допомогою ємнісного мосту HP4284A в діапазоні частот 50 кГц - 1 МГц. Для дослідження температурної залежності діелектричної проникності зразок поміщався в гелієвий кріостат між двома

мідними провідниками (контактами).

4.2.1. Теплова дифузія змішаних кристалів $(\text{Pb}_y\text{Sn}_{1-y})_2\text{P}_2(\text{Se}_x\text{S}_{1-x})_6$ з германієм

У кристалі $\text{Sn}_2\text{P}_2(\text{Se}_{0.2}\text{S}_{0.8})_6$ заміщення олова 5% германію підвищує критичну температуру з 300.93 К до 307.13 К (рис. 4.8 (а)) і робить аномалію ширшою та розмитішою. Для концентрації ТЛ (рис. 4.8 (б)) критичний індекс $\alpha \approx 0.34$ [42] і зменшується до $\alpha \approx 0.25$ [142] для $(\text{Sn}_{0.95}\text{Ge}_{0.05})_2\text{P}_2(\text{Se}_{0.28}\text{S}_{0.72})_6$. Такі значення узгоджуються з теоретичними, оціненими для системи Ліфшиця, які не враховують сильні дипольні взаємодії. У випадку ТЛ в одновісному сегнетоелектрику очікуються лише невеликі мультиплікативні корекції середньопольової поведінки [167] у критичній області. Отже, значення α , отримане для змішаного кристала $\text{Sn}_2\text{P}_2(\text{Se}_{0.28}\text{S}_{0.72})_6$, вказує на те, що довгохвильові взаємодії не мають сильного впливу на критичну поведінку у цій системі. Це може бути пов'язано з частковим екрануванням диполь-дипольної взаємодії носіями заряду в сегнетоелектричних напівпровідниках $\text{Sn}_2\text{P}_2(\text{Se}_x\text{S}_{1-x})_6$.

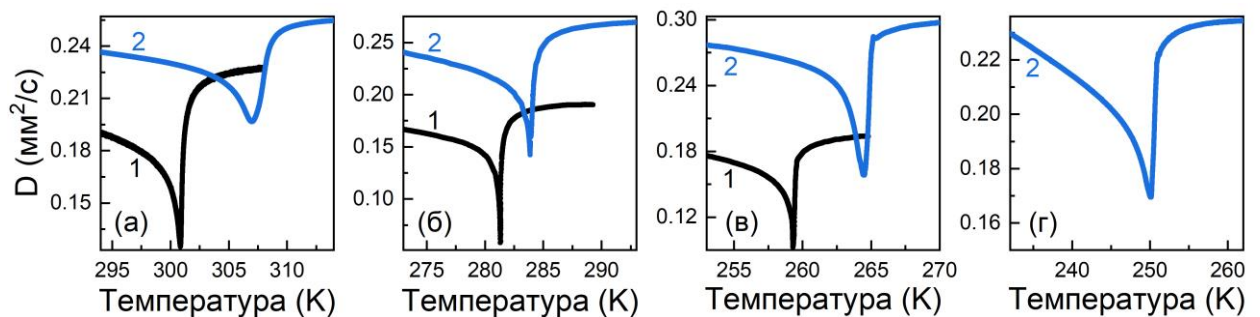


Рис. 4.8. Аномалії теплової дифузії в околі ФП для: (а) - $\text{Sn}_2\text{P}_2(\text{Se}_{0.2}\text{S}_{0.8})_6$ [42] та $(\text{Sn}_{0.95}\text{Ge}_{0.05})_2\text{P}_2(\text{Se}_{0.2}\text{S}_{0.8})_6$, (б) - $\text{Sn}_2\text{P}_2(\text{Se}_{0.28}\text{S}_{0.72})_6$ [42] та $(\text{Sn}_{0.95}\text{Ge}_{0.05})_2\text{P}_2(\text{Se}_{0.28}\text{S}_{0.72})_6$ [142], (в) - $\text{Sn}_2\text{P}_2(\text{Se}_{0.4}\text{S}_{0.6})_6$ [42] та $(\text{Sn}_{0.95}\text{Ge}_{0.05})_2\text{P}_2(\text{Se}_{0.4}\text{S}_{0.6})_6$, (г) - $(\text{Sn}_{0.95}\text{Ge}_{0.05})_2\text{P}_2(\text{Se}_{0.5}\text{S}_{0.5})_6$. Цифра 1 вказує на кристали без вмісту германію, а цифра 2 – для кристалів з 5% германію.

Як вже зазначалось в розділі 3, коли ми розглядали ефект введення свинцю у кристалах з $y > y_{TL}$, який полягає в очевиднішому розділенні параелектричної та сегнетоелектричної фаз, у випадку германію, як можна побачити на рис. 4.8

(в, г), цього не відбувається, хоча як і у випадку свинцю, внесення германію призводить до певного розмиття аномалій. На жаль, якість кристала $\text{Sn}_2\text{P}_2(\text{Se}_{0.5}\text{S}_{0.5})_6$, у якому розділення може бути помітнішим виявилась недостатньою для порівняння його із кристалом із вмістом германію. Очевидно, що у подальшому також було б цікавим дослідити кристали з вмістом селену $x = 0.6, 0.8$. Для кристалу $(\text{Sn}_{0.95}\text{Ge}_{0.05})_2\text{P}_2\text{Se}_6$ T_i майже не змінюється, а T_c підвищується на майже 3 К (рис. 4.9). Отримані результати дослідження теплової дифузії можуть свідчити про те, що германій гальмує розщеплення параелектричної та сегнетоелектричної фаз для зразків із концентрацією селену, вище концентрації Ліфшиця.

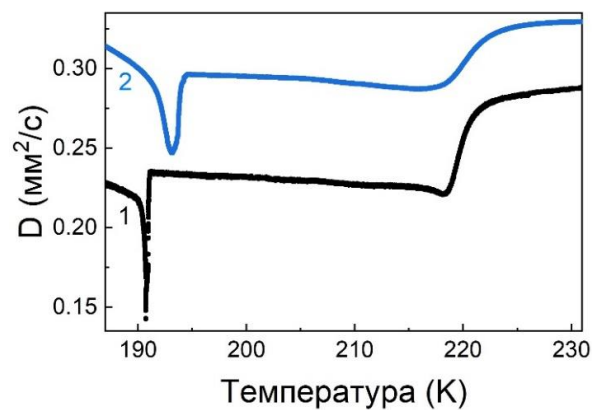


Рис. 4.9. Аномалії теплової дифузії в околі ФП для: $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ (1) та $(\text{Sn}_{0.95}\text{Ge}_{0.05})_2\text{P}_2\text{Se}_6$ (2). Дані для $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ взяті з [42].

4.2.2. Квантовий параелектричний стан та критична поведінка в сегнетоелектриках $\text{Sn}(\text{Pb})_2\text{P}_2\text{S}(\text{Se})_6$

Для кристалу $\text{Pb}_2\text{P}_2\text{S}_6$ температурна залежність діелектричної сприйнятливості $\chi'(T)$ [216] показує монотонний ріст при охолодженні до 20 К з деяким відхиленням від лінійності нижче 50 К (рис. 4.10 (а)). При заміщенні свинцю двома відсотками германію спостерігається чіткий максимум $\chi''(T)$ близько 30 К (при частоті 1 МГц) (рис. 4.10 (б)). Для опису температурних залежностей діелектричної сприйнятливості квантових параелектриків у роботі [216] автори використали рівняння Барретта [217]:

$$\chi(T) = \frac{C_{CW}}{\left(\frac{T_1}{2}\right) \coth\left(\frac{T_1}{2T}\right) - T_c} + \chi_0, \quad (4.4)$$

де C_{CW} – константа Кюрі-Вейса, T_c – класична параелектрична температура Кюрі, χ_0 – температурно незалежна константа, T_1 – точка поділу між низькими температурами, де важливі квантові ефекти, тому (T) відхиляється від закону Кюрі-Вейса, та областю високої температури, де діють класичне наближення і закон Кюрі-Вейса.

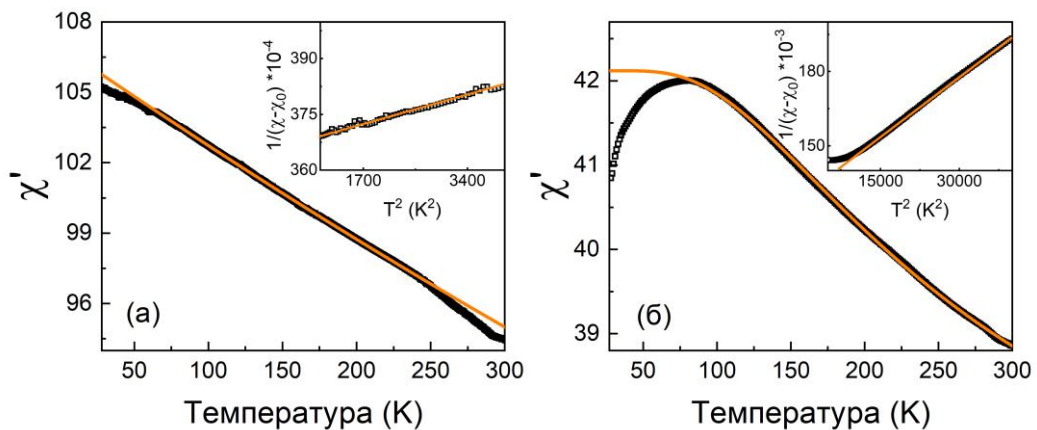


Рис. 4.10. Температурна залежність дійсної частини температурної сприйнятливості для кристалу $\text{Pb}_2\text{P}_2\text{S}_6$ при 100 кГц (а) та для $(\text{Pb}_{0.98}\text{Ge}_{0.02})_2\text{P}_2\text{S}_6$ при 10 кГц (б) згідно з даними [216]. Вставки показують поведінку $\chi(T)^{-1} \sim T^2$. Оранжеві лінії – підгонки згідно з (4.4).

У багатьох випадках температура переходу апроксимується на $T_c \leq 0$ К, і матеріал не зазнає сегнетоелектричного фазового переходу при будь-якій ненульовій температурі. Коли, T_c є нижче нуля і $T_c < T_1$, квантові флуктуації порушують далекодіюче сегнетоелектричне впорядкування і стабілізують квантовий параелектричний стан у зразку. Ймовірний сегнетоелектричний перехід відбувається при T_c [218]. Згідно з діелектричними даними [216] для кристалу $\text{Pb}_2\text{P}_2\text{S}_6$ (рис. 4.10 (а)) відхилення від поведінки Баретта починається близько 75 К. Отримані значення параметрів ($T_1 = 190$ К та $T_c = -376$ К) для даного кристала свідчать про те, що матеріал не зазнає сегнетоелектричного ФП при будь-якій ненульовій температурі.

Як вже було сказано в попередніх розділах, при заміщенні олова свинцем у кристалах типу $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$, гібридизація електронних орбіталей аніонів та катіонів стає слабшою, зменшуючи температуру ФП. З іншого боку, германій відіграє протилежну роль – він підвищує загальну стереоактивність катіонної підґратки в кристалі. Невелика кількість домішок у квантових параелектриках може викликати сегнетоелектричність [219, 220]. Отже, можливо, що германій може впливати на квантовий параелектричний стан в $\text{Pb}_2\text{P}_2\text{S}_6$. Рисунок 4.10 (б) демонструє температурну залежність дійсної частини діелектричної сприйнятливості для кристала $(\text{Pb}_{0.98}\text{Ge}_{0.02})_2\text{P}_2\text{S}_6$ і підтверджує неklasичну T^2 поведінку оберненої діелектричної сприйнятливості. Виконана підгонка рівнянням 4.4 температурної залежності дійсної частини діелектричної сприйнятливості для кристалів, легованих германієм, дала наступні температури: $T_l \approx 207$ К та $T_c \approx 40$ К [216]. Оскільки для $(\text{Pb}_{0.98}\text{Ge}_{0.02})_2\text{P}_2\text{S}_6$ $T_c < T_l$, можна зробити висновок, що далекодіюче сегнетоелектричне впорядкування у зразку, з германієм, порушується внаслідок дії квантових флуктуацій нижче 207 К, а можливий сегнетоелектричний перехід відбувається в області температур між 40 К і 80 К (рис. 4.11). Введення германію, ймовірно, викликає деяке розупорядкування і зменшує дійсну частину сприйнятливості нижче 80 К, відхиляючись від поведінки Баррета (рис. 4.10 (б)).

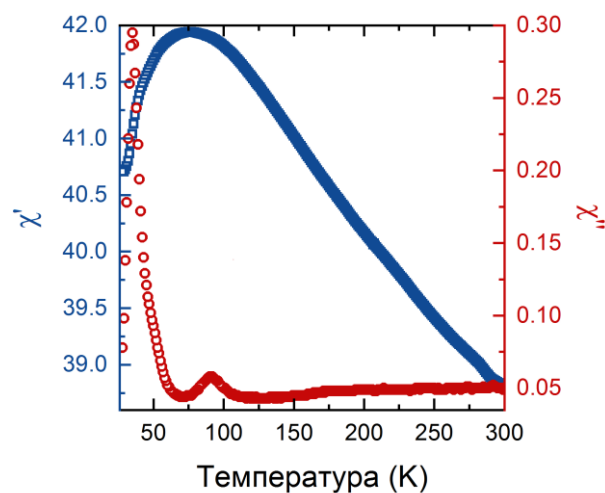


Рис. 4.11. Температурна залежність дійсної (сині квадрати) та уявної (червоні кружки) частини діелектричної сприйнятливості при 100 кГц для кристалу $(\text{Pb}_{0.98}\text{Ge}_{0.02})_2\text{P}_2\text{S}_6$ згідно з даними [216].

Пік дійсної частини діелектричної сприйнятливості є широким. Також тут є два піки уявної частини діелектричної сприйнятливості з частотно-дисперсійною поведінкою, а температури піків становлять близько 50 К і 100 К при 100 кГц (рис. 4.11). Можливо, це пов'язано з флуктуаціями маси в кристалі $(\text{Pb}_{0.98}\text{Ge}_{0.02})_2\text{P}_2\text{S}_6$. Крім того, досить швидка динаміка локальних диполів і повільніша динаміка невзаємодіючих або слабо взаємодіючих нанокластерів можуть визначати ширину фазового переходу, індукованого германієм, з відповідною частотно-температурною поведінкою аномалій діелектричної сприйнятливості, подібне спостерігається у випадку кросовера між дипольним склом та сегнетоелектричним релаксором [219, 220].

Як вже було показано в [118], для змішаних кристалів $(\text{Pb}_y\text{Sn}_{1-y})_2\text{P}_2\text{S}_6$ з $y \approx 0.61$ та $y \approx 0.66$, близьких до переходу при нульовій температурі від полярної фази ($y < 0.7$) до параелектричної ($y > 0.7$), діелектрична сприйнятливості демонструє квантову критичну поведінку при $T_c \approx 35$ К і 20 К відповідно. Тому дослідження кристалів з вищою концентрацією свинцю було вкрай необхідним. У кристалах $(\text{Pb}_{0.7}\text{Sn}_{0.25}\text{Ge}_{0.05})_2\text{P}_2\text{S}_6$ та $(\text{Pb}_{0.7}\text{Sn}_{0.25}\text{Ge}_{0.05})_2\text{P}_2\text{Se}_6$ катіони Sn^{2+} одночасно заміщувались двома різними атомами – Pb^{2+} та Ge^{2+} , які мають дуже різний вплив на фазові переходи. Важливо, щоб заміщення олова мало найсильніший ефект, оскільки сегнетоелектричний ФП індукується стереоактивністю неподіленої пари катіона $5s^2 \text{Sn}^{2+}$.

Температурна залежність дійсної та уявної частин діелектричної сприйнятливості при 10 кГц для кристалів $(\text{Pb}_{0.7}\text{Sn}_{0.25}\text{Ge}_{0.05})_2\text{P}_2\text{S}_6$ та $(\text{Pb}_{0.7}\text{Sn}_{0.25}\text{Ge}_{0.05})_2\text{P}_2\text{Se}_6$ [216] (рис. 4.12) при охолодженні від кімнатної температури до 20 К неперервно зростає. При $T \sim 50$ К для $(\text{Pb}_{0.7}\text{Sn}_{0.25}\text{Ge}_{0.05})_2\text{P}_2\text{S}_6$ спостерігається максимум діелектричних втрат при частоті 100 кГц (рис. 4.12 (a)). Залежність оберненої діелектричної сприйнятливості від температури T^2 для кристалів $(\text{Pb}_{0.7}\text{Sn}_{0.25}\text{Ge}_{0.05})_2\text{P}_2\text{S}_6$ та $(\text{Pb}_{0.7}\text{Sn}_{0.25}\text{Ge}_{0.05})_2\text{P}_2\text{Se}_6$ демонструє неklasичну поведінку як і у випадку із кристалом $(\text{Pb}_{0.98}\text{Ge}_{0.02})_2\text{P}_2\text{S}_6$ (рис. 4.10). З цього випливає, що сегнетоелектрична квантова критична поведінка є відносно нечутливою до згасаючого розупорядкування в легованих зразках та змішаних

кристалах.

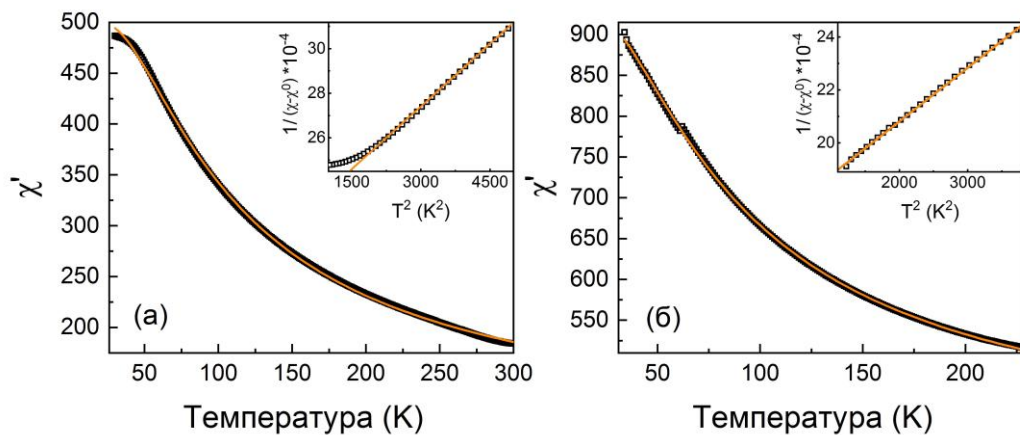


Рис. 4.12. Температурна залежність дійсної частини діелектричної сприйнятливості для кристалу $(\text{Pb}_{0.7}\text{Sn}_{0.25}\text{Ge}_{0.05})_2\text{P}_2\text{S}_6$ (а) та для $(\text{Pb}_{0.7}\text{Sn}_{0.25}\text{Ge}_{0.05})_2\text{P}_2\text{Se}_6$ (б) при 10 кГц згідно з даними [216]. Вставки показують поведінку $\chi(T)^{-1} \sim T^2$. Оранжеві лінії – підгонки згідно з (4.4).

Застосування виразу (4.4) до експериментальних даних [216], дало наступні параметри: $T_1 \approx 70$ К, $T_c \approx -4$ К та $C_{CW} \approx 30670$ К. Спостережена температурна поведінка діелектричної сприйнятливості демонструє, що $(\text{Pb}_{0.7}\text{Sn}_{0.25}\text{Ge}_{0.05})_2\text{P}_2\text{S}_6$ очевидно зазнає деякого неоднорідного полярного упорядкування при дуже низьких температурах.

Аналогічно, температурна залежність діелектричної сприйнятливості $\epsilon'(T)$ для кристала $(\text{Pb}_{0.7}\text{Sn}_{0.25}\text{Ge}_{0.05})_2\text{P}_2\text{Se}_6$ [216] показана на рис. 4.12 (б). При охолодженні від 300 до 20 К частотна дисперсія як χ' , так і χ'' з'являється нижче 70 К. Згідно з підгонками експериментальних кривих рівнянням 4.4 встановлено, що $T_1 \approx 55$ К, $T_c \approx -6$ К, $C_{CW} \approx 34260$ К [216]. Видно, що в змішаному кристалі $(\text{Pb}_{0.7}\text{Sn}_{0.25}\text{Ge}_{0.05})_2\text{P}_2\text{Se}_6$ введення германію індукує неоднорідне полярне упорядкування при нижчих температурах аналогічно кристалу сульфїду.

В цілому, згідно з результатами діелектричних досліджень можна зробити висновок, що кристали $\text{Pb}_2\text{P}_2\text{S}_6$ демонструють квантовий параелектричний стан. При введенні невеликої кількості германію з'являється сегнетоелектрична фаза. Очевидно, що у змішаних кристалах, нижче 70 К проявляється дуже неоднорідне

полярне впорядкування (як у дипольному склоподібному або релаксорному стані).

З отриманих результатів підгонок можна побачити, що залежність $\varepsilon'(T)$ з урахуванням квантових флуктуацій для сполуки $\text{Pb}_2\text{P}_2\text{S}_6$ передбачає значення T_c відповідно до залежності $T_0(y)$ для змішаних кристалів $(\text{Pb}_y\text{Sn}_{1-y})_2\text{P}_2\text{S}_6$. При цьому значення T_I сильно пригнічується в змішаних кристалах - від 190 К у $\text{Pb}_2\text{P}_2\text{S}_6$ та 207 К у випадку $(\text{Pb}_{0.98}\text{Ge}_{0.02})_2\text{P}_2\text{S}_6$ до $T_I \approx 70$ К у розчині з $y = 0.7$. Таке зниження кросоверу температури T_I від класичної до поведінки квантових флуктуацій може трактуватися як прояв квантової деструкції когерентності для електронної складової флуктуацій спонтанної поляризації, які визначаються диспропорціонуванням заряду катіонами фосфору $\text{P}^{4+} + \text{P}^{4+} \leftrightarrow \text{P}^{3+} + \text{P}^{5+}$. Електронний внесок у спонтанну поляризацію пов'язаний із когерентним станом поляронних екситонів – полярони малих дірок у структурних групах SnPS_3 поєднані з малими електронними поляронами у найближчих структурних групах SnPS_3 [140, 221]. Очевидно, що такі поляронні екситони сильно обмежені дефектами змішаних кристалів, що підтримує розвинення квантових флуктуацій при зниженні температури.

На рисунку 4.13 порівнюється температурна залежність дійсної та уявної частини діелектричної сприйнятливості для $(\text{Pb}_{0.7}\text{Sn}_{0.25}\text{Ge}_{0.05})_2\text{P}_2\text{S}_6$, $(\text{Pb}_{0.98}\text{Ge}_{0.02})_2\text{P}_2\text{S}_6$ та $\text{Pb}_2\text{P}_2\text{S}_6$ [216] разом з $(\text{Pb}_{0.66}\text{Sn}_{0.34})_2\text{P}_2\text{S}_6$ та $(\text{Pb}_{0.61}\text{Sn}_{0.39})_2\text{P}_2\text{S}_6$ дослідженими в [114]. Можна побачити, що діелектричні аномалії, спричинені германієм, розвиваються аналогічно спостережуваним аномаліям у випадку твердих розчинів $(\text{Pb}_y\text{Sn}_{1-y})_2\text{P}_2\text{S}_6$ із концентрацією свинцю біля порогового значення $y_c = 0.7$. Очевидно, що в усіх трьох зразках складна теплова еволюція виявленої неоднорідної поляризації відбувається при охолодженні нижче 70 К.

На рисунку 4.14 (а) наведені експериментально отримані криві теплової дифузії для кристалів $(\text{Pb}_{0.7}\text{Sn}_{0.25}\text{Ge}_{0.05})_2\text{P}_2\text{S}_6$ та $(\text{Pb}_{0.7}\text{Sn}_{0.25}\text{Ge}_{0.05})_2\text{P}_2\text{Se}_6$. Теплопровідність κ досліджуваних кристалів була отримана за допомогою рівняння 2.2. Для цього використовувалась розраховані теплоємності для кристалів $(\text{Sn,Pb})_2\text{P}_2\text{S}_6$ та дані експериментально отриманої теплоємності [118].

У випадку $(\text{Pb}_{0.7}\text{Sn}_{0.25}\text{Ge}_{0.05})_2\text{P}_2\text{S}_6$, поведінка теплопровідності подібна до склоподібних матеріалів, що демонструє ефективне розсіювання фононів у твердих розчинах з підґраткою, яка складається із суміші катіонів олова та свинцю. Додавання германію, імовірно, ще сильніше підсилює стан дипольного скла. Лише невеликий внесок у теплопровідність при додаванні германію спостерігається в інтервалі температур від 50 К до 120 К (рис. 4.14 (б)), що було підтверджено додатковими дослідженнями температурної залежності дійсної та уявної діелектричної сприйнятливості при різних частотах (рис. 4.15), проведеними для твердих розчинів із вмістом германію [6]. Аналогічна поведінка спостерігається також для $(\text{Pb}_{0.7}\text{Sn}_{0.25}\text{Ge}_{0.05})_2\text{P}_2\text{Se}_6$.

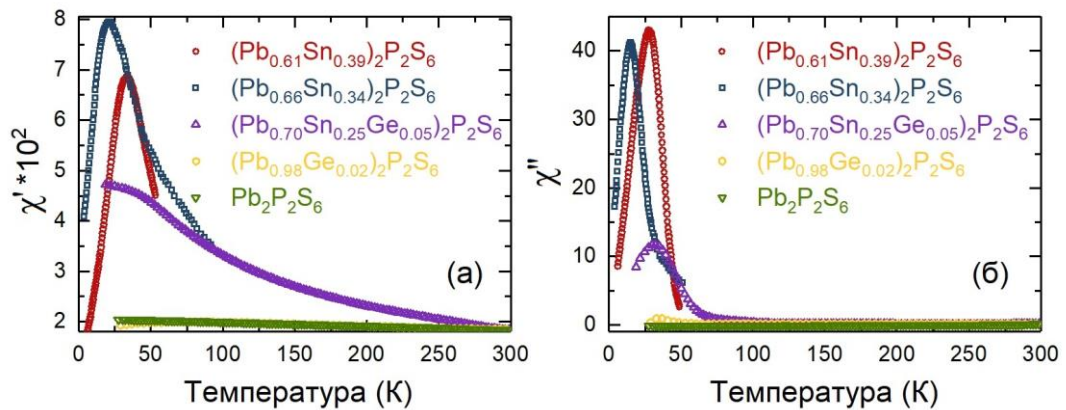


Рис. 4.13. Температурна залежність дійсної (а) та уявної (б) частини діелектричної сприйнятливості для кристалів $\text{Pb}_2\text{P}_2\text{S}_6$, $(\text{Pb}_{0.98}\text{Ge}_{0.02})_2\text{P}_2\text{S}_6$, $(\text{Pb}_{0.7}\text{Sn}_{0.25}\text{Ge}_{0.05})_2\text{P}_2\text{S}_6$ [216]. Також для порівняння наведені дані для $(\text{Pb}_{0.61}\text{Sn}_{0.39})_2\text{P}_2\text{S}_6$ та $(\text{Pb}_{0.66}\text{Sn}_{0.34})_2\text{P}_2\text{S}_6$ [114].

Із внесенням германію в $\text{Pb}_2\text{P}_2\text{S}_6$, температурна залежність теплопровідності в широкому температурному проміжку задовольняє закон Ейкена тобто вона пропорційна оберненій температурі (рис. 4.14 (в, г)). Така залежність свідчить про домінують роль трьохфононних процесів розсіювання. У випадку кристала $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ введення германію також покращує залежність $\kappa \sim T^{-1}$ в сегнетоелектричній фазі.

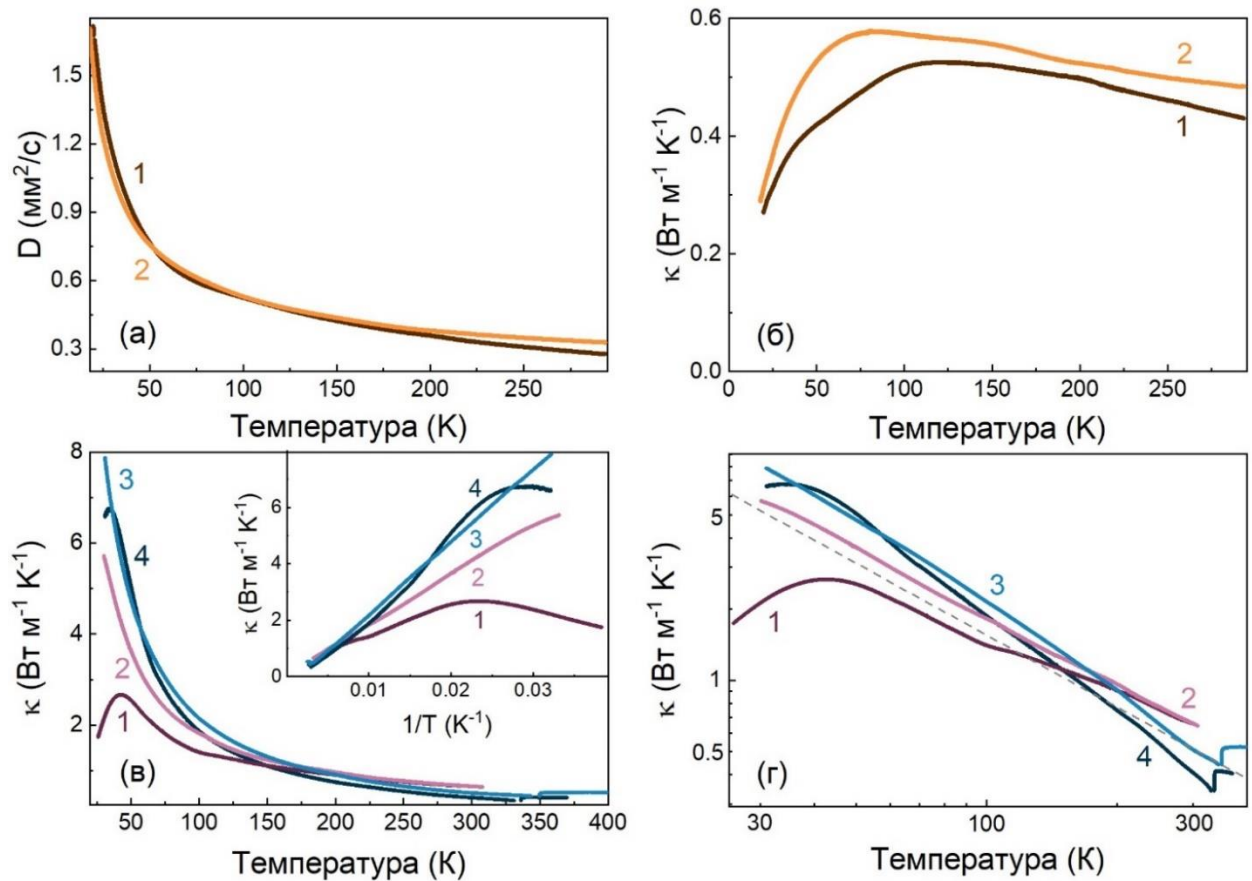


Рис. 4.14. а - температурна залежність теплової дифузії для $(\text{Pb}_{0.7}\text{Sn}_{0.25}\text{Ge}_{0.05})_2\text{P}_2\text{S}_6$ (1) та $(\text{Pb}_{0.7}\text{Sn}_{0.25}\text{Ge}_{0.05})_2\text{P}_2\text{Se}_6$ (2), (б) температурна залежність теплопровідності для кристалів $(\text{Pb}_{0.7}\text{Sn}_{0.25}\text{Ge}_{0.05})_2\text{P}_2\text{S}_6$ (1) та $(\text{Pb}_{0.7}\text{Sn}_{0.25}\text{Ge}_{0.05})_2\text{P}_2\text{Se}_6$ (2), температурна залежність теплопровідності для $\text{Pb}_2\text{P}_2\text{S}_6$ (1) $(\text{Pb}_{0.98}\text{Ge}_{0.02})_2\text{P}_2\text{S}_6$ (2), $(\text{Sn}_{0.95}\text{Ge}_{0.05})_2\text{P}_2\text{S}_6$ (3) та $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ (4) в нормальних (в) та логарифмічних (г) координатах. У вставці їхня $\kappa(T^{-1})$ залежність. Сіра пунктирна лінія показує поведінку $\kappa \sim T^{-1}$. Дані для D взяті з [42, 125, 142].

Для кристала $(\text{Pb}_{0.98}\text{Ge}_{0.02})_2\text{P}_2\text{S}_6$ теплопровідність при низьких температурах більша, ніж у випадку $\text{Pb}_2\text{P}_2\text{S}_6$. Це пов'язано з індукцією полярних кластерів сегнетоелектричної фази при введенні германію. Діелектрична сприйнятливість таких кластерів менша, ніж сприйнятливість параелектричної фази, і частота найменш енергетично м'якої полярної оптичної моди біля центру зони Бріллюена збільшується. Зростання частоти м'якої оптичної моди зменшує ймовірність

резонансного розсіювання оптичних фононів акустичними фононами [222, 223]. При низьких температурах тепло передається акустичними і низькочастотними оптичними фононами. Акустичні фонони з малим хвильовим числом здебільшого залучаються до процесів нормального розсіювання (N -процес), що не сприяє тепловому опору. Фонони з оптичної гілки біля центру зони Бріллюена також беруть участь у процесах перекиду (U -процес) внаслідок дефектів ґратки, які забезпечують ефективний тепловий опір. Отже, збільшення жорсткості оптичної гілки знижує населеність оптичними фононами та підвищує теплопровідність кристала $(\text{Pb}_{0.98}\text{Ge}_{0.02})_2\text{P}_2\text{S}_6$ при дуже низьких температурах (рис. 4.14 (в, г)).

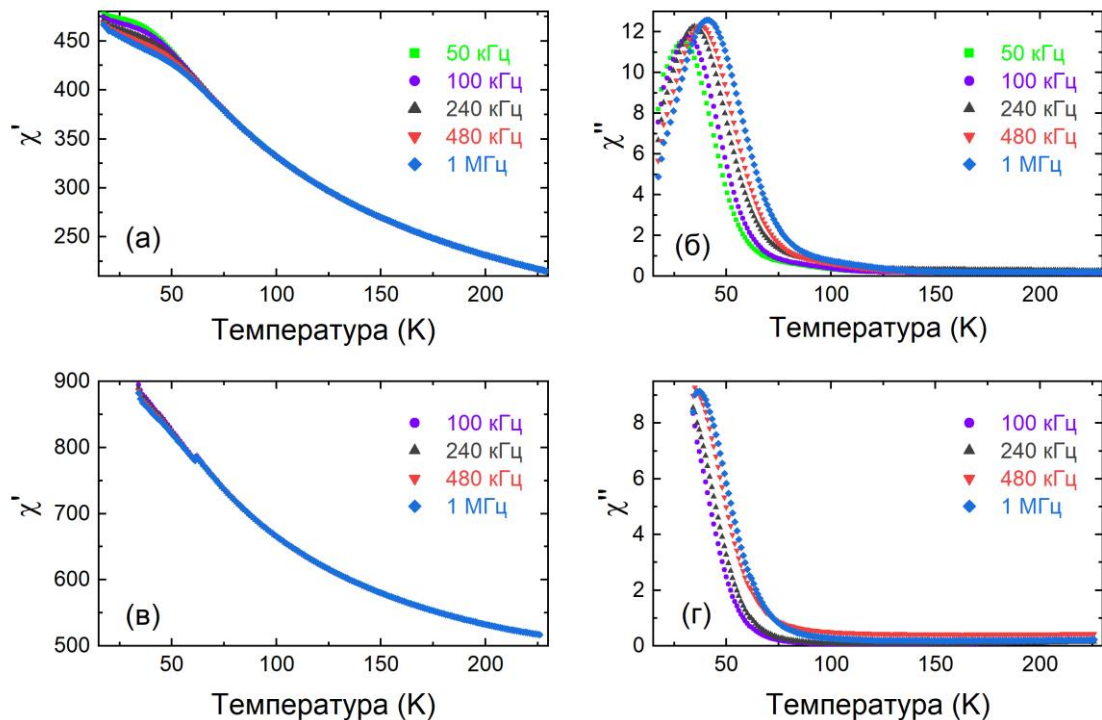


Рис. 4.15. Температурна залежність дійсної та уявної частини діелектричної сприйнятливості при різних частотах для кристалів $(\text{Pb}_{0.7}\text{Sn}_{0.25}\text{Ge}_{0.05})_2\text{P}_2\text{S}_6$ (а, б) та $(\text{Pb}_{0.7}\text{Sn}_{0.25}\text{Ge}_{0.05})_2\text{P}_2\text{Se}_6$ (в, г) [6].

Вищевикладене пояснення узгоджується із порівнянням зміни температурних залежностей діелектричної сприйнятливості та теплопровідності, індукованої германієм (рис. 4.16). При охолодженні нижче 100 К різниця у теплопровідності між кристалами $(\text{Pb}_{0.98}\text{Ge}_{0.02})_2\text{P}_2\text{S}_6$ та $\text{Pb}_2\text{P}_2\text{S}_6$ швидко зростає, і

навпаки – діелектрична сприйнятливість кристала $(\text{Pb}_{0.98}\text{Ge}_{0.02})_2\text{P}_2\text{S}_6$ швидко знижується відносно $\text{Pb}_2\text{P}_2\text{S}_6$. Така низькотемпературна еволюція діелектричної сприйнятливості, викликана германієм, відображає жорсткість (збільшення частоти) найнижчої полярної оптичної моди біля центру зони Бріллюена.

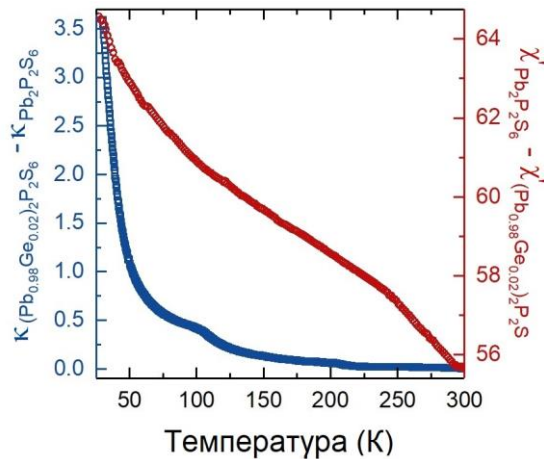


Рис. 4.16. Температурна залежність теплопровідності та діелектричної сприйнятливості [216] для кристалів $(\text{Pb}_{0.98}\text{Ge}_{0.02})_2\text{P}_2\text{S}_6$ та $\text{Pb}_2\text{P}_2\text{S}_6$. Дані для D взяті з [135].

Як вже зазначалось у попередньому підрозділі, при побудові $T - \Delta$ діаграми для кристалів $(\text{Pb}_y\text{Sn}_{1-y})_2\text{P}_2\text{S}_6$, параметр Δ залежить від зміни різниці між центральним та бічним мінімумами у локальному потенціалі, який виникає внаслідок зміни концентрації олова/свинцю у катіоні. Таким чином, для визначення координати віртуального “ $\text{Ge}_2\text{P}_2\text{S}_6$ ” може бути використана модель квантового ангармонічного осцилятора [140], яка дозволяє визначити форму локального потенціалу. У цій моделі реальна кристалічна ґратка являє собою систему одновимірних взаємодіючих квантових ангармонічних осциляторів.

Локальні потенціали для кристалів $\text{Pb}_2\text{P}_2\text{S}_6$, $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ та віртуального кристала “ $\text{Ge}_2\text{P}_2\text{S}_6$ ”, які були визначені за раніше описаною методикою [140], показані на рис. 4.17 (а). Вони характеризуються наступними частотою ω_0 , температурою T_x та відповідними значеннями нульової енергії $E_0 = \frac{\hbar\omega_0}{2}$:

- $\text{Pb}_2\text{P}_2\text{S}_6 - \omega_0 \approx 47 \text{ cm}^{-1}$, $T_x \approx 72 \text{ K}$, $E_0 \approx 0.003 \text{ eV}$;
- $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6 - \omega_0 \approx 60 \text{ cm}^{-1}$, $T_x \approx 86 \text{ K}$, $E_0 \approx 0.004 \text{ eV}$;

- $\text{Ge}_2\text{P}_2\text{S}_6 - \omega_0 \approx 80 \text{ cm}^{-1}$, $T_x \approx 115 \text{ K}$, $E_0 \approx 0.005 \text{ eV}$.

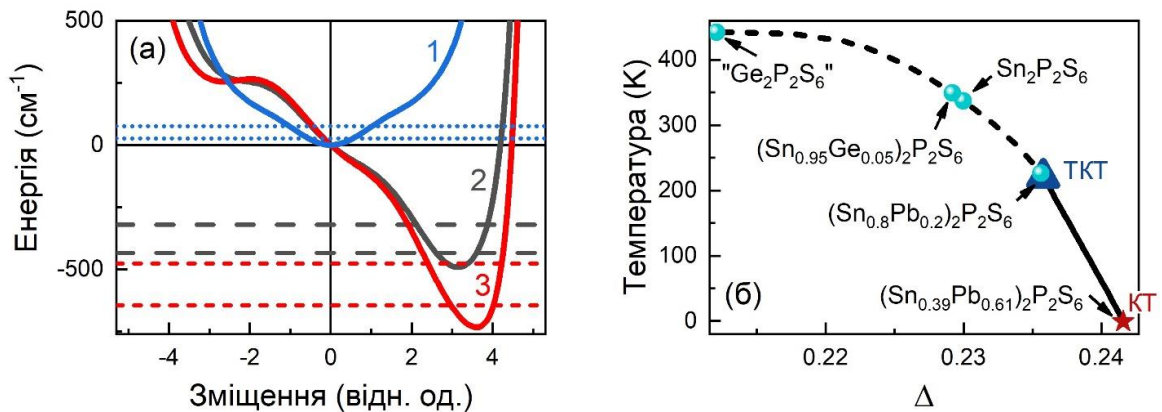


Рис. 4.17. а - розраховані локальні потенціали при $T = 0 \text{ K}$ з використанням моделі квантових ангармонічних осциляторів для кристалів $\text{Pb}_2\text{P}_2\text{S}_6$ (1), $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ (2) та віртуального “ $\text{Ge}_2\text{P}_2\text{S}_6$ ” (3). Температура ФП як функція параметра Δ , розрахована в рамках середньопольового наближення моделі БЕГ [140]. Чорна штрихова лінія показує ФП I роду, чорна суцільна – ФП II роду. Синім трикутником показана трикритична точка, а коричневою зірочкою – квантова точка.

Форма локального потенціалу сприяє позацентровому зміщенню катіонів Sn^{2+} в $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ або Pb^{2+} в $\text{Pb}_2\text{P}_2\text{S}_6$, що викликає локальний електричний диполь. Локальні диполі при заданій міжкомірковій взаємодії J_1 не можуть бути впорядковані до найнижчих температур у випадку кристала $\text{Pb}_2\text{P}_2\text{S}_6$, але тут сегнетоелектричні основні стани можуть бути досягнуті за допомогою заміщення катіонів свинцю катіонами олова або германію.

При низьких температурах, для сегнетоелектриків квантові флуктуаційні електричні диполі з'єднуються до пружних ступенів вільності. Квантово-критична фаза в тривимірному просторі d підтверджує те, що діелектрична сприйнятливості залежить як від статичних, так і від динамічних (залежать від частоти) властивостей системи, що призводить до того, що в багатовісних сегнетоелектриках, таких як перовскіт SrTiO_3 , зростає ефективна розмірність - $d_{\text{eff}} = d + 1 = 4$ [224, 225]. В одновісних сегнетоелектриках, крім короткодійних взаємодій, анізотропні електричні дипольні взаємодії на великій відстані

забезпечують подальше збільшення ефективної розмірності до $d_{\text{eff}} = d + 2 = 5$ [226, 227].

Для SrTiO_3 немонотонна температурна залежність діелектричної сприйнятливості нижче 25 К виникає при взаємодії між оптичними і акустичними фононами (електрострикція) [225]. Ріст оберненої діелектричної сприйнятливості відбувається тоді, коли T менше 10% від T_x , де T_x - температура, пов'язана з частотою м'якої поперечної оптичної моди ω у центрі зони Бріллюена в межах нульової температури. Це означає, що підгонка даних діелектричної сприйнятливості до квантової критичної моделі без урахування електрострикційної взаємодії є доцільною лише для $T > 0.1 T_x$. Ця умова виконується для кристала $\text{Pb}_2\text{P}_2\text{S}_6$, де $0.1 T_x \approx 7$ К.

На рисунку 4.18 наведена залежність оберненої діелектричної сприйнятливості $1/\chi'(T)$ в діапазоні 27 - 80 К для кристала $\text{Pb}_2\text{P}_2\text{S}_6$ в різних масштабах температури. З порівняння рис. 4.18 (а) та рис. 4.18 (б) видно, що $1/\chi'$ змінюється як T^2 в області 27 - 80 К і не задовольняє квантову критичну поведінку T^3 . Вище 80 К цей кристал демонструє класичну поведінку Кюрі-Вайса (рис. 4.18 (г)). Підкреслимо, що для кристала $\text{Pb}_2\text{P}_2\text{S}_6$ критичний показник близький до $\gamma = 2.0$, що обчислюється та спостерігається для багатовісних квантових критичних систем, таких як SrTiO_3 [224, 225], і не відповідає теоретично передбачуваному для одновісних сегнетоелектриків значення $\gamma = 3.0$ [226, 227], які були експериментально виявлені у випадку кристалів $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ та $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ [226].

Залежність $1/T^2$, виявлена для діелектричної сприйнятливості у кристалі $\text{Pb}_2\text{P}_2\text{S}_6$, натомість очікуваної одновісної поведінки $1/T^3$, на перший погляд можна пояснити явищем екранування в напівпровідникових матеріалах системи $\text{Sn}(\text{Pb})_2\text{P}_2\text{S}(\text{Se})_6$, яка послаблює електричну дипольну взаємодію. Таке пояснення вважається доцільним для вищеописаної критичної поведінки поблизу точки Ліфшиця в змішаному кристалі $\text{Sn}_2\text{P}_2(\text{Se}_{0.28}\text{S}_{0.72})_6$, що відповідає теоретично передбачуваній поведінці для систем із короткодіючими взаємодіями [42, 142]. Але для кристалів $\text{Pb}_2\text{P}_2\text{S}_6$ при низьких температурах електропровідність дуже

мала (нижче $10^{-14} \text{ Ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$ [229]), і ефекти екранування, очевидно, не можуть бути ефективними при низькій концентрації вільних носіїв заряду.

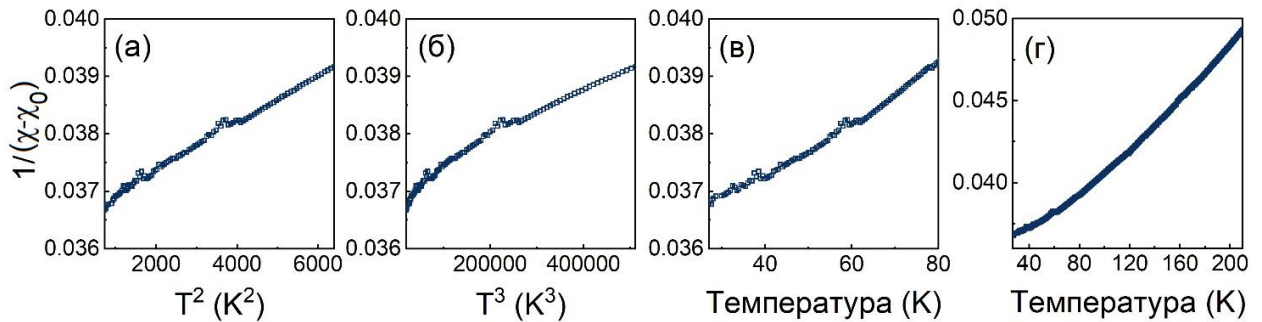


Рис. 4.18. Обернена діелектрична сприйнятливості кристала для кристала $\text{Pb}_2\text{P}_2\text{S}_6$ у різних температурних масштабах згідно з даними [216].

Як вже було показано, для кристалів $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ (рис. 4.6 (а)), для $\text{Pb}_2\text{P}_2\text{S}_6$ (рис. 4.19) м'яка оптична гілка в параелектричній фазі також є плоскою: частота м'яких фононів трохи змінюється зі збільшенням числа хвиль і рухається від центру зони Бріллюена до краю, де відбувається її перетин з акустичною фононною гілкою [207]. Як ми вже зазначали у попередньому підрозділі у кристалі $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ при охолодженні до температури неперервного ФП $T_0 \approx 337 \text{ K}$, крім розвинення полярних коливань поблизу центру зони Бріллюена, в параелектричній фазі також сильно розвиваються антиполярні флуктуації. У даному випадку критичну поведінку можна охарактеризувати як кросовер між класами універсальності Ізинга та Гейзенберга [5].

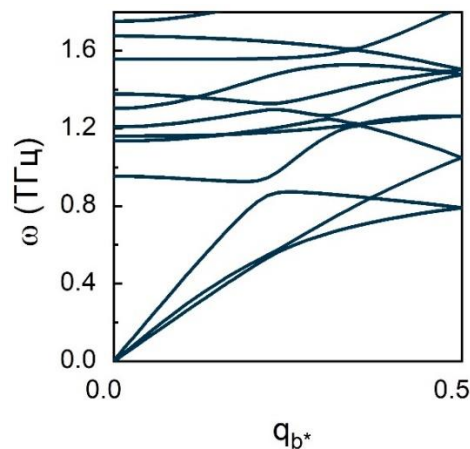


Рис. 4.19. Акустичні та м'які оптичні фононні гілки, розраховані для кристалу $\text{Pb}_2\text{P}_2\text{S}_6$ [140].

Схожа ситуація, очевидно, існує у квантовій параелектричній фазі кристала $\text{Pb}_2\text{P}_2\text{S}_6$, де при охолодженні до 0 К плоска оптична фононна гілка розм'якшується через широкий обернений простір у зоні Бріллюена. Крім того, полярні довгохвильові флуктуації зростають разом із розвиненням короткохвильових антиполярних флуктуацій, і, отже, їх нелінійна взаємодія може змінювати квантову критичну поведінку.

На рисунку 4.20 показана $T - x - y - z$ діаграма для кристалів сімейства $\text{Sn}(\text{Pb})_2\text{P}_2\text{S}(\text{Se})_6$. Вона враховує інформацію про кристали із вмістом германію.

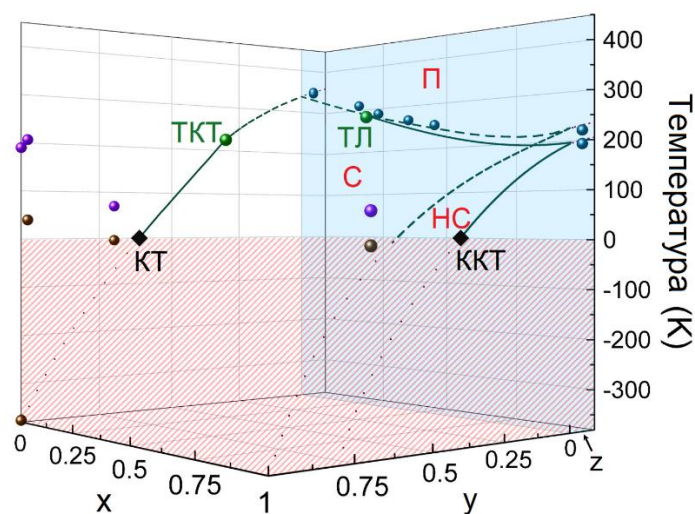


Рис. 4.20. Фазова діаграма температура – концентрація для кристалів системи $\text{Sn}(\text{Pb})_2\text{P}_2\text{S}(\text{Se})_6$ [100]. Фазові переходи у кристалах з 5% германію показані фіолетовими сферами згідно із власними експериментальними дослідженнями та [142, 201]. Для кристалів із квантовим параелектричним станом визначені рівнянням (4.4) також показані значення T_c (зелені трикутники) та T_l (коричневі трикутники) згідно з [216]. Чорні ромби позначають квантову точку (КТ) та квантову критичну точку (ККТ). Літери П, С та НС показують параелектричну сегнетоелектричну та неспівмірну фази відповідно.

З цього рисунка добре видно, що зі збільшенням концентрації германію у катіонній підгратці, ширина НС фази буде зменшуватись. Наші експериментальні дані по кристалу $(\text{Sn}_{0.95}\text{Ge}_{0.05})_2\text{P}_2(\text{Se}_{0.5}\text{S}_{0.5})_6$, ймовірно

підтверджують це, оскільки при такій концентрації селену відсутнє будь-яке розділення фаз. Цікавим також було б дослідити кристали із більшим вмістом германію, але у катіонній підґратці германій може замінити олово тільки до певного значення, яке ймовірно відповідає межі розчинності [230].

Висновки до розділу 4

Статична та динамічна критична поведінка сегнетоелектриків типу $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ та змішаних кристалів $(\text{Pb}_y\text{Sn}_{1-y})_2\text{P}_2(\text{Se}_x\text{S}_{1-x})_6$ регулюється наявністю мультикритичної точки на їх фазовій діаграмі. Показано, що фазова діаграма температура-концентрація кристалів $\text{Sn}(\text{Pb})_2\text{P}_2\text{S}(\text{Se})_6$ може бути описана в рамках комбінованої моделі БЕГ – ANNNI, яка включає в себе лінії ТКТ та ТЛ, а також мультикритичну точку вищого порядку – ТКТЛ. Нижче температури ТКТЛ, яку можна вважати кінцевою точкою лінії Ліфшиця, можливий «хаотичний» стан із співіснуванням сегнетоелектричної та метастабільних параелектричної та модульованої фаз.

Крім фрустрації полярних коливань поблизу центру зони Бріллюена, в кристалі $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ також сильно розвиваються антиполярні коливання в параелектричній фазі при охолодженні до температури ФП II роду. Окрім можливості одночасного розвитку полярних та антиполярних флуктуацій у параелектричній фазі при охолодженні до T_0 , можливе співіснування антиполярних та полярних флуктуацій у кристалах $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ нижче T_0 . При такому переході критичну поведінку аномалії оберненої теплової дифузії [125] можна описати як кросовер між класами універсальності Ізинга та Гейзенберга XY, який очікується біля бікритичної точки з взаємодіючими полярним та антиполярним параметрами порядку.

Введення германію викликає кілька важливих явищ: підвищує температуру ФП і покращує спонтанну поляризацію в кристалі; не зміщує координату ТЛ в змішаних кристалах $\text{Sn}_2\text{P}_2(\text{Se}_{0.28}\text{S}_{0.72})_6$; вона дещо розмиває аномалію ФП; викликає появу ФП в квантовому параелектрику $\text{Pb}_2\text{P}_2\text{S}_6$ та неоднорідне полярне упорядкування в кристалах $(\text{Pb}_{0.7}\text{Sn}_{0.25}\text{Ge}_{0.05})_2\text{P}_2\text{S}_6$ та $(\text{Pb}_{0.7}\text{Sn}_{0.25}\text{Ge}_{0.05})_2\text{P}_2\text{Se}_6$. У

змішаних кристалах квантові флуктуації руйнуються, що впливає із порівняння низькотемпературної поведінки теплової дифузії та комплексної діелектричної сприйнятливості на різних частотах.

ВИСНОВКИ

1. Теплопровідність фосфорвмісних шаруватих кристалів $(\text{Cu,Ag})(\text{In,Bi})\text{P}_2(\text{Se,S})_6$ вище температури Дебая досягає гранично низьких значень ($\approx 0.2 \text{ Вт м}^{-1} \text{ К}^{-1}$) внаслідок сильного ангармонізму кристалічної ґратки, викликаного наявністю релаксації неподіленої електронної пари стереоактивних катіонів вісмуту, сильною взаємодією між м'якими оптичними та акустичними фононними гілками, наявністю вторинного ефекту Яна-Теллера для катіонів міді та індію. Виявлена суттєва анізотропія теплового транспорту – для досліджуваних шаруватих кристалів коефіцієнт теплопровідності вздовж та поперек структурних шарів в окремих сполуках відрізняється до шести разів.
2. Отримані результати досліджень теплової дифузії підтверджують, що у кристалі $\text{CuBiP}_2\text{Se}_6$ між високотемпературною розупорядкованою та низькотемпературною сегнетоелектричною наявна проміжна структурно-модульована фаза.
3. При заміщенні міді на срібло у кристалі $\text{Cu}_{0.9}\text{Ag}_{0.1}\text{InP}_2\text{S}_6$ температура сегнетоелектричного фазового переходу знижується на 30 К і змінюється рід цього переходу з першого на другий.
4. В результаті досліджень теплової дифузії для твердих розчинів $(\text{Pb}_y\text{Sn}_{1-y})_2\text{P}_2(\text{Se}_{0.2}\text{S}_{0.8})_6$ виявлено зміну роду сегнетоелектричного фазового переходу з другого на перший при концентрації свинцю, більше $y \approx 0.2$, що погоджується з передбаченнями моделі Блюме-Емері-Гріффітса з урахуванням дефектів типу «випадкове поле».
5. Отримане значення критичного індексу теплоємності $\alpha = 0.085 \pm 0.006$ для твердого розчину $(\text{Sn}_{0.9}\text{Pb}_{0.1})_2\text{P}_2(\text{Se}_{0.2}\text{Se}_{0.8})_6$ вказує на близькість критичної поведінки до очікуваної у наближенні середнього поля, що узгоджується з розмиванням фазових переходів біля трикритичної точки дефектами, які виникають при заміщенні атомів у катіонній підґратці.
6. Встановлена топологія фазової діаграми $T - x - y$ в околі трикритичної точки

Ліфшиця для твердих розчинів $(\text{Pb}_y\text{Sn}_{1-y})_2\text{P}_2(\text{Se}_x\text{S}_{1-x})_6$. Така діаграма описується при поєднанні моделі Блюме-Емері-Гріффітса, яка пояснює виникнення трикритичної точки при заміщенні олова на свинець у катіонній підгратці, та моделі ANNNI, яка пояснює наявність точки Ліфшиця і виникнення неспівмірної фази при заміщенні сірки на селен в аніонній підгратці.

7. Критична поведінка оберненої теплової дифузії в околі неперервного фазового переходу у кристалі $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ відображає кросовер між класами універсальності моделі Ізинга ($\alpha_{ISING} = 0.1049 \pm 0.0066$) та двокомпонентної моделі Гейзенберга ($\alpha_{XY} = -0.0092 \pm 0.0008$), який очікується біля бікритичної точки із взаємодіючими дипольним та антиполярним параметрами порядку.
8. Заміщення катіонів олова більш стереоактивними катіонами германію у кристалах системи $\text{Sn}(\text{Pb})_2\text{P}_2\text{S}(\text{Se})_6$ підвищує частоту м'якої полярної оптичної моди біля центру зони Бріллюена в парелектричній фазі, що зменшує ймовірність розсіювання теплонесучих акустичних фононів оптичними фононами і сприяє зростанню теплопровідності у кристалах із вмістом германію. Для твердих розчинів $(\text{Pb}_{0.7}\text{Sn}_{0.25}\text{Ge}_{0.05})_2\text{P}_2\text{S}(\text{Se})_6$ та $(\text{Pb}_{0.7}\text{Sn}_{0.25}\text{Ge}_{0.05})_2\text{P}_2\text{S}(\text{Se})_6$ германій сприяє утворенню стану дипольного скла в температурній області квантових флуктуацій (при $T < 50$ К).

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Liubachko V. Anisotropic thermal properties and ferroelectric phase transitions in layered CuInP_2S_6 and $\text{CuInP}_2\text{Se}_6$ crystals / V. Liubachko, V. Shvalya, A. Oleaga, A. Salazar, A. Kohutych, A. Pogodin, Yu. M. Vysochanskii // *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. – 2017. – V. 111. – P. 324–327.
2. Liubachko V. Thermal diffusivity and thermal conductivity in layered ferroelectric materials $\text{M}^{1+}\text{M}^{3+}\text{P}_2(\text{S,Se})_6$ ($\text{M}^{1+} = \text{Cu, Ag}$; $\text{M}^{3+} = \text{In, Bi}$) / V. Liubachko, A. Oleaga, A. Salazar, A. Kohutych, K. Glukhov, A. Pogodin, Yu. Vysochanskii // *Phase Transitions*. – 2019. – V.92. No. 5. – P. 494–499.
3. Oleaga A. Inducing a Tricritical point in $\text{Sn}_2\text{P}_2(\text{Se}_y\text{S}_{1-y})_6$ ferroelectrics by Pb addition / A. Oleaga, V. Liubachko, A. Salazar, Yu. Vysochanskii // *Thermochimica Acta*. – 2019. – V. 675. – P. 38–43.
4. Liubachko V. Cation role in the thermal properties of layered materials $\text{M}^{1+}\text{M}^{3+}\text{P}_2(\text{S,Se})_6$ ($\text{M}^{1+} = \text{Cu, Ag}$; $\text{M}^{3+} = \text{In, Bi}$) / V. Liubachko, A. Oleaga, A. Salazar, A. Kohutych, K. Glukhov, A. Pogodin and Yu. Vysochanskii // *Physical Review Materials*. – 2019. – V. 3. P. 104415(1-9).
5. Liubachko V. Phase diagram of ferroelectrics with tricritical and Lifshitz points at coupling between polar and antipolar fluctuations / V. Liubachko, A. Oleaga, A. Salazar, R. Yevych, A. Kohutych, Yu. Vysochanskii // *Physical Review B*. – 2020. – V. 101. – P. 224110(1-10).
6. Zamaraitė I. Quantum paraelectric state and critical behavior in $\text{Sn}(\text{Pb})_2\text{P}_2\text{S}(\text{Se})_6$ ferroelectrics / I. Zamaraitė, V. Liubachko, R. Yevych, A. Oleaga, A. Salazar, A. Dziaugys, J. Banys, Yu. Vysochanskii // [<https://arxiv.org/abs/2003.09966>] – 2020.
7. Oleaga A. Influence of dopants and vacancies of chalcogenide atoms on possible deviation from Lifshitz behavior of $\text{Sn}_2\text{P}_2(\text{S}_{0.72}\text{Se}_{0.28})_6$ crystal. / A. Oleaga, V. Shvalya, A. Salazar, V. Lyubacko, A. Kohutych, I. Stoika, M. Danko, Yu. Vysochanskii. // 7th Seminar “Properties of ferroelectric and superionic systems”. – 2017. – P. 7-8.

8. Liubachko V. Anisotropic thermal properties and ferrielectric phase transitions in layered CuInP_2S_6 and $\text{CuInP}_2\text{Se}_6$ crystals. / V. Liubachko, V. Shvalya, A. Oleaga, A. Salazar, A. Kohutych, A. Pogodin, Yu. M. Vysochanskii. // 19th International Conference on Photoacoustic and Photothermal Phenomena. – 2017. – P. 64.
9. Liubachko V. Ferroelectric phase transitions and anisotropic thermal properties in layered $\text{CuInP}_2(\text{S,Se})_6$ crystals. / V. Liubachko, A. Oleaga, V. Shvalya, A. Kohutych, A. Pogodin, A. Salazar, Yu. M. Vysochanskii // Seminar “New multiferroics and superionic conductors for acustoelectronics and solid state ionics”. – 2017. – P. 17.
10. Liubachko V. Thermal diffusivity and thermal conductivity in layered ferroelectric materials $\text{M}^{1+}\text{M}^{3+}\text{P}_2(\text{S,Se})_6$ ($\text{M}^{1+} = \text{Cu, Ag}$; $\text{M}^{3+} = \text{In, Bi}$) / V. Liubachko, A. Oleaga, A. Salazar, A. Kohutych, K. Glukhov, A. Pogodin, Yu. Vysochanskii // V Ukrainian-Polish-Lithuanian Meeting on Physics of Ferroelectrics. – 2018. – P. 65.
11. Liubachko V. Cation role in the thermal and electric properties of layered ferrielectric materials $\text{M}^{1+}\text{M}^{3+}\text{P}_2(\text{S,Se})_6$ ($\text{M}^{1+} = \text{Cu, Ag}$; $\text{M}^{3+} = \text{In, Bi}$) / V. Liubachko, A. Oleaga, A. Salazar, A. Kohutych, K. Glukhov, A. Pogodin, Yu. Vysochanskii // International Meeting on Clusters and Nanomaterials (CNM'5-2018). – 2018. – P. 294-296.
12. Liubachko V. Ultralow thermal conductivity in layered phosphorus chalcogenides $\text{M}^{1+}\text{M}^{3+}\text{P}_2(\text{S, Se})_6$ ($\text{M}^{1+} = \text{Cu, Ag}$; $\text{M}^{3+} = \text{In, Bi}$) / V. Liubachko, A. Oleaga, A. Salazar, A. Kohutych, K. Glukhov, A. Pogodin, Yu. Vysochanskii // The conference of young scientist "Lashkaryov's readings – 2019". – 2019. – P. 34-35.
13. Liubachko V. The effect of Pb doping on the critical behavior in $(\text{Pb}_x\text{Sn}_{1-x})_2\text{P}_2(\text{Se}_{0.2}\text{S}_{0.8})_6$ ferroelectrics / V. Liubachko, A. Oleaga, A. Salazar, Yu. Vysochanskii // Conference of Young Scientists and Post-graduate Students IEP-2019. – 2019. – P. 184-185.
14. Liubachko V. Thermal diffusivity and phase transitions in $(\text{Pb}_x\text{Sn}_{1-x})_2\text{P}_2(\text{Se}_y\text{S}_{1-y})_6$ crystals / V. Liubachko, A. Oleaga, A. Salazar, Yu. Vysochanskii // School-conference of young scientists «Modern material science: physics, chemistry,

technology» (MMSPCT-2019). – 2019. – P. 189-190.

15. Liubachko V. Phonon Spectrum and Heat Transport in Metal Thio- and Senenophosphates / V. Liubachko, A. Oleaga, A. Salazar, A. Kohutych, K. Glukhov, A. Pogodin, Yu. Vysochanskii // XXIV Galyna Puchkovska International School-Seminar “Spectroscopy of Molecules and Crystals” (XXIV ISSSMC). – 2019. – P. 60.

16. Liubachko V. Investigation of thermal transport in 2D layered $[\text{Cu,Ag}]^{1+}[\text{In,Bi}]^{3+}\text{P}_2[(\text{Se,S})_6]^{4-}$ crystals / V. Liubachko, A. Oleaga, A. Salazar, K. Glukhov, A. Kohutych, Yu. Vysochanskii, A. Pogodin // VIII International seminar “Properties of ferroelectric and superionic systems”. – 2019. – P. 18-19.

17. Liubachko V. Phase diagram of ferroelectrics with tricritical Lifshitz point: paraelectric - modulated critical line end point and chaotic behavior / V. Liubachko, R. Yevych, A. Oleaga, A. Salazar, A. Kohutych, Yu. Vysochanskii // VIII International seminar "Properties of ferroelectric and superionic systems. – 2019. – P. 38-39.

18. Glukhov K. Electronic Structure and Phase Transition in Ferroelectric $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ Crystal / K. E. Glukhov, K. V. Fedyo, Yu. M. Vysochanskii // International Journal of Molecular Sciences. – 2012. – V. 13(11). – P. 14356-14384.

19. Rushchanskii K. Ferroelectricity in $(\text{Pb}_y\text{Sn}_{1-y})_2\text{P}_2\text{S}_6$ mixed crystals and random field BEG model / K. Z. Rushchanskii, R. M. Bilanych, A. A. Molnar, R. M. Yevych, A. A. Kohutych, S. I. Perechinskii, V. Samulionis, J. Banys, Y. M. Vysochanskii // Physica Status Solidi B. – 2016. – V. 253. No. 2. – P. 384-391.

20. Vysochanskii Yu. M. Raman spectroscopy study of the ferroelectricparaelectric transition in layered CuInP_2S_6 / Yu. M. Vysochanskii, V. A. Stephanovich, A. A. Molnar, V. B. Cajipe, X. Bourdon // Physical Review B. – 1998. – V. 58. N 14. – P. 9119-9124.

21. Susner M. A. Metal Thio- and Selenophosphates as Multifunctional van der Waals Layered Materials / M. A. Susner, M. Chyasnachyus, M. A. McGuire, P. Ganesh, P. Maksymovych // Advanced Materials. – 2017. – V. 29. I. 38. – P. 1602852(1-39).

22. Kleemann W. Magnetic and polar phases and dynamical clustering in multiferroic layered solid solutions $\text{CuCr}_{1-x}\text{In}_x\text{P}_2\text{S}_6$ / W. Kleemann, V. V. Shvartsman, P. Borisov, J. Banys, Yu. M. Vysochanskii // *Physical Review B*. – 2011. – V. 84. – P. 094411(1–8).
23. Belianinov A. CuInP_2S_6 Room Temperature Layered Ferroelectric / A. Belianinov, Q. He, A. Dziaugys, P. Maksymovych, E. Eliseev, A. Borisevich, A. Morozovska, J. Banys, Y. Vysochanskii, S.V. Kalinin // *Nano Letters*. – 2015. – V. 15. I. 6. – P. 3808-3814.
24. Wang F. Subthermionic field-effect transistors with sub-5 nm gate lengths based on van der Waals ferroelectric heterostructures / Feng Wang, Jia Liu, Wenhao Huang, Ruiqing Cheng, Lei Yin, Junjun Wang, Marshet Getaye Sendeku, Yu Zhang, Xueying Zhan, Chongxin Shan, Zhenxing Wang, Jun He // *Science Bulletin*. In press. 10.1016/j.scib.2020.04.019.
25. Shunyu Su. Study on Performance of Anisotropic Materials of Thermal Conductivity / Shunyu Su, Jian Chen, Chunzhi Zhang // *The Open Civil Engineering Journal*. – 2011. – V. 5. – P. 168-172.
26. Carslaw H. S. Conduction of Heat in Solids / Carslaw H. S., Jaeger J. C. // Oxford University Press. –1959. – P. 517.
27. Salazar A. On thermal diffusivity / A. Salazar // *European Journal of Physics*. – 2003. – V. 24. – P. 351-358.
28. Hsu R. Synchrotron X-ray Studies of LiNbO_3 and LiTaO_3 / R. Hsu, E. N. Maslen, D. Du Boulay, N. Ishizawa // *Acta Crystallographica* – 1997. – V. B53. – P. 420-468.
29. Muralt P. Micromachined infrared detectors based on pyroelectric thin films / P. Muralt // Institute of Physics Publishing. *Reports on Progress in Physics*. – 2001 – V. 64. – P. 1339–1388.
30. Thoen J. Investigations of phase transitions in liquid crystals by means of adiabatic scanning calorimetry / J. Thoen, G. Cordoyiannis, C. Glorieux // *Liquid Crystals*. – 2009. – V. 36. – P. 669-684.
31. Yao H. Nonadiabatic scanning calorimeter / H. Yao, K. Ema, C.W. Garland // *Review of Scientific Instruments*. – 1998. – V. 69. – P. 172-178.

32. Birge N.O. Specific-heat spectroscopy of the glass-transition / N.O. Birge, S.R. Nagel // *Physical Review Letters*. – 1985. – V. 54. – P. 2674-2677.
33. Sullivan P.F. Steady-state ac-temperature calorimetry / P.F. Sullivan, G. Seidel // *Physical Review*. – 1968. – V. 17. No. 3. – P. 679-685.
34. Huang C.C. New experimental-technique for simultaneously measuring thermal-conductivity and heat-capacity / C.C. Huang, J.M. Viner, J.C. Novack // *Review of Scientific Instruments*. – 1985. – V. 56. – P. 1390-1393.
35. Garland C.W. High-resolution ac calorimetry and critical behavior at phase transitions / C.W. Garland // *Thermochimica Acta*. – 1985. – V. 88. – P. 127-142.
36. Mandelis A. Theory of photopyroelectric spectroscopy of solids / A. Mandelis, M.M. Zver // *Journal of Applied Physics*. – 1985. – V. 57. – P. 4421-4430.
37. Zammit U. Perspective: photopyroelectric effects and pyroelectric measurements: "Invited review article: photopyroelectric calorimeter for the simultaneous thermal, optical, and structural characterization of samples over phase transitions" / U. Zammit, M. Marinelli, F. Mercuri, S. Paoloni, F. Scudieri // *Review of Scientific Instruments*. – 2011. – V. 82. – P. 121101(1-4).
38. Chirtoc M. Theory of the photopyroelectric method for investigation of optical and thermal materials properties / M. Chirtoc, G. Mihailescu // *Physical Review B*. – 1989. – V. 40. – P. 9606-9617.
39. Massot M. Desarrollo y aplicación de la calorimetría fotopiroeléctrica al estudio de transiciones de fase / M. Massot // PhD thesis. – 2008. – P. 137.
40. Salazar A. On the influence of the coupling fluid in photopyroelectric measurements / A. Salazar // *Review of Scientific Instruments*. – 2003. – V. 74. – P. 825–827.
41. Delenclos S. A New Calibration Procedure for the Determination of Thermal Parameters and Their Temperature Dependence Using the Photopyroelectric Method / S. Delenclos, M. Chirtoc, A. Sahraoui, C. Kolinsky, J. Buisine // *Analytical Sciences*. – 2001. – V. 17. – P. s161-s164.
42. Oleaga A. 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 / A. Oleaga, A.

- Salazar, A. Kohutych, Yu. Vysochanskii // *Journal of Physics-Condensed Matter* – 2011. – V. 23. – P. 025902(1-9).
43. Salazar A. On the piezoelectric contribution to the photopyroelectric signal / A. Salazar, A. Oleaga // *Review of scientific instruments*. – 2005. – V. 76. – P. 034901(1-4).
44. Dziaugys A. Dipolar glass phase in ferrielectrics: CuInP_2S_6 and $\text{Ag}_{0.1}\text{Cu}_{0.9}\text{InP}_2\text{S}_6$ crystals / A. Dziaugys, J. Banys, J. Macutkevicius, R. Sobiestianskas, Yu. Vysochanskii // *Phys. Status Solidi A*. – 2010. – V. 207. – P. 1960-1967.
45. Maisonneuve V. Ferrielectric ordering in lamellar CuInP_2S_6 / V. Maisonneuve, V.B. Cajipe, A. Simon, R. Von Der Muhll, J. Ravez // *Physical Review B*. – 1997. – V. 56. – P. 10860-10868.
46. Vysochanskii Yu. M. Phase transitions in $\text{CuInP}_2(\text{Se}_x\text{S}_{1-x})_6$ layered crystals / Yu. M. Vysochanskii, A. A. Molnar, M. I. Gurzan, V. B. Cajipe // *Ferroelectrics*. – 2001. – V. 257. – P. 147–154.
47. Dziaugys A. Phase transitions in $\text{CuBiP}_2\text{Se}_6$ crystals / A. Dziaugys, J. Banys, J. Macutkevicius, Yu. Vysochanskii, I. Pritz, M. Gurzan // *Phase Transitions*. – 2011. – V. 84: 2.– P. 147-156.
48. Dziaugys A. Conductivity spectroscopy of new AgInP_2S_6 crystals / A. Dziaugys, J. Banys, J. Macutkevicius and Yu. Vysochanskii // *Integrated Ferroelectrics*. – 2009. – V. 103.– P. 52-59.
49. Banys J. Dielectric and ultrasonic investigation of phase transition in CuInP_2S_6 crystals / J. Banys, J. Macutkevicius, V. Samulionis, A. Brilingas, Y. Vysochanskii // *Phase Transition*. – 2004. – V. 77. – P. 345-358.
50. Studenyak I. P. Phase transitions and optical absorption edge in $\text{CuInP}_2\text{Se}_6$ layered ferrielectrics / I. P. Studenyak, O. A. Mykajlo, V. O. Stephanovich, M. I. Gurzan, Y. M. Vysochanskii, V. B. Cajipe // *Phys. Status Solidi A*. – 2003. – V. 198. – P. 487-494.
51. Wang X. Second-harmonic generation in quaternary atomically thin layered AgInP_2S_6 crystals / X. Wang, K. Du, W. Liu, P. Hu, X. Lu, W. Xu, C. Kloc, Q. Xiong // *Applied Physics Letters*. – 2016. – V. 109. – P. 123103(1-5).

52. Mengwei S. Ferroelectric Field-Effect Transistors Based on MoS₂ and CuInP₂S₆ Two-Dimensional Van der Waals Heterostructure / S. Mengwei, P.Y. Liao, G. Qiu, Yu. Duan, P.D. Ye // ACS Nano. – 2018. – V. 12, I. 7. – P. 6700-6705.
53. Zheng Yi. Wafer-scale graphene/ferroelectric hybrid devices for low-voltage electronics / Yi Zheng, Guang-Xin Ni, Sukang Bae, Chun-Xiao Cong, Orhan Kahya, Chee-Tat Toh, Hye Ri Kim, Danho Im, Ting Yu, Jong Hyun Ahn, Byung Hee Hong, Barbaros Özyilmaz // EPL (Europhysics Letters). – 2011. – V. 93 (1). – P. 17002(1-4).
54. Hyeon Jun Hwang. Ferroelectric polymer-gated graphene memory with high speed conductivity modulation / Hyeon Jun Hwang, Jin Ho Yang, Young Gon Lee, Chunhum Cho, Chang Goo Kang, Soo Cheol Kang, Woojin Park, Byoung Hun Lee // L. Nanotechnology – 2013. – V. 24 (17). – P. 175202(1-6).
55. Lee S. General trends observed in the substituted thiophosphate family. Synthesis and structure of silver scandium thiophosphate, AgScP₂S₆, and cadmium iron thiophosphate, CdFeP₂S₆ / S. Lee, P. Colombet, G. Ouvrard, R. Brec // Inorganic Chemistry – 1988. – V. 27. – P. 1291-1294.
56. Pfitzner A. Synthesis and Structure Determination of AgScP₂Se₆, AgErP₂Se₆ and AgTmP₂Se₆ / A. Pfitzner, S. Seidlmayer // Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie. – 2009. – V. 635. – P. 704-707.
57. Maisonneuve V. Room-temperature crystal structure of the layered phase Cu^{II}In^{III}P₂S₆ / V. Maisonneuve, M. Evain, C. Payen, V.B. Cajipe, P. Molinié // Journal of Alloys and Compounds. – 1995. – V. 218. – P. 157-164.
58. Ouili Z. Crystal structure of a new lamellar compound: Ag₁₂In₁₂PS₃ / Z. Ouili, A. Leblanc, P. Colombet // Journal of Solid State Chemistry. – 1987. – V. 66. – P. 86-94.
59. Colombet P. Structural aspects and magnetic properties of the lamellar compound Cu_{0.50}Cr_{0.50}PS₃ / P. Colombet, A. Leblanc, M. Dannot, J. Rouxel // Journal of Solid State Chemistry. – 1982. – V. 41, I. 2. – P. 174-184.
60. Maisonneuve V. Low-temperature neutron powder diffraction study of copper chromium thiophosphate (CuCrP₂S₆): observation of an ordered, antipolar copper

- sublattice / V. Maisonneuve, V. B. Cajipe, C. Payen // Chemistry of Materials. – 1993. – V. 5(6). – P. 758-760.
61. Colombet P. Coordinance inhabituelle de l'argent dans un sulfure lamellaire a sous-reseau magnetique 1D: le compose $\text{Ag}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{PS}_3$ / P. Colombet, A. Leblanc, M. Danot, J. Rouxel // Nouveau Journal de Chimie. – 1983. – V. 7. – P. 333-338.
62. Pfeiff R. Quaternary selenodiphosphates (IV): $\text{M}^{\text{I}}\text{M}^{\text{III}}[\text{P}_2\text{Se}_6]$, ($\text{M}^{\text{I}} = \text{Cu, Ag}$; $\text{M}^{\text{III}} = \text{Cr, Al, Ga, In}$) / R. Pfeiff, R. Kniep // Journal of Alloys and Compounds. – 1992. – V. 186. – P. 111-133.
63. Gave M. A. On the Lamellar Compounds $\text{CuBiP}_2\text{Se}_6$, $\text{AgBiP}_2\text{Se}_6$ and AgBiP_2S_6 . Antiferroelectric Phase Transitions Due to Cooperative Cu^+ and Bi^{3+} Ion Motion / M.A. Gave, D. Bilc, S.D. Mahanti, J.D. Breshears, M.G. Kanatzidis // Inorganic Chemistry. – 2005. – V. 44. I. 15. – P. 5293–5303.
64. Bourdon X. ^{31}P MAS NMR Study of the Ferrielectric-Paraelectric Transition in Layered CuInP_2S_6 / Bourdon X., Grimmer A. R., Cajipe V. B. // Chemical Mater. – 1999. – V. 11. – P. 2680-2686.
65. Bercha D.M. Vibronic interaction in crystals with the Jahn-Teller centers in the elementary energy bands concept / D.M. Bercha, S.A. Bercha, K.E. Glukhov, M. Sznajder // Condensed Matter Physics. – 2015. – V. 18. No 3. – P. 33705(1-17).
66. Simon A. Paraelectric-Ferroelectric Transition in the Lamellar Thiophosphate CuInP_2S_6 / A. Simon, J. Ravez, V. Maisonneuve, C. Payen, V. B. Cajipe // Chemistry of Materials. – 1994. – V. 6. – P. 1575-1580.
67. Néel L. Antiferromagnetism and Ferrimagnetism / Louis Néel // Proceedings of the Physical Society A. – 1952. – V. 65. No 11. – P. 859. Термін «сегнетиелектричність» використовується в аналогії з «ферримагнетизмом», запропонованим Луї Неелем, для опису магнітної поведінки, подібної до поведінки феритів, які містять дві нееквівалентні і протилежно спрямовані магнітні підґратки.
68. Bercha D.M. Electron-Phonon Interaction as a Mechanism of Phase Transition in the CuInP_2S_6 Crystal / D.M. Bercha, S.A. Bercha, K.E. Glukhov, M. Sznajder. Acta Physica Polonica A. – 2014. – V. 126. – P. 1143-1145.

69. Bourdon X. Copper sublattice ordering in layered CuMP_2Se_6 ($M=\text{In,Cr}$) / X. Bourdon, V. Maisonneuve, V.B. Cajipe, C. Payen, J.E. Fischer // *Journal of Alloys and Compounds*. – 1999. – V. 283. – P. 122–127.
70. Vysochanskii Yu. M. Dielectric measurement study of lamellar $\text{CuInP}_2\text{Se}_6$: successive transitions towards a ferroelectric state via an incommensurate phase? / Yu. M. Vysochanskii, A. A. Molnar, M. I. Gurzan, V. B. Cajipe, X. Bourdon // *Solid State Communications*. – 2000. – V. 115. – P. 13–17.
71. Dziaugys A. Anisotropy effects in thick layered CuInP_2S_6 and $\text{CuInP}_2\text{Se}_6$ crystals / A. Dziaugys, J. Banys, J. Macutkevicius, Y. Vysochanskii // *Phase Transition*. – 2013. – V. 86. – P. 878-885.
72. Macutkevicius J. Electrical conductivity of layered $\text{CuInP}_2(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_6$ crystals / J. Macutkevicius, J. Banys, Y. Vysochanskii // *Physica Status Solidi B*. – 2015. – V. 252. – P. 1773-1777.
73. Fagot-Revurat Y. Interplay between electronic and crystallographic instabilities in the low-dimensional ferroelectric $\text{CuInP}_2\text{Se}_6$ / Y. Fagot-Revurat, X. Bourdon, F. Bertran, V. B. Cajipe, and D. Malterre // *J. Phys. Condensed Matter*. – 2003. – V. 15. – P. 595-602.
74. Dziaugys A. Dielectric Properties of New $\text{AgInP}_2\text{Se}_6$ Crystals / A. Dziaugys, J. Banys, J. Macutkevicius, Yu. Vysochanskii // *Ferroelectrics*. – 2009. – V. 391:1. – P. 151-157.
75. Babuka T. Structural, electronic, vibration and elastic properties of the layered AgInP_2S_6 semiconducting crystal – DFT approach / T. Babuka, K. Glukhov, Y. Vysochanskii, M. Makowska-Janusik // *RSC Advances*. – 2018. – V. 8. – P. 6965(1-13).
76. Samulionis V. Ultrasonic and Piezoelectric Studies of Phase Transitions in Two-Dimensional CuInP_2S_6 Type Crystals / V. Samulionis, J. Banys, Y. Vysochanskii // *Ferroelectrics*. – 2009. – V. 379. – P. 69–76.
77. Xu Bo. Monolayer $\text{AgBiP}_2\text{Se}_6$: an atomically thin ferroelectric semiconductor with out-plane polarization / Bo Xu, Hui Xiang, Yidong Xia, Kun Jiang, Xiangang Wan, Jun He, Jiang Yin, Zhiguo Liua // *Nanoscale*. – 2017. – V. 9. – P. 8427-8434.

78. Samulioniz V. Piezoelectric and Ultrasonic Studies of New Lamellar Crystals of CuInP_2S_6 Type / V. Samulioniz, J. Banys, A. Dziaugys, M. I. Gurzan, I. P. Pritz, Y. Vysochanskii // *Ferroelectrics*. – 2011. – V. 419. – P. 97-102.
79. Поторій М.В. Фазові рівноваги у системах з участю тетраарних сполук типу $\text{Me}^I\text{Me}^{III}\text{P}_2\text{S}_6(\text{Se}_6)$, де Me^I – Cu, Ag; Me^{III} – In, Cr. / М.В. Поторій, П.М. Милян, С.Ф. Мотря, В.В. Товт, С.М. Гасинець // *Physics and chemistry of solid state*. – 2015. – V. 16, No 2. – P. 327-334.
80. Kohn W. Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects / W. Kohn, L. J. Sham // *Physical Review Journals A*. – 1965. – V. 140. – P. 1133-1138.
81. Gonze X. Recent developments in the ABINIT software package / X. Gonze, F. Jollet, F. Abreu Araujo, D. Adams, B. Amadon, T. Applencourt, C. Audouze, J. M. Beuken J. Bieder, A. Bokhanchuk, E. Bousquet, F. Bruneval, D. Caliste, M. Côté, F. Dahm, F. Da Pieve, M. Delaveau, M. Di Gennaro, J.W.Zwanzigerd // *Computer Physics Communications*. – 2016. – V. 205. – P. 106-131.
82. Lee Ch. Ab initio calculation of the thermodynamic properties and atomic temperature factors of SiO_2 α -quartz and stishovite / Ch. Lee, X. Gonze // *Physical Review B*. – 1995. – V. 51. – P. 8610-8613.
83. Perdew J. P. Generalized Gradient Approximation Made Simple / J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof // *Physical Review Letters*. – 1996. – V. 77. – P. 3865-3868.
84. Monkhorst H. J. Special points for Brillouin-zone integrations / H. J. Monkhorst, J. D. Pack // *Physical Review B*. – 1976. – V. 13. – P. 5188-5192.
85. Gonze X. First-principles responses of solids to atomic displacements and homogeneous electric fields: Implementation of a conjugate-gradient algorithm / X. Gonze // *Physical Review B*. – 1997. – V. 55 – P. 10337-10354.
86. Maradudin A. A. Theory of Lattice Dynamics in the Harmonic Approximation. 2nd Edition / Maradudin A. A., Montroll E. W., Weiss G. H., Ipatova I. P. // Academic Press. – 1971. – P. 708.
87. Moriya K. The Heat Capacity of $\text{CuInP}_2\text{Se}_6$, a Layer-Structured Selenodiphosphate / K. Moriya, N. Kariya, I. Pritz, Yu. M. Vysochanskii, A. Inaba, T. Matsuo // *Ferroelectrics*. – 2007. – V. 346. – P. 143-148.

88. Macutkevic J. Broadband dielectric spectroscopy of $\text{CuInP}_2\text{Se}_6$ crystals / J. Macutkevic, J. Banys, Yu. Vysochanskii // *Physica Status Solidi (a)*. – 2009. – V. 206, – P. 167-172.
89. Snyder G. Complex thermoelectric materials / G. Snyder, E. Toberer // *Nature Materials*. – 2008. – V. 7. – P. 105-114.
90. Morelli D. Intrinsically Minimal Thermal Conductivity in Cubic I-V-VI₂ Semiconductors / D. Morelli, V. Jovovic, J. Heremans // *Physical Review Letters*. – 2008. – V. 101. – P. 035901(1-4).
91. Nielsen M. Lone pair electrons minimize lattice thermal conductivity / M. Nielsen, V. Ozolins, J. Heremans // *Energy & Environmental Science*. – 2013. – V. 6. – P. 570-578.
92. Li C. W. Orbitally driven giant phonon anharmonicity in SnSe / C. W. Li, J. Hong, A. May, D. Bansal, S. Chi, T. Hong, G. Ehlers, O. Delaire // *Nature Physics*. 2015. – V. 11. – P. 1063-1069.
93. Delaire O. Giant Anharmonic Phonon Scattering in PbTe / O. Delaire, J. Ma, K. Marty, A. F. May, M. A. McGuire, M.-H. Du, D. J. Singh, A. Podlesnyak, G. Ehlers, M. D. Lumsden, and B. C. Sales // *Nature Materials*. – 2011. – V. 10. – P. 614-619.
94. Tian Z. Phonon conduction in PbSe, PbTe, and $\text{PbTe}_{1-x}\text{Se}_x$ from first-principles calculations / Z. Tian, J. Garg, K. Esfarjani, T. Shiga, J. Shiomi, G. Chen // *Physical Review B*. – 2012. – V. 85. – P. 184303(1-7).
95. Wang H. Reduction of thermal conductivity in PbTe:Tl by alloying with TlSbTe₂ / H. Wang, A. Charoenphakdee, K. Kurosaki, S. Yamanaka, G. J. Snyder // *Physical Review B*. – 2011. – V. 83. – P. 024303(1-5).
96. Cahill D. Lower limit to the thermal conductivity of disordered crystals / D. Cahill, S. Watson, R. Pohl // *Physical Review B*. – 1992. – V. 46. – No10. – P. 6131-6140.
97. Rushchanskii K. Ferroelectricity, nonlinear dynamics and relaxation effects in monoclinic $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ / K. Rushchanskii, Yu. Vysochanskii, D. Strauch // *Physical Review Letters*. – 2007. – V. 99. – P. 207601(1-4).
98. Grabar A. A. Photorefractive Materials and Their Applications, V.2 “Photorefractive effects in $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ ” / A. A. Grabar, M. Jazbinšek, A. N. Shumelyuk,

- Yu. M. Vysochanskii, G. Montemezzani, P. Günter // Springer. Springer Series in Optical Sciences. – 2007. – V. 114. – P. 327-362.
99. Mys O. On the acoustooptic efficiency of $\text{Pb}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ crystals. Acoustic and thermal studies / O. Mys, I. Martynyuk-Lototska, A.M. Kostruba, A. Grabar, R. Vlokh // Ukr. J. Phys. Opt. – 2012. – V. 13. – P. 177-182.
100. Vysochanskii Yu. M. Phase Transitions in Ferroelectric Phosphorous Chalcogenide Crystals / Yu. M. Vysochanskii, T. Janssen, R. Currat, R. Folk, J. Banys, J. Grigas, V. Samulionis // Vilnius University Publishing House. – 2006. – P. 453.
101. Ovsyannikov S. V. Tuning the electronic and vibrational properties of $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ and $\text{Pb}_2\text{P}_2\text{S}_6$ crystals and their metallization under high pressure / S. V. Ovsyannikov, N. V. Morozova, I. V. Korobeinikov, V. Haborets, R. Yevych, Yu. Vysochanskii, V. V. Shchennikov // Dalton Transactions. – 2017. – V. 46, – P. 4245-4258.
102. Dittmar G. Die Struktur des Di-Zinn-Hexathiohypo-diphosphats $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ / G. Dittmar, H. Shafer // Zs. Naturforsch. – 1974. – V. 296. – P. 312-317.
103. Carpentier C. D. 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 / C. D. Carpentier, R. Nitsche // Materials Research Bulletin. – 1974. – V. 9. – P. 401-410.
104. Enjalbert R. Structural study of the ferroelectric instability in $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ / R. Enjalbert, J. Galy, Yu. Vysochanskii, A. Ouedraogo, P. Saint-Gregoire // European Physical Journal B. – 1999. – V. 8. – P. 169-177.
105. Vysochanskii Yu. M. 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 $(\text{Pb}_y\text{Sn}_{1-y})_2\text{P}_2\text{Se}_6$ / Yu. M. Vysochanskii, M. I. Gurzan, M. M. Maior, S. F. Motrja, S. I. Perechinskii, M. V. Potorij, L. A. Salo, M. M. Khoma, V. Yu. Slivka, Yu. V. Voroshilov // Soviet physics, Solid state. – 1984. – V. 23. No.3. – P. 858-864.
106. Scott B. High temperature crystal structure and DSC of $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ B. Scott, M. Pressprich, R.D. Willit, D.A. Cleary J. Solid State Chemistry. – 1992. – V. 96. – P. 294-300.
107. Gomonnay A. The splitting of phase transitions in ferroelectric solid solutions of $\text{Sn}_2\text{P}_2(\text{Se}_x\text{S}_{1-x})_6$ / A. Gomonnay, A. Grabar, Yu. Vysochanskii, A. Belyaev, V.

- Machulin, M. Gurzan, V. Slivka // *Fiz. Tv. Tela.* –1981. – V. 23. – No. 12. – P. 3602-3606.
108. Barsamian T. Incommensurate phase in proper ferroelectric $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ / T. Barsamian, S. Khasanov, V. Shekhtman, Yu. Vysochanskii, V. Slivka // *Fiz. Tv. Tela.* – 1985. – V. 27. – No. 11. – P. 3327-3331.
109. Barsamian T. Diffraction analysis of incommensurate phases in crystals of quasi-binary system $\text{Sn}_2\text{P}_2(\text{S}_{1-x}\text{Se}_x)_6$ / T. Barsamian, S. Khasanov, V. Shekhtman // *Ferroelectrics.* – 1993. – V. 138. – No. 1. – P. 63-77.
110. Israel R. Crystal structures of di-tinhexa(seleno)hypodiphosphate, $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$, in the ferroelectric and paraelectric phase / R. Israel, R. Gelder, J. Smits, P. Beurskens, S. W. H. Eijt, T. Rasing, H. van Kempen, M. Maior, S. Motrija // *Z. Kristallographie.* – 1998. – V. 213. – P. 34-41.
111. Becker R. Kristallstruktur und Schwingungsspektren des Di-BleiHexathiohypodiphosphates $\text{Pb}_2\text{P}_2\text{S}_6$ / R. Becker, W. Brockner // *Z. Naturforsch.* – 1983. – V. 38a. – P. 874-879.
112. Prits I. Phase equilibria in the Pb-P-S(Se) systems / I. Prits, M. Potorii, Y. Voroshilov // *Ukrainskii Khimichnyi Zhurnal.* – 1989. – V. 55. – No. 2. – P. 25-27.
113. Slivka A. G. Effect of isomorphous substitution and external hydrostatic pressure on the fundamental optical absorption edge of $\text{Sn}(\text{Pb})_2\text{P}_2\text{S}(\text{Se})_6$ crystals / Slivka A. G., Gerzanich E. I., Shusta V. S. and Guranich P. P. // *Izv. Vuzov. Ser. Fiz.* – 1999. – V. 9. – P. 23–28.
114. Moriya K. Dielectric Studies of Ferroelectric Phase Transitions in $\text{Pb}_{2x}\text{Sn}_{2(1-x)}\text{P}_2\text{S}_6$ Single Crystals / K. Moriya, K. Iwauchi, M. Ushida, A. Nakagawa, K. Watanabe, S. Yano, S. Motojima, Y. Akagi // *Journal of the Physical Society of Japan.* – 1995. – V. 64, No. 5. – P. 1775-1784.
115. Barsamian T. K. Incommensurate phase in proper ferroelectric $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ / T. K. Barsamian, S. S. Khasanov, V. S. Shekhtman, Y. M. Vysochanskii, V. Y. Slivka // *Ferroelectrics.* – 1986. – V. 67. – P. 47-54.
116. Vysochanskii Yu. M. Influence of defects and conductivity on the Phase Transitions and the domain structure properties in ferroelectric-semiconductors

- $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}(\text{Se})_6$ / Yu. M. Vysochanskii, A. A. Molnar, M. M. Khoma // *Ferroelectrics*. – 1999. – V. 223. – P. 19-26.
117. Vysochanskii Yu. M. The tricritical Lifshitz point on the phase diagram of $\text{Sn}_2\text{P}_2(\text{Se}_x\text{S}_{1-x})_6$ ferroelectrics / Yu. M. Vysochanskii, M. M. Mayor, V. M. Rizak, V. Yu. Slivka, M. M. Khoma // *Sov. Phys. JETP*. – 1989. – V. 68. No. 4. – P. 782-787.
118. Moriya K. Ferroelectric Phase Transitions in $\text{Pb}_{2x}\text{Sn}_{2(1-x)}\text{P}_2\text{Se}_6$ System / K. Moriya, T. Yamada, K. Sakai, S. Yano, S. Baluja, T. Matsuo, I. Pritz, Y. M. Vysochanskii. // *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. – 2002. – V. 70. – P. 321-328.
119. Moriya K. Low-temperature thermal properties of $\text{Pb}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ and $\text{Pb}_{1.424}\text{Sn}_{0.576}\text{P}_2\text{Se}_6$ / K. Moriya, T. Yamada, S. Baluja, T. Matsuo, I. Pritz d, Yu. M. Vysochanskii // *Thermochimica Acta*. – 2003. – V. 403. – P. 153-160.
120. Major M. 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 / M. Major, B. Koperles, B. Savchenko, M. Gurzan, O. Morozova, N. Korda // *Fiz. Tver. Tela*. – 1983. – V. 25. – P. 214-223.
121. Moriya K. Ferroelectric Phase Transitions in $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ and $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ Crystals, / K. Moriya, K. Iwauchi, M. Ushida, A. Nakagawa, K. Watanabe, S. Yano, S. Motojima, Y. Akagi // *Journal of the Physical Society of Japan*. – 1998. – V. 67, No. 10. – P. 3505-3511.
122. Vysochanskii Yu. The model of phase transitions in $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ ferrosemiconductor and their lattice dynamics / Yu. Vysochanskii, V. Slivka, Yu. Voroshilov // *Fiz. Tverd. Tela*, 1979. – V. 21. – № 8. – P. 2402-2408.
123. Vysochanskii Y. M. 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 / Y. M. Vysochanskii, V. V. Mitrovciij, A. A. Grabar, S. I. Perechinskii, S. F. Motrja, J. Kroupa // *Ferroelectrics*. – 2000. – V. 237. – P. 193-200.
124. Vysochanskii Yu. M. Lifshitz point on the state diagram of ferroelectrics / Yu. M. Vysochanskii, V. Yu. Slivka// *Usp. Fiz. Nauk*. – 1992. – V. 162. No. 2. – P. 139-160.

125. Oleaga A. Thermal diffusivity and critical behaviour of uniaxial ferroelectric $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ / A. Oleaga, A. Salazar, M. Massot, and Y. M. Vysochanskii // *Thermochemica Acta*. – 2007. – V. 459. – P. 73-79.
126. Bilanych R. M. Elastic properties of $(\text{Pb}_y\text{Sn}_{1-y})_2\text{P}_2\text{S}_6$ solid solutions / R. M. Bilanych, R. M. Yevych, A. A. Kohutych, S. I. Perechinskii, I. M. Stoika, Yu. M. Vysochanskii // *Central European Journal of Physics*. – 2014. – V. 12. – P. 611-614.
127. Kohutych A. Sound behavior near the Lifshitz point in proper ferroelectrics / A. Kohutych, R. Yevych, S. Perechinskii, V. Samulionis, J. Banys, Yu. Vysochanskii // *Physical Review B*. – 2010. – V. 82. I. 5. – P. 054101(1-10).
128. Kohutych A. Acoustic attenuation in ferroelectric $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ crystals / A. Kohutych, R. Yevych, S. Perechinskii, Yu. Vysochanskii // *Central European Journal of Physics*. – 2010. – V. 8. No. 6. – P. 905-914.
129. Rushchanskii K. Z. Observation of nonequilibrium behavior near the Lifshitz point in ferroelectrics with incommensurate phase / K. Z. Rushchanskii, A. Molnar, R. Bilanych, R. Yevych, A. Kohutych, Yu. M. Vysochanskii // *Physical Review B*. – 2016. – V. 93. I. 1. – P. 014101(1-12).
130. Vysochanskii Yu. M. Phase transitions in crystals $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ / Yu. M. Vysochanskii, M. M. Maior, B. M. Koperles, M. I. Gurzan // *Fiz. Tverd. Tela*. – 1984. – V. 26. No. 3. – P. 690-695.
131. Eijt S. W. H. Soft modes and phonon interactions in $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ studied by means of neutron scattering / S. W. H. Eijt, R. Currat, J. E. Lorenzo, P. SaintGr'egoire, S. Katano, T. Janssen, B. Hennion, Y. M. Vysochanskii // *Journal of Physics: Condensed Matter*. – 1998. – V. 10, No. 22. – P. 4811-4844.
132. Vysochanskii Yu. M. Critical behavior of $\text{Sn}_2\text{P}_2(\text{Se}_x\text{S}_{1-x})_6$ uniaxial ferroelectrics near the Lifshitz point / Yu. M. Vysochanskii, V. G. Furtsev, M. M. Khoma, A. A. Grabar, M. I. Gurzan, M. M. Maior, S. I. Perechinskii, V. M. Rizak, V. Yu. Slivka // *Journal of Experimental and Theoretical Physics*. – 1986. – V. 91. No. 4. – P. 1384-1390.

133. Rizak. I. M. Lifshitz points line on the state diagram $(\text{Pb}_y\text{Sn}_{1-y})_2\text{P}_2(\text{Se}_x\text{S}_{1-x})_6$ / I. M. Rizak, V. M. Rizak, M. I. Gurzan, S. I. Perechinskii, Yu. Vysochanskii, V. Yu. Slivka // *Ukr. Fiz. J.* – 1993. – V. 38. No. 5. – P. 67-70.
134. Michelson A.P. Phase diagrams near the Lifshitz point. I. Uniaxial magnetization / A.P. Michelson // *Physical Review B.* – 1977. – V. 16. – P. 577-584.
135. Shvalya V. Critical behaviour study of ferroelectric semiconductors $(\text{Pb}_x\text{Sn}_{1-x})_2\text{P}_2\text{S}_6$ from thermal diffusivity measurements / V. Shvalya, A. Oleaga, A. Salazar, A. A. Kohutych, Yu. M. Vysochanskii // *Thermochimica Acta.* – 2015. – V. 617. – P. 136–143.
136. Shvalya V. Thermal diffusivity and 3D-XY critical behavior of ferroelectric semiconductors $(\text{Pb}_x\text{Sn}_{1-x})_2\text{P}_2\text{Se}_6$ / V. Shvalya, A. Oleaga, A. Salazar, A. A. Kohutych, Yu. M. Vysochanskii // *Journal of Physics and Chemistry of Solids.* – 2016. – V. 88. – P. 78–84.
137. Blume M. Ising Model for the λ Transition and Phase Separation in He3 -He4 Mixtures / M. Blume, V.J. Emery, R.B. Griffiths // *Physical Review A.* – 1971. – V. 4. I. 3 – P. 1071-1077.
138. Falicov A. Tricritical and Critical End-Point Phenomena under Random Bonds / A. Falicov, A.N. Berker // *Physical Review Letters.* – 1996. – V. 76. – P. 4380-4383.
139. Ondrejko P. An x-ray scattering study of $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$: absence of incommensurate phase up to 1 GPa / P. Ondrejko, M. Guennou, M. Kempa, Y. Vysochanskii, G. Garbarino, J. Hlinka // *Journal of Physics: Condensed Matter.* – 2013. – V. 25. No. 11. – P. 115901(1-5).
140. Yevych R. Valence fluctuations in $\text{Sn}(\text{Pb})_2\text{P}_2\text{S}_6$ ferroelectrics / R. Yevych, V. Haborets, M. Medulych, A. Molnar, A. Kohutych, A. Dziaugys, Ju. Banys, Yu. Vysochanskii // *Low Temperature Physics.* – 2016. – V. 42. No. 12. – P. 1155-1162.
141. Andersson O. 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 / O. Andersson, O. Chobal, I. Rizak, V. Rizak // *Physical Review B.* – 2009. – V. 80. – P. 174107(1-5).

142. Oleaga A. 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 / A. Oleaga, V. Shvalya, A. Salazar, I. Stoika, Yu. M. Vysochanskii // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2017. – V. 694. – P. 808-814.
143. Zapeka B. Critical Behavior 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 / Zapeka B., Kostyrko M., Martynyuk-Lototska I. and Vlokh R. // *Philosophical Magazine*. – 2015. – V. 95. I.4. – P. 382-393.
144. Landau L. D. Theoretical Physics. Statistical Physics / L. D. Landau, E. M. Lifshitz // Pergamon. Oxford. – 1980. – P. 544.
145. Landau L. On the Theory of Phase Transitions / Landau L. D. // *Zh. Eksp. Teor. Fiz.* – 1937. – V. 7. – P. 19–32.
146. Landau L. On the Theory of Phase Transitions / Landau L. D. // *Phys. Z. Sowjet.* – 1937. – V. 11 (545). – P. 26-35.
147. Landau L. D. On the Anomalous Absorption of Sound Near a Second-Order Phase Transition Point / L. D. Landau, I. M. Khalatnikov // *Report of the Academy of Sciences of the USSR*. – 1954. – V. 96. – P. 469-472.
148. Ginzburg V. L. The dielectric properties of crystals of seignettelectric substances and of barium titanate / Ginzburg V. L. // *Zh. Eksp. Teor. Fiz.* – 1945. – V. 15. – P. 739-749.
149. Ginzburg V. L. Polarization and Piezoelectric Effect in BaTiO_3 Near the Ferroelectric Transition Point / Ginzburg V. L. // *Zh. Eksp. Teor. Fiz.* – 1949. – V. 19. – P. 36-41.
150. Ginzburg V. L. Some remarks on second order phase transitions and microscopic theory of ferroelectrics / V.L. Ginzburg // *Fiz. Tver. Tela.* – 1960. – V. 2. – P. 2031-2134.
151. Strukov B. A. Ferroelectric Phenomena in Crystals / Strukov B. A., Levanyuk A. P. // Springer-Verlag. – 1998. – P. 308.
152. Devonshire A. F. XCVI. Theory of barium titanate. Part I / Devonshire A. F. // *The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science*. – 1949. – V. 40. – P. 1040-1063.

153. Devonshire A. F. CIX. Theory of barium titanate. Part II / Devonshire A. F. // The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science. – 1951. – V. 42. – P. 1065-1079.
154. Valasek J. Piezo-Electric and Allied Phenomena in Rochelle Salt / Valasek J. // Physical Review. – 1921. – V. 17(4). – P. 475-481.
155. Khoma M. M. 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 / M. M. Khoma, A. A. Molnar, Yu. M. Vysochanskii // Journal of Physical Studies. – 1998. – V. 2. No. 4. – P. 524-535.
156. Abdel-Hady A. Tricritical Lifshitz point in uniaxial ferroelectrics / A. Abdel-Hady, R. Folk // Physical Review B. – 1996. – V. 54. – No. 6. – P. 3851-3860.
157. Levanyuk A. P. Defects and Structural Phase Transitions / A. P. Levanyuk, A. S. Sigov // Gordon and Breach Science Publishers. – 1988. – P. 222.
158. Isaverdiev A. A. Influence of defects on the properties of uniaxial ferroelectrics near the lifshitz point / A. A. Isaverdiev, N. Lebedev, A. P. Levanyuk, A. S. Sigov // Ferroelectrics. – 1991. – V. 117. – P. 135-139.
159. Isaverdiev A. A. Phase transition anomalies of physical properties of pyroelectrics and improper ferroelectrics with charged point defects / A. A. Isaverdiev, A. P. Levanyuk, A. S. Sigov // Ferroelectrics. – 1991. – V. 117. – P. 141-148.
160. Isaverdiyev A. Influence of point defects on the properties of ferroelectrics with one spontaneous polarization axis near the Lifshitz point / A. Isaverdiyev, N. Lebedev, A. Levanyuk, A. Sigov // Fiz. Tverd. Tela. – 1989. – V. 31. – P. 272-274.
161. Goldenfeld N. Lectures on Phase Transitions and the Renormalization Group, edited by David Pines / N. Goldenfeld // Frontiers in Physics. – 1992. – P. 420.
162. Fantoni R. Lectures on the renormalization group in statistical physics / R. Fantoni // Universit`a Ca' Foscari Venezia. – 2017. – P. 16.
163. Guida R. Critical exponents of the N -vector model / R. Guida, J. Zinn-Justin // Journal of Physics A: Mathematical and General. – 1998. – V. 31. – No. 40. – P. 8103-8121.

164. Campostrini M. Critical behavior of the three-dimensional XY universality class / M. Campostrini, M. Hasenbusch, A. Pelisseto, P. Rossi, E. Vicari // *Physical Review B*. – 2001. – V. 63. – No. 21. – 214503(1-28).
165. Campostrini M. Critical exponents and equation of state of the three-dimensional Heisenberg universality class / M. Campostrini, M. Hasenbusch, A. Pelisseto, P. Rossi, and E. Vicari // *Physical Review B*. – 2002. – V. 65. – No. 3 – P. 144520(1-21).
166. Fisher M. E. Renormalization group in theory of critical behaviour / M. E. Fisher // *Reviews of Modern Physics*. – 1974. – V. 46. – No. 4. – P. 597-616.
167. Folk R. Multicritical behavior in ferroelectrics / R. Folk // *Phase Transitions: A Multinational Journal*. – 1999. – V. 67. – No. 4. – P. 645-666.
168. Folk R. Critical dynamics: a field-theoretical approach / R. Folk, G. Moser // *Journal of Physics A: Mathematical and General*. 2006. – V. 39. No. 24. – P. 207-313.
169. Hohenberg P. Theory of dynamic critical phenomena / P. Hohenberg, B. Halperin // *Reviews of Modern Physics*. – 1977. – V. 49. – No 3. – P. 435-479.
170. Halperin B. Generalization of scaling laws to dynamical properties of a system near its critical point / B. Halperin, P. Hohenberg // *Physical Review Letters*. – 1967. – V. 19. – No. 12. – P. 700-703.
171. Halperin B. Renormalization-group treatment of critical dynamics of superfluid-helium, isotropic antiferromagnet, and easy-plane ferromagnet / B. Halperin, P. Hohenberg, E. Siggia // *Physical Review B*. – 1976. – V. 13. – No. 3. – P. 1299-1328.
172. Frey E. Critical-dynamics of magnets / E. Frey, F. Schwabl // *Advanced Physics*. – 1994. – V. 43. – No. 5. – 577-683.
173. Kadanoff L. Static phenomena near critical points - theory and experiment / L. Kadanoff, W. Götze, D. Hamblen, R. Hecht, E. Lewis, V. Palciauskas, M. Rayl, J. Swift // *Reviews of Modern Physics*. – 1967. – V. 39. – No. 2. – P. 395-431.
174. Lederman F. L. Experimental verification of scaling and test of the universality hypothesis from specific-heat data / F. L. Lederman, M. B. Salamon, L. W. Shacklette // *Physical Review B*. – 1974. – V. 9. – No. 7. – P. 2981-2988.
175. Pelisseto A. / Critical phenomena and renormalization-group theory / A. Pelisseto, E. Vicari // *Physics Reports*. – 2002. – V. 368. – No. 4. – P. 549-727.

176. Wilson K. The Renormalization Group and Critical Phenomena / Kenneth G. Wilson // *Reviews of Modern Physics*. – 1983. – V. 55. – No. 3. – P. 583-600.
177. Wilson K. The renormalization group and the ϵ expansion / Kenneth G. Wilson, J. Kogut // *Physics Reports*. – 1974. – V. 12. – P. 75-199.
178. Wilson K. Critical Exponents in 3.99 Dimensions / K. Wilson, M. Fisher // *Physical Review Letters*. – 1972. – V. 28. – No 4. – P. 240-243.
179. Folk R. Lifshitz points in uniaxial ferroelectrics / R. Folk, G. Moser // *Physical Review B*. – 1993. – V. 47. – No. 21. – P. 13992-13997.
180. Abdel-Hadif A. Tricritical Lifshitz point in uniaxial ferroelectrics / A. Abdel-Hadif, R. Folk // *Physical Review B*. – 1996. – V. 54. – No. 6. – P. 3851-3860.
181. Dengler R. Renormalization group calculation of the critical exponents for the lifshitz tricritical point / R. Dengler // *Physical Letters*. – 1985. – V. 108A. – P. 269-271.
182. Nasser I. Specific-heat amplitude ratio near a Lifshitz point / I. Nasser, A. Abdel-Hady, R. Folk // *Physical Review B*. – 1997. – V. 56. – No. 1. – P. 154-160.
183. Mo Z. Three-dimensional axial next-nearest-neighbor Ising model: A series investigation / Z. Mo, M. Ferer // *Physical Review B*. – 1991. – V. 43. – No. 13. – P. 10890-10904.
184. Selke W. Critical exponents near the XY Lifshitz point / Selke Walter // *Journal of Physics C Solid State Physics*. – 1980. – V. 13. – P. 261-263.
185. Geldartt D. J. W. Specific heat of nickel in the critical region / D. J. W. Geldartt, G. Malmstrom // *Journal of Physics C Solid State Physics*. – 1982. – V. 15. – P. 5811-5819.
186. Kornblit A. Heat capacity of EuO near the Curie temperature / A. Kornblit, G. Ahlers // *Physical Review B*. – 1975. – V. 11. – No. 7. – P. 2678-2688.
187. Ahlers G. Universality of the specific heat of Heisenberg magnets near the critical temperature / G. Ahlers, A. Kornblit // *Physical Review B*. – 1975. – V. 12. – No. 5. – P. 1938-1946.
188. Rizak V.M. On the origin of the anomalies in the temperature dependences of thermal conduction in $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ -like crystals at the phase transitions / V.M. Rizak, K.

- Al'-Shoufi, I.M. Rizak, Yu. Vysochanskii, V.Yu Slivka // *Ferroelectrics*. – 1997. – V. 192. – P. 177-185.
189. Ekiz C. Metastable and unstable states of the Blume-Capel model obtained by the cluster variation method and the path probability method / C. Ekiz, M. Keskin, O. Yalcin // *Physica A*. – 2001. – V. 293. – P. 215.
190. Ondrejko P. Neutron scattering study of ferroelectric $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ under pressure / P. Ondrejko, M. Kempa, Y. Vysochanskii, P. Saint-Gregoire, P. Bourges, K.Z. Rushchanskii, J. Hlinka // *Physical Review B*. – 2012. – V. 86. – P. 224106(1-8).
191. Vysochanskii Yu. M. The tricritical Lifshitz point on the phase diagram of $\text{Sn}_2\text{P}_2(\text{Se}_x\text{S}_{1-x})_6$ ferroelectrics / Yu. M. Vysochanskii, M. M. Mayor, V. M. Rizak, V. Yu. Slivka, M. M. Khoma // *Sov. Phys. JETP*. – 1989. – V. 95. – No. 4. – P. 1355-1365.
192. Baltrūnas D. Manifestation of the Ferroelectric Phase Transition in the Mössbauer Parameters of the System $(\text{Sn}_x\text{Pb}_{1-x})_2\text{P}_2\text{S}_6$ / D. Baltrūnas, R. Mikaitis, V.Yu. Slivka, Yu.M. Vysochanskii // *Physica Status Solidi A*. – 1990. – V. 119. – P. 71-75.
193. Vysochanskii Yu. M. Mössbauer ^{119}Sn and XPS spectroscopy of $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ and SnP_2S_6 crystals / Yu. M. Vysochanskii, D. Baltrunas, A. A. Grabar, K. Mazeika, K. Fedyo, A. Sudavicius // *Physica Status Solidi B*. – 2009. – V. 246. – P. 1110-1117.
194. Hoston W. Multicritical phase diagrams of the Blume-Emery-Griffiths model with repulsive biquadratic coupling / Hoston, W., Berker, A. N. // *Physical Review Letters*. – 1991. – V. 67. – No. 8. – P. 1027–1030.
195. Selke W. The ANNNI model – Theoretical analysis and experimental application / W. Selke // *Physics Reports*. – 1988. – V. 170. – I. 4. – P. 213-264.
196. Tomé T. Modulated phases and chaotic behavior in a spin-1 Ising model with competing interactions / T. Tomé, S. R. Salinas // *Physical Review A*. – 1989. – V. 39. – No. 4. – P. 2206-2213.
197. Jensen P. J. Properties of a spin-1 system with competing interactions and reentrant magnetic behavior / P. J. Jensen, K. A. Penson, K. H. Bennemann // *Physical Review B*. – 1987. – V. 35. – No. 13. – P. 7306-7309.

198. Aharony A. Novel Lifshitz tricritical point and critical dynamics / Aharony, A., Domany, E., Hornreich, R. M., Schneider, T., Zannetti M. // *Physical Review B*. – 1985. – V. 32. – No. 5. – P. 3358–3360.
199. Tonchev N. S. On the tricritical Lifshitz behaviour / Tonchev N. S., Uzunov D. I. // *Physica A: Statistical Mechanics and Its Applications*. – 1985. – V. 134. – P. 265-273.
200. Rice T. M. Real-Space and $k \rightarrow$ Space Electron Pairing in $\text{BaPb}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_3$ / Rice T. M., Sneddon L. // *Physical Review Letters* – 1981. – V. 47. – P. 689–692.
201. Shvalya V. Influence of dopants on the thermal properties and critical behavior of the ferroelectric transition in uniaxial ferroelectric $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ / V. Shvalya, A. Oleaga, A. Salazar, I. Stoika, Yu. M. Vysochanskii // *Journal of Materials Science*. – 2016. – V. 51. – P. 8156–8167.
202. Penning F. C. A sensitive capacitance thermometer at low temperature for use in magnetic fields up to 20 T / Penning F. C., Maior M. M., Wiegers S. A. J., van Kempen H., Maan J. C. // *Review of Scientific Instruments*. – 1996. – V. 67. – P. 2602–2605.
203. Maior M. M. New dielectric material for low temperature thermometry in high magnetic fields / Maior M. M., Molnar S. B., Vysochanski, Y. M., Gurzan, M. I., van Loosdrecht P. H. M., van der Linden P. J. E. M., van Kempen H. // *Applied Physics Letters*. – 1993. – V. 62. – P. 2646–2648.
204. Vysochanskii Yu. Influence of cation and anion replacing on anomalous hysteresis of dielectric susceptibility in crystals $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ / Yu. Vysochanskii, M. Mayor, V. Slivka, M. Gurzan // *Fiz.Tv. Tela*. – 1985. – V. 27. – No. 5. – P. 1560-1562.
205. Korda V. Y. A possible generalization of the phenomenological theory of phase transitions in type II ferroelectrics with incommensurate phase / Korda V. Y., Berezovsky S. V., Molev A. S., Korda L. P., Klepikov V. F. *Physica B: Condensed Matter*. – 2012. – V. 407. – P. 3388–3393.
206. Korda V. Y. On importance of higher non-linear interactions in the theory of type II incommensurate systems / Korda V. Y., Berezovsky S. V., Molev A. S., Korda L. P., & Klepikov V. F. // *Physica B: Condensed Matter*. – 2013. – V. 425. – P. 31–33.

207. Eijt S. Soft modes and phonon interactions in studied by neutron scattering / Eijt S. W. H., Currat R., Lorenzo J. E., Saint-Grégoire P., Hennion B., Vysochanskii Y. M. // *The European Physical Journal B*. – 1998. – V. 5. – P. 169–178.
208. Volkov A. A. Low frequency modes in infrared spectra of $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ crystal / Volkov, G. V. Kozlov, N. I. Afanasjeva, A. A. Grabar, Yu. M. Vysochanskii, V. Yu. Slivka // *Fiz. Tverd. Tela*. – 1983. – V. 25. – P. 2575-2578.
209. Grigas, J. Microwave Dielectric Spectroscopy of Ferroelectrics / Grigas, J. // *Ferroelectrics*. – 2009. – V. 380. – I. 1. – P. 113–121.
210. Hlinka J. Two-length-scale behavior near the ferroelectric phase transition of $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ / Hlinka J., Currat R., de Boissieu M., Livet F., & Vysochanskii Y. M. // *Physical Review B*. – 2005. – V. 71. – P. 052102(1-4).
211. Zamaraitė I. Double hysteresis loops in proper uniaxial ferroelectrics / I. Zamaraitė, R. Yevych, A. Dziaugys, A. Molnar, J. Banys, S. Svirskas, Yu. Vysochanskii // *Physical Review Applied*. – 2018. – V.10, I.3. – P. 034017(1-7).
212. Yevych R. Nonlinear dynamics of ferroelectrics with three-well local potential / R. Yevych, M. Medulych, Yu. Vysochanskii // *Condensed Matter Physics*. – 2018. – V. 21. No 2.– P. 23001(1–8).
213. Yevych R. Description of lattice anharmonicity observed in ferroelectrics with unusual three-well local potential / R. Yevych, Yu. Vysochanskii // *Condensed Matter Physics*. – 2018. – V. 21. No 3. – P. 33001(1–6).
214. Kosterlitz J. M. Bicritical and tetracritical points in anisotropic antiferromagnetic systems / Kosterlitz J. M., Nelson D. R., Fisher M. E. // *Physical Review B*. – 1976. – V. 13. – P. 412–432.
215. Folk R. Field theory of bicritical and tetracritical points. I. Statics / Folk R., Holovatch Y., Moser G. // *Physical Review E*. – 2008. – V.78. – P. 041124(1-14).
216. Zamaraitė I. Quantum paraelectricity and induced ferroelectricity by germanium doping of $(\text{Pb}_y\text{Sn}_{1-y})_2\text{P}_2\text{S}(\text{Se})_6$ single crystals / I. Zamaraitė, A. Dziaugys, Yu. Vysochanskii, J. Banys // *Lithuanian Journal of Physics*. – 2020. – V. 60. – P. 125-131.
217. Wang C. L. Burns temperature and quantum temperature scale / C. L. Wang, M. L. Zhao // *Journal of Advanced Dielectrics*. – 2011. – V. 1. – P. 163 - 167.

218. Barman N. Incipient ferroelectric to a possible ferroelectric transition in Te⁴⁺ doped calcium copper titanate (CaCu₃Ti₄O₁₂) ceramics at low temperature as evidenced by Raman and dielectric spectroscopy / N. Barman, P. Singh, C. Narayana, K. B. R. Varma // *AIP Advances*. – 2017. – V. 7. – P. 035105(1-7).
219. Bednorz J. G. Sr_{1-x}Ca_xTiO₃: An XY Quantum Ferroelectric with Transition to Randomness / J. G. Bednorz, K. A. Muller // *Physical Review Letters*. – 1984. – V. 52, – P. 2289-2292.
220. Ang C. Phonon-coupled impurity dielectric modes in Sr_{1-1.5x}Bi_xTiO₃ / Chen Ang, Zhi Yu. // *Physical Review B*. – 2000. – V. 61. – P. 11363 – 11366.
221. Vysochanskii Yu. Ferroelectricity and polarons in Sn₂P₂S₆ crystals / Yu. Vysochanskii, A. Molnar, R. Yevych, K. Glukhov, M. Medulych // *Ferroelectrics*. – 2012. – V. 440. – P. 31-41.
222. Martelli V. Thermal Transport and Phonon Hydrodynamics in Strontium Titanate / V. Martelli, J. Larrea Jim'enez, M. Continentino, E. Baggio-Saitovitch, K. Behnia // *Physical Review Letters*. – 2018. – V. 120. – P. 125901(1-6).
223. Huber W. H. Electric field dependence of the thermal conductivity of quantum paraelectrics / W. H. Huber, L. M. Hernandez, A. M. Goldman // *Physical Review B*. – 2000. – V. 62. – P. 8588 – 8591.
224. Fujishita H. Quantum Paraelectric States in SrTiO₃ and KTaO₃: Barrett Model, Vendik Model, and Quantum Criticality / H. Fujishita, S. Kitazawa, M. Saito, R. Ishisaka, H. Okamoto, T. Yamaguchi // *Journal of the Physical Society of Japan*. – 2016. – V. 85. – P. 074703(1-8).
225. Rytz D. Dielectric susceptibility in quantum ferroelectrics / D. Rytz, U. T. Hochli, H. Bilz // *Physical Review B*. – 1980. – V. 22. – P. 359-364.
226. Rowley S. E. Uniaxial ferroelectric quantum criticality in multiferroic hexaferrites BaFe₁₂O₁₉ and SrFe₁₂O₁₉ / S. E. Rowley, Yi-Sheng Chai, Shi-Peng Shen, Young Sun, A. T. Jones, B. E. Watts, J. F. Scott // *Scientific Report*. – 2016. – V. 6. – P. 25724(1-5).
227. Rowley S. E. Quantum criticality in a uniaxial organic Ferroelectric / S. E. Rowley, M. Hadjimichael, M. N. Ali, Y. C. Durmaz, J. C. Lashley, R. J. Cava, J. F. Scott // *Journal of Physics: Condensed Matter*. – 2015. – V. 27. – P. 395901(1-7).

228. Rowley S. E. Ferroelectric quantum criticality / Rowley S. E., Spalek L. J., Smith R. P., Dean M. P. M., Itoh M., Scott J. F., Lonzarich G. G., Saxena S. S // *Nature Physics*. – 2014. – V. 10. – P. 367-372.
229. Rizak V. M. Electric conduction of $\text{Sn(Pb)}_2\text{P}_2\text{S(Se)}_6$ -like crystals / V. M. Rizak, A. A. Bokotey, I. M. Rizak, K. Al'-Shoufi, V. Yu. Slivka // *Ferroelectrics*. – 1997. – V. 192. – P. 149-154.
230. Maior M. M. Effect of Germanium Doping on Pyroelectric and Piezoelectric Properties of $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ Single Crystal / M. M. Maior, M. I. Gurzan, Sh. B. Molnar, I. P. Prits, Yu. M. Vysochanskii // *IEEE Transactions on Ultrasonics, Ferroelectrics, and Frequency Control*. – 2000. – V. 47. – P. 877-880.