


МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
ДЕРЖАВНИЙ ВИЩИЙ НАВЧАЛЬНИЙ ЗАКЛАД
«УЖГОРОДСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ»

ЛЮБАЧКО Віталій Юрійович



УДК 538.911; 538.953; 536.2.022; 536.2.023

**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

Автореферат

дисертації на здобуття наукового ступеня
кандидата фізико-математичних наук

Ужгород – 2020

Дисертацією є рукопис.

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

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

Офіційні опоненти: доктор фізико-математичних наук
Ажнюк Юрій Миколайович
старший науковий співробітник відділу
матеріалів функціональної електроніки,
Інститут електронної фізики НАН України

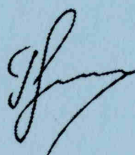
кандидат фізико-математичних наук
Величко Олег Володимирович
старший науковий співробітник відділу
квантової статистики, Інститут фізики конденсованих
систем НАН України

Захист відбудеться « 30 » жовтня 2020 р. о 10⁰⁰ год. на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 61.051.01 при державному вищому навчальному закладі «Ужгородський національний університет» Міністерства освіти і науки України за адресою: 88000, м. Ужгород, вул. Волошина, 54, аудиторія №181.

З дисертацією можна ознайомитись у бібліотеці ДВНЗ «Ужгородський національний університет» (м. Ужгород, вул. Університетська, 14).

Автореферат розісланий «24» вересня 2020 р.

Вчений секретар
спеціалізованої вченої ради



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

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

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 швидкодією.

Для халькогенідних кристалічних матеріалів системи $(\text{Pb}, \text{Sn})_2\text{P}_2(\text{Se}, \text{S})_6$ заміна атомів у катіонній та аніонній підґратках істотно впливає на характер хімічних зв'язків та визначає наявність та особливості структурних фазових переходів. 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 супроводжується 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. 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. 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.

Актуальність теми дисертаційної роботи визначається необхідністю отримання даних про термодинамічні властивості кристалів $\text{MM}'\text{P}_2(\text{S}, \text{Se})_6$ (M, M' – $\text{Cu}, \text{Ag}, \text{In}, \text{Bi}, \text{Sn}, \text{Pb}$), 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 підгратці 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 одержаних результатів

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

1. Показано, що теплопровідність двомірних шаруватих кристалів $(\text{Cu,Ag})(\text{In,Bi})\text{P}_2(\text{S,Se})_6$ 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 $(\text{Pb,Sn})_2\text{P}_2(\text{Se,S})_6$ 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 $T < 50 \text{ К}$).

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 роботи. 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 acoustoelectronics 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 зі 230 найменувань. Дисертація викладена на 171 сторінці, містить 76 рисунків та 10 таблиць.

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ

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

У **першому розділі** розглянуті основні теплові властивості матеріалів: теплова дифузія (температуропровідність), теплова інерція, теплоємність та теплопровідність. Приведено детальний опис методики, яка безпосередньо використовувалась для вивчення теплових властивостей досліджуваних кристалів (ФПЕК у конфігурації зворотного детектування, коли опромінюється безпосередньо зразок). Ця методика дозволяє досліджувати у широкій температурній області з високою температурною роздільною здатністю зразки невеликих геометричних розмірів та визначати ентальпію фазових переходів (ФП). 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 $M^{1+}M^{3+}P_2(Se,S)_6$ ($M^{1+} = Cu, Ag$; $M^{3+} = In, Bi$). Детально розглянута кристалічна будова та фізичні властивості даних фосфорвмісних фероїків, описаний вплив заміщення іонів сірки на селен у аніонній підґратці та вплив заміщення хімічних елементів (мідь на срібло та індій на вісмут) у катіонній підґратці на фероїчні властивості кристалів.

Приведений опис синтезу досліджуваних кристалів методом Бріджмена. Для усіх вивчених кристалів розраховані фононні спектри, густини фононних станів, а також відповідні об'ємні питомі теплоємності. Для цього використано теорію збурень функціоналу густини (DFT-*density functional theory*). З отриманих фононних спектрів, а також відповідних густин фононних станів об'ємна теплоємність розраховувалася за допомогою виразу:

$$C_v = 3nNk_B \int_0^{\omega_L} \left(\frac{\hbar\omega}{2k_B T} \right)^2 \operatorname{csch}^2 \left(\frac{\hbar\omega}{2k_B T} \right) g(\omega) d\omega, \quad (1)$$

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

У цьому розділі висвітлюються експериментальні дослідження теплової дифузії двомірних шаруватих халькогенідів $[\text{Ag,Cu}]^{1+}[\text{In,Bi}]^{3+}\text{P}_2(\text{Se,S})_6$ у широкому діапазоні температур (30 – 350 K). У кристалі CuInP_2S_6 виявлено сегнетоелектричний ФП (311 K), який має форму вузької гострої аномалії, що є характерним для переходів першого роду, та аномалію в околі 228 K, зумовлену сегнетоелектричним впорядкуванням у кристалі $\text{CuInP}_2\text{Se}_6$. При частковому заміщенні міді сріблом перехід зміщується до нижчих температур. У кристалі $\text{Ag}_{0.1}\text{Cu}_{0.9}\text{InP}_2\text{S}_6$ спостерігається ФП другого роду при 284 K. Для кристалу $\text{CuInP}_2\text{Se}_6$ часткове заміщення міді сріблом також знижує температуру ФП. При повному заміщенні міді сріблом у сульфіді та селеніді ФП при охолодженні до 30 K не спостерігається. Це може бути пояснено тим, що у даних кристалах катіони Ag^{1+} створюють сильніші ковалентні зв'язки всередині октаедра, що перешкоджає реалізації вторинного ефекту Яна-Теллера та переходу у полярний стан при зниженні температури. У кристалі $\text{CuBiP}_2\text{Se}_6$ спостерігається антисегнетоелектричний ФП першого роду близько 140 K. Дані теплової дифузії підтверджують наявність проміжної структурно модульованої фази у кристалі $\text{CuBiP}_2\text{Se}_6$. У кристалах AgBiP_2S_6 та $\text{AgBiP}_2\text{Se}_6$, згідно з результатами дослідження теплової дифузії ФП в області 30 - 350 K не виявлені.

Для усіх досліджуваних тіо- та селенофосфатних шаруватих кристалів спостерігалася значна теплова анізотропія, тепло набагато легше переноситься вздовж шарів (від двох до шести разів), ніж перпендикулярно до них.

В останньому підрозділі приведені результати дослідження температурної еволюції теплопровідності, яка була отримана за допомогою поєднання експериментально вимірної теплової дифузії та розрахованої питомої теплоємності. Для інтерпретації отриманих результатів температурної залежності теплопровідності також проводився розрахунок температур Дебая, довжин вільного пробігу та середньої групової швидкості теплонесучих акустичних фононів. Інформація, отримана на основі експериментальних досліджень та теоретичних розрахунків дозволила нам пояснити як саме заміна хімічних елементів у катіонній та аніонній підгратках впливає на зміну теплофізичних властивостей.

Аналіз кривих теплопровідності (рис. 1) показав, що від температури Дебая до подвоєної температури Дебая теплопровідність знижується, задовольняючи закон Ейкена $\kappa \sim T^{-1}$. Для кристалу AgBiP_2S_6 спостерігається значне відхилення від закону Ейкена. Загалом, температурна залежність теплопровідності ілюструє домінуючу роль трьохфононного розсіювання.

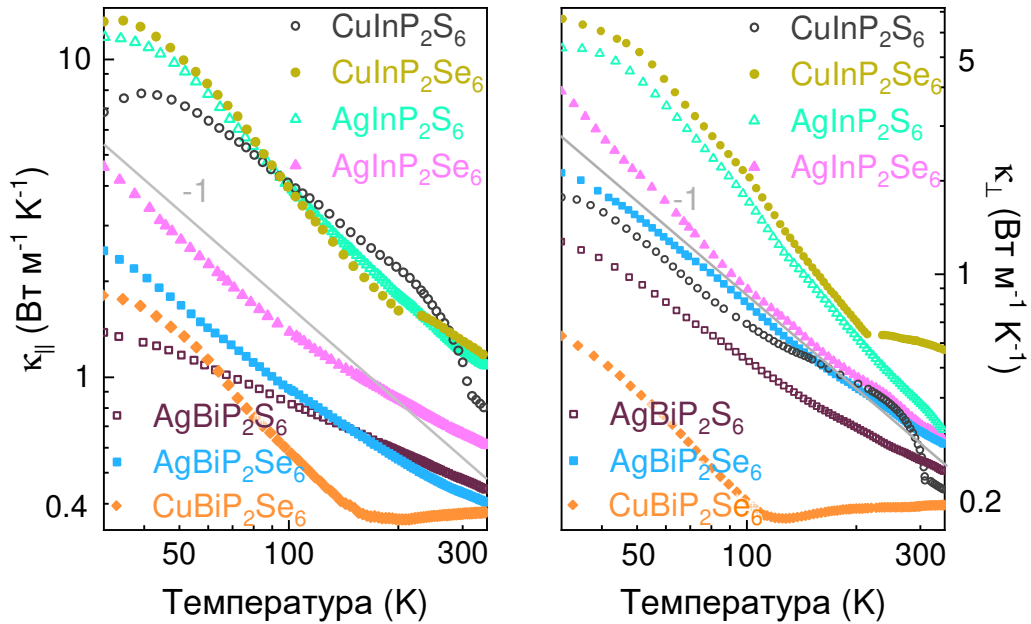


Рис. 1. Температурна залежність теплопровідності κ у кристалах $M^{1+}M^{3+}P_2(S,Se)_6$ (M^{1+} – Cu, Ag; M^{3+} – In, Bi) вздовж (\parallel) та перпендикулярно (\perp) до структурних шарів. Сіра суцільна лінія показує залежність T^{-1} .

Розглянуті різні механізми, відповідальні за отримані низькі значення теплопровідності. Так, для кристалів з фазовими переходами ($CuInP_2S_6$, $CuInP_2Se_6$ та $CuBiP_2Se_6$), спостерігається загальне зниження теплопровідності у параелектричній фазі по відношенню до сегнетоелектричної фази за рахунок реалізації механізму вторинного ефекту Яна-Теллера для катіонів міді Cu^+ . Введення вісмуту призводить до дуже цікавого наслідку, оскільки у всіх трьох випадках ($AgBiP_2S_6$, $AgBiP_2Se_6$ та $CuBiP_2Se_6$) спостерігається значне зниження теплопровідності по відношенню до кристалів із індієм, а отже такі кристали є ідеальними кандидатами для застосування, коли необхідна низька або наднизька теплопровідність. Низьку теплопровідність у сполуках $AgBiP_2S_6$, $AgBiP_2Se_6$ та $CuBiP_2Se_6$ можна пояснити існуванням стереохімічно активної неподіленої пари s^2 катіонів Bi^{3+} , яка створює сильний ангармонізм кристалічної ґратки. У кристалах $AgInP_2S_6$ та $AgInP_2Se_6$ велика різниця у теплопровідності полягає у відмінності природи хімічних зв'язків. У селеніді відносно низька теплопровідність виникає внаслідок коливань кристалічної ґратки, які створюють низькочастотні локалізовані оптичні фонони в області акустичних фононних гілок та забезпечують сильне ангармонічне розсіювання фононів. Розраховані власні вектори низькоенергетичних оптичних фононних мод для $AgInP_2S_6$ та $AgInP_2Se_6$ показали, що окрім зниження групових швидкостей акустичних теплонесучих фононів, за рахунок взаємодії між плоскою оптичною гілкою та акустичними фононними модами, яке значно пригнічує теплопровідність, локалізовані оптичні моди з найменшою частотою діють як центри розсіювання для

низькоенергетичних акустичних мод. Таке резонансне розсіювання додатково знижує загальну теплопровідність ґратки і, очевидно, є ефективнішим для кристала селеніду з більшою поляризованістю важких $(P_2Se_6)^{4-}$ аніонів. Через високий ґратковий ангармонізм у досліджуваних шаруватих кристалах теплопровідність обмежується мінімально можливим значенням, що відповідає близькій до періоду ґратки середній довжині вільного пробігу фононів. У сполуці $CuBiP_2Se_6$ теплопровідність ґратки досягає найнижчого значення $\sim 0.20 \text{ Вт м}^{-1} \text{ К}^{-1}$ вже біля 100 К .

У **третьому розділі** приведено короткий теоретичний огляд фізичних властивостей (теплових, оптичних, еластичних, акустичних та діелектричних) твердих розчинів сімейства кристалів $(Pb,Sn)_2P_2(Se,S)_6$, що дозволяє всебічно описати їхню фазову діаграму температура-концентрація. Для кращого розуміння еволюції ФП при заміщенні хімічних елементів у катіонній та аніонній підґратках розглянуті фазові діаграми змішаних кристалів $Sn_2P_2(Se_xS_{1-x})_6$, $(Pb_ySn_{1-y})_2P_2S_6$ та $(Pb_ySn_{1-y})_2P_2Se_6$. Особливу увагу приділено мультикритичним точкам, які з'являються на фазовій діаграмі в залежності від зміни хімічного складу. Розглянуті основні теорії опису критичної поведінки, а саме класична теорія Ландау, яка базується на наближенні середнього поля та уточнення цієї теорії, що враховують сильну взаємодію розвинених флуктуацій параметру порядку фазового переходу у критичній області та вплив дефектів структури. Основна увага приділена сучасній теорії критичної поведінки в рамках ренормгрупового аналізу з відповідними класами універсальності.

Для кристалів $(Pb_ySn_{1-y})_2P_2(Se_{0.2}S_{0.8})_6$ з $y = 0.1, 0.2, 0.3$ та $(Pb_{0.05}Sn_{0.95})_2P_2(Se_xS_{1-x})_6$ з $x = 0.4, 0.5$ експериментально досліджена температурна залежність теплової дифузії. Розглянуто індуковане заміщенням олова на свинець виникнення трикритичної точки на фазовій діаграмі. Проведений аналіз аномалії оберненої теплової дифузії у безпосередньому околі ФП із застосуванням теорії ренормгрупи. Для визначення критичних параметрів використано рівняння

$$\frac{1}{D} = B + C\tau + A^\pm |\tau|^{-\alpha} \left(1 + E^\pm |\tau|^{0.5}\right), \quad (2)$$

де α , A^\pm , B , C та E^\pm – регульовані параметри, τ – приведена температура $\tau = (T - T_c)/T_c$. Надрядкові знаки $^+$ та $^-$ вказані для областей $T > T_c$ та $T < T_c$, відповідно.

Для прикладу, порівняння отриманих результатів для кристалу $(Pb_{0.1}Sn_{0.9})_2P_2(Se_{0.2}S_{0.8})_6$ з наявними даними для безсвинцевого зразка $Sn_2P_2(Se_{0.2}S_{0.8})_6$ вказує на зміну критичного показника α від значення $+ 0.147 \pm 0.004$ для кристалу з концентрацією свинцю $y = 0$ до $\alpha = + 0.085 \pm 0.006$ для зразка з $y = 0.1$. Спостережуване зменшення величини α при збільшенні концентрації свинцю вказує на кросовер критичної поведінки до передбачуваної у наближенні середнього поля. Така концентраційна зміна критичної поведінки у твердих розчинах $(Pb_ySn_{1-y})_2P_2(Se_{0.2}S_{0.8})_6$ зумовлена впливом дефектів типу «випадкове поле», які маскують прояв трикритичної точки у твердому розчині з концентрацією біля $y = 0.2$, вище якої проявляється фазовий перехід першого

роду. Результати аналізу експериментальних даних про температурні критичні аномалії теплової дифузії для змішаних кристалів $(\text{Pb}_y\text{Sn}_{1-y})_2\text{P}_2(\text{Se}_{0.2}\text{S}_{0.8})_6$, добре узгоджуються з теоретичними передбаченнями в рамках моделі Блюме-Емері-Гріффітса при врахуванні впливу дефектів типу «випадкове поле».

Для кристалів $(\text{Pb}_{0.05}\text{Sn}_{0.95})_2\text{P}_2(\text{Se}_x\text{S}_{1-x})_6$ з $x = 0.4$ та 0.5 ефект заміщення олова свинцем сприяє кращому прояву проміжної неспівмірної фази між параелектричною та сегнетоелектричною фазами (рис. 2). Однак при частковому заміщенні олова на свинець не спостерігається зміщення концентрації селену для точки Ліфшиця $x_{\text{ТЛ}} = 0.28$, вище якої виникає неспівмірна фаза.

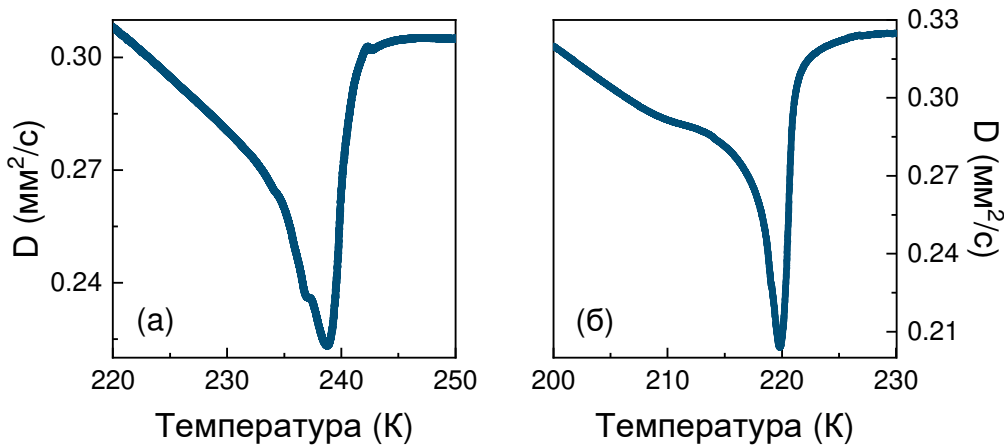


Рис. 2. Температурна залежність теплової дифузії D в околі ФП для кристалів $(\text{Pb}_{0.05}\text{Sn}_{0.95})_2\text{P}_2(\text{Se}_{0.4}\text{S}_{0.6})_6$ (а) та $(\text{Pb}_{0.05}\text{Sn}_{0.95})_2\text{P}_2(\text{Se}_{0.5}\text{S}_{0.5})_6$ (б).

Четвертий розділ присвячений вивченню статичної та динамічної критичної поведінки кристалів $(\text{Pb}_y\text{Sn}_{1-y})_2\text{P}_2(\text{Se}_x\text{S}_{1-x})_6$ у рамках комбінованої моделі BEG – ANNNI (ANNNI-*axial next-nearest-neighbor Ising*) з трикритичною точкою (ТКТ) та точкою Ліфшиця (ТЛ). У рамках такої об'єднаної моделі пояснюється отримання мультикритичної точки вищого порядку – трикритичної точки Ліфшиця (ТКТЛ), яка виникає при одночасному заміщенні хімічних елементів у катіонній та аніонній підґратках. У рамках об'єднаної моделі Блюме-Капеля – ANNNI (модель Блюме-Капеля – спрощена версія моделі BEG, у якій не враховується біквадратична взаємодія спінів) отримана $t - \lambda - \Delta$ діаграма, у якій параметр Δ пов'язаний із зміною форми локального трьохявного потенціалу, λ отримується з відношення взаємодій найближчих перших $J_1 > 0$ та других $J_2 < 0$ сусідів, $t = T/J_1$. Така теоретична модель порівнювалась з експериментально отриманою діаграмою температура-концентрація для змішаних сегнетоелектричних кристалів $(\text{Pb}_y\text{Sn}_{1-y})_2\text{P}_2(\text{Se}_x\text{S}_{1-x})_6$. Показано, що нижче температури ТКТЛ, яка може розглядатись як кінцева точка на лінії точок Ліфшиця, стає можливим утворення так званого хаотичного стану, в якому можливе співіснування сегнетоелектричної, метастабільної параелектричної та модульованої фаз (рис. 3).

Особливу увагу приділено дослідженню критичної поведінки теплової дифузії у кристалі $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$. Підгонка експериментальної залежності оберненої теплової дифузії для кристалу $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ рівнянням (2) у сегнетоелектричній фазі показала поведінку, що задовольняє клас універсальності двокомпонентної моделі Гейзенберга з критичним показником $\alpha = -0.0092 \pm 0.0008$. У параелектричній фазі отриманий критичний показник $\alpha = +0.1049 \pm 0.0066$, що відповідає класу універсальності моделі Ізинга. Такі значення критичних показників можна інтерпретувати як можливий кросовер критичної поведінки, передбачуваний для систем з двома конкуруючими параметрами порядку біля бікритичної точки на фазовій діаграмі. Наявні експериментальні дані про когерентне розсіювання теплових нейтронів та дифузійне розсіювання рентгенівського випромінювання, діелектричні та калориметричні дані дозволили зробити припущення щодо близькості фазового переходу у кристалі $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ до бікритичної точки, яка з'являється внаслідок взаємодії між двома параметрами порядку, пов'язаними з полярними флуктуаціями біля центру зони Бріллюена та антиполярними флуктуаціями біля границі зони Бріллюена.

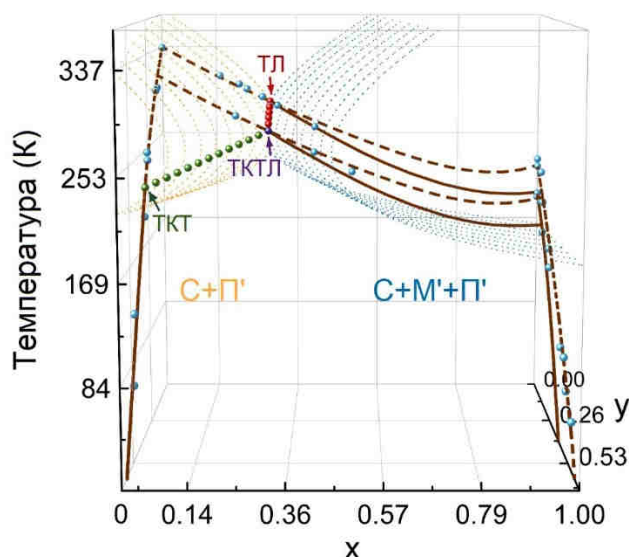


Рис. 3. Порівняння експериментальної фазової діаграми кристалів системи $(\text{Pb}_y\text{Sn}_{1-y})_2\text{P}_2(\text{Se}_x\text{S}_{1-x})_6$ (коричневі лінії) та $t - \lambda - \Delta$ діаграми (жовті та сині пунктирні лінії), отриманої у рамках моделі Блуме-Капеля – ANNNI у координатах $T - x - y$. Штриховими і суцільними лініями позначені ФП другого та першого родів відповідно. Також вказана область співіснуючих сегнетоелектричної (С), метастабільних параелектричної (П') та модульованої (М') фаз.

Друга частина цього розділу присвячена впливу германію на теплові та діелектричні властивості кристалів $(\text{Pb}_y\text{Sn}_{1-y})_2\text{P}_2(\text{Se,S})_6$. 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 $(\text{Sn}_{0.95}\text{Ge}_{0.05})_2\text{P}_2\text{Se}_6$. Показано, що введення германію у

катіонну підгратку підвищує температуру ФП і збільшує значення спонтанної поляризації.

Аналіз температурних залежностей діелектричної сприйнятливості, разом з калориметричними даними підтвердили припущення, що невеликі концентрації германію індукують виникнення сегнетоелектричного впорядкування у квантовому параелектрику $\text{Pb}_2\text{P}_2\text{S}_6$. Порівняння низькотемпературної поведінки теплової дифузії та комплексної діелектричної сприйнятливості на різних частотах показало, що 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 температурах, нижчих 50 К.

ОСНОВНІ РЕЗУЛЬТАТИ ТА 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. Виявлена значна 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 $(\text{Sn}_{0.9}\text{Pb}_{0.1})_2\text{P}_2(\text{Se}_{0.2}\text{S}_{0.8})_6$ 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 в катіонній підгратці.
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 в катіонній підґратці, та моделі ANNNI, яка пояснює наявність точки Ліфшиця і виникнення неспівмірної фази при заміщенні сірки на селен в аніонній підґратці.

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 ($\alpha_{\text{ISING}} = + 0.1049 \pm 0.0066$) та двокомпонентної моделі Гейзенберга ($\alpha_{\text{XY}} = - 0.0092 \pm 0.0008$), 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 параелектричній 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 ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

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, Yu. M. Vysochanskii // Journal of Physics and Chemistry of Solids. – 2017. – V. 111. – P. 324–327.
2. Thermal diffusivity and thermal conductivity in layered ferroelectric materials $\text{M}^{1+}\text{M}^{3+}\text{P}_2(\text{S},\text{Se})_6$ ($\text{M}^{1+} = \text{Cu}, \text{Ag}$; $\text{M}^{3+} = \text{In}, \text{Bi}$) / **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. 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 // Thermochemica Acta. – 2019. – V. 675. – P. 38–43.
4. Cation role in the thermal properties of layered materials $\text{M}^{1+}\text{M}^{3+}\text{P}_2(\text{S},\text{Se})_6$ ($\text{M}^{1+} = \text{Cu}, \text{Ag}$; $\text{M}^{3+} = \text{In}, \text{Bi}$) / **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. Zamaraite, **V. Liubachko**, R. Yevych, A. Oleaga, A. Salazar, A. Dziaugys, J. Banys, Yu. Vysochanskii // [<https://arxiv.org/abs/2003.09966>].

7. 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. Liubachko**, A. Kohutysh, I. Stoika, M. Danko, Yu. Vysochanskii. // 7th Seminar “Properties of ferroelectric and superionic systems”. – 2017. – P. 7-8.
8. 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. Kohutysh, A. Pogodin, Yu. M. Vysochanskii. // 19th International Conference on Photoacoustic and Photothermal Phenomena. – 2017. – P. 64.
9. Ferroelectric phase transitions and anisotropic thermal properties in layered $\text{CuInP}_2(\text{S},\text{Se})_6$ crystals. / **V. Liubachko**, A. Oleaga, V. Shvalya, A. Kohutysh, A. Pogodin, A. Salazar, Yu. M. Vysochanskii // Seminar “New multiferroics and superionic conductors for acoustoelectronics and solid state ionics”. – 2017. – P. 17.
10. Thermal diffusivity and thermal conductivity in layered ferroelectric materials $\text{M}^{1+}\text{M}^{3+}\text{P}_2(\text{S},\text{Se})_6$ ($\text{M}^{1+} = \text{Cu}, \text{Ag}$; $\text{M}^{3+} = \text{In}, \text{Bi}$) / **V. Liubachko**, A. Oleaga, A. Salazar, A. Kohutysh, K. Glukhov, A. Pogodin, Yu. Vysochanskii // V Ukrainian-Polish-Lithuanian Meeting on Physics of Ferroelectrics. – 2018. – P. 65.
11. Cation role in the thermal and electric properties of layered ferrielectric materials $\text{M}^{1+}\text{M}^{3+}\text{P}_2(\text{S},\text{Se})_6$ ($\text{M}^{1+} = \text{Cu}, \text{Ag}$; $\text{M}^{3+} = \text{In}, \text{Bi}$) / **V. Liubachko**, A. Oleaga, A. Salazar, A. Kohutysh, K. Glukhov, A. Pogodin, Yu. Vysochanskii // International Meeting on Clusters and Nanomaterials (CNM’5-2018). – 2018. – P. 294-296.
12. Ultralow thermal conductivity in layered phosphorus chalcogenides $\text{M}^{1+}\text{M}^{3+}\text{P}_2(\text{S}, \text{Se})_6$ ($\text{M}^{1+} = \text{Cu}, \text{Ag}$; $\text{M}^{3+} = \text{In}, \text{Bi}$) / **V. Liubachko**, A. Oleaga, A. Salazar, A. Kohutysh, K. Glukhov, A. Pogodin, Yu. Vysochanskii // The conference of young scientist ”Lashkaryov’s readings – 2019”. – 2019. – P. 34-35.
13. 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. 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. Phonon Spectrum and Heat Transport in Metal Thio- and Senenophosphates / **V. Liubachko**, A. Oleaga, A. Salazar, A. Kohutysh, K. Glukhov, A. Pogodin, Yu. Vysochanskii // XXIV Galyna Puchkovska International School-Seminar “Spectroscopy of Molecules and Crystals” (XXIV ISSSMC). – 2019. – P. 60.
16. Investigation of thermal transport in 2D layered $[\text{Cu},\text{Ag}]^{1+}[\text{In},\text{Bi}]^{3+}\text{P}_2[(\text{Se},\text{S})_6]^{4-}$ crystals / **V. Liubachko**, A. Oleaga, A. Salazar, K. Glukhov, A. Kohutysh, Yu. Vysochanskii, A. Pogodin // VIII International seminar “Properties of ferroelectric and superionic systems”. – 2019. – P. 18-19.
17. 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.

АНОТАЦІЯ

Любачко В. Ю. Тепловий транспорт та фазові переходи у фосфорвмісних халькогенідах $MM'P_2(S,Se)_6$ ($M, M' = Cu, Ag, In, Bi, Sn, Pb$). – Рукопис.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата фізико-математичних наук за спеціальністю 01.04.10 – фізика напівпровідників і діелектриків. – Державний вищий навчальний заклад «Ужгородський національний університет» Міністерства освіти і науки України, Ужгород, 2020.

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

Вперше одержані температурні залежності теплової дифузії та теплопровідності шаруватих кристалів $M^{1+}M^{3+}P_2(Se,S)_6$ ($M^{1+} = Cu, Ag; M^{3+} = In, Bi$). Питома теплоємність досліджуваних кристалів визначена з фононних спектрів та густин фононних станів, які були розраховані на основі теорії збурень функціоналу густини. Розглянуті механізми відповідальні за спостережувані низькі значення теплопровідності – сильний ангармонізм кристалічної ґратки, структурне розупорядкування при фазових переходах, гібридизація електронних орбіталей та релаксація неподіленої електронної пари стереоактивних катіонів металів, наявність вторинного ефекту Яна-Теллера. Виявлено сильну теплову анізотропію у всіх шаруватих кристалах.

Досліджено вплив часткового заміщення олова свинцем на критичні аномалії температурних залежностей теплової дифузії у твердих розчинах $(Pb_ySn_{1-y})_2P_2(Se_xS_{1-x})_6$ з концентраціями селену $x = 0.2, 0.4$ та 0.5). Виявлено, що збільшення концентрації свинцю в $(Pb_ySn_{1-y})_2P_2(Se_{0.2}S_{0.8})_6$ призводить до зміни роду переходу з другого на перший, і узгоджується з передбаченнями відомої моделі Блюме-Емері-Гріффітса з дефектами типу «випадкове поле». Проаналізована діаграма температура – концентрація для змішаних кристалів системи $Sn(Pb)_2P_2S(Se)_6$ у рамках комбінованої моделі BEG – ANNNI, на якій лінія трикритичних точок та лінія точок Ліфшиця сходяться у трикритичній точці Ліфшиця. Аналіз критичної поведінки оберненої теплової дифузії у кристалі $Sn_2P_2S_6$ підтвердив близькість фазового переходу другого роду до бікритичної точки на фазовій діаграмі, що визначається взаємодією полярного та антиполярного параметрів порядку.

Введення германію в катіонну підґратку кристалів $Sn(Pb)_2P_2S(Se)_6$ підвищує температуру фазових переходів, зумовлює появу фазового переходу у

квантовому параелектрику $\text{Pb}_2\text{P}_2\text{S}_6$ та неоднорідне полярне упорядкування у кристалах $(\text{Pb}_{0.7}\text{Sn}_{0.25}\text{Ge}_{0.05})_2\text{P}_2\text{S}_6$ і $(\text{Pb}_{0.7}\text{Sn}_{0.25}\text{Ge}_{0.05})_2\text{P}_2\text{Se}_6$. Співставлення низькотемпературної поведінки теплової дифузії та комплексної діелектричної сприйнятливості на різних частотах вказує, що у змішаних кристалах $(\text{Pb}_y\text{Sn}_{1-y})_2\text{P}_2(\text{Se}_x\text{S}_{1-x})_6$ з частковим заміщенням катіонів металів на германій у низькотемпературній області (при $T < 50 \text{ K}$) утворюється стан дипольного скла.

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 $\text{MM}'\text{P}_2(\text{S},\text{Se})_6$ ($\text{M}, \text{M}' = \text{Cu}, \text{Ag}, \text{In}, \text{Bi}, \text{Sn}, \text{Pb}$) phosphorus chalcogenides. – The manuscript.

Dissertation for a Candidate Degree in Physics and Mathematics (Doctor of Philosophy), specialty 01.04.10 – Physics of semiconductors and dielectrics. – State Higher Institution "Uzhhorod National University", Uzhhorod, 2020.

The dissertation is devoted to the complex study of the influence of cationic and anionic atoms substitution on thermodynamic properties of two-dimensional $(\text{Cu},\text{Ag})^+(\text{In},\text{Bi})^{3+}\text{P}_2(\text{Se},\text{S})_6$ and three-dimensional $\text{Sn}(\text{Pb})_2\text{P}_2\text{S}(\text{Se})_6$ phosphorous chalcogenide crystals in a wide temperature range, and, especially, in the vicinity of the structural phase transitions by means of *ac* photopyroelectric calorimetry in the standard back-detection configuration.

For the first time, the temperature dependencies of thermal diffusivity and thermal conductivity of layered $\text{M}^{1+}\text{M}^{3+}\text{P}_2(\text{Se},\text{S})_6$ ($\text{M}^{1+} = \text{Cu}, \text{Ag}$; $\text{M}^{3+} = \text{In}, \text{Bi}$) phosphorus chalcogenide semiconductors were obtained in a broad temperature range (30 - 350 K). Heat capacity of these 2D layered hexachalcogenohypodiphosphates have been calculated through the evaluation of the phonon spectra using density-functional perturbation theory, and, through the combination of both variables. As a result of experimental studies, it has been established that the substitution of chemical elements in cationic and anionic subsystems leads to significant changes in the thermophysical properties of such 2D metalthiophosphates and metalseenophosphates ferroics. Various mechanisms which were responsible for the obtained low values of thermal conductivity have been considered: a strong lattice anharmonicity, disordering effects, an existence of the stereochemically active electron lone pair of the metal cations, the hybridization of electron orbitals, the presence of the second order Jahn-Teller effect etc. Significant thermal anisotropy (heat being more efficiently transferred within the layers than perpendicular to them) was found in all layered crystals under this study.

The effect of lead substitution in solid solutions of $(\text{Pb}_y\text{Sn}_{1-y})_2\text{P}_2(\text{Se}_x\text{S}_{1-x})_6$ with selenium concentrations slightly below and above the Lifshitz concentration ($x_{LP} = 0.28$) has been studied. The theoretical prediction says that a tricritical point appears below

210 - 240 K. As a general rule, increasing of lead concentration in the cation sublattice tends to frustrate the ferroelectric transition, lowering the critical temperature because it weakens the electron orbitals hybridization which is at the core of the stereoactivity of these systems. In the particular case of $x = 0.2$, the transition changes its character from second order to first order between $y = 0.1$ and $y = 0.2$, fulfilling the predictions of the diluted Blume-Emery-Griffith model with randomness. This randomness prevents the apparition of a tricritical point and, instead, a mean field model is of application. In the case of $x = 0.4, 0.5$, substitution tin by lead also promotes the separation of the paraelectric-incommensurate and the incommensurate-ferroelectric transitions.

A temperature-concentration phase diagram for $\text{Sn}(\text{Pb})_2\text{P}_2\text{S}(\text{Se})_6$ mixed crystals within the framework of the combination of Blume-Emery-Griffith – ANNNI model was build. Such combined model displays a multicritical behavior such as tricriticality as well as the possibility of the presence of the Lifshitz point. The multicritical point of higher order (tricritical Lifshitz point) is predicted at the meeting of tricritical points and Lifshitz points lines. The critical behavior of $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ crystal has been studied. It was shown that the critical behavior of the anomaly of the inverse thermal diffusivity near the continuous phase transition is well described as a crossover between Ising and XY universality classes, which is expected near a bicritical point with coupled polar and antipolar order parameters with the values: $\alpha_{XY} = -0.0092 \pm 0.0008$ below T_0 and $\alpha_{\text{ISING}} = +0.1049 \pm 0.0066$ above T_0 .

The dipole ordering temperature of $\text{Sn}(\text{Pb})_2\text{P}_2\text{S}(\text{Se})_6$ materials may be tuned by chemical substitution realizing a ferroelectric quantum phase transition and quantum glassy or relaxor type phenomena in different parts of the phase diagram. It was established that the introduction of germanium into the cation sublattice initiates several important phenomena: it increases the temperature of the phase transitions and improves the spontaneous polarization in the crystal; it doesn't shift the coordinate of the Lifshitz point x_{LP} in $\text{Sn}_2\text{P}_2(\text{Se}_x\text{S}_{1-x})_6$ mixed crystals; it initiates a more pronounced critical anomaly in $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ crystals; it induces the appearance of a phase transition in the quantum paraelectric $\text{Pb}_2\text{P}_2\text{S}_6$ and inhomogeneous polar ordering in $(\text{Pb}_{0.7}\text{Sn}_{0.25}\text{Ge}_{0.05})_2\text{P}_2\text{S}_6$ i $(\text{Pb}_{0.7}\text{Sn}_{0.25}\text{Ge}_{0.05})_2\text{P}_2\text{Se}_6$ crystals. The dipole glassy state appears in these mixed crystals, what follows from the comparison of the low temperature behavior of the thermal diffusivity and the complex dielectric susceptibility at different frequencies.

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

Підписано до друку 15 вересня 2020 р. Формат 60x90/16.
Папір офсетний. Ум. друк. арк. 1,16.
Наклад 100. Зам. 2681.

Видано та віддруковано в ТОВ "Поліграфцентр "Ліра":
88000, м. Ужгород, вул. Митрака, 25

Свідоцтво про внесення до Державного реєстру видавців,
виготівників і розповсюджувачів видавничої продукції
Серія ЗТ №24 від 7 листопада 2005 року.