



Ю.М.Височанський, О.О.Молнар

**Сегнетоелектрики в наноінженерії**  
Фосфорвмісні халькогеніди металів

**Ю.М. Височанський, О.О. Молнар**

**Сегнетоелектрики в наноінженерії  
Фосфорвмісні халькогеніди металів**

**Ужгород - 2021**

**УДК 537.226.4:539.1**  
**В–53**

**Височанський Ю.М., Молнар О.О. Сегнетоелектрики в наноінженерії. Фосфорвмісні халькогеніди металів. Ужгород, 2021. 297 с.: іл. ISBN 978-617-7825-61-5**

У науковому виданні розглянуто новий клас шаруватих сполук в системі метал-фосфор-халькоген. Представлені дані про методи їх синтезу, структуру і фізичні властивості. Значну увагу приділено сегнетоелектрикам сімейства  $\text{CuInP}_2\text{S}(\text{Se})_6$ . Наведено приклади їх практичного застосування.

Видання розраховано на спеціалістів, які цікавляться питаннями хімії і фізики твердого тіла, інженерів електронної техніки та студентів і аспірантів за спеціальністю 153 «Мікро- та наносистемна техніка» та 163 «Біомедична інженерія».

**Рецензенти:**

**Гомонай Г.М.**, директор Інституту електронної фізики НАН України, член-кореспондент НАН України, доктор фіз.-мат. наук, професор  
**Небола І.І.**, завідувач кафедри прикладної фізики УжНУ, доктор фіз.-мат. наук, професор

*Рекомендовано до друку Вченою радою ДВНЗ «УжНУ»  
(протокол №10 від 21 жовтня 2021 р.)*

**ISBN 978-617-7825-61-5**

**© Ю.М. Височанський,  
О.О. Молнар, 2021**

## ЗМІСТ

|  |    |
|--|----|
| ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ, СИМВОЛІВ,<br>ОДИНИЦЬ, СКОРОЧЕНЬ І ТЕРМІНІВ .....  | 8  |
| ПЕРЕДМОВА .....  | 9  |
| 1. ДВОМІРНІ ШАРУВАТІ СПОЛУКИ В СИСТЕМАХ МЕТАЛ-<br>ФОСФОР-ХАЛЬКОГЕН .....   | 10 |
| 1.1. Структура шаруватих кристалів в системах<br>метал-фосфор-халькоген .....  | 12 |
| 1.2. Сегнетоелектричне упорядкування в кристалах<br>сімейства $M/M_2P_2S(Se)_6$ .....  | 20 |
| 1.3. Магнітне упорядкування в матеріалах типу $M/M_2P_2S(Se)_6$ ....   | 26 |
| 1.4. Іонна провідність в матеріалах типу $M/M_2P_2S(Se)_6$ .....   | 27 |
| 2. МЕТОДИ ОТРИМАННЯ МОНОКРИСТАЛІВ $M/M_2P_2S(Se)_6$ .....  | 29 |
| 2.1. Фазова діаграма та технологія вирощування<br>твердих розчинів $CuInP_2(Se_xS_{1-x})_6$ .....  | 29 |
| 2.2. Вплив методу одержання на властивості<br>кристалів $CuInP_2S_6$ .....   | 32 |
| 3. ФІЗИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ШАРУВАТИХ ХАЛЬКОГЕН-<br>ФОСФАТІВ ТИПУ $CuInP_2S(Se)_6$ .....  | 38 |
| 3.1. Дослідження Раманівських спектрів в околі фазового<br>переходу сегнетоелектрик-параелектрик в шаруватих<br>кристалах $CuInP_2S_6$ .....   | 38 |
| 3.2. Дипольне упорядкування і критична поведінка статичних<br>і динамічних властивостей в тривимірних і шаруватих<br>кристалах типу $M/M_2P_2X_6$ ( $M1, M2$ - Sn, Cu, In; X - S, Se)..... | 52 |
| 3.3. Дослідження діелектричних властивостей шаруватих<br>кристалів $CuInP_2Se_6$ : послідовні переходи в<br>сегнетоелектричний стан через неспівмірну фазу? .....                          | 61 |
| 3.4. Фазові переходи в шаруватих кристалах $CuInP_2(Se_xS_{1-x})_6$ .....  | 68 |
| 3.5. Фононні спектри та фазові переходи в<br>сегнетоелектриках $CuInP_2(Se_xS_{1-x})_6$ .....  | 75 |
| 3.6. Фазові переходи і ефекти розупорядкування в<br>шаруватих сегнетоелектриках $CuInP_2S(Se)_6$ .....   | 84 |



|  |     |
|--|-----|
| 4. 2D КРИСТАЛИ ТИПУ $M/M_2P_2S(Se)_6$ .....  | 90  |
| 4.1. Дослідження природи проміжної квазіантиполярної фази в кристалах $CuCrP_2S_6$ .....   | 90  |
| 4.2. Властивості шаруватих кристалів $Cd_2P_2S_6$ .....  | 100 |
| 5. ПРОЦЕСИ ПЕРЕКЛЮЧЕННЯ В ШАРУВАТИХ СЕГНЕТОЕЛЕКТРИКАХ ТИПУ $CuInP_2S_6$ ПРИ КІМНАТНІЙ ТЕМПЕРАТУРІ .....                          | 107 |
| 5.1. Доменна структура кристалів $CuInP_2S_6$ .....  | 107 |
| 5.2. Теоретичний опис процесів переключення в шаруватих кристалах сімейства $CuIn_{III}P_2X_6$ .....                             | 115 |
| 6. НЕЛІНІЙНА ДИНАМІКА СЕГНЕТОЕЛЕКТРИКІВ ТИПУ $CuInP_2S_6$ З БАГАТОЯМНИМ ЛОКАЛЬНИМ ПОТЕНЦІАЛОМ .....                              | 123 |
| 6.1. Ангармонічна динаміка шаруватих кристалів $CuInP_2S(Se)_6$ ...  | 123 |
| 6.3 Нелінійна динаміка в збудженому стані. Резонансне комбінаційне розсіювання світла .....                                      | 134 |
| 6.4 Спектроскопія комбінаційного розсіювання фазових переходів в сегнетоелектриках $CuInP_2Se_6$ .....                           | 142 |
| 7. ТЕПЛОВІ ВЛАСТИВОСТІ ШАРУВАТИХ КРИСТАЛІВ СІМЕЙСТВА $MM'P_2X_6$ .....   | 149 |
| 7.1. Кристалічна структура та фізичні властивості халькогенідів $CuInP_2(Se,S)_6$ .....  | 149 |
| 7.2. Вплив катіонної підсистеми на термодинамічні властивості шаруватих халькогенідів $M^{1+}M^{3+}P_2(Se,S)_6$ .....            | 153 |
| 7.3. Анізотропні теплові властивості та фазові переходи у шаруватих кристалах .....  | 157 |
| 7.4. Природа наднизької теплопровідності у кристалах $MM'P_2X_6$ .....   | 169 |
| 8. ПРАКТИЧНЕ ВИКОРИСТАННЯ ШАРУВАТИХ КРИСТАЛІВ СІМЕЙСТВА $Me_2P_2S_6$ .....   | 185 |
| 8.1. Запам'ятовуючий діод на основі гетероструктури $CuInP_2S_6/Si$ .....  | 185 |
| 8.2. Сегнетоелектричний польовий транзистори на основі двовимірної гетероструктури ван-дер-Ваальса $MoS_2$ та $CuInP_2S_6$ ..... | 189 |

|  |     |
|--|-----|
| 8.2.1. Проблеми звичайних транзисторів .....   | 190 |
| 8.2.2. Двовимірні дихалькогеніди перехідних металів MoS <sub>2</sub> .....   | 191 |
| 8.2.3. Fe-FET транзистор на основі 2D<br>структури MoS <sub>2</sub> /CuInP <sub>2</sub> S <sub>6</sub> .....   | 193 |
| 8.2.4. “Субтерміонні” польові транзистори з довжиною<br>затвору менше 5 нм .....   | 197 |
| 8.3. Польовий транзистор з від’ємною ємністю .....   | 205 |
| 8.3.1. Підпороговий нахил .....  | 205 |
| 8.3.2. Сегнетоелектрики та ефекти від’ємної ємності .....  | 207 |
| 8.3.3. Ефект від’ємної ємності.....  | 208 |
| 8.3.4. Побудова та характеристики польового транзистора з<br>від’ємною ємністю.....  | 210 |
| 8.3.5. Теорія функціонування польового транзистору<br>з від’ємною ємністю.....   | 212 |
| 8.3.6. Перспективи використання транзисторів з<br>від’ємною ємністю.....   | 214 |
| 8.4. Транзистори з негативною ємністю ван-дер-Ваальса .....  | 215 |
| 8.5. Польовий транзистор на основі шаруватих<br>кристалів Ni <sub>2</sub> P <sub>2</sub> S <sub>6</sub> .....  | 223 |
| 8.6. Малопотужний сегнетоелектричний транзистор для<br>реалізації логічного елементу «або» на основі<br>гетеропереходу ван-дер-Ваальса CuInP <sub>2</sub> S <sub>6</sub> /MoS <sub>2</sub> ..... | 225 |
| 8.7. Нейроморфні обчислення: пристрої, апаратне<br>забезпечення та додатки на основі двовимірних матеріалів .....  | 229 |
| 8.7.1. Електронний синапс на основі 2D<br>сегнетоелектрика CuInP <sub>2</sub> S <sub>6</sub> .....   | 234 |
| 8.8. Пристрій пам’яті на основі ван-дер-Ваальсового<br>сегнетоелектричного тунельного контакту .....   | 240 |
| 8.9. Сегнетоелектричні шаруваті кристали як прилади<br>альтернативної мікроенергетики .....  | 244 |
| 8.9.1. Піроелектричні пристрої на основі<br>ультратонких пластин CuInP <sub>2</sub> S <sub>6</sub> .....   | 246 |
| 8.10. Високошвидкісні ультрафіолетові фотодетектори<br>на основі 2D шаруватих нанопластин CuInP <sub>2</sub> S <sub>6</sub> .....  | 249 |

|   |     |
|---|-----|
| 8.11. Електрокалоричний ефект при кімнатній температурі в шаруватому сегнетоелектрику $\text{CuInP}_2\text{S}_6$ для твердотільних охолоджувачів.....             | 251 |
| 8.11.1. Електрокалоричний ефект у шаруватому сегнетоелектрику $\text{CuInP}_2\text{S}_6$ .....  | 254 |
| 8.12. Тіофосфат олова з асиметричною шаруватою структурою: новий 2D-потрійний анод для високопродуктивного елемента живлення з іонами натрію.....                 | 257 |
| 8.13. Використання двовимірних шаруватих кристалів $\text{NiLiP}_2\text{S}_6$ в якості ефективних біфункціональних електрокаталізаторів для розщеплення води..... | 259 |
| 8.14. Мембрана на основі наночарів $\text{CdPS}_3$ з високою протонною провідністю обумовленою вакансіям Cd.....  | 261 |
| 8.15. Шаруватий $\text{FePS}_3$ для накопичувачів водню.....  | 263 |
| ЗАКЛЮЧЕННЯ .....  | 266 |
| СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ.....   | 268 |

## ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ, СИМВОЛІВ, ОДИНИЦЬ, СКОРОЧЕНЬ І ТЕРМІНІВ

ХТР метод – метод хімічних транспортних реакцій  
БР метод – метод Бріджмена-Стокбаргера  
ФП – фазовий перехід  
ТЛ – точка Ліфшиця  
НФ – неспівмірна фаза  
ТКТ – трикритична точка  
КР – комбінаційне розсіювання  
КРС – комбінаційне розсіювання світла  
БЕГ модель – Блюме-Емері-Гріффітса модель  
КВ закон – Кюри-Вейса закон  
SOJT – Second-Order Jahn-Teller effect  
CIPS –  $\text{CuInP}_2\text{S}_6$   
вдВ – ван-дер-Ваальс  
МПВ – мікроскопія п'єзоелектричного відгуку  
PFM – Piezoresponse Force Microscopy  
АСМ – атомно силовий мікроскоп  
AFM – atomic force microscope  
ПТВЄ – польовий транзистор з від'ємною ємністю  
NC-FET – Negative Capacitance Field Effect Transistor  
МОН – метал–оксид–напівпровідник.  
ДПМ – дихалькогеніди перехідних металів –  
TMDs – transition metal dichalcogenides  
СЕПТ – сегнетоелектричний польовий транзистор  
Fe-FET – Ferroelectric Field Effect Transistor  
ПТВЄ – польовий транзистор з від'ємною ємністю  
NC-FET – Negative Capacitance Field Effect Transistor  
ЕНРП – енергонезалежна резистивна пам'ять  
ReRAM – Resistive Random-Access Memory  
SS – subthreshold swing  
ЕКЕ – Електрокалоричний ефект



## ПЕРЕДМОВА

Для подальшого збереження темпів розвитку сучасної електроніки згідно з законом Мура [1] необхідно виходити за межі класичної напівпровідникової схемотехніки з поступовим переходом до функціональних елементів, які передбачають використання різних фізичних явищ для збільшення швидкодії та більш щільної концентрації компонент. Це відноситься як до розмірів, які зараз знаходяться в області  $10^{-9}$ - $10^{-10}$  м так і до часу переключення ( $10^{-9}$ - $10^{-10}$  с) окремих елементів. Серед матеріалів, на основі яких можуть бути створені активні елементи пристроїв функціональної електроніки найбільш перспективними є складні напівпровідникові халькогеніди на діаграмах стану яких реалізуються різноманітні фази — сегнетоелектричні, феромагнітні, сегнетоеластичні, суперіонні і.т.д.

Останнім часом все більшу популярність отримують матеріали типу  $M/Me_2P_2S(Se)_6$  [2]. До цього класу відносяться як 3D кристали типу  $(Pb_ySn_{1-y})_2P_2(Se_xS_{1-x})_6$  [3], шаруваті 2D кристали  $CuInP_2(Se_xS_{1-x})_6$ ,  $CuCrP_2S_6$ ,  $CuBiP_2Se_6$  та інші, так і 1D голчасті кристали  $Cs_2Ag_2P_2Se_6$  ( $P2_1/c$ ). Об'ємні  $Sn_2P_2S_6$  можуть бути використані в якості активного середовища в нелінійно-оптичних пристроях [4], в п'єзоелектричних перетворювачах і датчиках [5], піроелектричних приладах [6], в якості матриці для твердих електролітів [7] та інших. На основі шаруватих кристалів  $CuInP_2S_6$  вже створені основні компоненти електронних пристроїв, починаючи від діодів та транзисторів [8] і закінчуючи комірками пам'яті [9]. На сьогоднішній день цей матеріал є єдиним сегнетоелектриком, в якому при кімнатній температурі вдалось у зразку товщиною 4 нм спостерігати стабільне переключення поляризації [10]. Крім цього, подібні кристали (наприклад  $Li_2FeP_2S_6$ ,  $Li_2NiP_2S_6$ ) є кандидатами для створення твердотільних акумуляторів з надвисокою ємністю [11, 12]. Цим пояснюється вибухоподібне зростання кількості досліджень, направлених на вивчення шаруватих кристалів з Ван-дер-Ваальсовськими зв'язками типу  $M/Me_2P_2S(Se)_6$ .

Для можливого практичного застосування нових матеріалів необхідно дослідити їхні фізичні властивості під впливом зовнішніх чинників, оптимізувати хімічний склад для адаптації чи покращення параметрів, збільшити температурний діапазон застосування. З точки зору фундаментальних досліджень, такі сполуки є зручними модельними об'єктами, вивчення яких дає змогу проводити порівняльні дослідження багатьох характеристик на зразках схожого хімічного складу з різними ступенями дипольного упорядкування.

# 1. ДВОМІРНІ ШАРУВАТІ СПОЛУКИ В СИСТЕМАХ МЕТАЛ-ФОСФОР-ХАЛЬКОГЕН

Дослідження графену започаткувало сучасну епоху двомірних або 2D матеріалів, які розглядаються як наступне покоління електронних, хімічних та конструкційних матеріалів, що складаються з двомірних шарів. Протягом кількох останніх років була досліджена велика кількість перспективних 2D матеріалів, з метою пошуку сполук з різною шириною забороненої зони для потреб сучасної електроніки. Огляд електронних властивостей нині існуючих 2D матеріалів показує, що серед них присутні сполуки як з металевими, ізоляційними так і напівпровідниковими властивостями [2].

Більшість 2D неметалів мають вузьку ширину забороненої зони ( $E_g$ ), що робить їх перспективними для створення напівпровідникових приладів. Однак у переліку функціональних 2D матеріалів відсутні сполуки з проміжними значеннями ширини забороненої зони  $1.6 < E_g < 4$  еВ, які зайняли би простір між дихалькогенідами перехідних металів та нітридом бору.

Із загальної точки зору, такі матеріали повинні мати хімічні сполуки, які є проміжними між ковалентним та іонним, що означає зменшення їх атомної щільності та збільшення різниці між електронегативністю складових іонів. Обидві ці тенденції також означають, що такі матеріали досягають початкової або навіть кінцевої іонної провідності при помірних температурах. Це, у свою чергу, призводить до можливості структурних фазових переходів та інтригуючої нової термохімії, обидві з яких є дефіцитними або рідкісним в сучасному 2D матеріалознавстві.

Як раз цю нішу може зайняти сімейство метало-тіо(селено)-фосфатів, у яких катіони металів стабілізують шари, утворені групами  $[P_2S(Se)_6]^{4-}$ , що слабо зв'язані між собою через ван-дер-Ваальсову взаємодію. Ці матеріали були відкриті наприкінці 1800-х рр. Фріделем [13]. Значні дослідження проводились з 1970-х до початку 2000-х років [14], що обумовлено цікавою структурою цього класу матеріалів, і свою чергу, дозволяє використовувати їх, наприклад, для зберігання  $H_2$  або для літій-іонних батарей.

Проте попередній пік дослідницької активності в області шаруватих кристалів типу  $M_1M_2P_2S(Se)_6$  відбувався до сучасної епохи 2D електроніки. Ці сполуки мають необхідний проміжний діапазон забороненої зони в інтервалі 1.3-3.5 еВ, і володіють іонною

**Сульфіди  $M_1M_2P_2S_6$**

|              |    |    |        |     |     |     |       |     |     |     |     |          |     |     |     |     |     |     |    |
|--------------|----|----|--------|-----|-----|-----|-------|-----|-----|-----|-----|----------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|----|
| 1 IA         |    |    |        |     |     |     |       |     |     |     |     | 18 VIIIA |     |     |     |     |     |     |    |
| 1            | H  | 2  |        |     |     |     |       |     |     |     |     |          | 13  | 14  | 15  | 16  | 17  | 2   | He |
| 2            | 3  | 4  |        |     |     |     |       |     |     |     |     |          | 5   | 6   | 7   | 8   | 9   | 10  | Ne |
|              | Li | Be |        |     |     |     |       |     |     |     |     |          | B   | C   | N   | O   | F   |     |    |
| 3            | 11 | 12 | 3      | 4   | 5   | 6   | 7     | 8   | 9   | 10  | 11  | 12       | 13  | 14  | 15  | 16  | 17  | 18  |    |
|              | Na | Mg | IIIIV  | IVB | VB  | VIB | VIIIB | VII |     |     | IB  | IIB      | Al  | Si  | P   | S   | Cl  | Ar  |    |
| 4            | 19 | 20 | 21     | 22  | 23  | 24  | 25    | 26  | 27  | 28  | 29  | 30       | 31  | 32  | 33  | 34  | 35  | 36  |    |
|              | K  | Ca | Sc     | Ti  | V   | Cr  | Mn    | Fe  | Co  | Ni  | Cu  | Zn       | Ga  | Ge  | As  | Se  | Br  | Kr  |    |
| 5            | 37 | 38 | 39     | 40  | 41  | 42  | 43    | 44  | 45  | 46  | 47  | 48       | 49  | 50  | 51  | 52  | 53  | 54  |    |
|              | Rb | Sr | Y      | Zr  | Nb  | Mo  | Tc    | Ru  | Rh  | Pd  | Ag  | Cd       | In  | Sn  | Sb  | Te  | I   | Xe  |    |
| 6            | 55 | 56 | 57-71  | 72  | 73  | 74  | 75    | 76  | 77  | 78  | 79  | 80       | 81  | 82  | 83  | 84  | 85  | 86  |    |
|              | Cs | Ba |        | Hf  | Ta  | W   | Re    | Os  | Ir  | Pt  | Au  | Hg       | Tl  | Pb  | Bi  | Po  | At  | Rn  |    |
| 7            | 87 | 88 | 89-103 | 104 | 105 | 106 | 107   | 108 | 109 | 110 | 111 | 112      | 113 | 114 | 115 | 116 | 117 | 118 |    |
|              | Fr | Ra |        | Rf  | Db  | Sg  | Bh    | Hs  | Mt  | Ds  | Rg  | Cn       | Uut | Fl  | Uup | Lv  | Uus | Uuo |    |
| лантаноїди 6 | 57 | 58 | 59     | 60  | 61  | 62  | 63    | 64  | 65  | 66  | 67  | 68       | 69  | 70  | 71  |     |     |     |    |
|              | La | Ce | Pr     | Nd  | Pm  | Sm  | Eu    | Gd  | Tb  | Dy  | Ho  | Er       | Tm  | Yb  | Lu  |     |     |     |    |
| актиноїди 7  | 89 | 90 | 91     | 92  | 93  | 94  | 95    | 96  | 97  | 98  | 99  | 100      | 101 | 102 | 103 |     |     |     |    |
|              | Ac | Th | Pa     | U   | Np  | Pu  | Am    | Cm  | Bk  | Cf  | Es  | Fm       | Md  | No  | Lr  |     |     |     |    |

фериелектрик

електрохімічний

антиферромагнетик

іонний провідник

каталізатор

накопичувач H<sub>2</sub>

**Селеніди  $M_1M_2P_2Se_6$**

|              |    |    |        |     |     |     |       |     |     |     |     |          |     |     |     |     |     |     |    |
|--------------|----|----|--------|-----|-----|-----|-------|-----|-----|-----|-----|----------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|----|
| 1 IA         |    |    |        |     |     |     |       |     |     |     |     | 18 VIIIA |     |     |     |     |     |     |    |
| 1            | H  | 2  |        |     |     |     |       |     |     |     |     |          | 13  | 14  | 15  | 16  | 17  | 2   | He |
| 2            | 3  | 4  |        |     |     |     |       |     |     |     |     |          | 5   | 6   | 7   | 8   | 9   | 10  | Ne |
|              | Li | Be |        |     |     |     |       |     |     |     |     |          | B   | C   | N   | O   | F   |     |    |
| 3            | 11 | 12 | 3      | 4   | 5   | 6   | 7     | 8   | 9   | 10  | 11  | 12       | 13  | 14  | 15  | 16  | 17  | 18  |    |
|              | Na | Mg | IIIIV  | IVB | VB  | VIB | VIIIB | VII |     |     | IB  | IIB      | Al  | Si  | P   | S   | Cl  | Ar  |    |
| 4            | 19 | 20 | 21     | 22  | 23  | 24  | 25    | 26  | 27  | 28  | 29  | 30       | 31  | 32  | 33  | 34  | 35  | 36  |    |
|              | K  | Ca | Sc     | Ti  | V   | Cr  | Mn    | Fe  | Co  | Ni  | Cu  | Zn       | Ga  | Ge  | As  | Se  | Br  | Kr  |    |
| 5            | 37 | 38 | 39     | 40  | 41  | 42  | 43    | 44  | 45  | 46  | 47  | 48       | 49  | 50  | 51  | 52  | 53  | 54  |    |
|              | Rb | Sr | Y      | Zr  | Nb  | Mo  | Tc    | Ru  | Rh  | Pd  | Ag  | Cd       | In  | Sn  | Sb  | Te  | I   | Xe  |    |
| 6            | 55 | 56 | 57-71  | 72  | 73  | 74  | 75    | 76  | 77  | 78  | 79  | 80       | 81  | 82  | 83  | 84  | 85  | 86  |    |
|              | Cs | Ba |        | Hf  | Ta  | W   | Re    | Os  | Ir  | Pt  | Au  | Hg       | Tl  | Pb  | Bi  | Po  | At  | Rn  |    |
| 7            | 87 | 88 | 89-103 | 104 | 105 | 106 | 107   | 108 | 109 | 110 | 111 | 112      | 113 | 114 | 115 | 116 | 117 | 118 |    |
|              | Fr | Ra |        | Rf  | Db  | Sg  | Bh    | Hs  | Mt  | Ds  | Rg  | Cn       | Uut | Fl  | Uup | Lv  | Uus | Uuo |    |
| лантаноїди 6 | 57 | 58 | 59     | 60  | 61  | 62  | 63    | 64  | 65  | 66  | 67  | 68       | 69  | 70  | 71  |     |     |     |    |
|              | La | Ce | Pr     | Nd  | Pm  | Sm  | Eu    | Gd  | Tb  | Dy  | Ho  | Er       | Tm  | Yb  | Lu  |     |     |     |    |
| актиноїди 7  | 89 | 90 | 91     | 92  | 93  | 94  | 95    | 96  | 97  | 98  | 99  | 100      | 101 | 102 | 103 |     |     |     |    |
|              | Ac | Th | Pa     | U   | Np  | Pu  | Am    | Cm  | Bk  | Cf  | Es  | Fm       | Md  | No  | Lr  |     |     |     |    |

фериелектрик

антиферромагнетик

Рис. 1.1. Функціональні властивості сполук в системах метал-фосфор-халькоген (зверху – сполуки сірки, знизу – сполуки селену). Заповнені блоки представляють елементи, для яких, як повідомлялося, утворюється шарувата структура  $M_1M_2P_2S(Se)_6$  (на основі [2, 14] і наших даних).

провідністю для нових електронних застосувань. Деякі з цих матеріалів також демонструють дипольні кореляції атомних положень, відповідні фероїчні основні стани та пов'язані з ними фазові переходи; інші мають магнітне упорядкування. Дипольні кореляції атомних положень та магнітних моментів, які чутливо залежать від структурних аспектів та іонної заміни, дуже подібні до відповідних властивостей складних оксидів. У даних кристалах ці властивості гнучко поєднуються, що обумовлено зі структурою типу ван-дер-Ваальса. Цей клас матеріалів може сприяти наступній великій епосі низькорозмірних матеріалів.

Зі структурної точки зору у всіх членів сім'ї  $M1M2P_2S(Se)_6$  є спільна риса - загальна аніонна підрешітка  $P_2(S/Se)_6$  в межах кожного шару шаруватих кристалів. Часто ці сполуки називають  $MPS(Se)_3$ , особливо в випадку сполук типу  $M^{2+}[PS_3]^{2-}$  (наприклад [15]). В якості катіонів в даних матеріалах можуть виступати більшість елементів I- та II-групи періодичної таблиці, велика кількість перехідних металів четвертого періоду, а також деякі важкі метали, такі як наприклад Pd, Ag та Cd з аніонами  $[P_2S_6]^{4-}$  і  $[P_2Se_6]^{4-}$  або їх поєднанням (див рис. 1.1.). Найбільш вивченими є сполуки  $Ni_2P_2S_6$  і  $Fe_2P_2S_6$  внаслідок їх магнітного упорядкування, а також в контексті деяких інших застосувань, таких як електрохімія та каталіз.

Відомі також декілька складів з лантаноїдами та актиноїдами, з чого можемо припустити, що більшість лантаноїдів будуть сумісні з хімією  $M1M2P_2S(Se)_6$ . Вони також можуть бути леговані і зі сторони аніонів  $P_2S_6^{4-}$  і  $P_2Se_6^{4-}$ .

## 1.1. Структура шаруватих кристалів в системах метал-фосфор-халькоген

Як згадувалось вище, загальною рисою шаруватих кристалів типу  $M1M2P_2S(Se)_6$  є підґратка  $[P_2S(Se)_6]^{4-}$ . На рис. 1.2. представлена модель шару  $M_2^{2+}[P_2S_6]^{4-}$ , (на прикладі  $Fe_2P_2S_6$  [16]) як в перпендикулярному, так і у напрямку укладання шарів. Атоми сірки розташовані майже на поверхні шару. Для цієї конкретної сполуки типу  $M_2^{2+}[P_2X_6]^{4-}$  2/3 центрів октаєдрів заповнюються катіонами  $M^{2+}$ . Решта 1/3 наповнюється дімерами P-P, які ковалентно зв'язуються з атомами сірки. Кожен атом фосфору P має тетраєдричну координацію з трьома атомами сірки S і одним атомом фосфору P, утворюючи блок



з чотирьох атомів по типу етану ( $P_2X_6$ ). Кожен атом сірки S пов'язаний з одним атомом Р і координується двома положеннями металу М.

На рисунку 1.2. показано шість можливих структур, які представляють різні катіонні підґратки, що можуть спостерігатись в цьому широкому класі матеріалів. До них належать  $M_2^{2+}[P_2X_6]^{4-}$ , описаний вище (рис. 1.2.а), а також додаткові  $M^{4+}[P_2X_6]^{4-}$ ,  $M_{4/3}^{3+}Y_{2/3}[P_2X_6]^{4-}$  (де Y – вакантне положення),  $M_2^{1+}M^{2+}[P_2X_6]^{4-}$ , а  $M^{1+}M^{3+}[P_2X_6]^{4-}$  (рис. 1.2.б-е, відповідно). Останній з них,  $M^{1+}M^{3+}[P_2X_6]^{4-}$  може бути розділений на два типи, виходячи з характеру упорядкування катіонів [2].

Незважаючи на те, що загальна структура всередині окремого шару по суті однакова в сімействі  $M_1M_2P_2S(Se)_6$ , симетрія та розташування атомів все таки залежать від складу. У таблицях 1.1 і 1.2 перераховано більшість відомих шаруватих 2D тіо(селено)фосфатів, для яких наявна інформація про структуру. Через близьку подібність гексагональної, тригональної та моноклінної комірок майже всі фази вказаного сімейства поділяють принципово ідентичну структуру, яка може бути описана, використовуючи або моноклінну, або тригональну просторові групи. Звичайно, точне укладання підлягає корекції з врахуванням дефектів, як це звично для матеріалів типу ван-дер-Ваальса.

Найбільш широкий розкид симетрії знаходиться в межах сульфідів. Майже кожна суміш типу  $M_2^{2+}[P_2S_6]^{4-}$  кристалізується в моноклінну структуру  $C2/m$ . Кут моноклінності  $\beta$  залежить від типу катіона, змінюючись від  $106.97^\circ$  ( $M = Mg$ ) до  $107.35^\circ$  ( $M = Mn$ ).  $Co_2P_2S_6$  та  $Fe_2P_2S_6$  мають значення  $\beta$ , які дуже близькі до неспотвореної комірки,  $107.16^\circ$  [15]. Послідовність укладання в моноклінній сполуці  $M_2^{2+}[P_2S_6]^{4-}$  не змінюються за винятком  $Hg_2P_2S_6$ , який кристалізується в просторову групу  $P\bar{1}$ . Перевага двовалентного Hg у випадку тетраедричної координації призводить до нахилу P-P димерів, таким чином, що вони більше не є майже нормальними до площини шару, що дозволяє провести спотворену тетраедричну координацію іонів Hg.

Сполуки зі змішаними катіонами  $M^{1+}M^{3+}[P_2S_6]^{4-}$  мають більшу різноманітність структур. Дві з них,  $AgInP_2S_6$  та  $AgScP_2S_6$ , мають тригональну ( $P\bar{1}3c$ ) і центросиметричну структуру при кімнатній температурі. Ці ж самі сполуки містять натяки щодо нецентрального зсувів катіона  $Ag^{1+}$  через їх спостережувану анізотропію. Однак, на сьогодні немає даних про сегнетоелектричне упорядкування в цих

матеріалах. Всі інші змішані катіонні сполуки є моноклінними, хоча лише  $\text{CuVP}_2\text{S}_6$ ,  $\text{CuInP}_2\text{S}_6$  та  $\text{CuCrP}_2\text{S}_6$  є не-центросиметричними [2].

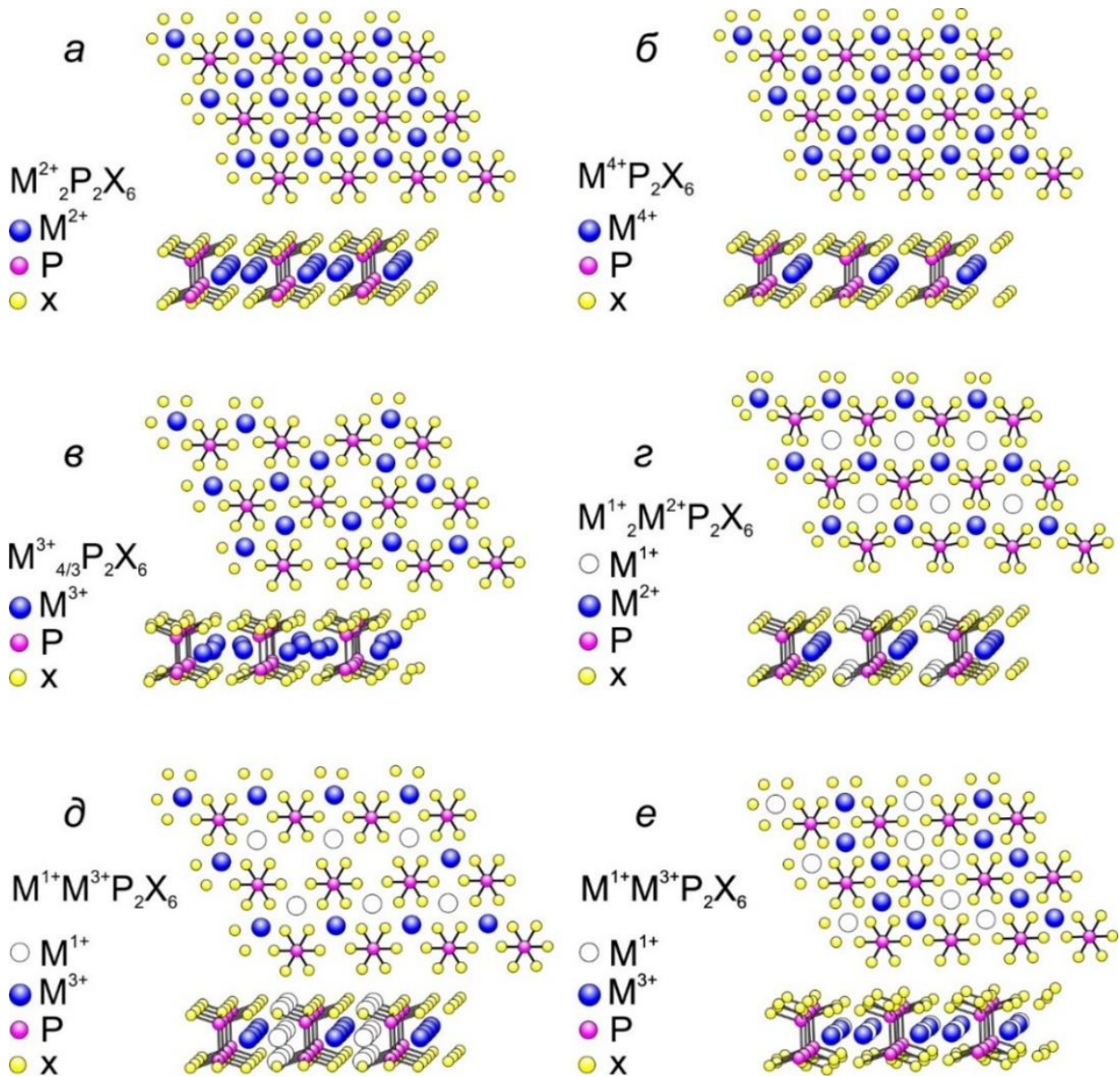


Рис. 1.2. Індивідуальні шари шести кристалічних структур, які зустрічаються в кристалах систем метал-фосфор-халькоген. Зазначимо, що зв'язки між атомами металів та сірки (селену) були опущені, для спрощення представлення [2].

Таблиця 1.1. Інформація про структуру шаруватих 2D метал тіофосфатів [2]

|                                    | Склад   | Симетрія    | Параметри ґратки |            |            | $\beta$<br>[°] | Об'єм<br>комірки<br>[Å] | Послідовність<br>укладання<br>шарів |
|------------------------------------|---|-------------|------------------|------------|------------|----------------|-------------------------|-------------------------------------|
|                                    |   |             | $a$<br>[Å]       | $b$<br>[Å] | $c$<br>[Å] |                |                         |                                     |
| $M_2^{2+} [P_2S_6]^{4-}$           | <b>Cd<sub>2</sub>P<sub>2</sub>S<sub>6</sub></b> | (вт) $C2/m$ | 6.195            | 10.674     | 6.874      | 107.24         | 434.1                   | AAA(c)                              |
|                                    |   | (нт) $R3$   | 6.224            | 6.224      | 19.49      | -              | 653.9                   | ABC(c)                              |
|                                    | <b>Co<sub>2</sub>P<sub>2</sub>S<sub>6</sub></b> | $C2/m$      | 5.910            | 10.240     | 6.680      | 107.17         | 386.4                   | AAA(c)                              |
|                                    | <b>Fe<sub>2</sub>P<sub>2</sub>S<sub>6</sub></b> | $C2/m$      | 5.947            | 10.300     | 6.722      | 107.76         | 393.4                   | AAA(c)                              |
|                                    | <b>Mg<sub>2</sub>P<sub>2</sub>S<sub>6</sub></b> | $C2/m$      | 6.085            | 10.560     | 6.835      | 106.97         | 420.1                   | AAA(c)                              |
|                                    | <b>Mn<sub>2</sub>P<sub>2</sub>S<sub>6</sub></b> | $C2/m$      | 6.077            | 10.524     | 6.796      | 107.35         | 414.9                   | AAA(c)                              |
|                                    | <b>Ni<sub>2</sub>P<sub>2</sub>S<sub>6</sub></b> | $C2/m$      | 5.812            | 10.07      | 6.632      | 106.98         | 371.2                   | AAA(c)                              |
|                                    | <b>Pd<sub>2</sub>P<sub>2</sub>S<sub>6</sub></b> | $C2/m$      | 5.97             | 10.32      | 6.73       | 107.1          | 396.3                   | AAA(c)                              |
|                                    | <b>Sn<sub>2</sub>P<sub>2</sub>S<sub>6</sub></b> | $C2/m$      | 5.99             | 10.36      | 6.8        | 107.1          | 403.3                   | AAA(c)                              |
|                                    | <b>V<sub>2</sub>P<sub>2</sub>S<sub>6</sub></b>  | $C2/m$      | 5.85             | 10.13      | 6.66       | 107.1          | 377.2                   | AAA(c)                              |
|                                    | <b>Zn<sub>2</sub>P<sub>2</sub>S<sub>6</sub></b> | $C2/m$      | 5.972            | 10.342     | 6.7565     | 107.14         | 398.8                   | AAA(c)                              |
| $M_2^{2+} [P_2S_6]^{4-} (Hg^{2+})$ | <b>Hg<sub>2</sub>P<sub>2</sub>S<sub>6</sub></b> | $P\bar{1}$  | 6.252            | 6.262      | 7.126      | -              | 224.8                   | AAA(c)                              |
| $M^{1+} M^{2+} [P_2S_6]^{4-}$      | <b>CuInP<sub>2</sub>S<sub>6</sub></b>           | (нт) $Cc$   | 6.096            | 10.565     | 13.623     | 107.10         | 838.5                   | ABAB(c)                             |

|                                     |   | (BT) $C2/c$    |        |        |        |        |        |  |  |         |
|-------------------------------------|---|----------------|--------|--------|--------|--------|--------|--|--|---------|
|                                     | AgInP <sub>2</sub> S <sub>6</sub>               | $P\bar{3}1c$   | 6.182  | 6.182  | 12.957 | -      | 428.8  |  |  | ABAB(c) |
|                                     | <b>CuCrP<sub>2</sub>S<sub>6</sub></b>           | (BT) $C2/c$    | 5.916  | 10.246 | 13.415 | 107.09 | 777.3  |  |  | ABAB(c) |
|                                     |   | (HT) $Pc$      | 5.935  | 10.282 | 13.368 | 106.78 | 781.0  |  |  | ABAB(c) |
|                                     | CuVP <sub>2</sub> S <sub>6</sub>                | $C2$           | 5.955  | 10.321 | 6.699  | 107.46 | 392.8  |  |  | AAA(c)  |
|                                     | AgScP <sub>2</sub> S <sub>6</sub>               | $P\bar{3}1c$   | 6.174  | 6.174  | 12.897 | -      | 425.7  |  |  | ABAB(c) |
| $M^{1+}M^{2+}[P_2S_6]^{4-}$ 3к.     | AgVP <sub>2</sub> S <sub>6</sub>                | $P2/a$         | 5.921  | 10.684 | 6.755  | 106.62 | 409.5  |  |  | AAA(a)  |
|                                     | AgCrP <sub>2</sub> S <sub>6</sub>               | $P2/a$         | 5.892  | 10.632 | 6.745  | 105.82 | 483.7  |  |  | AAA(a)  |
| $M_2^{1+}M^{2+} [^+ [P_2S_6]^{4-}$  | Ag <sub>2</sub> MgP <sub>2</sub> S <sub>6</sub> | $C2/n$         | 6.364  | 10.975 | 13.999 | 108.29 | 928.4  |  |  | ABAB(c) |
|                                     | Ag <sub>2</sub> MnP <sub>2</sub> S <sub>6</sub> | $C2/n$         | 6.339  | 10.933 | 13.893 | 108.29 | 914.2  |  |  | ABAB(c) |
|                                     | Ag <sub>2</sub> ZnP <sub>2</sub> S <sub>6</sub> | $C2/n$         | 6.295  | 10.866 | 27.923 | 109.18 | 1804.0 |  |  | ABCD(c) |
| $M^{4+} [P_2S_6]^{4-}$              | <b>SnP<sub>2</sub>S<sub>6</sub></b>             | $R3$           | 5.999  | 5.999  | 19.424 | -      | 605.4  |  |  | ABC(c)  |
| $M_{4/3}^{3+}Y_{2/3} [P_2S_6]^{4-}$ | Al <sub>4/3</sub> P <sub>2</sub> S <sub>6</sub> | $C2/m$         | 5.884  | 10.188 | 6.788  | 106.60 | 390.0  |  |  | AAA(a)  |
|                                     | Cr <sub>4/3</sub> P <sub>2</sub> S <sub>6</sub> | <i>monocl.</i> | 8.692  | 7.562  | 8.344  | 91.97  | 548.1  |  |  | ?       |
|                                     | Ca <sub>4/3</sub> P <sub>2</sub> S <sub>6</sub> | <i>monocl.</i> | 11.842 | 7.786  | 8.289  | 133.41 | 555.2  |  |  | ?       |
|                                     | In <sub>4/3</sub> P <sub>2</sub> S <sub>6</sub> | $P2/c$         | 6.803  | 10.498 | 18.191 | 107.49 | 1239.1 |  |  | AAA(a)  |



Таблиця 1.2. Інформація про структуру шаруватих 2D метал селенофосфатів [2]

|  | Склад         | Симетрія    | Параметри ґратки |                 |                 | $\beta$<br>[°] | Об'єм<br>комірки<br>[Å] | Послідовність<br>укладання шарів |
|--|---------------|-------------|------------------|-----------------|-----------------|----------------|-------------------------|----------------------------------|
|  |               |             | <i>a</i><br>[Å]  | <i>b</i><br>[Å] | <i>c</i><br>[Å] |                |                         |                                  |
| $M_2^{2+}[P_2Se_6]^{4-}$                         | $Cd_2P_2Se_6$ | $R\bar{3}h$ | 6.512            | 6.512           | 20.065          | -              | 736.9                   | ABC(c)                           |
|  | $Cr_2P_2Se_6$ | $C2/m$      | 6.13             | 10.66           | 6.86            | 107.1          | 428.4                   | AAA(c)                           |
|  | $Fe_2P_2Se_6$ | $R\bar{3}h$ | 6.273            | 6.273           | 19.812          | -              | 675.2                   | ABC(c)                           |
|  | $Mg_2P_2Se_6$ | $R\bar{3}h$ | 6.404            | 6.404           | 20.194          | -              | 717.2                   | ABC(c)                           |
|  | $Mn_2P_2Se_6$ | $R\bar{3}h$ | 6.394            | 6.394           | 20.019          | -              | 708.8                   | ABC(c)                           |
|  | $Ni_2P_2Se_6$ | $C2/m$      | 6.15             | 10.66           | 6.86            | 107.1          | 426.8                   | AAA(c)                           |
|  | $Zn_2P_2Se_6$ | $R\bar{3}h$ | 6.290            | 6.290           | 19.93           | -              | 682.9                   | ABC(c)                           |
|  | $Hg_2P_2Se_6$ | $C2/c$      | 6.52             | 11.52           | 13.64           | 99.1           | 1011.6                  | ABAB(c)                          |
| $M^{1+}M^{2+}[P_2Se_6]^{4-}$<br>розупорядкований | $CuAlP_2Se_6$ | $R\bar{3}h$ | 6.280            | 6.280           | 19.97           | -              | 682.0                   | ABC(c)                           |
|  | $AgAlP_2Se_6$ | $C2/m$      | 6.348            | 10.989          | 7.028           | 107.2          | 468.3                   | AAA(c)                           |
|  | $AgCrP_2Se_6$ | $C2/m$      | 6.305            | 10.917          | 6.991           | 107.7          | 458.4                   | AAA(c)                           |

|                                       |  |                   |       |        |        |        |        |                 |
|---------------------------------------|--|-------------------|-------|--------|--------|--------|--------|-----------------|
| $M^{3+} [P_2Se_6]^{4-}$               | <b>CuInP<sub>2</sub>Se<sub>6</sub></b>           | $P\bar{3}1c$      | 6.392 | 6.392  | 13.338 | -      | 472.0  | ABAB(c)         |
|                                       | AgInP <sub>2</sub> Se <sub>6</sub>               | $P\bar{3}1c$      | 6.483 | 6.483  | 13.330 | -      | 485.4  | ABAB(c)         |
|                                       | CuCrP <sub>2</sub> Se <sub>6</sub>               | $C2/m$            | 6.193 | 10.724 | 6.909  | 107.2  | 438.3  | AAA(c)          |
|                                       | <b>CuBiP<sub>2</sub>Se<sub>6</sub></b>           | $(rt) P\bar{3}1c$ | 6.541 | 6.541  | 13.263 | -      | 491.3  | ABAB(c)         |
|                                       |  | $(nm2) R\bar{3}h$ | 6.553 | 6.553  | 39.762 | -      | 1487.9 | ABCDEF(c)       |
|                                       |  | $(nm1) R\bar{3}h$ | 6.559 | 6.559  | 79.385 | -      | 2957.7 | ABCDEFGHIJKL(c) |
|                                       | AgBiP <sub>2</sub> Se <sub>6</sub>               | $R\bar{3}h$       | 6.652 | 6.652  | 39.615 | -      | 1518.3 | ABCDEF(c)       |
|                                       | AgErP <sub>2</sub> Se <sub>6</sub>               | $P\bar{3}1c$      | 6.578 | 6.578  | 13.410 | -      | 502.5  | ABAB(c)         |
|                                       | AgGaP <sub>2</sub> Se <sub>6</sub>               | $P\bar{3}1c$      | 6.375 | 6.375  | 13.320 | -      | 468.8  | ABAB(c)         |
|                                       | AgScP <sub>2</sub> Se <sub>6</sub>               | $P\bar{3}1c$      | 6.463 | 6.463  | 13.349 | -      | 482.9  | ABAB(c)         |
|                                       | AgTmP <sub>2</sub> Se <sub>6</sub>               | $P\bar{3}1c$      | 6.567 | 6.567  | 13.422 | -      | 501.3  | ABAB(c)         |
|                                       | AgVP <sub>2</sub> Se <sub>6</sub>                | $C2$              | 6.340 | 11.020 | 6.982  | 106.82 | 466.9  | AAA(c)          |
| $M_{4/3}^{3+} Y_{2/3} [P_2Se_6]^{4-}$ | In <sub>4/3</sub> P <sub>2</sub> Se <sub>6</sub> | $R\bar{3}$        | 6.362 | 6.362  | 19.929 | -      | 698.6  | ABC(c)          |

Жирним шрифтом виділені сполуки, які досліджувались

Як показано на рис. 1.2.д (нижній), в  $\text{CuInP}_2\text{S}_6$  існує три можливих положень  $\text{Cu}^{1+}$ , зайнятість яких залежить від температури. Вище 315 К положення  $\text{Cu}^{1+}$  розподілені рівномірно між верхньою та нижньою положеннями. Нижче 315 К переважно зайнятим є верхній майданчик. Іони  $\text{Cu}^{1+}$  зсунуті вгору від середньої площини шару на  $\approx 1.58 \text{ \AA}$  [17]. Ін також зміщений, але лише на  $\approx 0.2 \text{ \AA}$  і в зворотному напрямку. Дві полярні під ґратки, утворені двома різними катіонами, частково компенсуються, утворюючи сегнетоелектричний стан, за рахунок чого спонтанна поляризація направлена нормально до напрямку шарів. В випадку  $\text{CuCrP}_2\text{S}_6$  аналогічна впорядкована фаза існує нижче 150 К. В цьому випадку, однак, Cu у кожному шарі впорядковується таким чином, що в кожному наступному шарі напрямок зміщення катіонів  $\text{Cu}^{1+}$  мінється на протилежне (в одному вгору, в іншому вниз), внаслідок чого відсутня макроскопічна поляризація [18]. Аналогічних переходів в  $\text{CuVP}_2\text{S}_6$  не було виявлено аж до 20 К [19]. Більшість тіофосфатів типу  $\text{M}^{1+}\text{M}^{3+}[\text{P}_2\text{S}_6]^{4-}$  мають послідовність укладання шарів АВ АВ незалежно від просторової групи.

$\text{AgVP}_2\text{S}_6$  та  $\text{AgCrP}_2\text{S}_6$  демонструють трошки іншу кристалічну структуру (рис. 1.2.е). В цих двох сполуках шари помітно зміщені відносно положення атомів Ag. Це зміщення не впливає на укладання шарів за рахунок Ван-дер-Ваальсової взаємодії. Ці особливості не зустрічаються в аналогах цих сполук зі вмістом Cu -  $\text{CuVP}_2\text{S}_6$  та  $\text{CuCrP}_2\text{S}_6$ , ймовірно тому, що іони  $\text{Ag}^{1+}$  (іонний радіус  $1.15 \text{ \AA}$ ) набагато більше, ніж  $\text{Cu}^{1+}$  ( $0.77 \text{ \AA}$ ),  $\text{Cr}^{3+}$  ( $0.62 \text{ \AA}$ ) або  $\text{V}^{3+}$  ( $0.64 \text{ \AA}$ ) [20]. Оскільки Cu має здатність змінювати своє розташування в межах визначених сіркою октаедри (що приводить до поляризації в деяких випадках), Ag у цих випадках «закріпленій» і обмежується центром шарів.

Змішані катіонні сполуки типу  $\text{M}_2^{1+}\text{M}^{2+}[\text{P}_2\text{S}_6]^{4-}$  мають симетрію  $C2/m$  і містять центр інверсії. Одновалентний атом, у конкретному випадку Ag, розташований поблизу площини атомів S (рис. 1.2.з), та розділяє з двома атомами одну восьмигранну комірку, одна з яких розташована зверху а інша внизу. Наявність великих іонів Ag призводить до спотворення типу скручування аніонів  $\text{P}_2\text{S}_6$ .

На додаток до цих шаруватих сполук, існує цілий ряд інших 2D матеріалів, які містять  $[\text{P}_2\text{S}_6]^{4-}$  аніон як основний структурний компонент [2]. Проте будівельні блоки  $\text{P}_2\text{S}_6$ , нахилені вздовж двох різних напрямків в цих моноклінних елементарних комірках  $P2_1/c$ . Цей тип структури зустрічається серед сполук, які містять рідкоземельні

елементи, наприклад  $\text{KLaP}_2\text{S}_6$ , [21]  $\text{NaSmP}_2\text{S}_6$ , [22] і щойно відкриті  $\text{NaPrP}_2\text{S}_6$ ,  $\text{KPrP}_2\text{S}_6$ ,  $\text{RbLaP}_2\text{S}_6$ ,  $\text{CsCeP}_2\text{S}_6$ ,  $\text{CsLaP}_2\text{S}_6$  і  $\text{KCeP}_2\text{S}_6$  [23].

Селеніди у сім'ї матеріалів типу  $\text{M1M2P}_2\text{S}(\text{Se})_6$  також мають досить велику різноманітність структур. Катіонні склади двовалентних металів ( $\text{M}_2^{2+}[\text{P}_2\text{S}_6]^{4-}$ ) схожі на ті, що представлені на рис. 1.2.а. Однак певна різниця може спостерігатись за рахунок збільшення відстані P–Se зв'язків та іншому куті Se–P–Se зв'язку. Аналогічно, змішані селенофосфати +1 та +3 катіонів ( $\text{M}^{1+}\text{M}^{3+}[\text{P}_2\text{Se}_6]^{4-}$ ) виявляють структури, аналогічні тим, що зображені на рис. 1.2.е, незважаючи на різноманітність кристалічних структур, присутніх у цьому підкласі. Слід зазначити, що складі  $\text{CuAlP}_2\text{Se}_6$  [24],  $\text{AgAlP}_2\text{Se}_6$ , та  $\text{AgCrP}_2\text{Se}_6$  [25], демонструють випадкове упорядкування катіонів на відміну від інших змішаних валентних сполук, повідомлених як для сульфідних так і селенідних з'єднань. Для селенідного підкласу більшої групи  $\text{M1M2P}_2\text{S}(\text{Se})_6$  існує лише один тип 3-валентної однокатіонної сполуки  $\text{M}_{4/3}^{3+}\text{Y}_{2/3}[\text{P}_2\text{Se}_6]^{4-}$ , а саме  $\text{In}_{4/3}\text{P}_2\text{Se}_6$ . Тип упорядкування катіона та вакантного положення у цій сполуці, поки ще не визначено [26].

Всі селенідні сполуки кристалізуються в моноклінні або тригональні кристалічні структури [2]. З моноклінних варіацій, всі, крім  $\text{Hg}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ , демонструють однаковий тип укладання шарів з одним шаром на елементну комірку (укладання AA). З тригональних структур  $R\bar{3}$ , більшість мають укладання шарів в послідовності ABCABC. Винятки зустрічаються в випадку двох низькотемпературних фаз  $\text{CuBiP}_2\text{Se}_6$  і  $\text{AgBiP}_2\text{Se}_6$ . Вони мають розширене укладання 6-12 шарів до того, як спостерігається трансляційна симетрія. Всі металеві сполуки селенофосфату з тригональною структурою  $P\bar{1}3c$  мають послідовність укладання шарів ABAB.  $\text{Hg}_2\text{P}_2\text{Se}_6$  приймає унікальну структуру: як і у випадку сульфідного з'єднання  $\text{Hg}_2\text{P}_2\text{S}_6$ , тетраедрична координація, якої віддає перевагу  $\text{Hg}^{2+}$ , що приводить до нахилу P–P димерів і, в свою чергу, спотворює октаедричні комірки  $\text{P}_2\text{Se}_6$ .

## 1.2. Сегнетиелектричне упорядкування в кристалах сімейства $\text{M1M2P}_2\text{S}(\text{Se})_6$

Одним з найбільш цікавих функціональних аспектів сполук  $\text{M1M2P}_2\text{S}(\text{Se})_6$  є наявність сегнетиелектричного упорядкування в кристалах  $\text{CuInP}_2\text{S}_6$  і  $\text{CuInP}_2\text{Se}_6$ . Така поведінка робить це сімейство ван-дер-Ваальсових сполук перспективним кандидатом для

функціоналізації шаруватих матеріалів. В таблиці 1.3 представлено перелік всіх складів сімейства  $M_1M_2P_2S(Se)_6$  з відомим сегнетоелектричним упорядкуванням [2]. Крім того, взаємодія між структурою, просторовим розподілом заряду та упорядкуванням зробила ці сполуки цікавою для вивчення з фундаментальної наукової точки зору. Відносно невелике концентраційне заміщення елементів в цих матеріалах (як по In так і по халькогенідам) призводить до сильних і виражених змін властивостей, наприклад переходу від сегнетоелектричного стану до стану дипольного скла зі зростанням вмісту Se в кристалах  $CuInP_2(S_xSe_{1-x})_6$  [27].

Таблиця 1.3. Сполуки з відомим сегнетоелектричним упорядкуванням [2]

| Сполука       | Тип упорядкування   | Температура упорядкування            |
|---------------|---------------------|--------------------------------------|
| $CuInP_2S_6$  | Сегнетоелектрик     | 315 К                                |
| $CuInP_2Se_6$ | Сегнетоелектрик     | 236 К                                |
| $CuCrP_2S_6$  | Антисегнетоелектрик | 150 К                                |
| $CuVP_2S_6$   | Невідомо            | 20 К                                 |
| $CuBiP_2Se_6$ | Антисегнетоелектрик | $97 \text{ К} < T_c < 173 \text{ К}$ |
| $AgBiP_2Se_6$ | Антисегнетоелектрик | $T_c < 298 \text{ К}$                |

Як було вказано вище в кристалах  $CuInP_2S_6$ , атоми  $Cu^{1+}$  можуть займати і переміщатися між трьома різними положеннями: одного, яке є найближчим до центру восьмигранної комірки ( $Cu_2$ ), другого, яке найдалше від квазі-тригонального позацентрового положення ( $Cu_1$ ) і третього, майже тетраедричного положення в проміжному просторі ( $Cu_3$ ) [28]. Вище 315 К симетрія фази  $CuInP_2S_6$  легко передбачувана, оскільки кожне з цих трьох положень дає можливість зміщення в обох напрямках ("вгору" або "вниз"), як це представлено на рисунку 1.3 [17]. Коли сполука  $CuInP_2S_6$  охолоджується нижче  $T_c \approx 315 \text{ К}$ , рух міжшарової міді обмежений, фіксуючи підрешітку  $Cu^{1+}$  у його зміщеному стані ( $Cu_1$ , «вверх») разом з компенсаційним зсувом у підрешітці  $In^{3+}$  в протилежному напрямку, тим самим створюючи нецентросиметричну сегнетоелектричну фазу (Сс) (див. рис. 1.4). На рисунках 1.5.а,б показано, як спотворюються зв'язки кристалічної ґратки у верхній і нижній частинах шарів, при такому розташуванні катіонів. Хоча Р–Р зв'язки досить «жорсткі», трикутники, утворені

сіркою «допускають» таке іонне зміщення. Таким чином, зв'язок між зміщеннями  $\text{Cu}^{1+}$  та  $\text{In}^{3+}$  відбувається простим шляхом через аніонну підрешітку. Незважаючи на те, що неможливо чітко виділити причини та наслідки таких зміщень, можливо, і найбільш імовірно, що перехід обумовлений тим, що іони  $\text{Cu}$  упорядковуються у верхньому шарі, спотворюючи координаційну сферу  $\text{In}$  і зміщуючи його у протилежному напрямку.

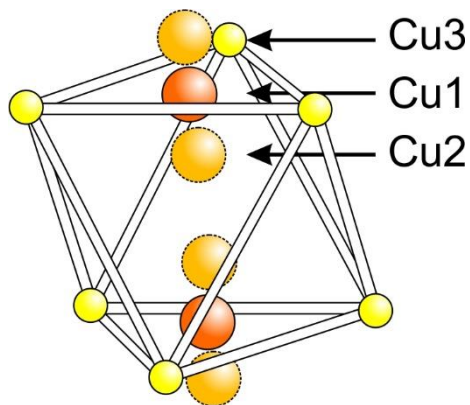


Рис. 1.3. Фрагмент структури кристалу  $\text{CuInP}_2\text{S}_6$  [17]: різні типи позицій для атомів міді в октаедричній упаківці сірки.

Якщо при 305 К зайнятість «верхнього» та «нижнього» положення  $\text{Cu1}$  співвідносяться як 85% до 11%; то вище  $T_c \approx 315$  К, після фазового переходу першого роду в  $\text{CuInP}_2\text{S}_6$  з нецентросиметричної фази  $CC$  до центросиметричної  $C2/c$ , верхні та нижні положення  $\text{Cu1}$  стають еквівалентними і рівномірно заселеними (рис. 1.6) [17]. При більш високих температурах, тобто вище 353 К, стрибки  $\text{Cu1-Cu3}$  стають суттєвими. Оскільки положення  $\text{Cu3}$  знаходиться в проміжку Ван-дер-Ваальса, його зайнятість може призвести до міграції  $\text{Cu}^{1+}$  вздовж шарів, що підтверджується вимірюванням іонної провідності [29].

Раніше також були проведені дослідження впливу гідростатичного тиску на структурний фазовий перехід  $\text{CuInP}_2\text{S}_6$ . Встановлено [30], що сегнетоелектричний фазовий перехід  $T_c$  при прикладанні тиску  $P$ , лінійно збільшується за співвідношенням  $\partial T_c / \partial p = 210 \text{ K} \cdot \text{ГПа}^{-1}$ . Цей ефект вказує на характер переходу типу лад/безлад і зв'язок сегнетоелектричних диполів через міжшарові щілини Ван-дер-Ваальса. Останні результати досліджень із застосуванням п'єзорезонансної мікроскопії (PFM) підтвердили ці результати шляхом прямого спостереження сегнетоелектричних доменів, які зберігаються в декількох сотнях шарів у напрямку укладання [31, 32]. Спонтанна поляризація  $P_s$  при кімнатній температурі для  $\text{CuInP}_2\text{S}_6$  була визначена на рівні  $2.55 \text{ мКл} \cdot \text{см}^{-2}$ , яке близьке до прогнозованого значення  $3.01$

мкКл·см<sup>-2</sup>, розрахованого на підставі кристалографічних даних [17]. При низьких температурах (<150 К) передбачається, що  $P_s$  буде ближче до  $\approx 4$  мкКл·см<sup>-2</sup> [17]. Спонтанна поляризація також була виявлена при швидкій зміні температури поблизу  $T_c$ ; вимірне значення піроелектричного коефіцієнту при 265 К склало 13 нКл·см<sup>-2</sup> [17].

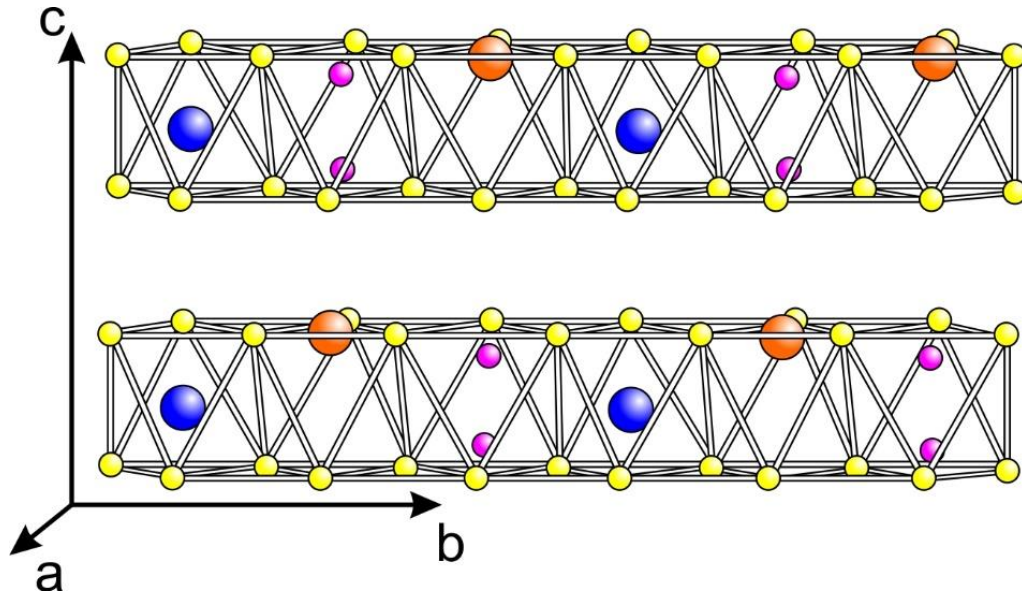


Рис. 1.4. Два шари  $\text{CuInP}_2\text{S}_6$  показані в сегнетоелектричній фазі ( $T = 315$  К). Вверх та вниз зміщені іони  $\text{Cu}^I$  ( $\text{In}^{\text{III}}$ ) представлені великими червоними та синіми кульками в октаедрах; менші фіолетові кульки – P, жовті – S [17].

Вимірювання комплексної діелектричної проникності в  $\text{CuInP}_2\text{S}_6$  при низьких температурах (тобто нижче 175 К) [33] виявили наявність дисперсії, характерної для стану дипольного скла. Подібні матеріали, при охолодженні нижче певної температури «склування»  $T_g$ , переходять в стан, в якому дипольні моменти заморожуються у випадкових орієнтаціях, без далекодіючого сегнетоелектричного упорядкування [34]. Така поведінка є унікальною для  $\text{CuInP}_2\text{S}_6$  у порівнянні з більшістю сегнетоелектриків, для яких поведінка типу дипольного скла виникає лише після додавання невеликої кількості антисегнетоелектричного матеріалу або домішок, які би рандомізували напрямки диполів [35]. Спочатку це здавалось дивним, оскільки статичні вимірювання показували заморожування катіонів  $\text{Cu}^+$  в положенні  $\text{Cu}1$ . Однак динамічні вимірювання показали, що



повне заморожування катіонів  $\text{Cu}^+$  відбувається лише при дуже низьких температурах [33].

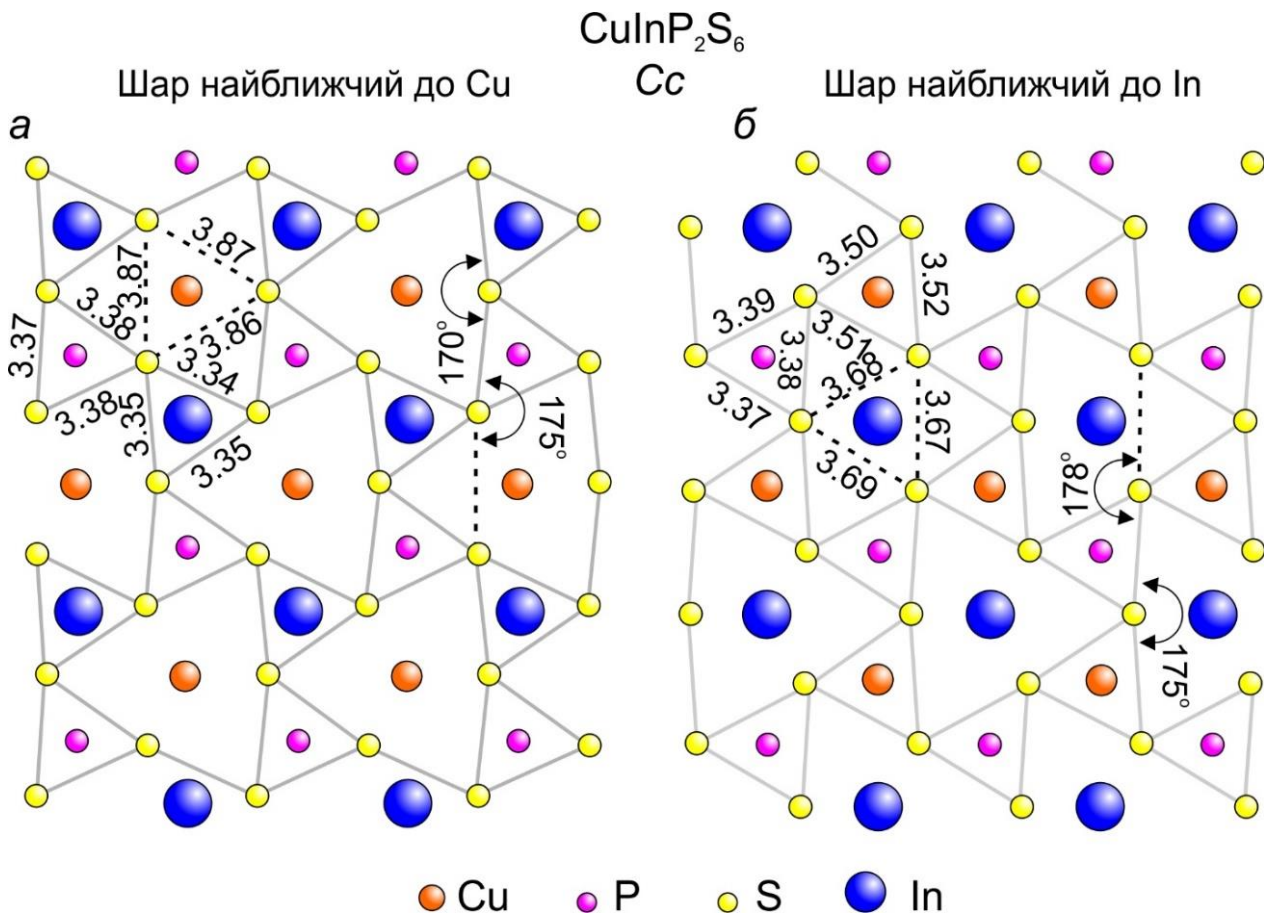
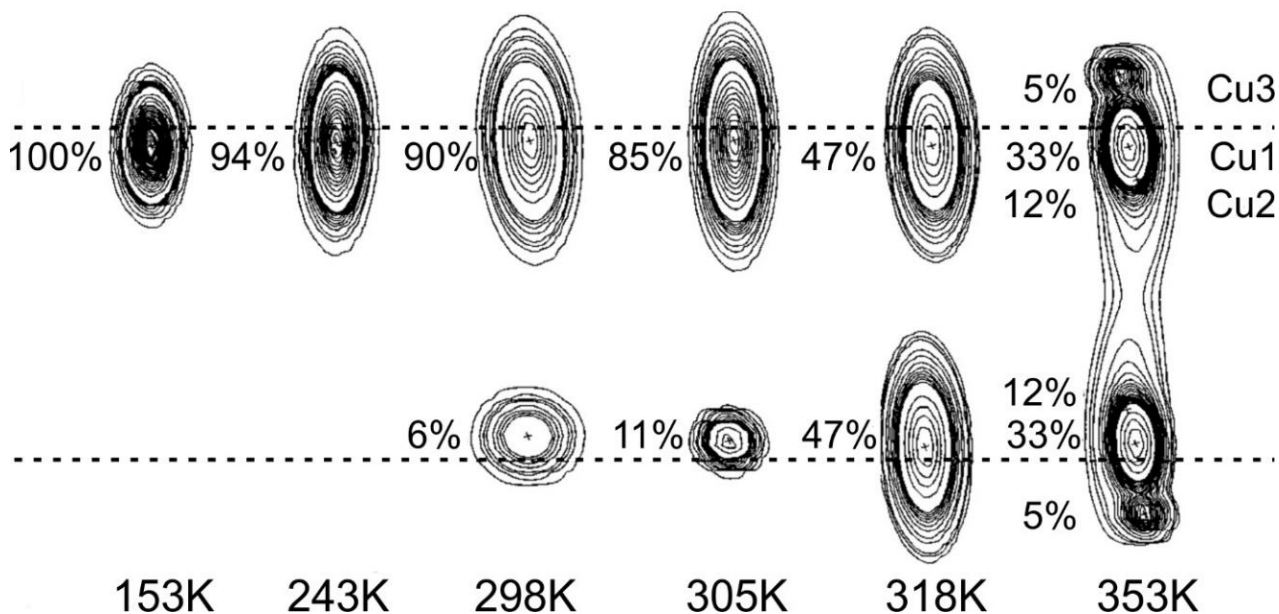


Рис. 1.5. Спотворена кристалічна гратка, розташована найближче до атомів Cu (а) та спотворена кристалічна гратка, розташована найближче до атомів In (б). Відстані S-S вказані в ангстремах [2].

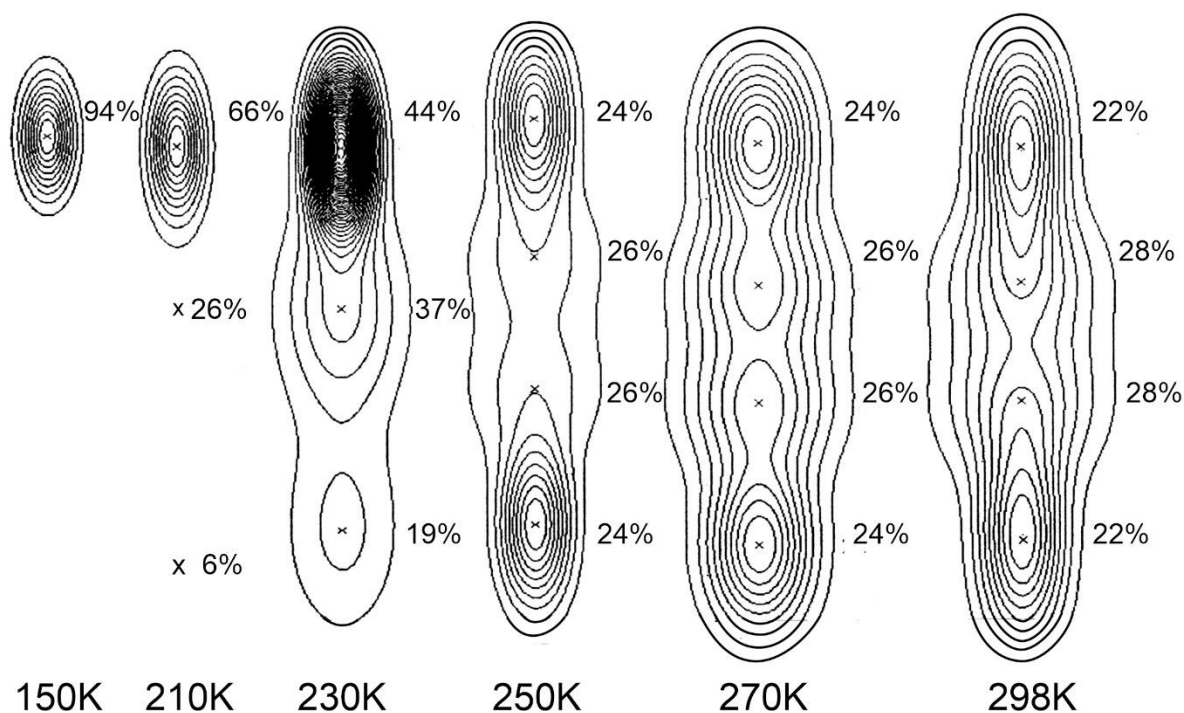
Іншим матеріалом, який, виявляє упорядковане переміщення іонів металів при низьких температурах у сульфідній сім'ї, є  $\text{CuVP}_2\text{S}_6$ . Він демонструє аналогічне заморожування  $\text{Cu}^+$  як в  $\text{CuInP}_2\text{S}_6$  нижче 20 К у тригональній ділянці Cu1, що приводить до утворення ацентричної симетрії  $C_2$  [36].

Додатковий широкий спектр матеріалів, які мають сегнетоелектричні властивості, можна знайти в групі селенофосфатів. Основна відмінність від комплексу  $\text{P}_2\text{S}_6$  в цьому випадку полягає у вищій ступені ковалентності зв'язків в  $\text{P}_2\text{Se}_6$ . Це добре видно на переміщенні іонів  $\text{Cu}^+$  в низькотемпературній фазі: для  $\text{CuInP}_2\text{Se}_6$  зміщення становить лише  $1.17 \text{ \AA}$  [37], в порівнянні з  $1.58 \text{ \AA}$  для  $\text{CuInP}_2\text{S}_6$  [17]. Це, як вважається, є причиною пониження температури

фазових переходів в сполуках  $\text{CuInP}_2\text{S}_6$ , які складаються з фазового переходу другого (при  $T_i = 248 \text{ K}$ ) та першого роду (при  $T_c = 236 \text{ K}$ ).



a.



б.

Рис. 1.6. Температурна еволюція заселеності положень атомів міді та відповідних контурів густини ймовірності щільності в кристалах  $\text{CuInP}_2\text{S}_6$  та  $\text{CuInP}_2\text{Se}_6$  [17, 38]. Пунктирна лінія відображає верхню та нижню площини сірки, які позначають межу окремих шарів.

Перехід другого роду в цьому випадку приписується утворенню неспівмірної квазіполярної фази [37], для якої катіонне зміщення  $\text{Cu}^+$  модулюється з періодом, відмінним від основного періоду кристалічної решітки.

Також встановлено, що в кристалах  $\text{CuBiP}_2\text{Se}_6$  і  $\text{AgBiP}_2\text{Se}_6$  з групи селенідів, в яких  $\text{Bi}^{3+}$  виступає тривалентним катіоном, виявлено антисегнетоелектричне упорядкування [39]. У випадку  $\text{CuBiP}_2\text{Se}_6$  часткове антисегнетоелектричне упорядкування спостерігається нижче 173 К, причому 85% іонів  $\text{Cu}^+$  знаходяться в чітко визначених позацентрових позиціях нижче 97 К. Збільшення витіснення  $\text{Bi}^{3+}$  у порівнянні з  $\text{In}^{3+}$  може бути вказівкою на одиночні стереоактивні електронні пари, які можуть бути присутніми в  $\text{Bi}^{3+}$ , навідріз від  $\text{In}^{3+}$ . В кристалах  $\text{AgBiP}_2\text{Se}_6$  подібна поведінка спостерігається при кімнатній температурі [39].

### 1.3. Магнітне упорядкування в матеріалах типу $\text{M1M2P}_2\text{S}(\text{Se})_6$

Пошуку та визначенню характеристик магнітних 2D-матеріалів було присвячено багато робіт протягом останніх років (наприклад, [40]).

Таблиця 1.4. Сполуки з відомим феромагнітним упорядкуванням [2]

| Сполука                            | Тип магнетизму             | Температура упорядкування, К |
|------------------------------------|----------------------------|------------------------------|
| $\text{Fe}_2\text{P}_2\text{S}_6$  | AFM, $\longleftrightarrow$ | 116, 123                     |
| $\text{Mn}_2\text{P}_2\text{S}_6$  | AFM, $\longleftrightarrow$ | 82, 78                       |
| $\text{Ni}_2\text{P}_2\text{S}_6$  | AFM, $\updownarrow$        | 155                          |
| $\text{Fe}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ | AFM,                       | 112, 119                     |
| $\text{Mn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ | AFM,                       | 74                           |
| $\text{Ni}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ | AFM,                       | 206                          |
| $\text{AgVP}_2\text{S}_6$          | AFM, псевдо - 1D           | 10-15 *                      |
| $\text{AgCrP}_2\text{S}_6$         | AFM, псевдо - 1D           | 20                           |
| $\text{CuCrP}_2\text{S}_6$         | AFM, $\longleftrightarrow$ | 30                           |
| $\text{CuCrP}_2\text{Se}_6$        | AFM,                       | $\approx 40$                 |
| $\text{AgCrP}_2\text{Se}_6$        | AFM,                       | $\approx 42$                 |

\* - в залежності від співвідношення коефіцієнтів між- та внутрішньо-шарової взаємодії; магнітна вісь  $\longleftrightarrow$  - паралельна,  $\updownarrow$  - перпендикулярна до напрямку укладання шарів;

Кінцевою метою цих досліджень було використання цієї магнітної функціональності для спінтронних або магнітоелектронних пристроїв [41].

Дослідження магнітних сполук типу  $M_1M_2P_2S(Se)_6$  показали, що їх у значній мірі можна згрупувати за чотирма великими категоріями: 1) чисто фазні сполуки типу  $M_2P_2X_6$ , де  $M = Fe, Mn, Ni$  та  $X = S, Se$ , та ін. 2) сплави цих сполук; 3) інтеркальовані форми цих сполук; і 4) екзотичні псевдо-1D матеріали, такі як  $AgVP_2S_6$  та  $AgCrP_2S_6$  [42] (див. Таблицю 1.4 для повного переліку магнітних матеріалів [2]). Крім того, магнетизм, який спостерігається в цих шаруватих кристалах з Ван-дер-Ваальсовими зв'язками, є цікавою платформою для оцінки впливу 2D-поведінки на магнетизм та анізотропію взагалі.

#### 1.4. Іонна провідність в матеріалах типу $M_1M_2P_2S(Se)_6$

Багато робіт проводилося щодо виявлення іонної провідності в матеріалах типу  $M_1M_2P_2S(Se)_6$ , в основному концентруючи увагу по двох напрямкам досліджень [2]: 1) внутрішньої провідності, обумовленої природними складовими цих сполук (наприклад,  $Cu$  в  $CuInP_2S_6$ , див. таблицю 1.5), і 2) електропровідності внаслідок іонного транспортування інтеркальованих домішок (наприклад,  $Li$  у  $M_2P_2S_6$ , де  $M = Ni, Fe, Mn$ ).

В роботах [43, 44, 45] зроблені проби співвіднести упорядкування іонів  $Cu^{1+}$  з іонною провідністю матеріалів типу  $CuInP_2(S_6/Se_6)$ . Як зазначалося раніше, катіони  $Cu^{1+}$  мають високу рухливість і можуть виходити за межі восьмигранних комірок і навіть досягти Ван-дер-Ваальсового простору при більш високих температурах [17]. Вимірювання провідності у цих матеріалах проводились за допомогою ємнісного мосту в широкому частотному діапазоні від 20 Гц до 1 МГц [43]. Температурні залежності провідності  $CuInP_2S_6$  на постійному струмі, в інтервалі 150 і 400 К, слідували відповідно до рівняння Арреніуса  $\sigma_{TC} = (\sigma_0 / T) \exp(-E_A / k_B T)$ , де  $T$ , та  $E_A$  мають свої звичайні значення. Встановлено, що провідність, перпендикулярна до шарів, корелює з упорядкуванням підґратки, де для впорядкованої сегнетоелектричної фази виявляється набагато вища провідність ( $E_A = 1.16$  еВ і  $\sigma_0 = 5.6 \times 10^{12}$  См·м<sup>-1</sup>), ніж для параелектричної фази ( $E_A = 0.92$  еВ і  $\sigma_0 = 2.66 \times 10^7$  См·м<sup>-1</sup>) [44].

В аналогічній сполуці селеніду  $CuInP_2Se_6$ , дослідженої за тих самих умов, енергія активації була меншою, ніж сульфідного аналогу,

$E_A = 0.8$  eВ для параелектричної і  $E_A = 0.59$  eВ для сегнетоелектричної фази [44]; така поведінка вважається наслідком меншого потенціалу катіонів  $\text{Cu}^{1+}$  у селенідній сполуці [45]. Вимірювання провідності показали набагато нижчі значення:  $\sigma_0 = 1.21 \text{ См}\cdot\text{м}^{-1}$  для параелектричної фази і  $\sigma_0 = 2.35 \text{ См}\cdot\text{м}^{-1}$  для сегнетоелектричної фази. Більш висока провідність у випадку сполуки  $\text{CuInP}_2\text{S}_6$ , скоріше за все, пов'язана зі стрибковою провідністю (динамічним перескоком) катіонів  $\text{Cu}^{1+}$  у решітці аж до низьких температур [33], тоді як в випадку  $\text{CuInP}_2\text{Se}_6$  катіони  $\text{Cu}^{1+}$  майже заморожені в позацентровому положенні в сегнетоелектричному стані за рахунок дволямного потенціалу, присутнього у селеніді, як було описано раніше [46].

Таблиця 1.3. Ширина забороненої зони сполук типу метал-фосфор-халькоген [2]

| Сполука                               | Ширина забороненої зони | Сполука                                | Ширина забороненої зони |
|---------------------------------------|-------------------------|--|-------------------------|
| $\text{Fe}_2\text{P}_2\text{S}_6$     | 1.6, 1.5                | $\text{Fe}_2\text{P}_2\text{Se}_6$     | 1.3                     |
| $\text{Mn}_2\text{P}_2\text{S}_6$     | 3.0                     | $\text{Mn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$     | 2.3, 2.5                |
| $\text{Ni}_2\text{P}_2\text{S}_6$     | 1.7                     |  |                         |
| $\text{Cd}_2\text{P}_2\text{S}_6$     | 3.0                     | $\text{Cd}_2\text{P}_2\text{Se}_6$     | 2.3                     |
| $\text{Zn}_2\text{P}_2\text{S}_6$     | 3.4                     |  |                         |
| $\text{CuInP}_2\text{S}_6$            | 2.9                     | $\text{CuInP}_2\text{Se}_6$            |                         |
| $\text{In}_{4/3}\text{P}_2\text{S}_6$ | 2.7, 3.1                | $\text{In}_{4/3}\text{P}_2\text{Se}_6$ | 1.9                     |
| $\text{Ga}_{4/3}\text{P}_2\text{S}_6$ | 3.4                     | $\text{CuBiP}_2\text{Se}_6$            | 1.2                     |
| $\text{AgBiP}_2\text{S}_6$            | 1.7                     | $\text{AgBiP}_2\text{Se}_6$            | 1.4                     |
| $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$     | 2.5                     | $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$     | 1.7                     |

Незважаючи на відсутність прямого підтвердження іонної природи електропровідності у цих матеріалах, деякі непрямі характеристики вказують на наявність іонної складової. По-перше, рух іонів  $\text{Cu}^{1+}$  через шари потребує більшої енергії, ніж рух всередині шарів або в міжшаровому просторі. Підтвердженням цього аргументу є експериментальні докази, згідно з якими, енергія активації  $E_A$  майже в два рази більша в напрямку перпендикулярному до шарів, ніж паралельно їм [44].

## 2. МЕТОДИ ОТРИМАННЯ МОНОКРИСТАЛІВ $M/M_2P_2S(Se)_6$

Існує багато методів, які використовуються для вирощування монокристалів напівпровідникових речовин. Їх можна розділити на декілька основних груп: вирощування кристалів із розплаву, із газової фази, із твердої фази (рекристалізація), із розчину [47]. Вибір найбільш придатного методу значною мірою обумовлений кінцевою метою, яка стоїть перед дослідником. Детальніше розглянемо технологічні умови вирощування монокристалів, що стосуються методів хімічних транспортних реакцій та направленої кристалізації розплаву.

### 2.1. Фазова діаграма та технологія вирощування твердих розчинів $CuInP_2(Se_xS_{1-x})_6$

З метою вивчення фізико-хімічної взаємодії в системі  $CuInP_2S_6 - CuInP_2Se_6$  були синтезовані склади на основі наступних вихідних компонент: мідь “В2”, фосфор “В4”, сірка “В3”, індій “В4” [48]. Зразки синтезували спіканням розтертих в порошок і добре перемішаних компонентів (Cu, S, Se, P,  $In_2S_3$  та  $In_2Se_3$ ) при максимальній температурі 1000 К на протязі 17 діб. Охолодження вели з швидкістю 50 К/с до 670 К. При цій температурі відпал проводили протягом 500 год. Відпалені зрізки гартували у воді з льодом.

Одержані зразки досліджували методом диференціального термічного (ДТА) та рентгенофазового (РФА) аналізів [48]. Результати рентгенографічного дослідження зразків показали, що в даній системі утворюються обмежені тверді розчини аніон-аніонного заміщення  $CuInP_2(Se_xS_{1-x})_6$ . Для твердих розчинів хімічного складу в межах від  $x = 0$  до 0.2 всі лінії дифрактограм належать кристалічній структурі з моноклінною ґраткою. Концентраційні залежності параметрів елементарних комірок  $a, b, c$  монотонно змінюються, збільшуючись:  $a = 6.11(1) - 6.16(1)$ ;  $b = 13.65(2) - 13.77(1)$ ;  $c = 10.59(1) - 10.685(9)$  Å;  $V = 842.33(2) - 869.36(1)$  Å<sup>3</sup>. Кут моноклінності  $\gamma$  відповідно зменшується:  $\gamma = 107.5(3)^\circ - 106.43(11)^\circ$ .

Для твердих розчинів  $CuInP_2(Se_xS_{1-x})_6$  зі значенням  $x$  від 0.4 до 1 всі лінії дифрактограм належать тригональній ґратці. Концентраційні залежності параметрів елементарних комірок  $a, c$  також монотонно збільшуються:  $a = 6.258(8) - 6.397(4)$ ;  $c = 13.242(7) - 113.341(3)$  Å;  $V = 449.62(8) - 473.33(4)$  Å<sup>3</sup> [48].

На рентгенограмах зразків кожного із складів системи  $\text{CuInP}_2\text{S}_6 - \text{CuInP}_2\text{Se}_6$  в проміжку від 20 до 40 мол.%  $\text{CuInP}_2\text{Se}_6$  спостерігається утворення двофазної області. На основі одержаних експериментальних даних ДТА побудована діаграма стану системи  $\text{CuInP}_2\text{S}_6 - \text{CuInP}_2\text{Se}_6$  [48]. Система характеризується перитектичним характером взаємодії, що обумовлено суттєвою різницею в значеннях температур топлення тетраарних сполук:  $T_{\text{топл.}}(\text{CuInP}_2\text{S}_6) = (1092 \pm 5)\text{K}$ ,  $T_{\text{топл.}}(\text{CuInP}_2\text{Se}_6) = (905 \pm 5)\text{K}$ , з утворенням широких областей твердих розчинів на основі вихідних компонентів. Температура перитектичної горизонталі складає  $(1019 \pm 5)\text{K}$ . Концентраційні межі утворення твердих розчинів, зафіксовані при температурі відпалу  $(670 \pm 5)\text{K}$ , складають – 0 - 60 моль%  $\text{CuInP}_2\text{S}_6$  на основі  $\text{CuInP}_2\text{Se}_6$  ( $\alpha$ -фаза), 80-100%  $\text{CuInP}_2\text{S}_6$  на основі  $\text{CuInP}_2\text{S}_6$  ( $\beta$ -фаза). В концентраційному діапазоні від 60 до 80 мол.%  $\text{CuInP}_2\text{S}_6$  спостерігається розрив взаємної розчинності (двофазна область  $\alpha + \beta$  відповідних граничних складів для відповідних температур).

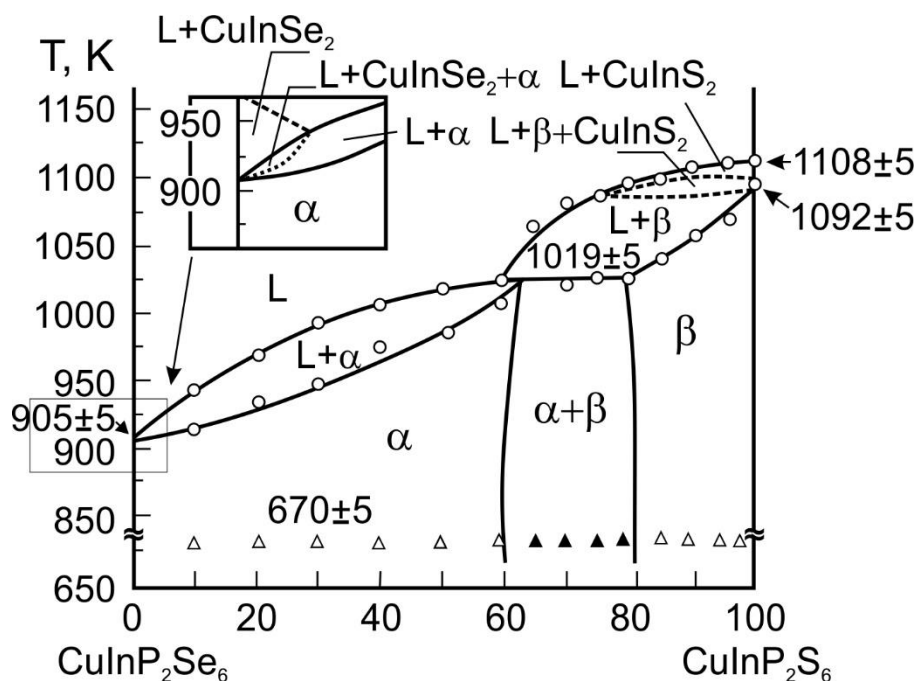


Рис. 2.7. Т - х діаграма стану системи  $\text{CuInP}_2\text{S}_6 - \text{CuInP}_2\text{Se}_6$  [48].

Точці перитектики з координатами  $\sim 60$  мол.%  $\text{CuInP}_2\text{S}_6$  і  $(1019 \pm 5)\text{K}$ , відповідає нонваріантна фазова рівновага  $L_p + \beta \leftrightarrow \alpha$ . Як видно з діаграми стану на основі селенової сполуки реалізуються тверді розчини значно більшої області гомогенності ніж з



протилежного боку. Здавалось би, виходячи з теоретичних передумов розмірного фактору, мало б бути навпаки. Очевидно, вирішальним фактором в даному випадку є характер кристалічної структури компонентів системи: більш стійкої гексагональної на основі селену, чим менш симетричної моноклінної на основі сірки.

При вирощуванні монокристалів шаруватих  $\text{CuInP}_2\text{S}_6$ ,  $\text{CuInP}_2\text{Se}_6$  та твердих розчинів на їх основі використовувалися результати фізико-хімічних досліджень (ДТА, РФА, діаграми стану) [48].

Кристали  $\text{CuInP}_2\text{S}_6$ ,  $\text{CuInP}_2\text{Se}_6$  та твердих розчинів  $\text{CuInP}_2(\text{Se}_x\text{S}_{1-x})_6$  вирощували з газової фази методом хімічних транспортних реакцій (ХТР) в кварцових ампулах діаметром 22 - 25 мм, довжиною 120 -160 мм вакуумованих до залишкового тиску  $\sim 0.1$  Па. В якості транспортуючого агента використовували чистий йод ( $\text{I}_2$ ), а також синтезований  $\text{CuI}$ . Концентрація носія коливалась в межах 4 - 5  $\text{мг/см}^3$  внутрішнього об'єму ампули [49].

Змінюючи температури зон випаровування і кристалізації, температурні градієнти ( $T_{\text{вип.}} - T_{\text{крист.}} = \Delta T$ ), час процесів зародження і вирощування, концентрацію і тип носія, діаметр та довжину ростових ампул, удавалося створити оптимальні пересичення в ростових контейнерах, що вели до зародження і росту якісних кристалів на окремих ділянках ампули в зоні кристалізації. Кристали  $\text{CuInP}_2\text{S}_6$  виростили у вигляді тонких пластинок жовто-салатового кольору розмірами 10 x 5 x 0.1 мм;  $\text{CuInP}_2\text{Se}_6$  – в вигляді пластинок темно-червоного кольору розміром 6 x 5 x 0.1 мм. Колір кристалів  $\text{CuInP}_2(\text{Se}_x\text{S}_{1-x})_6$  на основі збагачених  $\text{CuInP}_2\text{S}_6$  змінювався від жовто-салатового до червоного, а на основі  $\text{CuInP}_2\text{Se}_6$  від червоного до темно-червоного.

Одержані монокристали сполук  $\text{CuInP}_2\text{S}_6$ ,  $\text{CuInP}_2\text{Se}_6$  та їх твердих розчинів ідентифікували методами РФА і хімічного аналізу. Хімічний аналіз кристалів  $\text{CuInP}_2\text{S}_6$ ,  $\text{CuInP}_2\text{Se}_6$  та  $\text{CuInP}_2(\text{Se}_x\text{S}_{1-x})_6$  показав, що їх склад суттєво не відрізняється від складу вихідної шихти. Встановлено, що для монокристалічних зразків твердих розчинів  $\text{CuInP}_2(\text{Se}_x\text{S}_{1-x})_6$  моноклінна структура ( $C2/c$  в параелектричній фазі, та  $Cc$  в сегнетоелектричній фазі) існує в межах концентрацій від  $x = 0$  до  $x = 0.3$  [50]. В межах концентрацій від  $x = 0.4$  до  $x = 1$  існують тригональні кристалічні структури, які ймовірно описуються просторовою групою  $R\bar{3}1c$  в параелектричній фазі та групою  $R31c$  в полярній фазі (Рис. 2.8).

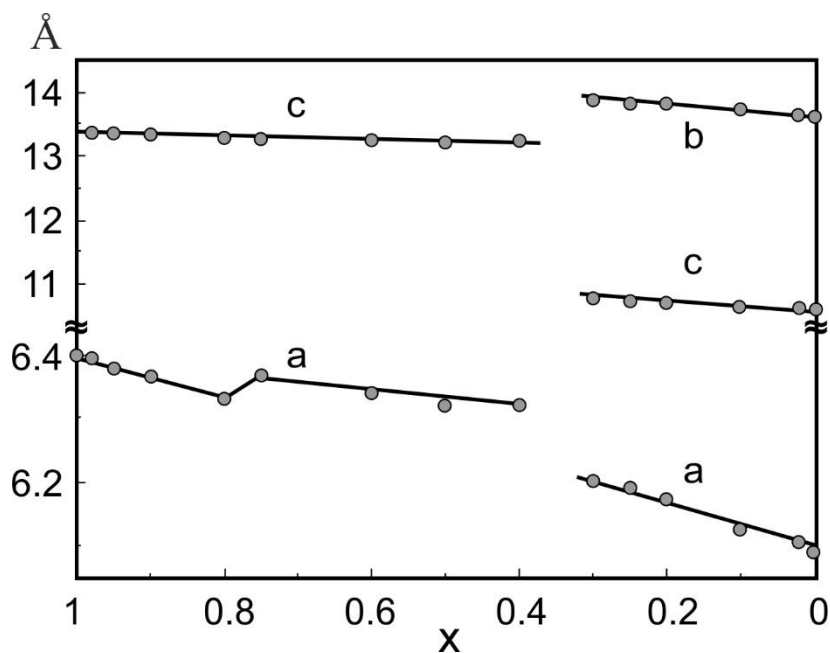


Рис. 2.8. Концентраційна залежність параметрів ґратки моноклінної та тригональної елементарних комірок твердих розчинів  $\text{CuInP}_2(\text{Se}_x\text{S}_{1-x})_6$  при 295 К [50].

## 2.2. Вплив методу одержання на властивості кристалів $\text{CuInP}_2\text{S}_6$

Вперше кристали  $\text{CuInP}_2\text{S}_6$  були отримані методом хімічних транспортних реакцій у вигляді тоненьких пластинок жовтого кольору. Дослідження фізичних властивостей цього сегнетоелектрика в основному проводилося на кристалах, також вирощених методом ХТР. Кристали одержували у викачаних кварцевих ампулах довжиною 15 см. В якості транспортного агента використовувався йодид міді -  $\text{CuI}$ . Оптимальні умови росту кристалів були наступні: температура «гарячої» зони - 913-943 К; температура «холодної» зони - 903-913 К; градієнт температури 20-40 К; концентрація транспортера 5-7 мг/см<sup>3</sup>. Отримані кристали у формі тоненьких пластинок мали лимонний колір. Збільшення концентрації носія до 15-20 мг/см<sup>3</sup> призводить до збільшення переносу мас, і кристали набувають помаранчеве забарвлення.

Однак, значний інтерес представляє одержання кристалів  $\text{CuInP}_2\text{S}_6$  методом спрямованої кристалізації з розплаву (метод Бріджмена), що забезпечує виготовлення зразків з досить великими розмірами, що дозволяє досліджувати анізотропію властивостей.

Вперше були отримані монокристали  $\text{CuInP}_2\text{S}_6$  методом спрямованої кристалізації з розплаву [51]. Процес вирощування кристалів проводили за методикою, розробленою раніше для  $\text{CdGa}_2\text{S}_4$  [52]. Процес здійснювали в двозонних печах, температура зон

регулювалася за допомогою приладів РИФ-101. Основні технологічні параметри процесу отримання наведені в таблиці 2.2.

Таблиця 2.2. Параметри процесу отримання монокристалів  $\text{CuInP}_2\text{S}_6$  методом спрямованої кристалізації з розплаву

|  |             |
|--|-------------|
| Температура зони розплаву                  | 1150 К      |
| Температура зони відпалу                   | 870 К       |
| Градiєнт температури в зоні кристалізації  | 3 К/мм      |
| Швидкість переміщення фронту кристалізації | 2.5 мм/добу |
| Швидкість охолодження отриманого кристалу  | 200 К/добу  |

Синтез вихідного матеріалу здійснювався двохтемпературним методом з елементарних компонентів високої чистоти, взятих в стехіометричних кількостях безпосередньо в ростових кварцевих ампулах, викачаних до 0.013 Па. Ампула мала циліндричний «носик» довжиною 20 мм і внутрішнім діаметром 4 мм для формування монокристалічної затравки.

В результаті були отримані монолітні булі  $\text{CuInP}_2\text{S}_6$  діаметром 14 мм і довжиною 20-25 мм (циліндрична частина) з добре розвинутою спайністю, що дозволяє легко виготовляти зразки різної товщини (рис.2.9).



Рис. 2.9. Монокристали  $\text{CuInP}_2\text{S}_6$ , отримані методом спрямованої кристалізації з розплаву.

Слід зазначити, що оптичні характеристики отриманих кристалів дещо змінювалися по довжині. Усунення цього недоліку вимагає подальших досліджень.

При дослідженні діелектричних властивостей кристалів  $\text{CuInP}_2\text{S}_6$  було встановлено, що як температура фазового переходу, так і деякі властивості кристалів, отриманих методом ХТР, істотно змінюються від партії до партії. Це очевидно обумовлено відхиленням від стехіометрії. Найбільш імовірною причиною цього явища скоріше за все може бути велика різниця у швидкості процесу переносу маси міді та індію. Тому, з метою оптимізації властивостей цих кристалів досліджувалися зразки, які були вирощені методом ХТР, як з шихти стехіометричного складу, так і складу  $0.9 \cdot \text{CuInP}_2\text{S}_6 - 0.1 \cdot \text{Cu}_2\text{S}$  з відхиленням від стехіометрії у сторону  $\text{Cu}_2\text{S}$  і  $0.9 \cdot \text{CuInP}_2\text{S}_6 - 0.1 \cdot \text{In}_2\text{S}_3$  в сторону  $\text{In}_2\text{S}_3$ , що передбачає збагачення одержуваних кристалів міддю і індієм, відповідно. За формою і максимальним значенням діелектричної аномалії при сегнетоелектричному фазовому переході можна судити про ступінь досконалості досліджуваних кристалів. Проведені дослідження діелектричних властивостей кристалів, отриманих методом Бріджмена в порівнянні з кристалами, отриманими ХТР з шихти вище згадуваних складів.

Досліджувані зразки мали форму тонких пластин товщиною від 0.05 мм до 0.3 мм і площею  $\sim 3 \times 3$  мм<sup>2</sup> для кристалів, вирощених методом ХТР і товщиною близько 1 мм і площею  $\sim 5 \times 5$  мм<sup>2</sup> для кристалів, отриманих направленою кристалізацією з розплаву. Для діелектричних вимірювань електроди з індій-галієвої амальгами наносилися на великі площини зразків (перпендикулярно шарам), одержувані шляхом механічного сколювання. У частотному діапазоні 100 Гц - 10 кГц вимірювання виконані за допомогою вимірювача іммітансу Е7-14.

Різкий стрибок  $\epsilon'$  при нагріванні, обумовлений фазовим переходом першого роду, в кристалі, який був отриманий методом ХТР з шихти стехіометричного складу, спостерігається при температурі 311.3 К, що дуже близько до величини  $T_c$ , в кристалі вирощеному метод Бріджмена 312.0 К. (рис.2.10). Піки  $\epsilon'(T)$  практично збігаються по температурі в обох типах кристалів. Температурний гістерезис фазового переходу для обох зразків становив  $\sim 1$  К.

У всьому температурному інтервалі, спостерігається діелектрична дисперсія, яка тягнеться в дуже широкому частотному діапазоні - від  $10^5$  Гц до найнижчих вимірюваних частот. Очевидно ця

дисперсія триває і при більш низьких частотах, оскільки є стійка тенденція до збільшення  $\epsilon'$  і  $\epsilon''$  з пониженням частоти. Після прикладання до «свіжого» зразка вимірного поля його ємність і діелектричні втрати мають довготривалу релаксацію. Крім того, при температурах вище стрибка  $\epsilon'(T)$  вимірювані діелектричні параметри на частотах нижче 1кГц помітно залежать від величини вимірного поля: збільшуються зі збільшенням вимірного поля. При цьому стрибкоподібне збільшення вимірного поля супроводжується довготривалим наростанням вимірюваних значень ємності та  $\text{tg}\delta$  зразка.

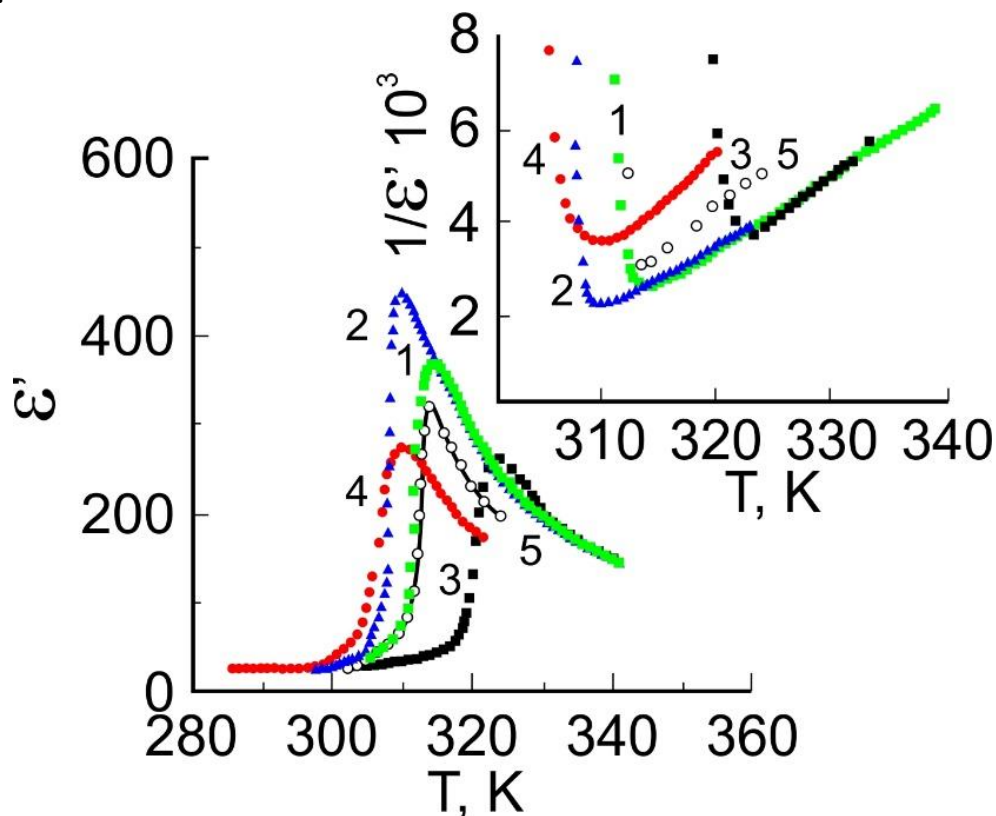


Рис. 2.10. Температурні залежності  $\epsilon'$  і  $1/\epsilon'$  для кристалів вирощених: 1 - з шихти стехіометричного складу, 2 - з шихти складу  $0.9 \cdot \text{CuInP}_2\text{S}_6 - 0.1 \cdot \text{Cu}_2\text{S}$ ; 3 - з шихти складу  $0.9 \cdot \text{CuInP}_2\text{S}_6 - 0.1 \cdot \text{In}_2\text{S}_3$ ; 4 - з шихти стехіометричного складу при концентрації транспортного агента  $\text{CuJ}$  20  $\text{мг}/\text{см}^3$ ; 5 - методом спрямованої кристалізації (нагрів).

Ці факти свідчать про внесок в низькочастотний діелектричний відгук, об'ємозарядного механізму поляризації, обумовленого наявністю електродів або макроскопічних неоднорідностей зразка. Інше пояснення цього явища може бути за рахунок іонного вкладу в провідність зразка, який зростає зі зростанням температури. При

довготривалому прикладанні постійного електричного поля до зразка  $\text{CuInP}_2\text{S}_6$ , один з електродів відшаровується, а на його поверхні спостерігається оксид міді. Іонна провідність кристалів  $\text{CuInP}_2\text{S}_6$ ,  $\text{CuInP}_2\text{Se}_6$  та  $\text{CuCrP}_2\text{S}_6$  детально були вивчені в роботах [29, 45], та пояснюється стрибковою провідністю іонами  $\text{Cu}^+$ .

Температурні залежності дійсної  $\epsilon'$  і уявної  $\epsilon''$  частин діелектричної проникності для кристалів, отриманих з шихти з різним ступенем стехіометричності, зображені на рис.2.10. Вимірювання виконані на частоті 100 кГц, при якій на результати вимірювань в околі фазового переходу вже практично не впливає низькочастотний діелектричний відгук, пов'язаний з провідністю. В кристалах, отриманих з шихти збагаченої сульфідом індію, фазовий перехід зміщений в область більш високих температур ( $T_c = 319.8\text{K}$ ) по відношенню до кристалу, отриманого з шихти стехіометричного складу. У той же час як у кристалі, вирощеному з шихти з надлишком сульфиду міді фазовий перехід спостерігається при більш низьких температурах  $T_c = 305.3\text{K}$ . Максимум діелектричної проникності в цьому кристалі значно вище і форма аномалії «більш гостра». У зразку, отриманому при високій концентрації носія  $\text{CuI}$  фазовий перехід відбувається практично при тій же температурі, що і в кристалах, вирощених з шихти, збагаченої  $\text{Cu}_2\text{S}$ . Однак, слід зазначити, що пік  $\epsilon'(T)$  в цьому зразку більш розмитий.

Більш чітко ступінь розмиття аномалії діелектричної проникності видно з температурних залежностей  $1/\epsilon'(T)$  (вставка на рис. 2.10). Для зразків, отриманих зі стехіометричної шихти і збагаченої  $\text{Cu}_2\text{S}$ , залежність  $1/\epsilon'(T)$  в широкому температурному інтервалі підкоряється лінійному закону з постійною Кюри-Вейса  $C \approx 6.6 \times 10^3\text{K}^{-1}$ . Відхилення від закону Кюри-Вейса має місце в інтервалі в декілька К вище  $T_c$ . В зразку, отриманому з шихти з надлишком сульфиду індію, постійна Кюри-Вейса складає  $C \approx 4.5 \times 10^3\text{K}^{-1}$ . Це значення близьке до величини  $C \approx 4.7 \times 10^3\text{K}^{-1}$ , отриманому для даних кристалів, в роботі [28]. Судячи із ступеню розмиття діелектричної аномалії, її температурного положення і максимального значенню  $\epsilon$  в кристалі  $\text{CuInP}_2\text{S}_6$ , вирощеному з розплаву, можна зробити висновок, що ці кристали можна порівняти за якістю з кристалами, отриманими з газової фази з шихти стехіометричного складу.

На підставі вище наведених результатів можна якісно пояснити залежність температури фазового переходу в кристалах  $\text{CuInP}_2\text{S}_6$  від ступеня їх стехіометричності. Той факт, що фазовий перехід

відбувається при більш високих температурах і аномалія діелектричної проникності більша в кристалах, отриманих з надлишком  $\text{Cu}_2\text{S}$ , свідчить про те, що скоріше за все, в кристалах вирощених зі стехіометричного складу є вакансії міді. В кристалах, отриманих з шихти з надлишком  $\text{In}_2\text{S}_3$ , мабуть, ступінь нестехіометричності по міді ще більше зростає. Таким чином, можна вважати, що при надлишку сульфїду міді у вихідному для росту кристалів сировині, одержувані кристали володіють більш досконалою структурою. І навпаки, збільшення вмісту сульфїду індію в шихті призводить до збільшення концентрації дефектів кристалічної решітки - а саме вакансій міді. Що стосується випадку кристалів, отриманих при високих концентраціях транспортуючого агенту (криві 4 на рис. 2.10), то очевидно, тут ситуація така ж, як і в випадку зразків отриманих з шихти, збагаченої  $\text{Cu}_2\text{S}$ : за рахунок надлишкової міді, що міститься в транспортному агенті, відбувається «заліковування» вакансій міді. Розмиття фазового переходу, ймовірно, пов'язано з впровадженням йоду в міжшаровий простір. В результаті цього кристали приймають оранжеве забарвлення.

Виходячи з того факту, що виникнення сегнетоелектричної поляризації в  $\text{CuInP}_2\text{S}_6$  переважно зумовлено різницею в заселенні іонами міді двох нееквівалентних нецентральних позицій в кристалічній решітці [18], вакансії міді можуть розглядатися як м'які дефекти що можуть переорієнтуватись, і які, як відомо [53], зміщують фазовий перехід в область більш високих температур. Такий якісний висновок добре узгоджується ситуацією, яка спостерігається на експерименті.



### 3. ФІЗИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ШАРУВАТИХ ХАЛЬКОГЕН- ФОСФАТІВ ТИПУ $\text{CuInP}_2\text{S}(\text{Se})_6$

#### 3.1. Дослідження Раманівських спектрів в околі фазового переходу сегнетоелектрик-параелектрик в шаруватих кристалах $\text{CuInP}_2\text{S}_6$

Сполуки, які містять аніони  $(\text{P}_2\text{X}_6)^{4-}$  ( $\text{X}=\text{S}$  або  $\text{Se}$ ), які зв'язані між собою катіонами металів, утворюють велике сімейство твердих речовин [15, 25, 54, 55, 56, 57], і демонструють надзвичайно різноманітну цікаву фізичну поведінку. Координаційні уподобання різних катіонів, враховуючи здатність етан-подібної групи витримати варіації довжин P-P та P-X зв'язків призводить до утворення тривимірних (3D) або шаруватих структур. У той час як існують лише декілька з'єднань типу  $\text{M}_2\text{P}_2\text{X}_6$  ( $\text{M} = \text{Sn}, \text{Pb}, \text{Eu}, \text{Sr}$ ) з тривимірною морфологією [54], шаруватих халькоген фосфатів дуже багато. Гетерозарядне заміщення двовалентного M у шаруватих  $\text{M}_2\text{P}_2\text{X}_6$  ( $\text{M}=\text{Fe}, \text{Ni}, \text{Mn}, \text{Cd}, \text{Zn}$ ) дозволяє отримати такі фази, як  $\text{A}^{\text{I}}\text{B}^{\text{III}}\text{P}_2\text{X}_6$  (I-III) і  $\text{A}^{\text{I}}_{2x}\text{M}^{\text{II}}_{2-x}\text{P}_2\text{X}_6$  (2I-II), в яких  $\text{A}=\text{Ag}, \text{Cu}, \text{B}=\text{V}, \text{Cr}, \text{In}, \text{Sc}$  а  $\text{M}=\text{Mn}, \text{Cd}, \text{Zn}$  [25, 58, 56]. В шарах з цих матеріалів катіони металів та P-P пари займають восьмигранні порожнечі, визначені структурою халькогену. A, B і M I-III та  $x=1$  2I-II фази утворюють зигзагоподібні ланцюжки або трикутні мотиви в межах площини. Введення вакантних восьмигранних ділянок у шар, який має лише один тип катіонів, дає іншу варіацію шаруватої структури халькоген фосфату [59, 60], як в випадку  $\text{In}^{\text{In}}_{4/3}\text{P}_2\text{S}_6$  або  $\text{Sn}^{\text{IV}}\text{P}_2\text{S}_6$ .

Нещодавно було повідомлено про дипольне упорядкування у шаруватих кристалах  $\text{Cu}^{\text{I}}\text{B}^{\text{III}}\text{P}_2\text{S}_6$  ( $\text{B} = \text{Cr}, \text{In}$ ) [17, 18, 28, 61]. Останній є незвичайним прикладом колінеарної сегнетоелектричної системи та ілюструє загальні риси кооперативних дипольних ефектів у шаруватих халькоген фосфатах. Вони суттєво відрізняються від тих, що спостерігаються в 3D  $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ , в якому відбувається фазовий перехід типу зміщення з параелектричної до сегнетоелектричної фази при 337 К внаслідок безперервної теплової еволюції положення  $\text{Sn}^{\text{II}}$  в межах координаційної оболонки сірки [62, 63].  $\text{CuInP}_2\text{S}_6$  - сегнетоелектрик при  $T < T_c = 315$  К (моноклінна просторова група  $C_c$ ), так як вона містить полярні підґратки  $\text{Cu}^{\text{I}}$  і  $\text{In}^{\text{III}}$ , які зміщені в антипаралельних напрямках відносно середньої площини, і виявляє спонтанну поляризацію  $P_s = 3$  мкКл/см<sup>2</sup> у напрямку, перпендикулярному до шару. Зміщення від центру на 1.6 Å для  $\text{Cu}^{\text{I}}$  і 0.2 Å для  $\text{In}^{\text{III}}$  можна пояснити нестабільністю Яна-Теллера другого порядку, пов'язаного з електронною

конфігурацією  $d^{10}$  [17]. Пластинчаста матриця поглинає структурні деформації за допомогою гнучких  $P_2S_6$  груп, обмежуючи антипаралельний зсув катіонів, що мінімізує витрати енергії на дипольне упорядкування. У параелектричній фазі (просторова група  $C2/c$ ) щільність ймовірності  $Cu^I$  приймає форму, яка є з двох сторін симетричною відносно центру октаедричної  $CuS_6$  групи і продовжується уздовж нормалі до шару, та далі в простір між шарами. Дані Раманівської спектроскопії та рентгенівської дифракції [17, 64]  $CuBP_2S_6$  ( $B=Cr, In$ ) вказали на динамічну інтерпретацію цього розупорядкування. Тобто, неполярна фаза характеризується термічним перескоком між мінімумами двохяного потенціалу яка визначається коміркою  $S_6$ , та між одним з мінімумів і міжшаровим розміщенням. Таким чином, фазовий перехід відбувається через кооперативне заморожування міжрядкових рухів, що порушує подвійну симетрію. Цей перехід найбільш ймовірно першого роду, типу лад-безлад [28]. При  $T \gg T_c$  також знайдені докази міграції іонів через решітку [29].

Проведені дослідження комбінаційного розсіювання світла в кристалах  $CuInP_2S_6$  при різних температурах, як перший підхід до вивчення динаміки фазового переходу сегнетоелектрик-параелектрик. Для ідентифікації спостережуваних смуг були використані наявні дані по коливальній спектроскопії для 3D та шаруватих халькоген фосфатів. У цьому контексті також описані Раманівські спектри шаруватих кристалів типу  $SnP_2S_6$ .

Пластинчасті кристали  $CuInP_2S_6$ , розмірами приблизно  $5 \times 6 \times 0.2$  мм<sup>3</sup> були синтезовані твердофазною реакцією, описаною раніше [28]. Також використовувався аналогічно підготовлений зразок  $SnP_2S_6$  розмірами  $3 \times 2 \times 0.1$  мм<sup>3</sup>. Кожен кристал  $CuInP_2S_6$  був орієнтований таким чином, щоб кристалографічні осі  $\vec{a}$  і  $\vec{b}$  збігалися з лабораторними осями  $X$  і  $Y$ , а нормаль до шарів ( $\vec{c}^+$ ) з віссю  $Z$ . Для  $SnP_2S_6$   $\vec{a}$  та  $\vec{c}$  відповідно співпадали з осями  $X$  і  $Z$ . У більшості експериментів була використана ортогональна  $Y(ZZ)X$  конфігурація світлорозсіювання. Збудження забезпечувалось поляризованим випромінюванням від He-Ne газового лазера з довжиною хвилі 6328 Å та потужністю близько 30 мВт. Розсіювання під кутом 90° виходило по поверхні зразка та аналізувалось спектрометром ДФС-24 з двома решітками та роздільною здатністю 2 см<sup>-1</sup>.

Зразки були розташовані в парах азоту в кріостаті типу UTRECS. Температура контролювалась з точністю  $\pm 0.5$  К. Спектр комбінаційного розсіювання нормалізувався відносно інтенсивності

смуги біля  $380\text{ см}^{-1}$  і проаналізовано шляхом опису спектральних ліній функцією Лоренца за допомогою програми JANDEL Scientific Corporation PEAKFIT. Сприйнятливість  $\chi''(\omega)$  була визначена для підмножини спектрів, беручи до уваги теплову заселеність фононів.

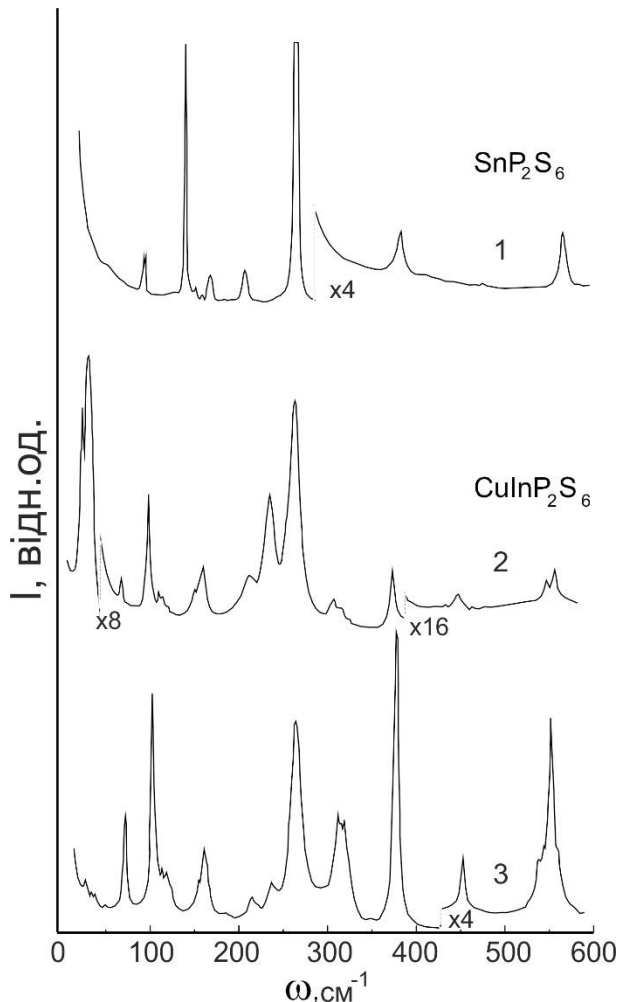


Рис. 3.1. Спектри комбінаційного розсіювання кристалів  $\text{CuInP}_2\text{S}_6$  в геометрії  $Y(ZY)X - 3$ , та  $Y(ZZ)X - 2$ , і  $\text{SnP}_2\text{S}_6$  в геометрії  $Y(ZZ)X - 1$ .

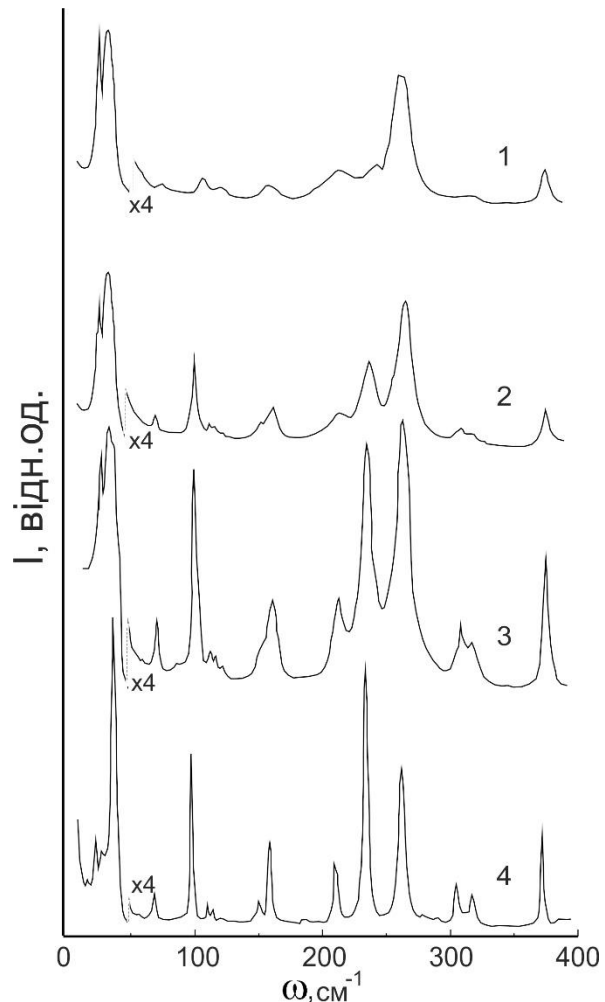


Рис. 3.2. Спектри комбінаційного розсіювання кристалу  $\text{CuInP}_2\text{S}_6$  в геометрії  $Y(ZZ)X$  при різних температурах: 1 - 340 К; 2 - 300 К; 3 - 250 К; 4 - 120 К.

Спектри поляризованого комбінаційного розсіювання для  $\text{CuInP}_2\text{S}_6$ , виміряні між  $5$  та  $600\text{ см}^{-1}$  при кімнатній температурі в геометрії  $Y(ZZ)X$  та  $Y(ZY)X$ , показані на рис. 3.1. Ці спектри повинні виявити  $A'$  і  $A''$  моди симетрії відповідно (див. нижче). Деяке розмиття цих смуг різної симетрії пов'язано з використанням зразків відносно малої товщини. Також можуть бути присутні ефекти деполаризації, обумовлені двоприменезаломленням та оптичною активністю. Для

цілей даного дослідження досить провести спостереження теплової еволюції  $Y(ZZ)X$ -спектрів (переважно в  $Z$ -поляризованому режимі).

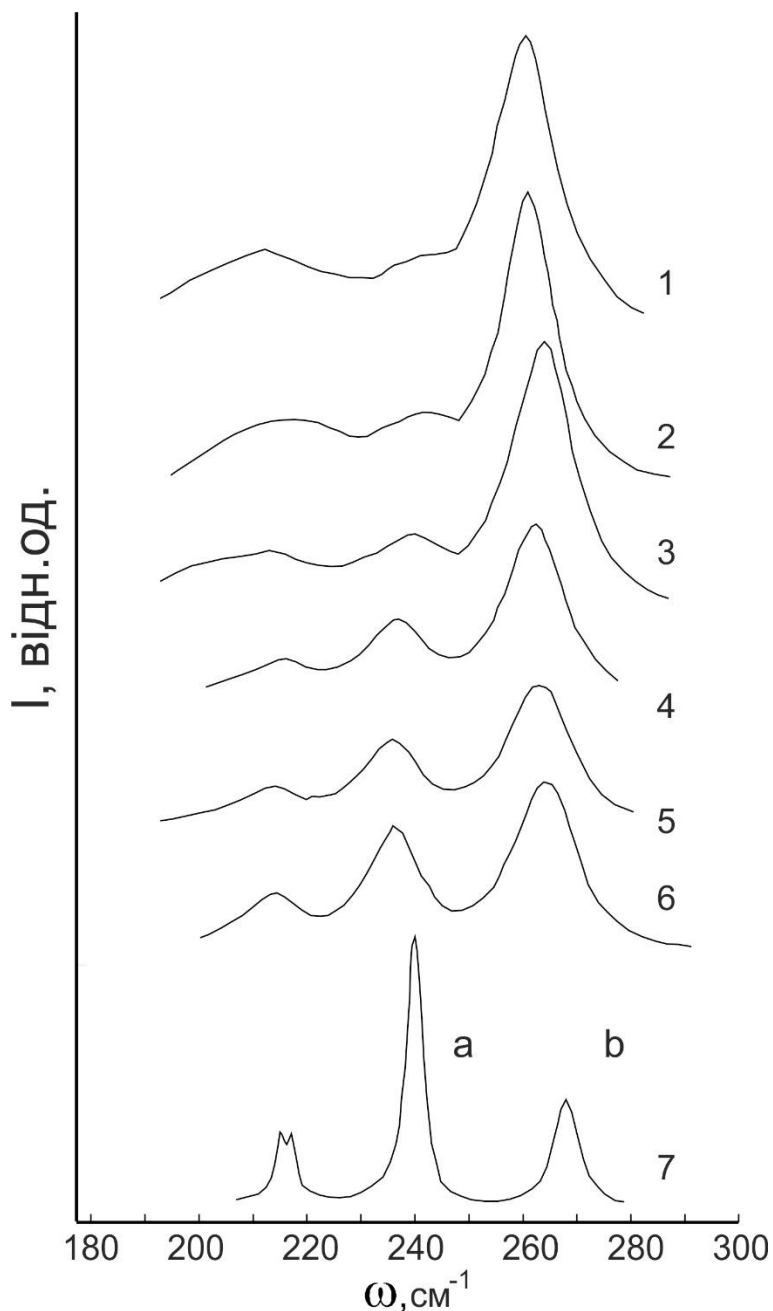


Рис. 3.3. Спектральні лінії в енергетичному діапазоні режимів деформації  $P_2S_6$  в  $CuInP_2S_6$  при різних температурах: 1-370 К; 2-329 К; 3-319 К; 4-311 К; 5-306 К; 6-299 К; 7-95 К.

Зміщений від центру катіон, відповідальний за спонтанну поляризацію в  $CuInP_2S_6$ , рухається вздовж нормалі до шарів (лабораторної осі  $Z$ ). Крім того, невироджена м'яка мода, якщо вона існує, повинна бути Раманівськи активною і повністю симетричною в полярній площині, а також бути типу  $A'$  в  $CuInP_2S_6$ . На рис. 3.1 також

показаний спектр комбінаційного розсіювання для шаруватого  $\text{Sn}^{\text{IV}}\text{P}_2\text{S}_6$ , отриманого в геометрії  $Y(ZZ)X$  (моди A). Це може бути корисним у визначенні смуг для  $\text{CuInP}_2\text{S}_6$ , що буде розглянуто в наступному розділі.

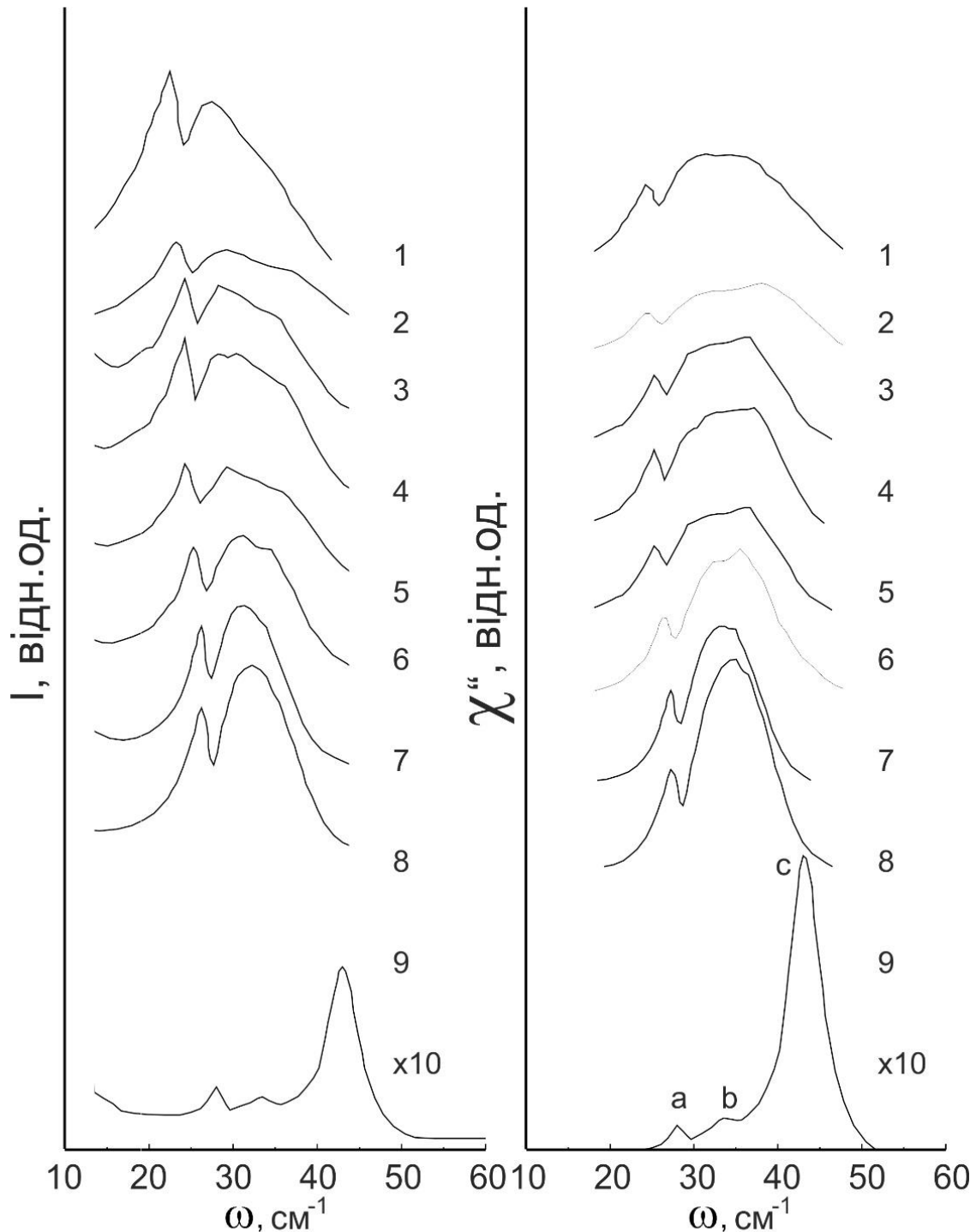


Рис. 3.4. Низькочастотні коливальні смуги катіона в кристалі  $\text{CuInP}_2\text{S}_6$  при різних температурах: 1-370 К; 2-329 К; 3-321 К; 4-319 К; 5-316 К; 6-311 К; 7-306 К; 8-299 К; 9-95 К. Представлені також відповідні криві сприйнятливості  $\chi''(\omega)$ .

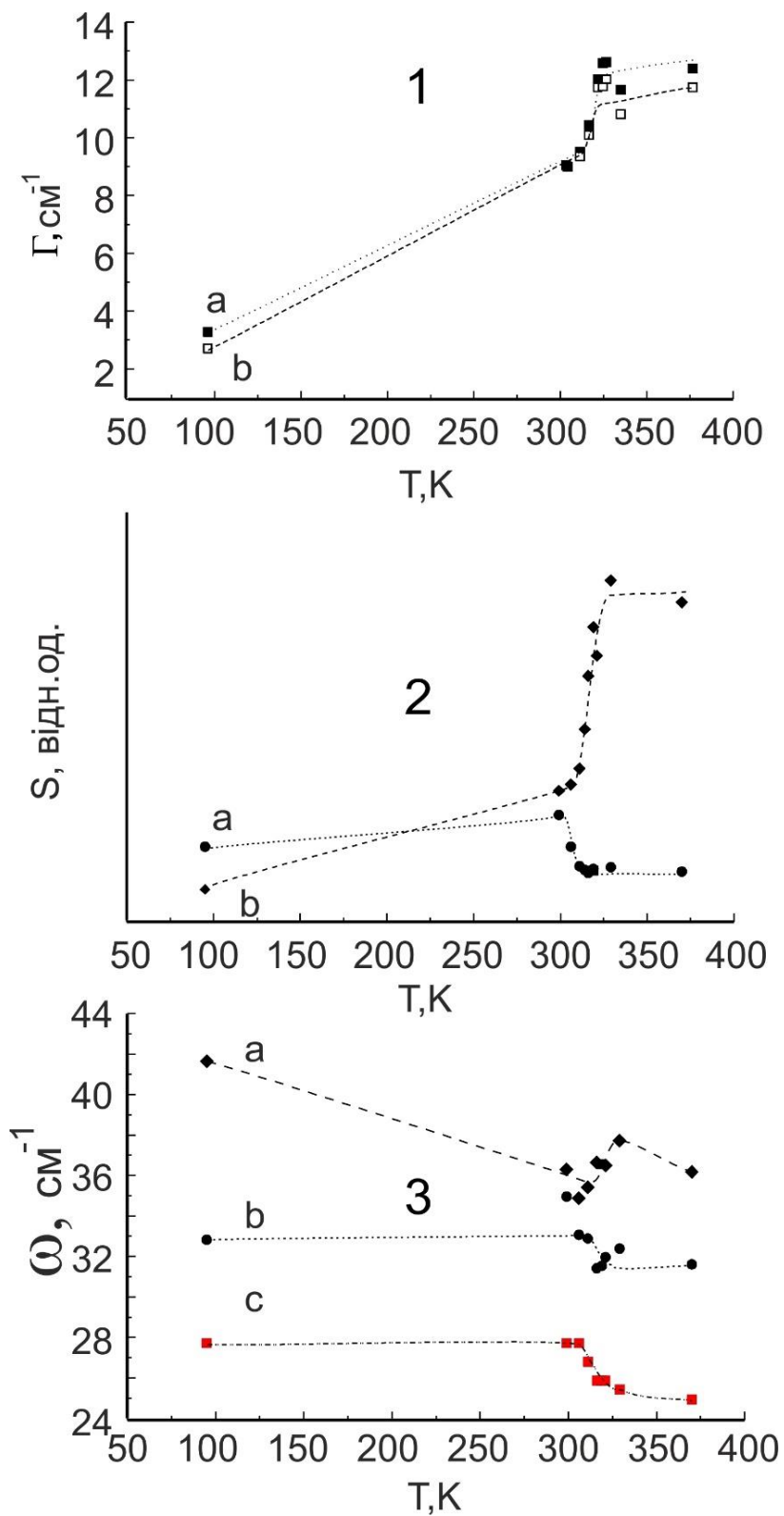


Рис. 3.5. Температурна залежність ширини піку або загасання (I) і інтегральна інтенсивність (II) спектральних ліній, позначених а та б на рис. 3.3, і частоти смуги фононів (III) з позначкою а, б та с на рис. 3.4.

На рис. 3.2 показана серія спектрів, виміряних за геометрією  $Y(ZZ)X$  для  $CuInP_2S_6$  при різних температурах. Як і очікувалось, у параелектричній фазі спостерігається менша кількість ліній, ніж в сегнетоелектричній фазі. Більш яскравими є теплові зміни ширини і відносної інтенсивності, виявлені на частотах нижче  $350\text{ см}^{-1}$ . Були проведені вимірювання при декількох температурах, для двох вузьких енергетичних вікон, в яких зміни найбільш виражені: а саме при  $190 < \omega < 290\text{ см}^{-1}$  і  $10 < \omega < 60\text{ см}^{-1}$ . Відповідні спектри представлені на рис. 3.3 та 3.4. Для кращого зображення відносного внеску низькоенергетичних фонових, сприйнятливості  $\chi''(\omega)$  була розрахована для спектрів у діапазоні менших енергій (рис. 3.4, справа).

Підгонка за допомогою Лоренцових ліній була виконана на повному наборі даних. Еволюція спектральних характеристик узагальнена шляхом побудови параметрів підгонки як функція температури (рис. 3.5).

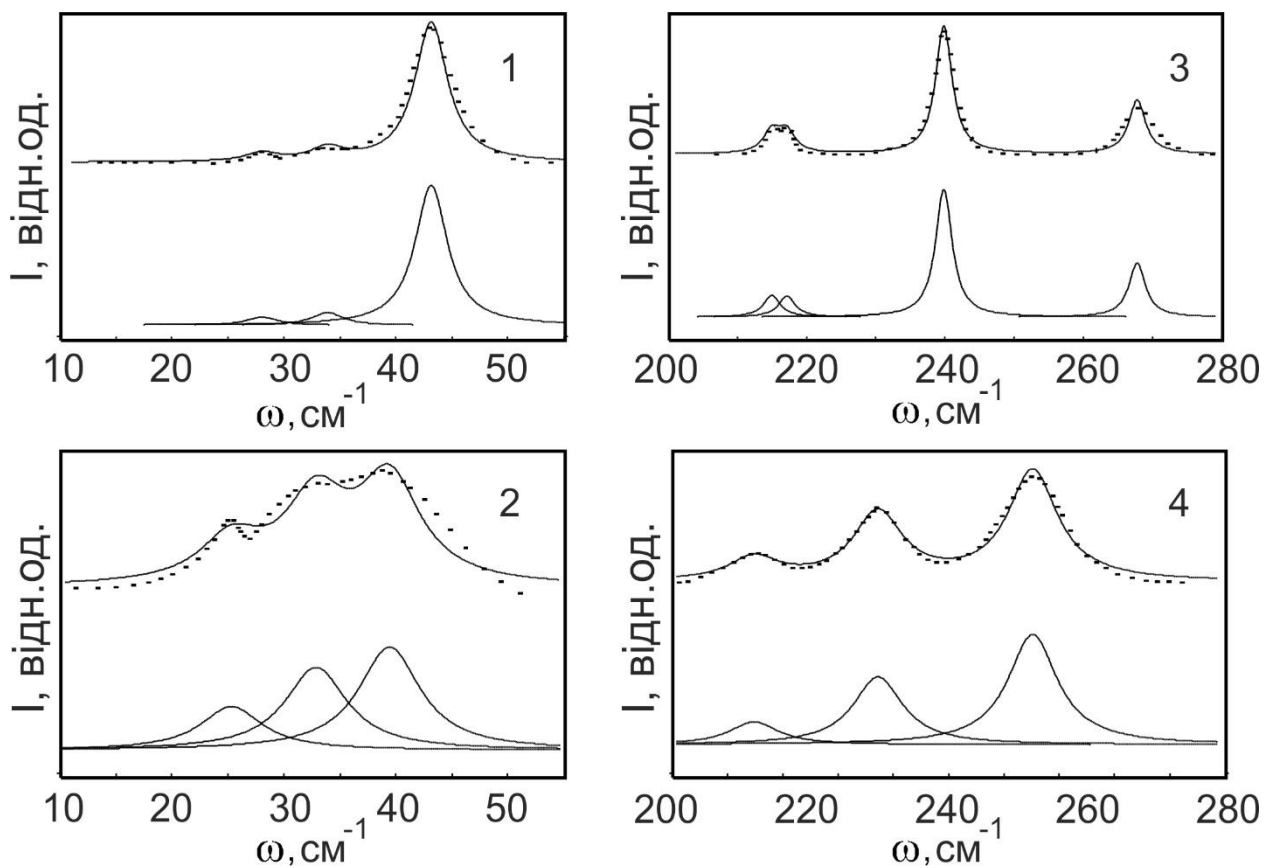


Рис. 3.6. Приклад підгонки спектральних ліній комбінаційного розсіювання за допомогою контурів Лоренца. 1 - 95К, 2 - 311К, 3 - 95К, 4 - 311К.



У високочастотному діапазоні півширина при пів-максимумі смуг на  $240$  і  $280 \text{ см}^{-1}$  мають аномальну зміну в інтервалі  $305\text{-}325 \text{ К}$ . Зокрема, півширина піку  $240 \text{ см}^{-1}$  плавно зростає від приблизно  $3 \text{ см}^{-1}$  при  $95 \text{ К}$  до  $10 \text{ см}^{-1}$  при  $300 \text{ К}$ , а потім швидко до  $13 \text{ см}^{-1}$  трохи вище  $320 \text{ К}$ , після чого теплова зміна менш значна. Подібна поведінка спостерігається і для температурної залежності відносної інтенсивності цих двох смуг. У діапазоні низьких енергій чітко спостерігаються піки при  $28, 33$  та  $43 \text{ см}^{-1}$  при  $95 \text{ К}$  (рис. 3.4 і 3.5). Найвища енергетична смуга цієї групи опускається до  $34 \text{ см}^{-1}$  при нагріванні до  $300 \text{ К}$ , а потім до вищих хвильових чисел до  $330 \text{ К}$ , і назад до нижчих енергій з подальшим нагріванням. Аномальні зменшення хвильових чисел двох інших низькоенергетичних мод також спостерігаються при  $305 < T < 325 \text{ К}$ , але ні в якому разі не відбувається перехід до нульової частоти. Можемо відзначити значний перерозподіл інтенсивності цих трьох смуг низької енергії при збільшенні температури. З'являється дуже слабка смуга близько  $22 \text{ см}^{-1}$  при  $T > 310 \text{ К}$  (рис. 3.4). Вищезазначені спостереження відповідають появі фазового переходу першого роду в кристалах  $\text{CuInP}_2\text{S}_6$  в інтервалі між  $305$  і  $325 \text{ К}$ .

Симетрійний аналіз коливальних мод кристалу  $\text{CuInP}_2\text{S}_6$  впливає з кореляції групи симетрії аніонів  $(\text{P}_2\text{S}_6)^{4-}$  і тих, що знаходяться в катіонних ділянках з точковою групою кристала. Вільні  $(\text{P}_2\text{S}_6)^{4-}$  аніони мають  $D_{3d}$ , симетрію та мають наступні внутрішні моди [65]:

$$\Gamma_{\text{int}}(\text{P}_2\text{S}_6) = 3A_g(R) + A_{1u} + 2A_{2u}(IR) + 3E_g(R) + 3E_u(IR),$$

де  $R$  та  $IR$  позначають моди, які активні в Раманівських та інфрачервоних спектрах, відповідно. Внутрішні коливання можна розділити на чотири групи, які будуть називатися режимами P-S, P-P, S-P-S та S-P-P. Чотири хвилі розтягування P-S зв'язків ( $\nu$ ) визначають  $A_{1g} + A_{2u} + E_u + E_g$ . Рухи в протифазі  $\text{PS}_3$  груп розтягують зв'язки P-P і мають симетрію  $A_{1g}$ . Режимми деформації S-P-S ( $\delta$ ), які змінюють кути S-P-S, дають інший набір  $A_{1g} + A_{2u} + E_u + E_g$ . Коливання згину S-P-P, тобто згину  $\text{PS}_3$  групи відносно P-P зв'язку, призводять до моди  $E_u + E_g$ . Мода  $A_{1u}$  відповідає коливанням кручення  $(\text{P}_2\text{S}_6)^{4-}$ .

Структура  $\text{CuInP}_2\text{S}_6$  у сегнетоелектричній фазі (просторова група  $Cc$ , точкова групи  $m$ ) [28 і 17] описується чотирма формульними одиницями в елементарній комірці та всіма атомами в загальних положеннях ( $C_1$ ). Елементарна комірка містить дві формульні одиниці

в межах одного шару. Незвідні представлення оптичних та акустичних коливань

$$\Gamma_{opt} = 28A' + 29A'', \quad \Gamma_{acoust} = 2A' + A''$$

де як  $A'$ , так і  $A''$  активні як в Раманівських, так і в інфрачервоних спектрах. Тут внутрішні  $(P_2S_6)^{4-}$  моди розщеплюються на  $36A$  коливання за рахунок резонансної взаємодії між двома аніонами в одній елементарній комірці. Зовнішні трансляції та лібрації аніонів припадають на  $12A$  моди, а інші моди відносяться до рухів катіонів. У параелектричній фазі (просторова група  $C2/c$ , точкова група  $2/m$ ) [17] елементарна комірка все ще містить дві формульні одиниці.  $Cu$  та  $In$  знаходяться в двічі симетричних положеннях ( $C_2$ ), тоді як атоми  $P$  і  $S$  займають загальні позиції. Очікувані моди

$$\Gamma_{opt} = 14A_g(R) + 16B_g(R) + 13A_u(IR) + 14B_u(IR), \quad \Gamma_{acoust} = A_u + 2B_u.$$

Внутрішні  $(P_2S_6)^{4-}$  коливання дають  $9A_g + 9B_g + 9A_u + 9B_u$ . Існує 21 зовнішніх оптичних мод, для яких  $2A_g + 4B_g + 2A_u + 4B_u$  пов'язано з трансляціями катіонів.

Структура при кімнатній температурі  $Sn^{IV}P_2S_6$  була описана в межах нецентросиметричної групи  $R3$  з усіма атомами у положеннях  $C_3$  [60]. Ромбоедрична елементарна комірка містить лише один  $(P_2S_6)^{4-}$  і один катіон, і тому моди

$$\Gamma_{opt} = 8A + 8E, \quad \Gamma_{acoust} = A + E,$$

де обидва  $A$  і  $E$  проявляються як в спектрах комбінаційного розсіювання, так і в інфрачервоних спектрах. Внутрішні аніонні моди визначаються  $\Gamma_{int}(P_2S_6) = 6A + 6E$ .  $3A + 3E$  зовнішні моди, і лише  $2A + 2E$  є оптичними.

Для кристалів  $CuInP_2S_6$  і  $Sn^{IV}P_2S_6$  аніон  $(P_2X_6)^{4-}$  описується кристалічним полем у халькоген фосфатній серії  $A^IVB^III P_2X_6 - M^II_2 P_2X_6 - M^IV P_2X_6$ . Розщеплення внутрішніх мод аніону буде значним при наявності двох типів катіонів, принаймні в  $SnP_2S_6$ . Наступним найбільш симетричним випадком є шаруватий  $Fe_2P_2Se_6$ , в якому  $(P_2Se_6)^{4-}$  знаходиться в позиціях  $C_3$  і має одну формульну одиницю на одну елементарну комірку, а також  $Fe_2P_2S_6$  з  $(P_2S_6)^{4-}$  в позиції  $C_{2h}$  [66, 67]. До іншої крайності можемо віднести 3D - з'єднання типу  $Sn^II_2 P_2S_6$ , який в параелектричній фазі (просторова група  $P2_1/c$ ) має елементарну комірку з двома формульними одиницями і  $(P_2S_6)^{4-}$  в позиції  $C_i$  [62]; внутрішні аніонні моди такі ж, як у параелектричному  $CuInP_2S_6$ . Зовнішні коливання ґратки також розвиваються подібно до серії

халькогенфосфатів:  $\text{SnP}_2\text{S}_6$  має 4 зовнішніх оптичних мод, тоді як обидва параелектричні  $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$  і  $\text{CuInP}_2\text{S}_6$  мають 21.

Таблиця 3.1. Розподіл по симетрії для внутрішніх коливань  $(\text{P}_2\text{X}_6)^{4-}$  аніонів і для внутрішніх і зовнішніх оптичних коливань  $\text{MM}'\text{P}_2\text{X}_6$  кристалічної ґратки.

| Склад  | Просторова група                        | Z | Мол.сим.        | Site сим.       | Внутрішні коливання аніонів                                   | Група           | Внутрішні оптичні коливання                              | Зовнішні оптичні коливання                                     |
|--|---|---|-----------------|-----------------|---|-----------------|--|--|
| $\text{SnP}_2\text{S}_6$   | $\text{C}_{3^4}(\text{R}3)$             | 1 | $\text{D}_{3d}$ | $\text{C}_3$    | $6\text{A} + 6\text{E}$                                       | $\text{C}_3$    | $6\text{A}+6\text{E}$                                    | $2\text{A}+2\text{E}$  |
| $\text{Fe}_2\text{P}_2\text{Se}_6$                                     | $\text{C}_{3^4}(\text{R}3)$             | 1 | $\text{D}_{3d}$ | $\text{C}_3$    | $6\text{A} + 6\text{E}$                                       | $\text{C}_s$    | $6\text{A}+6\text{E}$                                    | $3\text{A}+3\text{E}$  |
| $\text{Fe}_2\text{P}_2\text{S}_6$                                      | $\text{C}_{2h}^3(\text{C}2/\text{m})$   | 1 | $\text{D}_{3d}$ | $\text{C}_{2h}$ | $6\text{A}_g+3\text{B}_g$<br>$+4\text{A}_u$<br>$+5\text{B}_u$ | $\text{C}_{2h}$ | $6\text{A}_g+3\text{B}_g+$<br>$+4\text{A}_u+3\text{B}_u$ | $2\text{A}_g+4\text{B}_g$<br>$+$<br>$1\text{A}_u+2\text{B}_u$  |
| $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$<br>$\text{Pb}_2\text{P}_2\text{S}_6$ | $\text{C}_{2h}^5(\text{P}2_1/\text{c})$ | 2 | $\text{D}_{3d}$ | $\text{C}_i$    | $9\text{A}_g+9\text{A}_u$                                     | $\text{C}_{2h}$ | $9\text{A}_g+9\text{B}_g+$<br>$+9\text{A}_u+9\text{B}_u$ | $6\text{A}_g+6\text{B}_g$<br>$+5\text{A}_u+$<br>$+4\text{B}_u$ |
| $\text{CuInP}_2\text{S}_6$   | $\text{C}_{2h}^6(\text{C}2/\text{c})$   | 2 | $\text{D}_{3d}$ | $\text{C}_1$    | 18A   | $\text{C}_{2h}$ | $9\text{A}_g+9\text{B}_g+$<br>$+9\text{A}_u+9\text{B}_u$ | $5\text{A}_g+7\text{B}_g$<br>$+4\text{A}_u+$<br>$+5\text{B}_u$ |

Результати детальних досліджень поляризованих раманівських спектрів  $\text{Sn}^{\text{II}}\text{P}_2\text{S}_6$  були представлені в роботі [62]. Відомо, що внутрішні аніонні коливання в цьому матеріалі спостерігаються в діапазоні від 160 до 600  $\text{cm}^{-1}$ . Валентні коливання P-S з'являються в інтервалі частот 550-600  $\text{cm}^{-1}$ , коливання обумовлені розтягуванням P-P зв'язків близько 380  $\text{cm}^{-1}$ , коливання деформації S-P-S в області 190-260  $\text{cm}^{-1}$  а рухи згину S-P-P близько 170  $\text{cm}^{-1}$ . Внутрішні моди тієї ж симетрії можуть з'єднуватись, наприклад таким чином, що P-P (P-S) моди можуть сприяти коливанням 550-600  $\text{cm}^{-1}$  (380  $\text{cm}^{-1}$ ). Зовнішні моди спостерігаються нижче 150  $\text{cm}^{-1}$ , аніонні лібрації в діапазоні від

85 до  $150 \text{ cm}^{-1}$ , а катіонні переміщення в інтервалі від 26 до  $70 \text{ cm}^{-1}$ . Для шаруватих тіофосфатів внутрішні та зовнішні моди розташовані в діапазонах хвильових чисел, аналогічних до 3D  $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$  [66, 68, 69, 70, 71, 72, 73, 74, 75, 76] Оскільки група  $(\text{P}_2\text{S}_6)^{4-}$  має більш відкриті базальні трикутники та більш різноманітні можливі середовища катіонів у шаруватих структурах, зв'язування тих самих мод симетрії там відрізнятиметься від тих, що спостерігається у випадку 3D кристалів.

Не всі  $28 A' + 29 A''$  моди Раманівських спектрів спостерігаються експериментально, із тих, що очікувались теоретично в сегнетоелектричному  $\text{CuInP}_2\text{S}_6$ . Двадцять смуг спостерігаються в спектрі  $Y(ZZ)X$  та 21 в  $Y(ZY)X$  (рис. 3.1). Деякі з них можуть бути деполаризованими. Можна вважати, що найбільш інтенсивні з них відповідають  $14A_g + 16B_g$  параелектричної фази, а більш слабкі смуги, що походять з  $13A_u(IR) + 14B_u(IR)$ . Подібні ефекти [62] спостерігались у випадку  $\text{Sn}^{II}_2\text{P}_2\text{S}_6$ . Слабка Раманівська активність смуг  $A'$ , які слідує з моделей  $A_u$  і  $B_u$ , також узгоджується з відносно невеликою спонтанною поляризацією в сегнетоелектричному  $\text{CuInP}_2\text{S}_6$ . Спектр  $Y(ZZ)X$   $\text{SnP}_2\text{S}_6$  містить 11 смуг, тобто більше, ніж 8A, передбачений аналізом симетрії. Додаткові лінії - це, швидше за все, деполаризовані  $E$  моди.

Незважаючи на неоднозначність, накладену згаданими деполаризуючими ефектами, призначення смуг може бути встановлено шляхом перехресного посилення в сімействі галоген фосфатів. Для обох сполук, в яких досліджувались Раманівські спектри, лінії від  $140$  до  $570 \text{ cm}^{-1}$  можуть бути пов'язані з внутрішніми аніонними коливаннями, а ті, що мають менші хвильові числа, зовнішніми режимами. 6A внутрішні  $(\text{P}_2\text{S}_6)^{4-}$  коливання в  $\text{SnP}_2\text{S}_6$  тоді будуть пов'язаними з  $\nu(\text{P-S})$  і  $\nu(\text{P-P})$  при  $566$  і  $380 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\delta(\text{S-P-S})$  на  $173$ ,  $209$  і  $266 \text{ cm}^{-1}$ , а  $\delta(\text{S-P-P})$  при  $144 \text{ cm}^{-1}$ ; лінія при  $100 \text{ cm}^{-1}$ , швидше за все, пов'язана з аніонними лібраціями, а слабка смуга при  $57 \text{ cm}^{-1}$  зі зміщенням  $\text{Sn}^{IV}$ . Аналогічний аналіз може бути проведений і для більш багатого на спектральні особливості  $\text{CuInP}_2\text{S}_6$  з  $\delta(\text{S-P-P})$  і  $\delta(\text{S-P-S})$  модами в діапазоні  $140 < \omega < 340 \text{ cm}^{-1}$ . Нові смуги в діапазоні від  $300$  до  $320 \text{ cm}^{-1}$  і кілька піків в інтервалі  $90-120 \text{ cm}^{-1}$ , (скоріше за все аніонні лібрації) та  $20-70 \text{ cm}^{-1}$  (зміщення катіонів) виникають у присутності двох типів катіонів. Це також було помічено і в  $\text{Cu}^I_{2-x}\text{M}^{II}_{2-x}\text{P}_2\text{S}_6$  ( $M = \text{Mn}, \text{Cd}$ ) [69], де пари  $\text{Cu}^I$ - $\text{Cu}^I$  випадково замінюють

$M^{II}$ . У цих сполуках I-II більший вміст міді призводить до збільшення інтенсивності смуги при  $300-320\text{ см}^{-1}$  і зменшення смуги при  $270\text{ см}^{-1}$ . Таким чином, ці режими деформації аніону тісно пов'язані зі спотвореннями комірки  $S_6$ , зайнятими  $Cu^I$ . Низькочастотні смуги пов'язані з  $T'$  відносними зміщеннями  $Cu^I$  та  $In^{III}$ , а також центру мас  $P_2S_6$  аніона, але можна вважати, що катіонні вклади домінують. На підставі порівняння спектрів комбінаційного розсіювання  $M_2P_2S_6$  і  $Cu^I_xM^{II}_{2-x}P_2S_6$  ( $M = Mn, Cd$ ) моди, які зумовлені  $Cu^I$  в останньому, з'являються при хвильових числах нижче, ніж у модах  $M^{II}$ . Припускаючи, що для катіонних мод у  $CuInP_2S_6$  маємо ті ж самі умови, смуги нижче (вище)  $50\text{ см}^{-1}$  можуть бути віднесені до  $Cu^I$  ( $In^{III}$ ). Однак, не можна виключити змішаний катіонний характер цих ліній.

Теплова еволюція, яка спостерігається в  $Y(ZZ)X$  спектрах  $CuInP_2S_6$ , в першу чергу пов'язана зі зміщенням катіонів та режимами деформації  $P_2S_6$ . Жодна з низькочастотних катіонних коливань не пов'язана з лінією збудження при підході температури  $T$  до  $T_c$ ; тобто фазовий перехід не зумовлений конденсацією м'якого фонону. Це узгоджується не тільки з очікуванням фазового переходу типу лад-безлад а не з переходом типу зміщення, а також з відсутністю тунелювання з передбачуваним дволямним потенціалом [77]. Як впливає з результатів кристалографічних досліджень  $CuBP_2S_6$  ( $B=Cr, In$ ), перехід у цих матеріалах відбувається шляхом упорядкування підрешітки  $Cu^I$ . У  $CuInP_2S_6$  тоді з'ясовується, що  $T$ -залежні позиційні зміщення [17] в  $In^{III}$  не містять компоненту зсуву, а динаміка переходу буде релаксаційною. Зміни хвильового числа та відносної інтенсивності смуг на низьких частотах можуть бути пояснені зв'язком між квазігармонічними осциляторами, тобто фононами при  $28$  та  $33\text{ см}^{-1}$ , які взаємодіють з  $43\text{ см}^{-1}$ . Проте більш інтуїтивне пояснення низькочастотної поведінки може бути дано за допомогою термічно активованих катіонних рухів. Останнє видається правдоподібним, враховуючи, що режими деформації  $P_2S_6$  також зазнають теплових змін.

У  $Cu_{2x}Mn_{2-x}P_2S_6$  при нагріванні також спостерігається перерозподіл інтенсивності серед низькочастотних смуг комбінаційного розсіювання [69]. Це було змодельовано припускаючи наявність термічно активованого процесу, опосередкованого нелінійним зв'язком між коливаннями ґратки та модами зміщення  $Cu^I$ , нормальними до шару. Зокрема, було запропоновано, що заселення збуджених станів для мод деформації  $P_2S_6$  дає змогу  $Cu^I$  пройти через

базальний трикутник комірки  $S_6$  і в між шаровий простір. Зі смугами при  $60$  і  $45 \text{ см}^{-1}$  пов'язаними з  $T'_z$  коливаннями  $\text{Cu}^I$ , розташованими в шарах та в міжшарових просторах, відповідно, зміни відносних інтенсивностей відповідатимуть  $T$ -підвищеній зайнятості останнього. Оскільки в діапазоні  $250\text{-}350 \text{ см}^{-1}$  не було виявлено спільної термічної еволюції, було передбачено, що  $T'_z$  потенціал міді з нагріванням істотно не змінюється.

Випадок  $\text{CuInP}_2\text{S}_6$  схожий, але дещо відрізняється [78]. У звичайній структурі іони  $\text{Cu}^I$  не існують в вигляді "статичних" біметалічних пар, як в  $\text{Cu}_{2x}\text{Mn}_{2-x}\text{P}_2\text{S}_6$ , а окремо займають одиницю  $S_6$ . Результати кристалографічних досліджень показали, що деякі стрибкові рухи міді можуть відбуватись вже при  $153 \text{ K} < T < T_c$  між нецентральним внутрішньо шаровим простором та його подвійним еквівалентом, а також між внутрішньо- та між шаровими положеннями. При  $T > T_c$  іони міді розподілені по різних дворазово-симетричних можливих положеннях. Таким чином, тут існують два термічно активовані процеси: один, який відповідає за втрату полярності; та інший, який посилюється в неполярній фазі і передує іонній провідності [29]. Можна передбачити взаємозалежність між збудженими станами  $\text{P}_2\text{S}_6$  мод і появою обох типів стрибків між вузлами. На це вказують структурні дані [17]. З  $\text{Cu}^I$  у верхньому позацентровому мінімумі двохяного потенціалу,  $\text{PS}_3$  групи піддаються повороту за годинниковою стрілкою, що пов'язано з малим зменшенням центрування  $\text{P-P}$  пари і подовженням (зменшенням) відстані  $\text{P-S}$ , зменшенням (збільшенням) кутів розсіювання  $\text{S-P-S}$  у верхній (нижній)  $\text{PS}_3$  групі. Кути  $\text{S-P-P}$  також більші і більш різноманітні у верхній піраміді, в порівнянні з нижньою. Перевертання ввєрх та вниз диполя  $\text{Cu}^I$  супроводжується поворотами  $\text{P}_2\text{S}_6$  елементів. Крім того, виявилось, що дисперсія в довжинах  $\text{P-S}$  зв'язків більша в параелектричній, ніж у сегнетиелектричній фазі, і значно більша, коли може бути уточнене часткове заповнення міжшарового простору.

Розумна інтерпретація залежності спектрів комбінаційного розсіювання світла від температури  $T$ , яка представлена на рис. 3.3-5 може бути отримана, приписавши низькочастотні смуги до зміщень  $\text{Cu}^I$ . Лінія при  $43 \text{ см}^{-1}$  у спектрі при  $95 \text{ K}$  має бути пов'язана з коливаннями  $T'_z$  у сприятливому, верхньому, позацентровому положенні в межах шару.  $T_i$ , що мають нижчі частоти, швидше за все, обумовлені коливаннями  $T'_z$  в інших вузлах міді або  $T'_{x-y}$  модами. «Пом'якшення» лінії  $43\text{-см}^{-1}$  в межах сегнетиелектричної фази

відображає ангармонічність потенціалу навколо верхнього зміщення від центру, що дозволяє займати впадини в нижньому зміщенні відносно центру, та деяким покидати шар. Перерозподіл інтенсивності між лініями низької частоти та між смугами деформації  $P_2S_6$  при  $220 < \omega < 280 \text{ см}^{-1}$ , а також затухання останнього при  $T < T_c$ , найбільш імовірно може бути пов'язано зі стрибкоподібними рухами  $Cu^I$  в полярній фазі. Усі аномальні зміни спостерігаються між 305 та 325 К (рис. 3.5) звичайно, маємо справу з відновленням подвійної симетрії за рахунок стрибків в двохямному потенціалі; це призводить до стрибків в міжшаровий простір по мірі заселення деформаційних мод  $P_2S_6$ . Зміни частоти зміщення  $Cu^I$  на рівні  $305 < T < 325 \text{ К}$  вказують на модифікації форми іонного потенціалу при фазовому переході. Потенціал визначається сірковим оточенням, який, в свою чергу, визначається станом  $P_2S_6$  при заданому  $T$ . Відносна інтенсивність у низькочастотному спектрі потім розвивається відповідно до  $T$ -залежних мінімумів потенціалу. Нарешті, варто зауважити, що відсутність теплових змін у смугах деформації  $P_2S_6$  в  $Cu_{2x}Mn_{2-x}P_2S_6$  підтверджує, що ті, які спостерігаються тут, пов'язані з втратою полярності.

Середня амплітуда коливань катіонів у напрямку  $Z$  (осі  $c^*$ ) може бути оцінена з компоненти  $U_{33}$  теплового фактору, отриманого в кристалографічному дослідженні [17]. При 153 К  $\langle u_z^2 \rangle^{1/2}$  становить 0.22 Å для  $Cu^I$  в позацентровому внутрішньшаровому положенні та 0.10 Å для  $In^{III}$ ; вони зростають до 0.35 та 0.14 Å відповідно при кімнатній температурі. Середня амплітуда також може бути оцінена в гармонічному наближенні з частоти  $T'_z$  за допомогою рівняння Круікшанка [69]. Таким чином, для діапазону  $40 \text{ см}^{-1}$  при 153 К і  $35 \text{ см}^{-1}$  при 300 К отримуємо 0.19 і 0.31 Å, відповідно. Ці значення досить добре співпадають з кристалографічними даними для позацентрового  $Cu^I$ . Запропоноване вище тлумачення для температурної залежності спектрів комбінаційного розсіювання також узгоджується з даними по розсіюванню нейтронів в  $CuInP_2S_6$ . Квазіпружне розсіювання, яке свідчить про стрибкові рухи, спостерігалось при  $T > T_c$  і зникло лише значно нижче переходу. Більше того, непружний пік, який, ймовірно, представляє більше одного оптичного фонону, був виявлений приблизно при 3.7 MeV ( $30 \text{ см}^{-1}$ ). Оскільки переріз нейтронного розсіювання для індію відносно незначний, ці особливості, швидше за все, пов'язані з динамікою іонів міді.

І на решті, отримані результати вказують на релаксаційну, а не на резонансну реакцію  $\text{CuInP}_2\text{S}_6$  і узгоджуються з гіпотезою динамічного безладу в параелектричній фазі. Еволюцію температурної залежності спектрів комбінаційного розсіювання  $Y(ZZ)X$  можна пояснити термічно активованими процесами шляхом зв'язку між режимами деформації  $\text{P}_2\text{S}_6$  груп та коливаннями  $\text{Cu}^1$ ; вони у свою чергу впливають на виникнення фазового переходу та іонний транспорт у цій системі. Для подальшого дослідження поляризаційних механізмів були проведені діелектричні вимірювання. Зрозуміло, що для більш кількісного опису динаміки переходу важливо провести комплексне дослідження поляризованої раманівської спектроскопії, яка дозволить виявити всі теоретично прогнозовані коливання.

### **3.2. Дипольне упорядкування і критична поведінка статичних і динамічних властивостей в тривимірних і шаруватих кристалах типу $M_1M_2P_2X_6$ ( $M_1, M_2$ - Sn, Cu, In; X - S, Se)**

Раніше були суперечки про природу розупорядкування міді (статичного чи динамічного) у неполярній фазі  $\text{CuMP}_2\text{S}_6$ . Крім того, можливо, що ФП в  $\text{CuInP}_2\text{S}_6$  містить компоненту типу зміщення іонів  $\text{In}^{3+}$ . У більш загальному сенсі,  $\text{CuMP}_2\text{S}_6$  можна розглядати як незвичайний модельний матеріал для вивчення кооперативних дипольних ефектів у двовимірній матриці. Таким чином, було б цікаво вивчити критичну поведінку статичних та динамічних властивостей у цих шаруватих тіофосфатах. Також можна очікувати нових особливостей, що супроводжують дипольне упорядкування в сполуках, які демонструють іонну провідність. У цьому контексті проведені вимірювання діелектричних властивостей та спектрів комбінаційного розсіювання в кристалах  $\text{CuInP}_2\text{S}_6$ .

Для досліджень кристали  $\text{CuInP}_2\text{S}_6$  були приготовані, як було описано раніше [28]. Зразки мали розмір приблизно  $4 \times 3 \times 0.2$  мм<sup>3</sup>. Для формування вимірного конденсатора срібна паста наносилася на поверхні (001), тобто діелектричні вимірювання проводились перпендикулярно до кристалічних шарів. Температурна залежність діелектричної проникності вимірювалась за допомогою комп'ютеризованого обладнання [79]. Точність вимірювань становила 0.1% для реальної частини  $\epsilon'$  та 0.5% для уявної частини  $\epsilon''$  комплексної діелектричної проникності. До зразків було прикладено вимірне електричне поле 50 мВ в діапазоні частот  $10$ - $10^5$  Гц в темряві. Перед



вимірюванням зразки відпалювались протягом однієї години; зміна температури здійснювалась зі швидкістю 0.1 К/хв.

Для дослідження комбінаційного розсіяння використовувалась ортогональна геометрія світлорозсіювання X(ZZ)Y. Декартові осі X і Y співпадають з кристалографічними осями *a* та *b* в площині шару, тоді як ось Z збігається з напрямком, нормальним до шарів (*c*\*). Для збудження використовувалось поляризоване випромінювання від He-Ne газового лазера з довжиною хвилі 6328 Å та потужністю близько 30 мВт. Випромінювання від нього було сфокусоване на поверхню шаруватих кристалів.

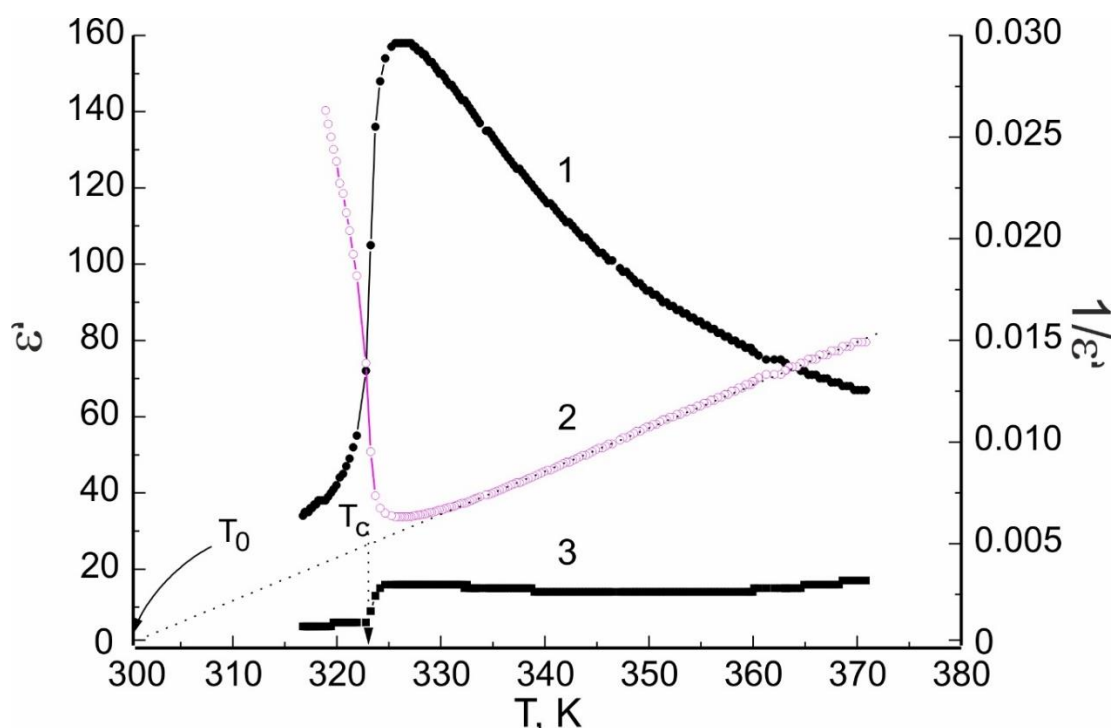


Рис. 3.7. Температурна залежність діелектричних властивостей кристалів  $\text{CuInP}_2\text{S}_6$  отриманих в режимі охолодження на часті  $10^5$  Гц: 1- $\epsilon'$ ; 2- $1/\epsilon'$ ; 3-  $\epsilon''$ .

Найбільш яскраво виражені аномалії теплової зміни реальної і уявної частин діелектричної проникності кристала  $\text{CuInP}_2\text{S}_6$  поблизу ФП на частоті  $10^5$  Гц представлені на рис. 3.7. В параелектричній фазі спостерігається поведінка Кюрі-Вейса  $\epsilon' = C(T - T_0^+)^{-1}$  з константою  $C=4700$  та температурою Кюрі  $T_0 \sim 300\text{K}$  ( $\epsilon'^{-1}(T) \rightarrow 0$  коли  $T \rightarrow T_0^+$ ). На фазовому переході першого роду із параелектричної в сегнетоелектричну фазу значення  $\epsilon'$  "різко зменшується". Температура переходу отримується зі значення  $T$ , що відповідає нульовій похідній

від  $\epsilon'$ , та співпадає зі значенням  $T_c \sim 323\text{K}$ . Стрибкоподібна зміна при переході визначається з кривої  $\epsilon''$ , яка пропорційна діелектричним втратам. Варто зазначити, що величина  $\epsilon''$  досить велика у всьому досліджуваному температурному діапазоні параелектричної фази.

Складові комплексної діелектричної проникності  $\epsilon'$  і  $\epsilon''$  вимірювались на різних частотах в режимі нагрівання та охолодження (рис. 3.8, 3.9). Чітко спостерігається температурний гістерезис аномалій, біля ФП, шириною близько 3 К. Такий гістерезис характерний для фазового переходу першого роду.

Зниження частоти вимірювального поля призводить до зростання  $\epsilon'$  при  $T_c$  (рис. 3.8) та вираженого відхиленні від закону Кюри-Вейса для  $\epsilon'^{-1}(T)$  в параелектричній фазі.

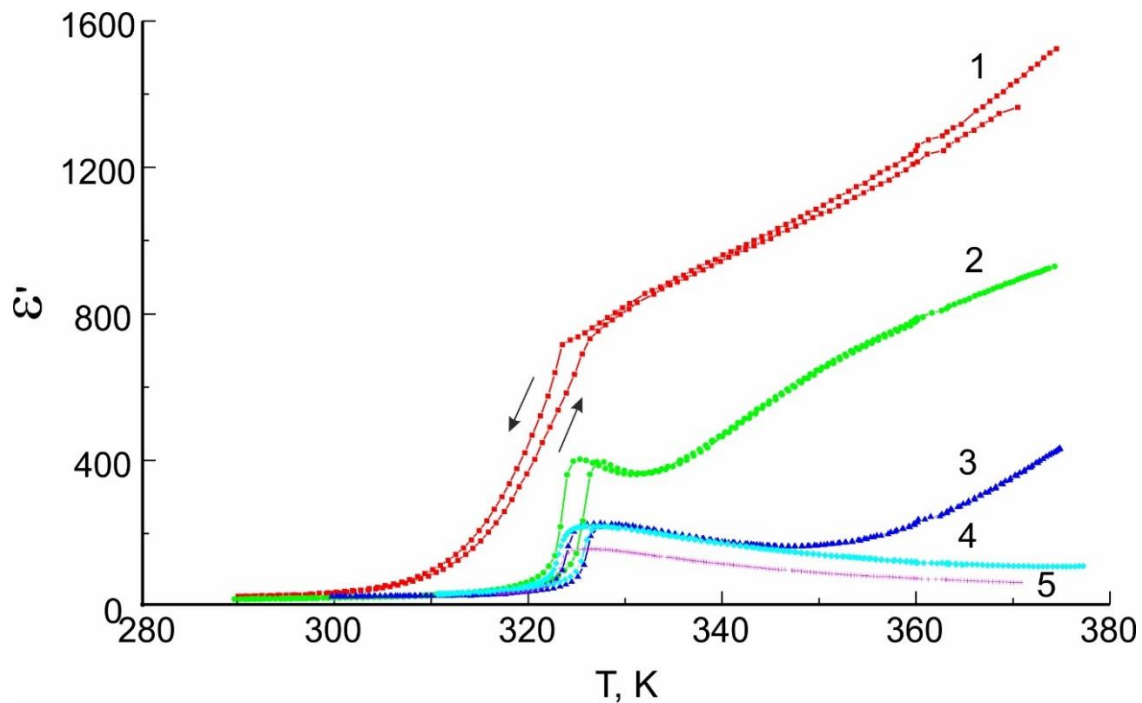


Рис. 3.8. Температурна залежність реальної частини діелектричної проникності  $\epsilon'$  при охолодженні та нагріванні на різних частотах: 1-10; 2- $10^2$ ; 3- $10^3$ ; 4- $10^4$ ; 5- $10^5$  Гц.

Останнє свідчить про низькочастотні поляризаційні механізми. Існування цих механізмів очевидно з їх вкладу до  $\epsilon''(T)$ , виміряних на різних частотах (рис. 3.9). Два низькочастотних механізми поляризації можуть бути помічені на додаток до тих, що виникають внаслідок критичного уповільнення коливань параметра порядку при ФП. Вони скоріше за все можуть бути пов'язані з наступними властивостями. По-перше, максимум спостерігається на кривій  $\epsilon''(T)$  при температурі, яка

зменшується при зменшенні частоти вимірювального поля. По-друге, при найнижчих частотах 10 і 100 Гц  $\varepsilon''$  зростає з підвищенням температури в параелектричній фазі. Ці низькочастотні криві також демонструють додатковий діелектричний внесок при  $T < T_c$  (рис. 3.8, 3.9).

Діаграми Коула-Коула чітко демонструють наявність двох низькочастотних механізмів поляризації (рис. 3.10). Найбільш низькочастотна дисперсія, ймовірно, обумовлена іонною провідністю: її внесок зникає при  $T < 300$  К і збільшується при нагріванні кристала в параелектричній фазі. Більш кількісно ефекти релаксаційної поляризації можна описати за допомогою рівняння Дебая:

$$\varepsilon^* = \varepsilon' - i \cdot \varepsilon'' = \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty}{(1 + \omega^2 \cdot \tau^2)} - i \cdot \frac{(\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty) \cdot \omega \cdot \tau}{1 + \omega^2 \cdot \tau^2}, \quad (3.1)$$

де:  $\tau$  - час релаксації для заданого поляризаційного механізму;  $\varepsilon' = \varepsilon_0$  при  $\omega = 0$ ; а  $\varepsilon' = \varepsilon_\infty$  при  $\omega \gg \tau^{-1}$ .

Дуги кола діаграм Коула-Коула екстраполюються з кривої, визначеної високочастотними даними. Спектральне «розмивання», тобто існування розподілу часів релаксації, зміщує центр цих дуг від осі  $\varepsilon'$ .

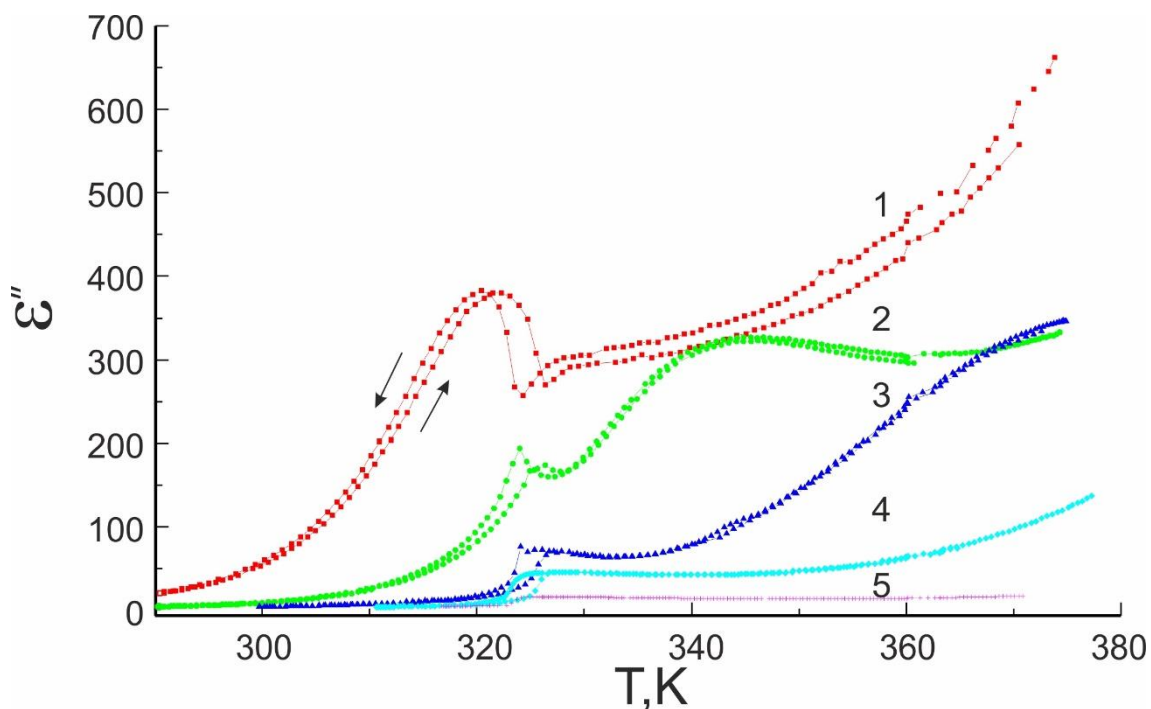


Рис. 3.9. Температурна залежність уявної частини діелектричної проникності  $\varepsilon''$  при охолодженні та нагріванні на різних частотах: 1-10; 2- $10^2$ ; 3- $10^3$ ; 4- $10^4$ ; 5- $10^5$  Гц.

Як слід з даних рис. 3.10 при 330К, розмивання найбільше в районі  $T_c$ . Температурна залежність  $\varepsilon_\infty$ , яка визначається з діаграми комплексної діелектричної проникності, співпадає з рівнем  $\varepsilon'(T)$ , виміряної на  $10^5$  Гц (рис. 3.11). Значення  $\varepsilon_0$  зменшується при підвищенні температури, що узгоджується з температурною поведінкою поляризації через механізм теплової поляризації.

Дані показують, що частота релаксації збільшується при нагріванні кристала в параелектричній фазі. Для динаміки релаксації температура поведінки часу релаксації звичайно задовольняє закону Арреніуса:

$$\tau = \tau_0 \cdot e^{\frac{U}{kT}}. \quad (2)$$

У такому випадку графік в координатах  $\ln\tau^{-1}$  як функція  $T^{-1}$  дає енергію активації  $U \sim 1.17$  еВ.

Механізм поляризації на високих частотах пов'язаний з фазовим переходом першого роду типу лад-безлад. Його діелектричний внесок (за нашими позначеннями), виміряний на  $10^5$  Гц, задовольняє закону Кюри-Вейса  $\varepsilon' = C(T - T_0)^{-1}$ , з  $T_0 \sim 300$ К і  $C \sim 4700$ К. Флуктуації параметру порядку структурного фазового переходу, ймовірно, містять дві компоненти. Одна з них є релаксацією за своїм характером і обумовлена стрибками міді в межах двохямного потенціалу, що визначається сіткою  $S_6$  і які спрямовані по нормалі до шару. Інша - коливальна, і відноситься до атома In, який зміщується від центросиметричного положення. Нещодавно перша компонента спостерігалася в нейтронних спектрах, отриманих за допомогою квазіпружного розсіювання на  $5-10$   $\text{см}^{-1}$ , а друга - як розм'якшення фононів в експериментах по розсіюванню світла.

Таким чином, дані діелектричних вимірювань кристалів  $\text{CuInP}_2\text{S}_6$  дозволяють зробити висновок, що в досліджуваному діапазоні температур існують три механізми поляризації.

Низькочастотний механізм релаксаційної поляризації виявляється на частотах нижче  $10^3$  Гц. Його спектр задовольняє дисперсійному відношенню Дебая. При  $T > T_c$  температурна залежність частоти релаксації задовольняє закону Арреніуса, який описує теплову поляризацію в найпростішому наближенні; знайдено енергію активації  $U \sim 1.17$  еВ. Діелектричний внесок  $\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty$  цього поляризаційного механізму збільшується при охолодженні (рис. 3.10). З рівнянь (3.1) та

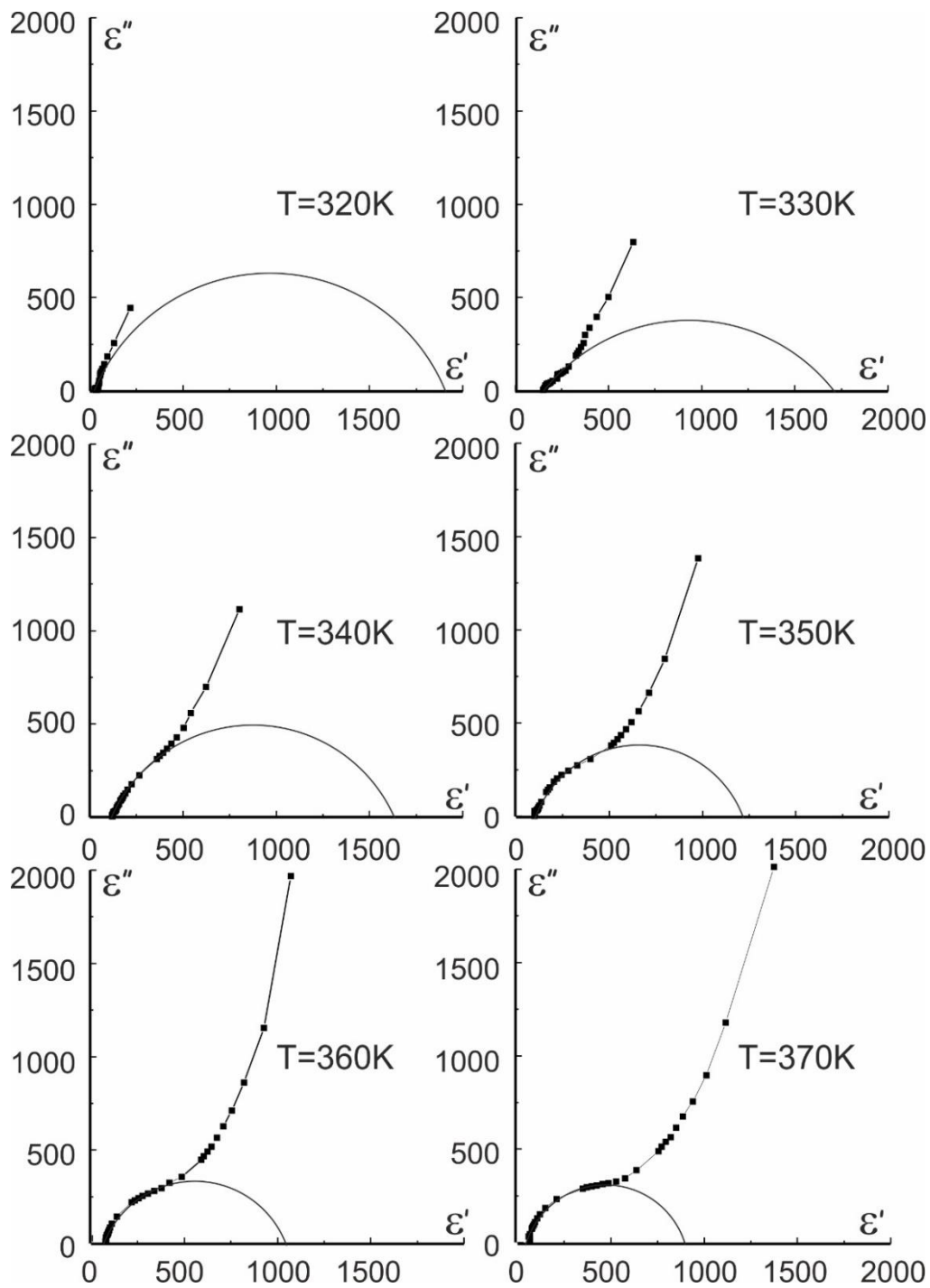


Рис. 3.10. Діаграми Коула-Коула для  $\text{CuInP}_2\text{S}_6$  при різних температурах

(3.2) значення  $\epsilon'$  на фіксованій частоті, наприклад, на 10 Гц, зменшується зі зменшенням температури в параелектричній фазі. Також важливо відзначити стрибок  $\epsilon(T)$  на кривій 10 Гц. Температура, при якій цей розрив відбувається, співпадає з температурою стрибка кривої  $\epsilon^{-1}(T)$ , вимірюваною на  $10^5$  Гц. Цей факт підтверджує необхідність врахування перенормування енергії активації спонтанною

поляризацією при  $T < T_c$ . У найпростішому наближенні  $U_F = U_P + aP_s^2$ . Раптове збільшення енергії активації при ФП в ацентричну фазу вповільняє процес релаксації переполіризації зразка у вимірному полі. Отже, діелектричний внесок цього поляризаційного механізму зникає навіть при дуже низькій частоті 10 Гц. При  $T < 300$  К цей компонент теплової поляризації практично «заморожується». Низькочастотний діелектричний внесок, ймовірно, визначається термічним "закиданням" атомів Cu у Ван-дер-Ваальсівський проміжок. Це узгоджується з кристалографічними доказами для ненульової ймовірності знаходження атомів Cu у проміжному міжшаровому просторі при  $T > 300$  К і посилюється при нагріванні [17].

"Хвіст" на діаграмах Коула-Коула (рис. 3.10) свідчить про наявність діелектричного вкладу, який збільшується при  $\omega \rightarrow 0$ . Це вказує на присутність провідності в зразку. Як видно на кривих 1 і 2 рис. 3.11, провідність викликає збіжність при високих температурах ( $T > 350$  К) між температурною залежністю  $\epsilon'$  виміряною на 10 Гц і діелектричним внеском  $\epsilon_0$ , розрахованим для попереднього релаксаційного механізму поляризації. В  $\text{CuInP}_2\text{S}_6$ , явно домінує провідність, яка обумовлена іонним транспортом  $\text{Cu}^+$ . Така іонна провідність дійсно спостерігалася в  $\text{CuInP}_2\text{S}_6$  [29], а також в ізоморфних  $(\text{Mn}_{0.78}\text{Cu}_{0.26})_2\text{P}_2\text{S}_6$  кристалах [74]. З графіків комплексної проникності (рис. 3.9) можна визначити температурну залежність діелектричних втрат, пов'язаних з провідністю. Припускаючи, що такий іонний транспорт має активаційний характер, оцінка енергії активації може бути отримана за допомогою побудови залежності  $\ln \Delta \epsilon = f(T^{-1})$ , що дає значення  $U_{tr} \sim 0.5$  eV, яке узгоджується з тим, що знайдено в попередньому дослідженні [29].

Три механізми поляризації в  $\text{CuInP}_2\text{S}_6$  взаємопов'язані. Зникнення спонтанної поляризації з нагріванням кристалів призводить до збільшення ймовірності того, що іони  $\text{Cu}^+$  "закидаються" у Ван-дер-Ваальсові прогалини. Такі термічні «закидання» є необхідною умовою появи іонної провідності.

Вищеприведені результати з дослідження діелектричних властивостей та комбінаційного розсіювання з розділу 3.1. дозволяють зробити висновок, що флуктуації параметру порядку фазового переходу в кристалах  $\text{CuInP}_2\text{S}_6$  відбуваються в діапазоні частот вище  $10^5$  Гц. Таким чином, діелектрична проникність на цій частоті, містить повну інформацію про аномалію сприйнятливості цих кристалів

поблизу фазового переходу. Невелике значення константи Кюрі-Вейса підтверджує характер ФП типу лад-безлад.

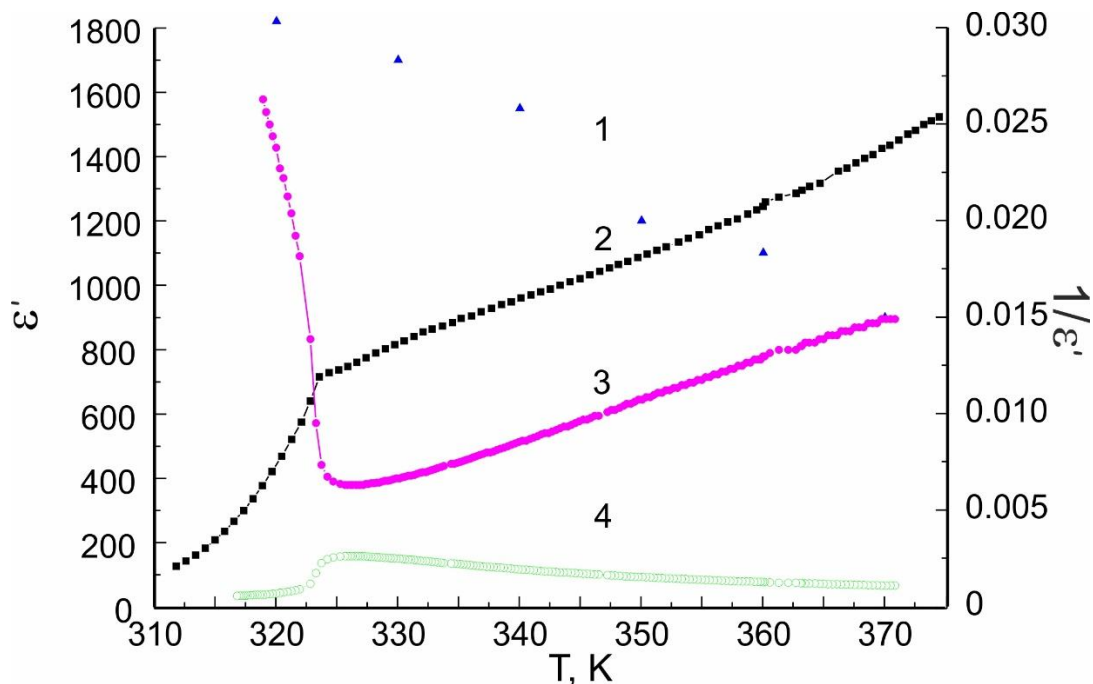


Рис. 3.11. Порівняння температурних залежностей в режимі охолодження  $\epsilon_0$  - 1;  $\epsilon'$  на частоті 10 Гц - 2,  $1/\epsilon'$  при  $10^5$  Гц - 3;  $i\epsilon'$  на  $10^5$  Гц - 4.

При переході з параелектричної до сегнетоелектричної фази спонтанна поляризація в  $\text{CuInP}_2\text{S}_6$  виникає як наслідок впорядкування іонів  $\text{Cu}^+$  в межах двошарного потенціалу всередині шарів, а також іонів  $\text{In}^{3+}$ , які зміщуються з центросиметричних положень. Температурно-залежне квазіеластичне розсіювання, яке спостерігається в нейтронних спектрах з шириною близько  $5 \text{ cm}^{-1}$ , швидше за все, обумовлене динамікою упорядкування в цій системі. Наявність компоненти "зміщення" в спектрі флуктуацій параметру порядку ФП проявляється в сегнетоелектричній фазі через температурну еволюцію частот режимів зміщення решітки. Власні вектори цих низькочастотних мод містять відносні поступальні рухи катіонів  $\text{Cu}^+$  і  $\text{In}^{3+}$  і центру маси аніонів  $(\text{P}_2\text{S}_6)^{4-}$ .

Цілком природно очікувати лінійну взаємодію нормальних коливань  $V_u$ -симетрії, які поляризовані вздовж осі  $Z$  перпендикулярно до шарів і містять зміщення  $\text{Cu}^+$  та  $\text{In}^{3+}$  у цьому напрямку з сильно ангармонічною релаксаційною динамікою катіона  $\text{Cu}^+$ . Значну роль



також має відігравати взаємодія зазначених мод ґратки з внутрішніми коливаннями  $(P_2S_6)^{4-}$  аніонів, які мають однакову симетрію.

Розупорядкування катіонів  $Cu^+$  при переході в параелектричну фазу та їх теплове «закидання» в міжшаровий простір спричиняє зростання неоднорідності кристалічного поля всередині шарів при підвищенні температури. Це мало би підсилювати нееквівалентність  $(P_2S_6)^{4-}$  аніонів і викликати загасання їх внутрішніх коливань при нагріванні.

У зв'язку з вищесказаним важливо зазначити, що динаміка розупорядкування іонів  $Cu^+$  була виведена зі спектрів комбінаційного розсіювання та інфрачервоних спектрів кристалів  $CuCrP_2S_6$  через порушення правила вибору для просторової групи  $C2/c$ .

Кореляція між температурними залежностями затухання та інтенсивності деформаційних мод аніонів та реальної частини діелектричної проникності на низькій частоті (10 Гц) (рис. 3.8) є дуже хорошою. Для зазначених властивостей швидкість зміни з температурою найбільша в діапазоні 300 - 323 К в сегнетоелектричній фазі поблизу ФП.

"Кривизна" потенційної ями для іонів  $Cu^+$  в міжшаровому просторі та в шарах повинна відрізнятися. Таким чином, в діапазоні  $30-60\text{ см}^{-1}$  у спектрі комбінаційного розсіювання  $CuInP_2S_6$  повинні спостерігатись дві смуги. Така ж ситуація має місце у випадку  $(Mn_{0.78}Cu_{0.26})_2P_2S_6$  [74]. Ці смуги обумовлені рухами іонів  $Cu^+$  вздовж осі Z у різних потенціальних ямах. При підвищенні температури змінюється кількість зайнятих «станів» іонів  $Cu^+$ . Цей факт відображається в перерозподілі інтенсивності відповідних спектральних ліній, що відбувається при нагріванні вище 300 К. Швидкість зміни найбільша в інтервалі 300-323К, що аналогічно температурній поведінці низькочастотної діелектричної проникності  $\epsilon'(T)$  на 10 Гц (рис. 3.8).

Очевидно, при нагріванні спонтанна поляризація зменшується, що пов'язано з розупорядкуванням іонів  $Cu^+$ . Це, в свою чергу, збільшує ймовірність термічного «закидання»  $Cu^+$  у міжшаровий простір. Такі "закидання" є передумовою появи іонної провідності. Значна ангармонічність внутрішніх деформацій аніонів  $(P_2S_6)^{4-}$ , які обумовлена зміною кутів S-P-S та S-P-P, дає чіткі спектроскопічні докази нестабільності позицій  $Cu^+$  поблизу площини базального халькогену в досліджуваних шаруватих кристалах.



У кристалах  $\text{CuInP}_2\text{S}_6$  було чітко простежено три поляризаційних механізми, які виникають у широкому діапазоні частот, і вони тісно пов'язані з тепловою еволюцією спектрів комбінаційного розсіяння. Вказані механізми та взаємозв'язкові процеси включають в себе: релаксаційне критичне уповільнення рухів  $\text{Cu}^+$ , що призводить до фазового переходу типу лад-безлад; внутрішні коливання  $(\text{P}_2\text{S}_6)^{4-}$  аніонів; зовнішні трансляційні моди решітки, в яких беруть участь іони  $\text{In}^{3+}$  та  $\text{Cu}^+$ ; низькочастотна релаксаційна динаміка та зовнішні  $(\text{P}_2\text{S}_6)^{4-}$  деформації, які "закидають" іони  $\text{Cu}^+$  в міжшаровий простір; і іонна провідність, яка слідує за частковим заповненням міжшарових позицій міді.

### **3.3. Дослідження діелектричних властивостей шаруватих кристалів $\text{CuInP}_2\text{Se}_6$ : послідовні переходи в сегнетоелектричний стан через неспівмірну фазу?**

Кристали халькогенофосфату побудовані з етан-подібних  $\text{P}_2\text{X}_6$  ( $\text{X}=\text{S}, \text{Se}$ ) груп і відцентрованих катіонів металів, та виявляють різні типи кооперативних дипольних ефектів [54]. Зокрема, як було показано вище, дипольне упорядкування спостерігається в шаруватому кристалі  $\text{CuInP}_2\text{S}_6$ . Нижче  $T_c < 315 \text{ K}$ ; іони  $\text{Cu}^{\text{I}}$  та  $\text{In}^{\text{III}}$  утворюють полярні підґратки, які зміщені в антипаралельних напрямках відносно середньої площини шару, що призводить до виникнення спонтанної поляризації (перпендикулярно до площини шарів) і формування сегнетоелектричного стану [17]. ФП в цій системі обумовлений активацією рухів іонів міді в двошаровому потенціалі (еквівалентні позацентровим положенням) і визначається як ФП першого роду типу лад-безлад (моноклінна просторова група  $\text{C}_s$  до  $\text{C}_2/c$ ) [28]. Селеновим аналогом цього кристалу є  $\text{CuInP}_2\text{Se}_6$  який відноситься до відносно нового матеріалу цього класу. Калориметричні дані про існування широкого ФП в інтервалі між 220 і 240 K у цій сполуці були представлені роботі [37]. Рентгеноструктурні дослідження цих монокристалів показали, що високо- та низькотемпературні структури  $\text{CuInP}_2\text{Se}_6$  (тригональної просторової групи  $\text{P}-31c$  та  $\text{P}31c$ , відповідно) дуже схожі на  $\text{CuInP}_2\text{S}_6$  в параелектричній та сегнетоелектричній фазах, причому позацентрове зміщення  $\text{Cu}^{\text{I}}$  було меншим у першому випадку, ніж у останньому [80]. Ці дані вказують на те, що перехідні ефекти в сполуці селену і, можливо, твердих розчинах типу  $\text{CuInP}_2(\text{Se}_x\text{S}_{1-x})_6$  потребують більш глибокого вивчення.

Кристали  $\text{CuInP}_2\text{Se}_6$  були отримані комбінованим методом газотранспортних реакцій з наступною рекристалізацією. Досліджений монокристалічний шаруватий зразок мав червоночорний колір з приблизним розміром  $5 \times 5 \times 0.1 \text{ мм}^3$ . Діелектричні властивості визначались методом вимірювання комплексного опору на частоті  $10^4 \text{ Гц}$  з напруженістю вимірної поля  $10 \text{ В/см}$  [81]. Електроди створювались шляхом нанесення графітової пасти на поверхні зразка, перпендикулярно напрямку  $[001]$ , що збігається з віссю симетрії  $C_3$ . Температуру зразка змінювалась зі швидкістю  $0.1 \text{ К/хв}$  та контролювалась з точністю  $\pm 0.1 \text{ К}$ .

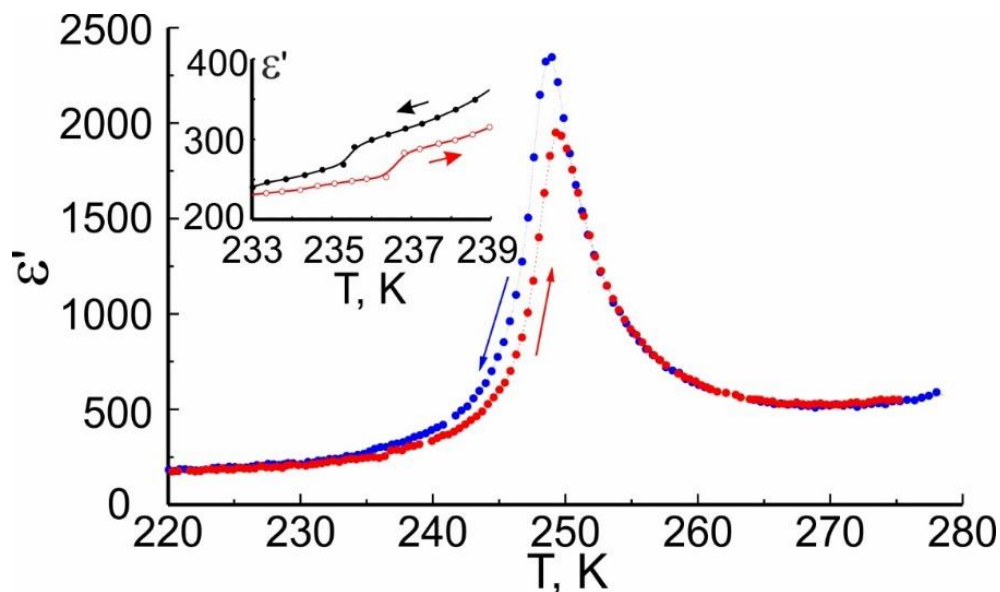


Рис. 3.12. Температурна залежність реальної частини діелектричної проникності  $\epsilon'$  кристалу  $\text{CuInP}_2\text{Se}_6$  при охолодженні та нагріванні. Вставка: збільшена ділянка поблизу  $T=T_c$ .

Температурна залежність реальної та уявної частин діелектричної проникності  $\epsilon'$  і  $\epsilon''$   $\text{CuInP}_2\text{Se}_6$  показана на рис. 3.12 і 3.13, відповідно. На обидвох графіках чітко спостерігається максимум при  $T_i \approx 248.5 \text{ К}$  в режимі охолодження. Менш помітно, але присутня аномальна зміна  $\epsilon'$  та  $\epsilon''$  і при  $T_c \approx 235.5 \text{ К}$ .

Таким чином, в кристалах  $\text{CuInP}_2\text{Se}_6$  відбуваються два фазових переходи, а не один широкий (як вважалося раніше). Другий перехід, вперше виявлений нами, включає порівняно слабкі ефекти ( $\Delta\epsilon' \approx 50$ ,  $\Delta\epsilon'' \approx 70$  при  $T_c$ ), які не спостерігались раніше калориметричними та дифракційними дослідженнями [37]. Існує також деяка

невідповідність щодо температури першого переходу  $T_i$ , так як вона спостерігається на декілька градусів вище в наших дослідженнях [37].

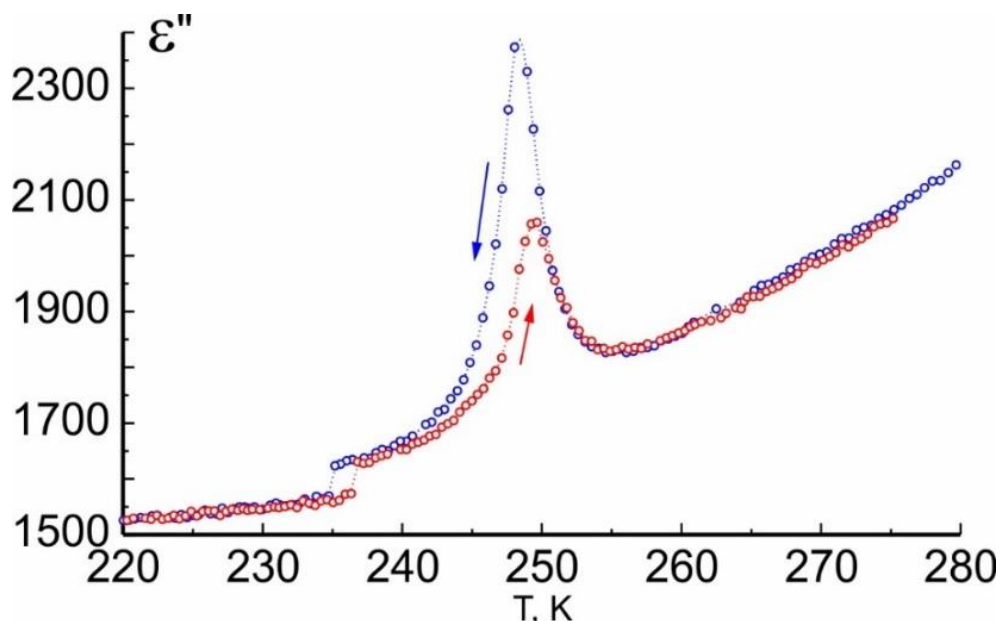


Рис. 3.13. Температурна залежність уявної частини діелектричної проникності  $\epsilon''$  кристалу  $\text{CuInP}_2\text{Se}_6$  при охолодженні та нагріванні.

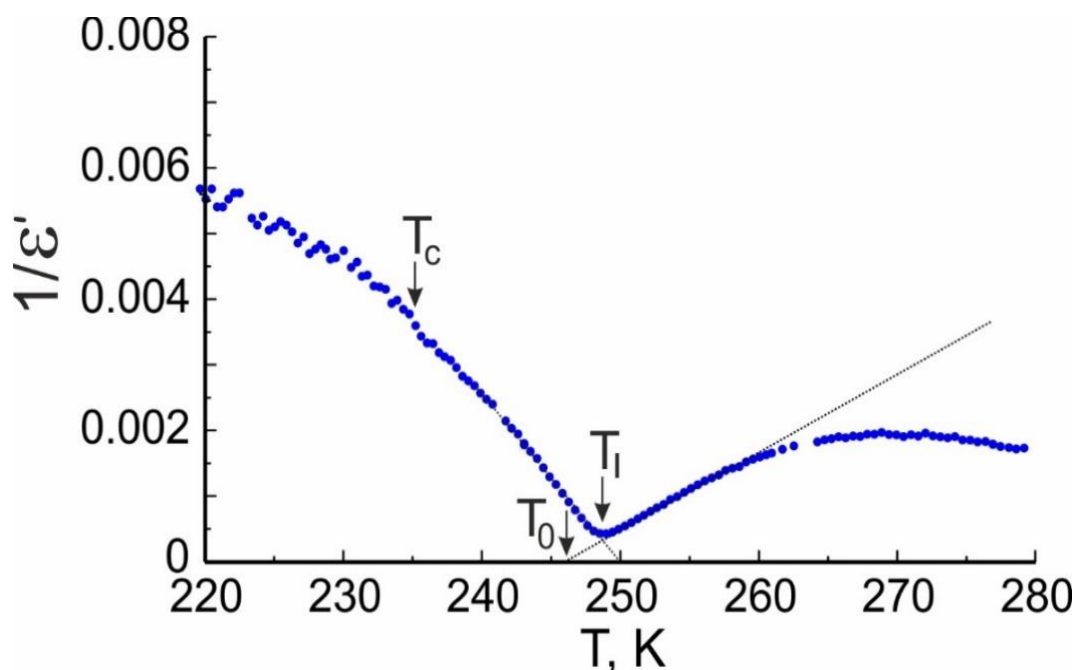


Рис. 3.14 Температурна залежність  $\epsilon'^{-1}$  в режимі охолодження. Пунктирними лініями показані криві Кюрі-Вейса, які підходить для параелектричної та проміжної фаз.

Така різниця була відзначена також у випадку  $\text{CuInP}_2\text{S}_6$  і, як здається, нижчі температури переходу, як правило, виявляються при вивченні

тонких полікристалічних зразків замість макроскопічних монокристалів [28]. Рис. 3.12. і 3.13. підтверджують параелектричну і сегнетоелектричну природу фаз високої та низької температур відповідно і забезпечують перші докази існування проміжної фази при  $T_c < T < T_i$  у цьому матеріалі.

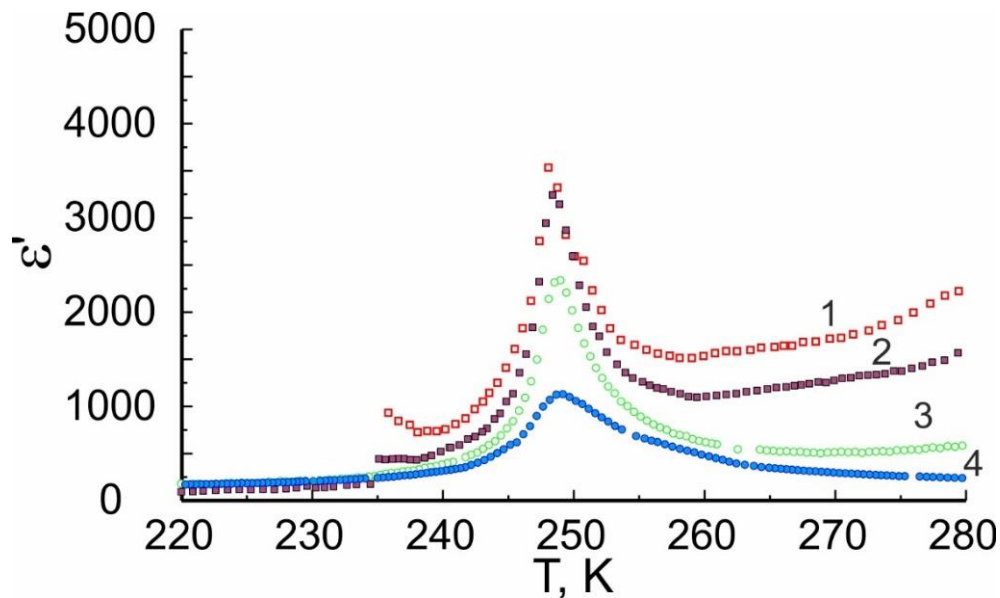


Рис. 3.15. Температурна залежність діелектричної проникності кристалів  $\text{CuInP}_2\text{Se}_6$  на різних частотах: 1 – 100 Гц, 2 – 1 кГц, 3 – 10 кГц, 4 – 100 кГц.

Обидва переходи в  $\text{CuInP}_2\text{Se}_6$  демонструють температурний гістерезис. Збільшення температури ФП на 1.5 К в  $T_c$  в режимі нагрівання скоріше за все означає, що цей ФП є переходом першого роду. З іншого боку, гістерезисні ефекти в інтервалі  $T_c < T < T_i$  включають не тільки зсув вгору на  $< 1.5$  К значення  $T_i$ , але, що більш важливо, досить велике зменшення значень  $\epsilon'$  і  $\epsilon''$  майже у всьому температурному діапазоні під час циклу нагрівання. Останнє спостереження вказує на те, що цей ФП в проміжну фазу може бути другого роду.

Аналіз кривої  $\epsilon'$  на відповідність поведінки згідно закону Кюрі-Вейса (КВ) виявляється досить інформативним. У параелектричній фазі закон Кюрі-Вейса виконується в інтервалі температур  $249 < T < 260$  К (рис. 3.14).

$$\epsilon' = \frac{C'}{T - T_0}$$

з константою  $C^I = 7.5 \times 10^3$  К, а  $1/\varepsilon'$  екстраполюється до нуля при  $T_0 = 246$  К. Відхилення від поведінки КВ, яке спостерігається при  $T > 260$  К, може бути пов'язано з виникненням іонної провідності при підвищенні температури, як було показано для  $\text{CuInP}_2\text{S}_6$  [28]; одночасне зростання кривої  $\varepsilon''$  вище  $T=260$  К також свідчать про це. У проміжній фазі також виконується закон Кюрі-Вейса з  $C^{II} = 4 \times 10^3$  К і  $T_0^{II} = 251$  К (рис.7.14). Значення констант Кюрі, визначені тут, мають величини, характерні для переходів типу "лад-безлад". Більше того, вони порівнянні з тими, що були знайдені для  $\text{CuInP}_2\text{S}_6$  ( $4,7 \times 10^3$  К) [28], маючи на увазі схожі дипольні сили в сполуках сірки та селену. Це співпадає з тим, що і очікувалось, з огляду на те, що ті самі катіони,  $\text{Cu}^I$  та  $\text{In}^{III}$ , сприяють виникненню спонтанної поляризації  $P_s$  в обох матеріалах за рахунок різного відцентрового руху по відношенню до структури халькогену, що і призводить до виникнення слабкої  $P_s$  в селенодифосфаті, у порівнянні з тіофосфатом [80]. Відповідно виникає питання про можливу природу проміжної фази між параелектричним та сегнетоелектричним фазами, особливо з оглядом на те, що під час останніх рентгеноструктурних досліджень монокристалів [80] не були зафіксовані структурні у діапазоні температур 230-250 К. Просторова група низькотемпературної структури  $R31c$  ( $C_{3v}^4$ ) це підгрупа, яка складається з високотемпературної групи,  $R-31c$  ( $D_{3d}^2$ ); з кількістю формульних одиниць однаковою в обох фазах. У сегнетоелектричній фазі  $P_s$  з'являється вісь третього порядку  $C_3$ , що визначає зникнення центру інверсії. Таким чином, беручи до уваги лише дві кінцеві фази, параметр порядку (полярий вектор  $P_s || Z$ ) буде перетворюватися відповідно до непривідного представлення  $A_{2u}$  точкової групи  $D_{3d}$ , і флуктуації  $P_s$  відповідно до представлення  $A_1$   $C_{3v}$ . Можна вважати, що проміжна фаза також описується точковою групою  $C_{3v}$ . Однак це означатиме, що ФП при  $T_c$  є ізоструктурним і супроводжується зміною модуля вектору  $P_s$ . Відомо, що такі ізоструктурні ФП є сильними переходами першого роду [82].

Альтернативною гіпотезою буде проміжна фаза, яка характеризується модульованою структурою. Зокрема, можна припустити, що  $T_i$  позначає перехід у неспівмірну (НС) фазу і що ФП при  $T_c$  є lock-in переходом, тобто модуль хвильового вектору  $q_m$ , який описує модульований просторовий розподіл  $P_s$  в проміжній фазі знижується до нуля при охолодженні до  $T_c$ . Тоді "не критичний" характер переходу при  $T_c$  можна інтерпретувати наступним чином. Для власних сегнетоелектриків (де перехід зберігає об'єм елементарної

комірки, наприклад,  $\text{NaNO}_2$  [83] і  $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$  [84]),  $\epsilon'$  у НС фазі визначається за допомогою внеску амплітудону та фазону. В одногармонійному наближенні синусоїдальної модуляції параметру порядку очікується, що діелектрична проникність буде меншою при  $T_c$ , ніж при  $T_i$ : збільшення частоти амплітудону при охолодженні призводить до зменшення діелектричного внеску (вклад фазону може збільшуватися, але лише трохи). Діелектрична проникність може бути збільшена внеском високих гармонік, які виникають, коли профіль модуляції  $P_s$  в НС фазі стає домено-подібним при охолодженні до  $T_c$  [85]. У  $\text{CuInP}_2\text{S}_6$  спостерігається квазіпрямокутна петля діелектричного гістерезису [17], що вказує на дуже слабку рухливість доменних стінок і відсутність вкладів вищого порядку в  $\epsilon'$ . Швидше за все,  $\text{CuInP}_2\text{Se}_6$  поводить себе так само, відповідно  $\epsilon'$  в НС фазі визначається лише амплітудоном. Крім того, для сегнетоелектриків-напівпровідників, таких як ці халькогенфосфати, рухливість доменних стінок в сегнетоелектричній фазі може суттєво зменшуватися носіями заряду (за рахунок екранування); подібне зниження рухливості може мати місце для "солітонів" в НС фазі. Це добре проілюстровано на прикладі різних складів системи  $\text{Sn}_2\text{P}_2(\text{Se}_x\text{S}_{1-x})_6$ , в яких дійсно дуже мала аномалія  $\epsilon'$  спостерігається при lock-in переході ( $T_c$ ) в одному з кристалів з найбільшою провідністю [86]. Варто також зазначити, що сильний температурний гістерезис для кривих  $\epsilon'$  і  $\epsilon''$  у всьому інтервалі проміжної фази спостерігається і в НС фазі інших відомих сегнетоелектричних матеріалів [84, 87].

Гіпотеза проміжної НС фази може бути продовжена для припущення можливого існування ТЛ, тобто параметр неупорядкування  $x$  може мінятися таким чином, щоби хвильовий вектор модуляції  $q_m$  безперервно зменшувався до нуля, оскільки лінії ФП  $T_i(x)$  і  $T_c(x)$  на  $T$ - $x$  діаграмі сходяться до потрібної точки  $T(x_0)$  [88, 83, 89, 90, 91]. Поява та поведінка ТЛ в гексагональних та тригональних кристалах розглядалась теоретично в роботах [86, 89]. Для  $P_s \parallel [001] \parallel C_3$  можливі два типи ТЛ, кожна з яких пов'язана з поздовжньою ( $q_m \parallel [001]$ ) та поперечною ( $q_m \perp [001]$ ) модуляцією [90]. Наприклад, для поздовжнього випадку магнітної системи з коротко діючою взаємодією, сприйнятливість змінюється неперервно при  $T_i$  і має місце стрибок при  $T_c$  [92].

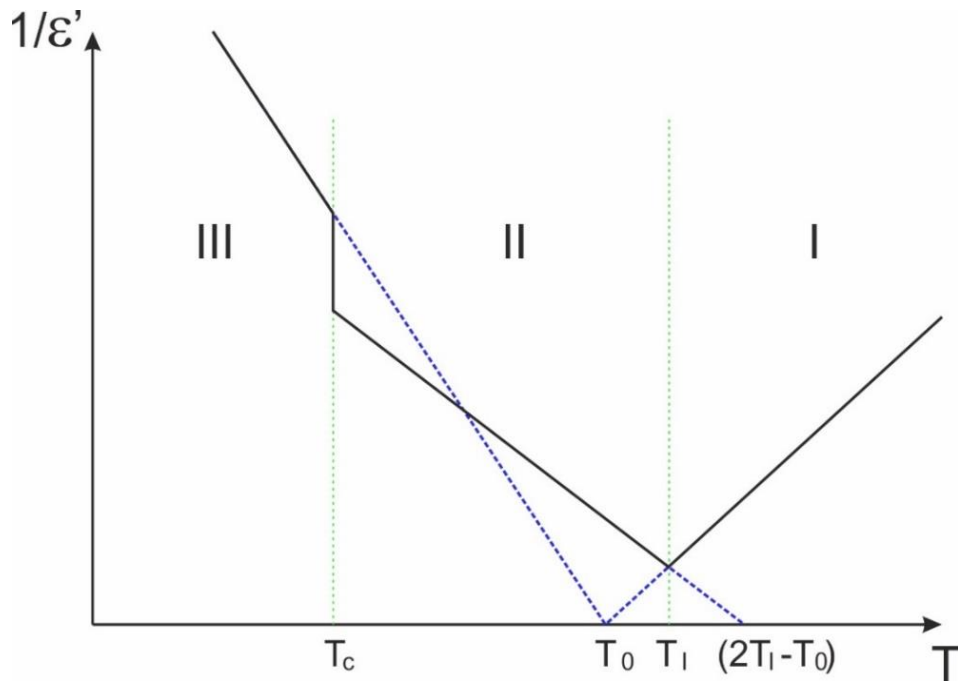


Рис. 3.16. Обернене значення діелектричної проникності поблизу поздовжньої ТЛ. Суцільна крива задовольняє наступним рівнянням у: параелектричній фазі (I),  $\varepsilon' = C(T - T_0)^{-1}$ ; неспівмірній фазі (II),  $\varepsilon' = C(2T_1 - T_0)^{-1}$ ; і сегнетоелектричній фазі (III),  $\varepsilon' = 2C(T_0 - T)^{-1}$ .

Крім того, встановлено, що температури ФП задовольняють співвідношенню:

$$\frac{(T_0 - T_c)}{(T_i - T_0)} \approx 4.4$$

Слабкий ФП першого роду виявляється у поперечному випадку, а характер ФП першого роду стає сильнішим, оскільки збільшується анізотропія базової площини. Критична поведінка одновісного сегнетоелектрика з гексагональною симетрією в околі ТЛ досліджувалась також і ренорм груповими методами [91, 91], однак, у цій роботі аналізується лише випадок поперечної модуляції. Слід звернути увагу, що на діаграмах станів гексагональних кристалів рідкоземельних металів Tb, Dy та Ho [93] спостерігається поперечна модуляція та поведінка ТЛ.

Співвідношення  $(T_0 - T_c)/(T_i - T_0) \approx 4.2$  у нашому випадку, а крива  $1/\varepsilon'$  на рис. 3.14 має схожу форму до оберненої сприйнятливості поздовжньо модульованої системи, яка вважається близькою до ТЛ як у роботі [86] (рис. 3.15). Однак на рис. 3.14 представлені результати

вимірювань, проведених далеко від ТЛ (якщо воно існує), оскільки температурна ширина НС фази  $T_i - T_c$  зменшується, з наближенням до ТЛ, тобто  $T_i - T_c \propto (x - x_{LP})^2$ , де  $x_{LP}$  локалізує ТЛ на  $T$ - $x$  діаграмі. Порівняння можна зробити зі  $\text{Sn}_2\text{P}_2(\text{Se}_x\text{S}_{1-x})_6$ , де  $x - x_{LP} = 0.72$  та  $T_i - T_c = 28$  К для  $x = 1$ . Перехід до ТЛ може бути передбачений, змінюючи  $x$  поступово в  $\text{CuInP}_2(\text{Se}_x\text{S}_{1-x})_6$ . На наявність ТЛ буде вказувати збільшення значення діелектричної проникності вздовж лінії  $T_i(x)$  і  $T_c(x)$ :  $\varepsilon'(T_i)$  і  $\varepsilon'(T_c) \propto |x_{LP} - x|^{-1}$ . Дослідження цих можливостей, безумовно, повинно передувати дифракційному дослідженню, який має визначити існування та детальний характер НС фази в  $\text{CuInP}_2\text{Se}_6$  в інтервалі між  $T_i$  і  $T_c$ .

До цього дослідження сегнетоелектричний характер низькотемпературної фази  $\text{CuInP}_2\text{Se}_6$  був прийнятий за аналогією з  $\text{CuInP}_2\text{S}_6$ , але поява проміжної, можливо, НС фази, була непевною. Проте свідченням останнього, наведеним тут, не є дивним. Мало того, що така НС-фаза є добре сформованим явищем у тісно пов'язаній системі  $\text{Sn}_2\text{P}_2(\text{Se}_x\text{S}_{1-x})_6$ , однак також відомо, що шаруватий  $\text{CuCrP}_2\text{S}_6$  також містить проміжну фазу, хоча й ще погано вивчену, і яка знаходиться в інтервалі між параелектричною фазою  $T > 190$  К і антисегнетоелектричною  $T < 150$  К фазами [61, 94]. Існування ТЛ, яка виникає на фазовій діаграмі  $\text{CuIn}(\text{Se}_x\text{S}_{1-x})_6$ , робить цей твердий розчин перспективною моделлю поведінки ТЛ в квазідвовірній системі; крім того, у ній може бути знайдена морфотропна фаза (від моноклінної до тригональної зміни симетрії). Ці висновки підтверджують багатство кооперативних дипольних ефектів, які можуть бути сформовані в межах шаруватої матриці  $\text{CuMP}_2\text{X}_6$ .

### 3.4. Фазові переходи в шаруватих кристалах $\text{CuInP}_2(\text{Se}_x\text{S}_{1-x})_6$

На фазовій діаграмі змішаних кристалів типу  $\text{CuInP}_2(\text{Se}_x\text{S}_{1-x})_6$  спостерігається морфотропна фазова межа між моноклінною та тригональною фазами. Досліджувались температурні залежності діелектричних властивостей твердих розчинів  $\text{CuInP}_2(\text{Se}_x\text{S}_{1-x})_6$  від концентрації  $x$ .

Діелектрична проникність вимірювалась на частоті  $10^4$  Гц в слабкому електричному полі ( $\sim 0.5$  В/см) [100]. Температура зразків змінювалась зі швидкістю 0.1 К/хв. Використовувались електроди з графітової пасти.



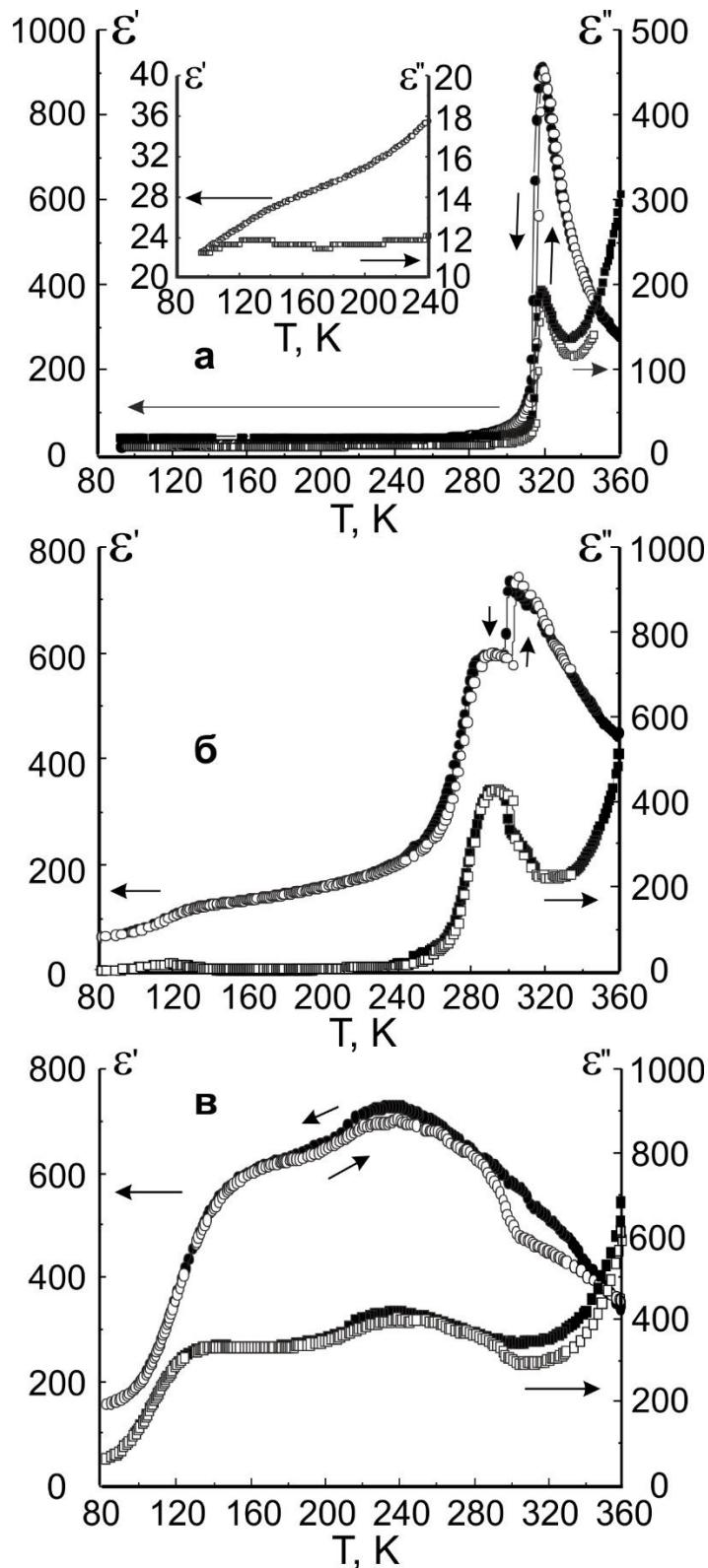


Рис. 3.17. Температурна залежність реальної та уявної частин діелектричної проникності на частоті  $10^4$  Гц для кристалів  $\text{CuInP}_2(\text{Se}_x\text{S}_{1-x})_6$  в режимі охолодження (заштриховані символи) та нагрівання (не заштриховані символи)  $x = 0$  (а),  $0.02$  (б) і  $0.03$  (в). У вставці - збільшена частина зображення для  $x = 0$  в інтервалі  $80 - 240$  К.

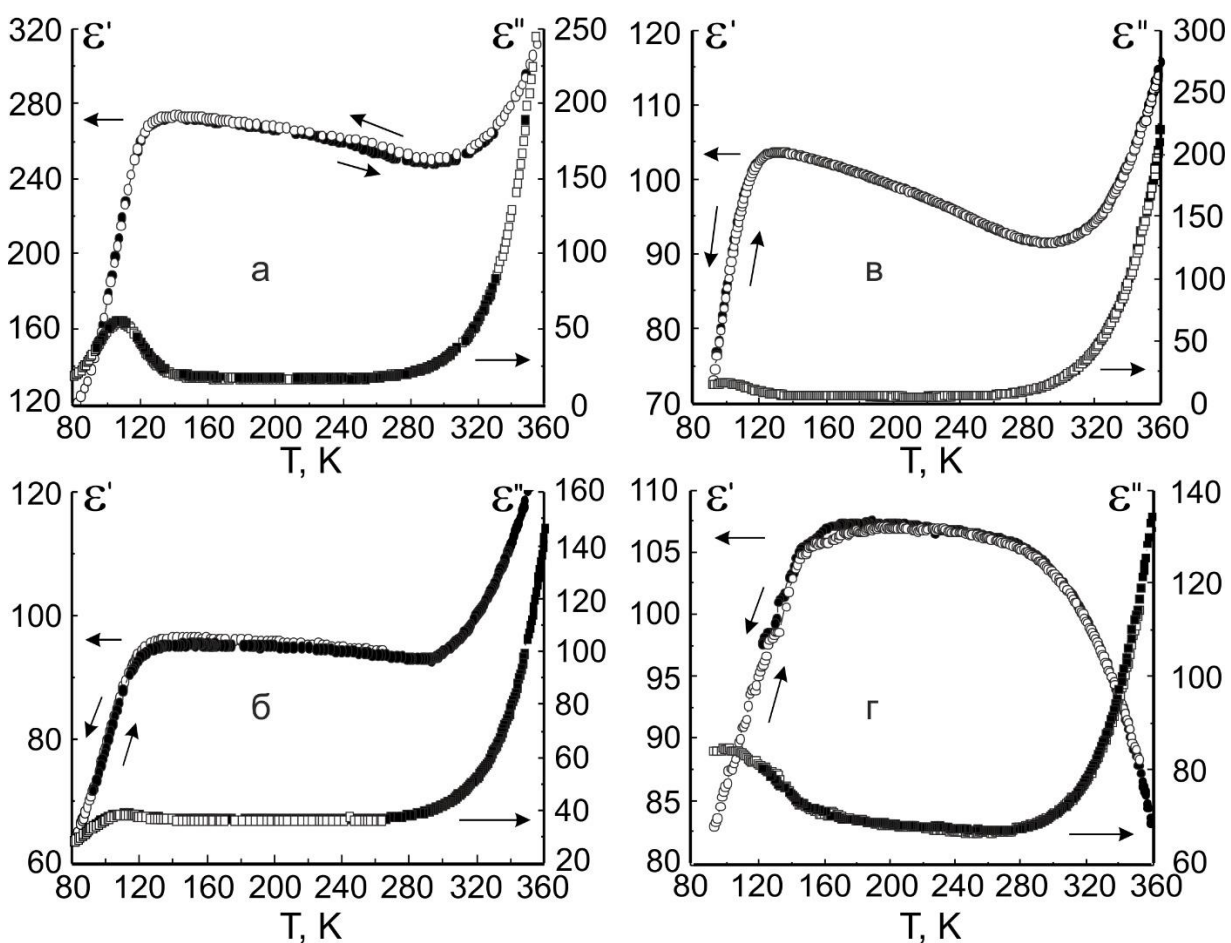


Рис. 3.18. Як і на рис. 3.17. для  $x = 0.1$  (а),  $0.2$  (б),  $0.3$  (в) і  $0.4$  (г).

Монокристалічні пластини  $\text{CuInP}_2(\text{Se}_x\text{S}_{1-x})_6$  з розмірами  $5 \times 5 \times 0.1$   $\text{мм}^3$  вирощувались методом газотранспортних реакцій [46]. Температурна залежність реальної частини  $\epsilon'(T)$  діелектричної проникності кристалів  $\text{CuInP}_2(\text{Se}_x\text{S}_{1-x})_6$  показана на рисунках 3.17-3.20. При заміщенні сірки на селен в  $\text{CuInP}_2\text{S}_6$  температура ФП першого роду досить швидко зменшується. Можемо побачити, що заміщення 2% сірки на селен зменшує  $T_c$  з 315 К до 300 К. Аномалія  $\epsilon'(T)$  при  $T_c$  стає меншою і температурний гістерезис цієї аномалії збільшується. Важливо, що, крім аномалії при  $T_c$ , при нижчих температурах з'являються дві аномалії (рис. 3.17). Найнижчий в районі 120 К, очевидно, пов'язаний з "замерзанням" доменної структури. На кривій  $\epsilon''(T)$  з'являється чіткий максимум уявної частини діелектричної постійної, пов'язаної з цим процесом релаксації. Подібні аномалії  $\epsilon'(T)$  і  $\epsilon''(T)$  спостерігаються і в сегнетоелектричній фазі  $\text{CuInP}_2\text{S}_6$  (див. вставку на рис. 3.17а). Через низьку рухливість і невелику

концентрацію доменних стінок вони менші. Насправді в  $\text{CuInP}_2\text{S}_6$  [95] коерцитивне поле становить декілька десятків кВ/см, а петлі діелектричного гістерезису майже прямокутні.

В твердих розчинах  $\text{CuInP}_2(\text{Se}_x\text{S}_{1-x})_6$  за рахунок дефектів кристалічної ґратки концентрація доменних стінок збільшується. Це, очевидно, приводить до зростання аномалій близько 120 К при заміні S на Se (рис. 3.17).

Цікаво, що для складу  $x = 0.02$  аномалії  $\epsilon'(T)$  і  $\epsilon''(T)$  явно з'являються трохи нижче  $T_c$ , поблизу  $T_1 \approx 290$  К (рис. 3.17). Скоріше за все має існувати новий механізм дипольного упорядкування в твердих розчинах  $\text{CuInP}_2(\text{Se}_x\text{S}_{1-x})_6$  на додаток до сегнетоелектричного ФП при  $T_c$  в кристалах  $\text{CuInP}_2\text{S}_6$ . При збільшенні  $x$  обидві аномалії і при  $T_c$  і при  $T_1$  розширюються. При  $x = 0.03$  можемо побачити (рис.3.17) широкий максимум на  $\epsilon'(T)$  тільки поблизу 240 К. При подальшому збільшенні концентрації селену цей максимум перетворюється на плато, яке простягається від 280 К до 120 К при  $x = 0.1, 0.2, 0.3$  і  $0.4$  (рис. 3.18).

В середині концентраційної залежності, як це чітко продемонстровано при  $x = 0.5$  і  $0.6$ , а також при  $x = 0.75$ , діелектрична сприйнятливість постійно зростає (рис. 3.19). При заміщенні селену сіркою в  $\text{CuInP}_2\text{Se}_6$  температура обох фазових переходів при  $T_1$  і  $T_c$  зменшується (рис. 3.20). Наприклад, для  $x = 0.95$  виникає максимум  $\epsilon'(T)$  при  $T_1 \approx 215$  К, і з'являється аномалія при  $T_c \approx 198$  К. При більш високих концентраціях сірки аномалія при  $T_c$  розширюється. Гістерезис спостерігається лише в інтервалі  $T_i$ ,  $T_i - 20$  К. Для високих концентрацій сірки при  $x = 0.8$  та  $0.7$  аномалія при ФП другого роду ( $T_i$ ) також стає достатньо широкою (рис. 3.20).

На основі температурного положення аномалій  $\epsilon'(T)$  побудована фазова діаграма для сегнетоелектриків типу  $\text{CuInP}_2(\text{Se}_x\text{S}_{1-x})_6$  (рис. 3.21). Фазовий перехід першого роду в кристалі  $\text{CuInP}_2\text{S}_6$  при  $T_c$  і заміні S на Se розщеплюється - спостерігаються аномалії при  $T_c$  і  $T_1$ . При збільшенні концентрації  $x$ , за рахунок сильно розмитих фазових переходів визначення точних температур з доступних діелектричних даних є проблематичним. На рис. 3.21. представлено положення дуже широкої високотемпературної аномалії  $\epsilon'(T)$  (в інтервалі 210-290 К) та положення низькотемпературного максимуму  $\epsilon''(T)$  (з інтервалом 140 - 80 К).

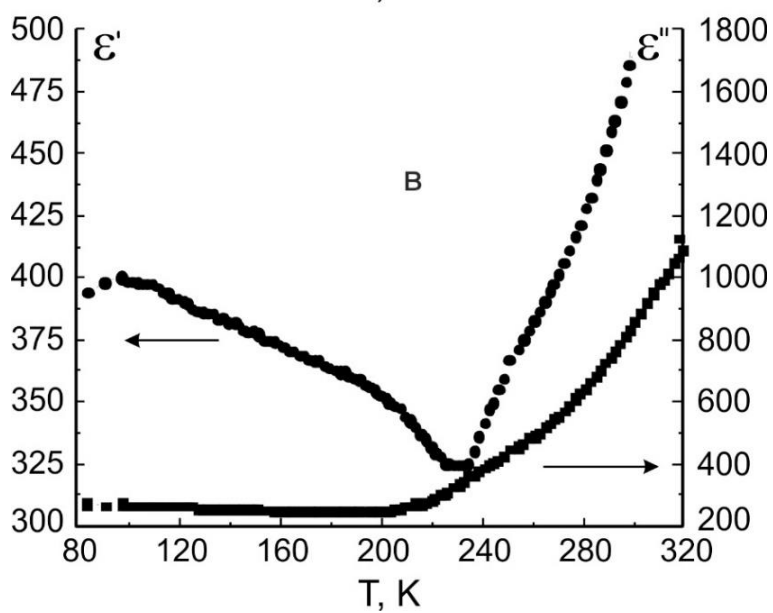
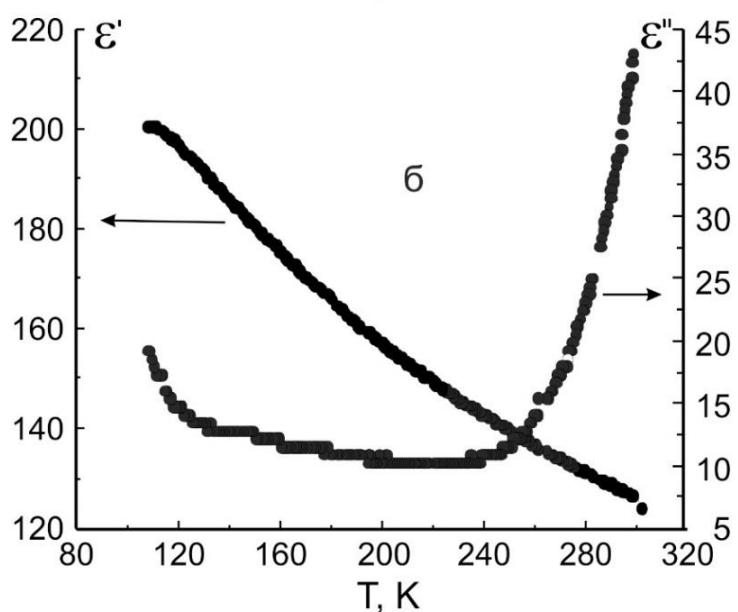
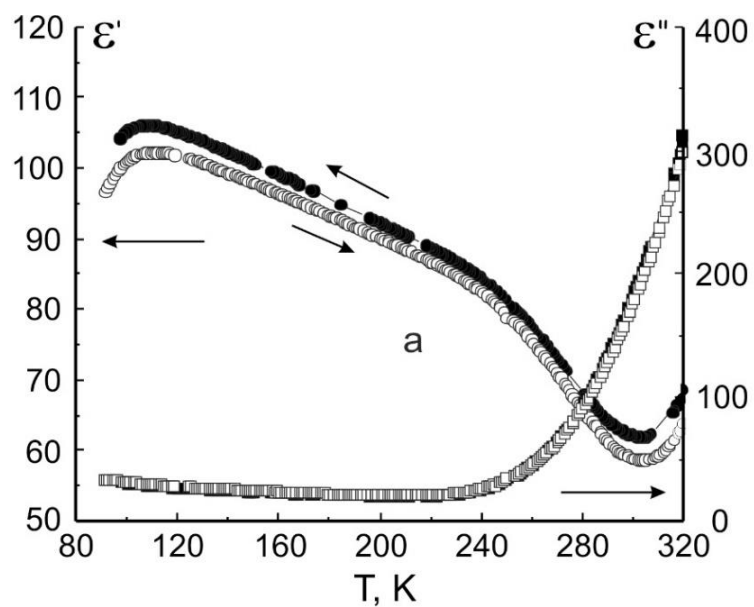


Рис. 3.19. Як і на рис. 3.17, для  $x = 0.5$  (а)  $0.6$  (б) і  $0.75$  (в).

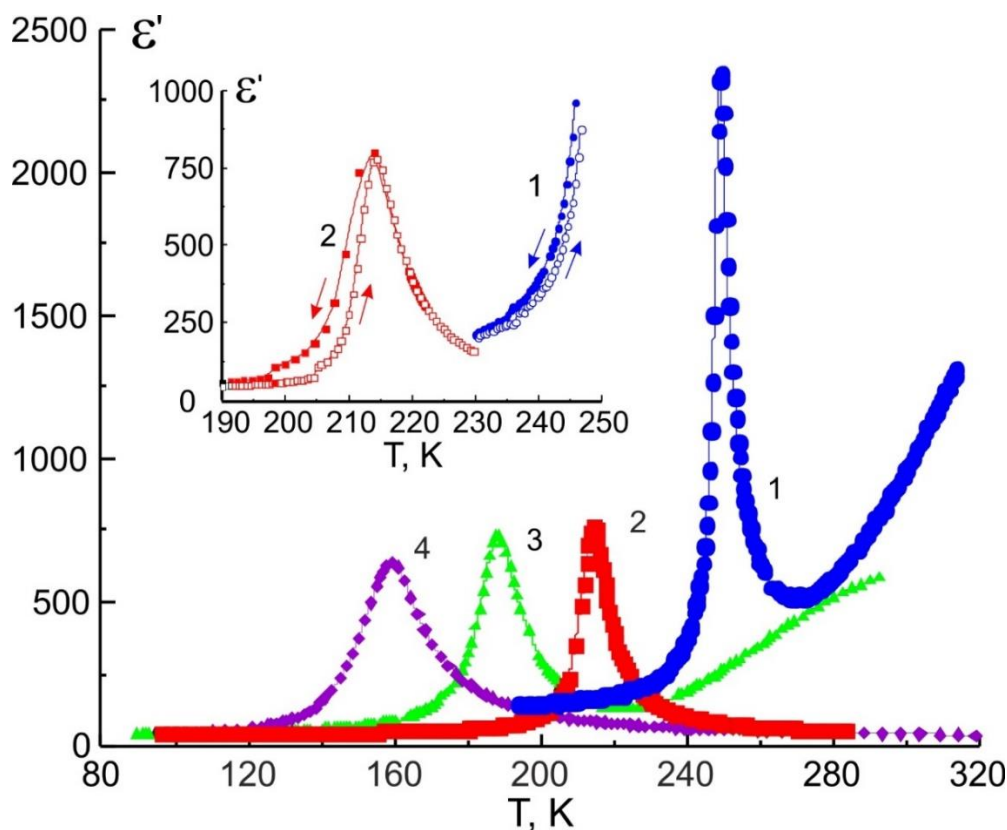


Рис. 3.20. Температурна залежність реальної частини діелектричної проникності на частоті  $10^4$  Гц для кристалів  $\text{CuInP}_2(\text{Se}_x\text{S}_{1-x})_6$  отриманих в режимі охолодження при  $x = 1 - 1, 0.95 - 2, 0.9 - 3$  та  $0.8 - 4$ . На вставці - збільшена частина графіка при  $x = 1 - 1$  і  $0.95 - 2$ , що ілюструє стрибок  $\epsilon'(T)$  при переходах від проміжної до сегнетоелектричної фази.

Проміжна фаза між  $T_i$  та  $T_c$  в  $\text{CuInP}_2\text{Se}_6$  при заміщенні  $\text{Se} \rightarrow \text{S}$  зміщується в бік більш низьких температур з невеликою зміною інтервалу  $T_i - T_c$  (рис. 3.20 і 3.21). При  $x > 0.9$  переходи на лінії  $T_c(x)$  розширюються. Лінії переходів  $T_i(x)$  можна простежити до  $x = 0.8$ .

Різка зміна кривої  $\epsilon'(T)$  відбувається в інтервалі між  $x = 0.8$  і  $x = 0.75$  (рис. 3.17 і 3.18). Для складу  $x = 0.8$  спостерігається максимум  $\epsilon'(T)$  при  $T_i > 160$  К. Тут, в сегнетоелектричній фазі при низькій температурі біля 100 К  $\epsilon' \approx 50$ . Для кристалу  $x = 0.75$  також біля 100 К  $\epsilon' \approx 400$  і максимум, який можна віднести до  $T_i$ , не може бути виявлений.

Діелектричні дані дозволяють визначити межі морфотропної фази  $x_m(T)$  між параелектричними фазами  $C2/c$  та  $P-31c$  та сегнетоелектричними фазами  $Cc$  та  $P31c$  в твердих розчинах  $\text{CuInP}_2(\text{Se}_x\text{S}_{1-x})_6$ . Очевидно, що ця границя знаходиться між  $x = 0.8$  та

0.75, де чітко змінюються діелектричні властивості параелектричної (при  $T > 160$  K) та сегнетоелектричної фази (близько 100-150 K).

Цікаво відзначити, що морфотропна фазова межа зміщується на фазовій діаграмі  $\text{CuInP}_2(\text{Se}_x\text{S}_{1-x})_6$  до складів з більш високою концентрацією селену. Для  $x > x_m$  чітко спостерігається ФП другого роду на лінії  $T_i(x)$ : тут аномалії  $\epsilon'(T)$  трохи ширші порівняно з чистим  $\text{CuInP}_2\text{Se}_6$ . З іншого боку, сильно розмиті ФП мають місце в твердих розчинах з  $x < x_m$ . Різниця, ймовірно, пов'язана з більшим розміром атомів Se. Очевидно, що заміщення  $\text{S} \rightarrow \text{Se}$  в  $\text{CuInP}_2\text{S}_6$  сильніше впливає на локальний потенціал іонів  $\text{Cu}^+$ , ніж на заміщення  $\text{Se} \rightarrow \text{S}$  в  $\text{CuInP}_2\text{Se}_6$ . Це підтверджується більш високою швидкістю зниження  $T_c$  з концентрацією біля  $x = 0$  у порівнянні з  $T_i$  поблизу  $x = 1$ :  $\delta T_c / \delta x \approx 8\text{K} / \text{моль } \%$ ,  $\delta T_i / \delta x \approx 5\text{K} / \text{моль } \%$ .

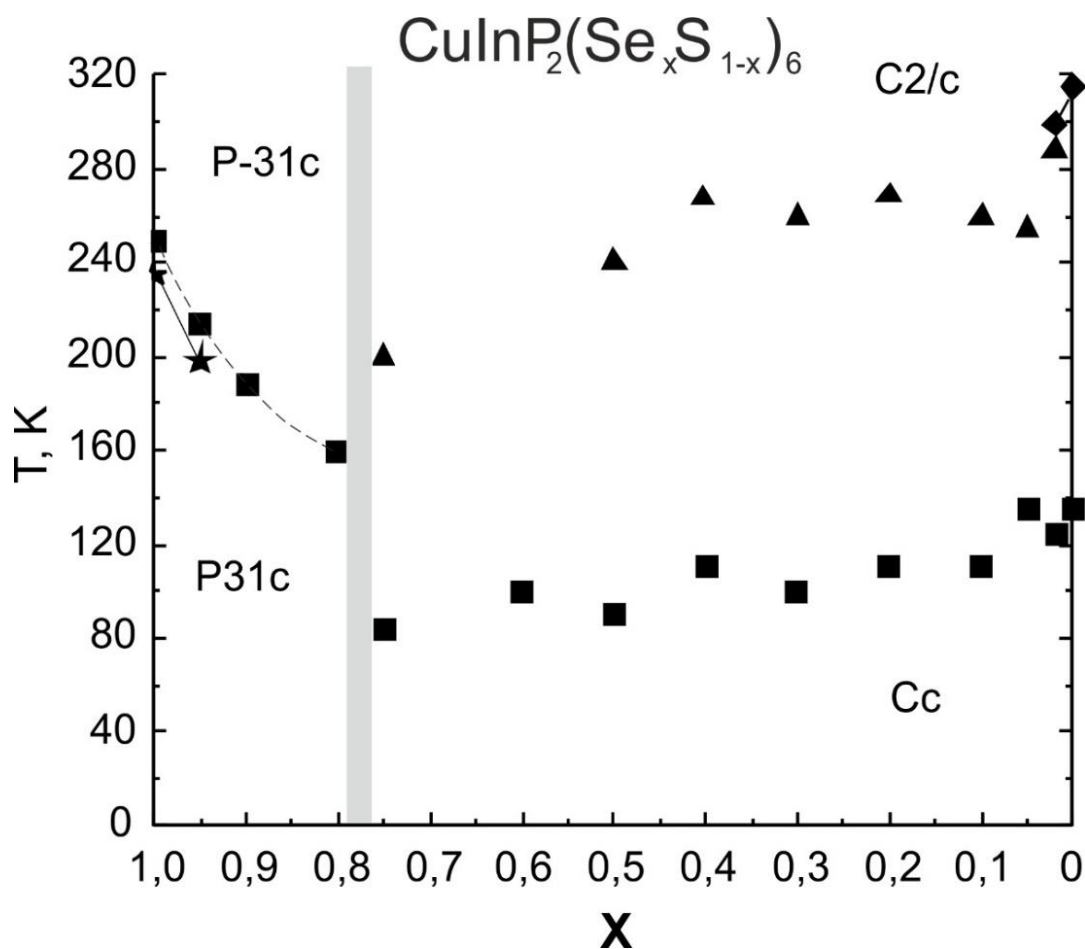


Рис. 3.21. Діаграма температура-концентрація для змішаних кристалів типу  $\text{CuInP}_2(\text{Se}_x\text{S}_{1-x})_6$ . Вертикальна тіньова лінія позначає морфотропну фазову межу.

Для твердих розчинів тривимірних кристалів  $\text{Sn}_2\text{P}_2(\text{Se}_x\text{S}_{1-x})_6$  розширення сегнетоелектричних фазових переходів досить слабке [96]. Для них підгратка катіонів  $\text{Sn}^{2+}$  є фероактивним, а ФП мають змішаний характер – типу зміщення та лад/безлад [97]. У випадку шаруватих кристалів  $\text{CuInP}_2\text{S}(\text{Se})_6$  ФП мають чіткий характер - лад/безлад і відбуваються при упорядкуванні іонів  $\text{Cu}^+$  в багатоямному локальному потенціалі, утвореному атомами халькогену в аніонній підгратці  $[\text{P}_2\text{S}(\text{Se})_6]^{4-}$  [37, 98]. Більш слабка кореляція флуктуацій  $\text{Cu}^+$  (порівняно з  $\text{Sn}^{2+}$ ), очевидно, визначає розширення ФП при деякому неоднорідному розподілі атомів халькогену в кристалах  $\text{CuInP}_2(\text{SexS}_{1-x})_6$  при  $x < x_m$ .

Морфотропна фазова границя у змішаних сегнетоелектричних кристалах  $\text{CuInP}_2(\text{Se}_x\text{S}_{1-x})_6$  між моноклінною параелектричною та сегнетоелектричними фазами зі сторони  $\text{CuInP}_2\text{S}_6$  і тригональною параелектричною та сегнетоелектричною фазами зі сторони  $\text{CuInP}_2\text{Se}_6$  спостерігається між  $x = 0.75$  і  $x = 0.8$ . При змішуванні атомів халькогену в підгратці аніону  $[\text{P}_2\text{S}(\text{Se})_6]^{4-}$  упорядкування іонів  $\text{Cu}^+$  ефективно сприяє розширенню фазових переходів типу лад/безлад. Спостерігається сильне розширення при заміщенні менших атомів сірки більшими атомами селену в  $\text{CuInP}_2\text{S}_6$ . Воно зростає з концентрацією Se до  $x_m$ . В складах з  $x > x_m$  переходи другого роду з параелектричної до проміжної фази (лінія  $T_i(x)$ ) чітко спостерігаються в той час, як діелектричні аномалії при переходах від проміжної фази до сегнетоелектричної фази, повністю зникають [99].

### **3.5. Фононні спектри та фазові переходи в сегнетоелектриках $\text{CuInP}_2(\text{Se}_x\text{S}_{1-x})_6$**

Незважаючи на діелектричні дослідження залишаються відкритими два питання, які стосуються фазової діаграми сегнетоелектриків типу  $\text{CuInP}_2(\text{Se}_x\text{S}_{1-x})_6$ : характер нестабільності ґратки при морфотропних фазових переходах поблизу  $x \approx 0.75$  та походження сильних релаксаційних діелектричних аномалій в сегнетоелектричній фазі для твердих розчинів з  $x < 0.75$ ?



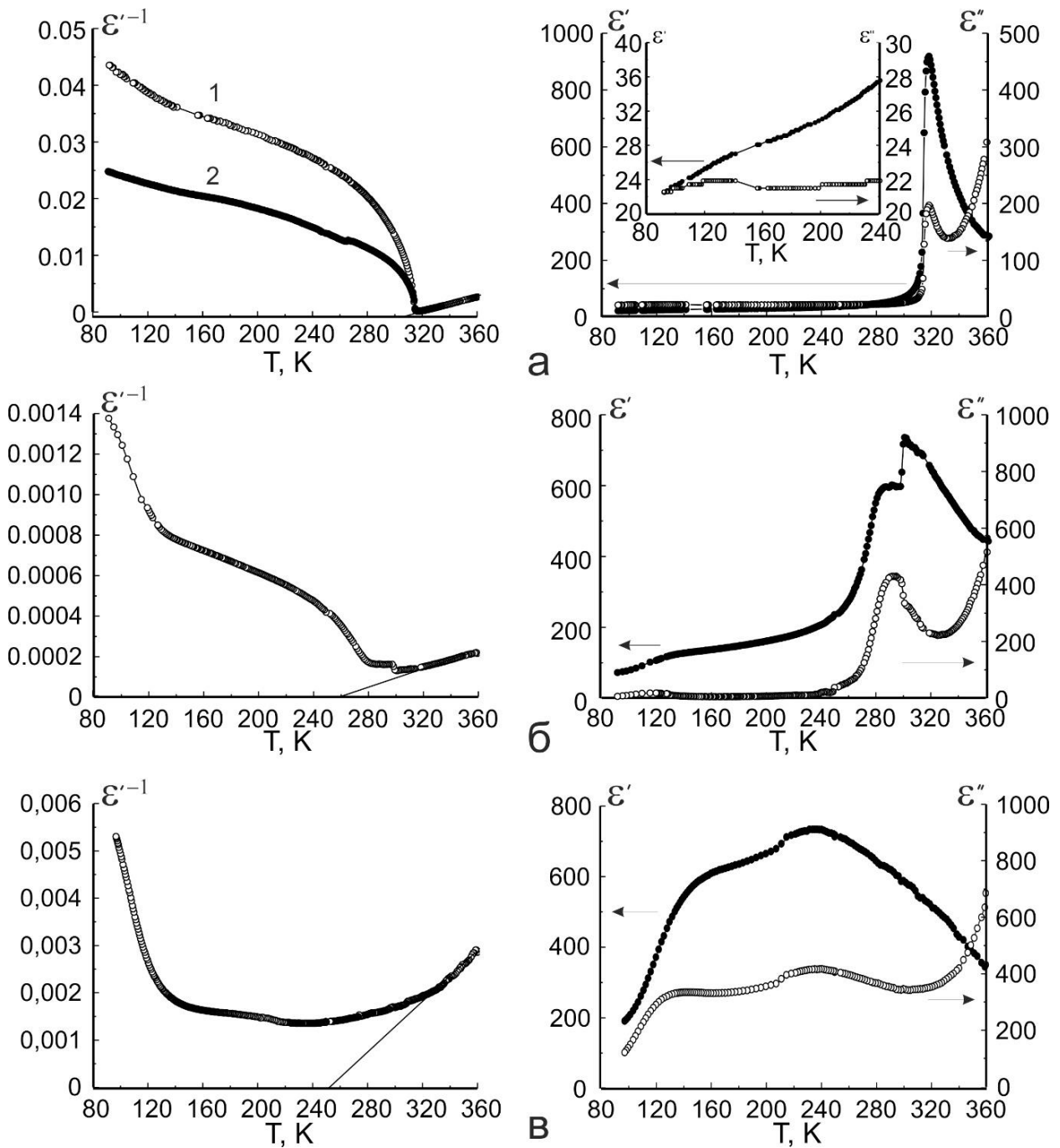


Рис. 3.22. Температурні залежності реальної та уявної частин діелектричної проникності (праворуч) та оберненого значення діелектричної проникності (ліворуч) для кристалів  $\text{CuInP}_2(\text{Se}_x\text{S}_{1-x})_6$  на частоті  $10^4$  Гц виміряні в режимі охолодження для складів  $x = 0$  (а),  $0.02$  (б) та  $0.05$  (в). На вставці показана збільшена частина графіка  $x = 0$  в інтервалі температур  $80\text{-}240$  К. Для температурних залежностей оберненого значення діелектричної проникності на частоті  $10^4$  Гц (для зразків  $\text{CuInP}_2\text{S}_6$  отриманих методів Бріджмена (1) та методом газотранспортних реакцій (2)) показано лінійне наближення в параелектричній фазі.



Були досліджені властивості твердих розчинів  $\text{CuInP}_2(\text{Se}_x\text{S}_{1-x})_6$  з малими концентраціями атомів селену, для яких все ще спостерігається сегнетоелектричний фазовий перехід між моноклінними фазами. Ми вивчали відносно невеликий інтервал концентрацій, але отримані дані можуть бути використані для деяких висновків щодо всієї фазової діаграми (рис.3.21). Досліджувались ефекти аніонної заміни в змішаних кристалах  $\text{CuInP}_2(\text{Se}_x\text{S}_{1-x})_6$  на спектрах комбінаційного розсіювання в низькочастотному діапазоні, які представляють зовнішні коливання ґратки, в інтервалі  $0 \leq x \leq 0.25$ . Вимірювання Раманівських спектрів проводились для ZZ-компонент тензора розсіювання, використовуючи He-Ne ( $\lambda = 632.8$  нм) лазер в якості джерела збудження. Роздільна здатність була не гірша за  $2 \text{ см}^{-1}$  [100, 101, 102]. Для зразків з  $x = 0, 0.02$  та  $0.05$  діелектрична проникність в діапазоні  $10^2 - 10^4$  Гц досліджувалась, як описано раніше [46], для отримання інформації про процеси "заморожування" в сегнетоелектричній фазі. Для візуалізації поведінки температурної поведінки параметра порядку в сегнетоелектричній фазі кристалу  $\text{CuInP}_2\text{S}_6$  були проведені вимірювання оптичного двопроменезаломлення методом Сенармона. Досліджені монокристали були отримані методом газотранспортних реакцій [46]. Діелектричні властивості визначені також і для зразка  $\text{CuInP}_2\text{S}_6$ , вирощеного методом Бріджмана.

Попередні діелектричні дослідження [46] дозволили запропонувати фазову діаграму для сегнетоелектриків  $\text{CuInP}_2(\text{Se}_x\text{S}_{1-x})_6$ , показану на рис. 3.21. Як видно з рис. 3.22 (а) та 3.23, для кристалів  $\text{CuInP}_2\text{S}_6$  фазовий перехід першого роду знаходиться при  $T_c \approx 315$  К.

В сегнетоелектричній фазі також спостерігаються невеликі аномалії в реальній та уявній частинах діелектричної проникності поблизу 120 К. Вклад в діелектричну проникність, який обумовлений внеском доменних стінок, як правило, виявляється при  $T > 240$  К. Як видно з залежностей  $\epsilon^{-1}(T)$  (рис. 3.22 (а) та 3.23) для різних зразків  $\text{CuInP}_2\text{S}_6$  (отриманих методами газового транспорту або методом Бріджмена) поведінка Кюри-Вейса в параелектричній фазі схожа, а температура Кюри  $T_0 \approx 300$  К. В сегнетоелектричній фазі реальна частина діелектричної проникності різна, що ілюструє вплив дефектів кристалічної структури на діелектричний вклад доменних стінок та низькотемпературний (близько 120 К) вклад релаксаційного механізму поляризації. У сегнетоелектричній фазі близько 120К спостерігається

чітка частотна дисперсія  $\varepsilon^*$  (рис. 3.23), при тому майже відсутній температурний гістерезис діелектричної проникності [103].

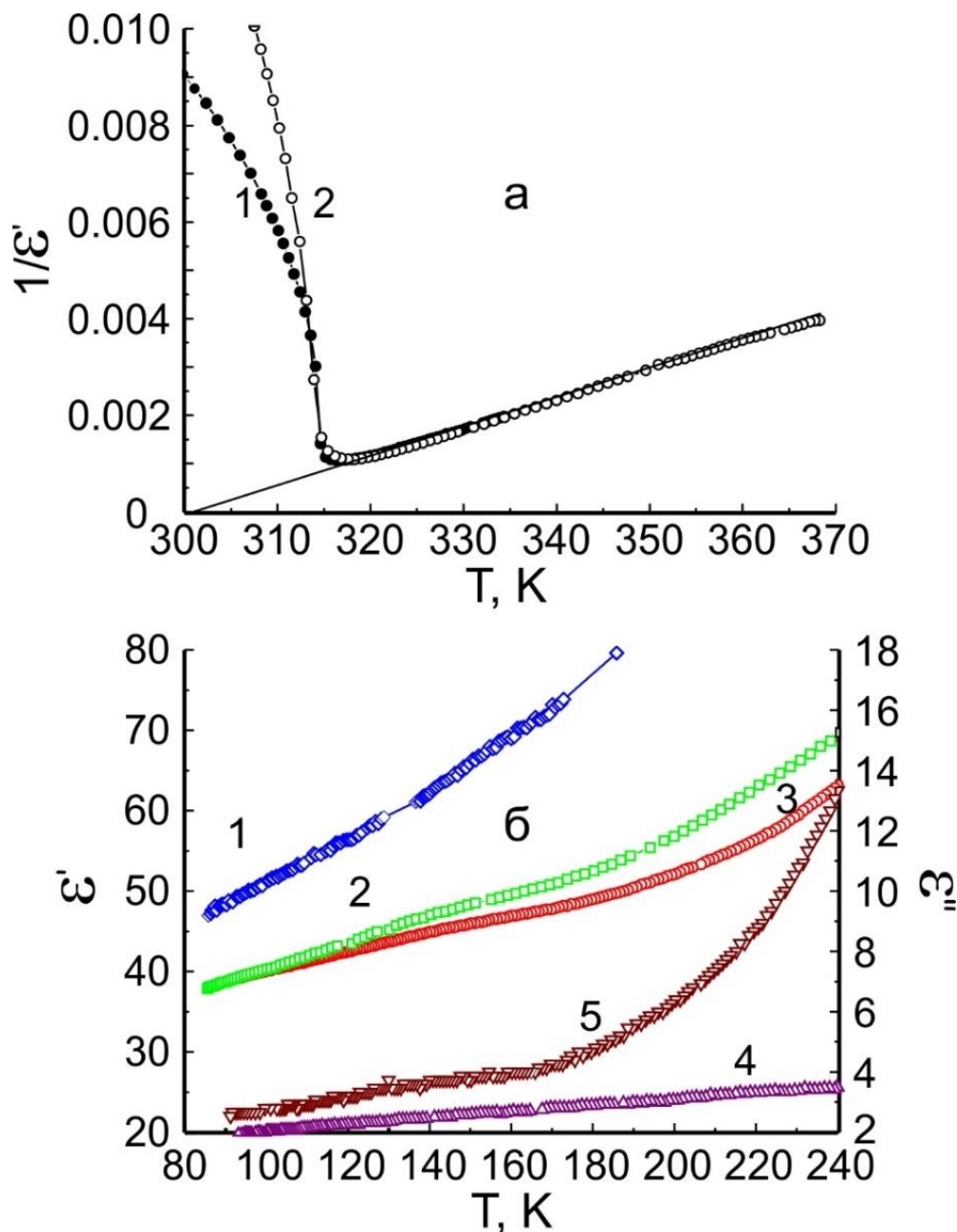


Рис. 3.23. Температурні залежності діелектричних властивостей кристалів  $\text{CuInP}_2\text{S}_6$ : (а) обернене значення діелектричної проникності на  $10^4$  Гц поблизу фазового переходу в зразках, вирощених методами Бріджмена (1) та газового транспорту (2); (б) температурні залежності реальної (1 -  $10^2$ , 2 -  $10^3$ , 3 -  $10^4$ , 4 -  $10^5$  Гц) та уявної ( $10^5$  Гц) частин діелектричної проникності в сегнетоелектричній фазі для газотранспортного зразка.

Температурна залежність оптичного двопронезаломлення для кристала  $\text{CuInP}_2\text{S}_6$  (отриманого із газової фази), показана на рис. 3.24, яка чітко ілюструє фазовий перехід першого роду біля  $T_c \approx 315$  К, а також підтверджує відсутність будь-якої аномалії спонтанної поляризації в сегнетоелектричній фазі. Так, дійсно, близько 120 К існують лише деякі процеси "замороження", які з'являються в діелектричній проникності.

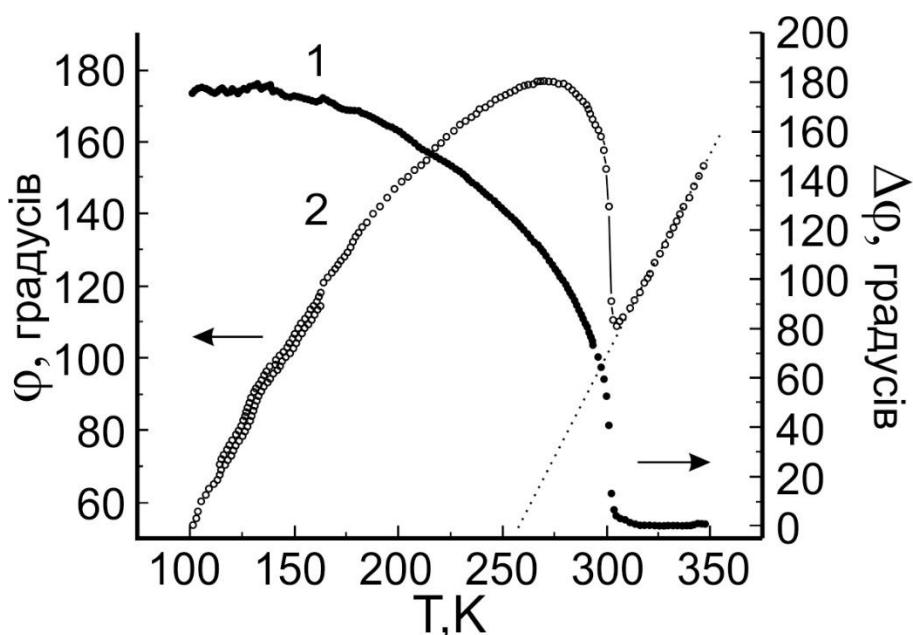


Рис. 3.24. Температурна залежність двопронезаломлення (1) та її аномальної частини (2) у сегнетоелектричній фазі кристала  $\text{CuInP}_2\text{S}_6$  [102].

При невеликих відсотках заміни S на Se ( $x = 0.02$ ) температура фазового переходу сильно знижується ( $T_c \approx 300$  К,  $T_0 \approx 260$  К) (рис. 3.17 (б)), а вклад доменних стінок при 240-300 К і релаксаційний діелектричний внесок близько 120 К стають яскравішими. Для зразка з  $x = 0.05$  стрибок  $\epsilon'(T)$  при  $T_c$  вже не спостерігається. Тут на залежностях  $\epsilon'(T)$  та  $\epsilon''(T)$  спостерігаються максимуми близько 240 К, а лінійна екстраполяція  $\epsilon^{-1}(T)$  з параелектричної фази також показує, що  $T_0$  знаходиться поблизу тої же температури (рис.3.22 (в)). Отже, для даного складу сегнетоелектричній фазовий перехід першого роду ( $C2/c \leftrightarrow Cc$ ) вже сильно розмитий.

Очевидно, що при зростанні вмісту Se температура  $T_c$  швидко зменшується, як показано пунктиром на рис. 3.21. Діелектричний внесок, в околі 120 К обумовлений "заморожуванням" стає домінуючим в області  $x = 0.3-0.75$ , а його наявність показана не

заштрихованими квадратами на рис. 3.17. Можна припустити, що на середній ділянці фазової діаграми твердого розчину  $\text{CuInP}_2(\text{Se}_x\text{S}_{1-x})_6$  сегнетоелектричний полярний стан не реалізується, але, швидше за все, з'являється стан дипольного скла. Очевидно, що перетин пониження лінії  $T_c(x)$  з незмінною її температурною позицією (не штриховані квадрати) та "процес заморожування" в обговорюваній частині  $T$ - $x$  фазової діаграми, яка містить моноклінні фази (рис. 3.21), очевидно, пов'язаний з різними умовами для упорядкування  $\text{Cu}^+$  іонів і для «заморожування» при охолодженні для чистої сполуки  $\text{CuInP}_2\text{S}_6$  і для твердих розчинів, легованих селеном.

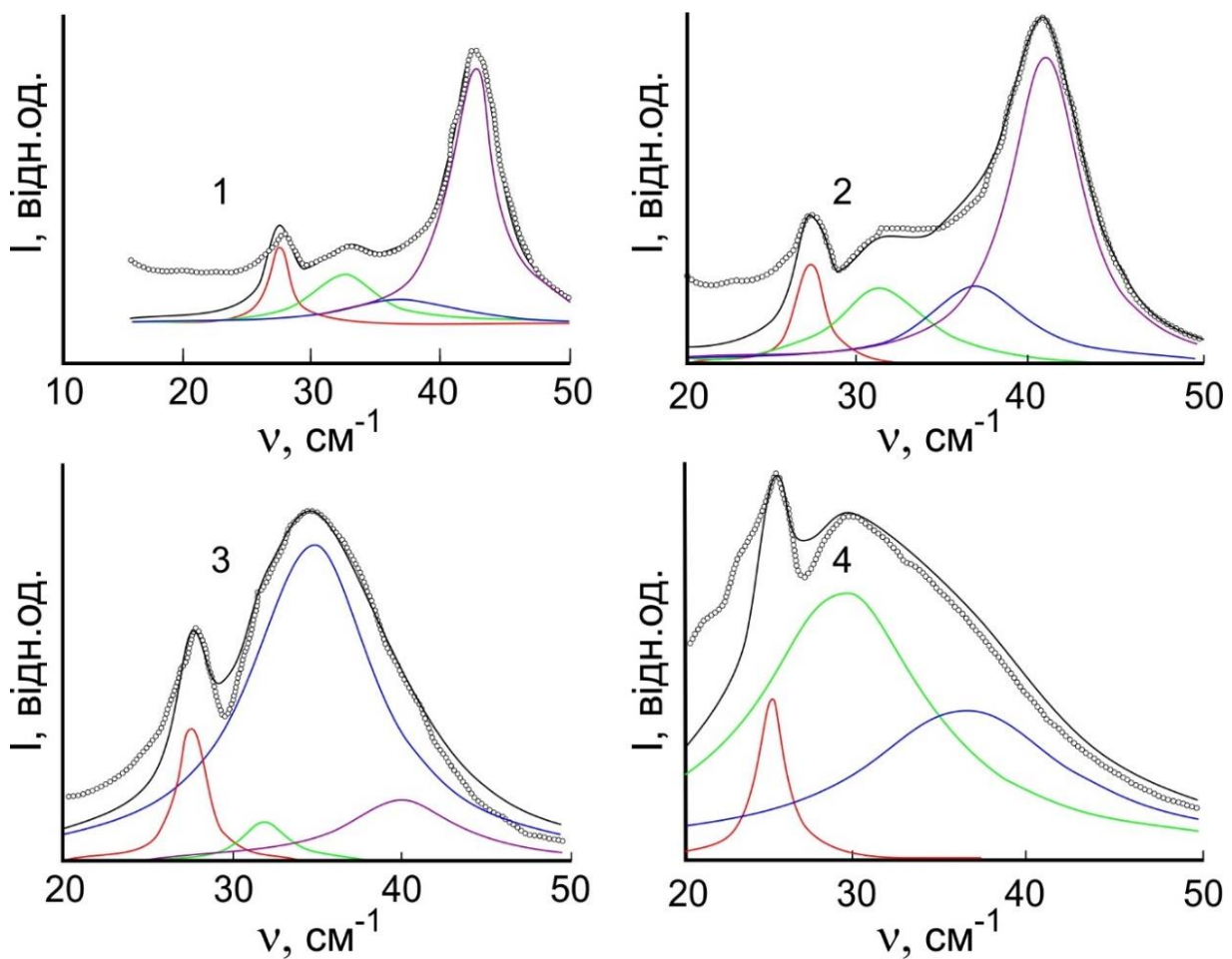


Рис. 3.25. Підгонка ліній спектрів комбінаційного розсіювання симетрії  $A'$  при 95 К (1) та 314 К (2) в сегнетоелектричній фазі та симетрії  $A_g$  при 321 К (3) та 370 К (4) в параелектричній фазі кристалу  $\text{CuInP}_2\text{S}_6$  [102].

Проаналізуємо дані комбінаційного розсіювання. Температурна залежність спектрів для повносиметричних мод ( $A'$  при  $T < T_c$ ,  $A_g$  при  $T > T_c$ ) в кристалі  $\text{CuInP}_2\text{S}_6$  показана на рис. 3.25. Елементарна комірка

для цього кристала містить дві формульні одиниці в двох шарах структури. Отже, як впливає з попереднього аналізу [100, 101], на низьких частотах крім трьох трансляційних мод іонів  $\text{Cu}^+$  також можуть бути представлені три спектральні лінії, пов'язані з коливаннями "жорстких шарів".

Дійсно, аналіз спектрів комбінаційного розсіювання (рис. 3.25) з підгонками контурами Лоренца показує, що крім трьох сильно затухаючих мод в області  $30\text{-}50\text{ см}^{-1}$  (пов'язаних з динамікою міді [100, 101]) представлена досить чітка спектральна лінія біля  $28\text{ см}^{-1}$ . Остання може бути обумовлена коливаннями іншого характеру - відносним переміщенням структурних шарів в цілому (моди "жорстких шарів"). Подібна мода також може бути пов'язаний з малою інтенсивністю смуги близько  $20\text{ см}^{-1}$ . Температурна залежність частот та коефіцієнтів загасання для обговорюваних спектральних ліній представлена на рис. 3.26. Можна бачити, що затухання найнижчої частоти є найменшою і вона не зростає при переході до параелектричної фази.

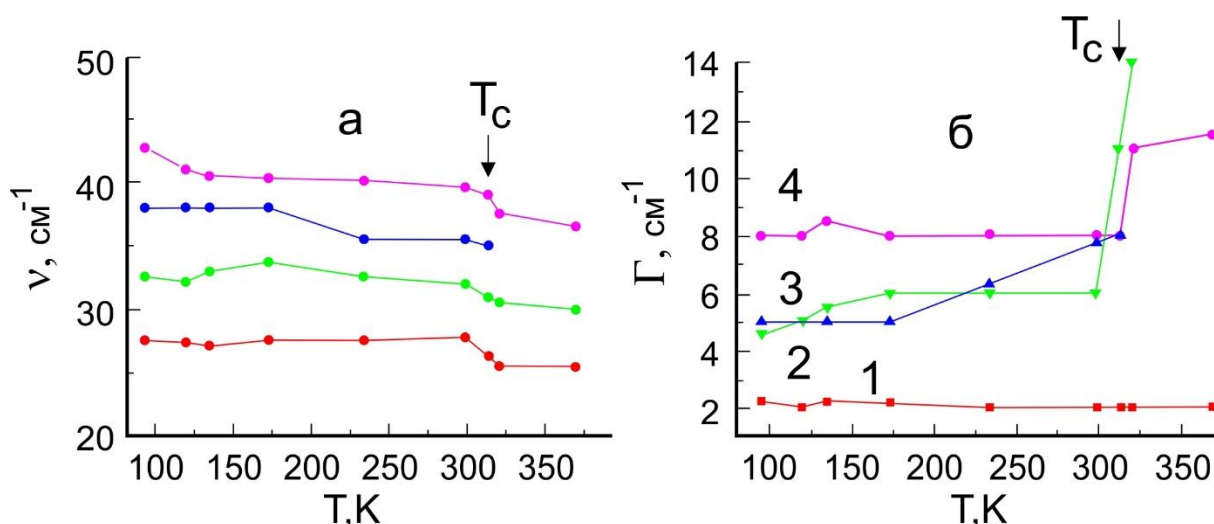


Рис. 3.26. Температурна залежність частоти (а) та затухання (б) низькоенергетичних повносиметричних оптичних мод в кристалі  $\text{CuInP}_2\text{S}_6$  [102].

Концентраційна залежність фононних спектрів в твердих розчинах 2D шаруватих кристалів  $\text{CuInP}_2(\text{Se}_x\text{S}_{1-x})_6$  (рис. 3.27) демонструє суттєві відмінності від тривимірних кристалів  $\text{Sn}_2\text{P}_2(\text{Se}_x\text{S}_{1-x})_6$  [102]. Для змішаних кристалів  $\text{Sn}_2\text{P}_2(\text{Se}_x\text{S}_{1-x})_6$  спостерігаються 6 додаткових смуг у частотному інтервалі  $240\text{-}380\text{ см}^{-1}$ , які пов'язані з внутрішніми коливаннями різних  $(\text{P}_2\text{Se}_k\text{S}_{6-k})^{4-}$  ( $k = 1, \dots, 6$ ) конфігурацій

аніонів. Концентраційна залежність їх інтенсивностей свідчить про статистичний розподіл атомів халькогену в цих розчинах [104].

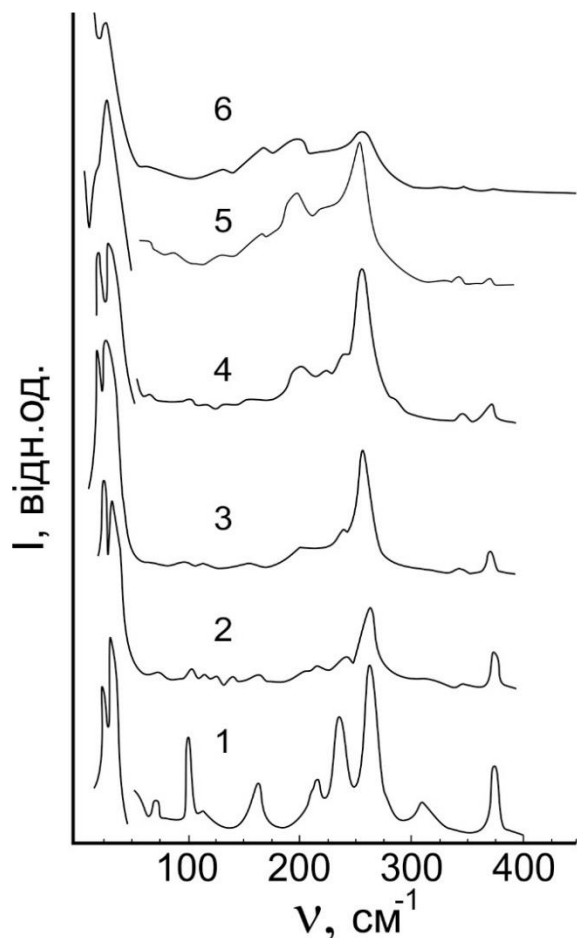


Рис. 3.27. Спектр комбінаційного розсіювання для кристалів  $\text{CuInP}_2\text{S}_6$  - 1,  $\text{CuInP}_2(\text{Se}_x\text{S}_{1-x})_6$ :  $x = 0.02$  - 2,  $x = 0.05$  - 3,  $x = 0.1$  - 4,  $x = 0.2$  - 5 і  $x = 0.25$  - 6 при кімнатній температурі [102].

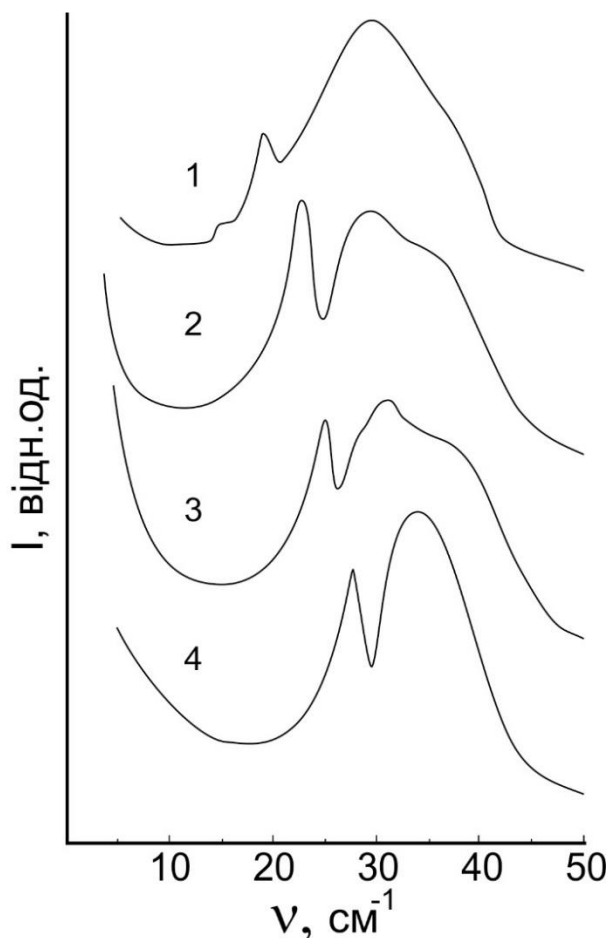


Рис. 3.28. Низькочастотні спектри комбінаційного розсіювання для кристалів  $\text{CuInP}_2\text{S}_6$  324 К (параелектрична фаза) - 1, і для кристалів  $\text{CuInP}_2(\text{Se}_x\text{S}_{1-x})_6$ :  $x = 0.05$  - 2,  $x = 0.1$  - 3,  $x = 0.2$  - 4 при кімнатній температурі [102].

Концентраційна поведінка спектрів комбінаційного розсіювання для кристалів  $\text{CuInP}_2(\text{Se}_x\text{S}_{1-x})_6$  має більш складний характер, що, очевидно, пов'язано з перетворенням конфігурації аніонів  $[\text{P}_2\text{X}_6]^{4-}$  (X - S, Se) при переході з 3D до 2D структур. До речі, дані комбінаційного розсіювання [102] підтверджують статистичний розподіл атомів халькогену по ділянках кристалічної ґратки та утворення твердих розчинів  $\text{CuInP}_2(\text{Se}_x\text{S}_{1-x})_6$  за рахунок заміщення відповідних атомів.



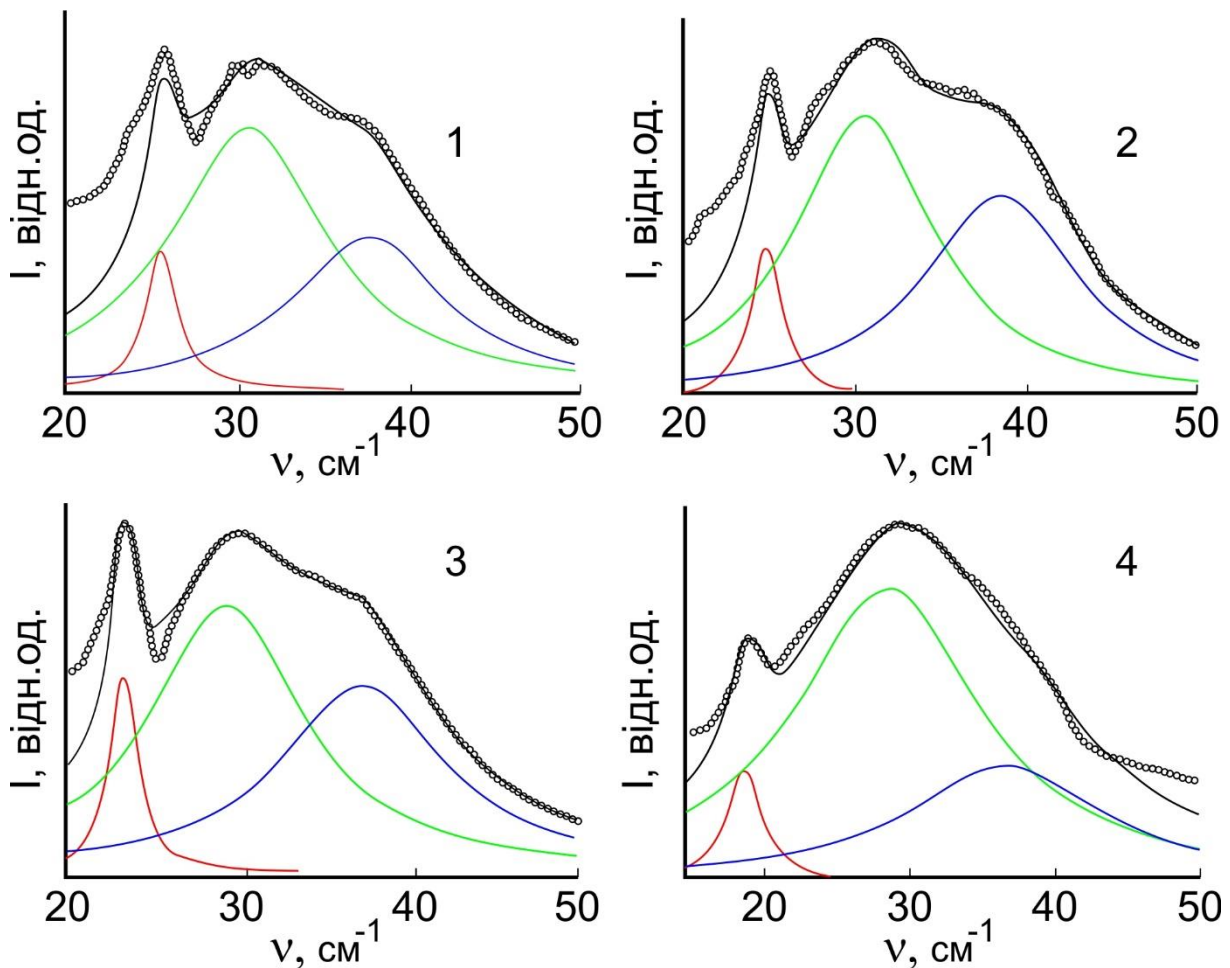


Рис. 3.29. Підгонка низькоенергетичних спектрів комбінаційного розсіювання шляхом суперпозиції трьох контурів Лоренца (точки - експериментальні дані) для твердих розчинів  $\text{CuInP}_2(\text{Se}_x\text{S}_{1-x})_6$  з  $x = 0 - 1$ ,  $0.05 - 2$ ,  $0.1 - 3$ ,  $0.2 - 4$  [102].

Важливо зазначити, що концентраційне перетворення низькоенергетичних спектрів комбінаційного розсіювання для змішаних кристалів  $\text{CuInP}_2(\text{Se}_x\text{S}_{1-x})_6$  (рис. 3.27 і 3.28) показує іншу поведінку в порівнянні з обговорюваною раніше (рис. 3.4) температурною залежністю спектрів для низькоенергетичних оптичних мод решітки в кристалі  $\text{CuInP}_2\text{S}_6$ . При апроксимації низькочастотних спектрів твердих розчинів контурами Лоренца (рис. 3.29) було встановлено, що при підвищенні концентрації Se частота раніше позначених мод "жорсткого шару" сильно зменшується (рис. 3.30).

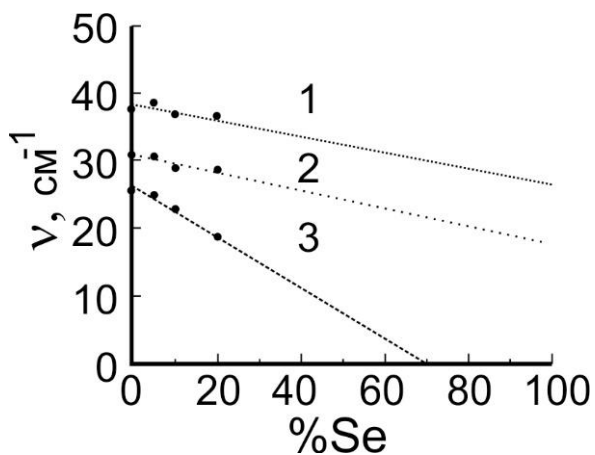


Рис. 3.30. Концентраційна залежність частот низькоенергетичних оптичних мод в твердих розчинах  $\text{CuInP}_2(\text{Se}_x\text{S}_{1-x})_6$  при кімнатній температурі.

З представлених даних комбінаційного розсіювання можна побачити визначити різницю в характері нестійкості ґратки при температурно-індукованому фазовому переході з полярного в центросиметричну фазу в кристалі  $\text{CuInP}_2\text{S}_6$  і індукованому заміною S на Se морфотропному фазовому переході з моноклінної в тригональну фазу в твердих розчинах  $\text{CuInP}_2(\text{Se}_x\text{S}_{1-x})_6$ . Перший перехід пов'язаний з упорядкуванням іонів  $\text{Cu}^+$ , який представлений в спектрах комбінаційного розсіювання шляхом сильного затухання мод решітки  $[100, 101]$ , а в діелектричних спектрах - релаксаційною дисперсією в області  $10^8 - 10^{10}$  Гц [105]. Очевидно, морфотропні фазові переходи пов'язані з відносним переміщенням шарів кристалічної структури, що може бути продемонстровано нестійкістю моди «жорсткого шару».

### 3.6. Фазові переходи і ефекти розупорядкування в шаруватих сегнетоелектриках $\text{CuInP}_2\text{S}(\text{Se})_6$

Для уточнення фазової діаграми твердих розчинів  $\text{CuInP}_2(\text{Se}_x\text{S}_{1-x})_6$  проведені дослідження дифракції рентгенівських променів, оптичного двопроменезаломлення, комбінаційного розсіювання світла та порівняння отриманих даних з низькочастотними діелектричними властивостями кристалів.

Дослідження дифракції рентгенівського випромінювання проводились з використанням порошкового дифрактометра ДРОН-3, який працює у геометрії Бреґґа-Брентано з використанням  $\text{Ni}$ -фільтрованого випромінювання  $\text{CuK}_\alpha$ . Отримані дифрактограми були проаналізовані за допомогою програмного забезпечення XTLSM.



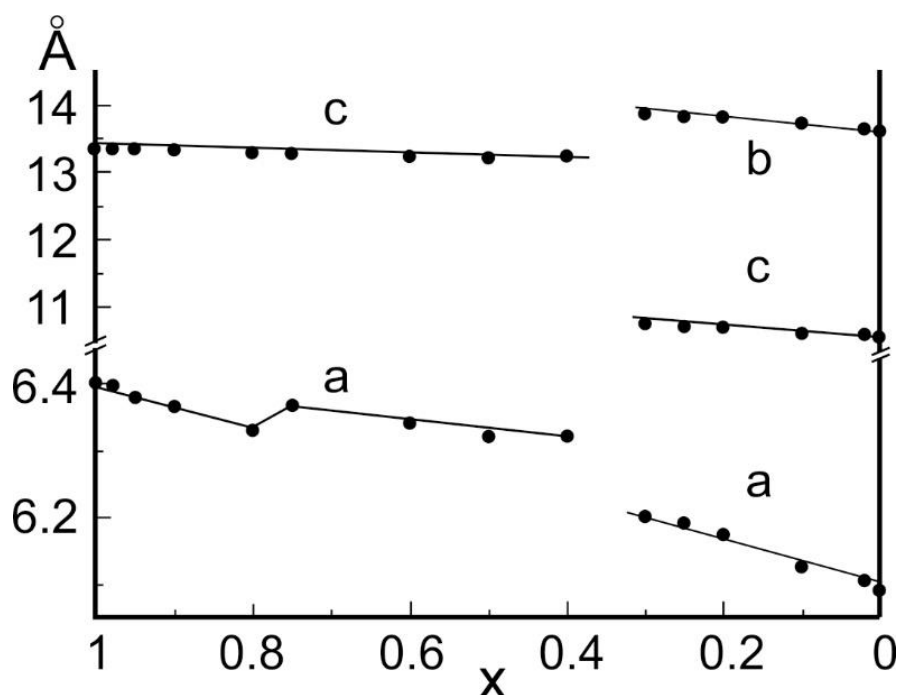


Рис. 3.31. Концентраційна залежність параметрів ґратки моноклінної (при  $x \leq 0.3$ ) або тригональної (при  $x \geq 0.4$ ) елементарної комірки для змішаних кристалів  $\text{CuInP}_2(\text{Se}_x\text{S}_{1-x})_6$  при 295 К.

Дані рентгенівської дифракції показують, що при кімнатній температурі структура твердих розчинів  $\text{CuInP}_2(\text{Se}_x\text{S}_{1-x})_6$  в діапазоні  $0 \leq x \leq 0.3$  моноклінна, а параметри ґратки збільшуються в інтервалах  $a = 6.096\text{--}6.201$  Å,  $b = 10.565\text{--}10.756$  Å,  $c = 13.623\text{--}13.871$  Å,  $\beta = 107.09\text{--}107.18^\circ$ . Структура фази в межах складу в діапазоні  $0.4 \leq x \leq 1$  тригональна, тут при підвищенні вмісту селену параметри ґрати збільшуються в інтервалі  $a = 6,331\text{--}6,402$  Å,  $c = 13,242\text{--}13,358$  Å (рис. 3.31). В моноклінних фазах напрямки  $[100]$  та  $[010]$  розміщуються в структурних шарах, а напрямок  $[010]$  збігається з віссю симетрії  $C_2$ . У тригональних фазах напрямок  $[001]$  перпендикулярний до шарів і збігається з віссю симетрії  $C_3$ .

Концентраційна залежність об'єму елементарної комірки показана на рис 3.32. Добре видно стрибок цієї залежності в інтервалі між  $x = 0.3$  і  $0.4$  та злом поблизу  $x = 0.8$ . Останнє, очевидно, визначається різкою зміною параметра  $a$  ґратки між  $x = 0.75$  і  $0.8$ , яка пов'язана з розташуванням структури уздовж шарів (рис. 3.31).

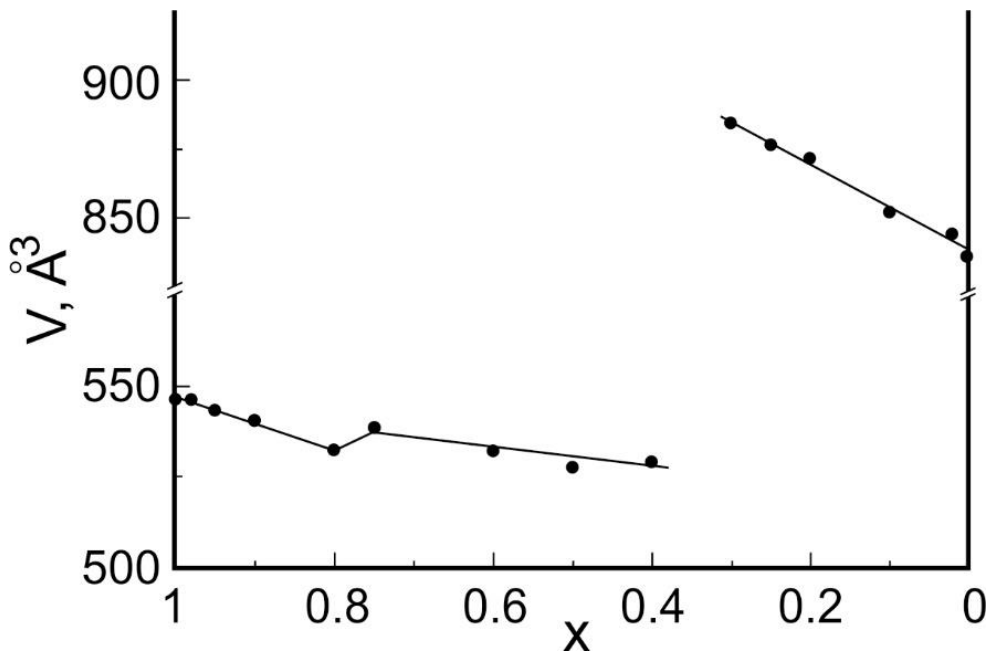


Рис. 3.32. Концентрація залежність об'єму елементарної комірки для змішаних кристалів  $\text{CuInP}_2(\text{Se}_x\text{S}_{1-x})_6$  при 295 К.

Поляризаційні оптичні спостереження показують, що в області концентрації між  $x = 0.4$  та  $x = 0.8$  при кімнатній температурі твердий розчин має одновісну кристалічну структуру. Отже, при  $x \approx 0.8$  явно реалізується перехід між фазами з віссю симетрії третього порядку.

Згідно оптичних та діелектричних даних [49, 106] (див. також рис. 3.17 та 3.20) при заміщенні сірки на селен в  $\text{CuInP}_2\text{S}_6$  параелектрична фаза C2/c при кімнатній температурі існує лише до  $x \approx 0.05$ . При цій концентрації фазовий перехід в сегнетоелектричну фазу Cc вже сильно розмивається. В даному випадку спостерігається лише невелике відхилення на концентраційній залежності параметра решітки поблизу  $x = 0.05$  (рис. 3.31).

Для вимірювання температурної поведінки параметра порядку в сегнетоелектричній Cc фазі кристалів  $\text{CuInP}_2(\text{Se}_x\text{S}_{1-x})_6$  в інтервалі  $x = 0 \div 0.1$  була використана методика оптичного двопронезаломлення. Встановлено, що температура сегнетоелектричного переходу між моноклінними фазами швидко зменшується в результаті заміщення сірки на селен. При цьому спостерігається явний стрибок двопронезаломлення при фазовому переході першого роду в чистих кристалах  $\text{CuInP}_2\text{S}_6$  (рис. 3.33). Але в випадку змішаних кристалів  $x = 0.05$  температурна залежність аномалії двопронезаломлення вже розмивається, і більше того, для складу  $x = 0.1$  можемо спостерігати лише слабке безперервне зростання нижче 240 К. Також можна

побачити швидко зменшення аномального внеску до температурної залежності двопроменезаломлення в сегнетоелектричній фазі при заміні сірки на селен.

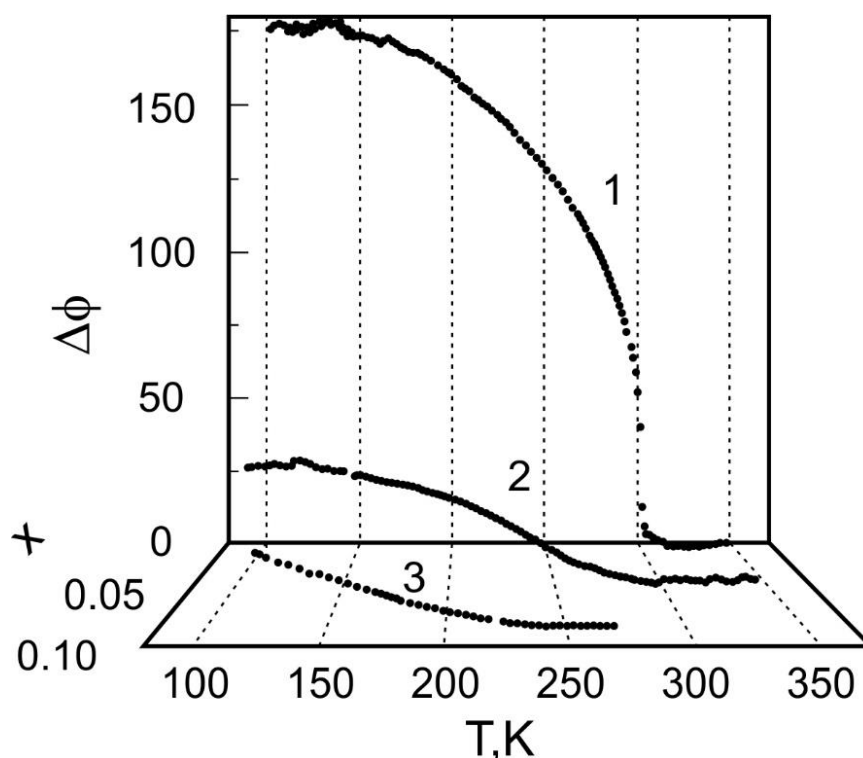


Рис. 3.33. Температурно-концентраційні залежності аномальної частини оптичного двопроменезаломлення для змішаних кристалів  $\text{CuInP}_2(\text{Se}_x\text{S}_{1-x})_6$  з 1 -  $x=0$ ; 2 -  $x=0.05$ ; 3 -  $x=0.1$  [50].

Дослідження комбінаційного розсіювання світла свідчить про багатомодовий характер перетворення фононних спектрів в змішаних кристалах  $\text{CuInP}_2(\text{Se}_x\text{S}_{1-x})_6$  у частотному інтервалі внутрішніх валентних коливань  $[\text{P}_2(\text{Se}_x\text{S}_{1-x})_6]^{4-}$  аніонів, а саме біля  $380 \text{ cm}^{-1}$  [94]. Для твердих розчинів типу  $\text{Sn}_2\text{P}_2(\text{Se}_x\text{S}_{1-x})_6$  додаткові смуги з максимальною інтенсивністю у цій частотній області розташовані в центрі інтервалу концентрацій, а в випадку кінцевих значень концентрацій сульфїду та селенїду, пов'язані з внутрішніми коливаннями різних аніонних домішкових конфїгурацій. Інтенсивність додаткових смуг пропорційна ймовірності появи структурних груп  $\text{P}_2(\text{Se}_k\text{S}_{6-k})$  ( $k = 1, \dots, 6$ ) з певним вмістом S та Se для заданої концентрації  $x$  твердого розчину і свідчить про статистичний розподіл атомів халькогену в твердих розчинах  $\text{Sn}_2\text{P}_2(\text{Se}_x\text{S}_{1-x})_6$  [102]. Концентраційна поведінка спектрів комбінаційного розсіювання кристалів  $\text{CuInP}_2(\text{Se}_x\text{S}_{1-x})_6$  (рис. 3.27) має аналогічний, але більш

складний характер, що, очевидно, пов'язано з більш сильною взаємодією між  $[\text{P}_2\text{S}(\text{Se})_6]^{4-}$  аніонами в межах шарів шаруватих кристалів  $\text{CuInP}_2\text{S}(\text{Se})_6$  порівняно з такими ж взаємодіями у випадку кристалів  $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}(\text{Se})_6$  з тривимірною решіткою.

У спектральній низькоенергетичній області зовнішніх ( $<150 \text{ см}^{-1}$ ) та деформаційних мод ( $150\text{-}300 \text{ см}^{-1}$ ), запропонованою раніше класифікацією [94], поблизу  $x = 0.3$  спостерігається перехід з моноклінної фази в вищу симетрію що проявляється в вигляді перерозподілу інтенсивностей ліній комбінаційного розсіювання. Крім того, спектральні смуги в твердих розчинах розмазані, очевидно, за рахунок композиційного «розрідження» кристалічної ґратки.

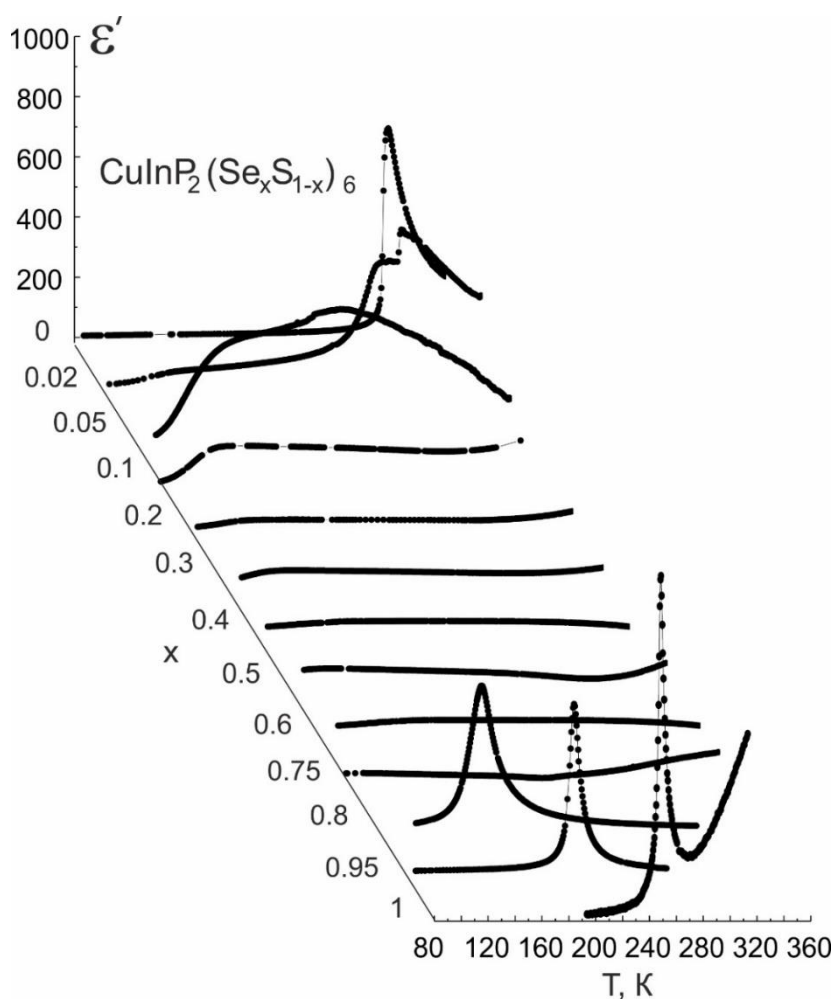


Рис. 3.34 Температурна залежність реальної  $\epsilon'$  частини діелектричної проникності твердих розчинів  $\text{CuInP}_2(\text{Se}_x\text{S}_{1-x})_6$  на частоті  $10^4$  Гц.

Раніше описана трансформація концентраційної залежності параметрів ґратки та спектрів комбінаційного розсіювання при

кімнатній температурі, та еволюція температурних залежностей двоприменезаломлення для твердих розчинів  $\text{CuInP}_2(\text{Se}_x\text{S}_{1-x})_6$  збігаються з температурно-концентраційною залежністю низькочастотних діелектричних властивостей (рис. 3.34).

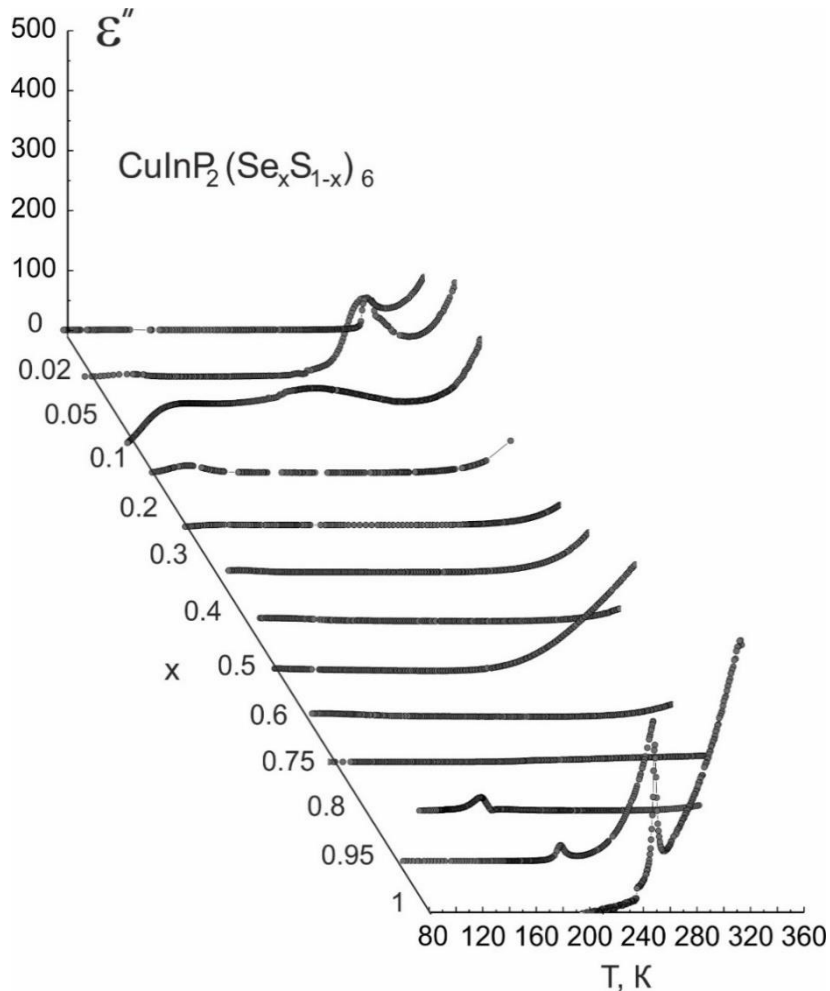


Рис. 3.35. Температурна залежність уявної  $\epsilon''$  частини діелектричної проникності твердих розчинів  $\text{CuInP}_2(\text{Se}_x\text{S}_{1-x})_6$  на частоті  $10^4$  Гц.

Насправді, тільки для складів з  $x \leq 0.1$  можемо побачити відносно великі аномалії реальної і уявної частин діелектричної проникності. Ці аномалії пов'язані з фазовим переходом з параелектричної  $C2/c$  до сегнетоелектричної  $Cs$  фази. При великих концентраціях селену ( $x \geq 0.8$ ) спостерігаються аномалії, які пов'язані з переходом від параелектричної  $P-31c$  до сегнетоелектричної ( $P31c$ ) фази. У середньому інтервалі концентрацій  $0.2 < x < 0.8$  відсутні відносно помітні аномалії на температурній залежності діелектричної сприйнятливості.

## 4. 2D КРИСТАЛИ ТИПУ $M/M_2P_2S(Se)_6$

### 4.1. Дослідження природи проміжної квазіантиполярної фази в кристалах $CuCrP_2S_6$

Кристали  $CuCrP_2S_6$  належать до шаруватих квазидвовірних структур  $CuMP_2S_6$ , ( $M=Cr, In$ ) [61, 64, 94, 107]. Вони формуються шарами, утвореними каркасами з атомів сірки, в яких катіони металів та P-P пари заповнюють октаедричні пустоти. Іони  $Cu^+$  можуть перебувати в двох позиціях, заповненість яких змінюється з температурою: не центральні (зміщені від центру октаедрів) позиції  $Cu1$  та близькі до центральних позиції  $Cu2$ . В свою чергу, розрізняють два типи позицій для  $Cu1$ :  $Cu1^u$ , які зміщені “вверх” від середини шару (центрів октаедрів), та  $Cu1^d$ , які зміщені “вниз” від середини шару.

За даними калориметричних, діелектричних та рентгеноструктурних досліджень [64] у кристалах  $CuCrP_2S_6$  мають місце два ФП - при  $T_{c1} \approx 190K$  та  $T_{c2} \approx 150K$ , які розділяють три фази: неполярну параелектричну [1, 3] ( $T > T_{c1}$ ), антиполярну антисегнетоелектричну [61] ( $T < T_{c2}$ ) та проміжну квазі-антиполярну в інтервалі температур  $T_{c2} < T < T_{c1}$  [94]. Рентгеноструктурні дослідження свідчать [64], що симетрія параелектричної фази  $C2/c$ , а симетрія антисегнетоелектричної  $Pc$ . Іони  $Cu^+$  які при  $T > T_{c1}$  розподілені рівноймовірно серед різних позицій, “заморожуються” в проміжній фазі таким чином, що “верхні”  $Cu1^u$  та “нижні”  $Cu1^d$  позиції заповнені у співвідношенні 71% - 29%. При  $T < T_{c2}$  відбувається “заморожування” стрибків іонів  $Cu^+$  в одній із нецентральных позицій, що приводить до появи статичних диполів та антиполярного упорядкування в підґратці міді. Крім згаданих ФП, у кристалах  $CuCrP_2S_6$ , виявлено антиферомагнітну структуру магнітних іонів  $Cr^{3+}$  при  $T < T_N \sim 30K$  [37, 64].

Таким чином, проміжна фаза в кристалах  $CuCrP_2S_6$  характеризується неповним антиполярним упорядкуванням підґратки атомів міді і розглядається як певний вид дипольного скла [64, 94]. Метою нашої роботи було вивчення природи проміжної фази шляхом температурних досліджень діелектричної проникності та краю власного поглинання.

Кристали  $CuCrP_2S_6$  були отримані методом хімічних транспортних реакцій [95]. Температурні залежності діелектричної проникності досліджувалися методом вимірювання комплексних опорів [108]. Для нанесення електродів на природні поверхні

пластинчатих зразків використовувався аквадаг. Відносна похибка вимірювання діелектричних параметрів складала біля 0.2% для  $\epsilon'$  та 0.5% для  $\epsilon''$ . Швидкість зміни температури була рівна 0.1 К/хв. Температура зразка, який знаходився в парах азоту, визначалася з точністю 0.1 К.

Дослідження краю поглинання проводилися на кристалах різної товщини ( $d=60-150\text{мкм}$ ) в широкій області температур (77 - 325 К). Світловий пучок поширювався вздовж нормалі до площини шарів. Падаюче світло було лінійно-поляризованим, вектор напруженості електричного поля коливався у площині паралельній до кристалографічної осі Y ( $E\parallel Y$ ). Використовувалася кристалографічна установка [109], при якій вісь Y у кристалах моноклінної сингонії співпадає з віссю другого порядку (для просторової групи параелектричної фази  $C2/c$ ) або з нормаллю до площини симетрії (для просторової групи антисегнетоелектричної фази  $Pc$ ). Для вимірювання коефіцієнтів пропускання та відбивання використовувався дифракційний монохроматор МДР-3.

Спектральна роздільна здатність складала близько 1 Å. Застосовувався криостат типу "Утрекс", що забезпечувало стабілізацію температури з точністю 0.1К. Значення коефіцієнта поглинання  $\alpha$  розраховувалися з відносною похибкою  $\Delta\alpha/\alpha$  яка не перевищувала 10% при  $0.3 \leq \alpha d \leq 3$  [110].

Температурна поведінка діелектричних властивостей досліджена в діапазоні частот  $10^2-10^4$  Гц [111]. Вивчено вплив величини напруженості вимірювального поля і підсвітки на температурні аномалії діелектричної проникності та діелектричних втрат в околі ФП. В області ФП першого роду при  $T_{c2}\approx 150\text{К}$  спостерігається розмита стрибкоподібна температурна поведінка дійсної частини діелектричної проникності  $\epsilon'(T)$  з температурним гістерезисом близько 5К (рис. 4.1). При цій же температурі має місце стрибок на температурній залежності діелектричних втрат  $\epsilon''(T)$  (рис. 4.2). У проміжній фазі зафіксований аномальний температурний гістерезис залежностей  $\epsilon'(T)$ , що є характерним для неспівмірних фаз. В околі ФП при  $T_{c1}\approx 190\text{К}$  спостерігається розмитий злом температурної залежності  $\epsilon'(T)$ . Відсутність помітного температурного гістерезису підтверджує, що ФП при  $T_{c1}$  є переходом другого роду. При зменшенні частоти зростає діелектрична проникність в параелектричній фазі (рис. 4.1). Освітлення зразка приводить до появи слабого максимуму  $\epsilon''(T)$  при  $T_{c1}$  (рис. 4.2).

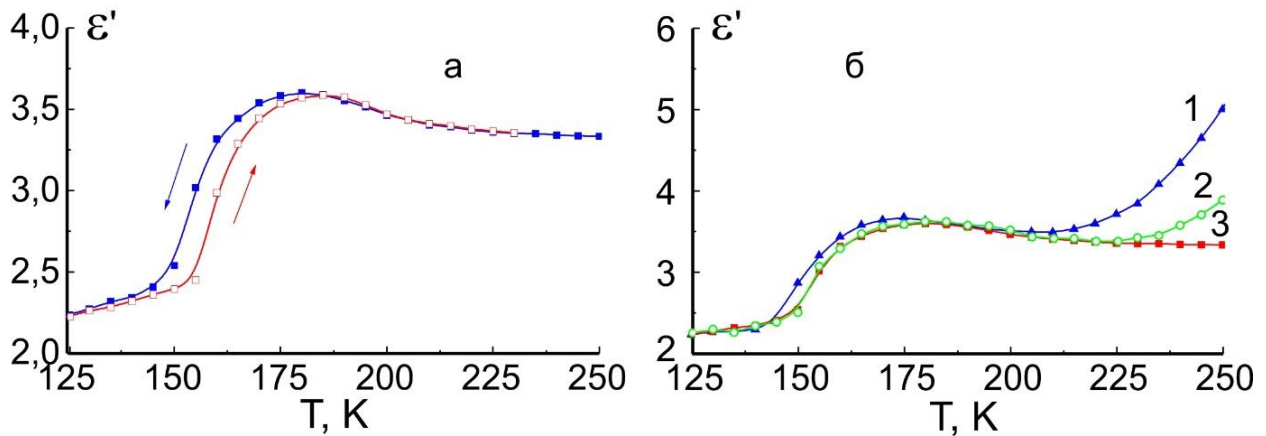


Рис. 4.1. Температурна залежність діелектричної проникності кристалу  $\text{CuCrP}_2\text{S}_6$ : а - на частоті  $10^4$  Гц, при охолодженні та нагріванні; б - при охолодженні на частоті  $10^2$  Гц (1),  $10^4$  Гц (2) та  $10^6$  Гц (3).

При цьому помітно зростають діелектричні втрати при нагріванні зразка в параелектричній фазі. Підвищення напруженості вимірного поля суттєво впливає на температурну залежність діелектричних параметрів лише при  $T > T_{c2}$  (рис. 4.3). Загалом, діелектричні дослідження при освітленні зразка та при підвищенні напруги вимірного поля дозволяють спостерігати відмінність впливу зміни провідності кристалу  $\text{CuCrP}_2\text{S}_6$  на його діелектричні властивості. Як видно, такий вплив добре проявляється в параелектричній фазі та непомітний у проміжній фазі.

Злом на температурній залежності  $\epsilon'(T)$  при ФП другого роду з параелектричної фази в проміжну фазу ( $T_{c1}$ ) характерний для ФП у невласних сегнетоелектриках, або для переходів у НС фазу, з якими пов'язана динамічна нестійкість кристалічної ґратки біля границі зони Бріллюена (приклад - сегнетоелектрики сімейства  $\text{K}_2\text{SeO}_4$ ). Таким чином, температурна залежність діелектричної проникності кристалів  $\text{CuCrP}_2\text{S}_6$  дозволяє припустити, що проміжна фаза, ідентифікована в [94] як квазі-антиполярна фаза, очевидно являється НС фазою.

Для отримання додаткової інформації про природу проміжної фази в  $\text{CuCrP}_2\text{S}_6$  досліджено оптичні властивості цих кристалів.



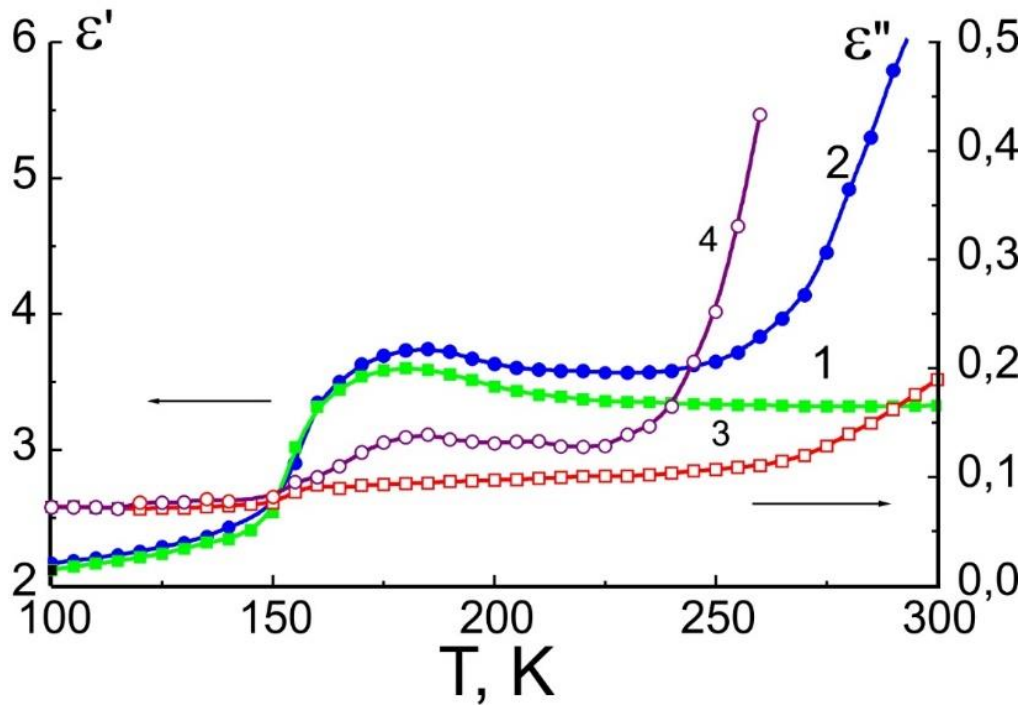


Рис. 4.2. Температурна залежність дійсної та уявної частин діелектричної проникності кристалу  $\text{CuCrP}_2\text{S}_6$  в на частоті  $10^4$  Гц в режимі охолодження зразка в темноті (1, 3) та при освітленні (2, 4).

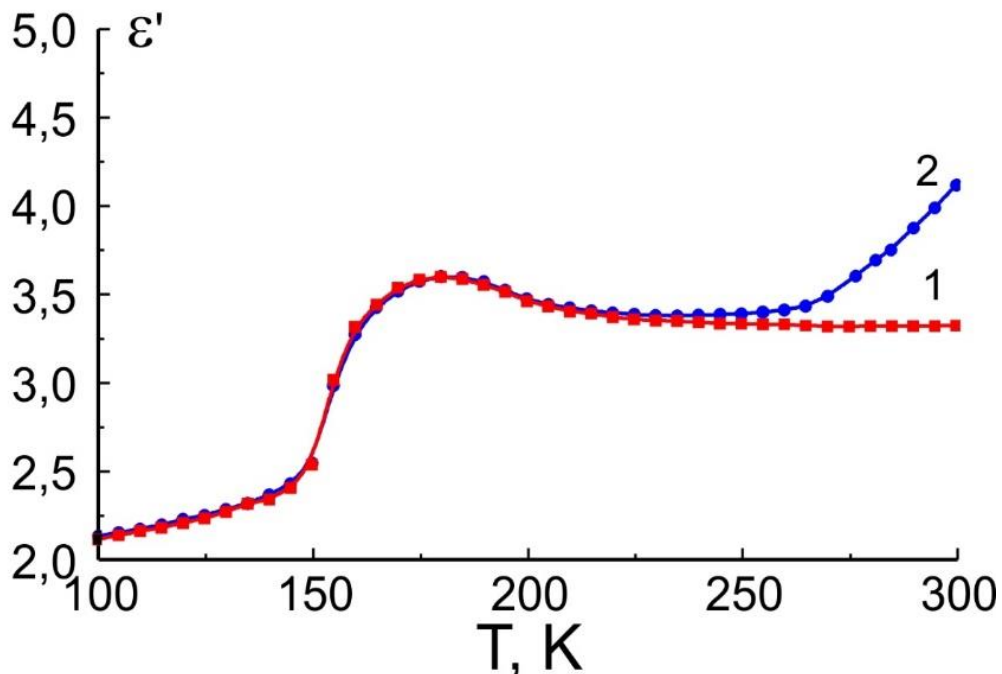


Рис. 4.3. Температурна залежність діелектричної проникності кристалу  $\text{CuCrP}_2\text{S}_6$  на частоті  $10^4$  Гц при напруженості вимірного поля 12 В/см та 600 В/см.

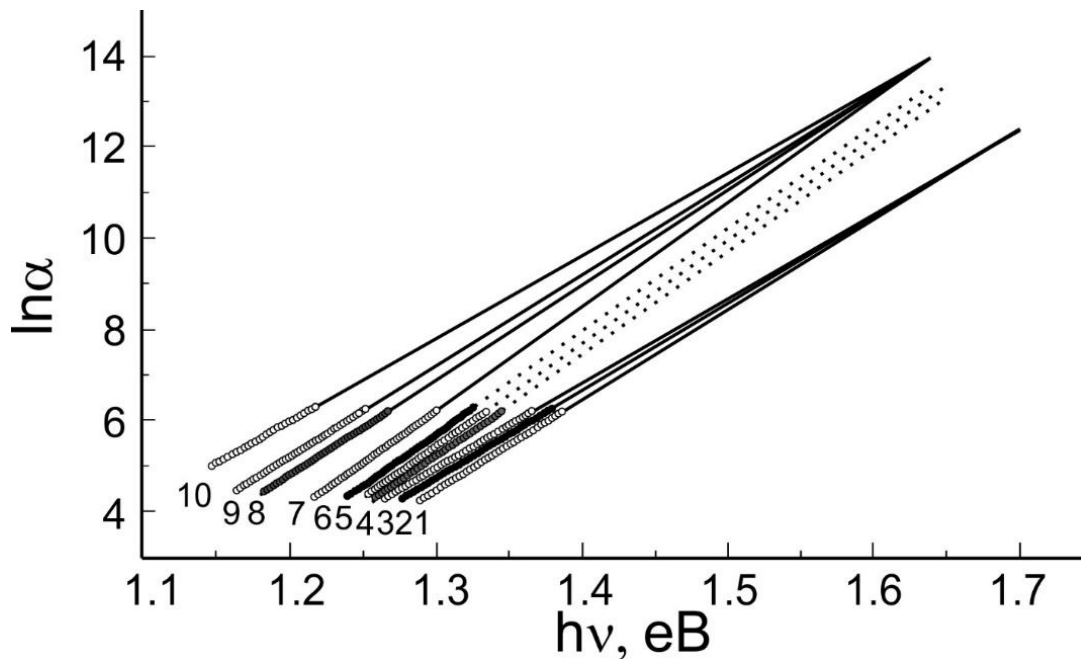


Рис. 4.4. Спектральні залежності логарифма коефіцієнта поглинання кристалу  $\text{CuCrP}_2\text{S}_6$  при різних температурах (К): 1-77, 2-100, 3-130, 4-150, 5-160, 6-178, 7-205, 8-250, 9-273, 10-325 [111].

Спектри краю поглинання кристалів  $\text{CuCrP}_2\text{S}_6$ , отримані в інтервалі температур 77—325 К, представлені на рис. 4.4. На відміну від кристалів  $\text{CuInP}_2\text{S}_6$ , та  $\text{CuInP}_2\text{Se}_6$ , в яких при низьких температурах спостерігаються відповідно прямі дозволені оптичні переходи та екситонні смуги поглинання, в кристалах  $\text{CuCrP}_2\text{S}_6$ , край поглинання в досліджуваному інтервалі температур має експоненціальну форму і описується емпіричним правилом Урбаха:

$$\alpha(h\nu) = \alpha_0 \cdot \exp\left[\frac{h\nu - E_0}{w}\right], \quad (4.1)$$

де  $w$  - енергетична ширина краю поглинання;  $\alpha_0$  та  $E_0$  - емпіричні параметри. Встановлено, що для антисегнетоелектричної ( $T < T_{c2}$ ) та параелектричної ( $T > T_{c1}$ ) фаз координати збіжності експоненціальних ділянок урбахівського краю поглинання  $\alpha_0$  та  $E_0$  відрізняються (табл. 4.1). У проміжній фазі ( $T_{c2} < T < T_{c1}$ ) точка збіжності відсутня і спостерігається паралельне зміщення експоненціального краю поглинання. Температурні залежності енергетичної ширини краю поглинання  $w$  для антисегнетоелектричної та параелектричної фаз в моделі Ейнштейна можуть бути описані за допомогою співвідношення [112]

$$w = w_0 + w_1 \left[ \frac{1}{\exp(\theta_E / T) - 1} \right], \quad (4.2)$$

де  $w_0$  та  $w_1$  - деякі постійні величини,  $\theta_E$  - температура Ейнштейна, яка відповідає усередненій частоті фононних збуджень. Значення параметрів  $w_0$  та  $w_1$ , отриманих при описі експериментальних температурних залежностей  $w$  (рис. 4.5) співвідношенням (4.2), приведені в табл. 4.1.

В околі ФП спостерігаються зміни температурної залежності енергетичної ширини краю поглинання  $w$ , причому в області проміжної фази вона є температурно-незалежною. На рис. 4.5 також зображена поведінка параметра  $\sigma = kT / w$ , температурна залежність якого в антисегнетоелектричній та параелектричній фазах описується відомим [113] співвідношенням:

$$\sigma(T) = \sigma_0 \cdot \left( \frac{2kT}{\hbar\omega_p} \right) \cdot th \left( \frac{\hbar w_p}{2kT} \right), \quad (4.3)$$

де  $\hbar w_p$  - енергія ефективного фонона в одноосциляторній моделі, що описує електрон(екситон)-фононну взаємодію (ЕФВ);  $\sigma_0$  - параметр, зв'язаний з постійною ЕФВ  $g$  співвідношенням  $\sigma_0 = 2/3g$  [113]. Отримані значення  $\hbar w_p$  та  $\sigma_0$  приведені в табл. 4.1. У кристалах  $\text{CuCrP}_2\text{S}_6$   $\sigma_0 < 1$ , що свідчить про сильну ЕФВ [114].

Згідно результатів роботи [115] аномалії у температурній поведінці параметрів урбахівського краю поглинання  $\alpha_0$ ,  $E_0$ ,  $\sigma$  (або  $w$ ) визначають зміну ширини забороненої зони при ФП. Оскільки для кристалів  $\text{CuCrP}_2\text{S}_6$  прямі дозволені переходи замасковані експоненціальними "хвостами" поглинання, то ширину прямої забороненої зони визначити неможливо. У зв'язку з цим, для опису температурного зміщення краю поглинання доводиться користуватися так званим енергетичним положенням краю поглинання  $E_g^\alpha$ , визначеним при фіксованому значенні коефіцієнта поглинання  $\alpha$ . На температурній залежності  $E_g^\alpha$  (при  $\alpha = 400 \text{ см}^{-1}$ ) спостерігаються слабкий розмитий стрибок в області ФП першого роду при  $T_{c2} \approx 150\text{K}$  та зміна нахилу температурної залежності в області ФП другого роду при  $T_{c1} \approx 190\text{K}$  (рис. 4.6).

Таблиця 4.1. Енергетичне положення краю поглинання  $E_g^\alpha$  при  $\alpha = 800$   $\text{см}^{-1}$  та енергетична ширина краю поглинання  $w$  при  $T=325\text{K}$ ; параметри урбахівського краю поглинання  $\alpha_0$  та  $E_0$ , параметри ЕФВ  $\hbar\omega_p$  та  $\sigma_0$ , а також параметри,  $\theta_E$ ,  $w_0$  та  $w_1$ , які отримані при описі експериментальних результатів співвідношеннями (4.1), (4.2), (4.3) для кристалів  $\text{CuInP}_2\text{S}_6$  та  $\text{CuCrP}_2\text{S}_6$ .

| Кристал                         | $\text{CuInP}_2\text{S}_6$ | $\text{CuCrP}_2\text{S}_6$ |                    |
|---------------------------------|----------------------------|----------------------------|--------------------|
| $E_g^\alpha$ (eV)               | 2.623                      | 1.239*                     |                    |
| $w$ (meV)                       | 107.5                      | 55.2                       |                    |
| Темп. інт. (K)                  | 315-573                    | 77-150                     | 190-273            |
| $\alpha_0$ ( $\text{см}^{-1}$ ) | $1.66 \times 10^5$         | $2.55 \times 10^5$         | $1.25 \times 10^6$ |
| $E_0$ (eV)                      | 3.195                      | 1.702                      | 1.641              |
| $\sigma_0$                      | 0.269                      | 0.380                      | 0.625              |
| $\hbar\omega_p$ (meV)           | 17.5                       | 38.4                       | 47.7               |
| $\theta_E$ (K)                  | 203                        | 446                        | 554                |
| $w_0$ (meV)                     | 32.3                       | 50.6                       | 38.3               |
| $w_1$ (meV)                     | 65.1                       | 104.2                      | 76.3               |

\* Для кристалу  $\text{CuCrP}_2\text{S}_6$  значення  $E_g^\alpha$  при  $\alpha=800$   $\text{см}^{-1}$  визначене лінійною екстраполяцією залежності  $\ln\alpha(\hbar\nu)$  в область високих рівнів поглинання.

Відомо [115], що зміну ширини забороненої зони  $\Delta E_g$  можна представити у вигляді розкладу в ряд по парним ступеням параметра порядку фазового переходу  $\eta$ . Обмежуючись першим членом розкладу, можна записати:

$$\Delta E_g = a\eta^2, \quad (4.4)$$

де  $a$  - коефіцієнт. Зміна ширини забороненої зони при ФП визначається як приріст  $E_g^\alpha$  у низькотемпературній фазі відносно високотемпературної:

$$\Delta E_g^\alpha(T) = E_{g,l}^\alpha(T) - E_{g,h}^\alpha(T), \quad (4.5)$$

де  $E_{g,l}^\alpha(T)$  - значення енергетичного положення краю у низькотемпературній фазі отримується з експериментальних даних поглинання,  $E_{g,h}^\alpha(T)$  - екстраполяція значень для високотемпературної фази низькотемпературну область.

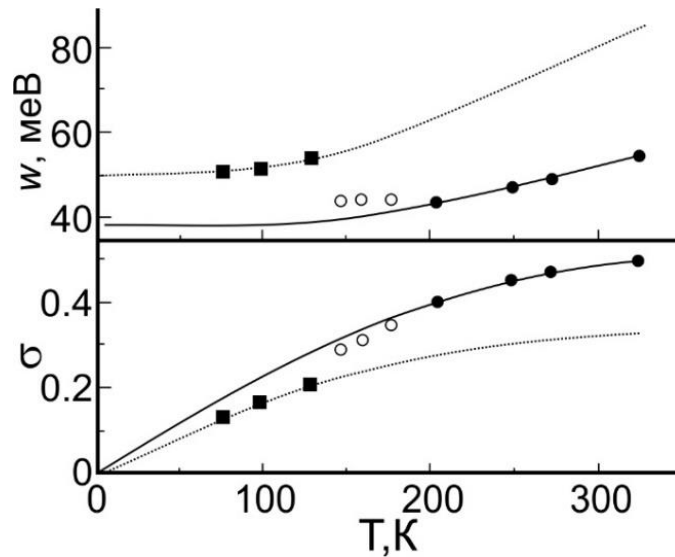


Рис. 4.5. Температурні залежності характеристик експоненціального краю поглинання кристалу  $\text{CuCrP}_2\text{S}_6$ : енергетичної ширини  $w$  та параметра  $\sigma_0 = kT/w$ . Експериментальні значення для  $T < T_{c2}$  представлені темними прямокутниками, для  $T_{c2} < T < T_{c1}$  - світлими кільцями, а для  $T > T_{c1}$  - темними кільцями. Розрахункові залежності, одержані за допомогою (4.2) і (4.3), для  $T < T_{c2}$  представлені штрихованими лініями, а для  $T > T_{c1}$  - суцільними лініями [111].

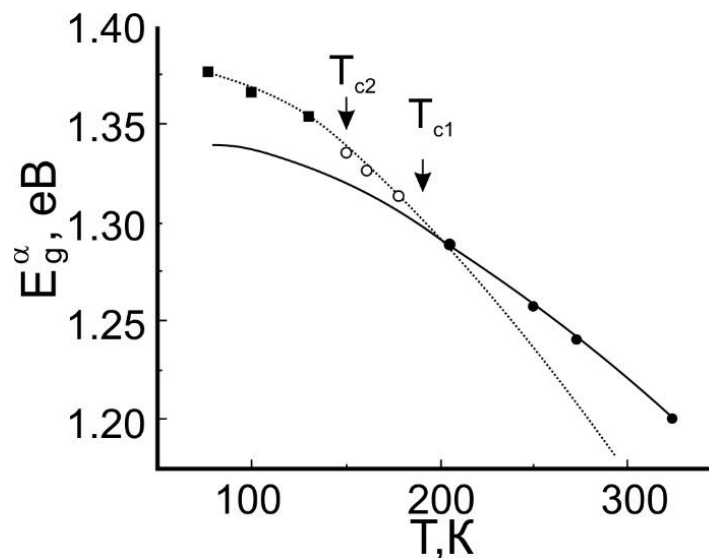


Рис. 4.6. Температурна залежність енергетичного положення краю поглинання  $E_g^\alpha$  (при  $\alpha=400\text{cm}^{-1}$ ) отримана в режимі нагрівання. Штрихованою та суцільною лініями представлено залежності розраховані за допомогою співвідношень  $E_g^\alpha(T) = E_g^\alpha(0) - S_g \cdot k\theta_E \cdot [\exp(\theta_E/T) - 1]^{-1}$  для  $T < T_{c2}$   $E_g^\alpha(0) = 1.376$  eВ, безрозмірна постійна  $S_g=18.0$ ; для  $T > T_{c1}$  -  $E_g^\alpha(0) = 1.33$  eВ,  $S_g=12.2$  [111].

Використовуючи співвідношення (4.1), енергетичне положення краю поглинання в низькотемпературній фазі можна записати як:

$$E_{g,l}^{\alpha} = E_0 - \frac{kT}{\sigma(T)} \ln\left(\frac{\alpha_0}{\alpha}\right) + \alpha\eta^2. \quad (4.6)$$

Якщо в зміну  $\Delta E_g^{\alpha}$  вносять вклад зміни всіх параметрів  $\alpha_0$ ,  $E_0$ ,  $\sigma$  то (4.6) можемо записати як:

$$E_{g,l}^{\alpha} = E_{0,l} - \frac{kT}{\sigma_l(T)} \ln\left(\frac{\alpha_{0,l}}{\alpha}\right), \quad (4.7)$$

де

$$\begin{aligned} E_{0,l} &= E_0 + \beta\eta^2, \\ \ln \alpha_{0,l} &= \ln \alpha_0 - \frac{\sigma(T)}{kT} \gamma\eta^2, \\ \sigma_l(T) &= \frac{\sigma(T)}{1 - \frac{\sigma(T)}{kT} \delta\eta^2}, \end{aligned} \quad (4.8)$$

$\beta$ ,  $\gamma$ ,  $\delta$  – деякі постійні коефіцієнти.

Таким чином, зміну  $\Delta E_g^{\alpha}$  при ФП можна записати [115] як

$$\Delta E_g^{\alpha} = \beta\eta^2 + \gamma\eta^2 + \ln(\alpha_0 / \alpha)\delta\eta^2, \quad (4.9)$$

де  $\beta\eta^2$  - вклад від зміни  $E_0$ ,  $\gamma\eta^2$  - вклад від зміни  $\alpha_0$ ,  $\ln(\alpha_0 / \alpha)\delta\eta^2$  - вклад від зміни  $\sigma$ . Ситуація, коли вклад в  $\Delta E_g^{\alpha}$  вносять всі три параметри у співвідношенні Урбаха чітко спостерігається в кристалах з сильним ФП першого роду [115, 116]. В області ФП другого роду параметри  $\sigma$ ,  $\alpha_0$  та  $E_0$  повинні неперервно змінюватися, що може привести до відсутності точки збіжності в низькотемпературній фазі. Така ситуація реалізується в кристалах  $\text{CuCrP}_2\text{S}_6$  при  $T_{c2} < T < T_{c1}$ .

Важливо відзначити, що збіжність залежностей  $\ln \alpha(h\nu)$  відсутня у всьому інтервалі проміжної фази  $T_{c2} < T < T_{c1}$ . Причиною цього може бути наявність модуляції просторового розподілу спонтанної поляризації. Така модуляція зумовлює зміну правил відбору по хвильовому вектору, що в певній мірі подібне на прояв розупорядкування, характерного для стекел.

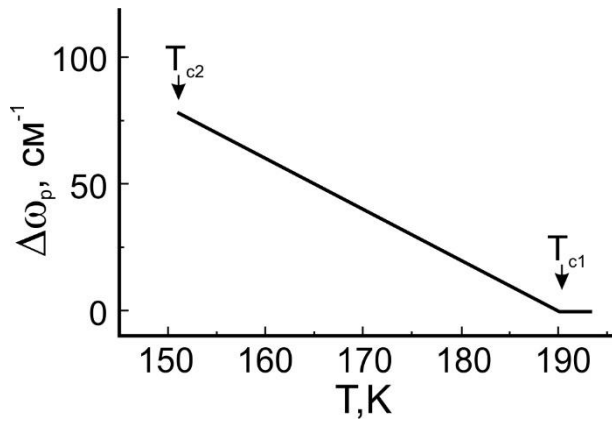


Рис. 4.7. Температурна залежність зміни “ефективної” частоти  $\Delta\omega_p$  для кристалу  $\text{CuCrP}_2\text{S}_6$  в області проміжної фази [111].

При  $T < T_{c2}$  модуляція структури зникає і знову має місце точка збіжності. Іншою цікавою особливістю проміжної фази є температурна незалежність енергетичної ширини краю поглинання  $w$  ( $w = \text{const}$ ). Згідно (4.2) це можливе тільки в тому випадку, коли  $(\theta_E / T) = \text{const}$ . Звідси впливає температурна залежність  $\theta_E(T)$  або “ефективної” (усередненої) частоти фононів  $\omega_p = k\theta_E / \hbar$ . Якщо усереднену частоту фононів у параелектричній фазі позначити як  $\omega_{p,p}$  то її температурну залежність у проміжній неспівмірній фазі можна представити як

$$\omega_{p,i}(T) = \omega_{p,p} - \Delta\omega_p(T), \quad (4.10)$$

де  $\Delta\omega_p(T)$  - характеризує зміну фононного спектру внаслідок модуляції структури. Розрахунки показують, що  $\Delta\omega_p$  у проміжній фазі  $\text{CuCrP}_2\text{S}_6$  лінійно зростає із зменшенням температури (рис. 4.7).

Розглянемо температурну поведінку краю поглинання, використовуючи дані рентгеноструктурних досліджень [64] та з позиції процесів розупорядкування, що відбуваються в кристалічній структурі  $\text{CuCrP}_2\text{S}_6$ . Відомо [117], що температурні залежності  $E_g$  та  $w$  відображають вплив різних типів розупорядкування на край оптичного поглинання: температурного (квазігармонічні теплові коливання атомів) та структурного (динамічного та статичного) розупорядкування. В антисегнетоелектричній фазі підгратка міді у кристалах  $\text{CuCrP}_2\text{S}_6$  є результатом повного почергового заповнення “верхніх”  $\text{Cu}1^u$  та “нижніх”  $\text{Cu}1^d$  позицій. Атоми міді формують упорядковану структуру із протилежно направлених диполів із сумарною нульовою поляризацією. Перебуваючи у згаданих позиціях, атоми міді здійснюють майже гармонічні коливання. Отже, температурна поведінка урбахівського краю поглинання в цій фазі

визначається температурним розупорядкуванням за рахунок теплових коливань атомів ґратки та статичним структурним розупорядкуванням за рахунок різного роду дефектів. У проміжній фазі спостерігається зміна ступеня заповненості позицій Cu1, яка приводить до перерозподілу імовірностей знаходження атомів міді в позиціях Cu1<sup>u</sup> та Cu1<sup>d</sup> у кожній елементарній комірці. В результаті цього у сусідніх комірках по чергово має місце така ступінь заповнення позицій: Cu1<sup>u</sup> - 59% та Cu1<sup>d</sup> - 41%; Cu1<sup>d</sup> - 79% та Cu1<sup>u</sup> - 21%. Така квазі-антиполярність підґратки міді у проміжній фазі очевидно є наслідком виникнення модуляції структури, характерної для неспівмірних фаз. У параелектричній фазі в усіх елементарних комірках заповнення позицій Cu1 однакове. Крім того, відбувається поступове заповнення позицій Cu2. Стрибки Cu1 - Cu2 приводять до виникнення динамічного структурного розупорядкування у катіонній підґратці міді. Слід відмітити, що стрибковий рух є причиною виникнення іонної провідності [29].

При порівнянні краю поглинання кристалів CuInP<sub>2</sub>S<sub>6</sub> та CuCrP<sub>2</sub>S<sub>6</sub> помічено, що заміщення In - Cr приводить до суттєвого зменшення ширини забороненої зони  $E_g^\alpha$  (~1.38eV) та енергетичної ширини краю поглинання  $w$  (~52meV). На відміну від CuInP<sub>2</sub>S<sub>6</sub>, в якому урбахівська форма краю поглинання спостерігається тільки в параелектричній фазі (нагадаємо, що в сегнетоелектричній фазі наявні прямі оптичні переходи), в CuCrP<sub>2</sub>S<sub>6</sub> урбахівський край спостерігається в антисегнетоелектричній та параелектричній фазах, причому з різними координатами точки збіжності. Заміщення In - Cr приводить до послаблення ЕФВ (збільшення  $\sigma_0$ ) та збільшення енергії ефективного фонона  $\hbar\omega_p$ . Майже у два рази більше значення  $w$  в параелектричній фазі у кристалі CuInP<sub>2</sub>S<sub>6</sub> ймовірно пов'язано з тим, що розупорядкування в них додатково здійснюється за рахунок стрибкового руху іонів Cu<sup>+</sup> з позицій Cu1 в позиції Cu2. Позиції Cu2 сприяють проникненню іонів Cu<sup>+</sup> у міжшаровий Ван-дер-Ваальсівський простір [17].

## 4.2. Властивості шаруватих кристалів Cd<sub>2</sub>P<sub>2</sub>S<sub>6</sub>.

Монокристалічні гексатіогіподифосфати кадмію, або Cd<sub>2</sub>P<sub>2</sub>S<sub>6</sub> (в літературі часто позначені як CdPS<sub>3</sub>), за останні декілька десятиліть привернули велику увагу за рахунок легкої можливості інтеркаляції різними неорганічними та органічними речовинами [118]. Вони є



перспективними кандидатами для створення композитних матеріалів завдяки його винятковим хімічним і фізичним властивостям.  $\text{Cd}_2\text{P}_2\text{S}_6$  використовувався як матеріал для вікон сонячних елементів гетеропереходах, з метою уникнення рекомбінації генерованих світлом носіїв, та в вигляді квантових точок, які покращують ефективність сонячних елементів. Внесення електропровідного полімеру в міжшаровий Ван-дер-Ваальсовий простір  $\text{Cd}_2\text{P}_2\text{S}_6$  призводить до різкої модифікації його фізичних властивостей, що призвело до різних застосувань, таких як магнітні матеріали [119] або нелінійні оптичні матеріали [120].

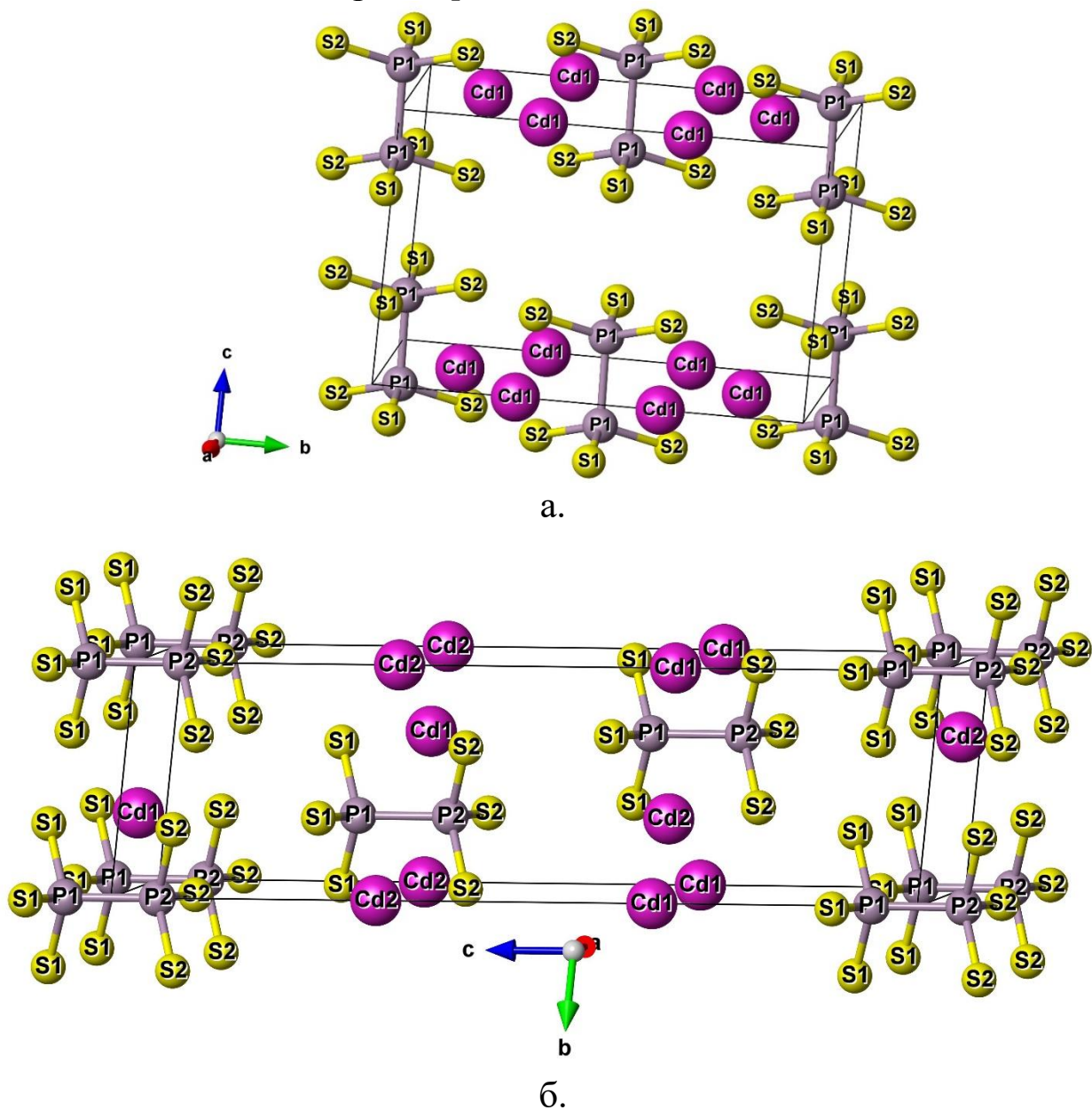


Рис. 4.8. Структура кристалів  $\text{Cd}_2\text{P}_2\text{S}_6$  (а) у високотемпературній фазі  $C2/m$ , і (б) в низькотемпературній фазі -  $R3$ .

У цих кристалах, як було показано в роботі [121], спостерігається фазовий перехід першого роду з високотемпературної фази  $C2/m$  в низькотемпературну  $R3$  при температурі 260 К зі співіснуванням фаз в інтервалі температур 16 К. Подальші дослідження (див. [122]) підтвердили наявність фазового переходу першого роду, однак його температура вказана дещо нижчою, біля 228 К. Було проведено багато рентгеноструктурних досліджень [121, 122], які виявили, що крім розломів укладання, низькотемпературний стан  $CdPS_3$  істотно відрізняється від того, який спостерігається при кімнатній температурі як режимом укладання (тип  $CdI_2$  проти  $CdCl_2$ ), з одного боку, так і впорядкованістю атомів  $Cd$  на октаедричних нецентричних позиціях з іншого (рис. 4.8.).

Структуру кристалів  $Cd_2P_2S_6$  можна описати [118], як двовимірні шари, що складаються зі щільно упакованих сульфідних іонів разом з іонами  $P_2^{8+}$  і  $Cd^{2+}$ , які займають октаедричні пустоти. У випадку  $Cd_2P_2S_6$ , укладання  $ABCABC$  було виявлено у високотемпературній моноклінній фазі, а  $ABAB$  укладання сульфідів призводить до ромбодричної структури, виявленої в низькотемпературному стані. Небажання атомів  $Cd$  зайняти центр октаедричних  $S_6$  ділянок і їх тенденція зміщуватися вздовж кристалографічного напрямку  $c$  впливає з ефекту Яна-Теллера другого порядку, що включає  $5p$  і можливо  $5s$  орбіталі  $Cd$ . Високотемпературна моноклінна модифікація структури  $Cd_2P_2S_6$  представляє донорно-акцепторні взаємодії між найбільшою зайнятою молекулярною орбіталю і найменшою незайнятою молекулярною орбіталю  $P_2S_6^{4-}$  у сусідніх шарах, які відсутні в низькотемпературній ромбодричній фазі. Позацентровий зсув атомів  $Cd$  у низькотемпературній фазі (рис. 4.8.б) не має відношення до зміни порядку укладання, пов'язаної з фазовим переходом [118].

Хоча останнім часом з'явилось відносно багато робіт, присвячених синтезу та дослідженням фізичних та хімічних властивостей  $Cd_2P_2S_6$ , проте практично відсутні дані що до електрофізичних властивостей даних кристалів. З роботи [123] відома лише ширина забороненої зони кристалів  $CdPS_3$ , яка складає  $\sim 3.3-3.5$  еВ. Тому були проведені дослідження температурної залежності діелектричних спектрів монокристалів  $Cd_2P_2S_6$ .

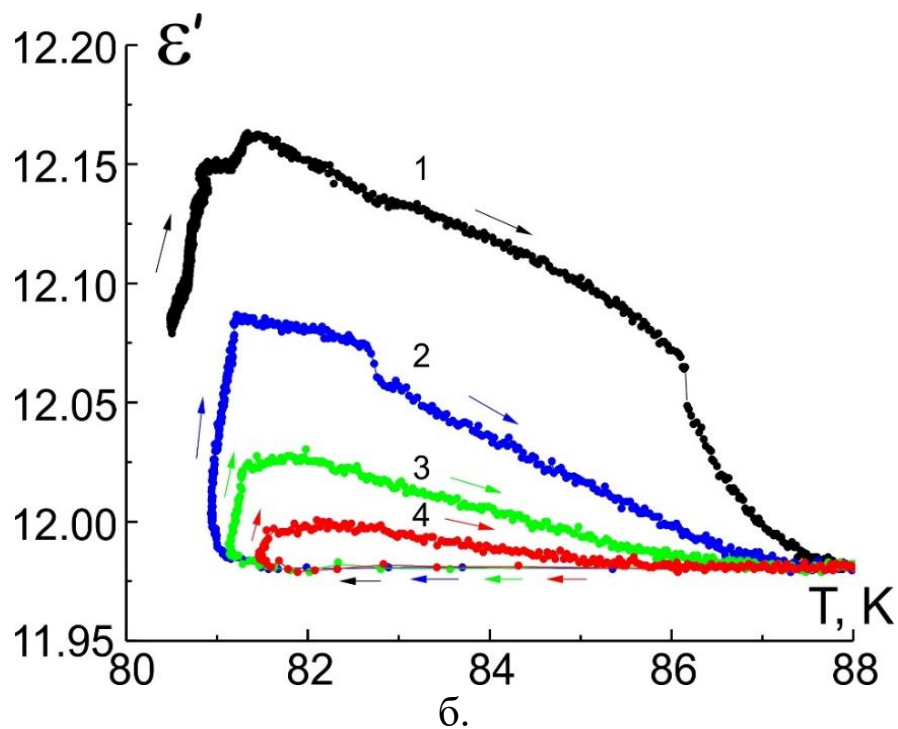
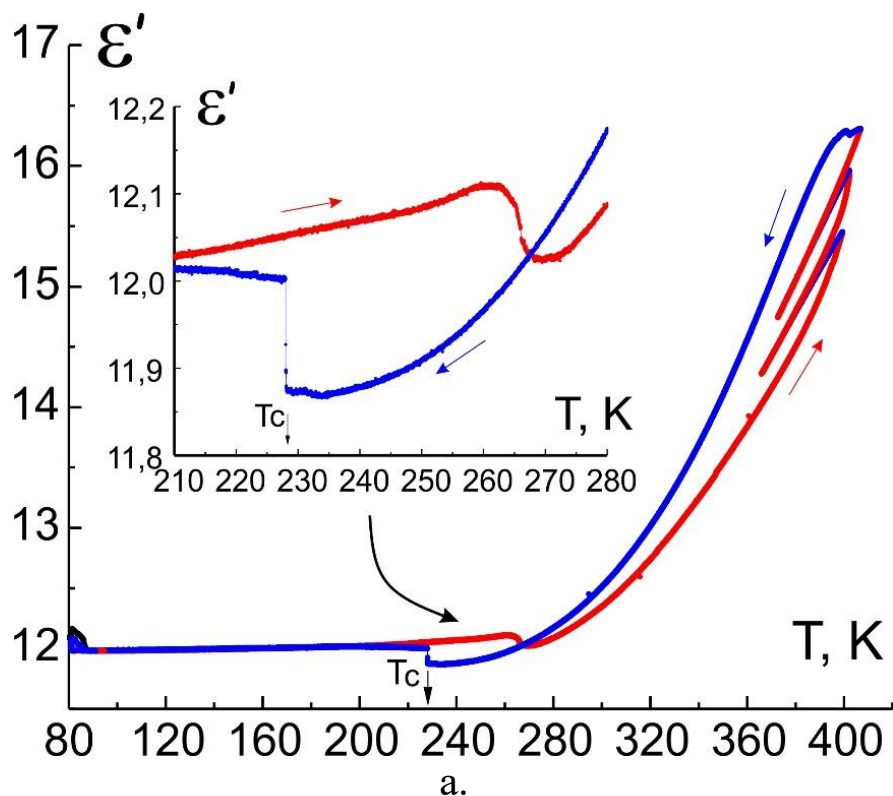
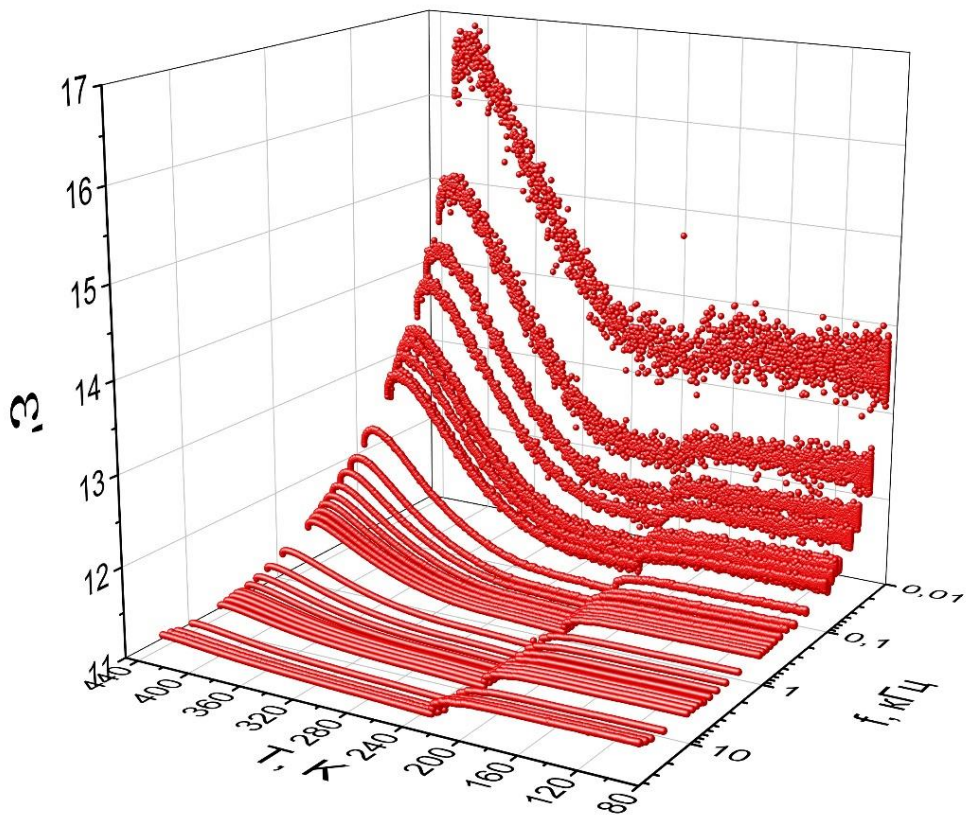
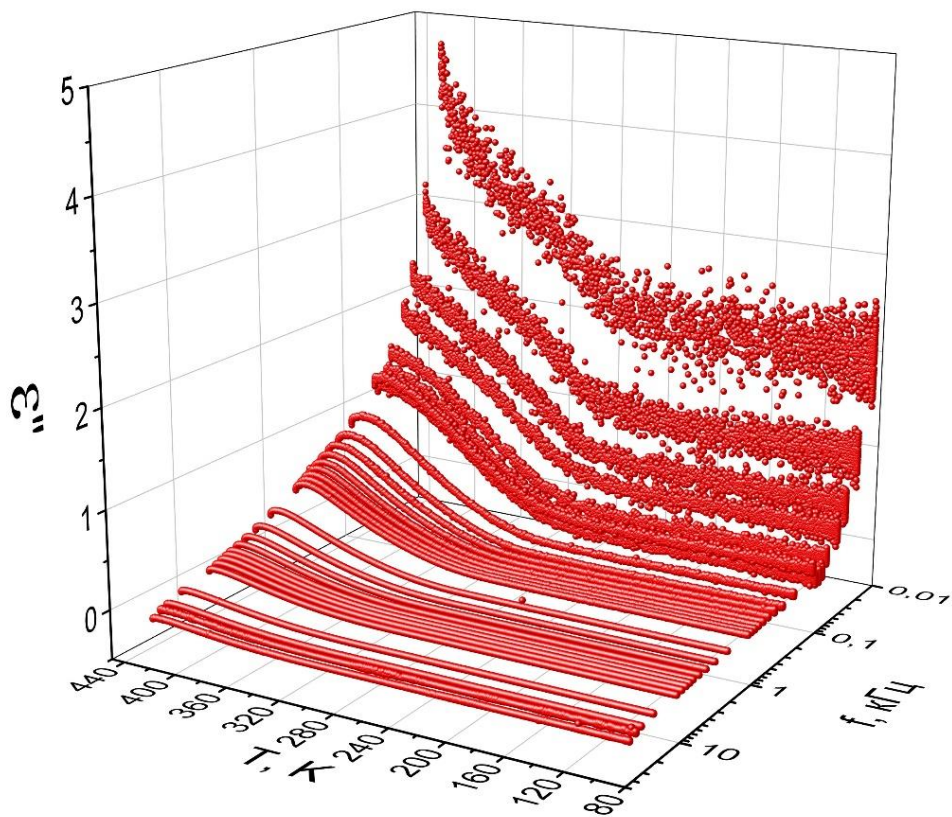


Рис. 4.9. Температурні залежності діелектричної проникності кристалів  $\text{Cd}_2\text{P}_2\text{S}_6$  (а), отримані в режимі нагрівання та охолодження. На вставці збільшена ділянка околу фазового переходу.  $\epsilon'(T)$  в області низьких температур при циклюванні  $T$  (б). Цифрами позначено номер циклу. Всі графіки отримані на частоті вимірного поля 10 кГц.



а.



б.

Рис. 4.10. Температурні залежності реальної (а) та уявної (б) частин діелектричної проникності, отримані на різних частотах.



Кристали  $\text{Cd}_2\text{P}_2\text{S}_6$  отримувались при нагріванні складових елементів у стехіометричних пропорціях (1:1:3) у вакуумованій кварцевій ампулі при температурі 983 К, яка підтримувалась протягом 10 днів [124]. Отриманий матеріал містив в основному дрібні напівпрозорі кристали білого кольору, але включав і декілька великих тонких монокристалів площею близько  $1 \text{ см}^2$  і товщиною 5–20 мкм. В якості електродів використовувалась срібна паста та графіт. Обидва типи електропровідних шарів давали однакове значення діелектричної проникності та тангенсу кута втрат.

На температурних залежностях діелектричної проникності (рис. 4.9 а) чітко спостерігається стрибкоподібна зміна  $\varepsilon'(T)$  при температурі 228 К в режимі охолодження та при 265 К в режимі нагрівання. Така поведінка та існування великого температурного гістерезису підтверджує ФП першого роду в кристалах  $\text{Cd}_2\text{P}_2\text{S}_6$ . На нашу думку, цим і пояснюється розбіжність температур фазових переходів вказаних в роботах [121, 122]. Скоріше за все, вимірювання рентгенівської дифракції в роботі [121] проводилось в режимі нагрівання, а в роботі [122] в режимі охолодження. При цьому, незважаючи на велику ширину забороненої зони кристалів  $\text{Cd}_2\text{P}_2\text{S}_6$ , у високотемпературній фазі спостерігається напівпровідникова поведінка як реальної так і уявної частини діелектричної проникності. Це проявляється в активаційному характері температурної залежності параметрів (зростання провідності зі зростанням температури, що проявляється у зростанні компонент  $\varepsilon^*(T)$ ). При повторних циклах зміни температури, тобто зміни режиму нагрівання на охолодження,  $\varepsilon^*(T)$  зростає (рис. 4.9 б). Протилежну поведінку, зменшення  $\varepsilon^*(T)$  при циклюванні температури, можемо спостерігати при низьких температурах, однак природа цього явища поки не встановлена і потребує додаткових досліджень.

Як досвід показує, аномальна поведінка  $\varepsilon(T)$  при модифікації напрямку або швидкості зміни температури (як було продемонстровано в попередніх розділах) є характерним майже для всіх матеріалів класу  $\text{Me}_2\text{P}_2\text{S}_6$ , що скоріше за все вказує на велику роль нерівноважності електронної підсистеми на температурні залежності електрофізичних параметрів даних кристалів, і ще раз підтверджує необхідність проведення вимірювань в квазістаціонарних умовах.

На рис. 4.10 представлені температурні залежності реальної та уявної частин діелектричної проникності, отримані на різних частотах  $f$ . На них спостерігається зростання як  $\varepsilon'(T)$  так і  $\varepsilon''(T)$  з пониженням  $f$ ,

що скоріше за все пов'язано із зростанням провідності зразків зі зменшенням частоти вимірного поля.

Слід звернути увагу також на те, що при проведенні досліджень тонких шаруватих гексатіогіподифосфатів в зв'язку з малою товщиною зразків (інколи доли мкм) особливо уважно треба вибирати напруженість вимірного поля. Стандартні прилади, як правило, забезпечують вихідну напругу на рівні одиниць вольт, що створює напруженість вимірного поля на рівні одиниць кіловольт на сантиметр (при товщині зразка 1 мкм). З врахуванням можливої іонної провідності (як наприклад в випадку  $\text{CuInP}_2\text{S}(\text{Se})_6$ ) такі поля можуть привести до зміни властивостей зразків під впливом вимірного поля (аж до їх руйнування), а як мінімум, до суттєвої нелінійності досліджуваних параметрів. Така нелінійність спостерігалась і в випадку кристалів  $\text{Cd}_2\text{P}_2\text{S}_6$ . Як видно з рис. 4.11, обидві компоненти діелектричної проникності суттєво залежать від напруженості вимірного поля. З врахуванням цього, всі вимірювання проводились при мінімальній напрузі яка подавалась на зразок (в нашому випадку 50 мВ).

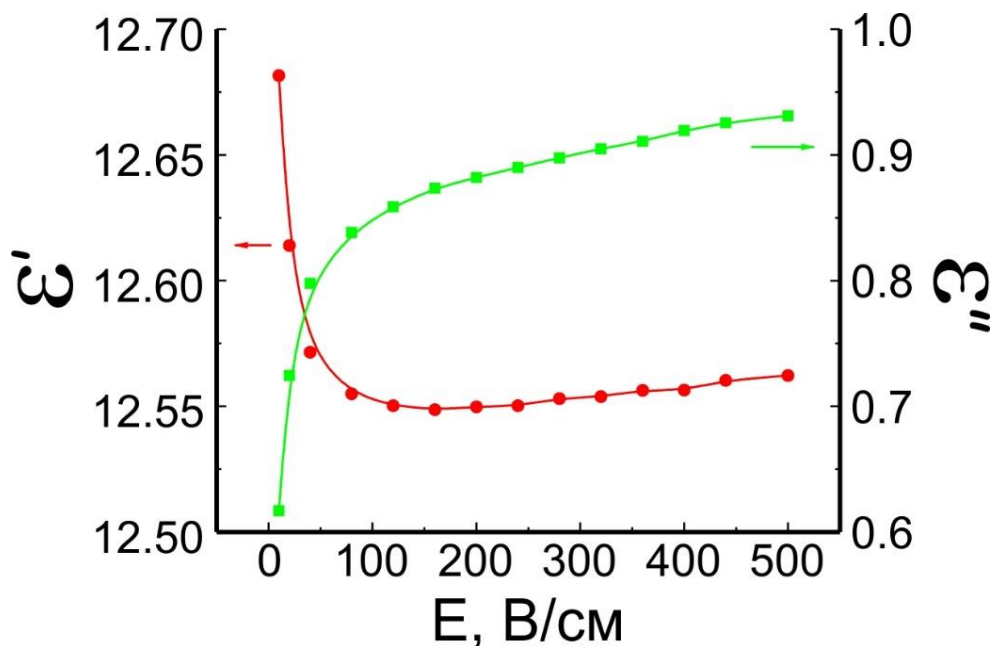


Рис. 4.11. Залежність компонент комплексної діелектричної проникності від напруженості вимірного поля для кристалів  $\text{Cd}_2\text{P}_2\text{S}_6$ .

## 5. ПРОЦЕСИ ПЕРЕКЛЮЧЕННЯ В ШАРУВАТИХ СЕГНЕТОЕЛЕКТРИКАХ ТИПУ $\text{CuInP}_2\text{S}_6$ ПРИ КІМНАТНІЙ ТЕМПЕРАТУРІ

Останні кілька років спостерігається вибухове зростання функціональних 2D-матеріалів [125]. Після впровадження графену, як унікального напівпровідника з високою мобільністю носіїв заряду і з нульовою шириною забороненої зони, велика увага приділяється 2D-матеріалам з іншими функціональними можливостями, такими як ізолятори, напівпровідники та корельовані електронні матеріали [126,127,128,129]. Не менш важливим є стрімкий розвиток функціональних 3D-гетероструктур шляхом комбінування 2D-матеріалів з різними функціональними можливостями, наприклад, напівпровідників з ізоляторами, такі як графен та  $\text{MoS}_2$ . Можна передбачити численні цікаві застосування та фундаментальні явища, якщо 2D матеріали будуть володіти сегнетоелектричними та феромагнітними функціональними можливостями, відкриваючи шлях для бі-стабільних та мульти-стабільних пристроїв функціональної електроніки. Інтерфейси між полярними матеріалами та діелектриками з високим значенням  $\epsilon$  та 2D електронними матеріалами можуть призвести до зменшення енергоспоживання (і відповідно до підвищення мобільності) [130], електронних властивостей з сильною температурною залежністю, ефектів пам'яті [131, 132], та нових оптоелектронних властивостей [133]. Збільшився інтерес і до тунельних пристроїв на основі сегнетоелектриків та мультифероїків (сегнетомагнетиків), які містять ультра тонкі шари оксидних сегнетоелектриків.

### 5.1. Доменна структура кристалів $\text{CuInP}_2\text{S}_6$

Реалізація ультра тонких шарів фероїків обмежена нестабільністю залишкової поляризації в 2D структурах [130-133]. У той же час, інтеграція сегнетоелектричних та 2D електронних функцій, а також скінчених розмірних ефектів в даний час стикається з проблемою бездефектних поверхонь і поверхонь поділу (інтерфейсів).

В даний час більшість фероїків представляють собою 3D кристалічні матеріали, поверхні яких мають обірвані зв'язки і багато внутрішніх і зовнішніх хімічних дефектів, які перешкоджають управлінню і зчепленню цих поверхонь поділу [134].

Ефективним рішенням можуть стати кристали із зв'язками типу Ван-дер-Ваальса та властивостями фероїків, в яких енергія поверхні різко знижується і існує чітка можливість отримання 2D-матеріалу за допомогою такого простого методу приготування, як відшарування або луцнення.

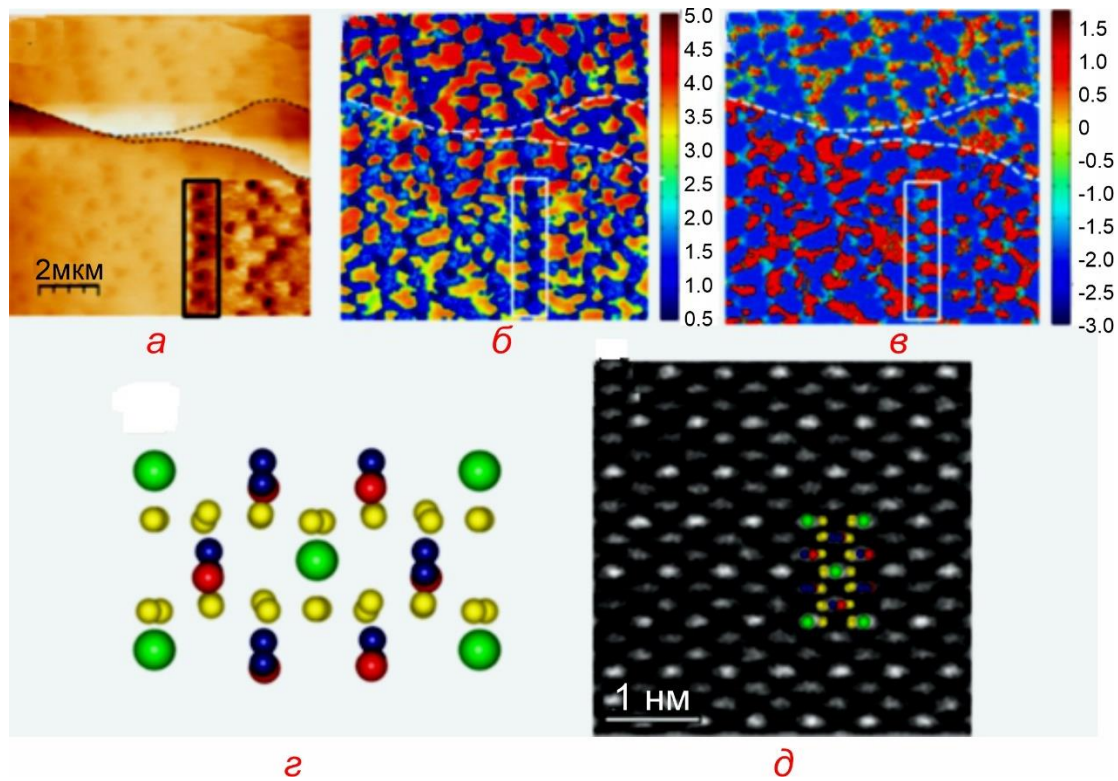


Рис. 5.1. Поверхня та об'єм  $\text{CuInP}_2\text{S}_6$ . (а) топографічне зображення  $10 \times 10$  мкм, отримане в режимі контактної атомно-силової мікроскопії (AFM); (б) амплітудне зображення області, показаної на (а); (в) фазовий знімок області, показаної на (а); (г) Структурна-атомна модель елементарної комірки  $\text{CuInP}_2\text{S}_6$ , вздовж осі  $[001]$  (Cu-червоний, In-зелений, P-темно-синій, S-жовтий); (е) Репрезентативний образ кристалу  $\text{CuInP}_2\text{S}_6$  отриманий методом скануючої просвічуючої електронної мікроскопії STEM-NAADF, уздовж осі  $[001]$ , з накладенням структурної моделі елементарної комірки [135].

Були досліджені сегнетоелектричні властивості тіофосфату індію міді,  $\text{CuIn}_{\text{III}}\text{P}_2\text{X}_6$ , на предмет розмірного ефекту і межі стабільності сегнетоелектричної фази.  $\text{CuInP}_2\text{S}_6$  і його селен заміщені похідні  $\text{CuM}_{\text{III}}\text{P}_2\text{X}_6$  ( $\text{M} = \text{Cr}, \text{In}; \text{X} = \text{S}, \text{Se}$ ), були широко вивчені, використовуючи розсіювання нейтронів, Раманівської спектроскопії, та іншими методиками, характерними для об'ємних зразків. Наші



дослідження є єдиними, в яких вивчалися сегнетоелектричні властивості цього матеріалу [136,137,138,139,140,141,142].

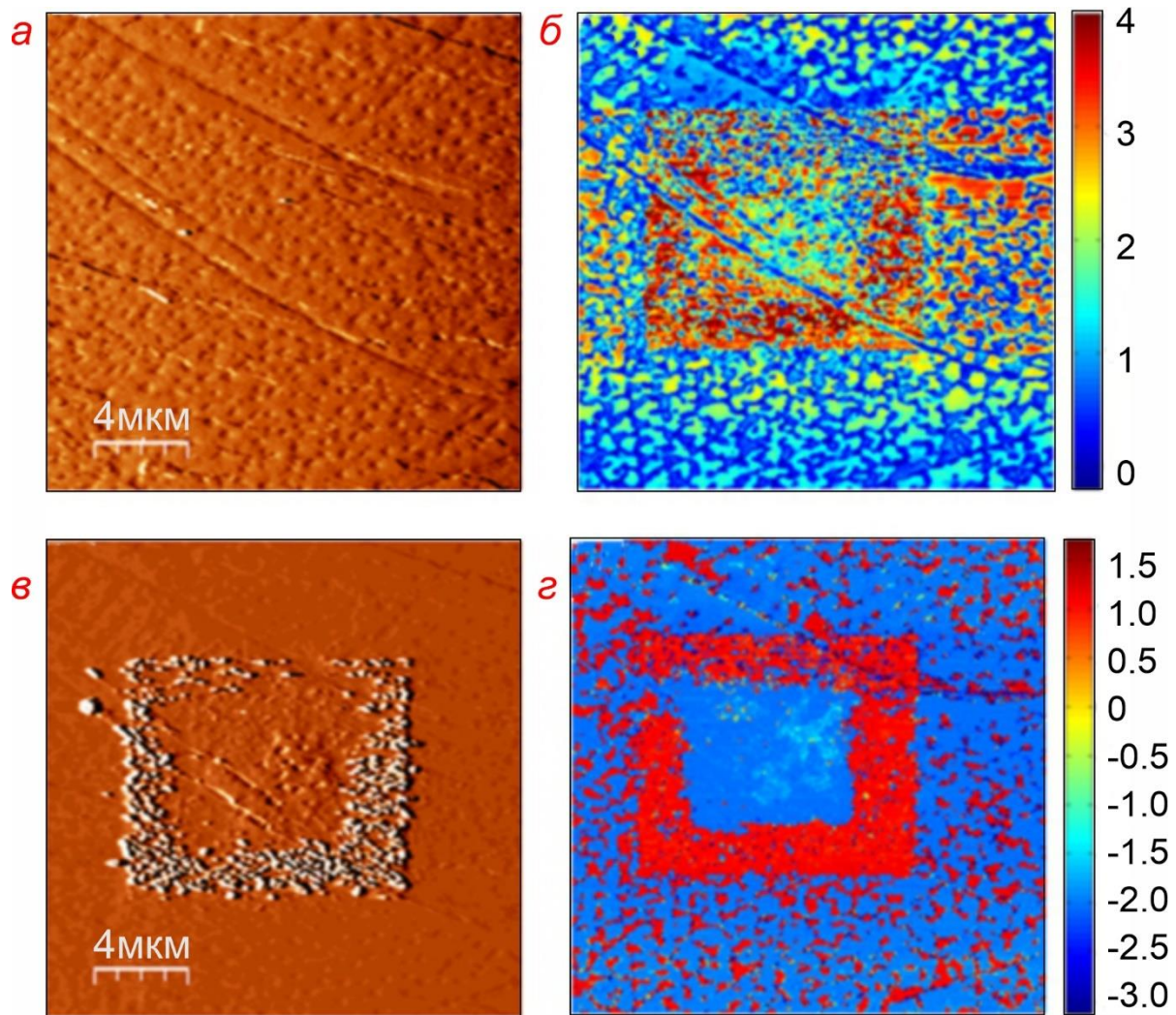


Рис. 5.2. Пере поляризована ділянка поверхні  $\text{CuInP}_2\text{S}_6$  (а)  $20 \times 20$  мкм початкове зображення поверхні; (б) амплітудне зображення області, показаної на (а, б) після запису квадратної ділянки напругою  $\pm 5$  В; (в) похідна від контактного зображення AFM поверхні після перемикавання поляризації; (г) фазовий знімок зони, показаний на (а, б) після запису квадратної ділянки напругою  $\pm 5$  В [135].

Структура  $\text{CuInP}_2\text{S}_6$  визначається каркасом сірки S, де восьмигранні порожнини заповнені катіонами Cu та In, тоді як P-P пари утворюють трикутну схему в межах взаємопов'язаних комірок сірки Рис. 5.1г,д [143]. Зменшення симетрії від параелектричної до сегнетоелектричної фази при фазовому переході першого роду відбувається при  $T_c=315$  К, і обумовлено упорядкуванням в мідній підгратці та зміщенням катіонів з центросиметричного положення в

під ґратці індію (симетрія  $C2/c$  до  $Cc$ ). На основі результатів рентгенівської дифракції [140] було виявлено напрямок вектору спонтанної поляризації при фазовому переході в ферріелектричну фазу, яка направлена перпендикулярно площині шарів.

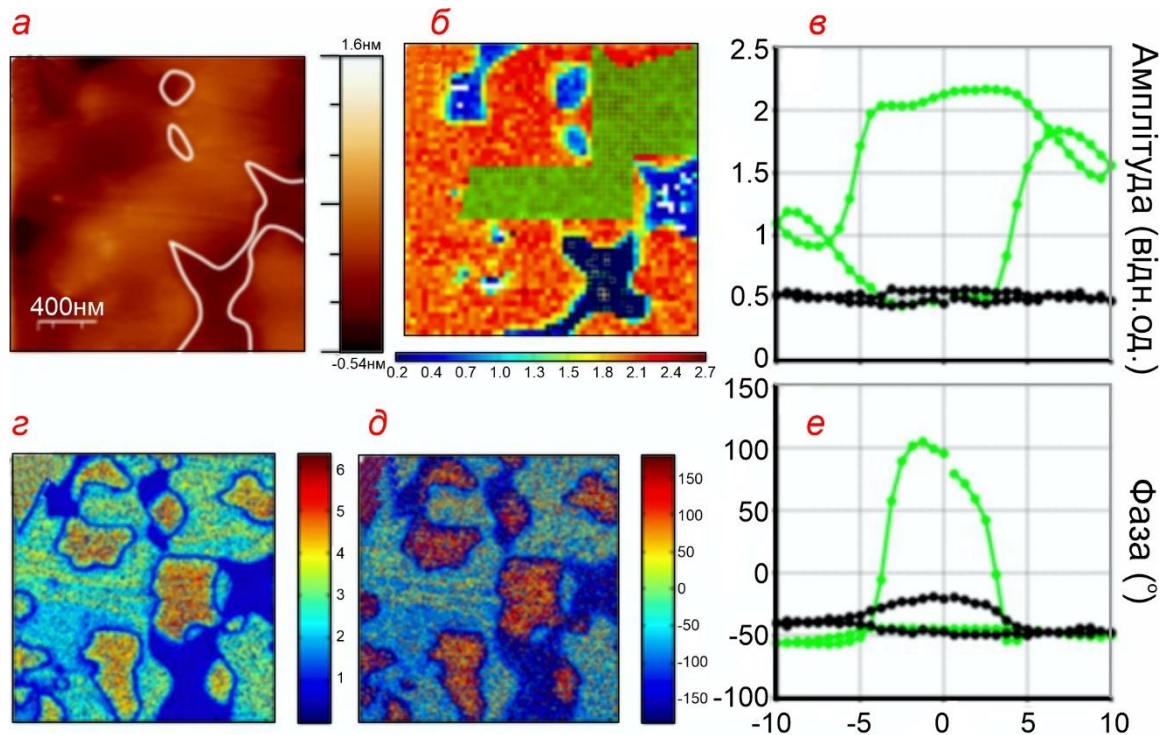


Рис. 5.3. Зображення поверхні. (а)  $2 \times 2$  мкм зображення контактного AFM; (б) амплітудне зображення з одного зрізу напруги в вимірі  $\pm 10$  В BEPS, усереднена (в) амплітудна і (е) фазова петлі переключення які відповідають зеленому та чорному кольорам в різних областях зображення б; (г) амплітудне зображення області а; (д) фазове зображення області а [135].

Як було повідомлено раніше [136] в 2D розщеплених шаруватих сегнетоелектричних пластинах за допомогою прямих вимірювань перемикавання поляризації вперше було показана присутність сегнетоелектричних доменів у цьому матеріалі. На рис. 5.1а-с представлено зображення рельєфу поверхні відщепленого шару об'ємного монокристалу отриманого в звичайних умовах (в атмосфері) за допомогою силової мікроскопії п'єзовідгуку (PFM). Результати отримані на одиночній частоті тієї ж області показана на рис. 5.4.

Обидва результати - одно частотної PFM та BE-PFM зонного збудження [144] демонструють багаті доменні мережі, які складаються з двох типів доменів. Домени мають різні розміри, але їх діаметр знаходиться в межах 1-3 мкм.



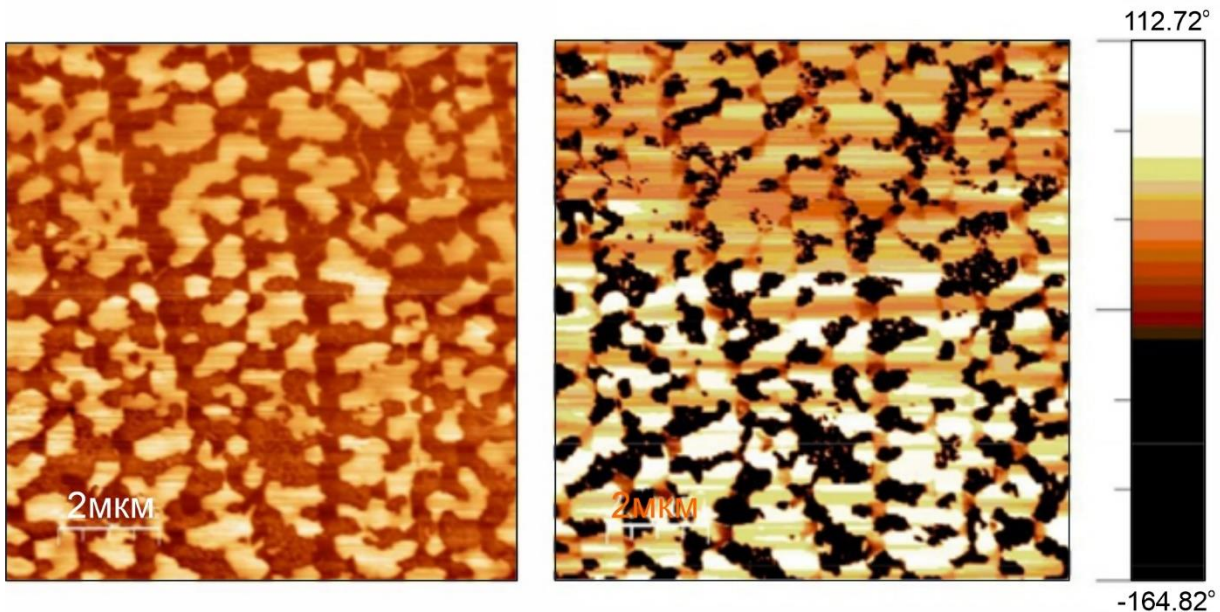


Рис. 5.4. Результати одно частотної PFM (амплітуда і фаза відповідно) для області поверхні [135].

Фаза п'єзоелектричного відгуку змінюється на протилежну ( $\pi$ ) на доменних стінках Рис. 5.1с, що підтверджує орієнтацію поляризації перпендикулярно площині [135]. Більше того, домени залишаються безперервними при стрибках з шару на шар товщиною 30 нм (рис. 5.1б). Ці стрибки позначені чорною пунктирною лінією на рис. 5.1а та білими суцільними лініями на рис. 5.1б, с. Цей результат прямо підтверджує тривимірне упорядкування спонтанної поляризації в цьому матеріалі. Крім того, поверхневі властивості рівномірно розділені між собою поверхніями часткового розшарування, які, як правило, мають розмір  $\sim 200$  нм і глибину  $\sim 0,5$  нм, та в яких цілком відсутня реакція PFM. Вони позначені чорним прямокутником в нижньому правому кутку рис. 5.1.а та білим прямокутником на рис. 5.1.б, в. Виділений регіон був помічений та оброблявся окремо для покращення контрасту. Роль або походження цих розширених дефектів на даний момент невідомі і будуть вивчені в майбутньому.

Перевірка процесу перемикавання поляризації чистої поверхні з використанням наконечника як поляризуючого електроду виконувалося шляхом створення на поверхні доменів з протилежною поляризацією в вигляді прямокутної ділянки при різних напругах. При прикладанні потенціалу  $\pm 2$  В добре спостерігається петля пере поляризації, але реакція набагато більш виражена при позитивному зміщенні, як показано на рис. 5.5.

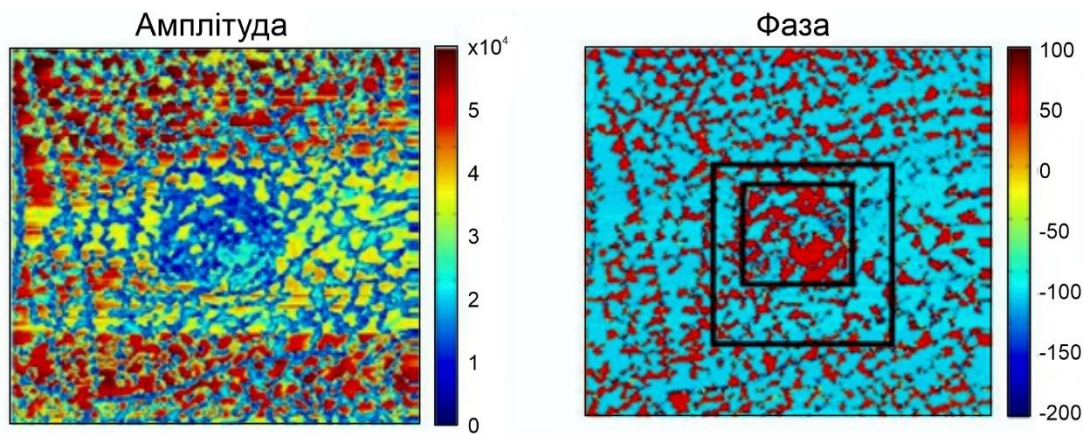


Рис. 5.5.  $20 \times 20 \text{ nm}^2$  Результати PFM групового збудження Амплітуда та Фаза після перемикання  $+2 \text{ В}$  на площі  $5 \times 5 \text{ nm}^2$  і  $-2 \text{ В}$  на площі  $10 \times 10 \text{ nm}^2$ . [135].

При більш високому зміщенні  $\pm 4 \text{ В}$  постійне перемикання спостерігається в обох напрямках, хоча й досі незавершене рис. 5.5. Цікаво, що цей рівень додатного зміщення викликає зворотну топографічну зміну у вигляді невеликих сферичних частинок, які формуються на поверхні. При  $\pm 5 \text{ В}$  практично вся експериментальна зона поляризована в обох напрямках, рис. 5.2с, f, і знову спостерігається формування частинок на поверхні, рис. 5.2d (топографія до запису показана на рис. 5.2а, а одно частотна PFM тієї ж області показано в Рис. 5.6).

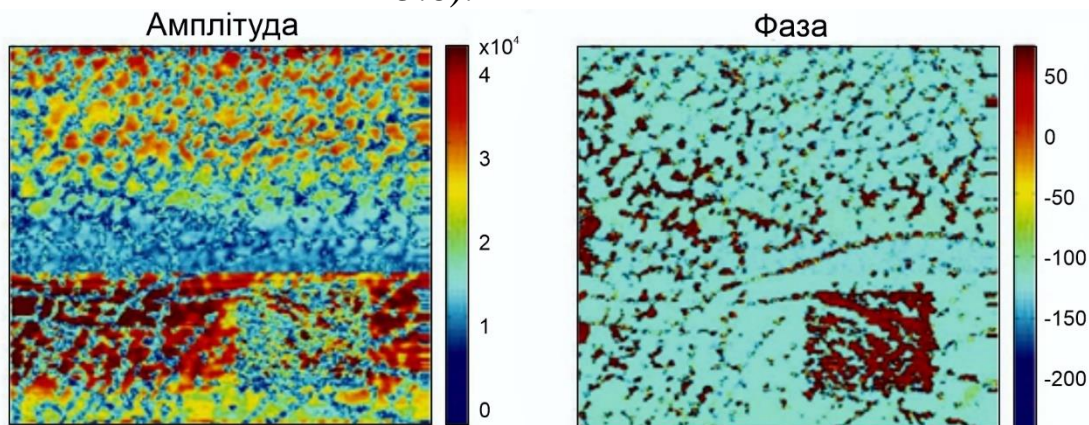


Рис. 5.6.  $20 \times 20 \text{ nm}^2$  Результати PFM групового збудження. Амплітуда та Фаза після перемикання  $+4 \text{ В}$  на площі  $5 \times 5 \text{ nm}^2$  і  $-4 \text{ В}$  на площі  $10 \times 10 \text{ nm}^2$ . [135].

Попередні результати дозволяють припустити, що утворюваний розмір частинок збільшується із зростанням напруги зміщення, ймовірно, через зменшення кількості міді на поверхні. Для зменшення



атмосферного впливу на формування доенної структури та спостережуваних особливостей зміни поляризації були проведені [144, 145] експерименти VE-PFM та спектральної поляризаційної комутаційної спектроскопії зонного збудження (BEPS - band excitation polarization switching spectroscopy) у надвисокому вакуумі (UHV) з використанням обладнання Omicron AFM/STM з базовим тиском  $1 \times 10^{-10}$  мбар, або краще. Зразки були розщеплені *in situ* і відразу використані. Зображення VE-PFM зразка у надвисокому вакуумі показують [135], що структура доенної поляризації розташовані вгору-вниз, мають подібні розміри  $\sim 1$ -3 мкм, рис. 5.3d, e, і частково розділені трапецієподібними мертвими зонами без відгуку (рис. 5.3a). Жодної очевидної різниці VE-PFM між зображеннями зразків, отриманих в атмосфері та в вакуумі виявити неможливо, що вказує на те, що зовнішні процеси екранування (скринінгу) не впливають на формування домену.

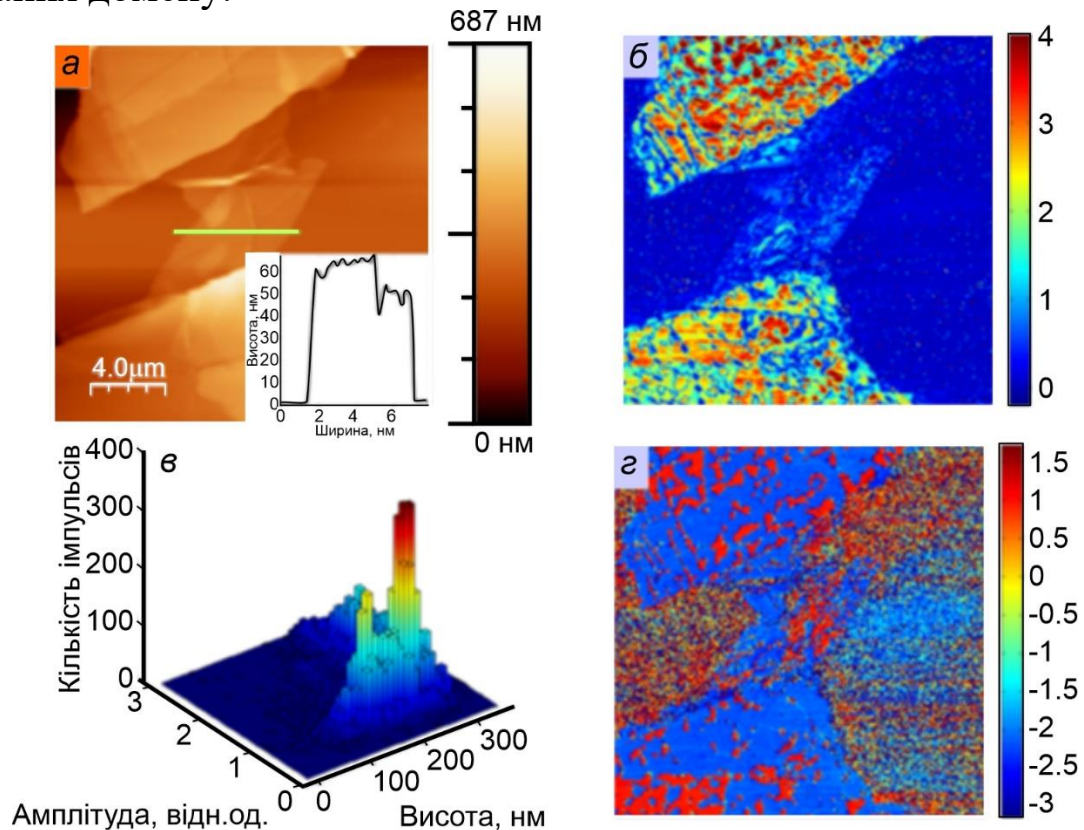


Рис. 5.7. Вплив очистки поверхні  $\text{CuInP}_2\text{S}_6$ . (а)  $20 \times 20$  мкм контактне зображення AFM відшарованої пластинки  $\text{CuInP}_2\text{S}_6$  на підставі  $\text{SiO}_2$ , вставка показує профіль висоти для зеленої лінії на зображенні; (б) амплітудне зображення площі на а; (в) гістограма потужності сигналу PFM як функції товщини пластини для зображення в; (г) фазове зображення області в а [135].

Результати петлі BEPS у вакуумі наведені на рис. 5.3b, c, f. Для даних BEPS, отриманих при 1 В змінного струму, і  $\pm 10$  В постійного струму, поведінка циклу пере поляризації в діапазоні від -6,5 до +6,5 В може бути описана як типовий сегнетоелектрик. Спостерігається гістерезис в амплітудному сигналі та відповідний стрибок фази на  $180^\circ$ . У діапазонах від -10 до -6,5 та від 6,5 до 10 В поведінка різко змінюється, а амплітудний і фазовий гістерезис раптово руйнується, як показано на рис. 5.3c, f. Ми приписуємо цю поведінку впливу навколишнього середовища (нелокального електрохімічного процесу), тобто доступності контр реакційних ділянок, як це було детально досліджено для класичних електрохімічних систем [146].

Топографічні зміни, які спостерігаються при підготовці зразка в атмосфері, і особливості петель гістерезису зразка обробленого в вакуумі вказують на роль іонної поведінки в цьому матеріалі. В даний час встановлено, що іонна провідність іонів Cu має надзвичайно низьку енергію активації 0,73 eV в  $\text{CuInP}_2\text{S}_6$  [137]. Зважаючи на значну величину локального електричного поля, можна очікувати активацію іонного руху в зондованому об'ємі. У цьому випадку поріг сегнетоелектричного перемикання може переважати, перекривати або перевищувати іонний рух, що робить спостереження та інтерпретацію чисто сегнетоелектричного перемикання дуже складним. Проте ці процеси не впливають на сформовані доменні структури і стають актуальними лише в сильних полях, дуже схоже на класичні сегнетоелектричні матеріали, які часто виявляють реакційну здатність, викликану полем, у навколишньому середовищі [147].

Подальші дослідження тонких плівок  $\text{CuInP}_2\text{S}_6$  проводились в атмосферних умовах. Всі плівки були нанесені на підкладку Si/SiO<sub>2</sub>, що виключає можливість проведення PFM досліджень (рис. 5.7a), вимірювань провідності та перемикання. Товщина шарів становила від 50 нм до 0,5 мкм; ВЕРФМ, а також однофазний PFM, виявили відгук в шарі товщиною 50 нм, але при менших товщинах реакція занадто слабка для виявлення, або зменшується  $T_c$ , як на рис. 5.7b, d. Тонкошарові ефекти особливо добре спостерігаються у випадках, коли на зразку присутній градієнт товщини. Регіони, що мають товщину 100 нанометрів або більше, демонструють величезний відклик з відмінним контрастуванням домену, а при товщині 50 нм все ще можна помітити домени в амплітудних та фазових сигналах. Вплив товщини зразка на амплітуду сигналу PFM показаний на рис. 5.7c.

Велика кількість досліджень впливу навколишнього середовища та глибокого UHV вакууму на розщеплені матеріали та спостереження за розмірним ефектом у відшарованих вільно розташованих плівках показують, що хімічний стан поверхні не впливає на чисту доменну структуру. У той же час, в вільно розташованих плівках спостерігається поведінка доменної структури аналогічна до об'ємних матеріалів, і це справедливо до товщини 100 нм. При зменшенні товщини бачимо швидке зменшення розмірів доменів (як видно на гістограмі області домену в рис. 5.8) та зникнення контрастності домену менше за 50 нм. Ця поведінка відповідає внутрішньому екрануванню сегнетоелектричної поляризації рухомими іонними носіями  $\text{CuInP}_2\text{S}_6$ , оскільки хімічне поверхнєве екранування підтримує явище сегнетоелектрики до набагато менших масштабів (і це несумісне з спостереженнями глибокого UHV вакууму).

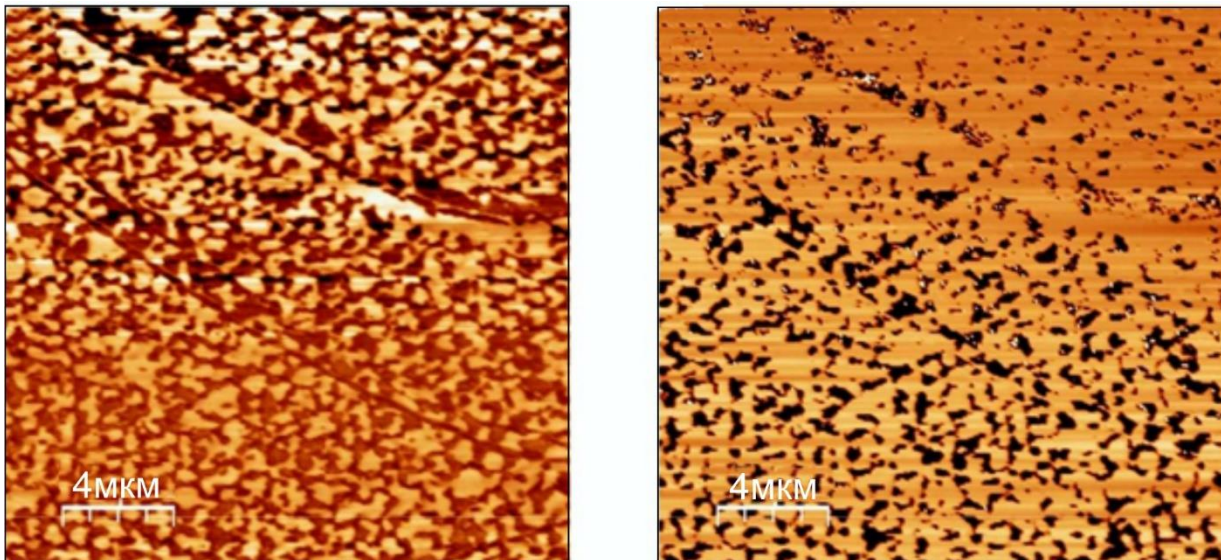


Рис. 5.8.  $20 \times 20 \text{ нм}^2$  Результати PFM одиночної частоти (а) Амплітуда та (б) Фаза для області, показаної на рис. 5.2. перед перемиканням постійним струмом + 5 В на площі  $5 \times 5 \text{ нм}^2$  та -5 В на площі  $10 \times 10 \text{ нм}^2$  [135].

## 5.2. Теоретичний опис процесів переключення в шаруватих кристалах сімейства $\text{CuIn}_{1-x}\text{P}_2\text{X}_6$

Для кількісної оцінки такої поведінки ми припускаємо, що для  $\text{CuInP}_2\text{S}_6$  може бути застосована теорія Ландау-Гінзбурга-Девоншира (LGD) для власного сегнетоелектрика [135]. Таким чином, рівноважний одномірний розподіл некопланарних компонент

поляризації  $P_3(z)$  в одно доменній сегнетоелектричній плівці можна знайти з граничної задачі Ейлера-Лагранжа, описаної формулою 5.1:

$$\left\{ \begin{array}{l} \alpha P_3 + \beta P_3^3 + \gamma P_3^5 - g \frac{\partial^2 P_3}{\partial z^2} = -\frac{\partial \varphi}{\partial z} \\ \left( P_3 + \lambda \frac{\partial P_3}{\partial z} \right) \Big|_{z=+L/2} = 0; \\ \left( P_3 + \lambda \frac{\partial P_3}{\partial z} \right) \Big|_{z=-L/2} = 0 \end{array} \right. \quad (5.1)$$

тут  $\alpha$ ,  $\beta$  та  $\gamma$  - 2-6 коефіцієнти розширення LGD при степенях поляризації,  $g$  - коефіцієнт градієнта поляризації,  $\lambda$  - довжина екстраполяції, [148,149] та  $L$  - товщина плівки. Коефіцієнт  $\alpha = \alpha_T(T - T_C)$ ,  $T_C$  - температура Кюрі, яка нижча, ніж температура фазового переходу  $T_{FE} = T_C + (\beta^2 / (4\gamma\alpha_T))$ . Потенціал  $\varphi$  можна знайти з рівняння Пуассона з відкритими граничними умовами поля зсуву  $D_3$ , як показано в рівнянні:

$$\left\{ \begin{array}{l} \epsilon_{33}^b \frac{\partial^2 \varphi}{\partial z^2} = \frac{1}{\epsilon_0} \left( \frac{\partial P_3}{\partial z} - \rho(\varphi) \right) \\ D_3 \Big|_{\pm L/2} \equiv \left( \epsilon_0 \epsilon_{33}^b \frac{\partial \varphi}{\partial z} - P_3 \right) \Big|_{\pm L/2} = 0 \end{array} \right. \quad (5.2)$$

В рівнянні 5.2  $\epsilon_{33}^b$  - фонова діелектрична проникність сегнетоелектрика, а  $\epsilon_0$  - універсальна діелектрична стала [150]. Для власного сегнетоелектрика-напівпровідника щільність просторового заряду визначається  $\rho(\varphi) = 2en \sinh(e\varphi / k_B T)$  [151,152].

Для отримання аналітичних виразів критичної товщини плівки, яка відповідає переходу в параелектричну фазу, можна використовувати дебаївське наближення для щільності заряду в безпосередній близькості від переходу, оскільки спонтанна поляризація та відповідне поле деполіризації стають дуже малими. Відповідно до наших чисельних розрахунків на основі рівняння 5.2 апроксимація Дебая діє в безпосередній близькості від фазового переходу в параелектричну фазу від монодомених або полідомених сегнетоелектричних станів, оскільки умова його дієвості  $|e\varphi / k_B T| \ll 1$ .



Ми використовуємо апроксимацію Дебая ( $|\epsilon\phi/k_B T| \ll 1$ ) в рівнянні Пуассона,

$$\left(\partial^2 \phi / \partial z^2\right) - \left(\phi / R_d^2\right) = \left(1 / \epsilon_0 \epsilon_{33}^b\right) (\partial P_3 / \partial z),$$

де

$$R_d = \left[ (k_B T) / (2 \epsilon_0 \epsilon_{33}^b e^2 n(T)) \right]^{1/2}$$

- дебаївський радіус екранування, який, за нашою оцінкою, коливається від декількох нм до 20 нм при кімнатній температурі для концентрації носіїв у діапазоні від  $10^{22}$  до  $10^{25} \text{ м}^{-3}$  (Рис. 5.9а, б) [151].

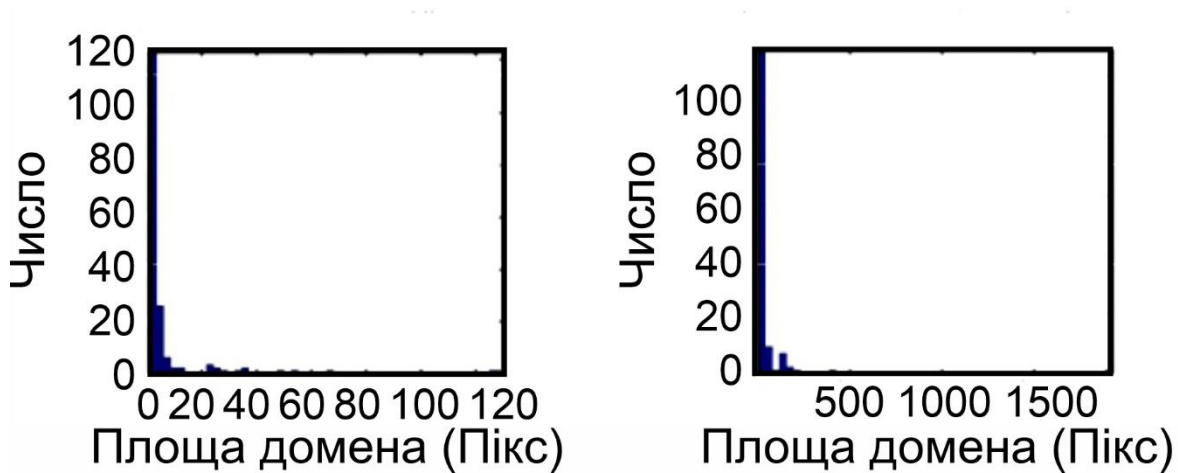


Рис. 5.9. Гістограми області домену для зони вибірки об'ємного зразка та області зразка тонких пластин. Один піксель відповідає 244 нм [135].

Критичну товщину переходу в параелектричну фазу плівки можна знайти з характеристичного рівняння, отриманого з граничної задачі (формула 5.1) і (формула 5.2) диференціюванням. Після громіздких перетворень ми виявили, що це може отримано з рівняння:

$$L_{cr} = 2k \arctan \left( -\frac{g}{a^*} \frac{k}{\lambda} \left( \frac{1}{k^2} + \frac{1}{\xi^2} \right) \left( 1 + \frac{\lambda}{\xi} \right) + \frac{k}{\xi} \right) \approx \pi k, \quad (5.3)$$

У правій частині рівняння 5.3 значення  $k \approx \left( R_d / (-\epsilon_{33}^b \epsilon_0 \alpha) \right)^{1/2}$  - довжина екранування, а  $\xi = (\epsilon_{33}^b \epsilon_0 g)^{1/2}$  - довжина кореляції. Коефіцієнт  $\alpha^* = \alpha_T (T - T_{FE}^*)$  для напруженої сегнетоелектричної плівки,

$T_{FE}^* = T_C + (\beta^2 / (4\gamma\alpha_T)) + (u_m^* / \alpha_T) (4Q_{12} / (s_{11} + s_{12}))$ , температура фазового переходу в сегнетоелектричну (FE) фазу,  $T_{FE} = T_C + (\beta^2 / (4\gamma\alpha_T))$ , перенормований деформацією епітаксiальної невідповідності  $u_m = (a/c) - 1$ . Рівняння 5.3 справедливо за умови  $L \gg \xi$  має фізичний сенс для  $\alpha < 0$ . Для отримання потенціалу LGD для об'ємного кристалу  $\text{CuInP}_2\text{S}_6$  розглянемо класичне розкладання 1D 2-6 LGD для вільної енергії,  $\Delta F = (\alpha/2)P_3^2 + (\beta/4)P_3^4 + (\gamma/6)P_3^6 - P_3E_3$ , і припустимо, що лише перший коефіцієнт залежить від температури, як  $\alpha = (T - T_0) / (\epsilon_0 C_{CW})$ . Використовуючи експериментально спостережувану температурну залежність діелектричної проникності та значення спонтанної поляризації при кімнатній температурі (2,55 мкКл/см<sup>2</sup>) [136], отримуємо  $T_0 = 292$  К,  $C_{CW} = 7,2 \times 10^3$  К,  $\beta = -2,3 \times 10^{12}$  м<sup>5</sup> / (F × C<sup>2</sup>), а  $\gamma = 3,5 \times 10^{15}$  м<sup>9</sup> / (F × C<sup>4</sup>) (див. Таблицю 5.1).

Таблиця 5.1. Параметри об'ємного матеріалу  $\text{CuInP}_2\text{S}_6$  при температурі 293 К [135].

| Коефіцієнт                                    | $\text{CuInP}_2\text{S}_6$ |
|---|----------------------------|
| $\epsilon_{33}^b$                             | 7                          |
| $\alpha$ (Кл <sup>-2</sup> ·мДж) при 293 К    | $1.596 \cdot 10^7$         |
| $\alpha_T$ (Кл <sup>-2</sup> ·мДж)            | $1.57 \cdot 10^7$          |
| $T_c$ (К)                                     | 292                        |
| $T_{FE}$ (К)                                  | 312 (розраховано)          |
| $\beta$ (Кл <sup>-4</sup> м <sup>5</sup> Дж)  | $-2.3 \cdot 10^{12}$       |
| $\gamma$ (Кл <sup>-6</sup> м <sup>9</sup> Дж) | $3.5 \cdot 10^{15}$        |
| $g$ (Кл <sup>-2</sup> м <sup>3</sup> Дж)      | $5 \cdot 10^{-10}$         |

Як видно з рисунку 5.10а, в залежності від параметрів матеріалу критична товщина (5.3) може змінюватись у широкому діапазоні (50-1000 нм). Здається, що товщина (5.3) майже не залежить від довжини екстраполяції, тобто апроксимація  $L_{cr} \approx \pi\kappa$  є досить точним для розімкнутих граничних умов. Параметри матеріалу  $\text{CuInP}_2\text{S}_6$  перераховані в таблиці 5.1.

Рисунок 5.10b може бути інтерпретований як фазова діаграма в координатах "товщина плівки" [135]. Незвичайна форма монодоменної сегнетоелектричної фази з наступним полі доменним станом виникає внаслідок впливу напівпровідникових властивостей.

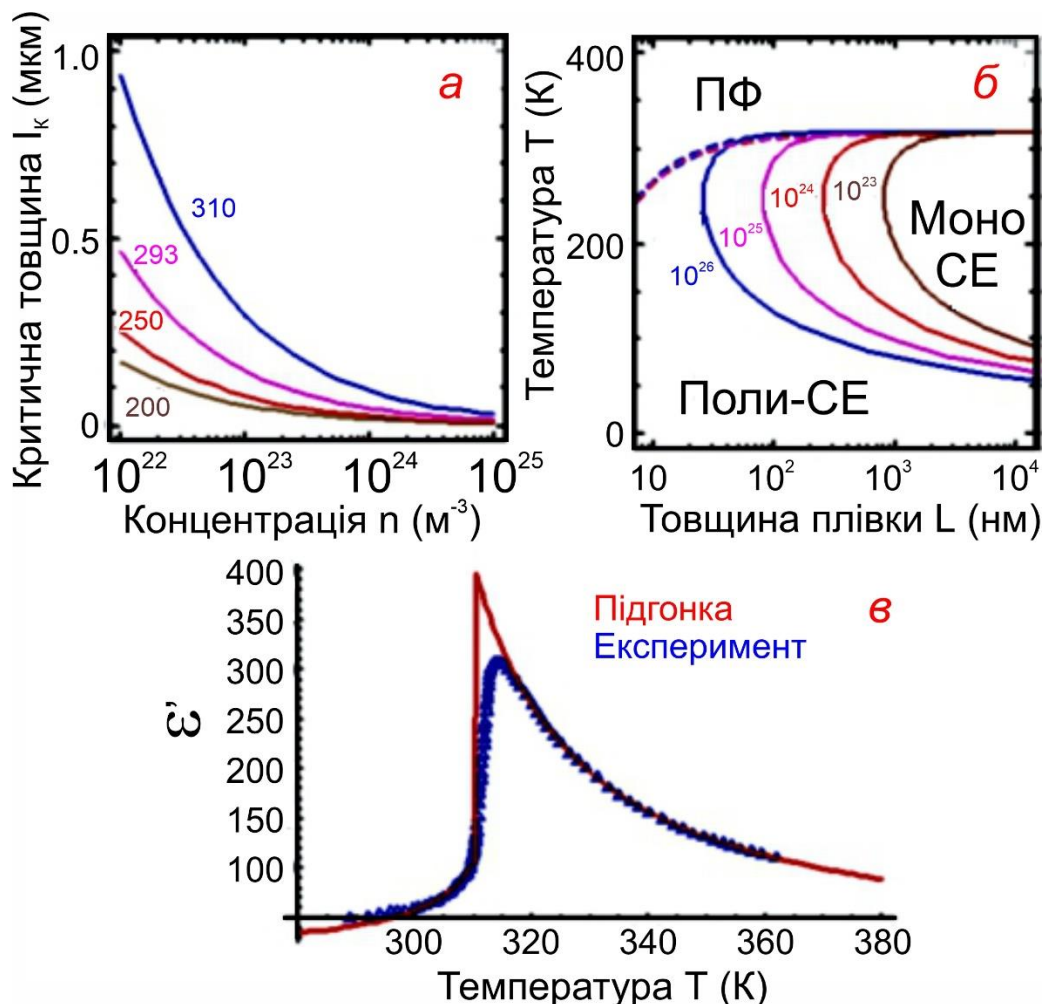


Рис. 5.10. (а) Залежності критичної товщини переходу плівки від параелектричної до монодоменної сегнетоелектричної фази від концентрації носіїв заряду, розраховані за рівнянням 3 при температурах 210, 293, 250 і 200 К. (b) фазова діаграма в координатах "товщина плівки - температура" для  $\text{CuInP}_2\text{S}_6$ . PE-параелектричний стан, single-FE монодоменний сегнетоелектричний та poly-FE полідоменний сегнетоелектричний стан відповідно. (c) Експериментально спостережувані (символи) та розраховані (суцільні криві) температурні залежності діелектричної проникності [135].

Довжина екранування може бути досить великою, тоді як довжина кореляції, як правило, менше, ніж постійна решітки, далеко від точки сегнетоелектричного фазового переходу [153]. Щоб оцінити,

відповідні параметри для  $\text{CuInP}_2\text{S}_6$ , експериментально виміряна температурна залежність діелектричної проникності була апроксимована її рівнянням відповідно до величини потенціалу LGD, та припускаючи значення спонтанної поляризації  $2,55 \text{ мкКл/см}^2$  (рис. 5.10е). Оцінка для високої густини носіїв  $10^{25} \text{ м}^{-3}$  дає критичну товщину для монодоменого поляризованого стану  $\sim 200 \text{ нм}$ . Експериментально було встановлено, що полідомений стан зберігається до  $\sim 50 \text{ нм}$ . В принципі, навіть полідомений стан може бути придушений на ультра тонкій межі при відсутності епітаксіальної деформації.

Останнє перенормує  $\alpha^*$  і ще сильніше зменшує критичну товщину. Експериментальна перевірка цих тенденцій вимагає детального вивчення доменної структури та перемикання поляризації як функцію температури, а також порівняння між локальними та макроскопічними дослідженнями.

Наші спостереження однозначно підтверджують стабільну сегнетоелектричну поляризацію в шаруватій системі вандер-ваальсового матеріалу, про що свідчать доменна структура, переключення поляризації та петлі гістерезису. Хоча деполяризуючий ефект, схоже, пригнічує області поляризації нижче товщини  $\sim 50 \text{ нм}$ , поляризація може зберігатися при більш низькій температурі або у полідоменому стані, що нижче за роздільну здатність наших методик. Ці інтригуючі матеріали вимагають подальшого вивчення, особливо стосовно до механізмів зв'язку атомарного упорядкування через Ван-дер-Ваальсові проміжки, які відповідають за тривимірний ферроїчний порядок, а також надзвичайно велика різноманітність іонних заміщень, доступних в сімействі тіофосфатних перехідних металів. Найважливіше, що чиста полярна поверхня на сьогоднішній день в значній мірі відсутня в майже всіх сегнетоелектричних матеріалах. Наші дослідження підтверджують, що ферроїчний порядок зберігається на поверхні, а сама поверхня стійка до впливу атмосфери. Це вже відкриває нові можливості для розуміння ферро/електричного/магнітного/еластичного спарювання та дає досі нездійсненну можливість Ван-дер-Ваальсового епітаксіального з'єднання ферроізоляційної та електронної функціональності.

*Отримання зразків.* Кристалічні зразки системи  $\text{CuInP}_2\text{S}_6$  були отримані методом хімічних транспортних реакцій за допомогою елементів у стехіометричних пропорціях. Отримані зразки мали форму тонких пластин, з віссю  $c$  нормальною до поверхні. Шаруваті кристали

$\text{CuInP}_2\text{S}_6$  вирощувались в Ужгородському університеті в Україні. Досліджено комплексну діелектричну проникність  $\epsilon^*$  змішаних кристалів  $\text{CuInP}_2\text{S}_6$  у широкому діапазоні частот, використовуючи ємнісний міст HP4284A в діапазоні частот від 20 Гц до 1 МГц. Дані в області частот від 1 МГц до 3 ГГц були отримані за допомогою коаксіального діелектричного спектрометра, оснащеним векторним мережевим аналізатором Agilent 8714ET. На дуже низьких частотах діелектричні вимірювання проводилися за допомогою аналізатора імпедансу Solartron 1260 з діелектричним інтерфейсом 1296. Була зафіксована фаза дипольного скла, а мікроскопічні параметри були екстраговані з діелектричних властивостей [154].

*Підготовка тонких плівок.* Ультра тонкі пластівці сполуки були отримані з використанням мікро механічного розщеплення, також відомого як метод «Скотч-стрічки», який широко використовується для виготовлення 2D матеріалів, таких як графен [155]. Усі операції виконувалися в чистій кімнаті;  $\text{CuInP}_2\text{S}_6$  відшаровували 2-3 рази стрічкою скотчу, щоб отримати свіжі поверхні з'єднання. Потім зразок на скотчі міцно притиснувся до попередньо обробленої пластини  $\text{SiO}_2/\text{Si}$ , а стрічку обережно відшліфували, щоб деякі відшаровуванні плівкові пластівці залишились на підкладці. Шар  $\text{SiO}_2$  на пластині мав товщину  $\sim 300$  нм, який спочатку був оптимізований для візуалізації однорідного графена в білому світі. Очевидний колір сполуки з різною товщиною потім був відкалібрований вимірюванням АФМ і використовувався для швидкого визначення тонких шарів. Для одержання зразка для дослідження просвічуючою електронною мікроскопією (ТЕМ) сітка Quantifoil була приєднана до цільового тонкого лушпиння за рахунок поверхневого натягу розчинника ізопропілового спирту (ІРА), а потім ізольовано шляхом травлення під шаром  $\text{SiO}_2$ .

*Зображення силової мікроскопії.* Одно частотні PFM зображення та зображення зондування перемикання поляризації були отримані за допомогою Cypher AFM, компанії Asylum Research. Для всіх режимів сканування зображення використовувались Pt-Cr Coated Multi-75EG AFM кантилевери (NanoAndMore). Як правило, був використаний контактний режим с заданим значенням потенціалу 1 В. Всі одно частотні зображення були отримані в режимі збудження кантилевера на третій гармоніці (300-400 кГц) за допомогою програмного забезпечення IgorPro; додаткова обробка зображення була виконана за допомогою програмного забезпечення WsXM [156] та Matlab.

Зразки  $\text{CuInP}_2\text{S}_6$  монтували з використанням срібної пасти (Ted Pella Prod. No. 16035) на металевих дисках (Ted Pella Prod. No. 16218) із заземленням, приєднаним безпосередньо до диска. Чиста поверхня була підготовлена за допомогою методу "скотч-стрічки" [155].

*UHV Imaging.* Над високо вакуумні дослідження зондового АФМ для отримання зображення та переполяризації були виконані на обладнанні Omicron AFM/STM, підключеним до контролера Nanonis. Зразки встановлювались на стандартну пластину Omicron та були зафіксовані срібною епоксидною електропровідною пастою (Еро-Тек EJ2189-LV). Чиста поверхня була підготовлена *in situ* шляхом приєднання сталевого стрижня до поверхні зразка  $\text{CuInP}_2\text{S}_6$  тою ж провідною епоксидною смолою в атмосферних умовах, відпалені при 100 °С, та механічно видалені шару в вакуумній камері. Отримана поверхня була чистою з одноатомними ступенями і великими терасами розміром від 10 до 100 нм.

## 6. НЕЛІНІЙНА ДИНАМІКА СЕГНЕТОЕЛЕКТРИКІВ ТИПУ $\text{CuInP}_2\text{S}_6$ З БАГАТОЯМНИМ ЛОКАЛЬНИМ ПОТЕНЦІАЛОМ

### 6.1. Ангармонічна динаміка шаруватих кристалів $\text{CuInP}_2\text{S}(\text{Se})_6$

Як вказано вище, сегнетоелектричне впорядкування в кристалах типу  $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$  зумовлене стереоактивністю катіонів олова внаслідок гібридизації їхніх  $s$ -орбіталей з  $p$ -орбіталями аніонів сірки та при залученні  $p$ -орбіталей олова. В найпростішому наближенні можна вказати на гібридизацію типу  $sp^2$ , однак насправді наявна гібридизація орбіталей олова з молекулярними орбіталями аніонних комплексів  $[\text{P}_2\text{S}_6]^{4-}$ . Загалом, вторинний ефект Яна-Теллера формально відображає вказані механізми стереоактивності появи локальних диполів в елементарних комірках кристалічної структури, що при охолодженні впрядковуються внаслідок їхньої взаємодії. Зарядове диспропорціювання атомів фосфору також сприяє виникненню ацентричного сегнетоелектричного стану. Для шаруватих кристалів  $\text{CuInP}_2\text{S}(\text{Se})_6$  сегнетоелектричне впорядкування також виникає внаслідок вторинного ефекту Яна-Теллера, що зумовлений гібридизацією  $d$ -орбіталей катіонів міді  $\text{Cu}^+$  з їхніми  $p$ -орбіталями та з  $p$  орбіталями аніонів сірки. Ацентричність положення олова у восьмивершиннику з атомів сірки зумовлена деякою ковалентністю зв'язків цих катіонів в номінальній конфігурації  $s^2p^0$ . Подібним чином, атоми міді зміщуються з октаедричних позицій всередині шестивершинних поліедрів сірки (чи селену) в квазітригональні позиції внаслідок суттєво ковалентних зв'язків для катіонів  $\text{Cu}^+$  в номінальній конфігурації  $d^{10}s^0$ . Однак, для обох типів кристалів наявні структурні аніонні групи  $[\text{P}_2\text{S}_6]^{4-}$ , що в основному стані можуть бути ацентричними внаслідок зарядового диспропорціювання катіонів фосфору. Вказані причини зумовлюють наявність трияного локального потенціалу для флуктуацій спонтанної поляризації в структурі  $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ , та більш складного багатоямного потенціалу в структурі  $\text{CuInP}_2\text{S}_6$ .

Вторинний ефект Яна-Теллера для катіонів міді  $\text{Cu}^+$  в октаедричних позиціях є результатом гібридизації їхніх незаповнених  $3s$ -орбіталей з заповненими  $3d_z^2$  орбіталями при залученні змішування з  $3p$ -орбіталями сірки та  $5p$ -орбіталями індію. Така гібридизація симетрично еквівалентна інваріанту  $A_g B_u^2$  і може спричинити зміщення катіонів міді в квазітригональні позиції, близькі до шарів сірки.

Для катіонів індію  $\text{In}^{3+}$  в номінальній електронній конфігурації  $s^0p^0$  також очікується прояв вторинного ефекту Яна-Теллера внаслідок гібридизації орбіталей їхніх  $5s$ -електронів з орбіталями  $3p$ -електронів сірки зі змішуванням з власними  $5p$ -електронними орбіталями. В цьому випадку також симетрія інваріанту типу  $A_g B_u^2$  може визначити нелінійну взаємодію, здатну індукувати стереоактивність катіонів індію.

Експериментальні дані про підвищенні температури фазового переходу та зростання спонтанної поляризації при збідненні кристалічної ґратки на мідь (збагаченні на індій) безпосередньо свідчать про сегнетоактивність катіонів індію. Можливо, що для індію сегнетоактивність (стереоактивність) є менш вираженою (в порівнянні зі сегнетоактивністю катіонів міді) і дещо подібною на стереоактивність катіонів свинцю в тримірних кристалах  $\text{Pb}_2\text{P}_2\text{S}_6$ . Однак, саме наявність цієї складової стереоактивності ймовірно зумовлює складний рельєф локального потенціалу для флуктуацій спонтанної поляризації в двокатіонних сегнетоелектриках типу  $\text{CuInP}_2\text{S}_6$  та  $\text{CuInP}_2\text{Se}_6$ .

Уявлення про рельєф такого потенціалу надають дані дифракції електронів про температурну залежність ймовірності локалізації катіонів міді в шарах кристалічної структури. При нагріванні вище  $T_c \approx 312$  К досягається однакова ймовірність знаходження катіонів міді біля стелі та на дні структурних шарів, що притаманно для центросиметричної параелектричної фази. Однак, при підвищенні температури проявляється локалізація катіонів міді в тетраедричних позиціях між структурними шарами – при температурі 353 К а ймовірність такої локалізації рівна 5% (рис. 1.6). Вказана локалізація катіонів міді може бути зумовлена тетраедричним вторинним ефектом Яна-Теллера, що реалізується на основі гібридизації електронних орбіталей іонів індію  $5p$ , міді  $3d_{zy}$  та сірки  $3p$ , що належать до сусідніх структурних шарів. Наявність міжшарової гібридизації електронних орбіталей узгоджується з експериментально спостережуваним підвищенням температури сегнетоелектричного фазового переходу при гідростатичному стисненні кристалів  $\text{CuInP}_2\text{S}_6$  внаслідок зменшення відносно слабкіших ван-дер-Ваальсових міжшарових зв'язків. У випадку октаедричного вторинного ефекту Яна-Теллера, наявного для кристалічної структури  $\text{CuInP}_2\text{Se}_6$ , гідростатичний тиск знижує температуру сегнетоелектричного фазового переходу по



причині росту енергії пружних деформацій при зміщенні катіонів міді з октаедричних в квазітригональні позиції.

Симетрійною особливістю міжшарової тетраедричної гібридизації згідно умови інваріантності  $B_u B_g A_u$  є виникнення флуктуацій поляризації типу  $A_u$  в напрямку осі симетрії другого порядку, тобто в площині структурних шарів. Для точкової групи параелектричної фази кристалу такі флуктуації поляризації пов'язані з розвиненою релаксаційною динамікою катіонів міді і погоджуються з контуром ймовірності їхнього просторового розподілу, що не задовільняє симетрійній осі повороту другого порядку (рис. 1.6). Таким чином, велика амплітуда полярних теплових зміщень катіонів міді в двоямному локальному потенціалі в параелектричній фазі внаслідок нелінійної взаємодії індукує суттєві теплові флуктуації поляризації, що можуть бути пов'язані зі вторинним параметром порядку симетрії  $A_u$ .

Спектри КР кристалів  $\text{CuInP}_2\text{S}_6$ , як і у випадку  $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ , вище  $150 \text{ см}^{-1}$  визначаються внутрішніми коливаннями аніонних комплексів  $[\text{P}_2\text{S}_6]^{4-}$ . Біля  $378 \text{ см}^{-1}$  розміщена одинока спектральна смуга, що відповідає валентним коливанням зі зміною довжини P-P зв'язків, а в діапазоні  $550\text{-}600 \text{ см}^{-1}$  проявляються валентні коливання зі зміною довжини P-S зв'язків в структурних пірамідах  $\text{PS}_3$  [157]. Для шаруватих кристалів в сегнетиелектричній фазі більш інтенсивно проявляється індукована ацентричністю структури полярна мода з частотою біля  $440 \text{ см}^{-1}$ . В параелектричній фазі це внутрішнє коливання аніонів  $[\text{P}_2\text{S}_6]^{4-}$  активне лише в інфрачервоних спектрах.

При низьких частотах спостерігаються зовнішні трансляційні моди кристалічної ґратки, зокрема найбільш низькоенергетичні містять домінуючий внесок від трансляцій катіонів міді [157]. При нагріванні в сегнетиелектричній фазі спостерігається перерозподіл інтенсивності між смугами біля  $28 \text{ см}^{-1}$  та  $33 \text{ см}^{-1}$ . Перша спектральна смуга може бути співставлена з трансляційною динамікою катіонів міді в квазітригональних позиціях перпендикулярно до площини структурних шарів [157]. Смуга біля  $33 \text{ см}^{-1}$  може бути віднесена до коливань катіонів міді в тетраедричних позиціях, що локалізовані в міжшаровому просторі. Таким чином, температурна еволюція спектру КРС кристалу відображає рельєф локального потенціалу для релаксаційної динаміки катіонів міді – два мінімуми в структурних шарах зумовлені октаедричним вторинним ефектом Яна-Теллера, два мінімуми за межами структурних шарів очевидно пов'язані з

тетраедричним вторинним ефектом Яна-Теллера. Тетраедричний ефект ймовірно зумовлений деякою гібридизацією електронних орбіталей атомів міді з орбіталями атомів сусідніх структурних шарів. Така гібридизація підтверджується першопринципними розрахунками електронної структури кристалу  $\text{CuInP}_2\text{S}_6$  в наближенні теорії функціоналу електронної густини [116].

Спонтанна поляризація кристалу  $\text{CuInP}_2\text{S}_6$  орієнтована перпендикулярно до шарів структури і визначається протилежним зміщенням катіонів  $\text{Cu}^+$  та  $\text{In}^{3+}$ , а також містить внесок від деформацій аніонів  $[\text{P}_2\text{S}_6]^{4-}$ . Результируючий диполь може бути представлений як псевдоспін, що релаксує між двома потенціальними ямами біля вершини та біля дна структурних шарів. Така релаксаційна динаміка відповідає відомій моделі Ізинга з двоємним локальним потенціалом і описує сегнетоелектричний фазовий перехід типу «лад-безлад», що наявний в  $\text{CuInP}_2\text{S}_6$  при  $T_c \approx 312$  К. При підвищенні температури зростає імовірність викидання іонів міді з квазітригональних позицій (всередині шарів) в тетраедричні позиції в міжшаровому просторі. При цьому можна припустити кроссовер від релаксаційної динаміки в двоємному локальному потенціалі при невисоких температурах до релаксаційної динаміки цих катіонів в трійному потенціалі, що має дві бокові ями (позиції за межами структурних шарів) та більш глибоку центральну яму (яка має два мінімуми, суттєві при низьких температурах).

Розрахована температурна залежність контурів ймовірності просторового розподілу катіонів міді в шарах кристалічної структури (рис.6.7) ілюструє активування їхньої релаксаційної динаміки в межах шарів при нагріванні до сегнетоелектричного фазового переходу біля  $T_c \approx 312$  К та локалізацію катіонів в міжшарових тетраедричних позиціях, що визначаються більш високоенергетичними боковими ямами чотириямного потенціалу. Температурна перебудова спектру флуктуацій поставленого у відповідність псевдоспіна (рис.6.8) може бути співставлена з температурною залежністю спостережуваного спектру КРС для кристалу  $\text{CuInP}_2\text{S}_6$ . Особливість розрахованих спектрів полягає в активуванні при температурах вище 200 К низькоенергетичної групи спектральних смуг, що можуть відповідати флуктуаціям псевдоспіна в бокових ямах чотириямного потенціалу, тобто в міжшарових квазітетраедричних позиціях. Смуги в експериментальних раманівських спектрах очевидно відображають таку суттєво ангармонічну динаміку кристалів типу  $\text{CuInP}_2\text{S}_6$ .

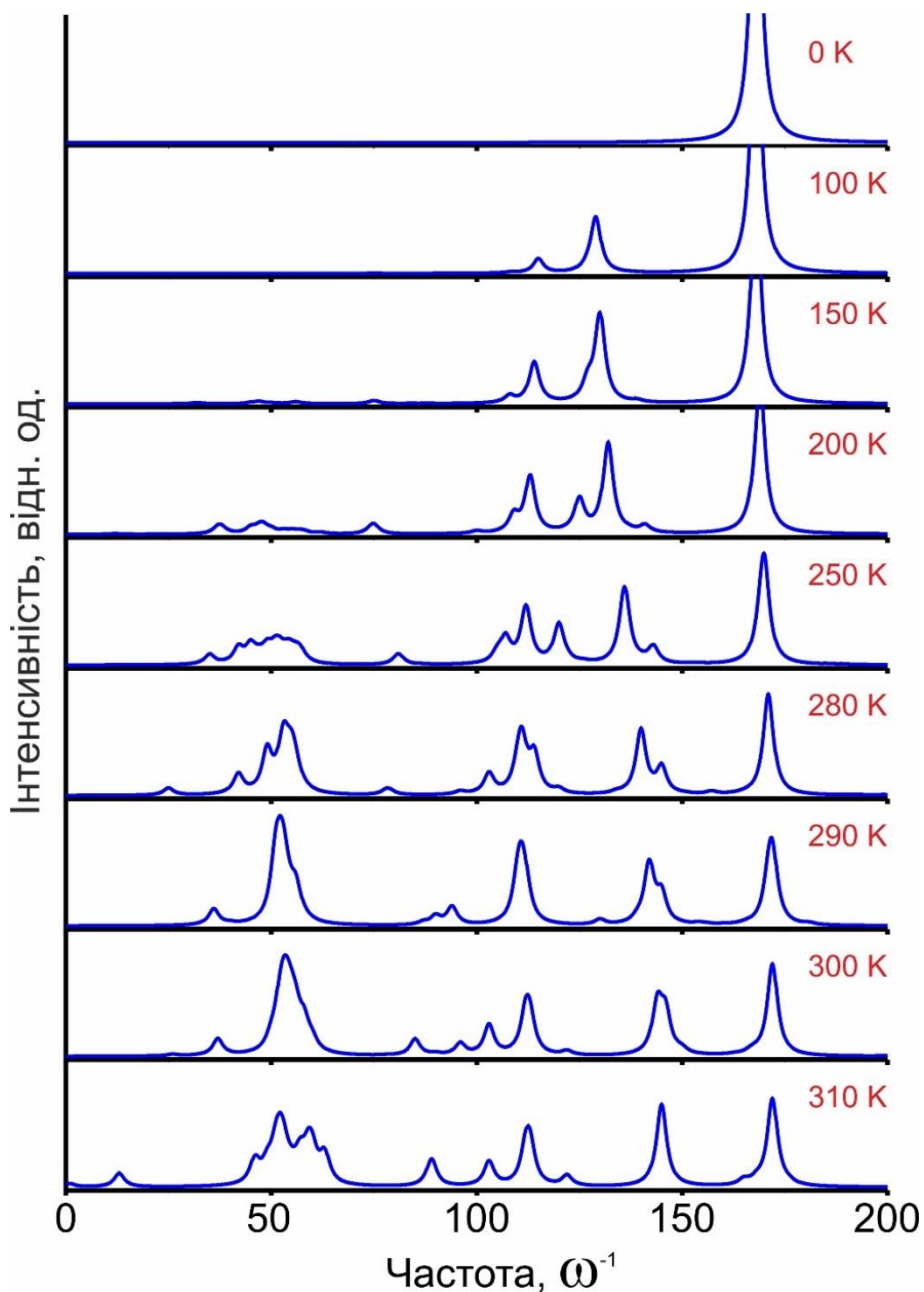


Рис. 6.8. Температурна залежність спектру флуктуацій псевдоспіна для ангармонічного квантового осцилятора з чотиримним локальним потенціалом, що відображає температурну еволюцію релаксаційної динаміки катіонів міді в кристалах  $\text{CuInP}_2\text{S}_6$  та  $\text{CuInP}_2\text{Se}_6$  (рис. 1.6) [158].

Важливо відзначити, що спектр флуктуацій псевдоспіна для триямного локального потенціалу (рис.6.9) при нагріванні до фазового переходу демонструє більш суттєве зм'ягчення (зміщення спектральних смуг в напрямку менших енергій) в порівнянні зі спостережуваними температурними змінами для спектру флуктуацій псевдоспіна, характерного для чотиримного локального потенціалу.

Експериментальні спектри КРС кристалів  $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$  та  $\text{CuInP}_2\text{S}_6$  погоджуються з такими проявами ангармонічної динаміки багатоямного квантового осцилятора.

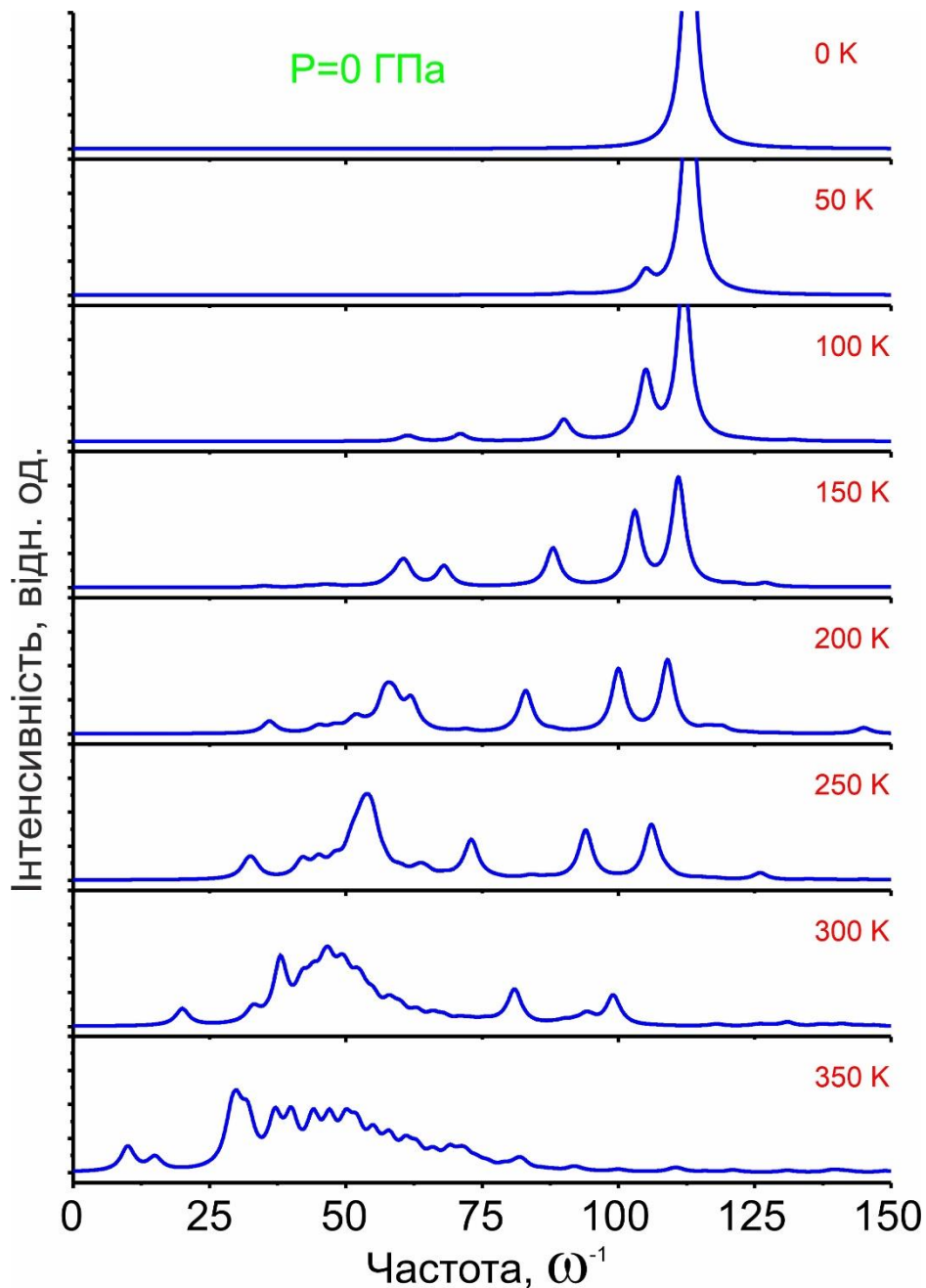


Рис.6.9. Температурна залежність спектру флуктуацій псевдоспіна для ангармонічного квантового осцилятора з трійним локальним потенціалом, що відображає температурну еволюцію релаксаційної динаміки спонтанної поляризації в кристалах  $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$  [158].

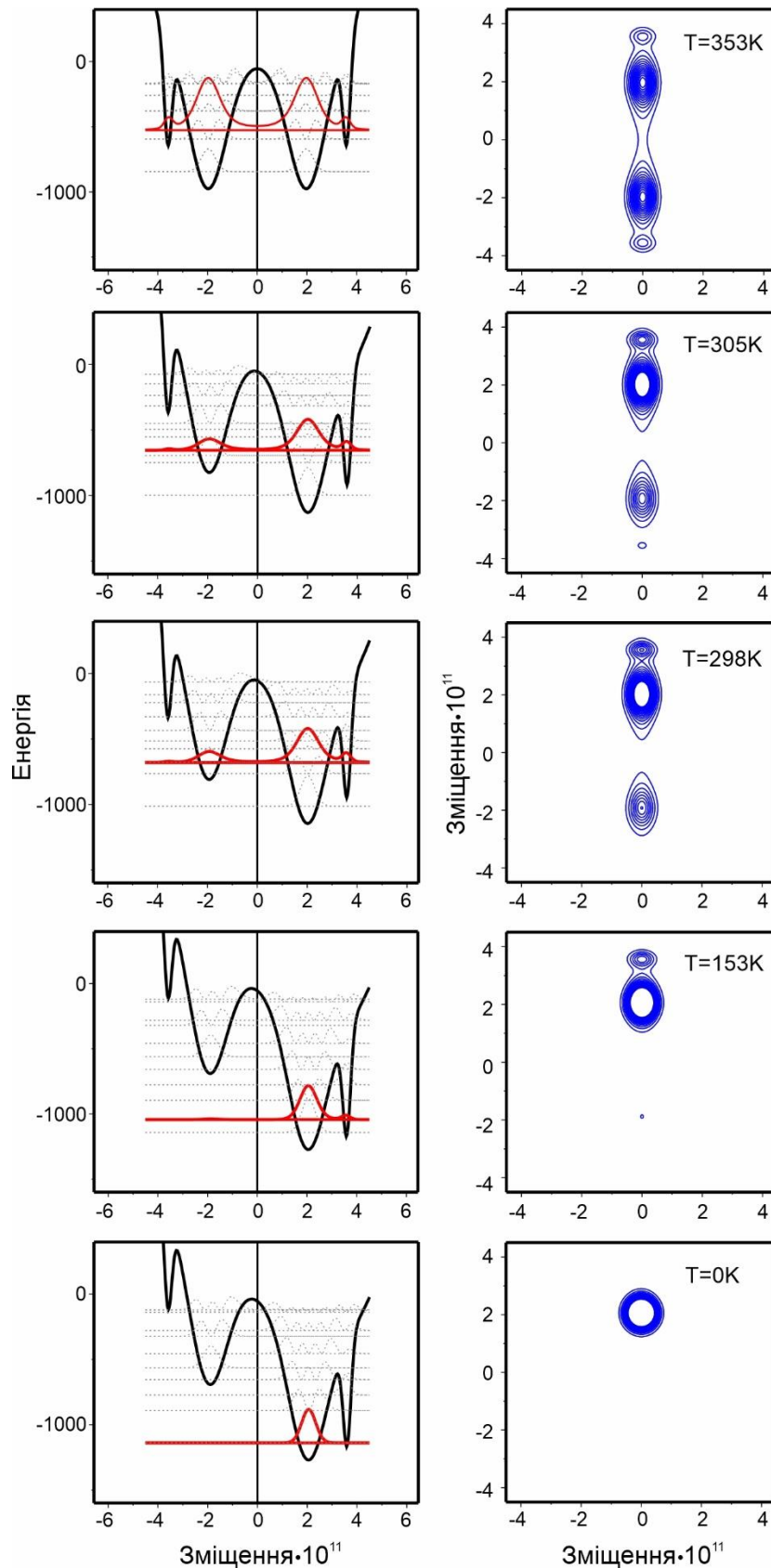


Рис.6.10. Розрахована для чотириямного ангармонічного квантового осцилятора температурна залежність розподілу імовірності значень псевдоспіну, що ставляться у відповідність до положень катіонів міді в шарах кристалічної структури та в міжшаровому просторі.

Наявність для шаруватих кристалів вторинного параметра порядку  $\xi$  можна аргументувати наступним чином. При заміщенні в  $\text{CuInP}_2\text{Se}_6$  селену на сірку, тригональна структура  $\text{CuInP}_2\text{Se}_6$  (P-31m) переходить в моноклінну для  $\text{CuInP}_2\text{S}_6$  (C2/c). Індукований зміною хімічного складу морфотропний фазовий перехід призводить до подвоєння об'єму елементарної комірки. При цьому збільшується вдвічі розмір елементарної комірки вздовж шарів кристалічної структури. З таким антиферодисторсійним фазовим переходом пов'язана нестійкість (конденсація) оптичної фононної гілки симетрії  $V_g$  на границі тригональної зони Бріллюєна – біля високосиметричної точки M. В центрі тригональної зони Бріллюєна ця оптична гілка має симетрію  $A_{2g}$ . Власний вектор цієї оптичної моди (узор зміщень атомів) являє собою протифазні повороти структурних груп  $\text{PS}_3$  навколо осі симетрії третього порядку (осі Z). Такі повороти, – це аксіальний вектор  $J_z$  (або зсуви XY), – і є вторинним параметром порядку  $\xi$ .

Конденсація вказаної оптичної моди може відбуватися поблизу границі зони Бріллюєна (поблизу точки M). При цьому виникають модульовані протифазні розвороти структурних груп  $\text{PS}_3$  (надструктурна модуляція). Загалом, вказана нестійкість (мала частота оптичної фононної гілки  $A_{2g} - V_g$ ) є джерелом вторинного параметра порядку.

Нестійкість полярної оптичної моди  $A_{2u}$  в центрі тригональної зони Бріллюєна (це первинний параметр порядку – зміщення катіонів міді та індію перпендикулярно до структурних шарів) та нестійкість оптичної моди  $V_g$  поблизу границі тригональної зони Бріллюєна) можуть зміщуватися (взаємодіяти) тільки нелінійно, що відображається так званою флексоантиферодисторсійною взаємодією типу  $(dP_z/dx \cdot \Phi^2)$ .

Для моноклінної сингонії первинний параметр порядку має симетрію  $V_u$ , вторинний параметр порядку характеризується симетрією  $V_g$ . Нелінійна взаємодія первинного полярного параметра порядку симетрії  $V_u$ , що зумовлює перехід між моноклінними фазами  $C2/c \rightarrow Cc$  зі ступенями вільності іншої симетрії (вторинним параметром порядку  $V_g$ ), може зумовити послідовність структурного та сегнетоелектричного фазових переходів.

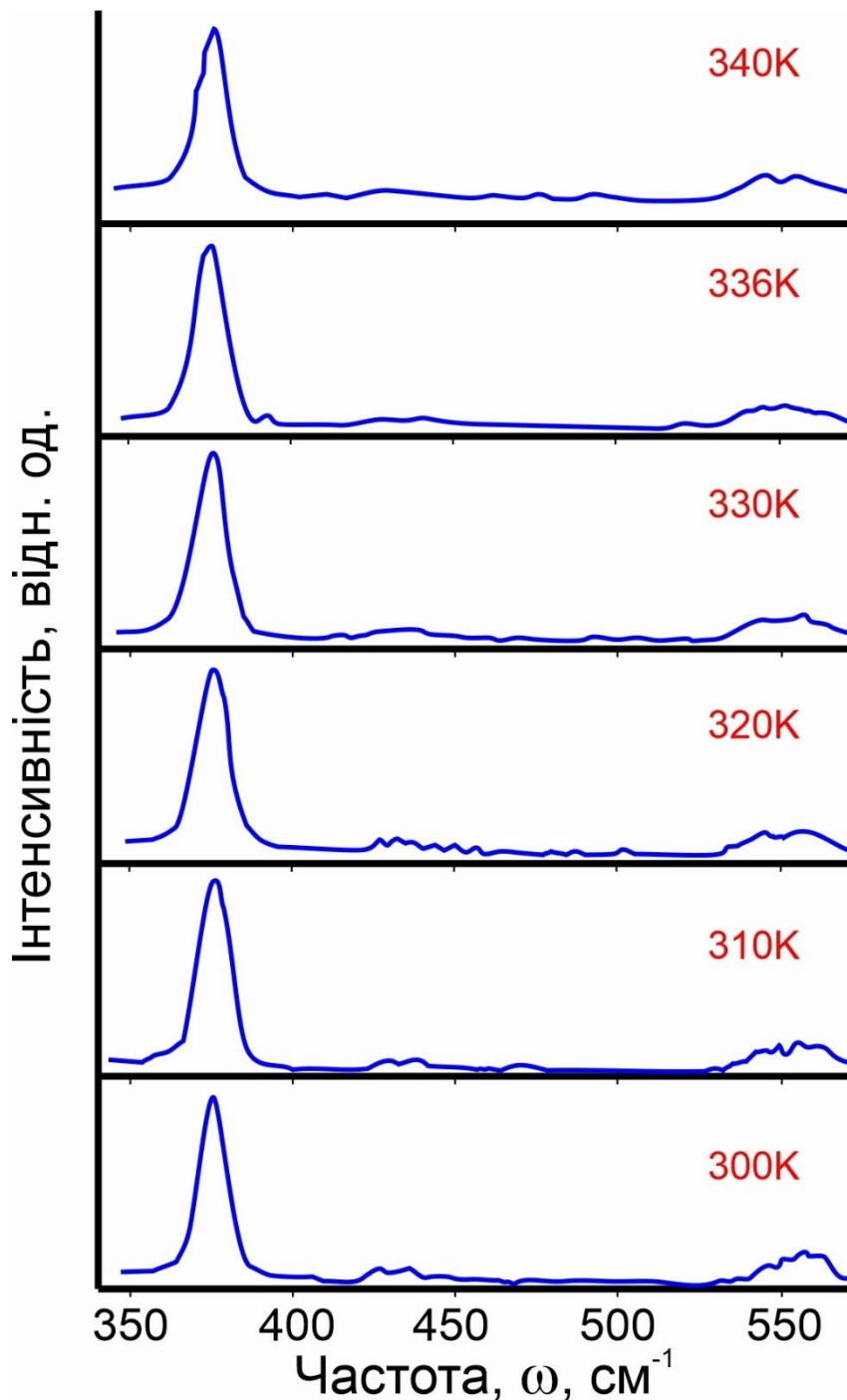


Рис.6.11. Високочастотна область спектрів КР кристалу  $\text{CuInP}_2\text{S}_6$ , отриманих в геометрії  $Y(ZZ)X$  при різних температурах.

Для кристалу  $\text{CuInP}_2\text{S}_6$  в інтервалі між 312 К та 330 К ймовірно наявна проміжна центросиметрична фаза, однак необхідні додаткові структурні дослідження для її симетрійної ідентифікації. Згідно наших даних в цьому температурному інтервалі проявляється особливість спектру КРС в області низьких частот (рис.3.4). Також важливим є прояв в спектрах КРС смуг біля  $440 \text{ cm}^{-1}$  (рис.6.11.).

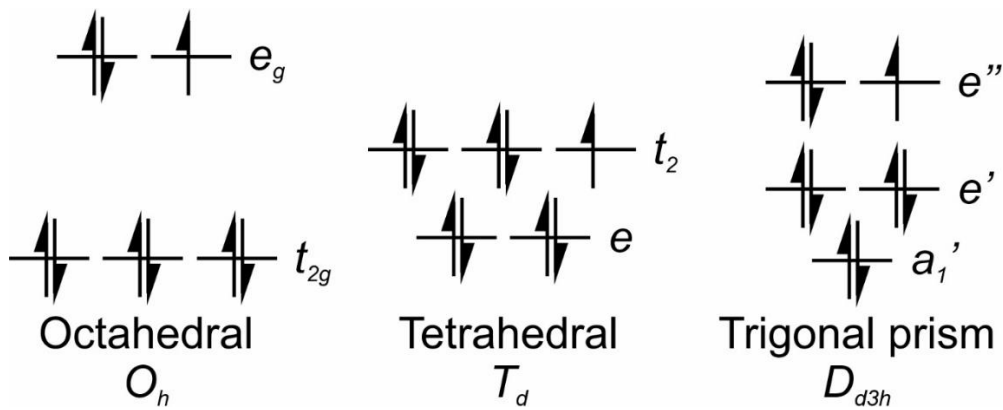


Рис. 6.12. Енергетична схема для активних у вторинному ефекті Яна-Теллера електронних орбіталей при октаедричній, тетрагональній та тригональній координації катіонів.

В цьому діапазоні для центросиметричної параелектричної фази  $C2/c$  активність КРС полярних коливань відсутня згідно правила альтернативної заборони. Спостережувана активність КРС біля  $440 \text{ см}^{-1}$  вище температури сегнетоелектричного фазового переходу ( $T_c \approx 312 \text{ K}$ ) вказує на суттєво ангармонічну динаміку зі значними тепловими зміщеннями катіонів міді і може бути зумовлена нелінійною взаємодією первинного параметра порядку  $\eta$  сегнетоелектричного фазового переходу зі вторинним параметром порядку симетрії  $\xi$ .

В кристалі  $\text{CuInP}_2\text{S}_6$  при позиційній симетрії аніонів  $C_1$  мають місце  $18A$  внутрішніх коливань, які за рахунок резонансної взаємодії двох аніонів в примітивній частині елементарної комірки розщеплюються на  $36A$  мод:  $9A_g + 9B_g + 9A_u + 9B_u$ . Зовнішні трансляції ( $A_{1u} + E_u$ ) та лібрації ( $A_{1g} + E_g$ ) аніонів приводять до виникнення  $12A$  коливань (табл.6.1). Згідно приведених даних при порівнянні симетрії послідовності кристалів  $M^{4+}P_2X_6$  ( $\text{SnP}_2\text{S}_6$ ) –  $M^{2+}_2P_2X_6$  ( $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ ) –  $M^+M^{3+}P_2X_6$  ( $\text{CuInP}_2\text{S}_6$ ), можна помітити, що присутність двох металів в катіонній підгратці ( $\text{Cu}^+$  та  $\text{In}^{3+}$ ) спотворює аніони  $[P_2X_6]^{4-}$  найбільше – їхня позиційна симетрія понижується від  $C_3$  в ромбоєдричному кристалі  $\text{SnP}_2\text{S}_6$  до  $C_1$  в моноклінному кристалі  $\text{CuInP}_2\text{S}_6$ .

Зведена кореляційна діаграма (табл.6.2) ілюструє трансформацію симетрії нормальних коливань гратки кристалів при переході з центросиметричних фаз  $P-31c$  та  $C2/c$  в ацентричні фази  $P31c$  та  $Cc$ , а також при переході від тригональних фаз сполуки  $\text{CuInP}_2\text{Se}_6$  до моноклінних фаз сполуки  $\text{CuInP}_2\text{S}_6$  [159].



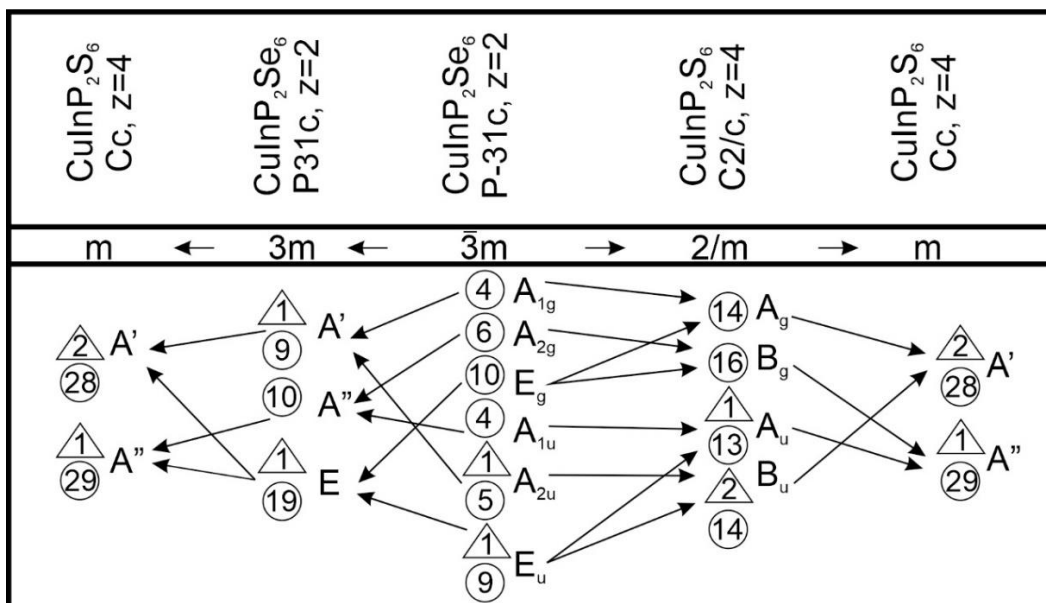
Таблиця 6.1.

Розподіл по симетрії для внутрішніх коливань аніону  $[P_2S_6]^{4-}$  та для внутрішніх і зовнішніх оптичних коливань ґратки кристалів  $MM_2X_6$  [160,161].

| Склад                        | Просторова група           | Z | Мол.сим. | Site сим. | Внутрішні коливання аніонів | Група    | Внутрішні оптичні коливання                         | Зовнішні оптичні коливання                                 |
|------------------------------|----------------------------|---|----------|-----------|-----------------------------|----------|---|--|
| $SnP_2S_6$                   | $C_3^4 (R3)$               | 1 | $D_{3d}$ | $C_3$     | $6A + 6E$                   | $C_3$    | $6A+6E$   | $2A+2E$  |
| $Sn_2P_2S_6$<br>$Pb_2P_2S_6$ | $C_{2h}^5$<br>( $P2_1/c$ ) | 2 | $D_{3d}$ | $C_i$     | $9A_g+9A_u$                 | $C_{2h}$ | $9A_g+9B_g+$<br>$+9A_u+9B_u$                        | $6A_g+6B_g+5$<br>$A_u+4B_u$                                |
| $CuInP_2S_6$                 | $C_{2h}^6$<br>( $C2/c$ )   | 4 | $D_{3d}$ | $C_1$     | $18A$                       | $C_{2h}$ | $9A_g+9B_g+$<br>$+9A_u+9B_u$                        | $5A_g+7B_g+$<br>$+4A_u+5B_u$                               |
| $CuInP_2Se_6$                | $P-31c$<br>( $D_{3d}^2$ )  | 2 | $D_{3d}$ | $D_3$     | $4A_1+2A_2+$<br>$6E$        | $D_3$    | $6A_{1g}+6E_{g}+$<br>$+2A_{1u}+4A_{2u}+$<br>$+6E_u$ | $4A_{1g}+6A_{2g}+$<br>$10E_g+4A_{1u}+$<br>$+6A_{2u}+10E_u$ |

Таблиця 6.2.

Кореляція незвідних зображень тригональних та моноклінних точкових груп та співвідношення нормальних коливань ґратки центросиметричних та полярних фаз кристалів  $CuInP_2Se_6$  і  $CuInP_2S_6$ . Кількість оптичних коливань приведена в кружках, кількість акустичних коливань – в трикутниках [159].



### 6.3 Нелінійна динаміка в збудженому стані. Резонансне комбінаційне розсіювання світла

Взаємодія між двома збудженнями піддавалася безліччі різних алгебраїчних описів протягом багатьох років в технічній літературі, пов'язаній з різними областями фізики. В двох граничних наближеннях вважали, що або ширина лінії, пов'язана з кожним збудженням, набагато менша, ніж поділ енергії двох мод: в цьому випадку моди можна розглядати як об'єднані, майже гармонічні осцилятори; або ширина лінії, щонайменше, однієї з мод набагато більша, ніж поділ енергії двох мод: у цьому випадку широка мода може бути апроксимована як суцільна.

Випадок чітко визначеної взаємодії з порушенням континууму був оброблений в класичній роботі Брейта і Вігнера [162]. Форми асиметричних ліній в результаті такої взаємодії, як правило, описуються однорівневою формулою Брейта-Вігнера.

На додаток до роботи Брейта і Вігнера, Фано [163] вперше спробував описати взаємодію між дискретними рівнями і континуумом. Згодом, повернувшись до даної проблематики у 1961р., Фано [164] отримав формулу для форми асиметричних ліній, дуже близьку до отриманої Брейтом і Вігнером; таким чином лінії з такою формою отримали назву «ліній Фано». Фізична інтерпретація теореми Брейта і Вігнера показана на рис. 6.15.

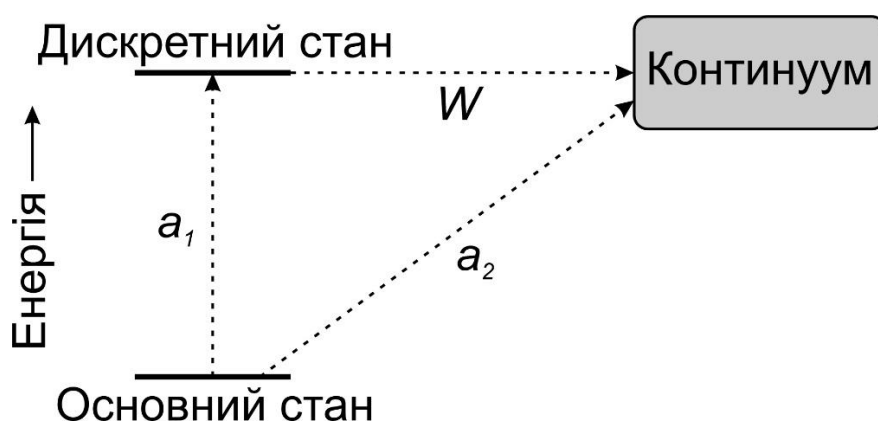


Рис.6.15. Діаграма енергетичних рівнів для інтерференції Брейта-Вігнера.  $W$  – матричний елемент для безвипромінювального розпаду [165].

Є два канали розсіювання в один і той же кінцевий стан: один прямий і один непрямої, за допомогою дискретного стану. Таким

чином, перехід між одними і тими ж початковим і кінцевим станами може здійснюватись двома різними шляхами, які можуть інтерферувати між собою.

Розглянувши таку квантову суперпозицію, Фано отримав формулу для форми лінії в результаті такого роду взаємодії:

$$\sigma = \frac{(\epsilon + q)^2}{\epsilon^2 + 1} \quad (6.1)$$

де  $q$  – феноменологічний параметр асиметрії форми лінії,  $\epsilon = 2(E - E_F)\Gamma$  – нормована енергія,  $E_F$  – резонансна енергія дискретного рівня,  $\Gamma$  – його ширина. Параметр  $q$  визначає відношення імовірностей переходу в дискретний стан і в неперервний континуум. При  $q \rightarrow \infty$  форма лінії визначається виключно переходом у дискретний стан і описується стандартним симетричним лоренцевим профілем (резонанс Брейта-Вігнера, синя крива на рис.6.16). При  $q$  порядку одиниці обидва варіанти переходу мають порівняну імовірність, а профіль лінії стає асиметричним. В випадку  $q = 0$  спостерігається симетричний антирезонанс (рис.6.16, фіолетова крива). Таким чином, резонанс Фано характеризується асиметричним профілем, який містить один максимум ( $\sigma = 1 + q^2$  при  $\epsilon = 1/q$ ) і один мінімум ( $\sigma = 0$  при  $\epsilon = -q$ ), в проміжку між якими знаходиться резонансна енергія  $E_F$ .

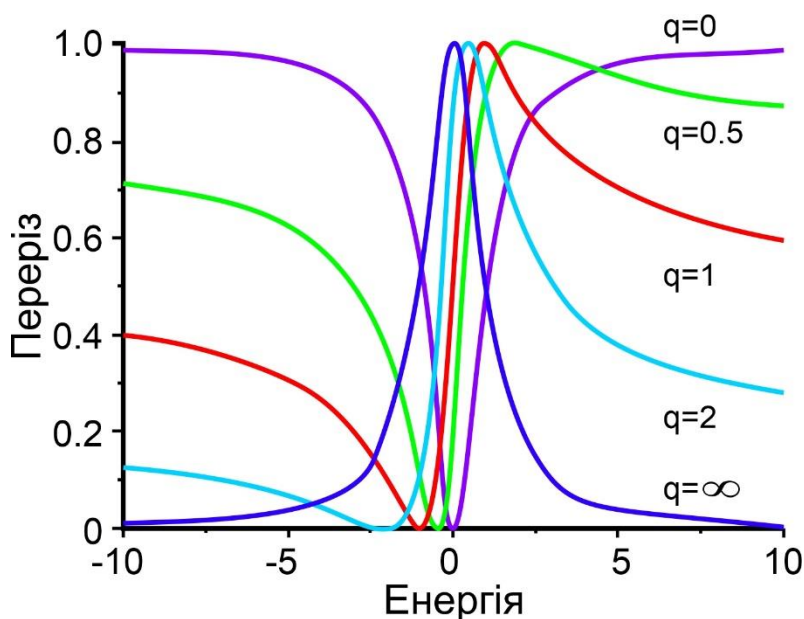


Рис.6.16. Залежність перерізу лінії від енергії, побудована згідно формули Фано (з нормуванням на  $1 + q^2$ ), при різних значеннях параметра асиметрії [166].

У спрощеному вигляді можна казати, що ангармонізм ліній є результатом фонон-фононних взаємодій. Вважаємо, що всі фонони мають скінченний час життя, певну величину вільного пробігу, вигляд лінії не є  $\delta$ -функцією, вона має певну ширину і певну асиметрію. Взаємодія фононів прямопропорційно залежить від їх концентрації, яка, в свою чергу визначається розподілом Бозе-Ейнштейна, тому затухання пропорційне температурі. Такий вид ангармонізму розглядається в іонній моделі, де вважається, що перезарядка між атомами відсутня і їх заряди при зміні температури не змінюються. При нагріванні міжатомні відстані зростають, константа зв'язку між ними зменшується і частоти спостережуваних коливань знижуються. Взагалі пониження частоти при нагріванні визначається двома складовими: фонон-фононною взаємодією і тепловим розширенням. Така картина спостерігається, якщо відсутні фазові переходи. Описуючи фазові переходи, очевидно не можна застосовувати лише підхід іонної моделі, оскільки при всіх фазових переходах має місце явище перезарядки між іонами, тобто змінюється хімічний зв'язок. Величина перезарядки в різних кристалах має різну міру.

Говорячи про спонтанну поляризацію як параметр порядку, слід відмітити, що її природа має дві складові: перша – іонна, або частинкова, друга – електронна, або ж хвильова. Електронна складова спонтанної поляризації зумовлена гібридизацією між електронами з заповнених атомних орбіталей і вільними електронами, в результаті якої з'являється ацентричність електронних хвильових функцій. Це так звана модель Фалікова-Кімбола. З наведених міркувань можна робити висновок, що ангармонізм зумовлений не тільки фонон-фононною взаємодією, а і електрон-фононною взаємодією. Саме такою взаємодією можна пояснити утворення електронних і діркових поляронів.

Слід зауважити, що електронні і діркові полярони можуть взаємодіяти, утворюючи поляронні екситони. При великій концентрації поляронів можуть утворюватися «поляронні» зони. Якщо ж певними зовнішніми збудженнями системи створити умови, коли буде відбуватись утворення великої кількості поляронів, то результат їхньої взаємодії має відобразитись в різних властивостях, зокрема у фононних спектрах. Одним з методів реалізації таких умов може бути явище резонансу. Досліджуючи спектри КРС кристала  $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$  He-Ne лазером з довжиною хвилі  $\lambda = 632.8$  нм, що в енергетичній шкалі рівняється приблизно 1.95 eV, очевидно, не можна створити таких

умов, оскільки ширина забороненої зони даного матеріалу згідно досліджень краю оптичного поглинання (рис.6.17) є більшою за цю величину.

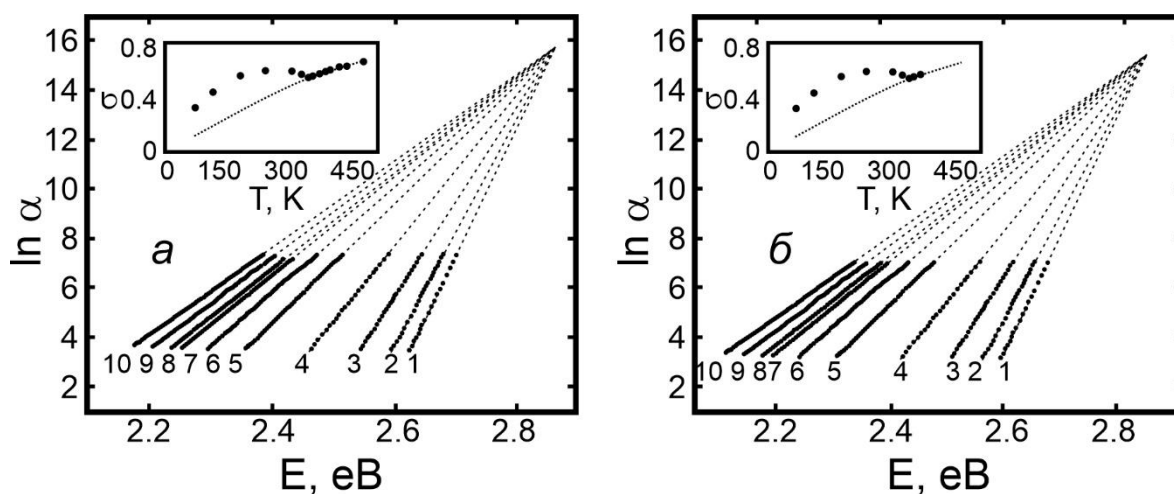


Рис.6.17. Спектральні залежності логарифма коефіцієнта поглинання для кристала  $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$  у двох випадках поляризації світла  $E \parallel X$  (а) і  $E \parallel Y$  (б) при різних температурах: 1.– 77 К; 2.– 120 К; 3.–180 К; 4. – 240 К; 5. – 303 К; 6.–325 К; 7. – 345 К; 8. – 373 К; 9. – 423 К; 10. – 473 К. [167]. Вставки містять температурні залежності параметра  $\sigma = kT/w$ .

Тому була реалізована спроба здійснити такі умови додатковою підсвіткою даних зразків під дією основного випромінювання. Для додаткового збудження був вибраний твердотільний напівпровідниковий лазер з довжиною хвилі 532 нм (енергія квантів 2.3 еВ). Ця величина співмірна з шириною забороненої зони даних матеріалів, тому можна міркувати, що вплив такого роду збудження викличе утворення додаткових нерівноважних носіїв заряду, що, в свою чергу, має проявитися на фонних спектрах. Спектри КРС з впливом додаткового збудження представлені на рис.6.18. Можемо спостерігати незначний зсув коливних мод ( $1-2 \text{ cm}^{-1}$ ) в сторону зниження частоти, а також деяке збільшення їх ацентричності, тобто прояву ангармонізму. Це, зокрема, стосується, низькочастотних коливань, а також Р–Р коливання. Високочастотні Р–S лінії в меншій мірі відчували вплив додаткового збудження і їх місцеположення і форма залишались практично незмінними.

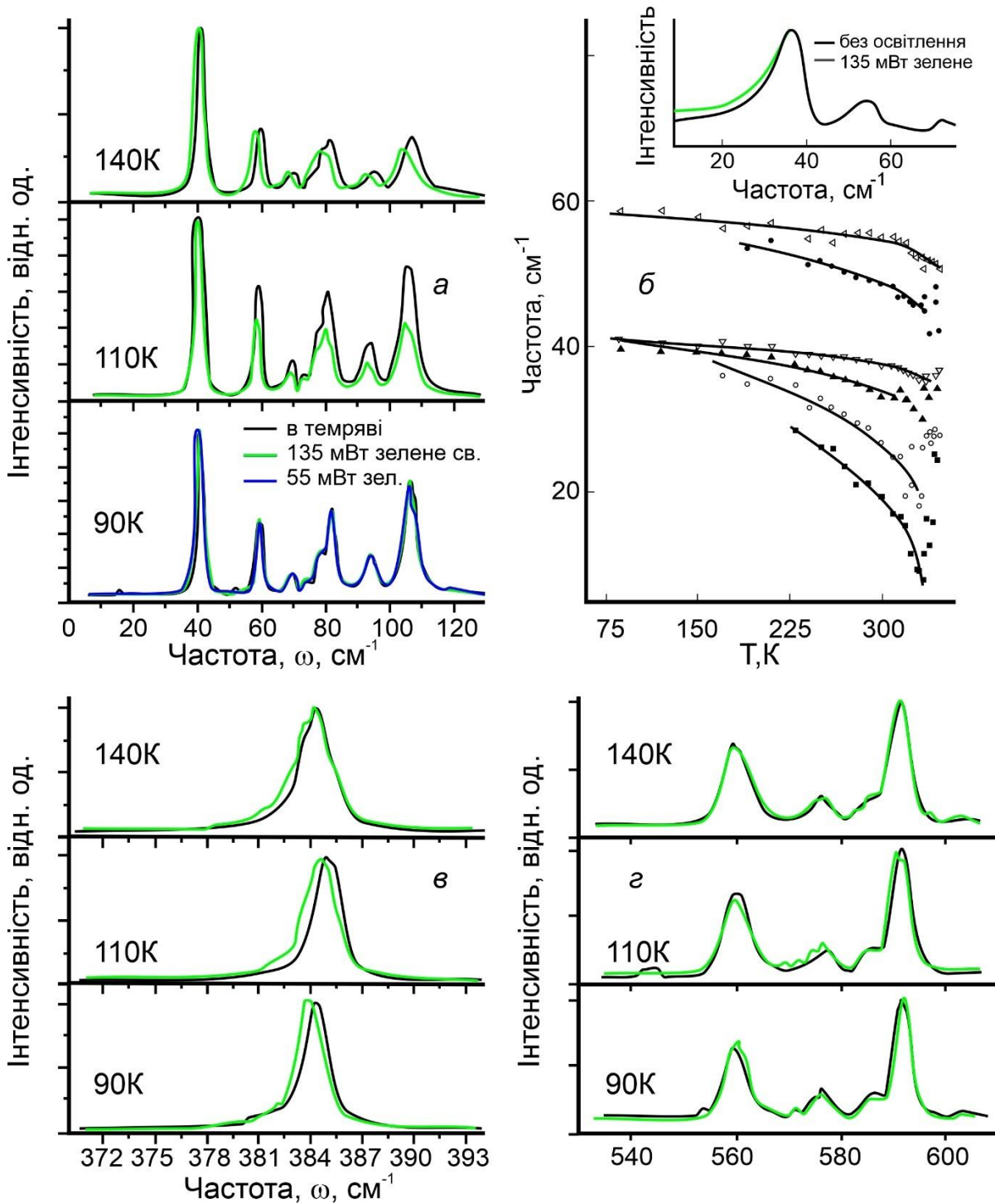


Рис.6.18. Спектри КРС кристалів  $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$  під впливом додаткового світлового збудження. а) Низькочастотні коливання; б) температурна залежність частоти мод в області низькочастотних коливань; в) Р-Р коливання; г) високочастотні Р-С коливання. Чорна лінія – спектр КРС при відсутності додаткового збудження, зелена лінія – спектр КРС під впливом додаткового збудження. Для додаткової підсвітки використовувався напівпровідниковий лазер з довжиною хвилі 532 нм і робочою потужністю 135 мВт.

Важливим питанням є те, наскільки сильно створені умови збудження змогли вивести систему з попереднього «рівноважного» стану, але той факт, що дане збудження має вплив і під його дією електрон-фононна взаємодія і всі процеси, які нею викликані, зростають, можна вважати підтвердженим.

Ширина забороненої зони для кристалів  $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$  при різних температурах, згідно даних по дослідженню краю оптичного поглинання [168], знаходиться в межах 1.6–2.2 eV (рис.6.19).

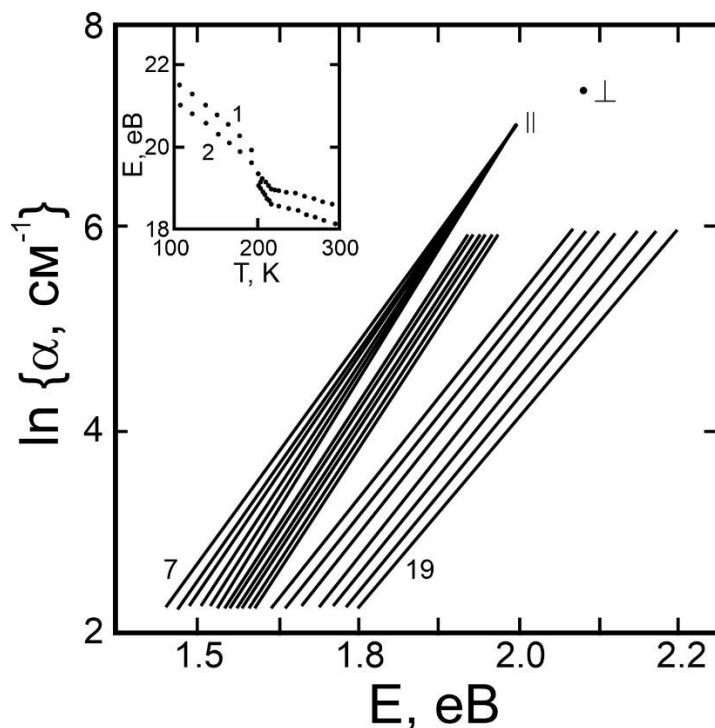


Рис.6.19. Спектральні залежності коефіцієнта поглинання для кристала  $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$  при різних температурах: 1.–295 К; 2.–283 К; 3.–275 К; 4.–265 К; 5.–250 К; 6.–237 К; 7.–223 К; 8.–218 К; 9.–214 К; 10.–210 К; 11.–205 К; 12.–198 К; 13.–190 К; 14.–179 К; 15.–162 К; 16.–150 К; 17.–135 К; 18.–117 К; 19–100 К. [168].

Спектри КРС кристалу  $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$  досліджувались в роботі [169]. Для збудження використовувався титан-сапфіровий лазер з довжиною хвилі 740 нм, або в енергетичному еквіваленті приблизно 1.7 eV. Очевидно, що в такому випадку навіть при низьких температурах ми створюємо умови резонансу вже самим основним збудженням, що знаходить своє відображення на фононних спектрах. Температурна залежність частот, наведених на рисунку 6.20 (б), показує зм'якшення



трьох мод на 38, 53 і 61  $\text{см}^{-1}$ . Зокрема, частоти мод при 38 та 53  $\text{см}^{-1}$  сильно зменшуються при наближенні до фазового переходу при  $T = 293 \text{ K}$ . Жодна з цих мод не показує звичайного співвідношення  $\omega \approx (T_0 - T)^\nu$  поблизу фазового переходу. Температурна залежність частот та інтенсивностей не дає жодних прямих доказів фонон-фононної взаємодії. Замість цього деформація форми лінії спостерігається для мод на 38 і 53  $\text{см}^{-1}$ . Форма викривлення лінійної форми вказує на когерентний співподіл цих фононів на континуум збуджень в кристалі, тобто зв'язок типу Фано. Хорошим кандидатом для цих станів є континуум, що виникає з динаміки локальних дипольних моментів у сегнетоелектричній фазі  $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ . Інша ймовірність полягає в тому, що у цьому напівпровідниковому матеріалі низькоенергетичне розсіювання відбувається за рахунок електронних збуджень.

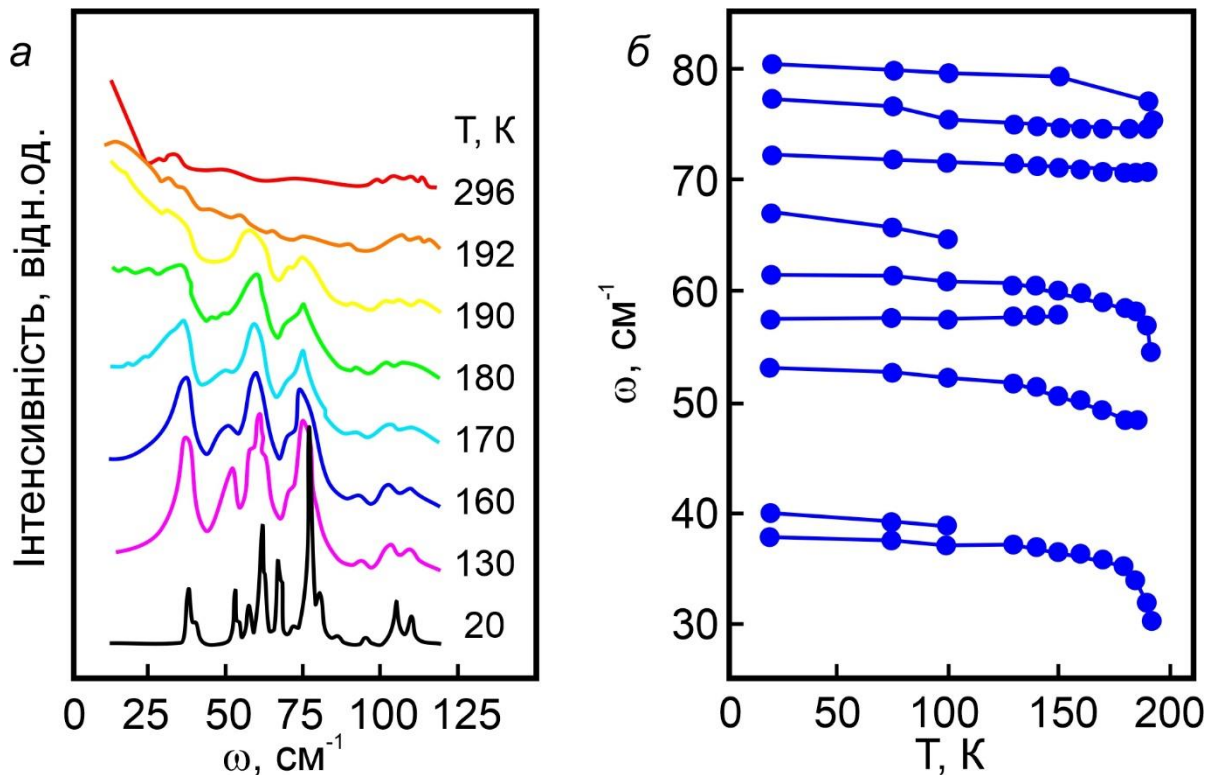


Рис.6.20. (а) Температурна залежність низькочастотної частини спектрів КРС кристала  $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$  у сегнетоелектричній фазі. Інтенсивність коливань нормована на Р-Р коливання на частоті  $220 \text{ см}^{-1}$ . (б) Температурна залежність піку частоти коливань низькочастотної області спектрів КРС кристала  $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$  у сегнетоелектричній фазі [169].

На рис 6.21 (а) показані результати перевірки придатності використання рівняння (6.1) до опису форми експериментальної лінійної моди на частоті  $38\text{ см}^{-1}$  для декількох температур у сегнетоелектричній фазі. Хороше співпадіння отримується для всіх температур у діапазоні  $20\text{--}185\text{ К}$ . Тільки дуже близько до фазового переходу співпадіння відсутнє, головним чином, через слабку фононну частку у спектрах КРС. Виявлено, що для всіх кривих частота збуджених фононів  $\nu = 37.5 + 0.2\text{ см}^{-1}$ .

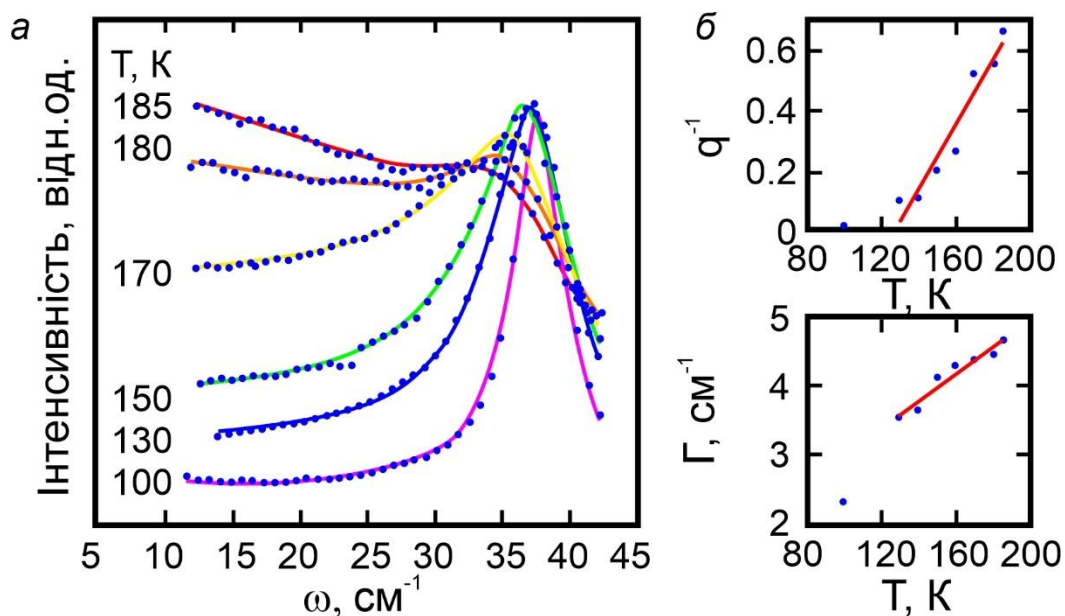


Рис.6.21. Підгонка профілю Фано (рис. (6.1)), накладена на низькочастотну моду  $38\text{ см}^{-1}$  спектру КР кристалу  $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$  при різних температурах у сегнетоелектричній фазі. (б) Отримані параметри  $q^{-1}$  (верхня частина) та  $\Gamma$  (нижня частина) з підгонкою, показаною на (а), як функція температури [169].

Аналогічним чином можемо аналізувати ситуацію входження в умови резонансу для випадку шаруватих кристалів  $\text{CuInP}_2\text{S}_6$  та  $\text{CuInP}_2\text{Se}_6$ . Очевидно, що ситуація значно ускладнюється формою термодинамічного потенціалу, який для даного типу кристалів є чотириямним. Крім того, зміщення атомів міді з центросиметричних позицій теж вносить вклад у прояви ангармонізму. Не слід забувати про ефект Яна-Теллера, який має місце в кристалах даного типу. Детальне обговорення впливу цих явищ на прояви ангармонізму здійснене у розділі 6.2. При аналізі спектрів КРС кристалу  $\text{CuInP}_2\text{S}_6$  акцентуємо увагу на тому, що збудження, пов'язані з освітленням

зразків He-Ne лазером з довжиною хвилі  $\lambda = 632.8$  нм, не створюють умов резонансу, оскільки ширина забороненої зони перевищує величину енергії квантів лазера (рис.6.22, а). Тому основний вклад в ангармонізм системи вносять перераховані вище явища.

Для  $\text{CuInP}_2\text{S}_6$  ширина забороненої зони є меншою порівняно з  $\text{CuInP}_2\text{S}_6$  (рис.6.22, б). Окрім того, що тут мають місце всі перелічені для випадку з  $\text{CuInP}_2\text{S}_6$  ефекти, запис спектрів КР був здійснений в умовах резонансу, що викликало суттєве зростання ангармонізму системи.

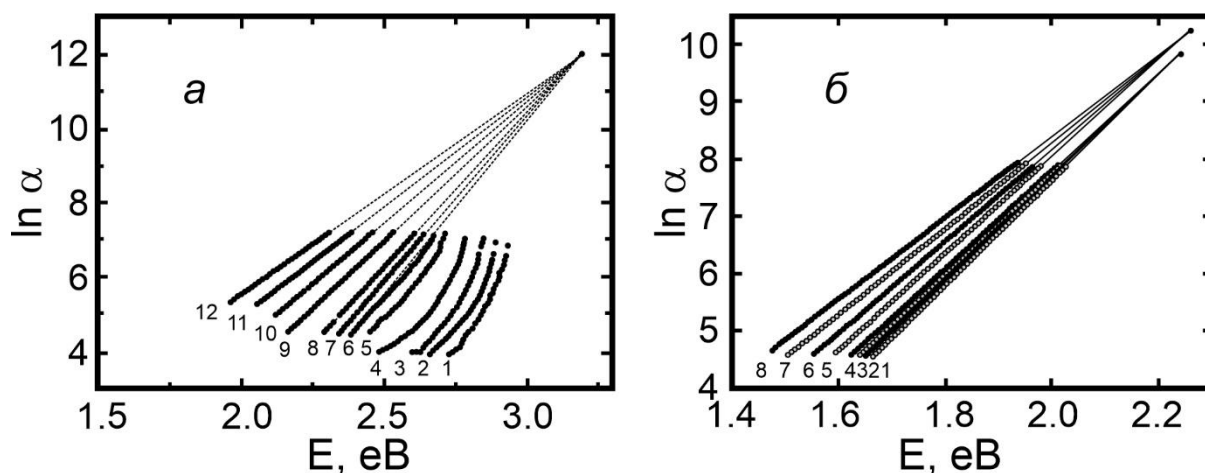


Рис. 6.22. а) Спектральні залежності коефіцієнта поглинання кристалу  $\text{CuInP}_2\text{S}_6$  при різних температурах (К): 1.77; 2.150; 3.200; 4.250; 5.305; 6.325; 7.348; 8.373; 9.423; 10.473; 11.523; 12.573 [170]. б) Спектральні залежності логарифмічного коефіцієнта поглинання кристала  $\text{CuInP}_2\text{Se}_6$  при різних температурах (К): 1.180; 2.200; 3.220; 4.230; 5.250; 6.285; 7.330; 8.373 [171].

#### 6.4 Спектроскопія комбінаційного розсіювання фазових переходів в сегнетоелектриках $\text{CuInP}_2\text{Se}_6$

Шаруваті кристали  $\text{CuInP}_2\text{Se}_6$  мають ФП в сегнетоелектричну фазу при температурі 225 К [172]. Це ФП другого роду типу лад-безлад, який визначається впорядкуванням іонів  $\text{Cu}^+$  в багатоямному потенціалі. Завдяки цьому спонтанна поляризація з'являється в напрямку, орієнтованому уздовж головної осі симетрії тригональної ( $P31c$ ) елементарної комірки і нормального до шарів кристалічної структури. Амплітуда спонтанної поляризації визначається протилежними вкладами від упорядкованих іонів  $\text{Cu}^+$  і  $\text{In}^{3+}$ , тому цей матеріал є

сегнетиелектриком. При нагріванні при кімнатній температурі була виявлена тригональна центросиметрична структура  $P31c$  [173].

Згідно діелектричних досліджень [174] для кристалів  $\text{CuInP}_2\text{Se}_6$  спостерігаються два фазові переходи і за даними по аномалії гістерезису температурної залежності діелектричної проникності в проміжній фазі передбачалося, що ця фаза може бути неспіврозмірною. Результати калориметричних досліджень [175] показують  $\lambda$ -аномалію для температурної залежності теплоємності  $C_p(T)$  з різким максимумом при 225 К і змазаним стрибком біля 335 К. Крім того, спостерігався змазаний нахил залежності  $C_p(T)$  близько 280 К. Важливо відзначити зростання ентропії при нагріванні від 235 К до 280 К – при кімнатній температурі знайдено значення ентропії  $11.7 \text{ JK}^{-1}\text{моль}^{-1}$  [175]. Ультразвукові дослідження розглянутої сполуки [2] також дають докази існування двох фазових переходів при 225 К і 235 К. Аномалія при 280 К спостерігалася за допомогою рентгенівської дифракції для температурної залежності міжшарових відстаней в кристалах  $\text{CuInP}_2\text{Se}_6$  [173].

Названа сукупність експериментальних даних свідчить про можливість існування трьох фазових переходів другого роду при  $T_{C1} \approx 280 \text{ К}$ ,  $T_{C2} \approx 235 \text{ К}$  і  $T_{C3} \approx 225 \text{ К}$ . Спостережувані в діелектричних дослідженнях [174] максимум і стрибок на температурній залежності діелектричної проникності, очевидно, пов'язані з переходами при  $T_{C2}$  і  $T_{C3}$ . Полярне впорядкування в структурі  $\text{CuInP}_2\text{Se}_6$  з'являється при температурах нижче  $T_{C2} \approx 235 \text{ К}$ . Передбачалося [176], що при охолодженні нижче певної структури  $T_{C2}$  з'являється впорядкування для кристалів  $\text{CuInP}_2\text{Se}_6$ , що пов'язано з деякими деформаціями аніонів  $[\text{P}_2\text{Se}_6]^{4-}$  при збереженні центру інверсії структури. Зв'язаний параметр порядку  $\xi$  співіснує з диполярним параметром порядку  $\eta$  в інтервалі температур між  $T_{C2}$  і  $T_{C3}$ . При подальшому охолодженні структура упорядкування  $\xi$  зникає і нижче  $T_{C3}$  має місце тільки дипольне впорядкування  $\eta$ .

Дуже важливо порівняти, що для сполуки сульфідів  $\text{CuInP}_2\text{S}_6$  спостерігається фазовий перехід першого роду при  $T_c \approx 310 \text{ К}$  [177, 178], а також є свідчення про присутність фазового переходу другого роду при  $T_0 \approx 320 \text{ К}$  [179]. При цьому спонтанна поляризація з'являється нижче  $T_c$ , проміжна і параелектрична фази центросиметричні. Як правило, при слабкій взаємодії структурного  $\xi$  і диполярного  $\eta$  параметрів порядку на діаграмі станів реалізується тетракритична точка і як наслідок є можливим третій фазовий перехід

другого роду (який визначає межі фаз з  $\xi \neq 0, \eta = 0$ ;  $\xi \neq 0, \eta \neq 0$  і  $\xi = 0, \eta \neq 0$ ) [180]. При сильній взаємодії між параметрами порядку  $\xi$  і  $\eta$  на діаграмі станів існує бікритична точка і при переході першого роду (між фазами з  $\xi \neq 0, \eta = 0$  і  $\xi = 0, \eta \neq 0$ ) відбувається зміна параметра порядку.

Термодинамічний аналіз [180] як очікувалось, показав при  $T_{C1}$  злам на температурній залежності діелектричної проникності  $\epsilon(T)$ . При  $T_{C2}$  спостерігається максимум залежності  $\epsilon(T)$  і в  $T_{C3}$  стрибок на такій залежності, як і очікувалось. Діелектричні дані для  $\text{CuInP}_2\text{Se}_6$  [174, 181] і  $\text{CuInP}_2\text{S}_6$  [182, 183] узгоджуються з такою поведінкою.

Важливо відзначити, що при переході від найвищої температури парафазу до найнижчої температури сегнетоелектричної фази у випадках як тригональної  $\text{CuInP}_2\text{Se}_6$ , так і моноклінної  $\text{CuInP}_2\text{S}_6$  сполук число формульних одиниць в їхніх елементарних комірках не змінюється. Для обидвох - селенідного і сульфідного кристалів проміжні центросиметричні фази, очевидно, характеризуються деяким множенням елементарної комірки і параметра порядку  $\xi$ , що ймовірно, пов'язано з динамічною нестійкістю при деякому хвильовому векторі в зоні Бріллюена. За даними спектроскопії комбінаційного розсіювання для кристалів  $\text{CuInP}_2\text{S}_6$  [184] в проміжній фазі (між параелектричною ( $C2/c$ ) і сегнетоелектричною ( $Cc$ ) фазами) спостерігаються додаткові спектральні лінії. Цей факт, ймовірно, може служити свідченням існування певної змішаної структури в інтервалі температур  $T_c < T < T_0$ .

Релаксаційна динаміка іонів міді в сполуках  $\text{CuInP}_2\text{S}(\text{Se})_6$  визначається їх несиметричними позиціями всередині багатогранників  $\text{S}(\text{Se})_6$  в шарах кристалів. Походження такої поведінки пояснюється ефектом Яна-Теллера другого порядку за участю гібридизації  $3d$  і  $4s$  електронних орбіталей атома міді. Ясно, що спостережувані для кристалів  $\text{CuInP}_2\text{Se}_6$  дані рентгенівської фотоелектронної спектроскопії в поєднанні з першопринципними розрахунками [185] електронної структури допускають наявність трьох типів можливих позицій іонів міді в структурі шарів. Це октаедричні позиції в середині шарів, квазітригональні позиції у верхній або нижній частині шарів і тетрагональні позиції в міжшаровому просторі (в просторі Ван-дер-Ваальса). Наявність останнього типу позицій для іонів міді в парафазі була підтверджена даними електронно-дифракційних експериментів, які демонструють температурну еволюцію розподілу іонів міді в розглянутих позиціях [173, 186]. Важливо перевірити, що з тепловими

стрибками іонів міді в Ван-дер-Ваальсовому просторі кристалічної ґратки в параелектричній фазі спостерігається підвищення іонної провідності нормально до структурних шарів [157, 184, 187]. Ці дані показують широкі можливості для зміни з температурою локальної координації іонів міді в кристалічних структурах з'єднань  $\text{CuInP}_2\text{S}(\text{Se})_6$ . Такі зміни дійсно пов'язані з електронними конфігураціями цих іонів і можна було спостерігати їх як деякі свідчення електрон-фононної взаємодії.

При дослідженні спектрів кристалічного порошку  $\text{CuInP}_2\text{Se}_6$  процес охолодження виконувався від  $10^\circ\text{C}$  до  $-180^\circ\text{C}$  з кроком  $10^\circ\text{C}$  (рис.6.23).

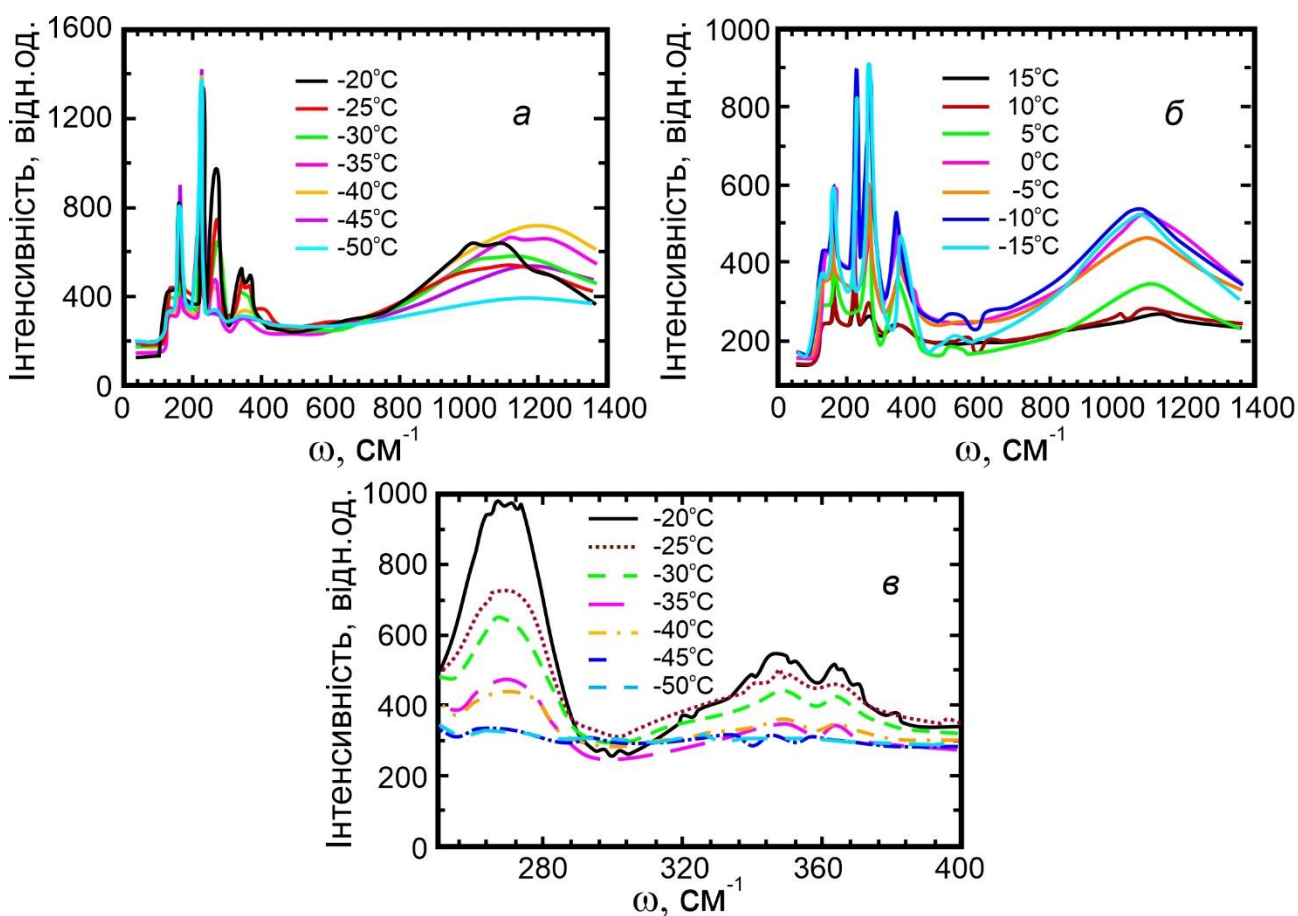


Рис.6.23. Спектри КР кристалу  $\text{CuInP}_2\text{Se}_6$  при різних температурах.

Чіткі піки виникають в області  $350\text{-}370\text{ cm}^{-1}$ , а також біля  $270\text{ cm}^{-1}$  нижче  $5^\circ\text{C}$ . Крім того відбуваються деякі зміни близько  $200\text{ cm}^{-1}$ . Великі нові піки зникають при  $-50^\circ\text{C}$ . В діапазоні  $800\text{-}1400\text{ cm}^{-1}$  температурна залежність спектральних ліній пов'язана з люмінесцентним випромінюванням. Температурна залежність їх



інтенсивності корелює з температурною залежністю спектральних ліній близько  $270\text{ cm}^{-1}$  і  $350\text{-}370\text{ cm}^{-1}$ .

Амплітуда піку при  $270\text{ cm}^{-1}$  зростає від  $10\text{ }^{\circ}\text{C}$  до  $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ , а потім зменшується при нижчих температурах. Два максимуми з'являються в області  $350\text{-}370\text{ cm}^{-1}$  близько  $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Пік при  $270\text{ cm}^{-1}$  і горби близько  $350\text{ cm}^{-1}$  і  $370\text{ cm}^{-1}$  повністю зникають при  $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

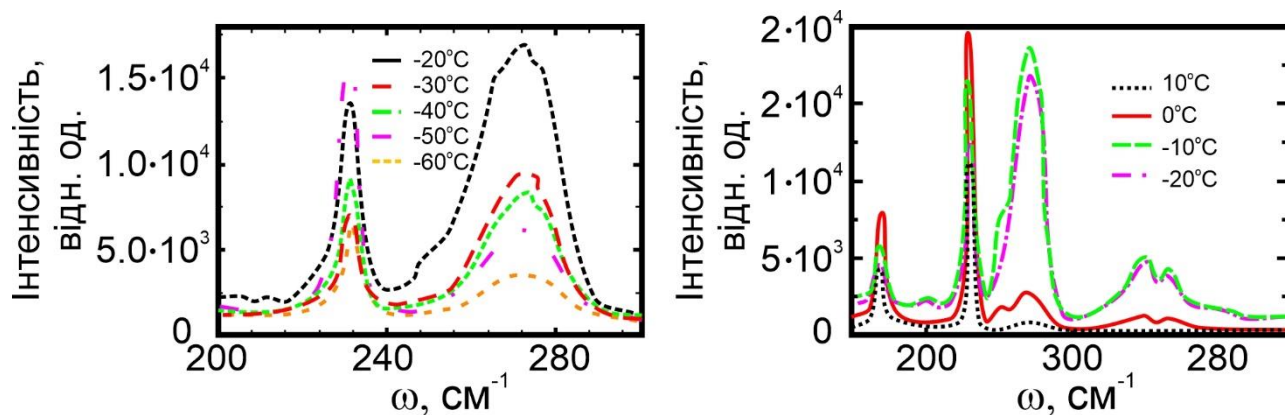


Рис.6.24. Еволюція спектрів КР кристалу  $\text{CuInP}_2\text{Se}_6$  при температурах від  $10\text{ }^{\circ}\text{C}$  до  $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

Для того, щоб краще погодити обговорення і експериментальні спостереження, була проаналізована залежність відносної інтенсивності піків від температури.

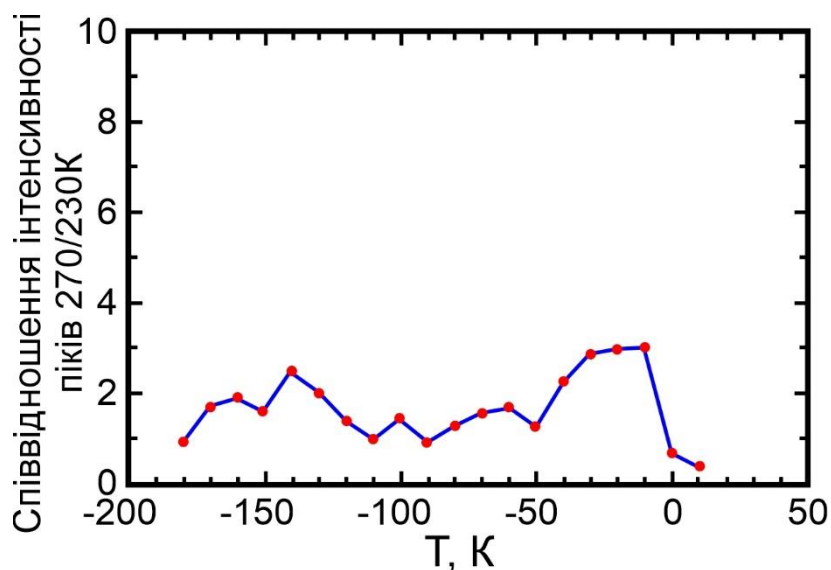


Рис.6.25. Температурна еволюція співвідношення інтегральної площі піків при  $230\text{ cm}^{-1}$  і  $270\text{ cm}^{-1}$ .



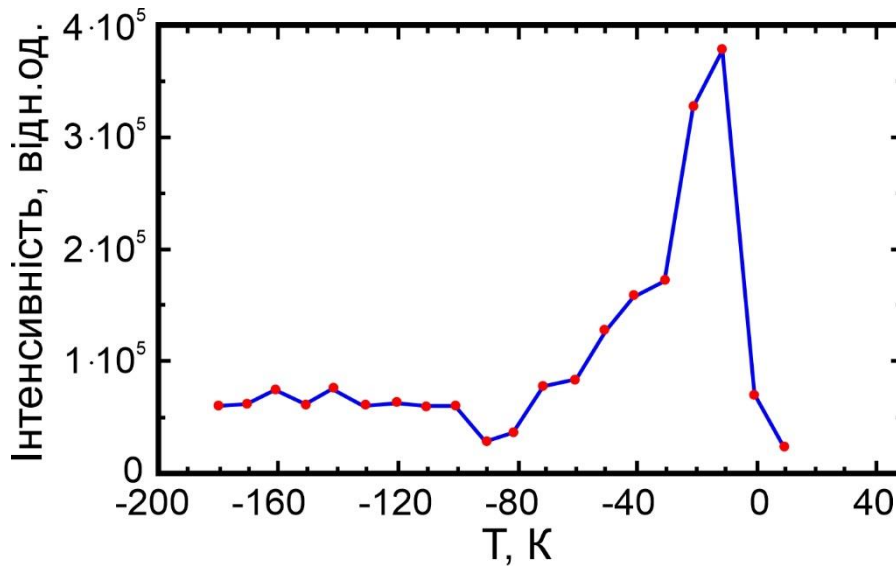


Рис.6.26. Температурна еволюція інтегральної площі піку при  $270\text{см}^{-1}$ .

З наведених вище даних між  $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$  та  $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$  можна показати зменшення амплітуди піку при  $270\text{ см}^{-1}$  з паралельним зменшенням амплітуди піку при  $230\text{ см}^{-1}$ , коли температура знижується (рис.6.26).

При дослідженні спектру КРС монокристалів  $\text{CuInP}_2\text{Se}_6$  охолодження виконувалось від  $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$  до  $-190\text{ }^{\circ}\text{C}$  з кроком  $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

Важлива відмінність спектрів комбінаційного розсіювання при температурі  $10\text{ }^{\circ}\text{C}$  і поблизу температури рідкого азоту в наступному: новий пік з'являється при  $250\text{ см}^{-1}$ . Крім того, люмінесценція проявляється при низькій температурі (рис.6.27).

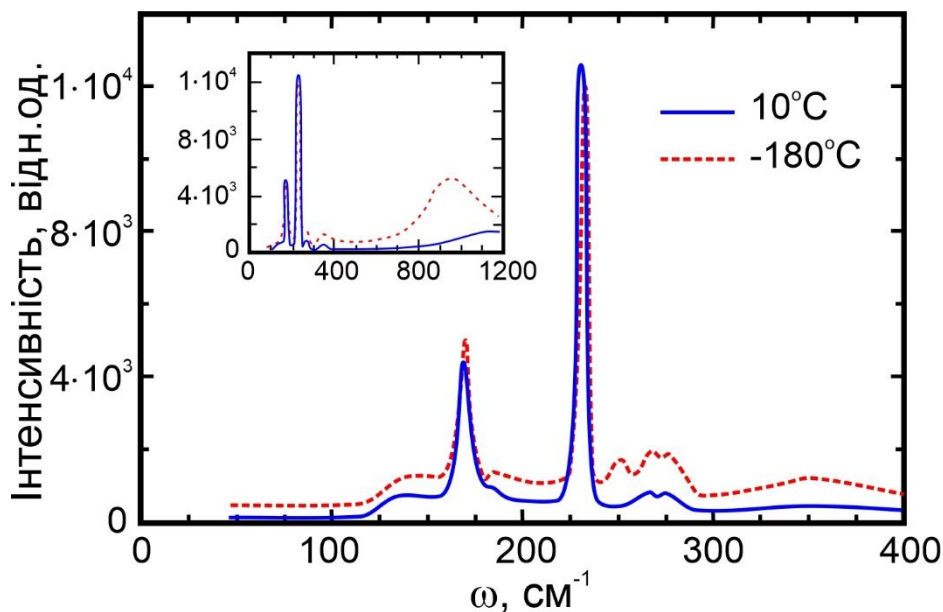


Рис.6.27. Інтенсивність частот спектрів КРС кристалу  $\text{CuInP}_2\text{Se}_6$  при температурах  $10\text{ }^{\circ}\text{C}$  і  $-180\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

У сульфідних сполуках  $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$  активні в інфрачервоній області внутрішні коливання аніонів  $[\text{P}_2\text{S}_6]^{4-}$  розміщені біля  $450$  і  $440 \text{ cm}^{-1}$  [188, 189]. Для шаруватих кристалів  $\text{SnP}_2\text{S}_6$  ці коливання відповідають синфазним зміщенням пари P–P, що рухається у фазі з усіма атомами Sn [189]. У фононних спектрах селенідної сполуки  $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$  таке коливання розташоване поблизу  $270 \text{ cm}^{-1}$  [188]. Ймовірно, його позиція також близька до аналогічної частоти в шаруватих кристалах  $\text{CuInP}_2\text{Se}_6$ .

Отже, в інтервалі від  $230 \text{ cm}^{-1}$  до  $450 \text{ cm}^{-1}$  не очікується активних ліній в спектрах КРС, що пов'язано з фундаментальними коливаннями ґратки параелектричної фази кристалів  $\text{CuInP}_2\text{Se}_6$ . Можна припустити, що спостережувана додаткова сильна спектральна лінія в спектрах КРС поблизу  $270 \text{ cm}^{-1}$  в інтервалі температур від  $10 \text{ C}$  до  $-50 \text{ C}$ , індукується шляхом зміни правил відбору при мультиплікації елементарної комірки.

Значне уширення обговорюваних додаткових спектральних ліній можна пояснити наявністю достатньо сильної дисперсії відповідних мод в зоні Брілюена. Також лінії, що з'являються поблизу  $350$  та  $370 \text{ cm}^{-1}$  у спектрах комбінації на  $\text{CuInP}_2\text{Se}_6$ , ймовірно, пов'язані з сильним ґратковим ангармонізмом. Очевидно, це може бути пов'язано з фононним розсіюванням або електрон-фононною взаємодією. Спостережувана кореляція між температурною залежністю інтенсивностей цих мод та температурною поведінкою інтенсивності люмінесценції дає деякі дані про можливу роль електронних процесів.

Як було зазначено раніше, ефект SOJT визначає багатоямний потенціал для іонів міді в кристалічній ґратці  $\text{CuInP}_2\text{Se}_6$  [190]. Такий ефект пов'язаний з розщепленням  $3d$  електронних орбіталей міді на орбіталі  $3d_z^2$  та  $3d_{x^2-y^2}$  з подальшою гібридизацією повносиметричних орбіталей  $3d_z^2$  та  $4s$ . При цьому можливе деяке змішування  $d$  рівнів валентної зони з  $s$  рівнями дна зони провідності. З такою гібридизацією атомних орбіталей можна було б змінити електронну конфігурацію міді.

Отже, при фазових переходах у кристалах  $\text{CuInP}_2\text{Se}_6$ , пов'язаних з структурним та дипольярним упорядкуванням, головну роль грає переважно релаксаційна динаміка іонів міді. Ця динаміка електронно індукована через ефект SOJT і, очевидно, також викликана деякою перезарядкою іонів у ґратці. Ці фактори визначають зміни структури, що проявляється у фононних спектрах і спостерігається шляхом комбінаційного розсіяння світла.

## 7. ТЕПЛОВІ ВЛАСТИВОСТІ ШАРУВАТИХ КРИСТАЛІВ СІМЕЙСТВА $MM^3P_2X_6$

### 7.1. 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 лантаноїдами і актиноїдами [2, 191, 192].

У таблицях 1.1 та 1.2 першого розділу були наведені дані зі структури деяких шаруватих селено- і тіофосфатів з робіт [193, 194, 195, 196, 197, 198, 199]

Як показано на рисунку 7.1, 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  $CuInP_2X_6$  ( $X = S, Se$ ) 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 [200]. 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  $c$ ) [200, 201].

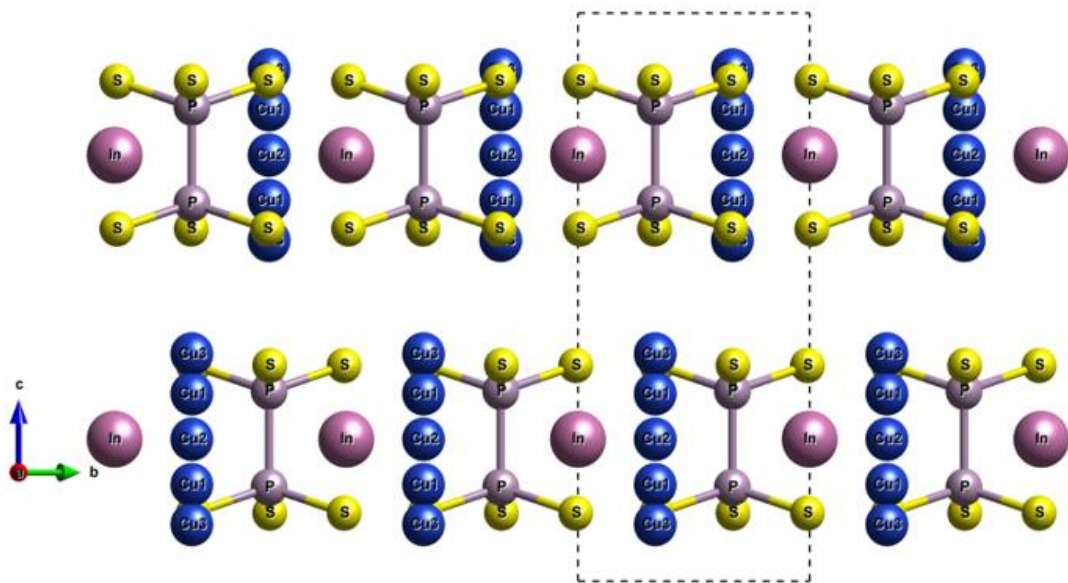


Рис. 7.1. Шари у кристалі  $\text{CuInP}_2\text{S}_6$  вздовж осі  $[001]$ . Штрихова лінія показує елементарну комірку. Сині, рожеві, фіолетові та жовті сфери – атоми міді, індію, фосфору та сірки відповідно [202].

Як видно з даних досліджень рентгенівської дифракції в  $\text{CuInP}_2\text{S}_6$  в роботі [203], густина ймовірності  $\text{Cu}^{1+}$  показує подвійно-симетричну форму відносно центру октаедричної групи  $\text{CuS}_6$  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  $\text{Cu1}$ , майже у центрі або октаедричними  $\text{Cu2}$ , та тетраедричними в міжшаровому просторі  $\text{Cu3}$  (рис. 1.3). ФП виникає завдяки кооперативним заморожуванням стрибкових рухів міді. У свою чергу, для катіонів  $\text{Cu}^{1+}$  є дві можливі позиції:  $\text{Cu}^{up}$  – зміщений вгору від середини шарів приблизно на  $1.58 \text{ \AA}$  та  $\text{Cu}^{down}$  – зміщений вниз [200].

При  $298 \text{ K}$ ,  $90 \%$  іонів  $\text{Cu}^{1+}$  займають положення  $\text{Cu}^{up}$  (рис. 1.6). Катіони індію несуттєво зміщуються із середини шарів ( $0.2 \text{ \AA}$ ), але у протилежному напрямку, формуючи другу полярну підґратку. Оскільки зміщення  $\text{Cu}^{1+}$  значно більше, ніж  $\text{In}^{3+}$ , можна очікувати, що спонтанна поляризація буде напрямлена перпендикулярно до шарів. Калориметричні та діелектричні вимірювання [203], проведені для кристалу  $\text{CuInP}_2\text{S}_6$  підтвердили цю гіпотезу. Дипольне впорядкування в  $\text{CuMP}_2\text{S}_6$  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  $\text{CuInP}_2\text{S}_6$  виникає сегнетоелектричне впорядкування [204].

Використовуючи карти Фур'є, завдяки яким можна визначити розташування атомів міді, у роботі [205] були отримані імовірності заселеності різних позицій катіонами міді. В парафазі позиції  $\text{Cu1}^{up}$  та  $\text{Cu1}^{down}$  стають еквівалентними  $\text{Cu1}$ , тобто структура стає центросиметричною з появою подвійної осі через октаедричний центр. При 353К спостерігається модель з трьома можливими позиціями міді  $\text{Cu1}$  – 33%,  $\text{Cu2}$  – 12% та  $\text{Cu3}$  – 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  $\text{CuS}_6$  та паралельна осі  $b$  [200]. З подальшим зниженням температури, збільшується кооперативне заморожування таких стрибкових рухів катіонів міді. При 298 та 248 К заповнення рівнів  $\text{Cu1}^{up}$  зростає на 90% та 94% відповідно. При досягненні 153 К рівень  $\text{Cu1}^{up}$  повністю заповнюється, що підтверджується також діелектричними вимірюваннями [205]. 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 [200].

*Ab initio* розрахунки, проведені на основі методу теорії функціоналу густини для кристалу  $\text{CuInP}_2\text{S}_6$  (рис. 7.2) підтвердили наявність вторинного ефекту Яна-Теллера та його сегнетоелектричне впорядкування [206].

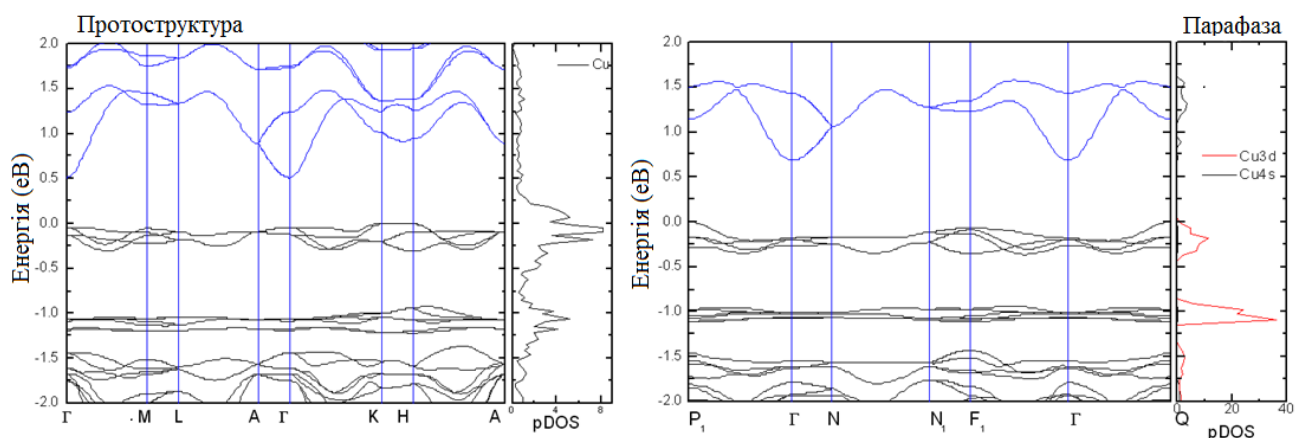


Рис. 7.2. Зонна структура та густини станів для  $\text{CuInP}_2\text{S}_6$  [206].

Кристали  $\text{CuInP}_2\text{Se}_6$  дуже подібні до кристалів  $\text{CuInP}_2\text{S}_6$ , які також змінюють свою симетрію при ФП (з  $R\bar{3}1c$  до  $R31c$ ), але при значно нижчій температурі (236 К) [207,208]. 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 сульфіди. Дифракційний аналіз показав, що сегнетоелектричний перехід у матеріалах, які містять селен, також зумовлений впорядкуванням катіонів міді, але вони зміщуються лише на 1.17 Å із середини структурних шарів, тоді як у випадку  $\text{CuInP}_2\text{S}_6$  – 1.58 Å [200, 198]. 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 ( $E_A = 0.8$  eV у парафазі і  $E_A = 0.59$  eV в сегнетофазі для  $\text{CuInP}_2\text{Se}_6$  та  $E_A = 0.92$  eV у парафазі і  $E_A = 1.16$  eV в сегнетофазі для  $\text{CuInP}_2\text{S}_6$ ), що підтверджує мілкіший потенціал для іонів міді у кристалі селеніду [209,210].

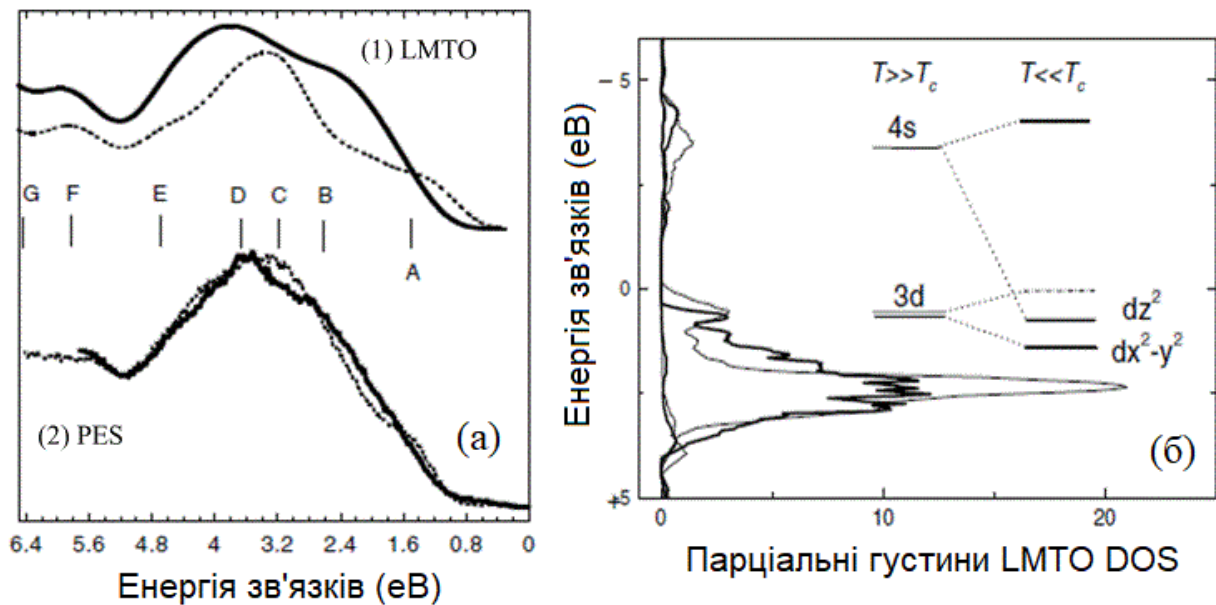


Рис. 7.5. (а) - густини станів (LMTO), отримані при  $T = 298$  К (штрихова лінія) та  $T = 150$  К (суцільна лінія) (1), відповідні УФ спектри фотоемісії (PES) при  $T = 298$  К (штрихова лінія) та  $T = 190$  К (суцільна лінія); (б) – парціальні густини станів при  $T = 298$  та  $150$  К, порівняні з енергетичною діаграмою, вказуючи на механізм ефекту Яна-Теллера у кристалі  $\text{CuInP}_2\text{Se}_6$  [212].

У роботах [211,209], вимірювання провідності на постійному струмі показали набагато більші значення для сульфідів ( $\sigma_0 = 5.6 \cdot 10^{12}$  См/м у сегнетофазі та  $\sigma_0 = 2.66 \cdot 10^7$  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  $\text{Cu}^{1+}$  в ґратці, які мають місце аж до низьких температур [205], коли у селеніді катіони  $\text{Cu}^{1+}$  практично заморожені на позацентрових позиціях у сегнетофазі через мілкішу форму мінімуму двоямного потенціалу [208].

Як і у випадку кристалу  $\text{CuInP}_2\text{S}_6$ , у селеніді ефект Яна-Теллера також є рушійною силою сегнетоелектричного переходу. Розраховані парціальні густини станів для катіонів міді (рис. 7.3 (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 [212].

На рис. 7.3 (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 еВ). Це підтверджується одночасним збільшенням енергії зв'язку незайнятих станів  $4s$ , які спостерігаються в розрахунках LMTO для  $T \ll T_c$ .

## 7.2. Вплив катіонної підсистеми на термодинамічні властивості шаруватих халькогенідів $\text{M}^{1+}\text{M}^{3+}\text{P}_2(\text{Se},\text{S})_6$

Вище розглянуто вплив заміщення сірки на селен на фізичні властивості. Очевидно, що також стає цікавим вплив заміни хімічних елементів у катіонній підґратці на фероїчні властивості кристалів. Наприклад, при заміні катіона міді на срібло у кристалах  $\text{AgInP}_2\text{S}_6$  та  $\text{AgInP}_2\text{Se}_6$  ФП повністю зникає [213,214]. Деякі селеніди з тривалентним катіоном вісмуту мають антисегнетоелектричне впорядкування ( $\text{AgBiP}_2\text{Se}_6$  та  $\text{CuBiP}_2\text{Se}_6$ ) [199]. Для початку розглянемо основні структурні і фізичні властивості деяких двохмірних складів, які належать до підгруп  $\text{M}^{1+}\text{M}^{3+}[\text{P}_2\text{S}_6]^{4-}$  та  $\text{M}^{1+}\text{M}^{3+}[\text{P}_2\text{Se}_6]^{4-}$ , а саме:  $\text{AgInP}_2\text{S}_6$ ,  $\text{AgInP}_2\text{Se}_6$ ,  $\text{AgBiP}_2\text{S}_6$ ,  $\text{AgBiP}_2\text{Se}_6$  та  $\text{CuBiP}_2\text{Se}_6$ . Варто зазначити, що технології синтезу кристалів є досить складними, і не для всіх випадків було можливо одержати хороші зразки, наприклад,  $\text{CuBiP}_2\text{S}_6$ , а також кристали із вмістом хрому. Тому ці кристали розглядатися не будуть.

Структура кристалу  $\text{AgInP}_2\text{S}_6$  схожа до структури кристалів  $\text{CdI}_2$  [194]. Часткова зміна міді на срібло ( $\text{Ag}_{0.1}\text{Cu}_{0.9}\text{InP}_2\text{S}_6$ ) знижує температуру переходу з  $T = 315$  К у  $\text{CuInP}_2\text{S}_6$  до  $T = 283$  К у  $\text{Ag}_{0.1}\text{Cu}_{0.9}\text{InP}_2\text{S}_6$  [205]. Такий ефект пов'язаний із більшим розміром катіона  $\text{Ag}^{1+}$ , де нижчі температури є необхідною умовою для зупинення статичних стрибків атомів. Розраховані електронні та фононні



властивості кристалічної структури  $\text{AgInP}_2\text{S}_6$  [215] показали велику ковалентність зв'язків між катіоном срібла та аніоном  $[\text{P}_2\text{S}_6]^{4-}$ , а отже поліедр  $\text{Ag-S}$  є жорсткішим. Це вказує на відсутність реалізації механізму ефекту Яна-Телерра.

$\text{AgInP}_2\text{Se}_6$  дуже подібний до  $\text{AgInP}_2\text{S}_6$ . Атоми селену формують гексагональну структуру з послідовністю шарів АВАВ вздовж осі  $c$  [216]. Діелектричні дослідження [214] не виявили яких-небудь доказів наявності ФП; отже, було показано, що він не є сегнетоелектриком.

Дослідження ультразвуку у роботі [217] для кристалів із частково заміщеною міддю на срібло як і у випадку сульфідів показало, що внесення срібла у катіонну підґратку 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 [199] показано, що у кристалі  $\text{AgBiP}_2\text{S}_6$  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  $\text{Ag-S}$  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 [199].

При кімнатній температурі  $\text{AgBiP}_2\text{Se}_6$  – антисегнетоелектричний напівпровідник [218], проте тут має місце внутрішньошарове сегнетоелектричне впорядкування, як показано на рис. 7.4. 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  $\text{Ag-Se}$ , які зміщують катіони срібла вздовж осі  $c$  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  $\text{MPSe}_3$  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  $[P_2Se_6]^{4-}$  перекриваються упорядкованим розміщенням  $Ag^{1+}$  та  $Bi^{3+}$  [199,218].

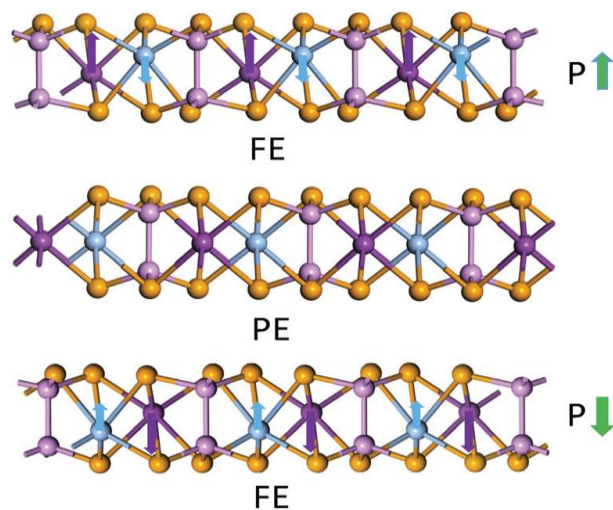


Рис. 7.4. Схематичний вид збоку двох спотворених сегнетоелектричних фаз (FE) з різними напрямками поляризації та високосиметричної параелектричної фази (PE) для кристалу  $AgBiP_2Se_6$ . Оранжеві, рожеві, пурпурні та блакитні сфери - атоми селену, фосфору, вісмуту та срібла відповідно [218].

При порівнянні кристалів  $AgBiP_2S_6$  та  $AgBiP_2Se_6$ , структурні відмінності між ними можуть мати походження у положенні вісмуту в октаедрі, утвореного селеном та тенденції до зниження стереоактивності неподіленої пари електронів вісмуту.

Кристал  $CuBiP_2Se_6$  також має шарувату структуру, де аніонна підгратка  $[P_2Se_6]^{4-}$  з'єднується із катіонами металів (рис. 7.5). Як було показано у [199], для цієї сполуки при різних температурах (298, 173 та 97 K) 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 K, а нижче 97 K 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  $AgBiP_2Se_6$  при кімнатній температурі [199].

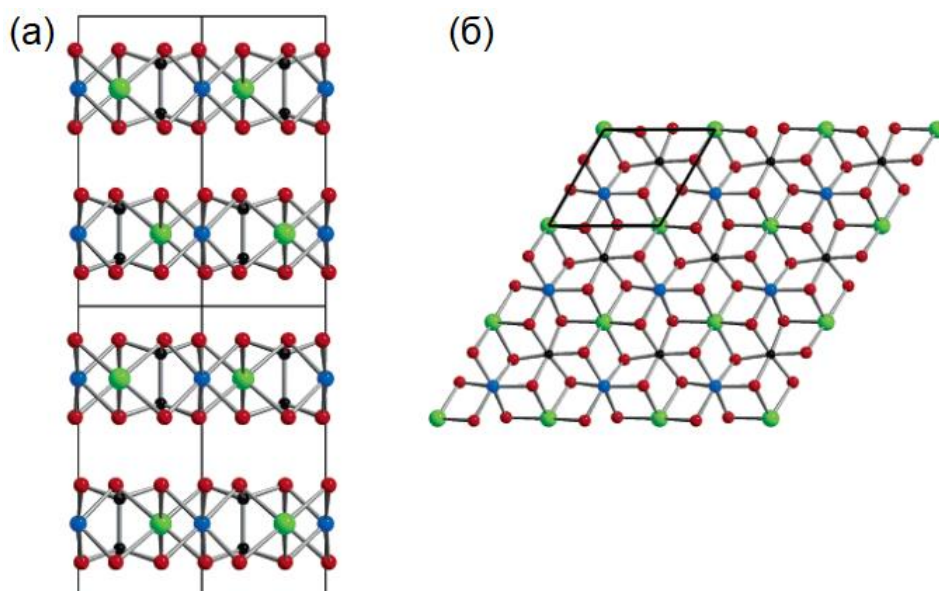


Рис. 7.7. (а) – шарувата структура  $\text{CuBiP}_2\text{Se}_6$  при кімнатній температурі у напрямку  $[110]$ ; (б) – структура моношару  $(\text{Cu,Ag})\text{BiP}_2\text{Se}_6$ , яка показує впорядковане розташування іонів  $\text{Bi}^{3+}$  та  $\text{Cu}^+$ . Сині сфери – атоми міді/срібла, зелені – вісмут, червоні – селен та чорні – атоми фосфору [199].

У таблиці 7.2 наведена інформація про наявність ФП у розглянутих вище сполуках.

Таблиця 7.2.  
Інформація про наявність та тип переходу для  $\text{M}^{1+}\text{M}^{3+}[\text{P}_2\text{X}_6]^{4-}$   
[200, 199, 208, 218]

| Склад                       | Тип ФП                | Температура ФП                                 |
|-----------------------------|-----------------------|--|
| $\text{CuInP}_2\text{S}_6$  | Сегнетоелектричний    | 315К   |
| $\text{CuInP}_2\text{Se}_6$ | Сегнетоелектричний    | $T_c = 235.5\text{К}$ та $T_i = 248.5\text{К}$ |
| $\text{AgInP}_2\text{S}_6$  | Відсутній ФП          | –  |
| $\text{AgInP}_2\text{Se}_6$ | Відсутній ФП          | –  |
| $\text{AgBiP}_2\text{S}_6$  | 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                                   |

### 7.3. 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 раніше 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 [205]. 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 [199]. 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 [199]. 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  $\sim 101.325$  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  $CuInP_2Se_6$ ,  $AgInP_2Se_6$ ,  $AgBiP_2Se_6$  та  $CuBiP_2Se_6$

температура синтезу була підвищена до 873 К (тиск парів селену  $\sim 101.325$  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 [219]. У результаті були одержані монокристали  $\text{CuInP}_2\text{S}_6$ ,  $\text{AgInP}_2\text{S}_6$ ,  $\text{CuInP}_2\text{Se}_6$ ,  $\text{AgInP}_2\text{Se}_6$ , та  $\text{CuBiP}_2\text{Se}_6$  діаметром 14-16 мм і довжиною 40-60 мм.

З вирощених монокристалічних зразків 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 два кріостати.

Вимірювання теплової дифузії для досліджуваних кристалів проводилось в широкій температурній області 30 - 350 К для виявлення можливих ФП у них [220]. 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.

Методика ФПЕК дозволяє також досліджувати і інші теплові властивості твердих тіл (теплоємність, теплопровідність та теплову інерцію). 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 [221]. Для оцінки питомої теплоємності в гармонічному наближенні був використаний програмний пакет ABINIT [222]. Розрахунок виконувався з врахуванням неоднорідності реальної густини електронів [223]. Для цього її було розкладено з врахуванням градієнту (GGA) [224] 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 eV, що забезпечує збіжність в енергії і силі, що дорівнює  $5 \cdot 10^{-7}$  eV / атом і 0.01 eV/Å відповідно. Інтеграція по зоні Бріллюена була виконана на сітці зі спеціальних  $k$ -точок розміром  $3 \times 3 \times 2$ , які генеруються алгоритмом Монхорста-Пака [225]. При оптимізації геометрії симетрія системи була повністю збережена.

Для *ab initio* розрахунку динаміки ґратки було використано лінійний відгук або теорію збурень функціоналу густини (DFPT) [226]. 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 [227]:

$$C_v = 3nNk_B \int_0^{\omega_L} \left( \frac{\hbar\omega}{2k_B T} \right)^2 \operatorname{csch}^2 \left( \frac{\hbar\omega}{2k_B T} \right) g(\omega) d\omega, \quad (7.1)$$

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

Насамкінець, була розрахована теплопровідність  $\kappa$  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 7.6. 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.

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 K і при кімнатній температурі для всіх зразків зібрані в таблиці 7.3.

Щодо фазових переходів, на кривих теплової дифузії, вони мають вигляд провалів різної форми, але тільки в деяких сполуках. Сегнетиелектричний ФП для  $\text{CuInP}_2\text{S}_6$  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. 7.7. У випадку  $\text{CuInP}_2\text{S}_6$  спостерігається чіткий гістерезис, який проявляється не тільки різними положеннями мінімумів при нагріванні/охолодженні, але також і різною формою переходу.



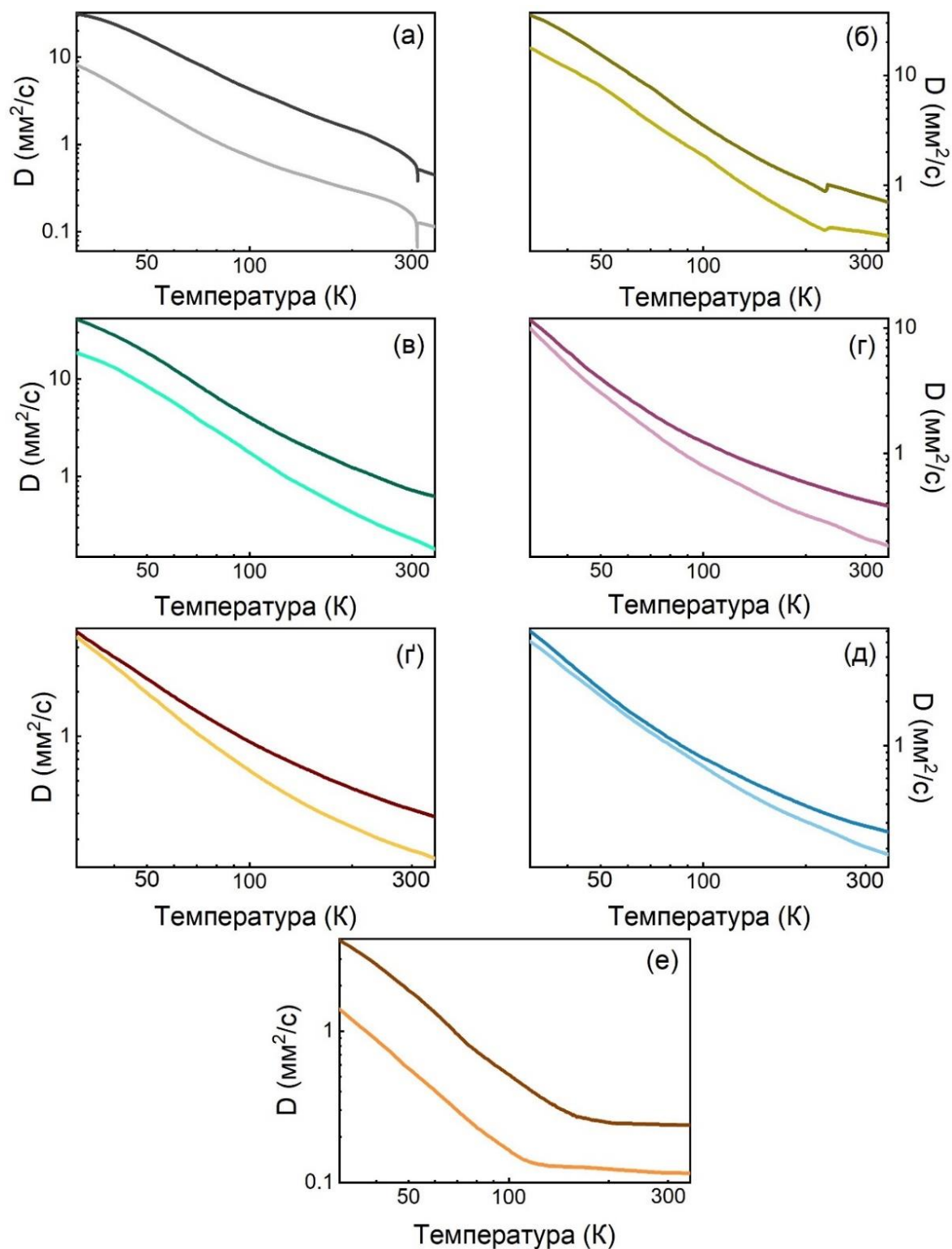


Рис. 7.6. Теплова дифузія  $D$  для:  $\text{CuInP}_2\text{S}_6$  (а),  $\text{CuInP}_2\text{Se}_6$  (б),  $\text{AgInP}_2\text{S}_6$  (в),  $\text{AgInP}_2\text{Se}_6$  (г),  $\text{AgBiP}_2\text{S}_6$  (г),  $\text{AgBiP}_2\text{Se}_6$  (д) та  $\text{CuBiP}_2\text{Se}_6$  (е). Темнішими кольорами позначені криві, виміряні вздовж шарів, світлішими – перпендикулярно до них.

Таблиця 7.3.

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, $\text{мм}^2/\text{с}$ |        |
|---------------------------------------|---|--------|
|                                       | 295К                                    | 50К    |
| $\text{CuInP}_2\text{S}_6 \perp$      | 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  |

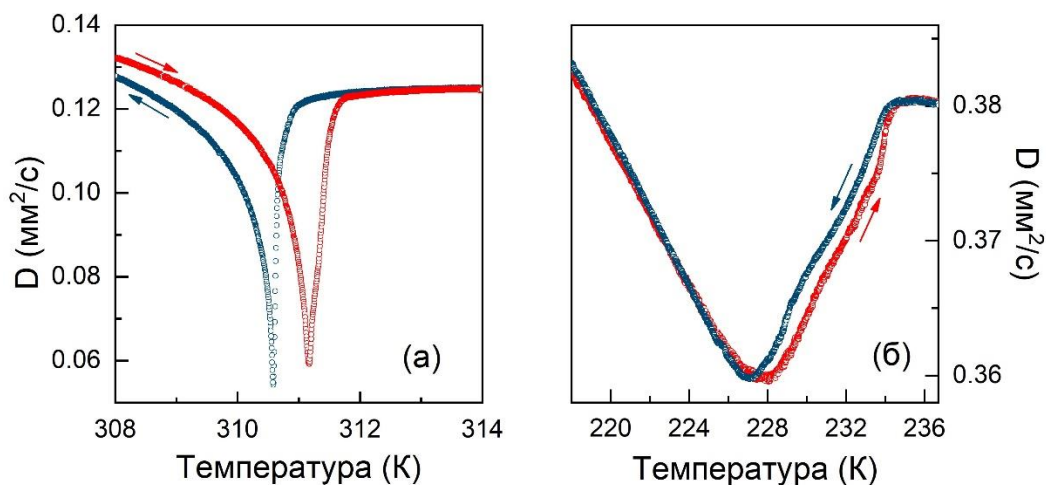


Рис. 7.7. Гістерезис ФП при 50 мК/хв для  $\text{CuInP}_2\text{S}_6$  (а) та  $\text{CuInP}_2\text{Se}_6$  (б), виміряний у напрямку перпендикулярно до шарів.

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 [218], навідміну від діелектричних досліджень [205], 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. 7.8 (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. 7.8 (б)).

Оскільки ФП у  $\text{CuInP}_2(\text{S},\text{Se})_6$  може бути пояснений на основі вторинного ефекту Яна-Теллера, викликаного локальними динамічними стрибковими рухами катіонів  $\text{Cu}^+$  [199, 212], 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  $\text{M}^{1+}$ . Остання ефективніша у сполуках, легованих 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  $\text{Cu}^+$ , що у свою чергу ускладнює впорядкування сегнетоелектричної фази [199]. Всі ці підстави пояснюють зниження температури ФП з невеликими кількостями срібла і його повне розмиття при повному заміщенні.

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  $\text{CuVbP}_2\text{Se}_6$  спостерігається слабкий фазовий перехід першого роду біля 140 К. Рисунок 7.9 демонструє цей перехід та гістерезис при нагріванні і охолодженні, підтверджуючи антисегнетоелектричний перехід. Така різниця полягає у різній поведінці іонів при зниженні температури.

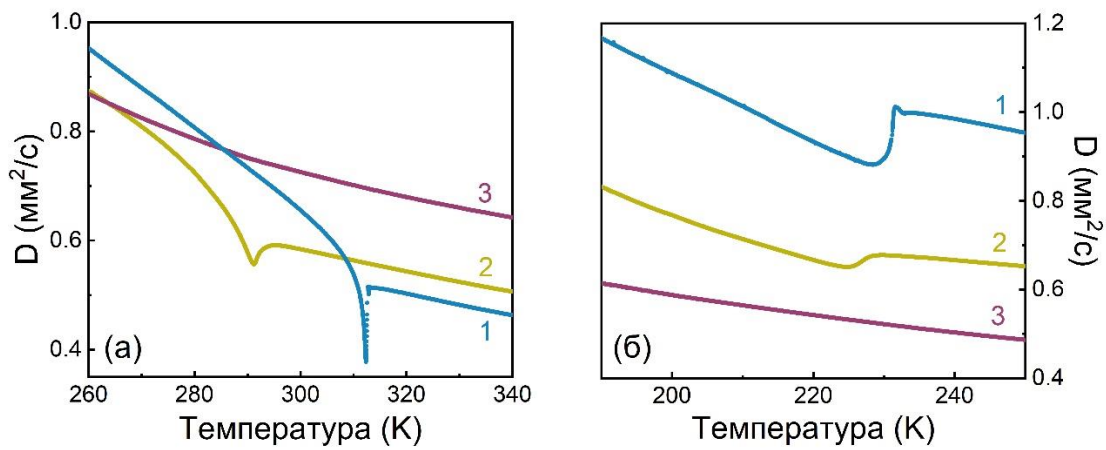


Рис. 7.8. Теплова дифузія як функція температури для  $\text{CuInP}_2\text{S}_6$  (1),  $\text{Ag}_{0.1}\text{Cu}_{0.9}\text{InP}_2\text{S}_6$  (2),  $\text{AgInP}_2\text{S}_6$  (3) (а) та  $\text{CuInP}_2\text{Se}_6$  (1),  $\text{Ag}_{0.1}\text{Cu}_{0.9}\text{InP}_2\text{Se}_6$  (2),  $\text{AgInP}_2\text{Se}_6$  (3) (б), виміряна у напрямку, вздовж шарів.

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 [199]. 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.

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 [199]. 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.

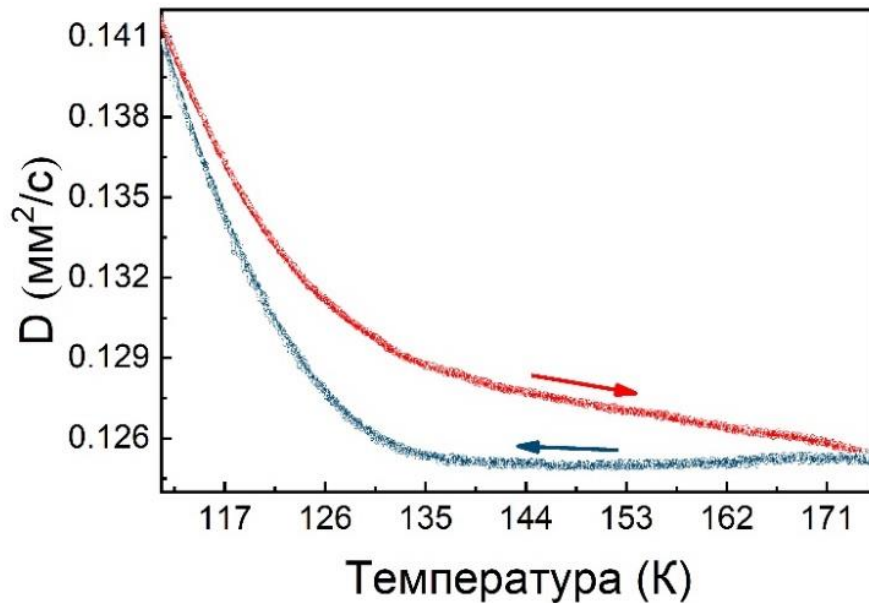
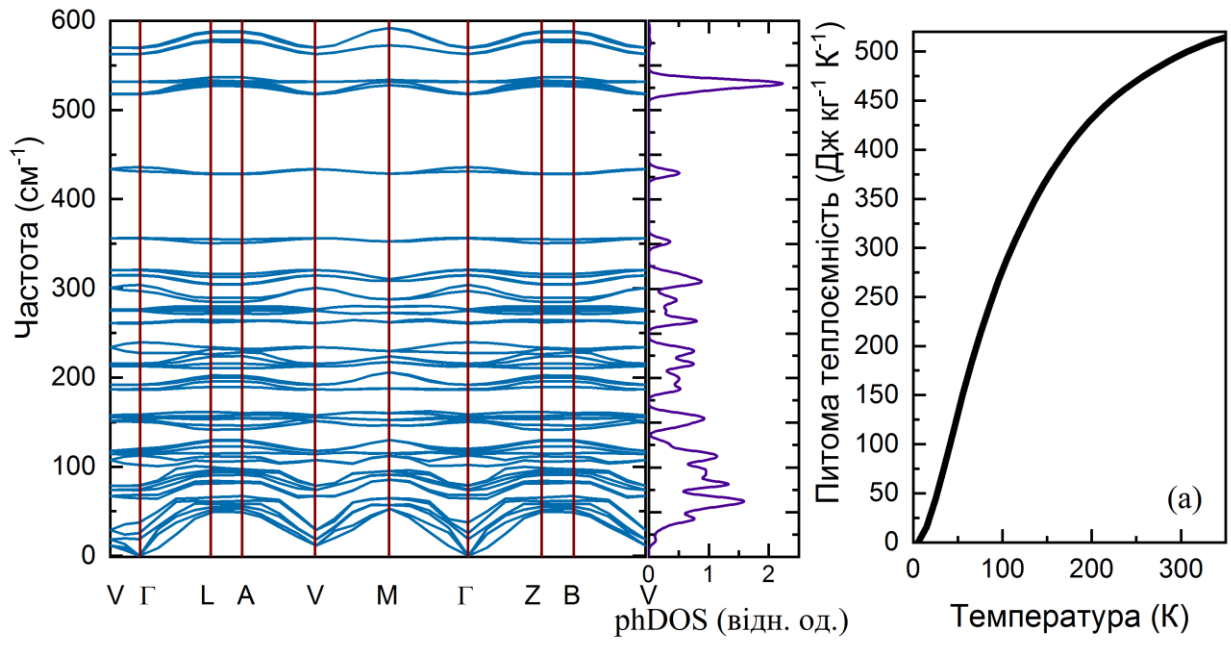


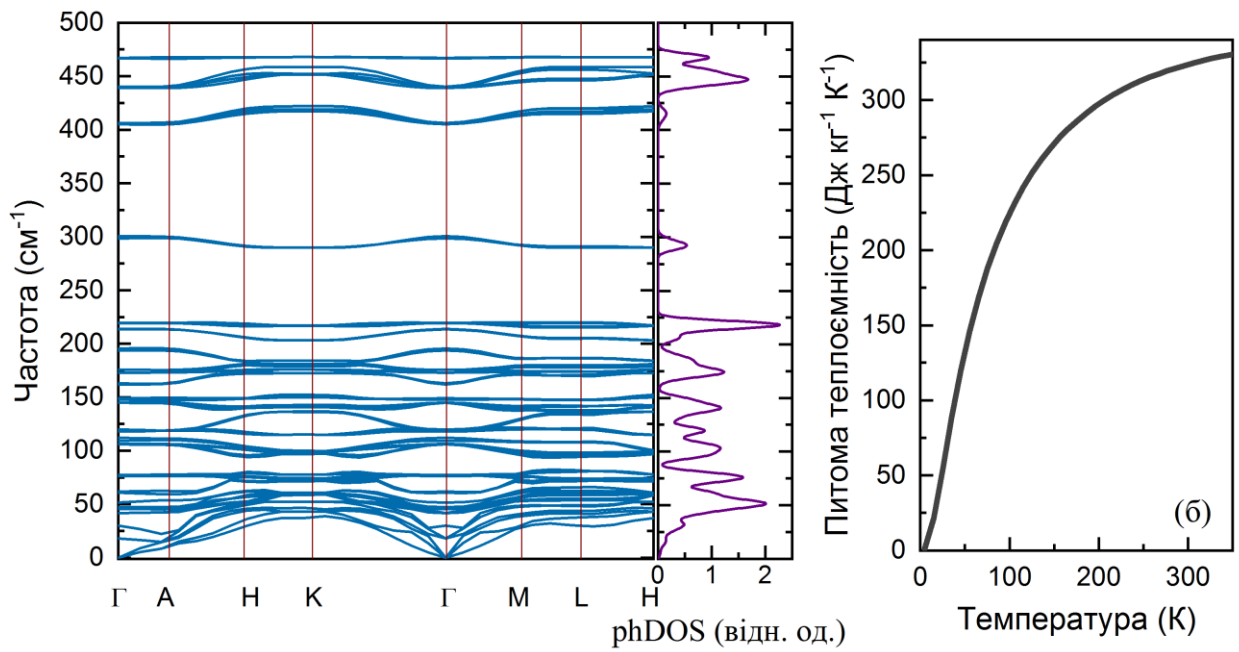
Рис. 7.9. Гістерезис ФП при 75 мК/хв для  $\text{CuBiP}_2\text{Se}_6$ , виміряний у напрямку перпендикулярно до шарів.

Зрештою,  $\text{AgBiP}_2\text{S}_6$  також не показав на кривих теплової дифузії якої-небудь аномалії. Цікаво, що кристалічна структура  $\text{AgBiP}_2\text{S}_6$  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. [199]. Варто зазначити, що дослідження ультразвукової швидкості виявило невелику аномалію близько 220 К, яку автори визначили як ФП [2]. У представлених у цій роботі детальних вимірах з високою роздільною здатністю нічого подібного знайдено не було.

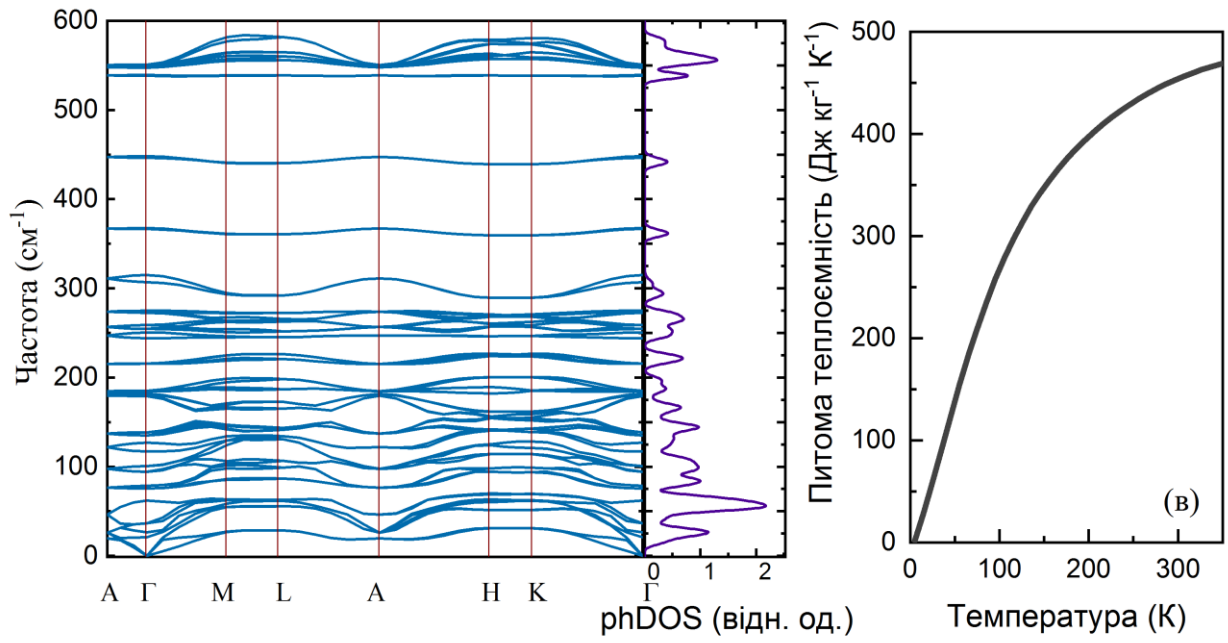
Наступним етапом нашого дослідження теплових властивостей шаруватих фероїків було визначення їхньої питомої теплоємності. Детальний опис процедури розрахунку фононних спектрів, густин фононних станів та розрахованих на їхній основі кривих питомої теплоємності вже розглядався на початку цього підрозділу. На рисунку 7.10 показані фононні спектри разом з густинами фононних станів та відповідними питомими теплоємностями для кристалів  $\text{CuInP}_2\text{S}_6$ ,  $\text{CuInP}_2\text{S}_6$ ,  $\text{AgInP}_2\text{S}_6$ ,  $\text{AgInP}_2\text{Se}_6$ ,  $\text{AgBiP}_2\text{S}_6$ ,  $\text{AgBiP}_2\text{Se}_6$  та  $\text{CuBiP}_2\text{Se}_6$ .



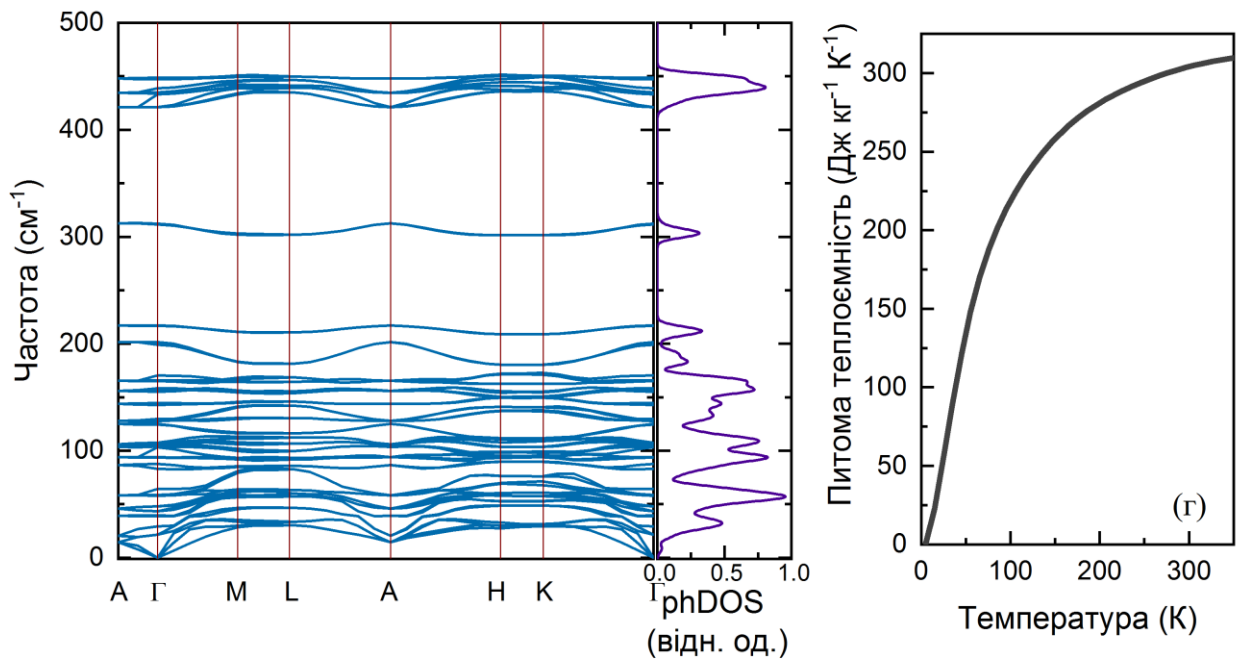
*a.*



*б.*



6.



2.



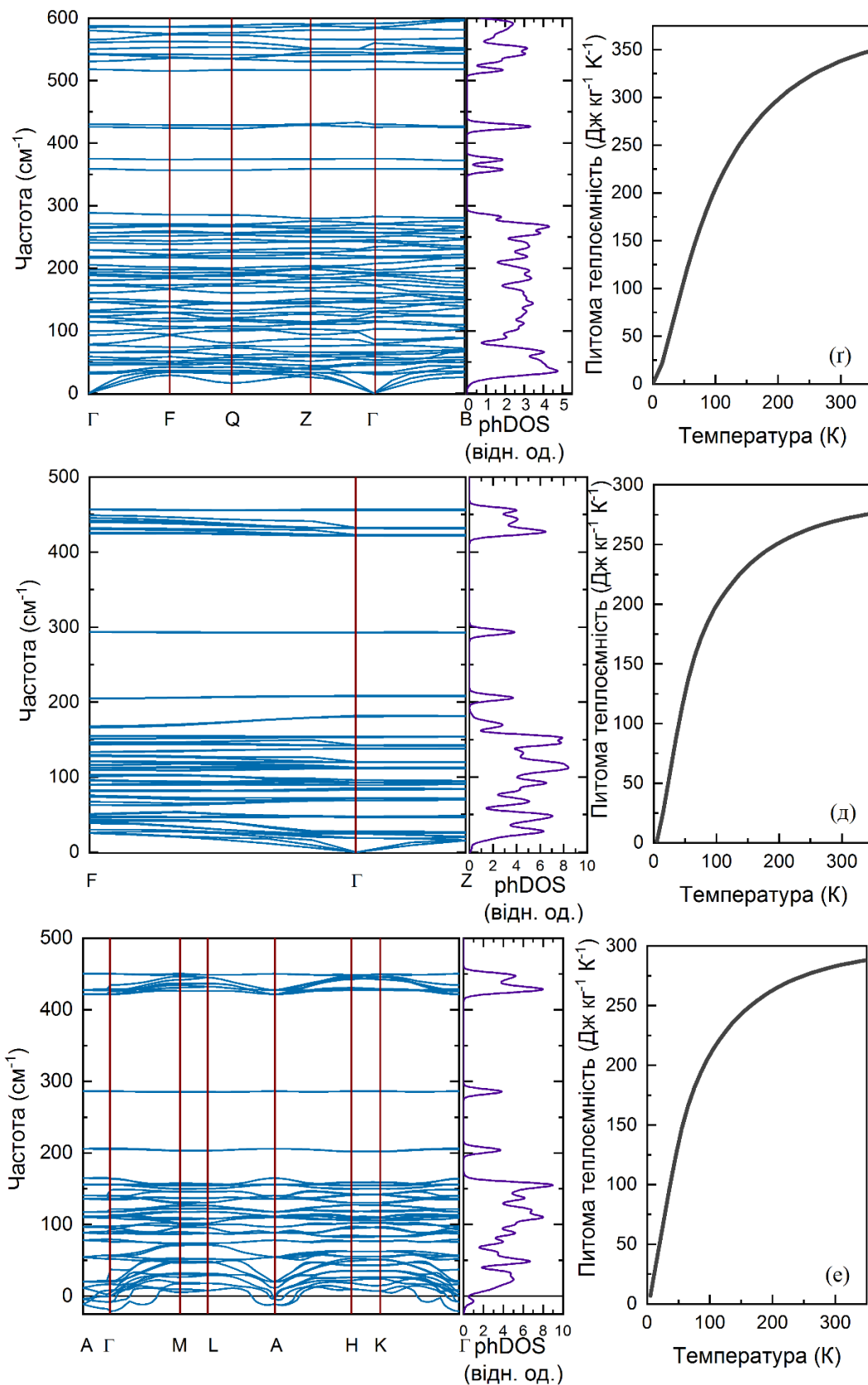


Рис. 7.10. Розраховані фононі спектри та густини фононних станів (зліва) та розраховані питомі теплоємності для (а) -  $\text{CuInP}_2\text{S}_6$ , (б) -  $\text{CuInP}_2\text{S}_6$ , (в) -  $\text{AgInP}_2\text{S}_6$ , (r) -  $\text{AgInP}_2\text{Se}_6$ , (r) -  $\text{AgBiP}_2\text{S}_6$ , (д) -  $\text{AgBiP}_2\text{Se}_6$  та (e) -  $\text{CuBiP}_2\text{Se}_6$ .

## 7.4. Природа наднизької теплопровідності у кристалах $MM'P_2X_6$

На рис. 7.11 показана температурна еволюція теплопровідності  $\kappa(T)$  для двомірних шаруватих кристалів  $[Ag, Cu]^{1+}[In, Bi]^{3+}P_2(S,Se)_6$ .

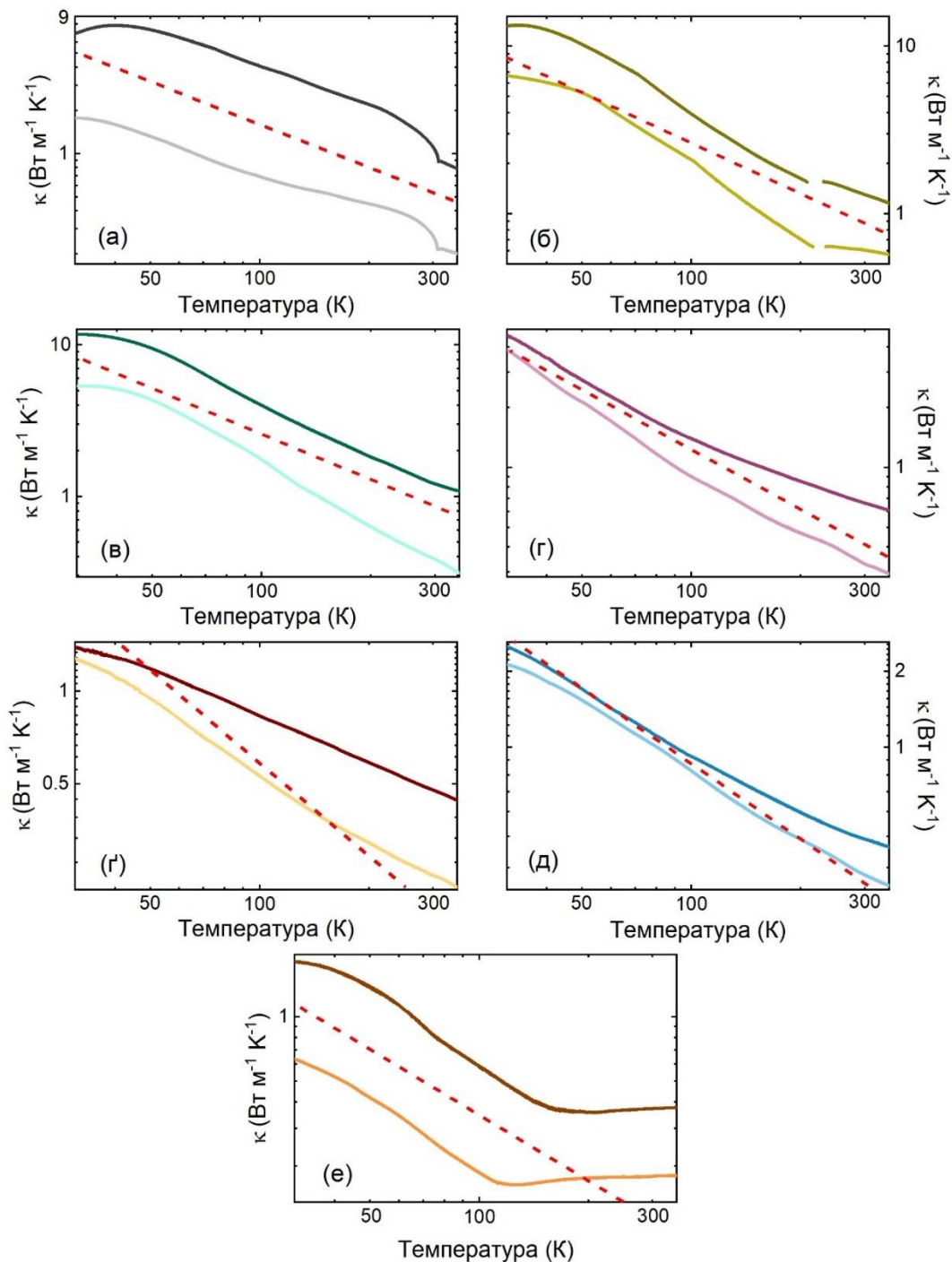


Рис. 7.11. Теплопровідність  $\kappa$  як функція від температури для:  $CuInP_2S_6$  (а),  $CuInP_2Se_6$  (б),  $AgInP_2S_6$  (в),  $AgInP_2Se_6$  (г),  $AgBiP_2S_6$  (д),  $AgBiP_2Se_6$  (е) та  $CuBiP_2Se_6$  (ф). Криві позначені темним кольором вказують, що  $\kappa$  поміряна вздовж шарів, коли світлий колір – перпендикулярно шарам. Червона штрихова лінія показує залежність  $T^{-1}$ .

Необхідною умовою для подальшого аналізу температурної залежності  $\kappa$  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  $\text{CuInP}_2\text{S}_6$  [228]. Тому, були розраховані  $T_D$  для кожної сполуки із фононних спектрів. Їх можна знайти скориставшись наступною формулою [229]:

$$T_D = \frac{\hbar\omega_D}{k_B}, \quad (7.2)$$

де  $\hbar$  – стала Планка,  $k_B$  – стала Больцмана,  $\omega_D$  – дебаївська частота, яка близька до значення частоти найменш енергетичної оптичної гілки. Для кристалів  $\text{CuInP}_2\text{S}_6$  ( $T_D = 129$  К),  $\text{CuInP}_2\text{Se}_6$  ( $T_D = 94$  К),  $\text{AgInP}_2\text{S}_6$  ( $T_D = 135$  К),  $\text{AgInP}_2\text{Se}_6$  ( $T_D = 80$  К),  $\text{CuBiP}_2\text{Se}_6$  ( $T_D = 42$  К),  $\text{AgBiP}_2\text{S}_6$  ( $T_D = 84$  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  $\text{AgBiP}_2\text{S}_6$  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  $0.20 \text{ Вт м}^{-1} \text{ К}^{-1}$  трохи вище  $100$  К, оскільки вільний пробіг фононів обмежений міжатомною відстанню і не може далі зменшуватися.

Біля  $T_D$  та нижче, найбільше значення  $\kappa$  отримано для кристалів  $\text{CuInP}_2\text{S}_6$ ,  $\text{CuInP}_2\text{Se}_6$  та  $\text{AgInP}_2\text{S}_6$ . Для цих складів також спостерігалася найбільша анізотропія  $\kappa$  вздовж та перпендикулярно до структурних шарів (рис. 7.13). Для кристалів  $\text{AgInP}_2\text{Se}_6$  та для всіх трьох сполук, які містять вісмут анізотропія  $\kappa$  була у декілька разів менша.

У кристалах, у яких наявні фазові переходи ( $\text{CuInP}_2\text{S}_6$ ,  $\text{CuInP}_2\text{Se}_6$ ), спостерігається загальне зниження  $\kappa$  в параелектричній фазі по відношенню до сегнети- сегнетоелектричної. Різке зменшення  $\kappa$  у кристалі  $\text{CuInP}_2\text{S}_6$  пов'язане з поведінкою катіонів міді. На початку цього розділу вже розглядалися структурні особливості кристалу  $\text{CuInP}_2\text{S}_6$ , де було показано, що в параелектричній фазі іони міді займають три

нееквівалентні позиції: Cu1, Cu2 та Cu3 (рис. 7.2 а). У свою чергу для Cu1 можливі два положення: Cu1<sup>up</sup>. (зміщення вгору від середини шару) та Cu1<sup>down</sup> (відповідно зміщення вниз). Таке розташування передбачає наявність диполів Cu1, 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<sup>1+</sup> з електронною конфігурацією 3d<sup>10</sup> [230]. Перенесення тепла фононами дуже ефективно блокується в невпорядкованій, високотемпературній фазі за рахунок зменшення вільного пробігу фононів внаслідок таких стрибкових рухів.

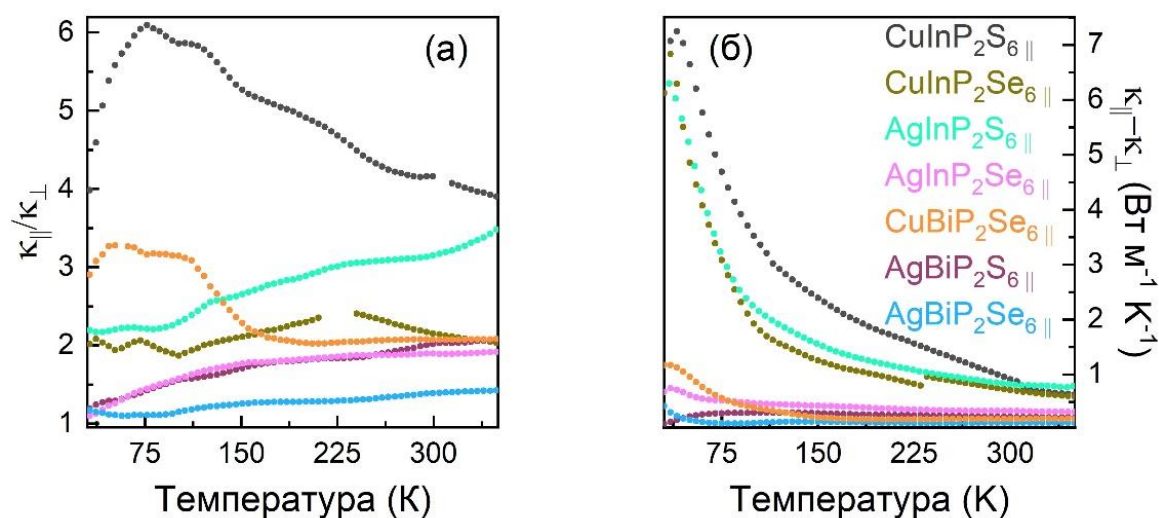


Рис. 7.12. Анізотропія теплопровідності: відношення (а) та різниця (б) між  $\kappa_{||}$  та  $\kappa_{\perp}$ .

Такий сценарій поведінки притаманний і кристалу CuInP<sub>2</sub>Se<sub>6</sub> 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 [200]). 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<sub>2</sub>S<sub>6</sub>, AgBiP<sub>2</sub>Se<sub>6</sub> та CuBiP<sub>2</sub>Se<sub>6</sub>) 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  $\text{Bi}^{3+}$  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 [199], 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  $\kappa$  задовольняє закон Ейкена. Надзвичайно низька  $\kappa$  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 [231], релаксацією неподіленої пари [232, 233], сильною взаємодією між м'якими акустичними та оптичними фононними гілками [234, 235], а також внаслідок розсіювання теплонесучих фононів суттєвими флуктуаціями маси, ефективно придушуючи ґраткову теплопровідність [236, 237]. Для низької  $\kappa$  середній вільний пробіг фононів повинен бути дуже коротким. Для отримання значень довжин вільного пробігу фононів були використані рівняння для розрахунку ґраткової теплопровідності. Загальна  $\kappa$  у твердому тілі є сумою ґраткової та електронної провідності, але оскільки у цих кристалах число вільних носіїв заряду дуже низьке, то  $\kappa \approx \kappa_L$ , звідки

$$\kappa_L = \frac{1}{3} C \bar{v} \Lambda, \quad (7.3)$$

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

$$\Lambda = \frac{3D}{\bar{v}}, \quad (7.4)$$

де  $D$  – теплова дифузія. Середня швидкість фононів може бути знайдена з нахилів трьох акустичних фононних швидкостей біля точки  $\Gamma$  (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

$$\frac{3}{\bar{v}^3} = \frac{1}{v_{TA_1}^3} + \frac{1}{v_{TA_2}^3} + \frac{1}{v_{LA}^3}. \quad (7.5)$$

У таблиці 7.4 наведені значення розрахованих швидкостей звуку вздовж та перпендикулярно до структурних шарів

Таблиця 7.4.

Середня швидкість звуку вздовж ( $\parallel$ ) та перпендикулярно ( $\perp$ ) до структурних шарів для кристалів  $M^1M^3P_2S(Se)_6$

| Склад                       | $CuInP_2S_6$ | $CuInP_2Se_6$ | $AgInP_2S_6$ | $AgInP_2Se_6$ |
|-----------------------------|--------------|---------------|--------------|---------------|
| $\bar{v}_{\parallel}$ (м/с) | 2745         | 2684          | 2358         | 2265          |
| $\bar{v}_{\perp}$ (м/с)     | 2229         | 2328          | 1595         | 1913          |
| Склад                       |              | $CuBiP_2Se_6$ | $AgBiP_2S_6$ | $AgBiP_2Se_6$ |
| $\bar{v}_{\parallel}$ (м/с) |              | 2279          | 2003         | 2160          |
| $\bar{v}_{\perp}$ (м/с)     |              | 2441          | 1938         | 1826          |

Температурна залежність довжини вільного пробігу для досліджуваних кристалів наведена на рис. 7.13.

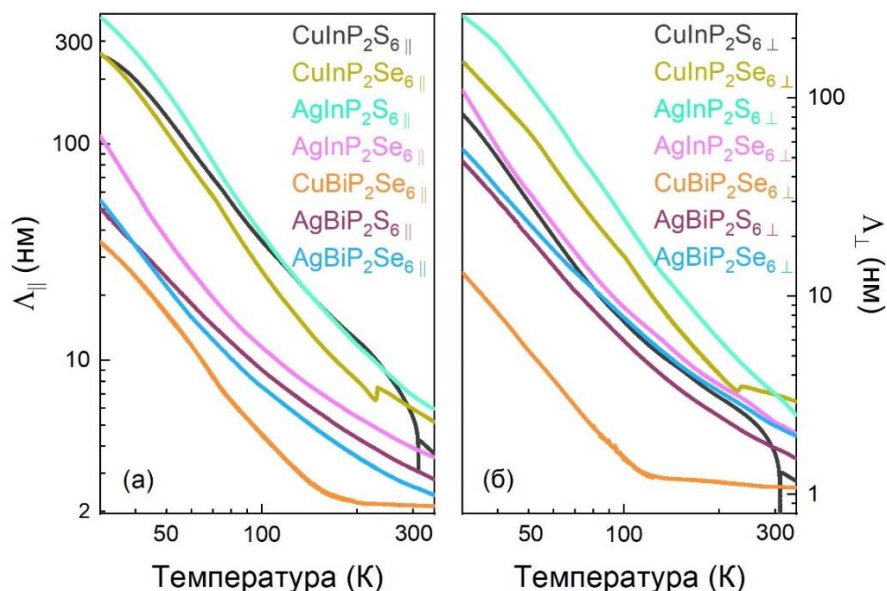


Рис. 7.13. Довжина вільного пробігу  $\Lambda$  для кристалів  $M^1M^3P_2(S,Se)_6$  ( $M^1+$  - Cu, Ag;  $M^3+$  - In, Bi) вздовж (а) та перпендикулярно (б) до структурних шарів.



На рис. 7.14 а, б наведена залежність значень довжин вільного пробігу при 130 К від температури Дебая. У випадку, коли тепло проходить вздовж шарів (рис. 7.14 (а)),  $\Lambda(T_D)$  залежність є майже лінійною. У випадку, коли тепло поширюється перпендикулярно до шарів (рис. 7.14 (б)), тільки кристал  $\text{CuInP}_2\text{S}_6$  випадає із загального тренду, відхиляючись до нижчих значень, що пов'язано з додатковим внеском у ґратковий ангармонізм, який слідує із вторинного ефекта Яна-Теллера, спричиняючи сегнетоелектричний ФП.

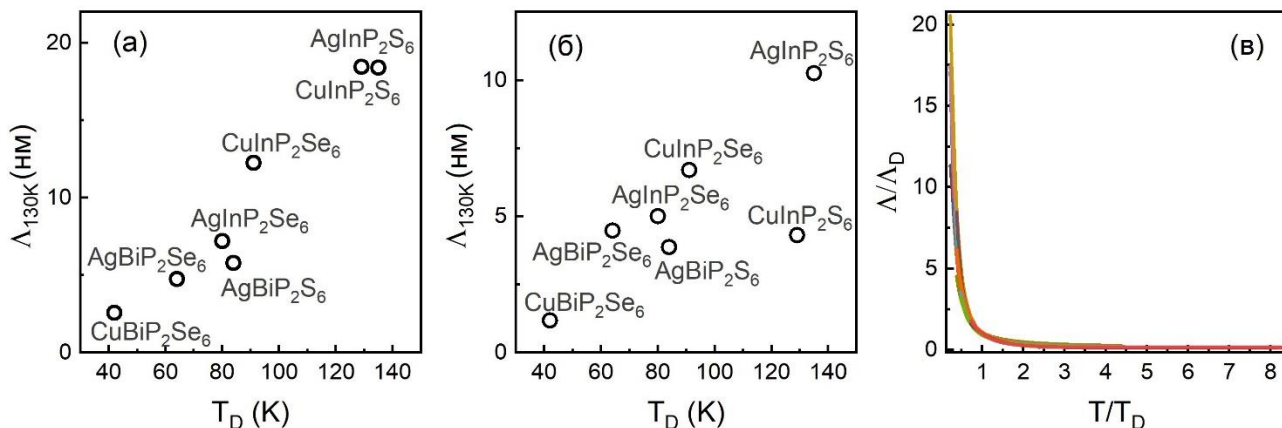


Рис. 7.14. Довжина вільного пробігу теплонесучих фононів при 130К вздовж (а) та перпендикулярно (б) до шарів як функція від температури Дебая, нормалізована  $\Lambda/\Lambda_D$  залежність від нормалізованої температури  $T/T_D$  (в).

У безрозмірних координатах (рис. 7.14 (в)),  $\Lambda/\Lambda_D$  від  $T/T_D$  залежності для всіх сполук накладаються одна на одну, що свідчить про правильно визначені значення температур Дебая, які характеризують ґратковий ангармонізм у кристалах  $\text{MM}'\text{P}_2\text{S}(\text{Se})_6$ .

Для того, щоб оцінити мінімально можливе значення теплопровідності  $\kappa_{min}$ , застосуємо рівняння, яке описує «аморфний ліміт теплопровідності» для такого типу кристалів [238]:

$$\kappa_{min} = \left(\frac{\pi}{6}\right)^{\frac{1}{3}} k_B n^{\frac{2}{3}} \sum_i \left[ c_i \left(\frac{T}{T_D}\right)^2 \int_0^{\frac{T_D}{T}} \frac{x^3 e^x dx}{(e^x - 1)^2} \right], \quad (7.6)$$

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  $\kappa$  та оцінених теоретично  $\kappa_{min}$  наведені на рис. 7.15.



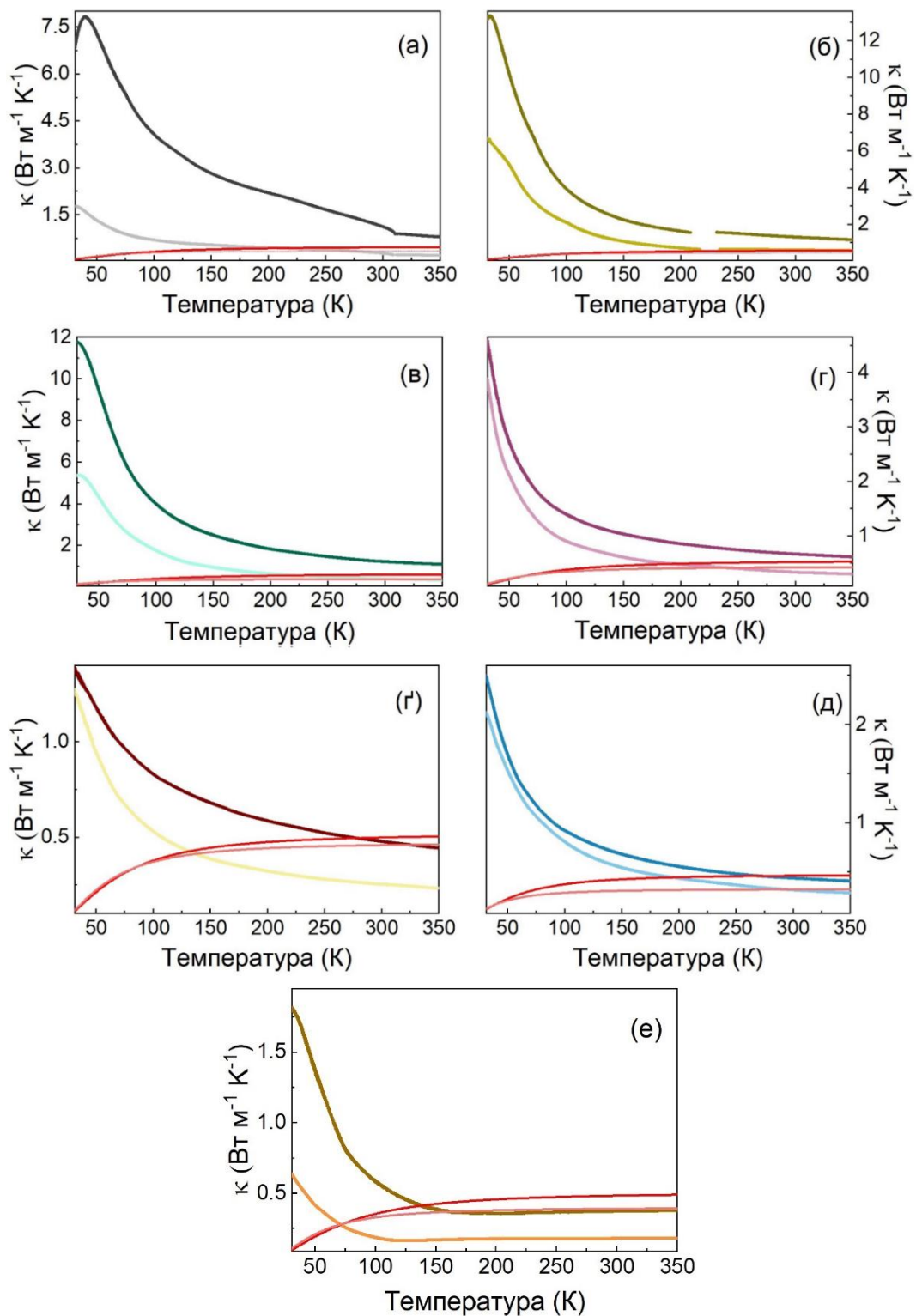


Рис. 7.17. Порівняння температурних залежностей теплопровідності та розраховані мінімальні значення (червоні лінії) для шаруватих кристалів  $M'M''P_2S(Se)_6$ :  $CuInP_2S_6$  (а),  $CuInP_2Se_6$  (б),  $AgInP_2S_6$  (в),  $AgInP_2Se_6$  (г),  $AgBiP_2S_6$  (д),  $AgBiP_2Se_6$  (е) та  $CuBiP_2Se_6$  (е). Темними кольорами позначені криві теплопровідності, виміряні вздовж шарів, світлими – перпендикулярно до шарів.

З рис. 7.15 добре видно, що різниця між експериментально вимірними  $\kappa$  та оціненими теоретично  $\kappa_{min}$  збільшується при охолодженні. Коли тепло переноситься вздовж шарів, велика різниця  $\kappa - \kappa_{min}$  спостерігалася для кристалів  $\text{CuInP}_2\text{S}_6$ ,  $\text{CuInP}_2\text{Se}_6$  та  $\text{AgInP}_2\text{S}_6$  та менша для  $\text{AgInP}_2\text{Se}_6$ ,  $\text{AgBiP}_2\text{S}_6$ ,  $\text{AgBiP}_2\text{Se}_6$  та  $\text{CuBiP}_2\text{Se}_6$ . Для випадку, коли тепло поширюється перпендикулярно до структурних шарів, різниця  $\kappa - \kappa_{min}$  найбільша різниця спостерігалася між найбільшим значенням для  $\text{CuInP}_2\text{S}_6$  та найменшим для  $\text{CuBiP}_2\text{Se}_6$ .

На рис. 7.16 показана різниця  $\kappa - \kappa_{min}$  як функція від  $T/T_D$  для всіх досліджуваних сполук, а рис. 7.17 показує порівняння між розрахованими  $\kappa_{min}$  та помірними  $\kappa$  при 350К.

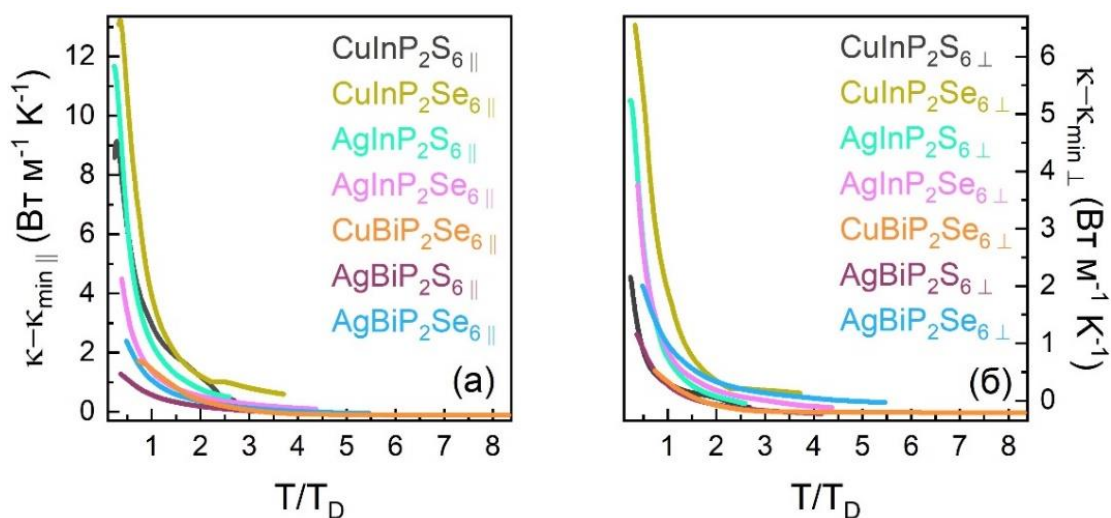


Рис. 7.16. Різниця між вимірною теплопровідністю  $\kappa$  та розрахованою мінімальною  $\kappa_{min}$  як функція безрозмірної температури  $T/T_D$  вздовж шарів (а) та перпендикулярно до шарів (б).

Із отриманих даних випливає, що процес перекидання (U-процес фононного розсіювання) відповідає за низькі значення теплопровідності вище температури Дебая. Рис. 7.17 (а) показує, що для випадку, коли тепло поширюється вздовж структурних шарів при 350 К, у трьох сполуках ( $\text{CuInP}_2\text{S}_6$ ,  $\text{CuInP}_2\text{Se}_6$  та  $\text{AgInP}_2\text{S}_6$ ) вимірні значення  $\kappa$  майже вдвічі більше, ніж  $\kappa_{min}$ . Для іншої групи ( $\text{AgBiP}_2\text{S}_6$ ,  $\text{AgBiP}_2\text{Se}_6$  та  $\text{CuBiP}_2\text{Se}_6$ ) вимірні значення менше або рівне, ніж розраховане  $\kappa_{min}$ . 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  $\kappa$ , виміряний у цьому випадку, трохи більше, ніж  $\kappa_{min}$  при 350 К. У випадку  $\kappa_{\perp}$  (рис. 7.17 (б)) виміряна теплопровідність менша або рівна розрахованому  $\kappa_{min}$  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  $T > T_D/2$ .

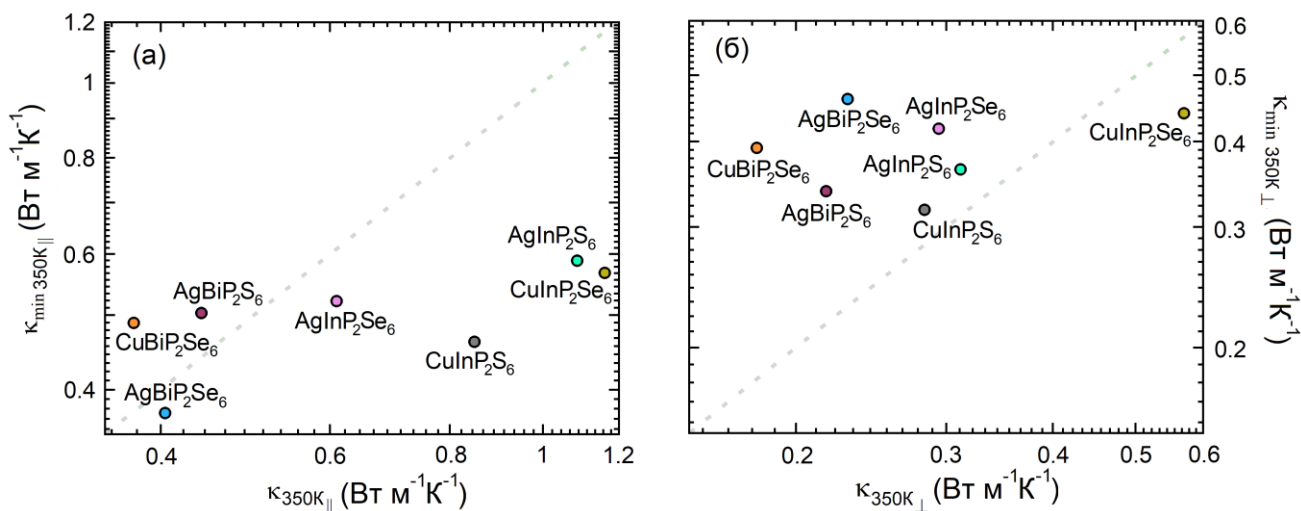


Рис. 7.17. Порівняння  $\kappa$  та  $\kappa_{min}$  вздовж (а) та перпендикулярно (б) до структурних шарів при 350К.

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  $\text{AgInP}_2\text{Se}_6$  та  $\text{AgInP}_2\text{Se}_6$ . 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. 7.18 та рис. 7.29 показані власні вектори для кристалів  $\text{AgInP}_2\text{S}_6$  та  $\text{AgInP}_2\text{Se}_6$ , отримані з аналізу низькочастотних ділянок фононних спектрів, відповідно. Обидві сполуки мають характерну особливість наявності низько лежачих мод, прорізаючи акустичну область (рис. 7.10, в г). Для  $\text{AgInP}_2\text{S}_6$  акустичні моди лежать біля  $40 \text{ cm}^{-1}$  до краю зони Бріллюена, а в акустичній області розташовуються оптичні фононні моди  $A_{2g}$  і  $A_{2u}$  з низькою енергією (близько  $13 \text{ cm}^{-1}$ ), обидві з яких переважно пов'язані із коливаннями атомів срібла перпендикулярно до площин структурних шарів. На трохи більшій частоті (близько  $30 \text{ cm}^{-1}$ ) 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.

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  $\kappa$  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  $\kappa$ . Чим менша частота оптичної моди, тим сильніший ефект, оскільки групова швидкість акустичних фононів більша при меншій енергії. Розсіювання при процесі перекидання, яке пригнічує  $\kappa$ , 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.

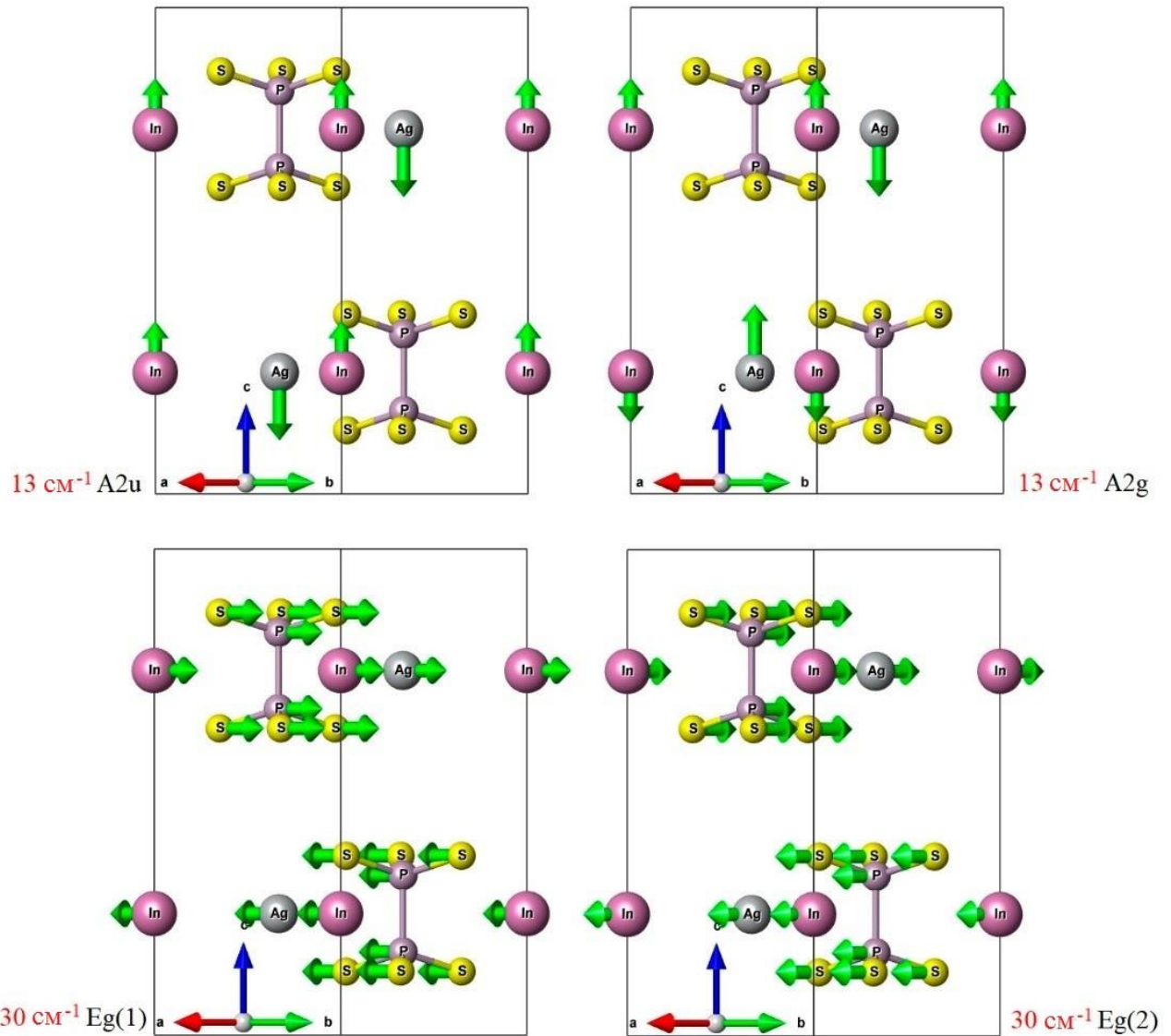


Рис. 7.18. Власні вектори низькоенергетичних оптичних фононних мод  $A_{2g}$ ,  $A_{2u}$ ,  $E_g$  у центрі зони Бріллюена для  $\text{AgInP}_2\text{S}_6$ .

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 вже було показано в роботі [220], у сполуках  $\text{CuInP}_2\text{S}_6$  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  $\text{Cu}^+$  та  $p$ -орбіталей аніонів  $\text{S}(\text{Se})^{2-}$ .



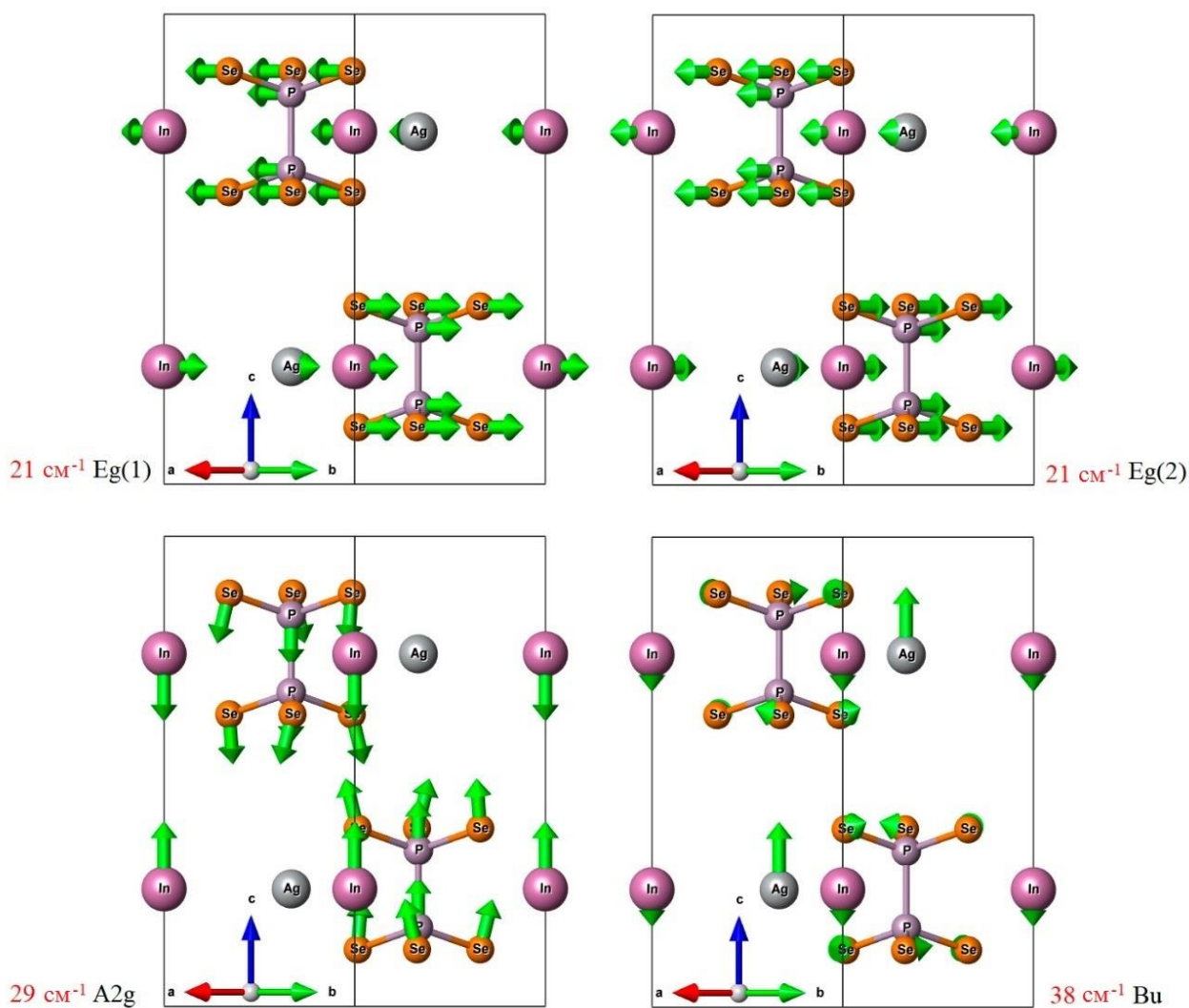


Рис. 7.19. Власні вектори низькоенергетичних оптичних фононних мод  $A_{2g}$ ,  $A_{2u}$ ,  $E_g$  у центрі зони Бріллюена для  $AgInP_2Se_6$ .

Катіони  $In^{3+}$  у цих сегнетоелектриках також можуть бути залучені до даного ефекту шляхом гібридизації їх  $s$  та  $p$  електронних орбіталей з  $p$ -орбіталями аніона сірки або селену. Але атоми індію у цих сполуках досить сильно обмежені ковалентною взаємодією з оточуючими атомами халькогенідів. Що стосується невпорядкованого 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. 7.13 (a)).

У випадку  $AgInP_2S_6$  та  $AgInP_2Se_6$  катіони  $Ag^{1+}$  створюють сильніші ковалентні зв'язки всередині октаедра, що перешкоджає вторинному ефекту Яна-Теллера та переходу в полярний стан при зниженні температури [215]. Як було показано вище, тільки для  $AgInP_2Se_6$  сильна

фонон-фононна взаємодія пов'язана з перетином низькоенергетичної оптичної гілки з акустичними гілками, і тому  $\kappa$  зводиться до аморфного ліміту. Але у сполуках  $\text{AgBiP}_2\text{S}_6$  та  $\text{AgBiP}_2\text{Se}_6$  фізичне походження ангармонізму також можна пояснити існуванням стереохімічно активної неподільної пари  $s^2$  катіонів  $\text{Bi}^{3+}$ . 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 неподільна пара електронів також пов'язана з вторинним ефектом Яна-Теллера, який може призвести до спостережуваної структурної нестабільності в шаруватому кристалі  $\text{CuBiP}_2\text{Se}_6$  [199]. Основна ідея взаємозв'язку між електронною парою та низькою  $\kappa$  полягає в тому, що коли атоми наближаються один до одного під час теплового руху, перекриття хвильових функцій неподільної пари та сусідніх валентних електронів індукує нелінійну відштовхуючу електростатичну силу, яка викликає підвищений ангармонізм ґратки. При віддаленні неподільної пари від ядра ангармонічні взаємодії із сусідніми атомами посилюються, а  $\kappa$  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 неподільна пара  $5s^2 \text{Sn}^{2+}$  спричиняє перехід від сегнетоелектричної до параелектричної фази і ефективно пригнічує теплопровідність [239,240].

Розрахунки парціальних густин електронних станів (pDOS) для кристалів  $\text{AgInP}_2\text{Se}_6$  та  $\text{AgBiP}_2\text{S}_6$  наведені на рис. 7.11.

Електростатичне відштовхування між неподіленими парами електронів та сусідніми аніонами створює ангармонічність у ґратці, міцність якої визначається морфологією орбіталі неподільної пари, що показано на рис. 7.22 для шаруватих кристалів  $\text{AgBiP}_2\text{S}_6$ . Видно, що в результаті стереоактивності  $s$  орбіталей вісмуту електронна густина зосереджується у верхній частині валентної зони для кристала  $\text{AgBiP}_2\text{S}_6$ , 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 неподільної пари  $s^2 \text{Bi}$ , яка виникає в розподілі просторового заряду для кристала  $\text{AgBiP}_2\text{S}_6$ , для якого орбіталі вісмуту лежать в діапазоні  $-10,62 - -10,49$  еВ (рис. 7.23 (б)). Навпаки, просторовий розподіл для  $s$  орбіталей індію в області енергій  $-6,44 - -$



5,99 eV (рис. 7.23 (а)) свідчить про їхню участь у формуванні ковалентних зв'язків In–Se.

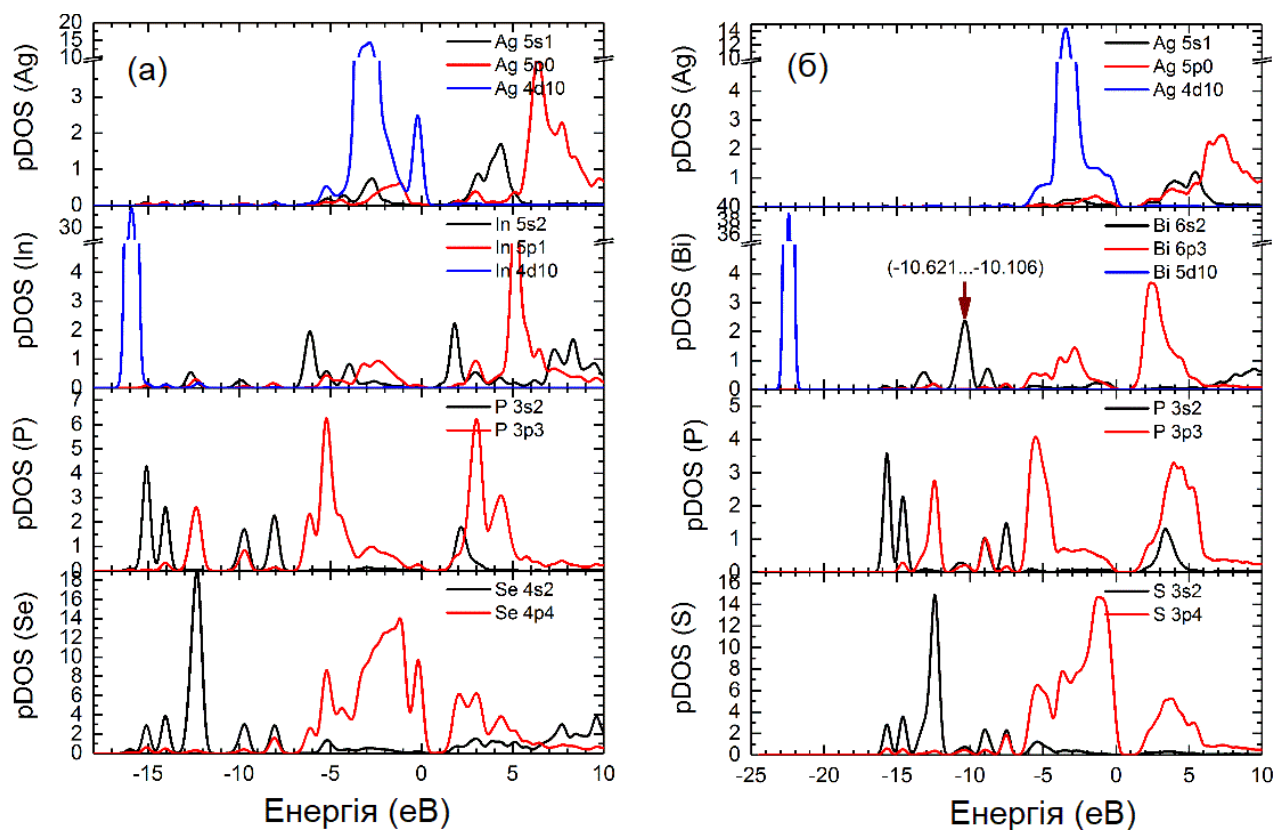


Рис. 7.20. Парціальна густина електронних станів для AgInP<sub>2</sub>Se<sub>6</sub> (а) та AgBiP<sub>2</sub>S<sub>6</sub> (б).

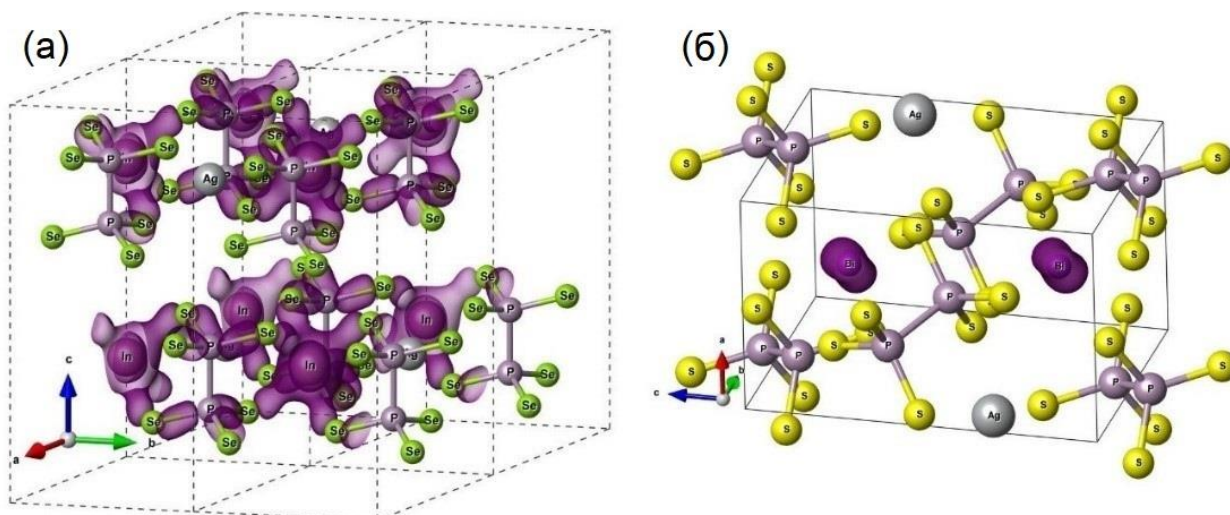


Рис. 7.21. Розподіл електронної густини для орбіталей для кристалу AgInP<sub>2</sub>Se<sub>6</sub> (а) та AgBiP<sub>2</sub>S<sub>6</sub> (б).

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 [199], при температурах, вищих 173 К (рис. 7.22 (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.

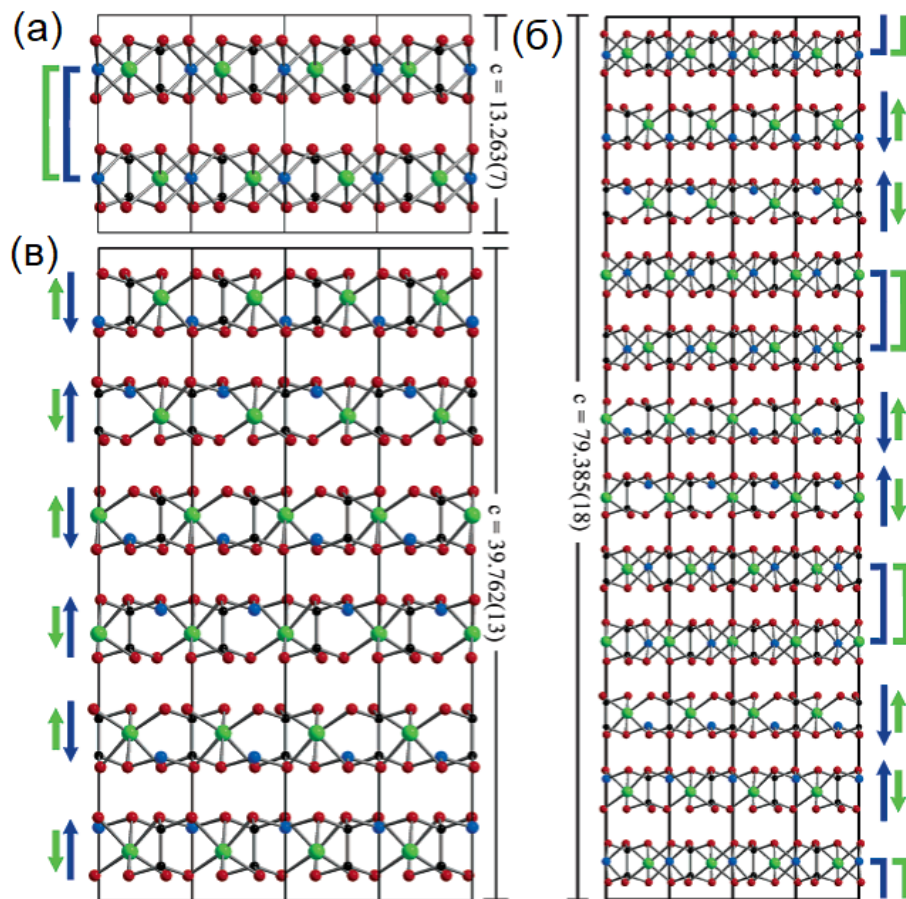


Рис. 7.22. Структура кристалу  $\text{CuBiP}_2\text{Se}_6$  вздовж напрямку [110] при 298 К (а), 173 К (б), та 97 К (в). Напрямок зміщення атомів міді показаний стрілками. Неупорядковані атоми міді показані квадратними дужками [199].

В проміжковій фазі (рис. 7.22 (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. 7.22 (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. 7.11 (е) 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. 7.23 показана температурна поведінка довжин вільного пробігу фононів у кристалі  $\text{CuBiP}_2\text{Se}_6$ .

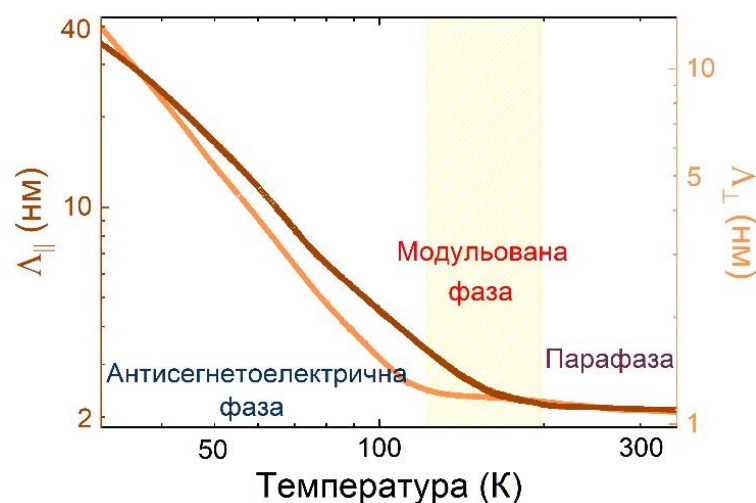


Рис. 7.23. Довжина вільного пробігу фононів як функція температури для кристалу  $\text{CuBiP}_2\text{Se}_6$  вздовж (коричнева крива) та перпендикулярно (помаранчева крива) до структурних шарів.

## 8. ПРАКТИЧНЕ ВИКОРИСТАННЯ ШАРУВАТИХ КРИСТАЛІВ СІМЕЙСТВА $\text{Me}_2\text{P}_2\text{S}_6$

### 8.1. Запам'ятовуючий діод на основі гетероструктури $\text{CuInP}_2\text{S}_6/\text{Si}$

Загальновідомо, що сегнетоелектрики - це матеріали, в яких макроскопічна поляризація виникає внаслідок спонтанного впорядкування електричних диполів і може перемикатися зовнішнім електричним полем. Найбільше використання одержали сегнетоелектричні оксиди перовскіту з міцними ковалентними/іонними зв'язками, такі як  $\text{PbTiO}_3$  та  $\text{BaTiO}_3$ , які широко застосовуються в електронних та оптоелектронних пристроях. Через тривимірний характер кристалічної структури оксидних сегнетоелектриків вирощування їх високоякісних плівок методом епітаксії вимагає ретельного підбору підкладки з невеликою невідповідністю параметрів ґратки [241]. Це суттєво обмежує можливий перелік матеріалів, які можуть бути використані у гетероструктурах на основі сегнетоелектричних матеріалів. Крім цього, обірвані зв'язки та дефекти на межі поділу різко погіршують електронний зв'язок між сегнетоелектриками та підкладкою, через складну реконструкцію інтерфейсу та складну хімію дефектів. У зв'язку з цим, вивчення слабо зв'язаних неоксидних сегнетоелектричних сполук є принципово важливим та перспективним для практичного використання. Тим часом новаторські роботи над графеном викликала інтенсивний пошук інших 2D-матеріалів з інтригуючими фізичними властивостями. До недавніх часів критичний розмір явища сегнетоелектрики (при яких матеріал ще зберігає сегнетоелектричні властивості), у шаруватих матеріалах була відносно великою (у кристалах  $\text{CuInP}_2\text{S}_6$  товщиною понад 50 нм), що досить далеко від границі надтонкості. У більш пізній роботі [10] були представлені результати по практичному використанню 2D сегнетоелектрика  $\text{CuInP}_2\text{S}_6$  з температурою переходу  $\sim 315$  К. Перемикання поляризації спостерігалась в надтонких шарах  $\sim 4$  нм. Щоб продемонструвати потенціал цього 2D сегнетоелектричного матеріалу, був виготовлений сегнетоелектричний діод ван-дер-Ваальса, утворений гетероструктурою  $\text{CuInP}_2\text{S}_6/\text{Si}$ , який показав хорошу поведінку в якості запам'ятовуючого пристрою зі співвідношенням струму включення/виключення  $\sim 100$ .



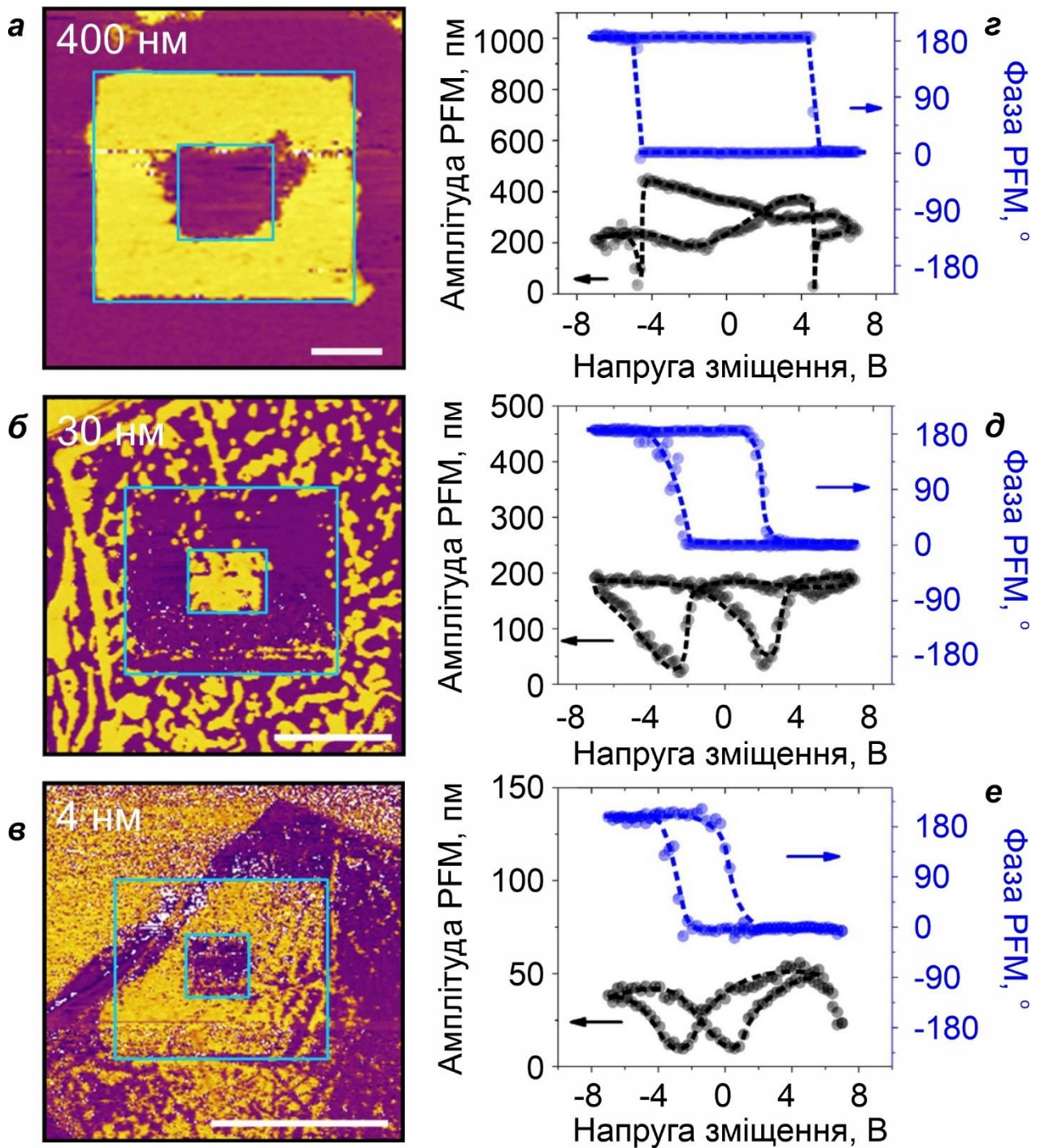


Рис. 8.1. |Перемикання сегнетоелектричної поляризації досліджена за допомогою силової мікроскопії п'єзоелектричного відгуку (Piezoresponse Force Microscopy - PFM) для пластин  $\text{CuInP}_2\text{S}_6$  різної товщини. [10] (а – в) Фазові зображення PFM для пластин  $\text{CuInP}_2\text{S}_6$  товщиною 400 нм (а) 30 нм (б) та 4 нм (в) з переключеними ділянками «квадрат в квадраті» із зворотним зміщенням постійного струму. Масштаб 1 мкм. (г – е) Відповідні амплітудні петлі гістерезису PFM (чорна) та фазові петлі (синя) під час процесу перемикання для пластин  $\text{CuInP}_2\text{S}_6$  товщиною 400 нм (г) 30 нм (д) та 4 нм (е).

Для визначення «сегнетоелектричної межі» в роботі [10] проведені дослідження з вивчення процесів переключення та формуванню доменної структури як функція товщини зразків. Для цього шаруваті кристали відлущувались «скоч» методом для досягнення необхідної товщини. Як показано на рис. 8.1. навіть при товщині 4 нм (що відповідає 5 структурним шарам кристалу) спостерігається стабільне переключення напрямку спонтанної поляризації в зразках  $\text{CuInP}_2\text{S}_6$ , причому сформована доменна структура залишається стабільною протягом декількох тижнів. Ці дані однозначно встановлюють існування сегнетоелектричного порядку в 2D надтонких шарах  $\text{CuInP}_2\text{S}_6$ , що робить його перспективним енергонезалежним елементом у гетероструктурах типу ван-дер-Ваальса. На його основі був створений прототип сегнетоелектричного діода (вставка на рис. 8.2.а). Гетероперехід ван-дер-Ваальса виготовлений шляхом відшарування пластівців CIPS (30 нм) на підкладці з кремнію (Si) з подальшим нанесенням необхідного малюнка верхніх електродів. Електричний контакт з верхнім електродом здійснювався за допомогою струмопровідного наконечника атомно силового мікроскопу – АСМ (atomic force microscope – AFM). На рис. 8.2.а представлена зміна струму через гетероперехід при зміні напруги зміщення від -2.5В до +2.5 В у прямому і зворотному напрямку. На рис. 8.1.б показаний опір, розрахований при прикладеній напрузі -1.3 В під час зміни імпульсу перемикавання. Можемо побачити, що спостерігається суттєва зміна або «перемикавання» опору з чітким гістерезисним характером (досить великої амплітуди  $>10^2$ ). На графіку позначені стани УВІМК і ВІМК, які відповідають відповідним станам низького та високого опору. Перемикавання опору та результуючий ефект пам'яті обумовлені поляризаційним перемиканням сегнетоелектричного шару  $\text{CuInP}_2\text{S}_6$ , про що свідчить вимірювання п'єзоелектричного перемикавання того самого пристрою (рис. 8.1.в). Величина коерцитивного поля, або напруги «переключення» співпадає з мінімумом амплітудної петлі переключення мікроскопії п'єзоелектричного відгуку МПВ (МПВ - PFM), а зміщення перемикавання у фазовому сигналі PFM збігається зі значенням, при якому відбувається перемикавання опору.

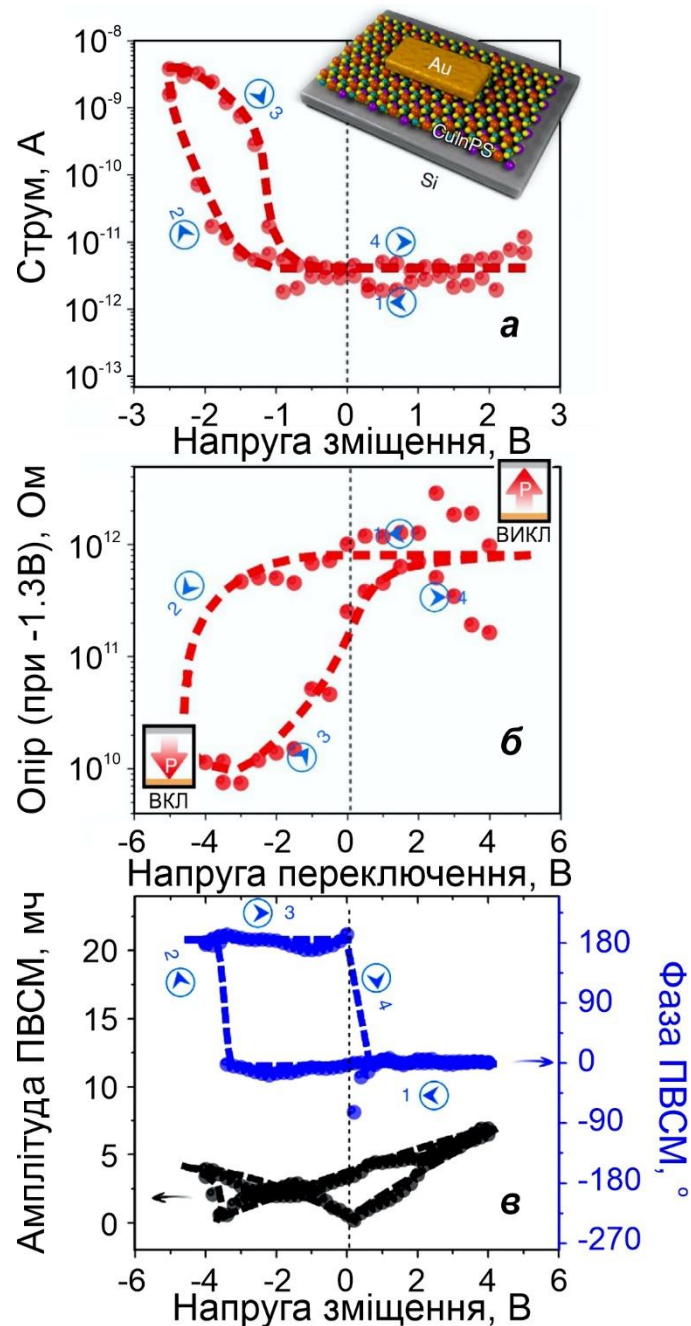


Рис. 8.2. Електрична характеристика ван-дер-Ваальсового діода на основі гетеропереходу  $\text{CuInP}_2\text{S}_6/\text{Si}$ . [10] (а) Криві I-V типового діода  $\text{CuInP}_2\text{S}_6/\text{Si}$  товщиною шару  $\text{CuInP}_2\text{S}_6$  30 нм при зміні напруги зміщення від -2.5 до +2.5 В. На вставці - схема пристрою. (б) Петля гістерезису опору діода, виміряна при напрузі зміщення 1.3 В. Схематичні зображення станів УВІМК і ВІМК щодо напрямку поляризації показані відповідно внизу зліва та справа зверху. (в) Амплітудна (чорна) та фазова (синя) петлі переключення на діоді, показаному на а.



Це переконливо свідчить про те, що сегнетоелектрична поляризація є причиною перемикання опору в діоді типу ван-дер-Ваальса. Відношення опору Увімкнено/Вимкнено приблизно 100 і порівняно із значенням, що спостерігається в тунельних переходах на основі звичайного оксидного сегнетоелектрика [242]. Представлені результати, хоча і отримані на неоптимізованих структурах, є першим доказом можливості реалізації енергонезалежних пристроїв пам'яті на основі 2D шаруватих сегнетоелектриків.

## **8.2. Сегнетоелектричний польовий транзистори на основі двовимірної гетероструктури ван-дер-Ваальса $\text{MoS}_2$ та $\text{CuInP}_2\text{S}_6$**

Звичайні польові транзистори потребують зміни якнайменш 60 мВ потенціалу каналу провідності, для забезпечення зміни струму через нього у 10 разів при кімнатній температурі. Це означає, що мінімальний потенціал каналу не може бути знижений нижче, ніж ця термічна межа, яка загальновідома як «субпорогова або субтерміонна тиранія». Одним з кандидатів на подолання субтерміонної межі є польові транзистори з від'ємною ємністю (ПТВЄ) (Negative Capacitance Field Effect Transistor - NCFET). NCFET вважається хорошим кандидатом для виробництва пристроїв електроніки наднизької потужності. Це особливо важливо зважаючи на те, що ІТ-індустрія винна у 2% світових викидів  $\text{CO}_2$ , що еквівалентно приблизно 7% загального споживання електроенергії у світі [243]. Але ця цифра може бути подвоєна до 2030 р.

Розподіл Больцмана для концентрації електронів чи дірок у електричному полі в напівпровідникових приладах вважається неминучою для звичайного напівпровідникового польового транзистора з ізольованим затвором типу МОН (метал—оксид—напівпровідник). Воно же визначає найнижчу межу нахилу субпорогового значення 60 мВ/декаду [244]. Таким чином, подальше зменшення споживання електроенергії пристроєм стає неможливим, а отже, створення енергоефективних пристроїв, а також величезної кількості додатків наднизької потужності у сферах Інтернету речей (IoT - Internet of Things) та мобільних обчислювальних пристроїв. NCFET є перспективною заміною CMOS-пристроїв для усунення проблеми субтерміонної межі на рівні 60 мВ/декаду при кімнатній температурі за допомогою використання сегнетоелектричних матеріалів, і як таке, збільшення внутрішнього падіння напруги на затворі [245, 246]. Двовимірні (2D) дихалкогеніди перехідних металів

продемонстрували чудову стійкість до зменшення довжини каналів через їх тонкість на атомарному рівні [247, 248, 249], і це дало можливість досягнення більш крутого нахилу підпорогового значення в широкому діапазоні напруги, прикладеної до затвора структури NCFET [250, 251, 252]. Шаруваті сегнетоелектричні матеріали з плоскою поверхнею на атомному рівні можуть забезпечити чудові характеристики та підвищену надійність в порівнянні з об'ємними сегнетоелектричними матеріалами шляхом оптимізації обірваних зв'язків та інтерфейсних пасток, обумовлених зарядженими атомами домішок. Як було показано раніше, серед невеликої кількості 2D шаруватих матеріалів одним з найперспективніших є  $\text{CuInP}_2\text{S}_6$  (CIPS) із властивістю перемикання поляризації товщиною до 4 нм при кімнатній температурі [253].

Для збільшення щільності компоновки транзисторів в мікросхемах їхні розміри постійно зменшувались. Але на певному етапі кремнієві транзистори наблизилися до своїх фундаментальних фізичних меж мініатюризації. В результаті великі фірми виробники напівпровідникових компонент занепокоїлися цим і спробували знайти нові методи для покращення конструкції мікросхем, не змінюючи базової структури транзистора, лише дещо змінюючи існуючий дизайн. NCFET можуть врятувати перспективи подальшого використання кремнієвих транзисторів до 2030-х років та дозволять підняти швидкодію і відповідно тактову частоту майбутніх мікропроцесорів.

### **8.2.1. Проблеми звичайних транзисторів**

Використання звичайних польових транзисторів з ізольованим затвором пов'язано з багатьма проблемами. Одним з них є струм витоку. Через зменшення розмірів транзистора, коли на затвор не подається напруга, струм в стані вимикання ( $I_{\text{вимк}}$  або  $I_{\text{off}}$ ), який протікає через канал транзистора, постійно збільшується. Таким чином, частина енергії перетворюється на тепло Джоуля-Ленца, і призводить до нагрівання транзистора, що потребує додаткової потужності для його охолодження та приводить до погіршення коефіцієнту корисної дії всього пристрою. Хоча, наприклад, багатоядерні процесори можуть зменшити струм витоку, вимкнувши ядра “холостого ходу”, проте струм витоку починає протікати і надалі, якщо ці ядра знову ввімкнути.

Іншою проблемою традиційного транзистора є зменшення робочої напруги зі зменшенням розміру мікросхеми. Також відомо, що для включення транзистора потрібна подача на затвор певної порогової напруги ( $U_{\text{пор}} - U_{\text{th}}$ ). У кожному новому поколінні процесорів  $U_{\text{пор}}$  зменшувалась через зменшення розміру транзистора. Але прикладена напруга не зменшувалась пропорційно до розміру транзистора. Це створило складну ситуацію, оскільки потужність, яку використовує мікросхема, прямо пропорційна прикладеній напрузі а більшість транзисторів працюють на порівняно малій площі. Таким чином, щільність потужності мікросхем багаторазово зросла, а отже, охолодження мікросхем стало складнішим, ніж раніше, відповідно зросла і складність сучасних систем охолодження процесора.

Ефекти коротких каналів виникають через зменшення порогової напруги із скороченням довжини каналу польового транзистору [254]. У короткоканальних транзисторах величина шару виснаження стає подібною до його ширини збіднення, і тому квантово-механічні явища, такі як ефект квантового тунелювання, відіграють домінуючу роль. Зменшення розміру транзистора - не єдиний варіант для отримання більшої швидкості, більшої щільності упаковки та меншої потужності розсіювання. Альтернативний спосіб - пошук нової архітектури транзисторів. Використання додаткового шару сегнетоелектричного матеріалу для отримання ефекту від'ємної ємності може забезпечити краще вирішення цієї проблеми.

### **8.2.2. Двовимірні дихалькогеніди перехідних металів $\text{MoS}_2$**

Двовимірні дихалькогеніди перехідних металів ДПМ (або 2D transition metal dichalcogenides, 2D TMDs) - це атомарно-тонкі напівпровідники типу  $\text{MX}_2$ , які містять атом перехідного металу М (Mo, W тощо) і X - атом халькогену (S, Se або Te). Один шар атомів М затиснутий між двома шарами атомів X (рис. 8.4). Вони є частиною великої родини так званих 2D-матеріалів, названих так, щоб підкреслити їх надзвичайну тонкість. Наприклад, моношар  $\text{MoS}_2$  має товщину всього 6,5 Å. Ключовою особливістю цих матеріалів є взаємодія великих атомів у 2D-структурі порівняно з дихалькогенідами перехідних металів першого ряду [255].

Як показало відкриття графену, коли об'ємний кристал макроскопічних розмірів стоншується до одного атомного шару, з'являються нові фізичні властивості. Як і графіт, об'ємні кристали ДПМ формуються з моношарів, пов'язаних між собою за рахунок

взаємодії ван-дер-Ваальса. Моношари ДПМ мають властивості, які різко відрізняються від властивостей напівметалевого графену. Наприклад звичайний 3D  $\text{MoS}_2$  має непряму ширину забороненої зони 1.2 еВ, тоді як моношари  $\text{MoS}_2$  мають пряму електронну ширину забороненої зони 1.8 еВ [256] (рис. 8.3), що дозволяє використовувати їх для побудови транзисторів [257] та фотоприймачів [258].

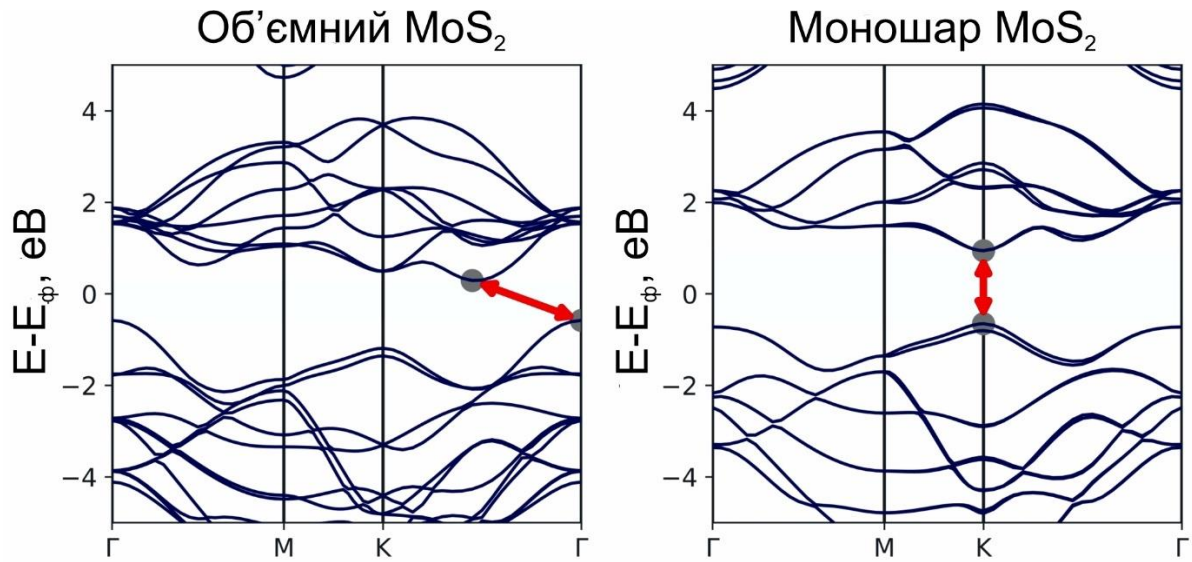


Рис. 8.3. Зонна структура об'ємного (зліва) та моношару (справа)  $\text{MoS}_2$ , де показаний перехід від непрямої до прямої ширини забороненої зони, що супроводжується її розширенням [255].

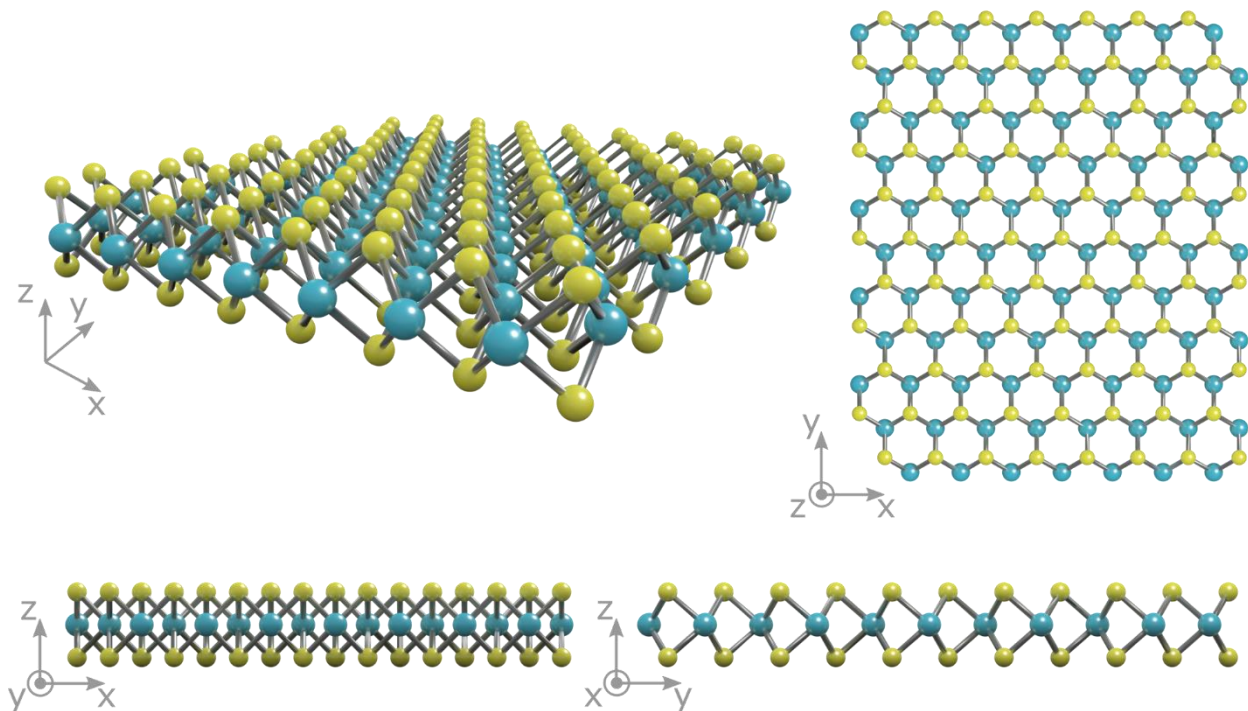


Рис. 8.4. Структура моношару  $\text{MoS}_2$ : атоми металу позначено синім, атоми халькогену — жовтим кольором [255].

Наношари  $\text{MoS}_2$  можуть бути використані для створення різних пристроїв - мемристорів та запам'ятовуючих конденсаторів шляхом конструювання гетероструктури  $\text{MoO}_x/\text{MoS}_2$ , затисненої між срібними електродами. Мемристори на основі  $\text{MoS}_2$  механічно гнучкі, оптично прозорі і можуть бути виготовлені з низькою собівартістю (рис. 8.5). У 2017 році був реалізований 1-розрядний мікропроцесор з використанням двовимірного  $\text{MoS}_2$  який містив 115-транзисторів [259]. На основі цього же матеріалу були виготовлені як 2D мемристори з двома виводами так і транзистори з пам'яттю що мають 3 виводи [257]. Тому не дивно, що як тільки були виявлені унікальні фізичні властивості двовимірних дихалькогенідів перехідних металів (того ж  $\text{MoS}_2$ ) та 2D сегнетоелектричних кристалів сімейства  $\text{Me}_2\text{P}_2\text{S}_6$  (наприклад  $\text{CuInP}_2\text{S}_6$ ) одразу ж виникла спроба інтегрувати їх один з одним, створюючи гетероструктуру типу  $\text{MoS}_2/\text{CuInP}_2\text{S}_6$ . Одна з перших успішних реалізацій подібного пристрою було описано в роботі [8].

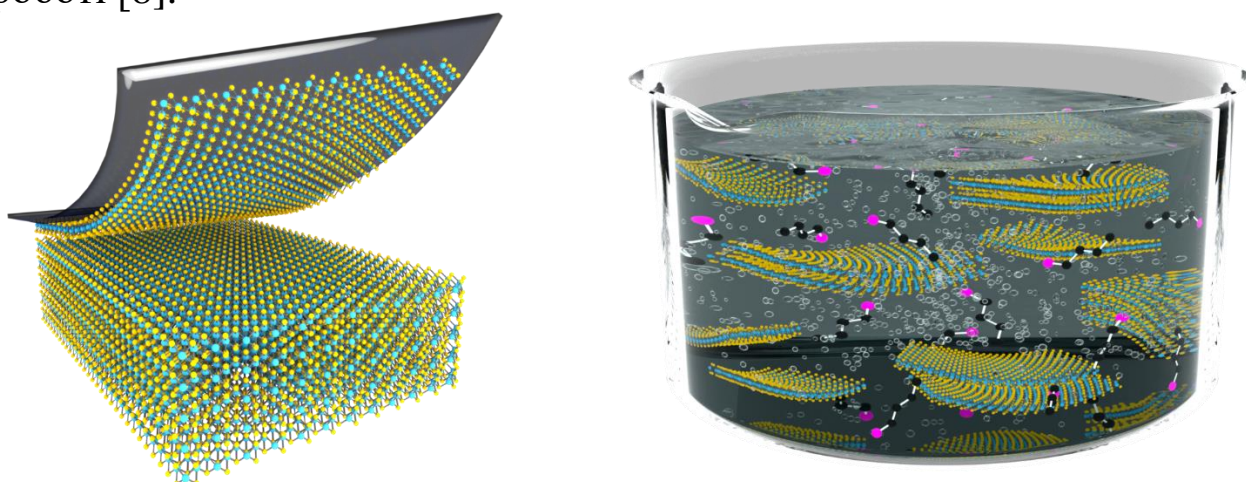


Рис. 8.5. Методи приготування моношарів  $\text{MoS}_2$ . Механічне відшарування (зліва) проводиться шляхом послідовного відшарування скотчем з поверхні об'ємного кристала. Інтеркаляція (праворуч) передбачає, що н-бутиллітій дифундує між шарами  $\text{MoS}_2$  і реагує з водою з утворенням бульбашок водню, які змушують шари розщеплюватися [255].

### 8.2.3. Fe-FET транзистор на основі 2D структури $\text{MoS}_2/\text{CuInP}_2\text{S}_6$

Інтеграція двовимірних сегнетоелектричних ізоляторів разом із двовимірними напівпровідниками у вигляді двовимірної гетероструктури ван-дер-Ваальса (вдВ) може стати потенційним рішенням для усунення проблеми з інтерфейсом (границі розділу між



шарами), за рахунок зменшення щільності дефектів на межі розділу та досягнення можливості створення високоефективних Fe-FET транзисторів (Ferroelectric Field Effect Transistor – сегнетоелектричний польовий транзистор). Однак 2D сегнетоелектричні матеріали є досить рідкісними, оскільки сегнетоелектричність має тенденцію зникати на дуже тонких плівках і вимагає порушення структурної центросиметрії. Вибір належного 2D сегнетоелектричного ізолятора для інтеграції з 2D напівпровідниками має вирішальне значення, оскільки 2D ван-дер-Ваальсові гетероструктурні Fe-FET транзистори вимагають використання ізолятора струмового затвора з низьким струмом витoku (малим  $\text{tg}\delta$ ) та наявність сегнетоелектричної фази при кімнатній температурі для реальних пристроїв.

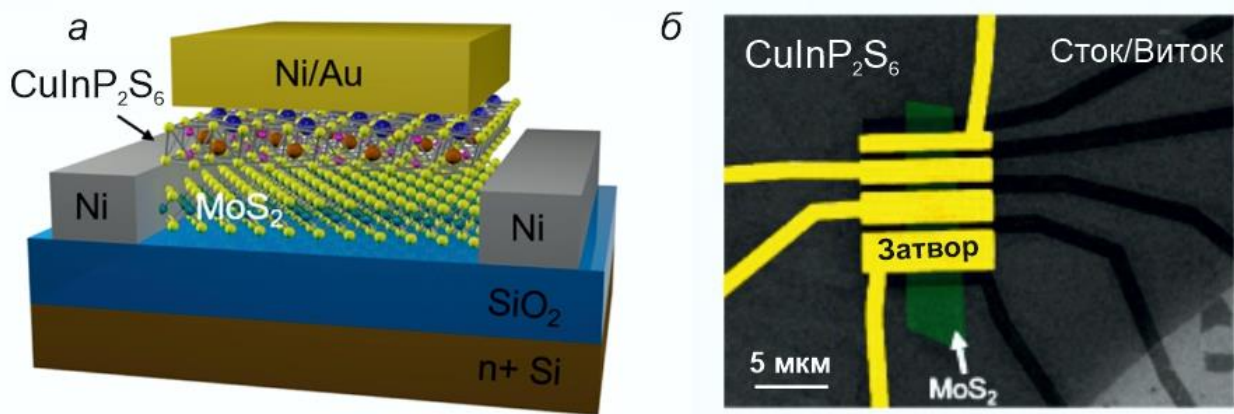


Рис. 8.6. (а) Схематичний вигляд Fe-FET транзистора на основі 2D гетероструктури  $\text{MoS}_2/\text{CuInP}_2\text{S}_6$ . [8] В якості матеріалу каналу застосовується декілька шарів  $\text{MoS}_2$ . Шари в 15 нанометрів  $\text{Ni}$  використовуються в якості електродів стоку/витoku. Електрод затвору сформований з сильно n-легованого  $\text{Si}$ , а шар в 300 нм  $\text{SiO}_2$  виконує функцію діелектрика затвора. Верхній затвор сформований сегнетоелектричним ізолятором  $\text{CuInP}_2\text{S}_6$  і електродом затвора на основі сплаву  $\text{Ni}/\text{Au}$ . (б) Зображення зі скануючого електронного мікроскопу з кольоровим рентгенографічним зображенням. Вигляд згори виготовленого Fe-FET транзистора на основі 2D гетероструктури  $\text{MoS}_2/\text{CuInP}_2\text{S}_6$  з різною довжиною каналу, на якій можемо побачити електроди верхнього затвору з  $\text{Ni}/\text{Au}$ , електроди стоку/витoku з  $\text{Ni}$ , сегнетоелектричний ізолятор затвору  $\text{CuInP}_2\text{S}_6$  та канал  $\text{MoS}_2$ .

Як було показано раніше, серед цих матеріалів нещодавно був досліджений  $\text{CuInP}_2\text{S}_6$  як двовимірний сегнетоелектричний кристал кімнатної температури з перемиканням поляризації до  $\sim 4$  нм і малим струмом витoku, що може бути перспективним кандидатом для 2D вДВ гетероструктури Fe-FET [10].

Структура створеного багатозатворного Fe-FET польового транзистора показана на рис. 8.6. а технологічні етапи його виготовлення на рис. 8.7. Така структура є першою практичною реалізацією 2D ван-дер-Ваальсової гетероструктури  $\text{MoS}_2/\text{CuInP}_2\text{S}_6$  яка працює при кімнатній температурі. Сегнетоелектрик  $\text{CuInP}_2\text{S}_6$  інтегрований поверх каналу  $\text{MoS}_2$  як сегнетоелектрик-діелектрик, і реалізує 2D/2D інтерфейс напівпровідник/ізолятор.

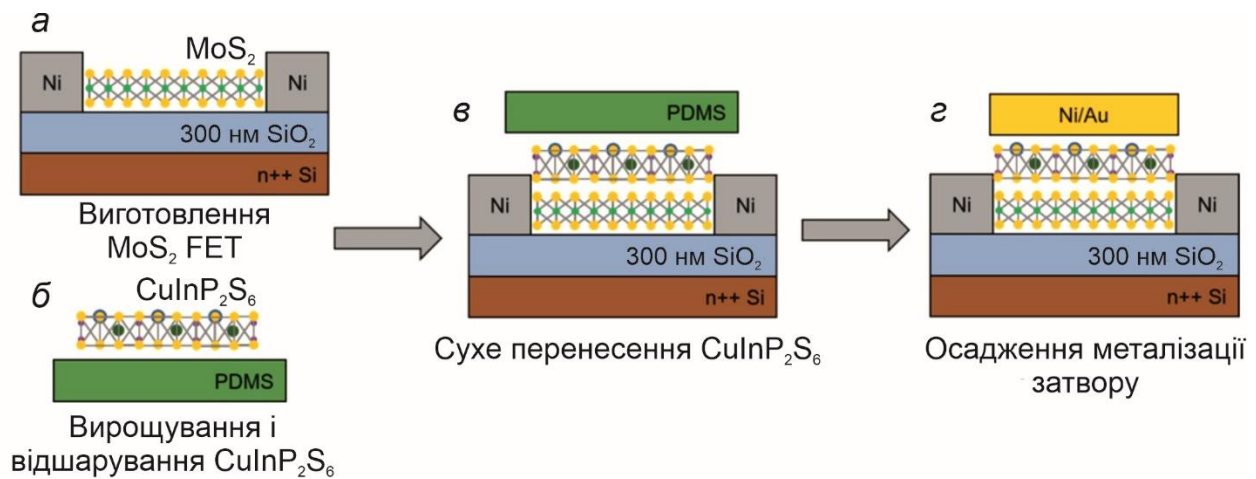


Рис. 8.7. Процес виготовлення Fe-FET транзистору на основі 2D гетероструктури  $\text{MoS}_2/\text{CuInP}_2\text{S}_6$ . [8] (а) Виготовлення  $\text{MoS}_2$  FET. (б) Вирощування та відшарування  $\text{CuInP}_2\text{S}_6$ . (в) Сухий перенос  $\text{CuInP}_2\text{S}_6$ . (г) Осадження металізації затвору.

2D Fe-FET гетероструктура  $\text{MoS}_2/\text{CuInP}_2\text{S}_6$  демонструє чітку петлю гістерезису проти годинникової стрілки в передавальній характеристиці, що показує його сегнетоелектричні властивості. Тим часом ця стабільна властивість енергонезалежної пам'яті може бути змінена подачею напруги зміщення на додаткові затвори транзистору  $\text{MoS}_2$  через налаштування відповідності ємностей між каналом  $\text{MoS}_2$  та сегнетоелектриком  $\text{CuInP}_2\text{S}_6$ , що призводить до збільшення відношення струму Увімкнено/Вимкнено.

На рис. 8.8. представлені характеристики створеного шару  $\text{CuInP}_2\text{S}_6$  при кімнатній температурі, які свідчать про високу якість 2D сегнетоелектричного матеріалу, не гіршу за 3D кристали.



Окрім сегнетоелектричних властивостей тонка плівка  $\text{CuInP}_2\text{S}_6$  у транзисторі Fe-FET, виконує також функцію ізолятора у метал-діелектрик-метал (МДМ) конденсаторі та демонструє резистивні характеристики перемикачання, які можуть бути використані у додатках енергонезалежної резистивної пам'яті (ReRAM - Resistive Random-Access Memory). Це показано на рис. 8.9 який ілюструє результати вимірювання вольт-амперної характеристики (ВАХ) на конденсаторі МДМ. Резистивне перемикачання обумовлено перемикачанням сегнетоелектричної поляризації.

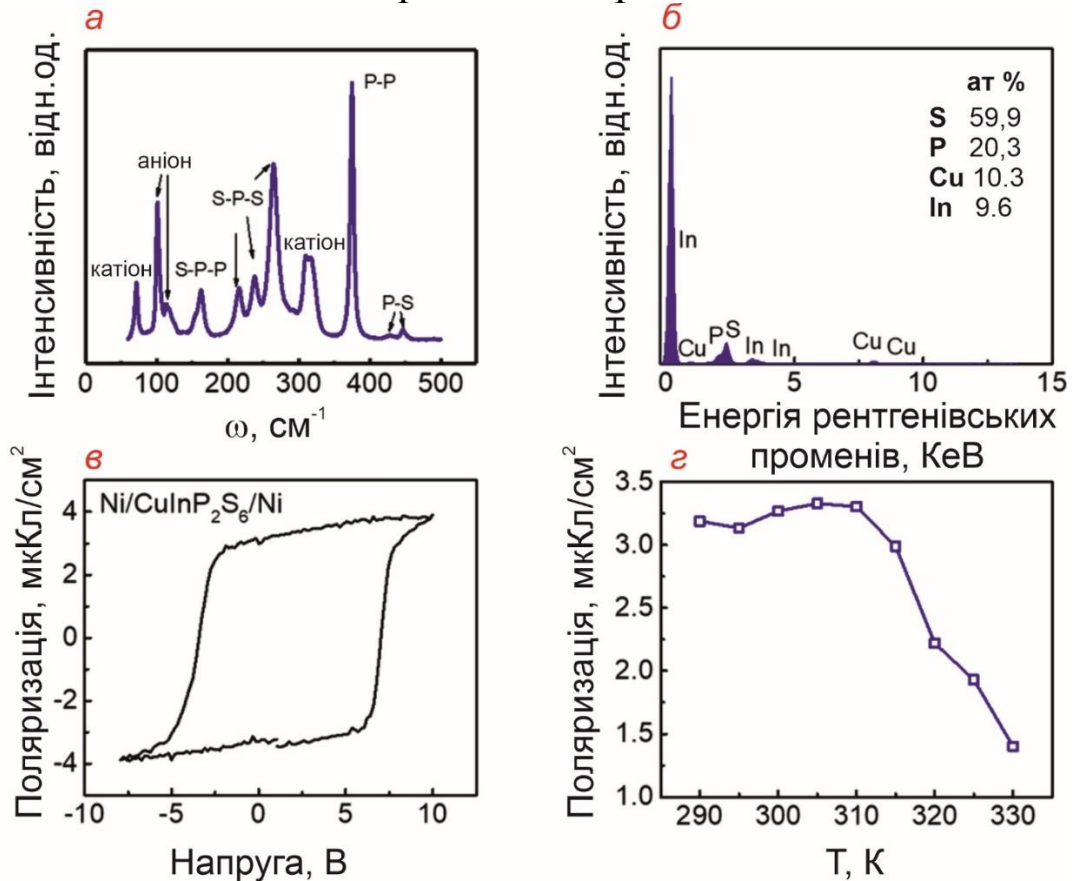


Рис. 8.8. (а) Раманівський спектр тонкої плівки  $\text{CuInP}_2\text{S}_6$  при кімнатній температурі. [8] (б) Спектр енергодисперсійної рентгенівської спектроскопії тонкої плівки  $\text{CuInP}_2\text{S}_6$ . Атомний відсоток S, P, Cu та In становить 59.9, 20.3, 10.3 та 9.6 відповідно. Аналіз показує майже ідеальну стехіометрію  $\text{CuInP}_2\text{S}_6$ . (в) Вимірювання напруги поляризації при 290 К на сегнетоелектричному конденсаторі  $\text{CuInP}_2\text{S}_6$  (Ni/0.6 мкм  $\text{CuInP}_2\text{S}_6$ /Ni). (г) Температурна залежність залишкової поляризації тонкої плівки  $\text{CuInP}_2\text{S}_6$ , виміряна за допомогою того самого конденсатора, що і в (в), що свідчить про сегнетоелектричну точку Кюрі при  $\sim 315$  К.

На резистивні комутаційні характеристики  $\text{CuInP}_2\text{S}_6$  також впливає  $U_{\text{макс}}$ . Більша прикладена напруга  $U_{\text{макс}}$  призводить до меншого опору шару, але і до більшої напруги, необхідної для повернення системи до стану з високим опором, як показано на рис. 8.9.б.

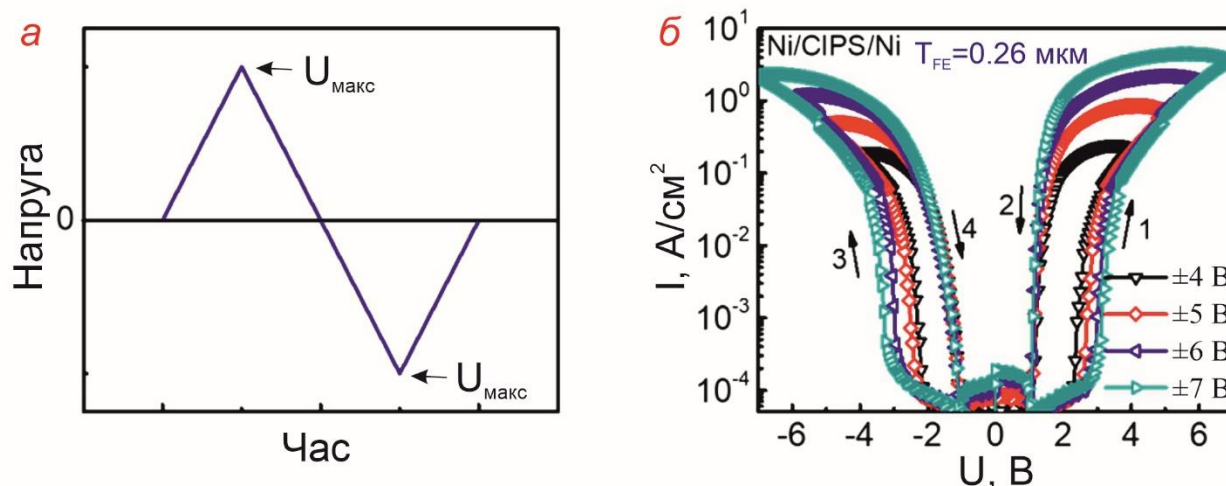


Рис. 8.9. (а) Вольт-амперна характеристика сегнетоелектричного конденсатора  $\text{CuInP}_2\text{S}_6$ . [8] Напруга на конденсаторі спочатку змінювалась від 0 В до  $+U_{\text{макс}}$ , а потім від  $-U_{\text{макс}}$  до 0 В. (б) ВАХ - характеристики в різних діапазонах розгортки сегнетоелектричного конденсатора з товщиною шару  $\text{CuInP}_2\text{S}_6$  приблизно 0.26 мкм при кімнатній температурі, що показує сегнетоелектричне резистивне перемикання з більш ніж чотирма порядками відношення  $U_{\text{вімкнено}}/U_{\text{вимкнено}}$  між станами низького та високого опору.

Ці результати свідчать про те, що  $\text{CuInP}_2\text{S}_6$  є перспективним 2D-матеріалом для енергонезалежних мікросхем пам'яті ReRAM, а конструкція з двома затворами дозволяє здійснювати електричну керовану зміну конфігурації пристроїв, які можуть виконувати як функцію логічних елементів, так і комірок пам'яті шляхом подачі відповідної напруги на другий затвор.

#### 8.2.4. “Субтерміонні” польові транзистори з довжиною затвору менше 5 нм

Для подальшого зменшення розмірів польових транзисторів (FET) та збільшення щільності пристроїв на кристалі необхідно вирішити дві основні проблеми. По перше, це швидке наближення до межі довжини затвора 5 нм для кремнію (Si) ТЕП [260]. Це пояснюється тим, що Si-канал важко виростити/виготовити досить

тонким без втрати його високих електричних характеристик, тому затвор не може ефективно контролювати канал на необхідному рівні нижче 5 нм (ефект короткого каналу) [261]. Друге - різке збільшення потужності, що розсіюється [262]. Це пояснюється теоретичною межею підпорогового розмаху напруги затвору (subthreshold swing (SS)), необхідною для перемикавання струму каналу стік-витік на один порядок у підпороговій області, який обумовлений механізмом термоелектронної інжекції носіїв заряду під час процесу перемикавання. Наближений вираз для  $SS = 2.3 \cdot K_B T / q$ , де  $K_B$  - постійна Больцмана,  $T$  - абсолютна температура в Кельвінах і  $q$  - елементарний заряд відповідно, що визначає мінімальне значення  $\sim 60$  мВ/дек для SS при кімнатній температурі (300 K).

Для вирішення цих двох проблем до цих пір було запропоновано кілька стратегій. По перше було показано, що до ефекту короткого каналу нечутливі пристрої на основі нанопровідників Si з довжиною затвору менше за 5 нм [263]. Також було продемонстровано, що нові робочі механізми, такі як тунельні польові транзистори та сегнетоелектричні транзистори з від'ємною ємністю (negative-capacitance FETs (NCFETs)), здатні ефективно зменшувати SS, збільшуючи крутизну процесу перемикавання Увімкнено/Вимкнено, а отже, зменшити споживання електроенергії [264]. Зокрема, замінивши параелектричний (PE) лінійний ізолятор у традиційному MOSFET на діелектрик-сегнетоелектрик (FE), такий як титанат-цирконат-свинцю (PZT) та  $HfZrO_2$ , можна виготовити сегнетоелектричний Fe-FET. У певному діапазоні напруги затвора ємність сегнетоелектричного конденсатора FE є від'ємною, і прикладена напруга затвора може бути підсилена діелектриком-сегнетоелектриком FE [265]. У результаті, субтерміонні FET з  $SS < 60$  мВ/дек можна досягти при кімнатній температурі [266]. Крім того, завдяки виконанню так званої вимоги узгодження ємності, можуть бути реалізовані сегнетоелектричні FET з крутим нахилом перемикавання та негістерезисною передавальною функцією.

Транзистори NCFET, які витримують великий струм протікання у відкритому стані, прості у виготовленні та симетричні по відношенню до стоку-витоку є однією з найбільш перспективних напрямків для електронних пристроїв з наднизьким споживанням енергії [266].

Нині величезну увагу привертають двовимірні шаруваті матеріали (two-dimensional layered materials 2DLM) та

гетероструктурам ван-дер-Ваальса на їх основі (vdWHs) [267, 268]. З одного боку, польові транзистори, що використовують атомарно тонкі 2DLM як канали, мають природну несприйнятливність до ефекту короткого каналу [269]. З іншого боку, шляхом поєднання 2DLM з перехідними діелектриками-сегнетоелектриками FE були створені NCFET з атомарно-тонкими каналами [270]. Все це робить 2DLM перспективними кандидатами на електронні пристрої нового покоління. Однак до цих пір усі дослідження за двома вищезазначеними аспектами проводяться окремо. Зокрема, субтерміонні польові транзистори, що використовують 2DLM та традиційні сегнетоелектричні ізолятори FE зазвичай страждають із за великої товщини сегнетоелектричних шарів FE, великої кількості міжфазних дефектів та слабкої комбінації між 2DLM та діелектриками-сегнетоелектриками FE [271]. Зовсім недавно були виявлені 2D шаруваті сегнетоелектричні кристали, включаючи  $\text{CuInP}_2\text{S}_6$  (CIPS) та  $\alpha\text{-In}_2\text{Se}_3$ , з хорошими сегнетоелектричними параметрами товщиною до декількох нанометрів. [272]. Отже, виникла потреба в створенні субтерміонних польових транзисторів FET з використанням двомірних шаруватих матеріалів 2DLM в комбінації з сегнетоелектриками ван-дер-Ваальса.

В попередньому розділі був представлений Fe-FET польовий транзистор на основі гетероструктури ван-дер-Ваальса  $\text{CuInP}_2\text{S}_6/\text{MoS}_2$ . Тим не менш, 2D-польові транзистори в поєднанні як з субтерміонним перемикачем, так і з довжиною затвору менше за 5 нм ще не були досліджені достатньо.

У роботі [273] вперше був описаний субтерміонний польовий транзистор на основі сегнетоелектричних ван-дер-Ваальсових гетероструктур з використанням  $\text{MoS}_2$ , в якості каналу,  $\text{CuInP}_2\text{S}_6$  як сегнетоелектричний шар діелектрика та контактів з графену. Транзистор демонструє майже безгістерезисне субтерміонне перемикання зі зміною струму стоку на три порядки при кімнатній температурі в пристрої зі стандартною довжиною каналу. В якості вдосконалення описаного транзистора був виготовлений також субтерміонний польовий транзистор з довжиною затвору менше за 5 нм, використовуючи металеві вуглецеві нанотрубки як клеми затвора.

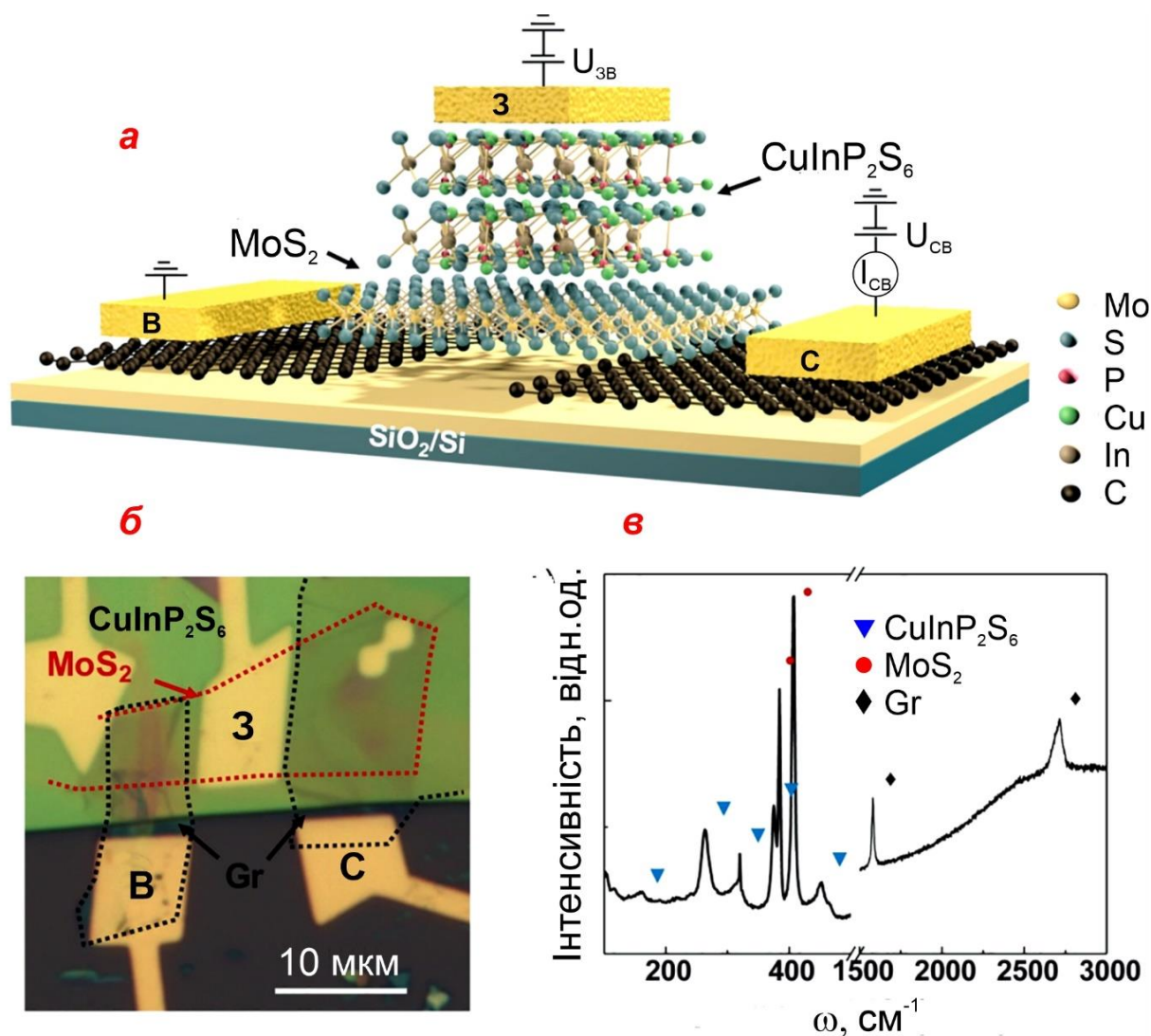


Рис. 8.10. Будова та характеристики субтерміонного польового транзистора ван-дер-Ваальса з великою довжиною затвору. (а) Схема субтерміонного польового транзистора ван-дер-Ваальса на підкладці товщиною 300 нм з  $\text{SiO}_2/\text{p}^+\text{-Si}$ , (Gr) - багат шарового графену в якості електродів (C) стоку/витоку (B), канал транзистору з надтонкого шару  $\text{MoS}_2$ , і діелектричного-сегнетоелектричного шару на основі  $\text{CuInP}_2\text{S}_6$ . (б) Зображення через оптичний мікроскоп будови субтерміонного польового транзистора ван-дер-Ваальса. (в) КР – спектр комбінаційного розсіювання світла, знятий в області перекриття пристрою, показаної на (б). Піки КР, відповідні  $\text{CuInP}_2\text{S}_6$ ,  $\text{MoS}_2$  і графену. [273]

Пристрій показує субтерміонне перемикання на рівні п'ять-шість порядків величини струму стоку з мінімальним коливанням підпорогового значення 6.1 мВ/дек при кімнатній температурі. Ці результати демонструють, що 2D шаруваті матеріали та

гетероструктури ван-дер-Ваальса є перспективними для створення сучасних високоінтегрованих енергоефективних логічних пристроїв.

На рис. 8.10а представлений субтерміонний польовий транзистор ван-дер-Ваальса з великою довжиною затвору. В ньому дві багатошарові пластини графену, тонкошаровий дисульфід молібдену ( $\text{MoS}_2$ ) та сегнетоелектричний шар  $\text{CuInP}_2\text{S}_6$  виконують функції 2D-контактів, каналу провідності та сегнетоелектричного ізолюючого шару відповідно. Для виготовлення такого пристрою пластини графену,  $\text{MoS}_2$  та  $\text{CuInP}_2\text{S}_6$  були відшаровані послідовно від власних підкладок та укладені вертикально для утворення гетероструктури ван-дер-Ваальса за допомогою методу цільового перенесення. При цьому особливо важливим було створення якісного контакту каналу провідності та сегнетоелектричного ізолятора, для покращення якого був використаний метод сухого перенесення, що дозволило створити двовимірний субтерміонний транзистор з надійним перемиканням та високою крутизною. Після цього контакти стоку, витоку і затвору були виготовлені за допомогою стандартної електронно-променевої літографії та процесу термічного напилення.

На рис. 8.10б показано зображення типового пристрою в оптичному мікроскопі. Для забезпечення стабільних сегнетоелектричних властивостей в ньому використаний шар  $\text{CuInP}_2\text{S}_6$  товщиною  $\sim 160$  нм.

Для підтвердження якості цього шару було знято спектр комбінаційного розсіювання світла (КР) в області перекриття, в якому було виявлено дев'ять основних піків (рис. 8.10в), серед яких два піки, розташовані при  $384$  та  $407$   $\text{cm}^{-1}$  (позначені червоними крапками), які відносяться до режимів коливань  $E_{2g}^1$  та  $A_{1g}$  каналу  $\text{MoS}_2$ . Примітно, що різниця між цими двома піками становить  $23$   $\text{cm}^{-1}$ , що відповідає характеристикам 2–3 структурних шарів [274]. Піки при  $\sim 161$ ,  $264$ ,  $320$ ,  $375$  та  $423$   $\text{cm}^{-1}$  відносяться до  $\text{CuInP}_2\text{S}_6$ , тоді як два піки, розташовані при  $1583$  та  $2716$   $\text{cm}^{-1}$ , обумовлені графеном, та всі вони добре збігаються з літературними даними.



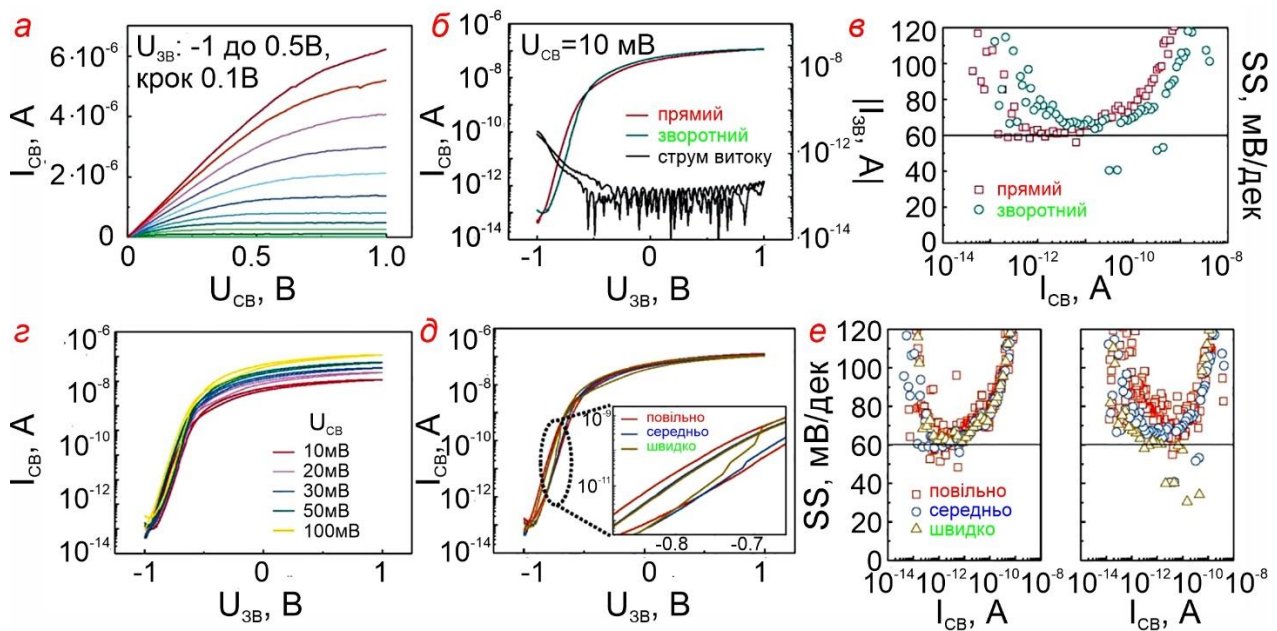


Рис. 8.11. Комутаційні властивості ван-дер-Ваальсового субтерміонного транзистора зі стандартною довжиною затвору. (а) Залежність струму стік-витік  $I_{CB}$  як функція напруги стік-витік  $U_{CB}$  при різних зміщеннях затвор-витік  $U_{3B}$ . (б) Залежність струму стік-витік  $I_{CB}$  в залежності від напруги затвор-витік  $U_{3B}$ . Напруга стоку = 10 мВ. Струм затвор-витік представлений чорними лініями (відповідає осі справа). (в) Взаємозв'язок між підпороговим розмахом напруги затвору (subthreshold swing (SS)), і струмом стоку в прямому (квадрати) та зворотному (кола) напрямках розгортки напруги, отриманих з (б). (г) Залежність струму стік-витік  $I_{CB}$  в залежності від напруги затвор-витік  $U_{3B}$  при напругах стік-витік  $U_{CB}$  10, 20, 30, 50 і 100 мВ. (д) Залежність струму стік-витік  $I_{CB}$  від напруги затвор-витік  $U_{3B}$  при повільній, середній та швидкій зміні напруги. На вставці показані криві передачі із збільшеною підпороговою областю для відображення деталей гістерезису при різних швидкостях сканування. (е) Отриманий підпороговий розмах напруги затвору (subthreshold swing (SS)) струму стоку при трьох швидкостях сканування напруги та напрямками розгортки в режимі зростання (ліва панель) та зменшення (права панель). Еквівалентна ширина каналу та довжина пристрою становлять приблизно 7.8 та 8.0 мкм відповідно.

Комутаційні властивості ван-дер-Ваальсового субтерміонного транзистора зі стандартною довжиною затвору представлені на рис. 8.11. На залежностях рис. 8.11а представлені вихідні криві транзистора



(співвідношення між струмом  $I_{\text{СВ}}$  та напругою  $U_{\text{СВ}}$  стік-витік) при різних напругах на затворі  $U_{\text{ЗВ}}$  в діапазоні від 1 до 0.5 В. При зміні напруги затвору спостерігається лінійне збільшення  $I_{\text{СВ}}$  з наступним насиченням, що демонструє хороший омичний контакт між шаром графену та  $\text{MoS}_2$ . Пристрій характеризується співвідношенням струму стоку Увімкнено/Вимкнено приблизно шість порядків при зміні  $U_{\text{ЗВ}}$  від -1 до +1 В. Можна відзначити, що струм затвор-витік  $I_{\text{ЗВ}}$  (чорні лінії) в основному нижче за  $10^{-13}$  А ( $10^{-11}$  А в діапазоні  $U_{\text{ЗВ}} < 0.5$  В), що усуває вплив струму витоку. Примітно, що хоча і в роботі даного транзистора спостерігається гістерезис (рис. 8.11б), абсолютні його значення (до 47 мВ у підпороговій області) є значно меншими, ніж у пристроях на основі 2D шаруватих матеріалах та традиційних сегнетоелектриках, описаних в розділі 8.1 та 8.2.2, і в порівнянні з "безгістерезисними" транзисторами  $\text{MoS}_2$  на основі від'ємної ємності з використанням діелектричних узгоджувальних шарів [275].

Підпороговий розмах напруги затвору (subthreshold swing - SS), необхідний для перемикання струму каналу стік-витік на один порядок у підпороговій області, який обумовлений механізмом термоелектронної інжекції носіїв заряду під час процесу перемикання був визначений та представлений на рис. 8.11с. Примітно, що SS менше за 60 мВ/декаду як для прямого (квадрати), так і для зворотного (круги) напрямків зміни напруги затвору, що свідчить про вагомі докази функції субтерміонного перемикання. Поведінка субтерміонного перемикання не залежить від напруги  $U_{\text{СВ}}$  стік-витік і може спостерігатися в різних умовах вимірювання. Отже, можна зробити висновок, що сегнетоелектричний пристрій ван-дер-Ваальса дійсно демонструє субтерміонне перемикання з незначним гістерезисом.

Для демонстрації можливості комбінації  $\text{MoS}_2$ - $\text{CuInP}_2\text{S}_6$ -графен при створенні польових транзисторів ван-дер-Ваальса був розроблений пристрій з довжиною затвору менше за 5 нм та структурою представленою на рис. 8.12а. Для його створення була використана металева одностінна вуглецева нанотрубка з високою електропровідністю в якості затвора. Нанотрубка вирощувалась методом хімічного осадження з парової фази. На дві кінцівки трубки були нанесені металеві електроди які служили електродами затвора. Після цього шари  $\text{CuInP}_2\text{S}_6$  та  $\text{MoS}_2$  були відлущені від підкладок та згодом укладені один на один. Нарешті, були виготовлені клеми стоку та витоку. Зображення отримане за допомогою скануючого

електронного мікроскопа представлено на рис. 8.12б. Тут шар  $\text{CuInP}_2\text{S}_6$  має товщину близько 88.1 нм, підкладка  $\text{MoS}_2$  товщину в один структурний шар (визначався за спектром КРС), а діаметр вуглецевої нанотрубки становить приблизно 4.3 нм.

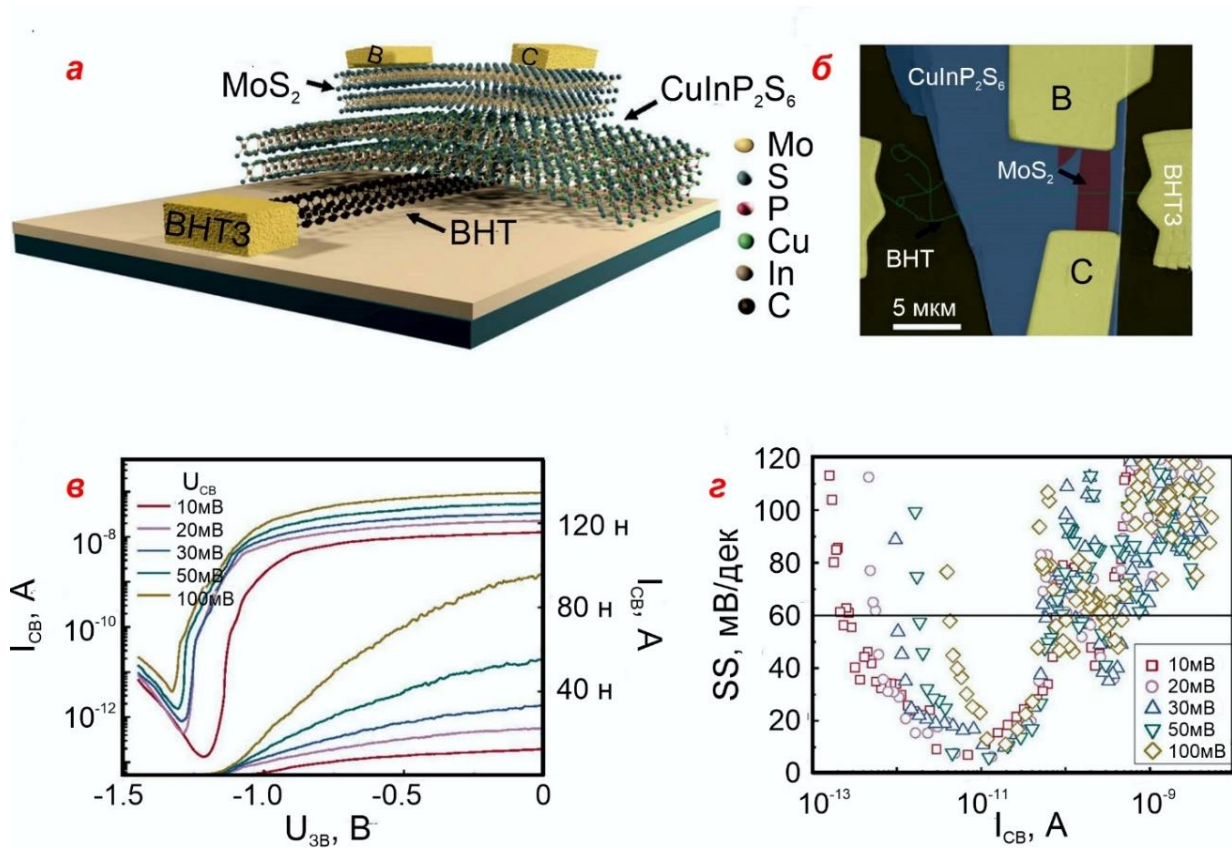


Рис. 8.12. Будова та електричні характеристики субтерміонного ван-дер-Ваальсового польового транзистора з довжиною затвору менше за 5 нм. (а) Будова короткоканального субтерміонного ван-дер-Ваальсового FET транзистора на підкладці товщиною 300 нм з  $\text{SiO}_2/\text{p}^+\text{-Si}$ , вуглецевої нанотрубки в якості затвора (ВНТЗ), каналу транзистора з  $\text{MoS}_2$  та сегнетоелектричного діелектричного шару на основі  $\text{CuInP}_2\text{S}_6$ . (б) Зображення отримане за допомогою скануючого електронного мікроскопа (зі штучними кольорами) короткоканального субтерміонного транзистора. (в) у логарифмічних (ліворуч) та лінійних (праворуч) координатах.  $T = 300$  К. (г) Виміряні значення підпорогового розмаху напруги затвору (subthreshold swing (SS)) як функція струму стоку при різних напругах стоку 10, 20, 30, 50 і 100 мВ. Еквівалентна ширина каналу та довжина пристрою становлять приблизно 2.5 та 8.0 мкм відповідно.

Рис. 8.12в представлені передавальні криві при різних напругах стоку при зміні напруги на затворі від 0 до 1.4 В при кімнатній температурі. Пристрій працює як «нормально увімкнений» транзистор з відносно постійним струмом увімкненого стану в широкому діапазоні напруги на затворі (включаючи «0»). Це зрозуміло, оскільки раніше було встановлено, що в шарах  $\text{MoS}_2$  існує певна щільність вільних носіїв заряду та значний рівень струму без подачі напруги на затвор через наявність дефектів [276]. При використанні вуглецевих нанотрубок менше за 5 нм в якості затвору пристрій можна ефективно вимкнути отримуючи зміну струму стоку на п'ять порядків при зміні стану Увімкнено/Вимкнено. Струм витoku знаходиться на рівні  $10^{-14}$  А на більшій частині діапазону зміни напруги затвора, що на  $\sim 5$ – $6$  порядків нижче, ніж струм стік-витік  $I_{\text{СВ}}$ , що ще більше демонструє хороші діелектричні властивості  $\text{CuInP}_2\text{S}_6$ . Було виявлено, що субтерміонна поведінка перемикавання в цьому варіанті польового транзистора є більш очевидною, але з більшим гістерезисом у порівнянні з довгоканальним пристроєм. Субтерміонна комутаційна поведінка спостерігається незалежно від величини напруги стік-витік  $U_{\text{СВ}}$ , і значення підпорогового розмаху напруги затвору (subthreshold swing (SS)) становить менше за 60 мВ/декаду при зміні величини струму стік-витік  $I_{\text{СВ}}$  на чотири порядки (рис. 8.12г). Примітно, що при кімнатній температурі можна виявити мінімальну  $SS \approx 6.1$  мВ/дек.

Представлені результати демонструють, що 2D шаруваті матеріали та гетероструктури ван-дер-Ваальса є перспективними для створення сучасних високоінтегрованих енергоефективних логічних пристроїв.

### 8.3. Польовий транзистор з від'ємною ємністю

#### 8.3.1. Підпороговий нахил

Для звичайних МОН-транзисторів передбачається, що струм стік-витік стає нульовим, коли напруга затвора менше порогової напруги ( $U_{\text{ПОР}}$ ) транзистора. Але на практиці це відбувається не тоді, коли напруга затвора менша за порогову, а струм стік-витік в каналі зменшується експоненціально до нуля, що приводить до виникнення струму в стані “вимкнено” або *підпорогового* струму. На характерній кривій залежності струму стік-витік ( $I_{\text{СВ}}$ ) від напруги затвор-витік

( $U_{ЗВ}$ ) (рис. 8.13) ця область відома як підпорогова область, а нахил цієї лінії відомий як підпороговий нахил (sub-threshold slope -  $SS$ ).

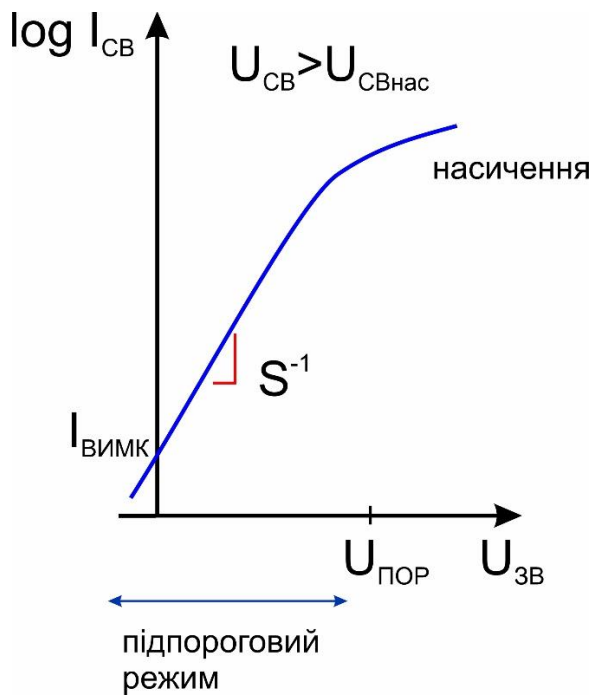


Рис. 8.13: Логарифм струму стік-витік як функція напруги затвор-витік, що демонструє експоненціальне зменшення рівня струму у підпороговому режимі [277].

Підпороговий нахил ( $SS$ ) транзистора можна визначити як  $d(U_{ЗВ})/d(\log I_{СВ})$ , тобто як величина напруги затвора, яка необхідна для зміни струм стік-витік на одну декаду. Цей нахил залежить від ємності каналу збіднення. Було встановлено, що значення підпорогового нахилу можна записати у вигляді

$$SS = \frac{dU_{ЗВ}}{dI_{СВ}} = \left( \frac{kT}{q} \ln 10 \right) \left( 1 + \frac{C_B}{C_I} \right), \quad (8.1)$$

де  $C_B$  - ємність каналу збіднення, а  $C_I$  - ємність ізолятора затвора. При кімнатній температурі ( $T = 300 \text{ K}$ ) отримуємо

$$SS = 60 \cdot 10^{-3} \cdot \left( 1 + \frac{C_B}{C_I} \right), \quad (8.2)$$

Але відомо, що  $C_B \ll C_I$ , отже, теоретична межа  $SS$  становить 60 мВ/декаду (Г. Макфардленд та М. Флінн, 1995).

Якщо ми можемо зменшити співвідношення струму в стані УВІМК і ВИМК (тобто Увімкнено/Вимкнено), то відповідно зменшиться струм витіку, а зі зменшенням струму витіку також зменшується і потужність розсіювання. Таким чином, коефіцієнт струму повинен бути якомога меншим, відповідно нахил субпорогового значення повинен бути як можна більш крутим. Для усунення цієї проблеми застосовуються різні методи. Наприклад,

впливають на ступінь іонізації каналу, туннелювання та вводять додатний зворотний зв'язок головним чином шляхом збільшення напруги затвора [278].

Відомо, що МОН-транзистор сконструйований таким чином, що при напрузі затвора вище за порогове значення, він **ВМИКАЄТЬСЯ**, тобто через пристрій починає протікати струм. Коли рівень напруги затвора значно нижче за  $U_{\text{ПОР}}$ , струм пристрою повинен залишатися нульовим. Однак на практиці це не так. Через транзистор протікає невеликий струм витоку, який називається підпороговим струмом. Однак, якщо напруга живлення не зменшується з товщиною оксидного шару під затвором, напруженість електричного поля в цій області збільшується. Таке збільшення напруженості електричного поля в області ізолятора затвору поступово руйнує оксидний шар і тим самим спричиняє кінцевий пробій діелектрика [279]. Однак для підвищення надійності та терміну служби товщину оксидного шару затвору не можна зменшувати до нескінченості. Тому виникає потреба зміни конфігурації зони ізолятора затвора для зменшення нахилу підпорогового значення, що приводить до зменшення розсіювання потужності та покращення надійності та швидкодії, а також збільшення терміну використання МОН-транзисторів.

### **8.3.2. Сегнетоелектрики та ефекти від'ємної ємності**

В одновісних сегнетоелектриках можливі два стани поляризації, при відсутності зовнішнього електричного поля, а також вони володіють нелінійною поляризацією, яка змінюється з напругою. Це означає, що відносно невелика зміна прикладеної напруги викликає велику зміну поляризації. При прикладанні зовнішнього електричного поля певної напруженості (яка називається коерцитивним полем) можливе переключення поляризації (тобто зміна напрямку спонтанної поляризації на  $180^\circ$ ). Використовуючи цю властивість, можна створювати пристрої з від'ємною ємністю. Таким чином, при збільшенні прикладеної до матеріалу напруги заряд на його обкладинках зменшується і навпаки. Це обумовлено зміщенням атомів в кристалічній ґратці матеріалу. І хоча даний ефект спостерігається лише в невеликому діапазоні значень напруженості електричного поля, стабілізація від'ємної ємності дозволяє зменшити величини напруги, необхідної для включення пристрою, а отже, змінити багато його інших характеристик.

Сегнетоелектричний шар зазвичай розташовується в проміжку між затвором та підкладкою, хоча існує і багато інших способів його інтеграції до транзистора. Сегнетоелектричні матеріали можуть підвищити ефективність транзисторів за рахунок підсилення напруги затвора. Це зменшує  $U_{\text{пор}}$ , необхідне для включення транзистора, а отже, зменшує споживання енергії транзистором.

У звичайних польових транзисторах, при подачі напруги ( $U_3$ ) на затвор, напруга падає на підкладці ( $\psi_{\text{п}}$ ) та ізоляційному шарі ( $U_1$ ).

$$U_3 = U_1 + \psi_{\text{п}} \quad (8.3)$$

При заміні звичайного оксидного шару сегнетоелектричним матеріалом, падіння напруги на кремнієвій підкладці збільшується, оскільки негативна ємність сегнетоелектричного матеріалу зменшує падіння напруги на цьому шарі. Таким чином, за для забезпечення однакового падіння напруги на напівпровідниковому шарі, стає можливим зменшення напруги затвора, а отже, можемо зменшити споживання електроенергії пристроєм або іншими словами, можна зменшити струм увімкненого стану.

Коли нахил підпорогового значення зменшується в транзисторі з від'ємною ємністю, також зменшується і порогова напруга, що означає, що для включення пристрою потрібна менша величина напруги затвора. Тому для зменшення напруги насичення ( $U_{\text{нас}}$ ) також необхідна менша величина напруги для забезпечення максимального струму у каналі, а отже, ми можемо використовувати транзистор на максимальній робочій частоті зі зниженою напругою. Оскільки розсіювання потужності пропорційне квадрату прикладеної напруги, отже, незначне зниження напруги дає значну економію електроенергії, і зменшення кількості розсіювання тепла що дає більший термін служби акумулятора та менші витрати енергії.

### 8.3.3. Ефект від'ємної ємності

Для того, щоб детальніше ввести поняття від'ємної ємності і надати належний погляд на його природу треба почати з основ. Для класичного конденсатора на основі лінійних діелектриків (тобто конфігурація метал-ізолятор-метал або МІМ) його ємність ( $C$ ) є мірою того, скільки статичного заряду ( $Q$ ) він може зберігати, коли на металічні електроди подається напруга ( $U$ ) і визначається як  $C = Q/U$ . Накопичену електричну енергію в конденсаторі можна представити як

$E=Q^2/(2C)$ . Щоб бути електростатично та термодинамічно стабільним, ємність системи повинна бути додатною. Гіпотетично розглянемо систему з негативною ємністю. У цьому випадку енергію системи можна представити у вигляді  $E=-Q^2/(2|C|)$ . Це вказує, що збільшення заряду  $Q$  призведе до зменшення його енергії. Якщо в такому конденсаторі створити коротке замикання, то він буде спонтанно створювати заряди на металевих обкладинках, щоб мінімізувати енергію. Це означає, що система може змінювати свою внутрішню енергію без будь-якої зовнішньої роботи, що є порушенням першого закону термодинаміки. Тому електростатична ємність системи завжди повинна бути додатною величиною для забезпечення термодинамічної стабільності.

У більш загальному сценарії, коли конденсатор є нелінійним, більш доречним є визначення диференціальної ємності ( $C$ ), яка пов'язує диференціальну зміну заряду  $dQ$  до диференціальної зміни напруги  $dU$  як  $C = dQ/dU$ . Хоча стабільна від'ємна ємність ( $dQ/dU < 0$ ) системи немає фізичного сенсу, нестабільна область від'ємної ємності дійсно теоретично можлива, якщо вона обмежена областю позитивної ємності ( $dQ/dU > 0$ ). Отже, не дивно, що поява спонтанного заряду (або поляризації) у сегнетоелектричному матеріалі містить ознаку нестійкої зони від'ємної ємності, тоді як кінцеві спонтанні зарядові стани означають позитивну область ємності. Виходячи з подібного обґрунтування, можливість від'ємної ємності для сегнетоелектричних (СЕ) матеріалів була вперше передбачена Ландауером [280] у 1976 році.

Вимога про те, що ємність має бути позитивною для будь-якої системи в цілому, є універсальною, але ємність частини системи, яка є негативною, не порушує жодну з законів фізики. У 2000 році Братковський і Леванюк теоретично передбачили, що ефективна ємність мультидоменного сегнетоелектрика може бути від'ємною за наявності міжфазного неполярного шару [281]. У цій новаторській роботі було показано, що, хоча загальна ємність системи (шар СЕ + інертний шар) залишається додатною, зміщення доменної стінки призводить до ефективної від'ємної ємності в сегнетоелектричному шарі [281]. Пізніше, у 2006 р., ці ж автори експериментально продемонстрували цей ефект для системи ВТО/SRO/STO, віднявши оцінене падіння потенціалу через неполярний шар та виявивши "справжню" петлю гістерезису у шарі СЕ, що означає наявність ефективної від'ємної ємності [282] (Рис. 8.14).



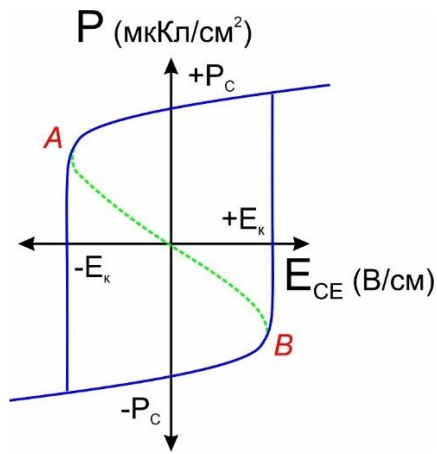


Рис. 8.14. Графік поляризації  $P$  сегнетоелектрика в електричному полі  $E$  (синя лінія) або петля діелектричного гістерезису.  $\pm E_k$  – коерцитивне поле,  $\pm P_c$  – спонтанна поляризація. Зелена лінія (ділянка  $AB$ ) позначає нестабільну область з від'ємною ємністю.

У 2008 році Салахуддін і Датта запропонували інтригуючу концепцію подолання фундаментальної межі підпорогового розмаху звичайного транзистора [283]. Вони припустили, що наявність від'ємного конденсатора в парі з ізолюючим шаром під затвором транзистора може забезпечити посилення внутрішнього потенціалу, що може призвести до зниження порогових значень нижче межі в 60 мВ/декаду в характеристиках транзистора при кімнатній температурі. Крім того, автори передбачали використання шару СЕ як можливе джерело від'ємної ємності і запропонували теорію "узгодження ємності" для отримання роботи транзистора без гістерезису з максимальним посиленням внутрішнього потенціалу [283].

#### 8.3.4. Побудова та характеристики польового транзистора з від'ємною ємністю

Польовий транзистор з від'ємною ємністю використовує тонкий шар сегнетоелектричного матеріалу між металічним затвором та шаром діелектрика, як це зроблено у звичайних польових транзисторах з ізолюваним затвором МОН, і показано на рис. 8.15. Інші елементи транзистора залишаються без змін. Однак зрозуміло, що етапи виробництва потрібно змінити.

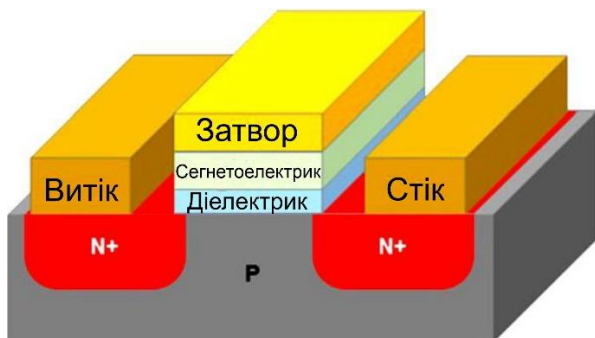


Рис. 8.15. Структура польового транзистора з від'ємною ємністю із сегнетоелектричним та звичайним діелектричним матеріалом у зоні затвору [284].

Через цю невелику зміну в структурі, сегнетоелектричний гістерезис, який має місце у сегнетоелектричних польових транзисторах, зникає, як показано на рис. 8.16.

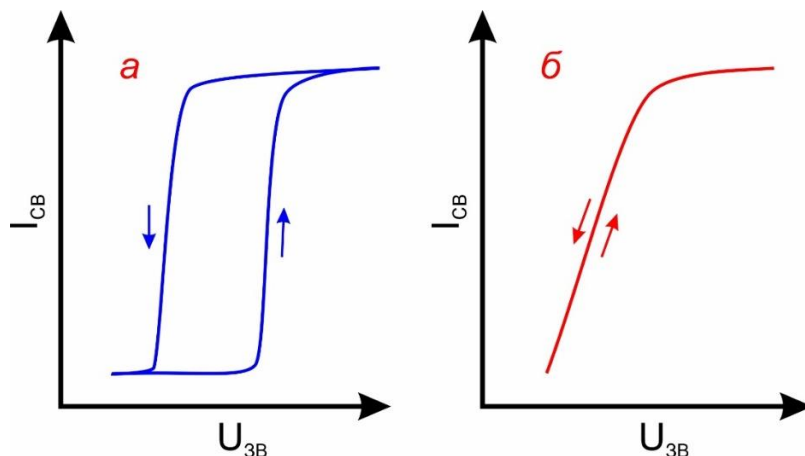
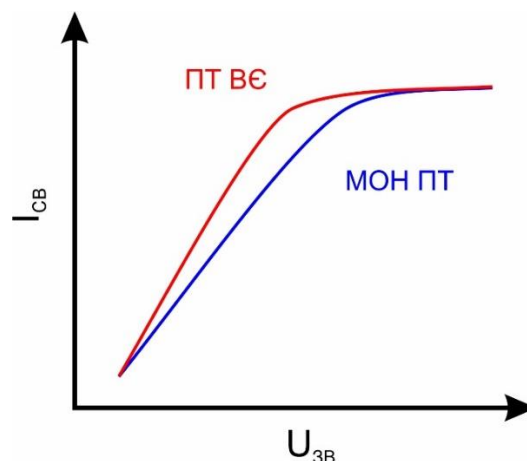


Рис. 8.16. Принципова відмінність передавальних характеристик сегнетоелектричного польового транзистора з гістерезисом (а) та польового транзистора з від'ємною ємністю з нульовим гістерезисом (б) [284].

Внутрішнє падіння напруги на сегнетоелектрично-діелектричному шарі більше напруги затвора таким чином, що нахил підпорогового значення опускається нижче за субтерміонну межу Больцмана величиною в 60 мВ/декаду, як показано на рис. 8.17. Це значення зазвичай вимірюється при кімнатній температурі.

Рис. 8.17: Крутизна нахилу менше за 60 мВ/декаду при кімнатній температурі для польового транзистора з від'ємною ємністю ПТВЕ в порівнянні з класичним МОН транзистором [284].



Завдяки цьому явищу струм увімкненого стану ( $I_{CB}$ ) зменшується при меншій напрузі живлення ( $U_{Ж}$ ), що дає значне зменшення споживання енергії транзистором. Крім того, порогова напруга ( $U_{ПОР}$ ) буде зростати, коли  $U_{Ж}$  підвищуватиметься, як показано на рис. 8.18.

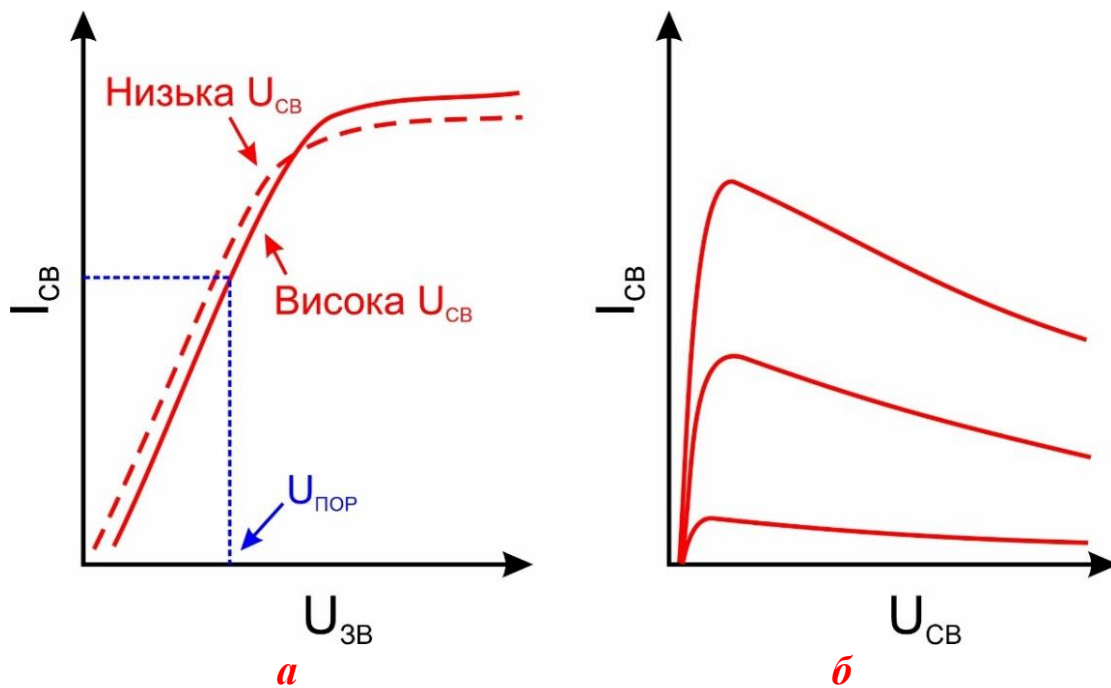


Рис. 8.18. Зниження бар'єру, спричиненого від'ємним стоком (а), та від'ємний опір стоку польового транзистору з від'ємною ємністю (б) [284].

### 8.3.5. Теорія функціонування польового транзистору з від'ємною ємністю

В польовому транзисторі з ізолюваним затвором завжди присутня ємність області збідненої носіями заряду, яка утворюється під затвором завдяки контактній різниці потенціалів. Оскільки від'ємна ємність є частиною ємності ізолюючого шару під затвором, її ємність підключена до ємності затвора послідовно. Таким чином, еквівалентна ємність збільшується, і, отже, підпороговий нахил зменшується значно нижче за мінімальне для звичайного польового транзистора рівня 60 мВ/декаду, не змінюючи транспортну динаміку транзистора. Це означає, що напруга увімкнення такого типу пристроїв може бути настільки ж високим, як і напруга живлення, а її у свою чергу можна значно зменшити. Отже, вплив від'ємної ємності може призвести до суттєвого зменшення робочої напруги пристрою, і при цьому забезпечити відмінні комутаційні властивості транзистора.

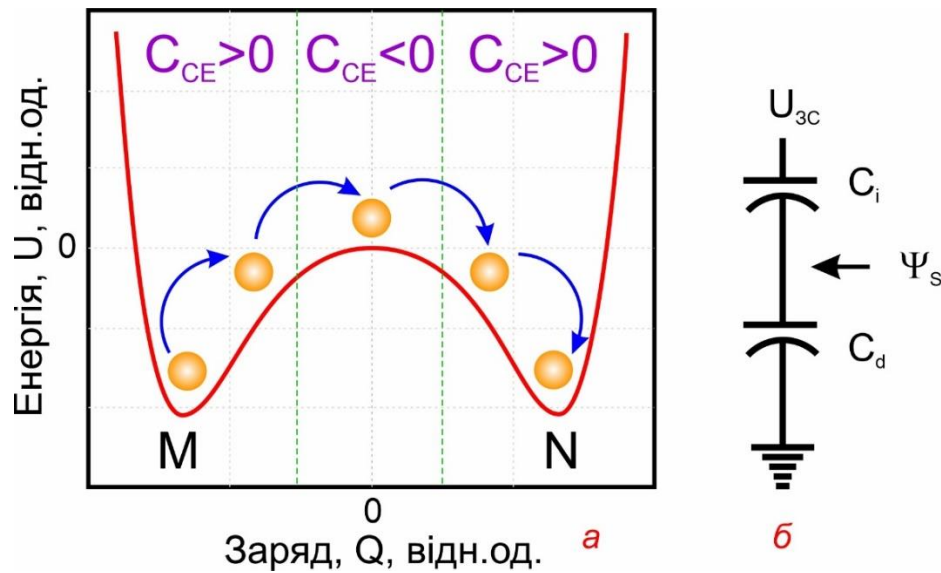


Рис. 8.19. (а) Енергетичний профіль сегнетоелектрика. Ємність сегнетоелектричного конденсатора  $C_{CE}$  є від'ємною навколо перехідної області. Цей стан є нестабільним в ізольованому сегнетоелектричному конденсаторі. Рівноважний заряд знаходиться в одному з мінімумів (М або N). Під час перемикання поляризації  $Q$  проходить через стан від'ємної ємності. (б) Послідовно з'єднані конденсатори, утворені областю збіднення та шаром діелектрика польового транзистора [245].

На рисунку 8.19а зображено енергетичний профіль сегнетоелектричного конденсатора, який демонструє два мінімуми енергії (М та N) при ненульовій поляризації та відсутності електричного поля на затворі транзистора - один для додатного, а інший - для від'ємного заряду. При кривизні енергетичного профілю навколо  $Q=0$   $C<0$ . Починаючи із стану заряду М, якщо до сегнетоелектричного конденсатора прикласти поле, більше за коерцитивне поле для перемикання  $M \rightarrow N$ , сегнетоелектрична поляризація перетне область від'ємної ємності. Енергія, яка зберігається у звичайному конденсаторі, визначається як  $Q^2/2C$ . Отже, якщо енергія додатна, то і ємність позитивна ( $C>0$ ), але якщо енергія від'ємна, то очевидно, що  $Q^2>0$ , і ємність має бути від'ємною. Таким чином, сегнетоелектрики можуть виявляти властивість ефекту від'ємної ємності навколо стану  $Q=0$ .

На рис. 8.19б два конденсатори - один з додатною ємністю  $C_d$ , а інший - з від'ємною ємністю  $C_i$ , з'єднані послідовно. Оскільки додатна ємність залежить від прикладеної напруги, тому вона повинна мати нульовий заряд, коли прикладена напруга дорівнює нулю. Ця умова

підтверджує, що сегнетоелектричний матеріал повинен бути зміщений при  $Q = 0$  для цієї структури при нульовій напрузі зміщення затвора, тобто мати від'ємну ємність. Послідовна еквівалентна ємність може бути виражена рівнянням (8.4).

$$C_{\text{екв}} = \frac{|C_i|C_d}{|C_i| - C_d} \quad (8.4)$$

Звідси бачимо, що для  $|C_i| > |C_d|$ , що зазвичай має місце,  $C_{\text{екв}}$  буде більшим за обидві ємності, як  $|C_i|$  так і  $|C_d|$ . Але відомо, що в звичайному випадку, при послідовному з'єднанні конденсаторів еквівалентна ємність завжди менша, ніж навіть найменша ємність з послідовно підключених конденсаторів. Ця унікальна властивість обумовлена від'ємною ємністю на відміну від звичайних конденсаторів.

Коефіцієнт підсилення транзистора  $A_v$  і підпороговий нахил  $SS$  пов'язані співвідношеннями:  $A_v = (1 + C_H/C_{CE})^{-1}$  і  $SS = A_v^{-1} \times 60$  мВ/декада,  $C_H$  - ємність напівпровідника. Отже, шляхом «правильного проектування» сегнетоелектричного польового транзистора з від'ємною ємністю таким чином, щоби  $C_{CE} < 0$  та  $C_{CE} > C_H$ ,  $A_v$  може бути більшим за 1, в результаті чого  $SS$  буде меншим за 60 мВ/декаду [245].

Послідовне з'єднання конденсаторів реалізується в польовому транзисторі з ізольованим затвором, а ці два конденсатори,  $|C_i|$  та  $|C_d|$  можна розглядати відповідно як ємність діелектрика під затвором ( $\text{SiO}_2$ ) та ємність збідненої області напівпровідника. Оскільки еквівалентна ємність збільшується, а не зменшується, коли  $C_i$  від'ємне, можна отримати додаткову кількість заряду при однаковій напрузі затвора, або ж можна сказати, що прикладена напруга затвора може бути зменшена для отримання такої ж кількості заряду в каналі. Таким чином, напруга живлення польового транзистора з від'ємною ємністю може бути зменшена. Застосовуючи ті ж міркування, ми можемо зробити висновок, що нахил підпорогового значення такого типу пристроїв можна зменшити значно нижче мінімального значення 60 мВ/декаду при кімнатній температурі в порівнянні зі звичайними польовими транзисторами.

### 8.3.6. Перспективи використання транзисторів з від'ємною ємністю

Основною перевагою польових транзисторів з від'ємною ємністю є те, що виробникам не потрібно переробляти основну архітектуру

пристрою, а достатньо додати сегнетоелектричний шар в підзатворну ділянку пристрою. Відповідно, не потрібно міняти процес виробництва, а тільки змінити декілька операцій технологічного процесу, які також використовуються при виробництві звичайних польових транзисторів.

Якщо напівпровідникова галузь зможе перейти на пристрої з від'ємною ємністю, то з'явиться можливість зміни загальної архітектури мікропроцесорів. Це дасть ряд переваг, таких як менший струм витоку транзистора, незначне падіння напруги в каналі, зменшення споживання електроенергії та розсіювання тепла, тощо. У свою чергу покращиться співвідношення струму увімкненого та вимкненого стану, збільшиться життєвий цикл пристроїв, з'явиться можливість заощадження кількості енергії, які використовуються центрами обробки даних, зменшиться кількість тепла та енергоспоживання систем охолодження. Це свідчить про те, що перехід на пристрої з від'ємною ємністю має сукупний позитивний вплив на всі аспекти електронної промисловості і енергетики.

Останнім часом у всьому світі ведуться роботи по максимальному покращенню параметрів польових транзисторів з від'ємною ємністю. Відбувається пошук і дослідження нових сегнетоелектричних матеріалів (як органічних, так і неорганічних), які стабільні у широкому діапазоні варіацій експлуатаційних параметрів та сумісні з різними технологічними процесами для подальшого зменшення мінімального нахилу підпорогового значення транзисторів. Серед них особливу увагу заслуговують шаруваті 2D матеріали сімейства  $Me_2P_2S_6$ , наприклад  $CuInP_2S_6$ , і як побачимо у подальшому, в їх застосуванні спостерігається значний прогрес.

#### **8.4. Транзистори з негативною ємністю ван-дер-Ваальса**

В роботі [285] був продемонстрований польовий транзистор з від'ємною ємністю з крутизною менше за 60 мВ/дек, побудований на основі гетероструктури з використанням шарів  $CuInP_2S_6$  в якості сегнетоелектрика-діелектрика і напівпровідникового каналу атомарної товщини. Середнє значення  $SS < 60$  мВ/дек при зміні струму стоку на сім декад, а мінімальне значення  $SS \sim 28$  мВ/дек. Вікно гістерезису в польовому транзисторі з від'ємною ємністю пригнічується зменшенням товщини шару  $CuInP_2S_6$  або включенням тонкого гексагонального шару нітриду бору (h-BN) у стек затвору. На основі



вказаної структури також створений логічний інвертор з високим коефіцієнтом підсилення. Дана топологія польового транзистора дає змогу створювати пристрої як на кремнієвій, так і на гнучкій поліефірній підкладці при збереженні крутизни  $SS < 60$  мВ/дек та радіусі вигину до 3.8 мм, що на багато краще за більшість гнучких 2D-матеріалів.

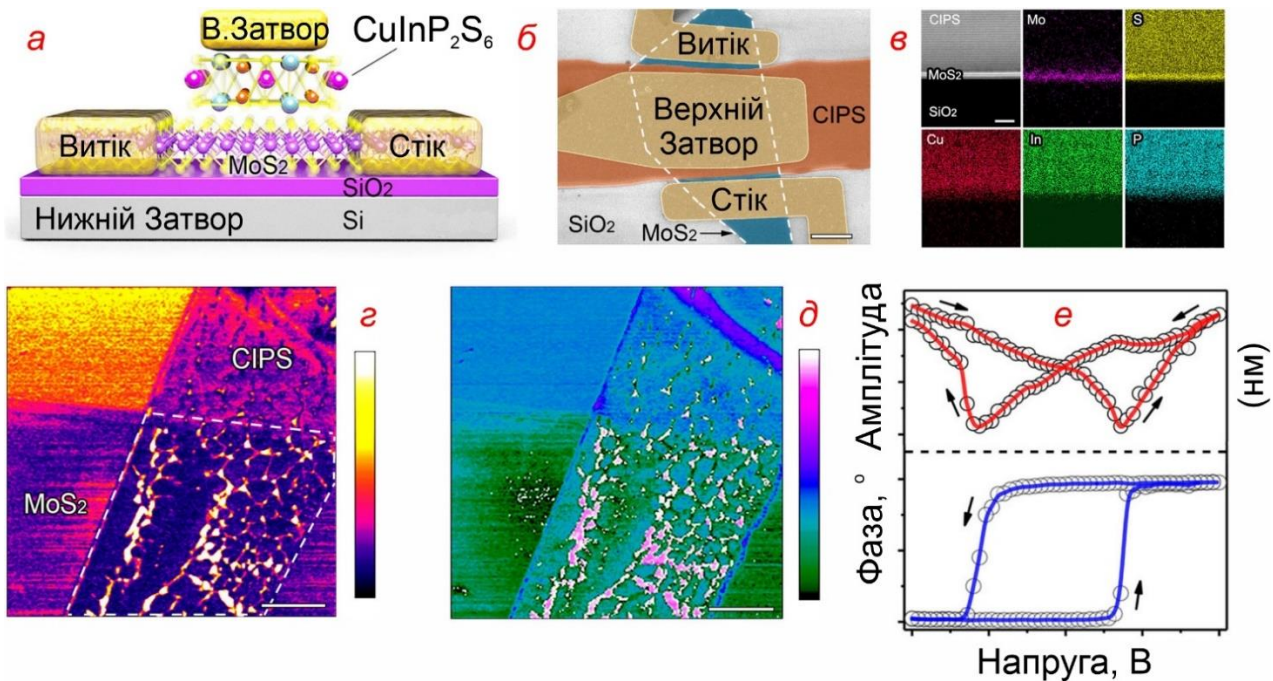


Рис. 8.20. Польовий транзистор з від'ємною ємністю на основі гетероструктури  $\text{CuInP}_2\text{S}_6/\text{MoS}_2$ . (а, б) Принципова схема (а) та штучно-кольорове зображення в електронному мікроскопі (б). Масштаб 2 мкм. (в) Поперечний переріз зображення трансмісійної електронної мікроскопії високої роздільної здатності вертикально укладеної гетероструктури  $\text{CuInP}_2\text{S}_6/\text{MoS}_2$  на підкладці  $\text{SiO}_2/\text{Si}$  та карти розподілу елементів енергодисперсійної рентгенівської спектроскопії, що показує розподіл елементів Mo, S, Cu, In та P. Масштабна смуга 5 нм. (г, д) амплітудне (г) та фазове (д) зображення п'єзосилової мікроскопії гетероструктури  $\text{CuInP}_2\text{S}_6/\text{MoS}_2$ . Область об'єднання  $\text{CuInP}_2\text{S}_6/\text{MoS}_2$  оточена пунктирними лініями на (б). Масштаб 2 мкм. (е) Амплітудна (зверху) та фазова (знизу) петлі гістерезису під час процесу перемикання шару  $\text{CuInP}_2\text{S}_6$  [285].

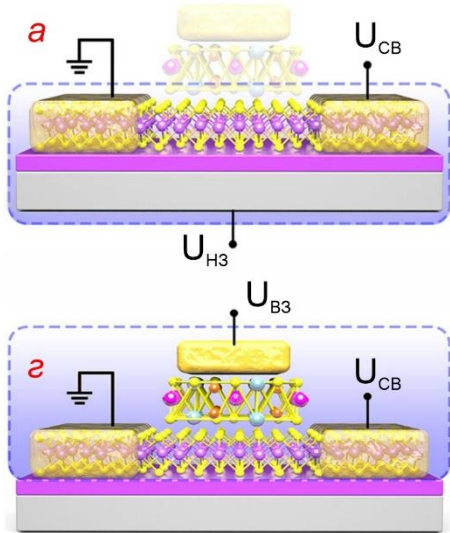
Електричні характеристики виміряні за кімнатної температури чотиришарового пристрою  $\text{MoS}_2$  з товщиною  $\text{CuInP}_2\text{S}_6$  51 нм, довжиною каналу 5.7 мкм, шириною 5.1 мкм та довжиною верхнього



затвора 3.2 мкм показані на рис. 8.21а – е. На рисунку 8.21а показана схема конфігурації вимірювання з використанням нижнього затвору з ізоляційним шаром  $\text{SiO}_2$  товщиною 285 нм в якості діелектрика затвора та «плаваючого» верхнього затвора. Характеристики  $I_{\text{СВ}} - U_{\text{НЗ}}$  на рис. 8.21б показують типову поведінку n-типу з співвідношенням Увімкнено/Вимкнено  $10^7$ . Гістерезис за годинниковою стрілкою між прямим і зворотним розгортками можна пояснити в основному захопленням заряду на межі поділу  $\text{SiO}_2/\text{MoS}_2$  та може бути зменшений до половини початкового значення за допомогою відпалу у вакуумі. Як показано на рис. 8.21в, мінімальне значення крутизни SS МОН ПТ  $\text{MoS}_2$  складає 1.698 В/дек для прямої розгортки та 0.731 В/дек для зворотної зміни струму відповідно до  $SS = \partial U_{\text{НЗ}} / (\log I_{\text{СВ}})$ . Обидва значення значно перевищують терміонну межу при кімнатній температурі через погану ефективність затвора. На відміну від цього, при керуванні з використанням верхнього затвора з  $\text{CuInP}_2\text{S}_6$  в якості сегнетоелектричного діелектрика затвора, тобто в режимі так званого польового транзистора з від'ємною ємністю, як показано на рис. 8.21г, характеристики  $I_{\text{СВ}} - U_{\text{ВЗ}}$  демонструють стійке перемикання з крутизною 60 мВ/дек за рахунок підсилення напруги верхнього затвора конденсатором з від'ємною ємністю. Перехід від петлі гістерезису за годинниковою стрілкою (рис. 8.21б) до такої проти годинникової стрілки (мал. 8.21д) за рахунок використання верхнього затвору є результатом сегнетоелектричної природи  $\text{CuInP}_2\text{S}_6$ , та було встановлено, що величина гістерезису пригнічується зменшенням швидкості розгортки  $U_{\text{ВЗ}}$ . Порівняно із затвором на  $\text{SiO}_2$ , струм виключеного стану значно зменшується в ПТВЄ, що обумовлено відсутністю пасток між шарами  $\text{MoS}_2$  та  $\text{CuInP}_2\text{S}_6$ . Крутизна SS, отримана з передавальних характеристик ПТВЄ, опускається нижче терміонної межі як для прямої, так і для зворотної розгортки, з мінімумом в 39 і 28 мВ/дек. Неповністю компенсована вертикальна поляризація в  $\text{CuInP}_2\text{S}_6$  через низьку концентрацію дірок у шарі  $\text{MoS}_2$  призводить до більшої крутизни передавальної характеристики SS для прямої розгортки.

Ефективність явища від'ємної ємності в польовому транзисторі ван-дер-Ваальса також підтверджується спостережуваним ефектом підйому бар'єру, викликаним стоком, та характеристиками негативного диференціального опору, які є відмінними рисами цих пристроїв, і які не спостерігаються у звичайних МОН-транзисторах.

Конфігурація з нижнім затвором



Конфігурація з верхнім затвором

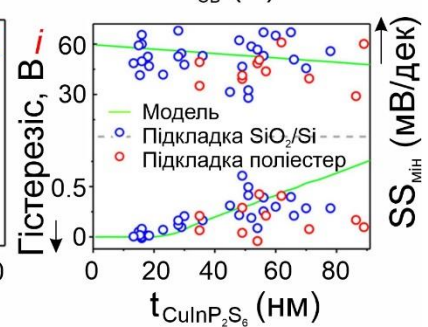
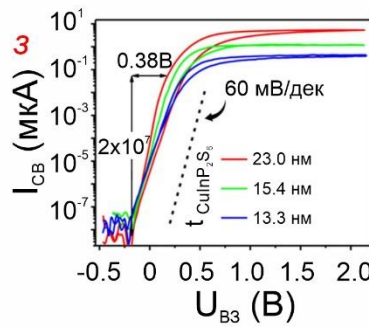
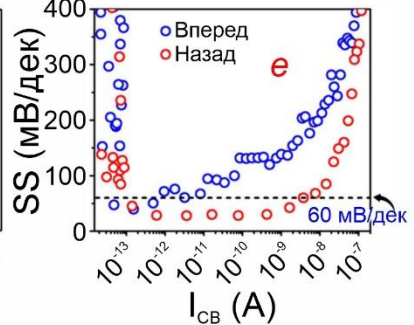
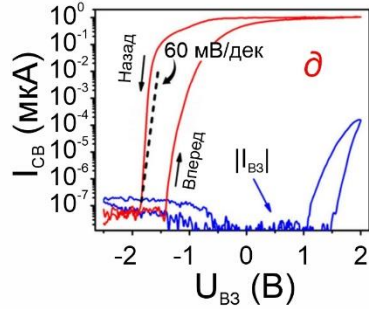
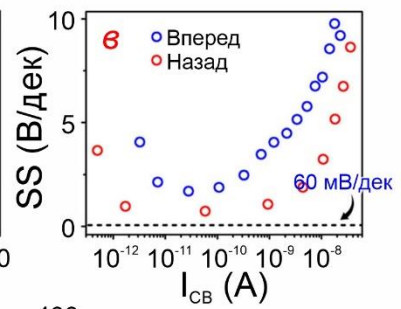
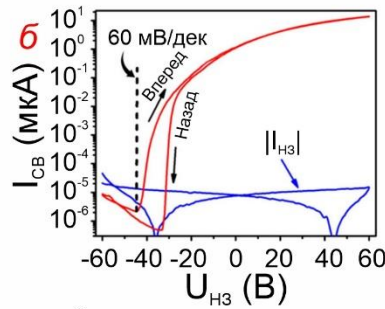
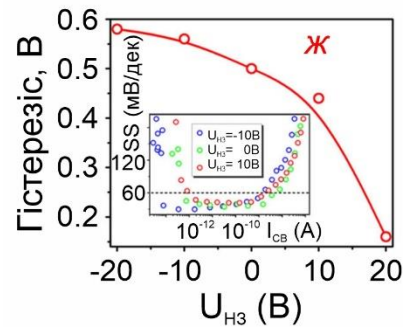


Рис. 8.21. Електричні характеристики польового транзистора ПТВЄ на основі гетероструктури  $\text{CuInP}_2\text{S}_6/\text{MoS}_2$  при кімнатній температурі [285]. (а) Схема включення ПТ з використанням нижнього затвору. (б) Залежність струму стік-витік (червона лінія) та струму витіку (синя лінія) від  $U_{H3}$ . (в) Залежність підпорогового розмаху напруги затвору SS як функція струму стік-витік.  $U_{CB} = 0.5$  В. (г) Схема включення ПТ з використанням верхнього затвору. (д) Залежність струму стік-витік (червона лінія) та струму витіку (синя лінія) від прикладеної  $U_{B3}$ . (е) Залежність підпорогового розмаху напруги затвору SS як функція струму стік-витік.  $U_{CB} = 0.5$  В. (ж) Залежність сегнетоелектричного гістерезису від напруги нижнього затвору. На вставці: SS, отримана з залежностей струму стік-витік від  $U_{B3}$  при різних значеннях  $U_{H3}$ . (з) Передавальні характеристики польового транзистора ПТ з від'ємною ємністю на основі гетероструктури  $\text{CuInP}_2\text{S}_6/\text{MoS}_2$  з використанням верхнього затвору при різних товщинах сегнетоелектричного шару  $\text{CuInP}_2\text{S}_6$ . (і) Залежність підпорогового розмаху напруги затвору SS (зверху) та гістерезису (знизу) від товщини шару  $\text{CuInP}_2\text{S}_6$ . Символи - експериментальні дані; лінія - результати моделювання [285].

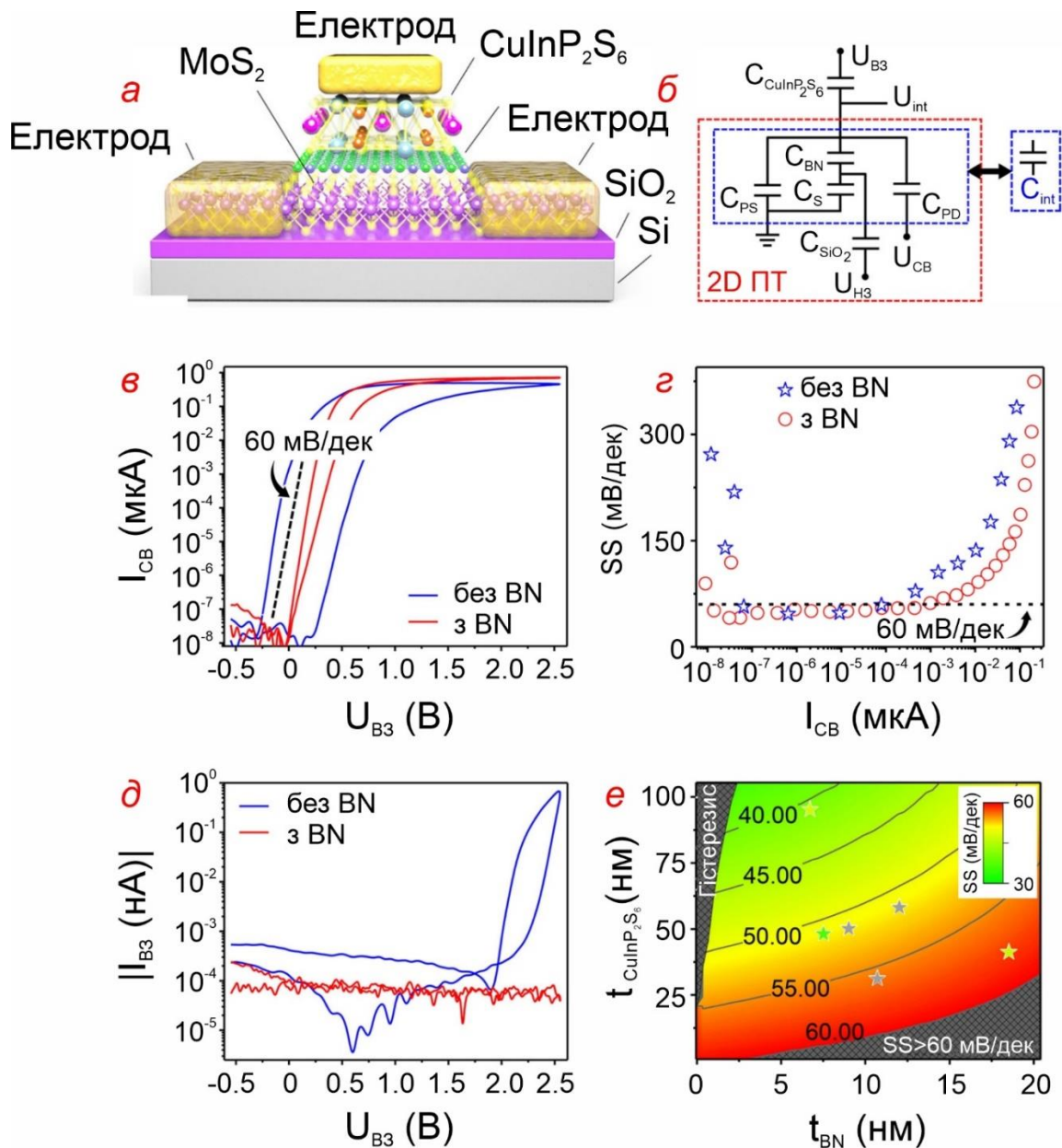


Рис. 8.22. Електричні характеристики польового транзистора ПТ з від'ємною ємністю на основі гетероструктури  $\text{CuInP}_2\text{S}_6/\text{BN}/\text{MoS}_2$  [285]. Принципова схема (а) та еквівалентна конденсаторна мережа (б)  $\text{CuInP}_2\text{S}_6/\text{BN}/\text{MoS}_2$  ПТВЄ. (в) Передавальні характеристики ПТ з керуванням через верхній затвор з міжфазним шаром h-BN та без нього. Товщина шару  $\text{CuInP}_2\text{S}_6/\text{MoS}_2$  ПТВЄ становить 49 нм, а в ПТВЄ  $\text{CuInP}_2\text{S}_6/\text{BN}/\text{MoS}_2$  - 48 нм. Товщина шару нітриду бору BN - 7.5 нм. (г,д), Характеристики SS –  $I_{\text{CB}}$  в конфігурації верхнього затвора для зворотної розгортки (г) та струму витoku (д) з шаром h-BN та без нього. (е) Контурний графік модельованого значення підпорогового розмаху напруги затвора SS як функція товщини шару  $\text{CuInP}_2\text{S}_6$  та шару BN при  $U_{\text{CB}} = 0.5$  В та  $U_{\text{H3}} = 0$  В. Символи - експериментальні дані [285].

З метою подальшої оптимізації характеристик ПТ-ВЕ [285] у верхній блок затворів були інтегровані тонкі шари нітриду бору h-BN за для узгодження ємності та зменшення струму витoku затвора, як показано на рис. 8.22а. Як слідує зі спрощеної еквівалентної схеми ємності на рис. 8.22б, включення шару BN товщиною 7.5 нм у верхній стек затвора може покращити відповідність ємності між  $\text{CuInP}_2\text{S}_6$  та базовим 2D польовим транзистором за рахунок зменшення  $C_{\text{int}}$ , що призводить до зменшення гістерезису з 607 до 98 мВ та незначну деградацію SS для режиму зворотної розгортки, як показано на рис. 8.22в і г відповідно. У той же час струм витoku затвора зменшується більш ніж на 3 порядки, як показано на рис. 8.22д. Результати моделювання показують без-гістерезисну характеристику ПТ-ВЕ ван-дер-Ваальса з 7.5 нм BN та 48 нм  $\text{CuInP}_2\text{S}_6$ , тоді як на рис. 8.22в спостерігається гістерезис величиною 98 мВ. Відхилення між експериментальними та розрахованими результатами можна пояснити нерівномірністю потенціалу та заряду на інтерфейсі  $\text{CuInP}_2\text{S}_6/\text{BN}$  через відсутність міжфазного металевого шару в реальному пристрої.

Для оцінки можливостей польового транзистора ван-дер-Ваальса з від'ємною ємністю для малопотужних додатків був виготовлений логічний інвертор [285]. Як показано на схемі (рис. 8.23а, б), він був побудований на основі двох послідовно з'єднаних ПТВЄ  $\text{CuInP}_2\text{S}_6/\text{MoS}_2$ , які виконують функцію підтягуючого навантаження та вихідного драйвера відповідно. Підтягуюче навантаження реалізувалося шляхом прямого підключення верхнього затвора ПТВЄ до спільного електроду витoku. Типовий інвертор ван-дер-Ваальса на ПТВЄ Ш/Д = 5.4/4.0 для ПТВЄ навантаження та Ш/Д = 2.4/5.5 для ПТВЄ драйвера (вихідного каскаду), показаний на зображенні скануючого електронного мікроскопу зі штучними кольорами на рис. 8.23в, де **Ширина** та **Довжина** відповідно позначають ширину та довжину транзисторних каналів. На рис. 8.23г представлені передавальні криві по напрузі: графік вхідної ( $U_{\text{ВХ}}$ ) та вихідної напруги ( $U_{\text{ВИХ}}$ ) інвертора при різних напругах живлення ( $U_{\text{Ж}}$ ). Інверсія сигналу чітко спостерігається при високому ( $U_{\text{ВИХ}}$ ) і низькому ( $U_{\text{ВХ}}$ ), навіть якщо ( $U_{\text{Ж}}$ ) знижується до 0.1 В як для прямої так і зворотної розгортки. Порівнюючи  $U_{\text{ВИХ}}$  та  $U_{\text{ВХ}}$ , максимальний коефіцієнт підсилення напруги  $\sim 24$  можна отримати для  $U_{\text{Ж}} = 1.5$  В, що значно вище у порівнянні з МОН-інверторами. Запас шуму інвертора (вставка на рис. 8.23д) наближається до ідеальної границі шуму ( $0.5 U_{\text{Ж}}$ ), що вказує на те, що даний інвертор має високу стійкість до електричних завад та



незважаючи на гістерезис у 380 мВ, викликаний поганим узгодженням ємності та внутрішнім ефектом від'ємного-диференціального опору, цілком підходить для інтеграції в багатоступінчасті логічні схеми.

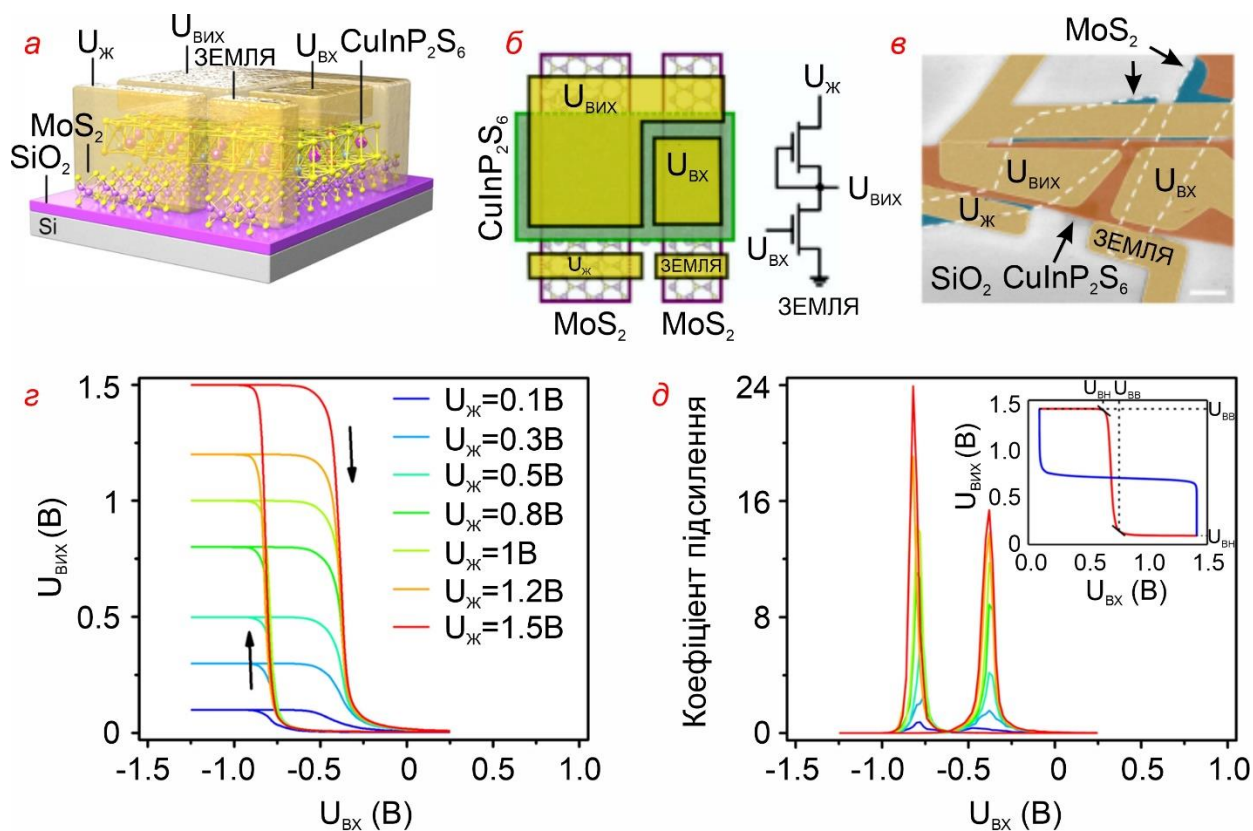


Рис. 8.23. Електричні характеристики інвертора на ПТВЄ. *a – в* Блок схема (*a*), принципова схема (*б*) та зображення скануючого електронного мікроскопа зі штучними кольорами (*в*) інвертора на основі гетероструктури ПТВЄ. Ш/В = 5.4/4.0 для транзистора навантаження та Ш/В = 2.4/ 5.5 для керуючого транзистора. Товщина шару  $\text{CuInP}_2\text{S}_6$  становить 42 нм. Масштаб - 2 мкм. (*г*) Передавальні характеристики при кімнатній температурі,  $U_{\text{вих}} - U_{\text{вх}}$  логічного інвертора, виміряного при різних напругах живлення  $U_{\text{ж}}$ . (*д*) Коефіцієнт підсилення по нарузі інвертора при різних напругах живлення  $U_{\text{ж}}$ . На вставці: Межі шуму ПТВЄ інвертора при  $U_{\text{ж}}=1.5$  В [285].

Широкий спектр гнучких електронних пристроїв зазвичай живиться від джерел збору енергії (energy harvesters), тому для мінімізації споживання енергії доцільно адаптувати технологію ван-дер-Ваальсових транзисторів з від'ємною ємністю до вказаних пристроїв [285]. Багатошарові структури  $\text{CuInP}_2\text{S}_6$  і  $\text{MoS}_2$

забезпечують хорошу механічну гнучкість ПТВЄ вдВ. На рис. 8.24 *a* і *б* показана структура та фотографія гнучкого  $\text{MoS}_2$  ПТВЄ з діелектричним шаром  $\text{CuInP}_2\text{S}_6$  на полієфірній підкладці товщиною 130 мкм. Гнучкий транзистор демонструє хороші параметри із петлею гістерезису та крутизною перемикавання нижче за 60 мВ, як показано на рис. 8.24*в*. Для дослідження стабільності роботи пристрою при статичній деформації розтягу, електричні характеристики були виміряні за допомогою гнучких ПТВЄ при різному радіусі згину. На рис. 8.24*д* представлені передавальні характеристики транзистора, виміряні на розтягу при згинанні із радіусом кривизни ( $R_k$ ) в діапазоні від 86.4 до 3.8 мм. Характеристика крутизни перемикавання менше за 60 мВ/дек була збережена навіть при зменшенні  $R_k$  до 3.8 мм, що менше мінімального радіусу згину, про який повідомлялося в попередніх роботах по органічних сегнетоелектричних пристроях [286].

Невелике зменшення струму у включеному стані зі зменшенням  $R_k$  виникає внаслідок зменшення поляризації  $\text{CuInP}_2\text{S}_6$ , викликаного деформацією розтягування, тоді як збільшення струму у вимкненому стані може бути результатом *п'єзотронного ефекту*<sup>1</sup> збільшення струму витоку затвора, індукованого  $\text{CuInP}_2\text{S}_6$  [287]. Несподівано, але вікно гістерезису гнучкого вдВ ПТВЄ зменшується до 80 мВ, при зменшенні радіусу кривизни до 4 мм, як показано на рис. 8.24*в*, що швидше за все, пов'язано зі зменшення коерцитивного поля напруженого  $\text{CuInP}_2\text{S}_6$  [288]. Цей висновок також підтверджується залежністю гістерезису від товщини, показаною на рис. 8.21*i*. Рисунок 8.24*е* ілюструє зміну мінімальної кривизни передавальної характеристики пристрою як функцію радіусу кривизни. Значення нижче за 30 мВ/дек можна досягти при радіусі кривизни більше за 12 мм, а при зменшенні  $R_k < 10$  мм параметр погіршується, що може бути результатом пригнічення сегнетоелектричної поляризації внаслідок електричного пробою в умовах екстремального вигину [289]. Однак очевидно, що всі значення  $SS_{\text{мін}}$  є кращими за термоелектронну межу, поки радіус вигину не досягає 3.8 мм. Випробування на кількість згинань показали характеристики перемикавання менше за 60 мВ/дек до 500 циклів. Успішна демонстрація гнучкого ПТВЄ із сегнетоелектричною і напівпровідниковою ван-дер-Ваальсовою гетероструктурою демонструє можливість створення пристроїв з

---

<sup>1</sup> П'єзотронний ефект — використання п'єзоелектричного потенціалу, який виникає в п'єзоелектричних матеріалах, в якості напруги «затвору» польового транзистору, для налаштування/контролю властивостей переносу носіїв заряду в каналі провідності.

наднизьким енергоспоживанням для нових мобільних обчислювальних систем.

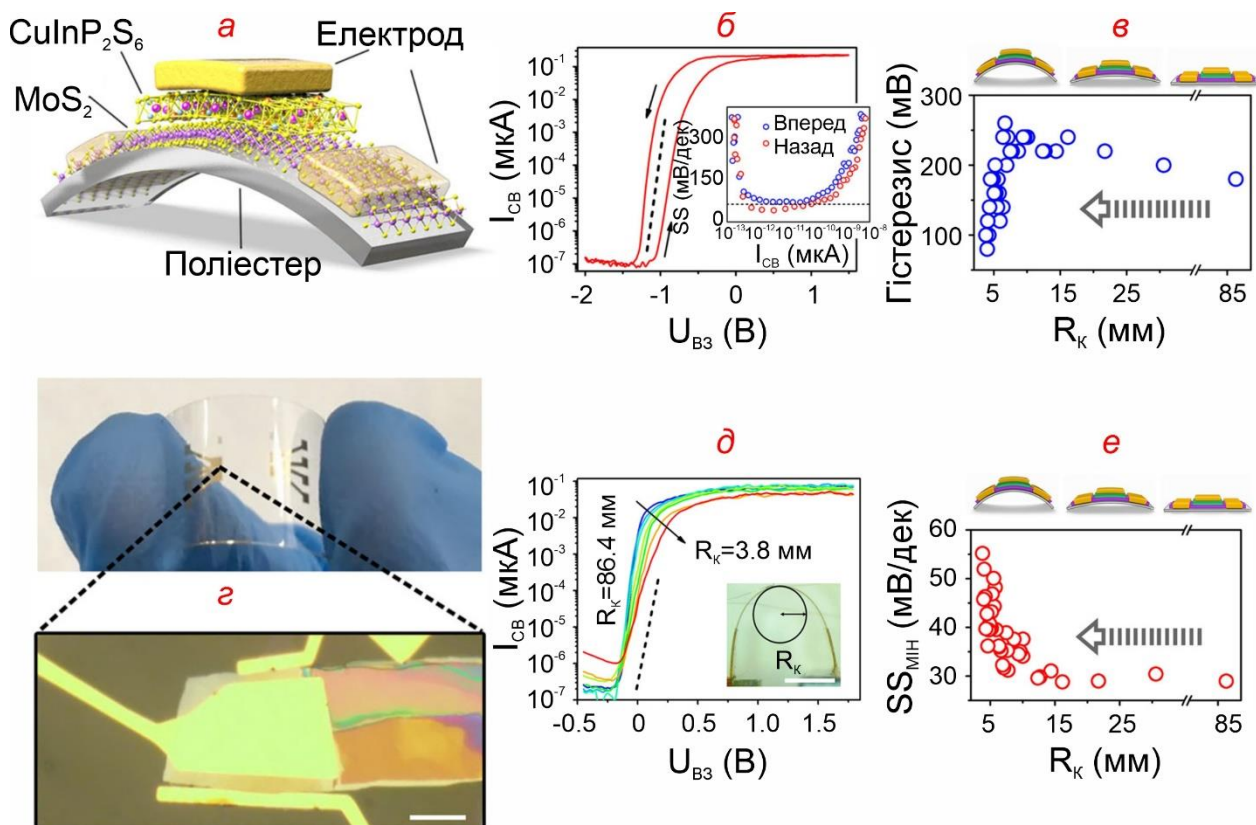


Рис. 8.24. Польовий транзистор з від’ємною ємністю на гнучкій полієфірній підкладці на основі гетероструктури  $\text{CuInP}_2\text{S}_6/\text{MoS}_2$ . *a, z* Схематична структура (*a*) і фотографія (*z*) транзистора. Товщина шару  $\text{CuInP}_2\text{S}_6$  становить 86.4 нм. Масштабна смуга - 10 мкм. (*б*) залежність  $I_{\text{CB}}-U_{\text{B3}}$  гнучкого транзистора.  $U_{\text{CB}} = 0.5$  В. На вставці залежність  $SS-I_{\text{CB}}$ . (*д*) Передавальні характеристики гнучкого вДВ ПТ-ВЄ, виміряні при згині зі значеннями  $R_{\text{K}}$  86.4, 12.4, 7.5, 5.8, 4.8, 4.2 і 3.8 мм. *в, e* Вплив радіусу кривизни на ширину гістерезису (*в*) і  $SS$  (*e*) вДВ ПТ-ВЄ [285].

### 8.5. Польовий транзистор на основі шаруватих кристалів $\text{Ni}_2\text{P}_2\text{S}_6$

Як було показано раніше, шаруваті фосфорхалькогеніди металів з молекулярною формулою  $\text{MPX}_3$  ( $\text{M} = \text{Mn, Fe, Co, Ni}$  тощо та  $\text{X} = \text{S, Se}$ ) з’явилися як новий клас напівпровідників для різних каталітичних та оптоелектронних застосувань. Мала ширина забороненої зони (для об’ємного  $\text{NiPS}_3 \sim 1.6$  eV), дозволяє застосовувати їх у пристроях з дуже тонкими напівпровідниковими каналами. Автори роботи [290]



повідомили про перше успішне виготовлення польового транзистора (FET) з використанням багат шарового  $\text{NiPS}_3$ , який виявляє поведінку напівпровідника n-типу. Пристрої, що використовують об'ємний та багат шаровий  $\text{NiPS}_3$  із золотими контактами, показують співвідношення Увімкнено/Вимкнено  $-10^3-10^5$  при температурі  $25^\circ\text{C}$ . Характеристики приладу показують збільшення струму у включеному стані зі зменшенням порогової напруги.

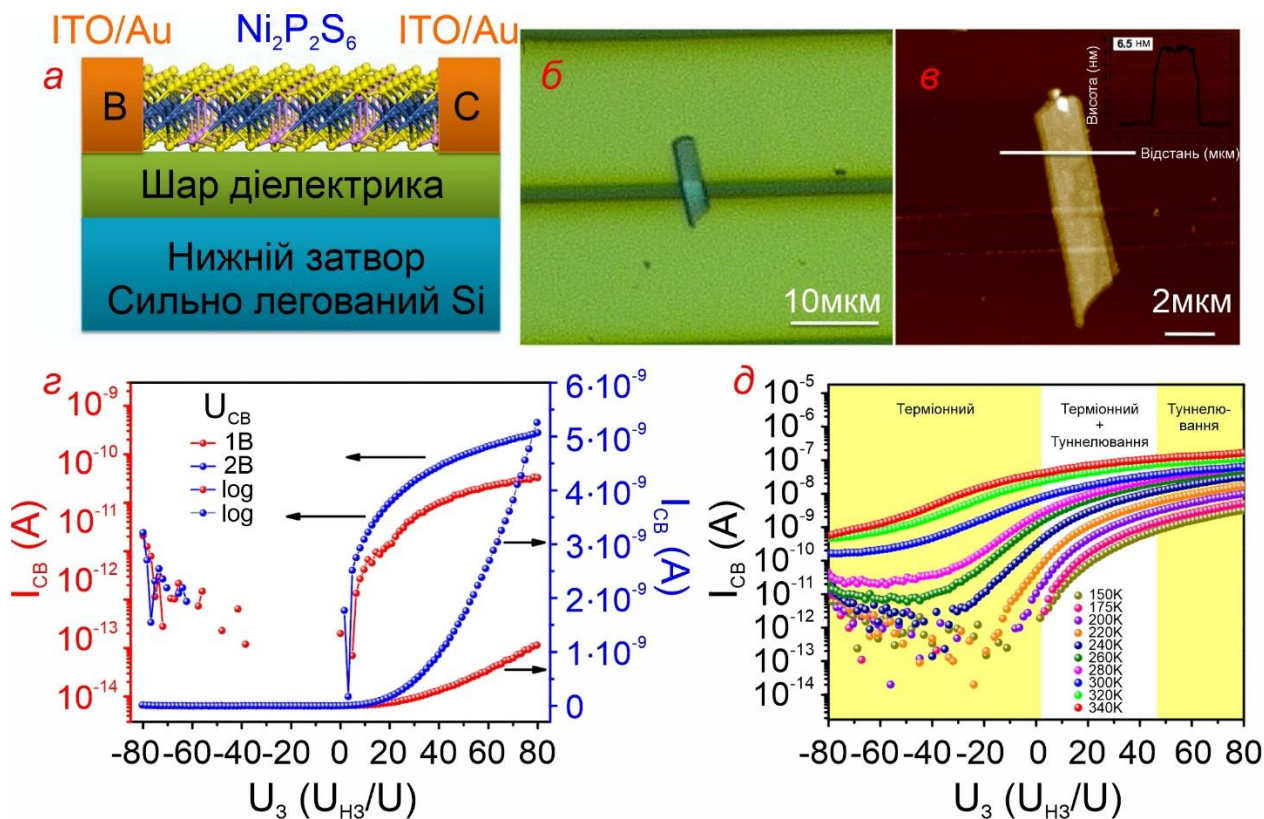


Рис. 8.25. (а) Схема багат шарового польового транзистора  $\text{NiPS}_3$ . (б) Оптична мікрофотографія типового пристрою  $\text{NiPS}_3$ . (в) Атомно-силове мікроскопічне зображення лусочки  $\text{NiPS}_3$  6.5 нм на  $\text{Si/SiO}_2$  з контактними площадками  $\text{ITO}^2/\text{Au}$  та відповідним профілем висоти, вимірним на  $\text{NiPS}_3$ . Оксид індію, легований оловом. (г) Струм стік-витік як функція напруги на затворі. (д) Температурно-залежні передавальні характеристики пристрою [290].

Пристрої, використані в цьому дослідженні, були підготовлені стандартним методом механічного відлущування за допомогою скотча та перенесення матеріалу на попередньо виготовлені контактні площадки на високолегованому кремнії, який виконував функцію

<sup>2</sup> ITO-Tin-doped indium oxide

нижнього затвору із шаром діелектрика  $\text{SiO}_2$  товщиною 230 нм. Металеві контакти стоку та витоку були створені на основі ІТО/Au (оксид індію, легований оловом/золото) товщиною 10/60 нм відповідно. Товщина шару  $\text{NiPS}_3$  була виміряна за допомогою атомно-силової мікроскопії (АСМ). У пристроях було використано кілька пластівців мікронного розміру з товщиною від 1.5 до 60 нм, що складає 2–75 структурних шарів. Представлені польові транзистори працювали з керуванням за допомогою нижнього затвору. На рис. 8.25 представлений транзистор на основі одиночної пластини великого розміру товщиною  $\sim 6.5$  нм та його передавальні характеристики.

### **8.6. Малопотужний сегнетоелектричний транзистор для реалізації логічного елементу «або» на основі гетеропереходу ван-дер-Ваальса $\text{CuInP}_2\text{S}_6/\text{MoS}_2$**

При одночасному використанні верхнього та нижнього затвору двухзатворного польового транзистора з'являється можливість організації різних логічних функцій. Перевагою такого підходу можна вважати суттєве спрощення топології пристрою, так як в класичній ТТЛ схемотехніці для побудови аналогічного елементу необхідно від двох до 4-х транзисторів, що ускладнює логічну комірку, збільшує його робочий струм та зменшує його швидкодію. В роботі [291] був запропонований варіант будови логічного елементу «або» на основі гетеропереходу ван-дер-Ваальса  $\text{CuInP}_2\text{S}_6/\text{MoS}_2$  з використанням малопотужного сегнетоелектричного транзистора. Використовуючи підсилення електричного поля сегнетоелектричним матеріалом, вДВ транзистор забезпечує крутизну передавальної характеристики (SS) 52 мВ/дек (мінімальне SS 40 мВ/дек), що менше межі Больцмана при кімнатній температурі. Сегнетоелектричний транзистор з подвійним затвором демонструє відмінну логічну роботу АБО з напругою живлення менше 1 В.

На рис. 8.26а показана схематична структура сегнетоелектричного транзистора ван-дер-Ваальса  $\text{CuInP}_2\text{S}_6/\text{MoS}_2$  з подвійним затвором, що складається з багатошарового матеріалу каналу провідності  $\text{MoS}_2$ , а також  $\text{CuInP}_2\text{S}_6$  і  $\text{HfZrO}_x$  в якості верхнього і нижнього діелектрика відповідно. Сильно легована кремнієва підкладка служить нижнім затвором. Морфологія поверхні сегнетоелектричного транзистора  $\text{CPIS}/\text{MoS}_2$  показана на рис. 8.26б, виміряна за допомогою атомно-силового мікроскопа (АСМ), де

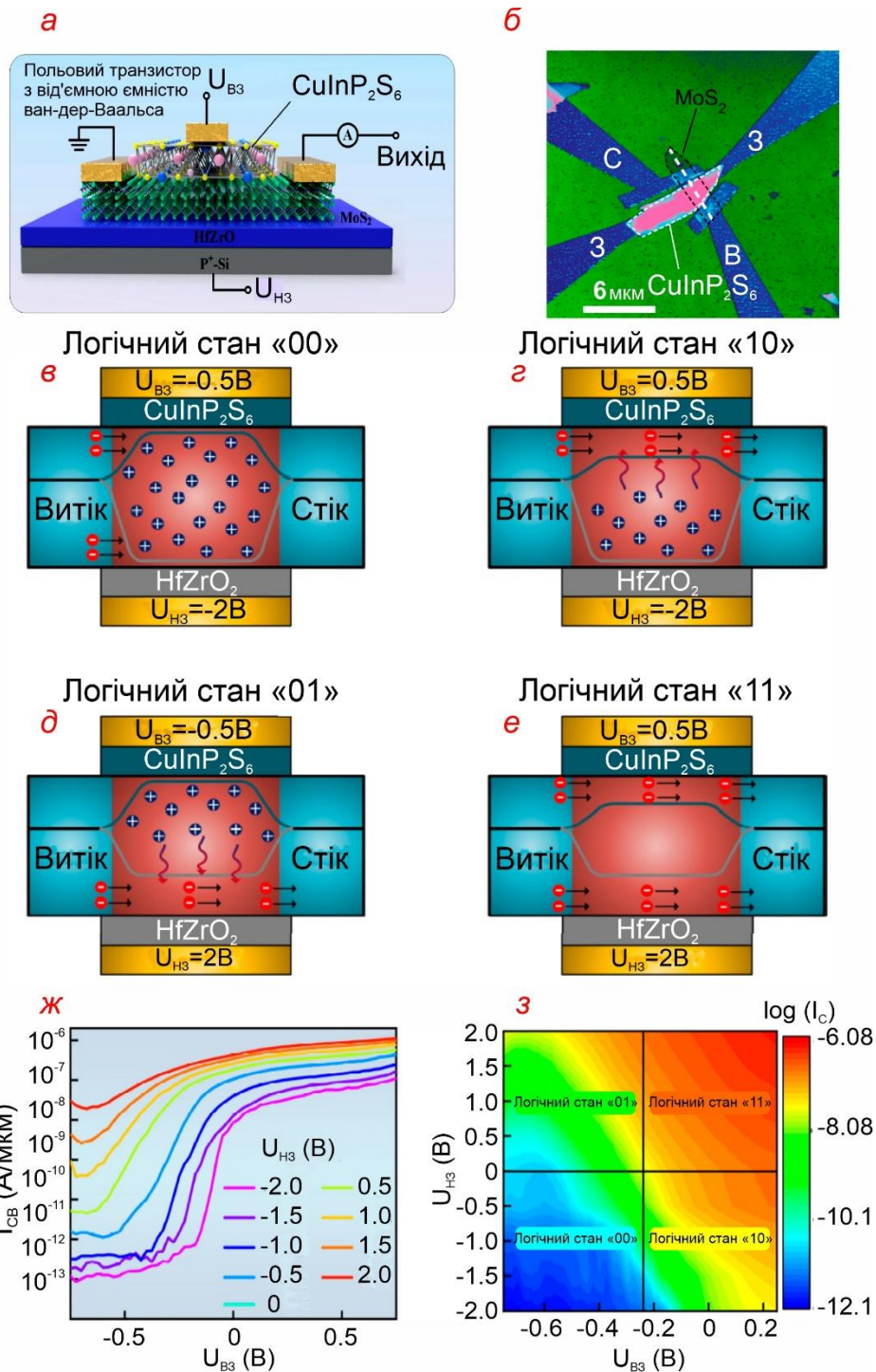


Рис. 8.26. (а) Принципова схема сегнетоелектричного транзистора  $\text{CuInP}_2\text{S}_6/\text{MoS}_2$ . (б) Морфологія поверхні сегнетоелектричного транзистора отримана за допомогою АСМ. (в-е) Схематичні ілюстрації механізму роботи логіки АБО транзистора  $\text{CuInP}_2\text{S}_6/\text{MoS}_2$ . (в) Логічна операція «00». (г) Логічна операція «10». (д) Логічна операція «01». (е) Логічна операція «11». (ж) Передавальна характеристика роботи  $\text{CuInP}_2\text{S}_6/\text{MoS}_2$  вдВ транзистора. (з) 2D-відображення вихідних сигналів  $\log(I_C)$  як функції вхідних сигналів  $U_{B3}$  та  $U_{H3}$  [291].

довжина затвора трохи коротша за канал провідності. Товщина шару  $\text{MoS}_2$  становить приблизно 9 нм, що гарантує високу швидкодію і надійність пристрою. Як показала практика, одношарова плівка  $\text{MoS}_2$  легко пошкоджується зовнішніми факторами, демонструючи низьку провідність, високий контактний опір і погану надійність.

Транзистор з подвійним затвором демонструє якісні характеристики перемикання завдяки кращому електростатичному контролю над каналом та забезпечує два незалежних елементи його керування. Модулюючи інтенсивність електростатичного поля верхнього і нижнього затворів,  $I_{\text{св}}$  і  $U_{\text{пор}}$  можна безперервно регулювати.  $I$ - $U$  характеристика транзистора з подвійним затвором проілюстрована на рис. 8.26ж при  $U_{\text{с}}=0.1\text{В}$ , при цьому  $U_{\text{вз}}$  безперервно змінюється від  $-0.75\text{ В}$  до  $0.75\text{ В}$ , а на  $U_{\text{нз}}$  підтримується постійна напруга від  $-2\text{ В}$  до  $+2\text{ В}$  з кроком  $0.5\text{ В}$ . Зі збільшенням напруги на нижньому затворі  $U_{\text{нз}}$  поведінка транзистора з подвійним затвором поступово змінюється від режиму перемикання, яка характерна для польових транзисторів, до стану, подібного до керованого опору, нормально увімкненого, і на яку не впливає верхній затвор, що вказує на те, що нижній та верхній затвори можуть добре сумісно працювати. Завдяки існуванню нижнього каналу, струм у включеному стані збільшився в 10 разів порівняно з транзистором з одним верхнім затвором. У той же час під дією двонаправленого електричного поля весь канал виснажується, а струм у вимкненому стані зменшується на два порядки. Логічна операція АБО є основною логічною одиницею в цифрових схемах, і раніше вона була реалізована за допомогою архітектури з двома вентилями. Логічна функція АБО сегнетоелектричного  $\text{vdW}$  транзистора  $\text{CuInP}_2\text{S}_6/\text{MoS}_2$ , може бути створена за рахунок використання електродів верхнього і нижнього затвора в якості входних терміналів відповідно. Щоб чітко показати логічну функцію АБО транзистора  $\text{MoS}_2$  з подвійним затвором зі структурою  $\text{CuInP}_2\text{S}_6/\text{MoS}_2/\text{HfZrO}_x$ , на рис. 8.26з показано двовимірне зображення  $\log(I_{\text{св}})$  як функції входних сигналів на верхньому  $U_{\text{вз}}$  і нижньому  $U_{\text{нз}}$  затворах. Вихідні сигнали  $\log(I_{\text{св}})$  погані, коли входний сигнал знаходиться в стані «00», як показано в синій області рис. 8.26з. У міру перетворення входних сигналів, вихідні сигнали, очевидно, підсилюються, особливо коли застосовується входний сигнал стану «11». Регулюючи входну напругу затвора, логічну операцію АБО можна реалізувати в одноканальному транзисторі  $\text{MoS}_2$ , так що складність цифрових схем може бути суттєво та ефективно зменшена.

Що ще важливіше, енергоспоживання сегнетоелектричного вДВ транзистора  $\text{CuInP}_2\text{S}_6/\text{MoS}_2$  з логікою АБО обмежене через низький струм витоку.

Металооксидний напівпровідниковий польовий транзистор є пристроєм, який керується напругою та характеристика провідності якого повністю залежить від того, чи сформований канал електростатичної індукції. Стан провідності транзистора контролюється висотою бар'єру між стоком і витокком. Для транзисторів з подвійним затвором висота бар'єру з обох боків каналу визначає струм провідності пристрою. Щоб краще зрозуміти механізм провідності, інтуїтивне розуміння можна отримати з діаграми енергетичних зон. На рис. 8.26 показано, як змінюється висота бар'єру для різних вхідних сигналів. Як показано на рис. 8.26в, при  $U_{\text{ВЗ}}=-0.5\text{В}$  та  $U_{\text{НЗ}}=-2\text{В}$ , бар'єри верхнього і нижнього каналів формуються одночасно, спонукаючи менше електронів рухатися від витоку до стоку. Таким чином, вихідною логікою пристрою є стан «0». Коли логічний вхідний сигнал «01» або «10» подається на два входи, бар'єр інтерфейсу  $\text{MoS}_2$  зменшується таким чином, що формується верхній або нижній електронний канал, як показано на рис. 8.26г,д. Порівняно з вхідними сигналами «00», струм у включеному стані збільшується через утворений єдиний електронний канал. Однак, оскільки один канал знаходиться в стані накопичення, кулонівське розсіювання в іншому каналі посилюється через з'єднання верхнього і нижнього каналів, як показано на рис. 8.26г,д що означає, що вихідний струм частково обмежений. Тільки коли вхідний сигнал «11» подається до двох затворів, верхній і нижній інверсійні канали формуються одночасно, як показано на рис. 8.26е, що призводить до збільшення провідності між витокком і стоком. У цьому випадку вихідний струм зростає порівняно з логічними вхідними сигналами «10» і «01».

Отримані результати свідчать про те, що логічна операція АБО може бути реалізована в одному 2D вДВ транзисторі. У порівнянні з польовими транзисторами на основі кремнію, велике відношення площі поверхні до об'єму 2D-матеріалів дозволяє побудувати декілька логічних вентилів на окремих 2D-транзисторах, що значно покращує щільність мікросхем і сприяє зменшенню споживання енергії. Крім того у транзистора  $\text{CuInP}_2\text{S}_6/\text{MoS}_2$  великий потенціал у додатках із наднизькою потужністю завдяки своїй конструкції, відмінній крутизні передавальної характеристики та низькій напрузі живлення.

## **8.7. Нейроморфні обчислення: пристрої, апаратне забезпечення та додатки на основі двовимірних матеріалів**

Звичайні обчислення, засновані на архітектурі фон Неймана, більше не можуть задовольнити вимогам додатків штучного інтелекту (ШІ). Нейроморфні обчислення, що моделюють структури та принципи, які запозичені від людського мозку, надають альтернативний і перспективний підхід для ефективної обробки інформації з низьким рівнем енергоспоживання. Нещодавній прогрес у нейроморфних обчисленнях, завдяки новітнім двовимірним (2D) матеріалам на основі обнадійливих штучних синапсів і нейронів, що використовують пристрої на основі резистивного перемикачів, двовимірної пам'яті і транзисторам на основі сегнетоелектриків, обіцяють справжню революцію в розвитку людино-подібних систем штучного інтелекту [292].

### ***Біологічні нейрони та синапси***

У нейронній системі кори головного мозку людини нейрони є однією з основних структурних і функціональних одиниць у вигляді високодиференційованих клітин для відчуття подразників, виконання нейронної стимуляції та обробки інформації. Рисунок 8.27а ілюструє основну обробку сигналу через нейрон. Один біологічний нейрон зазвичай складається з дендритів, з тіла клітини (соми) та аксона, як показано на рис. 8.27б. Дендрити являють собою відростки, що виходять з тіла клітини. Вони можуть тягнутися на сотні мікрон та багаторазово розгалужуватися, утворюючи складне «дендритне дерево». Дендрити відповідають за отримання біологічних сигналів. З тіла клітини часто виходить декілька дендритів, але не більше одного аксону, хоча останній може розгалужуватись сотні разів. На більшості синапсів сигнали передаються від аксона одного нейрона до дендрита іншого. Ці сигнали потім інтегруються сомою шляхом визначення відкриття/закриття збудливих/гальмуючих напруг/ліганд-керованих іонних каналів для контролю мембранного потенціалу. Якщо мембранний потенціал перевищує деяке порогове значення, генерується потенціал дії у формі електричних пікових сигналів. Інакше, потенціал дії не запускається. Цю функцію нейронів можна описати в моделі «інтегруй і ввімкни», як показано на рис. 8.27в. Після цього сигнали потенціалу послідовності передаються пост-нейрону через аксон. Далі сигнали мають бути масштабовані відповідно до



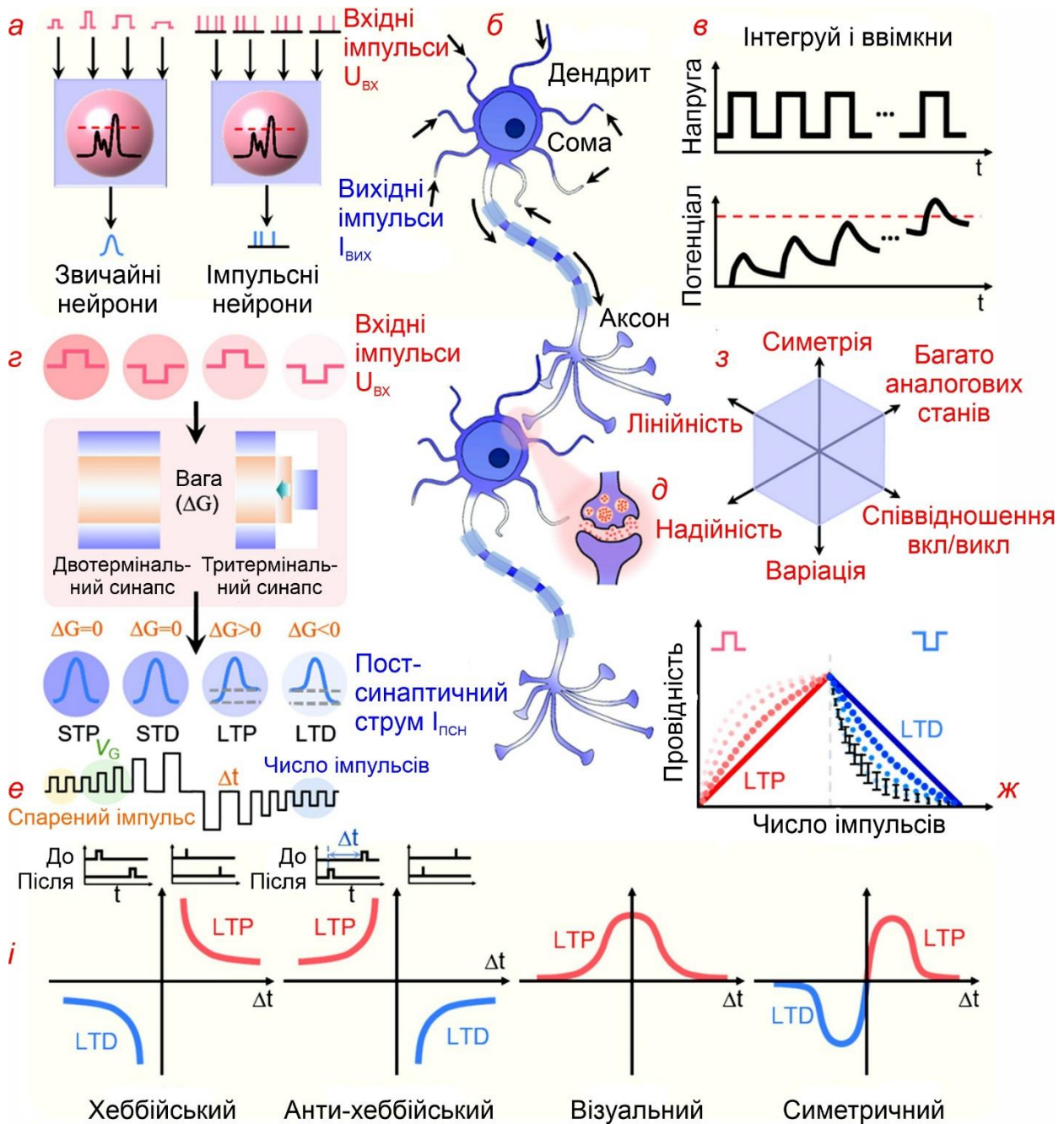


Рис. 8.27. Основні функції та електричні характеристики нейронів і синапсів. (а) Основна обробка сигналів нормальних нейронів і імпульсних нейронів. (б) Будова біологічних нейронів. (в) Характеристики нейронів «інтегруй і ввімкни». (г) Основні можливості масштабування сигналів синапсів. (д) Схема біологічного синапсу. (е) Параметри, пов'язані з імпульсами модуляції синаптичної пластичності. (з) Показники штучних синаптичних пристроїв. (ж) Ілюстрація характеристик модуляції синаптичної ваги, включаючи лінійність, симетрію, аналоговий стан та варіації. (и) Чотири типи симетрично залежних від часу пластичностей (STDP) [292].



синаптичної ваги синапсами [рис. 8.27δ], які з'єднують пре-нейрон з пост-нейронами. Синаптичні вихідні сигнали нарешті доставляються до дендритів пост-синаптичних нейронів. Синапси мають важливе значення для реалізації навчання, пам'яті та адаптивності мозку людини. Вищезгадана синаптична вага, також відома як сила синаптичного зв'язку, показує ефективність передачі сигналу між сусідніми нейронами і регулюється різними методами, такими як навчання та стимул. Зміни синаптичної ваги, що також відноситься до синаптичної пластичності, містить два основних типи, а саме короткочасну синаптичну пластичність (short-term synaptic plasticity (STP)) і довгострокову синаптичну пластичність (longterm synaptic plasticity (LTP)), які закладають основу для тимчасової та тривалої пам'яті. Кожен тип включає функції підсилення та послаблення, тобто короткочасне підсилення/послаблення (short-term potentiation/depression (STP/STD)) і довгострокове підсилення/послаблення (long-term potentiation/depression (LTP/LTD)). Інші важливі синаптичні функції містять збуджуючий/гальмуючий пост-синаптичний потенціал (excitatory/inhibitory postsynaptic potential current (EPSC/IPSC)), сприяння/приниження парних імпульсів (paired-pulse facilitation/depression (PPF/PPD)) і пластичність, яка залежить від часу/швидкості/амплітуди. Серед цих функціональних можливостей симетрично залежна від часу пластичність (symmetric spiking time-dependent plasticity (STDP)), яка включає відносний час пре-синаптичних/пост-синаптичних сигналів і потенціалів дії за правилом Хеббі, яка сприяє реалізації неконтрольованого навчання за допомогою синаптичного регулювання ваги. Відповідно до співвідношення синаптичної пластичності-імпульсного інтервалу часу, правила навчання STDP розбиті на чотири категорії (рис. 8.27i), тобто асиметричний хеббійський STDP, асиметричний антигеббійський STDP, симетричний антигеббійський STDP і симетричний геббійський STDP [292].

### ***Вузькоспеціалізовані ANN та імпульсні SNN нейронні мережі***

Загалом, усі штучні мережі, що імітують мозок людини, є штучними нейронними мережами. Найбільш широко досліджувані й застосовувані нейронні мережі містять вузько спеціалізовані ANN (Applied Neural Networks) та SNN (Spiking Neural Networks). Архітектура та особливості цих двох репрезентативних узагальнених штучних нейронних мереж представлені на рис. 8.28.

Вузкоспеціалізована нейронна мережа ANN відноситься до ранніх нейронних мереж, які були вперше запропоновані на основі математичних алгоритмів у 1943 році. Нині ANN, включаючи рекурентні нейронні мережі (RNN), нейронні мережі згортки (CNN) і нейронні мережі глибокого навчання (DNN), широко застосовуються для розпізнавання зображень/мовлення, класифікації та роботизації на основі ШІ.

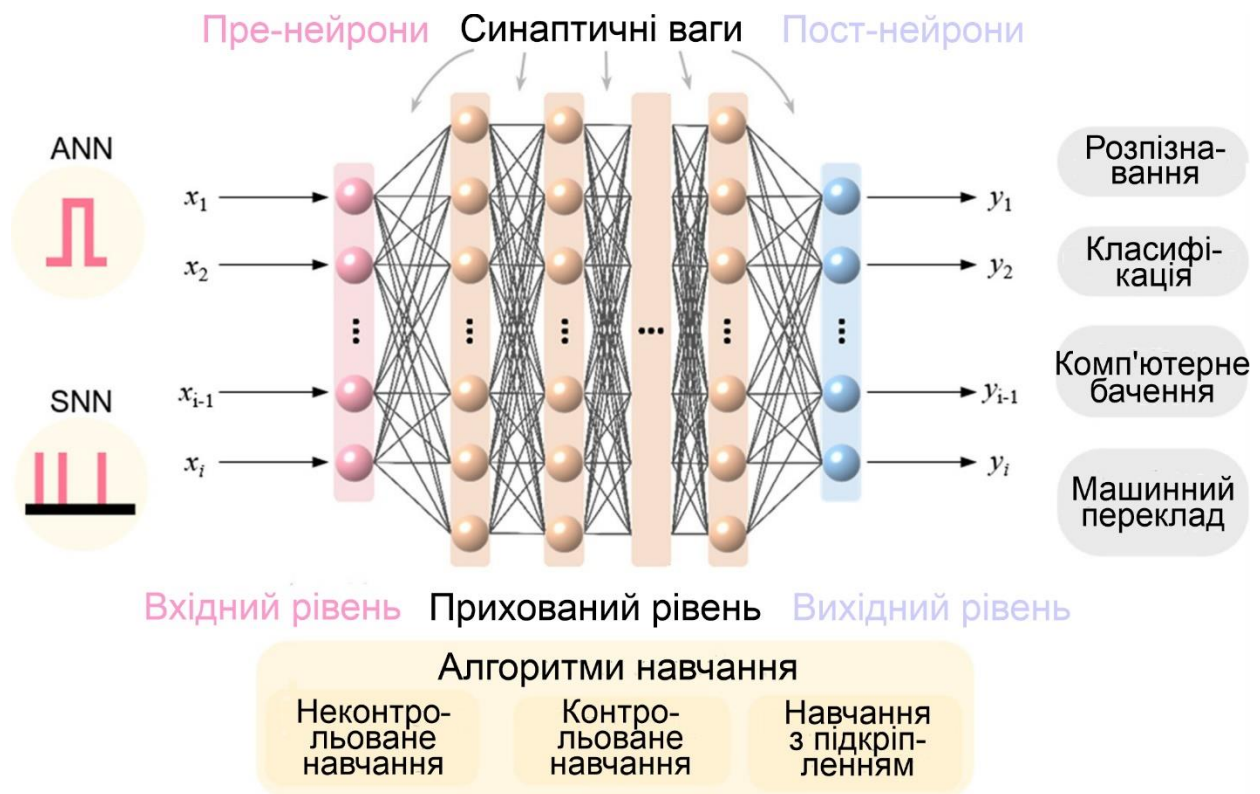


Рис. 8.28. Архітектура та особливості нейронних мереж ANN і SNN [292].

На відміну від ANN, в SNN (імпульсні нейронні мережі) нейрони обмінюються короткими імпульсами однакової амплітуди (у біологічних нейронах відповідно - 1-2 мс та  $\sim 100$  мВ). Вона є найреалістичнішою, з погляду фізіології, моделлю штучних нейронних мереж [292]. Керовані подіями SNN, що передають стрибки лише зрідка, подібно до людського мозку, значною мірою економлять енергію. Потенціал нейрона можна розглядати як напругу на конденсаторі, який з'єднується паралельно з резистором і заряджається вхідними струмами. Досягнувши порогового значення, видає вихідний імпульс, який представляє потенціал дії, після чого потенціал спокою відновлюється. Біологічні нейронні мережі можна

імітувати за допомогою енергоефективної апаратної реалізації SNN. Однак для цього потрібні ефективні алгоритми навчання та добре налагоджені набори даних, яких все ще бракує, що обмежує практичне застосування SNN.

### ***Штучні нейрони та синапси***

Відповідно до форм електричного сигналу, штучні нейрони для нейроморфних обчислювальних систем можна розділити на два типи: звичайні нейрони, які обробляють безперервні аналогові сигнали, які використовуються для штучних нейронних мереж, і імпульсні нейрони, які працюють з імпульсними сигналами для SNN [292]. Вхідні імпульси, що відповідають сигналам, отриманими від біологічних дендритів, будуть інтегровані та передані у вихідні імпульси через штучні нейрони, як показано на рис. 8.27а. Функції штучних синапсів проілюстровані на рис. 8.27г де наведено структури синаптичних пристроїв з двома або трьома терміналами. В штучному синапсі синаптична вага зазвичай імітується провідністю. Синаптичні функції можна модулювати кількома параметрами, пов'язаними з параметрами імпульсів, такими як форма, щільність, амплітуда, ширина і кількість вхідних електричних імпульсів, це показано на рис. 8.27е. Хороша енергонезалежність наділяє подібні пристрої синаптичними властивостями.

Для покращення точності та енергоефективності роботи синаптичних пристроїв, зокрема симетричне та лінійне оновлення провідності, аналогові стани з багатьма рівнями, великий динамічний діапазон провідності, невеликий розкид параметрів, хорошу надійність та низьке споживання енергії (Рис. 8.27з,ж). Для ідеальних штучних синапсів зміна параметрів від циклу до циклу та від пристрою до пристрою шкідливо впливає на якість навчання, отже виникає потреба у їх хорошій повторюваності. Що стосується ідеальних штучних синапсів для розпізнавання образів потрібна хороша витривалість для правильного оновлення синаптичної ваги протягом більше ніж  $10^9$  кроків і тривале його збереження протягом більше 10 років. Як штучні нейрони, так і синапси можуть бути реалізовані за допомогою технології енергонезалежної пам'яті. Для цих пристроїв ключові характеристики, зокрема швидкість читання/запису, збереження даних, витривалість та енергоспоживання, безпосередньо впливають на відповідну синаптичну та нейронну поведінку. Для прикладу

розглянемо один з варіантів реалізації електронного синапсу на основі  $\text{CuInP}_2\text{S}_6$ .

### **8.7.1. Електронний синапс на основі 2D сегнетоелектрика $\text{CuInP}_2\text{S}_6$**

Мемристори з синаптичною поведінкою та біологічними функціями інтенсивно вивчалися як важливий компонент нейроморфних обчислювальних систем, які обіцяють вирішити проблему споживання енергії в сучасних комп'ютерах на основі архітектури фон Неймана. Однак резистивний механізм перемикавання мемристорів, який спирається на стохастичному утворенні ниток провідності, призводить до поганої повторюваності параметрів від циклу до циклу (по часу) та (просторової) їх варіації від комірки до комірки. Поява мемристорів на основі 2D сегнетоелектричних матеріалів дає потенційну можливість уникнути цих проблем. У статті [293] були досліджені параметри вертикальних діодів  $\text{Au/CuInP}_2\text{S}_6/\text{Ti}$  з використанням відшарованої сегнетоелектричної пластинки  $\text{CuInP}_2\text{S}_6$ . За допомогою сегнетоелектричного перемикавання  $\text{Au/CuInP}_2\text{S}_6/\text{Ti}$  діод реалізує резистивне перемикавання із співвідношенням увимкнено/ввимкнено більше ніж  $6 \times 10^3$ . Вимірювання стабільності по часу показує невелику зміну напруги запису та зтирання на 5.3% та 9.1% відповідно. Ключові синаптичні характери поведінки успішно імітуються такою системою, проявляючи потенційне застосування діода  $\text{Au/CuInP}_2\text{S}_6/\text{Ti}$  у нейроморфних обчислювальних системах. В роботі [293] з використанням даної структури була продемонстрована можлива емулюція режиму нейронного навчання шаблонів та досліджена поведінка пам'яті за допомогою матриці  $3 \times 3$   $\text{Au/CuInP}_2\text{S}_6/\text{Ti}$ .

Поляризаційні заряди сегнетоелектричної плівки  $\text{CuInP}_2\text{S}_6$  модулюють висоту бар'єру інтерфейсу метал/ $\text{CuInP}_2\text{S}_6$  і таким чином керують резистивним перемиканням. За рахунок такої поведінки опору діод  $\text{CuInP}_2\text{S}_6$  використовується як електронний синапс, який симулює ключові функції біологічних синапсів, включаючи пластичність, залежну від амплітуди імпульсів (spike-amplitude-dependent plasticity (SADP)), пластичність, залежну від частоти імпульсів (spike-rate-dependent plasticity (SRDP)), сприяння парних імпульсів (paired-pulse-facilitation (PPF)), послаблення парних імпульсів (paired-pulse-depression (PPD)) і пластичність, залежну від довжини імпульсу (spike-time-dependent plasticity (STDP)).

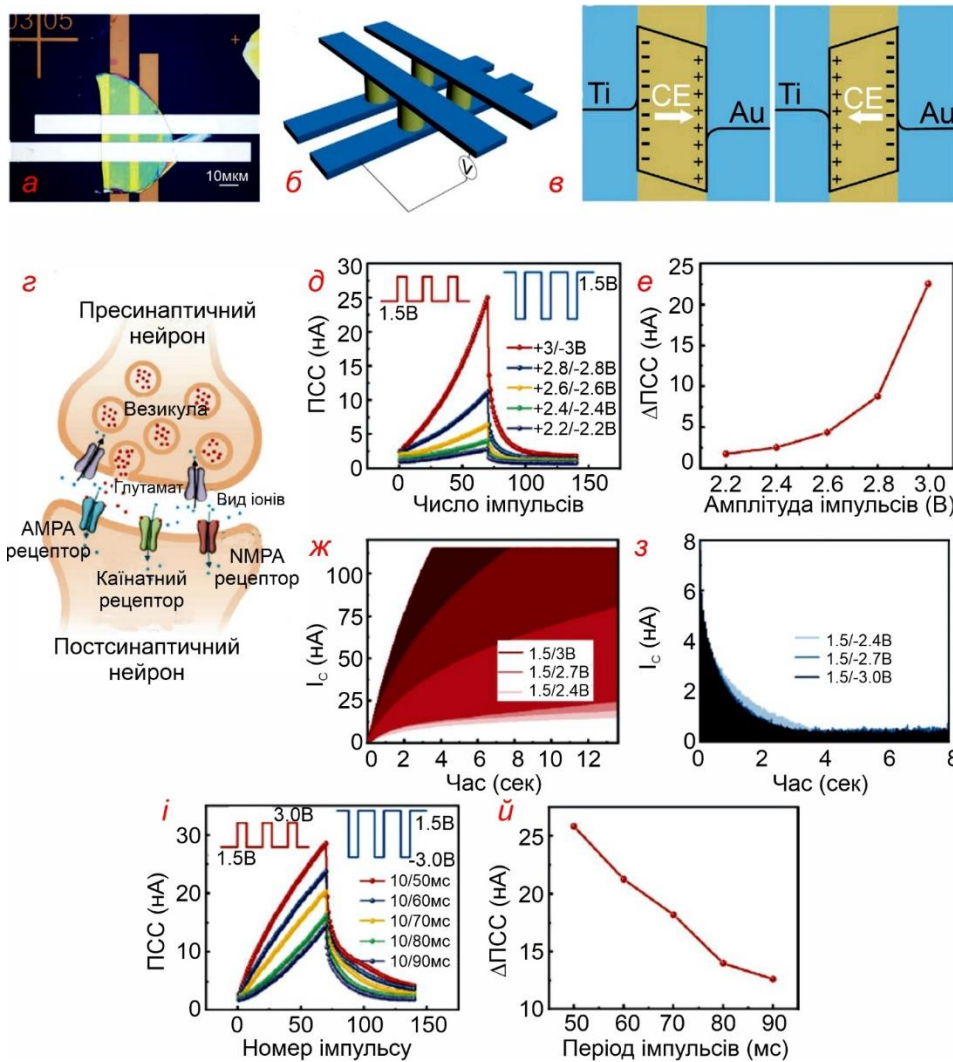


Рис. 8.29. **(а)** Оптичне зображення матриці штучних синапсів  $2 \times 2$ , виготовленої на пластині  $\text{CuInP}_2\text{S}_6$  товщиною 167 нм. Розмір області перекриття  $10 \mu\text{m} \times 10 \mu\text{m}$ . **(б)** Схема методу вимірювання. **(в)** Енергетична діаграма діода  $\text{CuInP}_2\text{S}_6$ , що відповідає двом протилежним напрямкам поляризації. **(г)** Схема біологічного синапсу. **(д)** PSC сегнетоелектричного діода  $\text{CuInP}_2\text{S}_6$  при подачі 70 додатніх і 70 від'ємних імпульсів, шириною 10 мс і періодом 50 мс. Амплітуда імпульсу змінювалась  $\pm 2.2$  до  $\pm 3.0$  В для дослідження пластичності яка залежить від амплітуди імпульсу (spike-amplitude-dependent plasticity (SADP)). **(е)** Розрахована зміна постсинаптичного струму (PSC-PSC) після подачі позитивних імпульсів з різною амплітудою на основі даних **(д)**. Динамічна реакція на чергу імпульсів з різною амплітудою імпульсів: **(ж)** додатні та **(з)** від'ємні, шириною імпульсів 10 мс та періодом імпульсів 50 мс. **(и)** Пост синаптичний струм при подачі черги імпульсів  $\pm 3$  В, шириною 10 мс, і періодом від 50 до 90 мс. **(й)** Зміна PSC при подачі додатніх імпульсів з різними періодами, розраховані на основі **(и)** [293].

На рис. 8.29 $г$  показана модель робочого механізму біологічного синапсу. Коли потенціал дії поширюється вздовж пресинаптичного нейрона і досягає клітинної мембрани в кінці аксона, вольт залежні кальцієві (Ca) канали активуються, і  $Ca^{2+}$  дифундує в пресинаптичний термінал. Це штовхає нейромедіаторні везикули до клітинної мембрани, вивільняючи нейромедіатори в синаптичну щілину. L-глутамат є основним нейромедіатором збудження і діє на рецептори постсинаптичного терміналу. Активовані акцептори забезпечують приплив іонів (наприклад,  $Na^+$ ,  $K^+$  і  $Ca^{2+}$ ) у постсинаптичну клітинну мембрану. Це подальше зростання іонів у постсинаптичному терміналі індукує постсинаптичний струм і в кінцевому підсумку довгострокове підсилення синапсу (що позначається збільшенням синаптичної ваги  $W$ ). У моделі синапсу потенціал дії на пресинаптичному терміналі та постсинаптичний струм імітуються імпульсом вхідної напруги стоку та струмом стоку, який зчитується при базовій напрузі. Синаптична вага  $W$  представлена провідністю CIPS-діода. На рис. 8.29 $д$  показані характеристики підсилення та послаблення діода CIPS, у випадку, коли послідовні імпульси напруги з різною амплітудою (70 додатних імпульсів і 70 від'ємних імпульсів, тривалістю = 10 мс і періодом = 50 мс) подаються до пристрою як синаптичний вхід. Вимірний струм при базовій напрузі 1.5 В після кожного імпульсу визначається як постсинаптичний струм (PSC). Як показано на рис. 8.29 $е$ , при однаковому номері імпульсу більша амплітуда імпульсу призводить до більшої зміни PSC, демонструючи більшу зміну синаптичної ваги. Динамічний процес підсилення та послаблення показано на рис. 8.29 $ж,з$  відповідно, що демонструє, що більша амплітуда імпульсу призводить до більш швидкого підсилення або послаблення. Це добре відоме як SADP. Тим часом, на основі рис. 8.29 $ж$  мінімальне споживання енергії на один імпульс можна розрахувати на рівні 5.63 пДж. На рис. 8.29 $і$  показано PSC, коли на пристрій подаються послідовні імпульси напруги з різними періодами імпульсів, тоді як зміна PSC після 70 додатних імпульсів розраховується та підсумовується на рис. 8.29 $й$ . Зі збільшенням періоду імпульсу зміна PSC зменшується, демонструючи SRDP електронного синапсу на основі діода CIPS [293].

PPF і PPD – це два види короткочасної синаптичної пластичності та важливі правила синаптичної поведінки. PPF (PPD) описує, як другий імпульс викликає більший (або менший) PSC, в порівнянні з



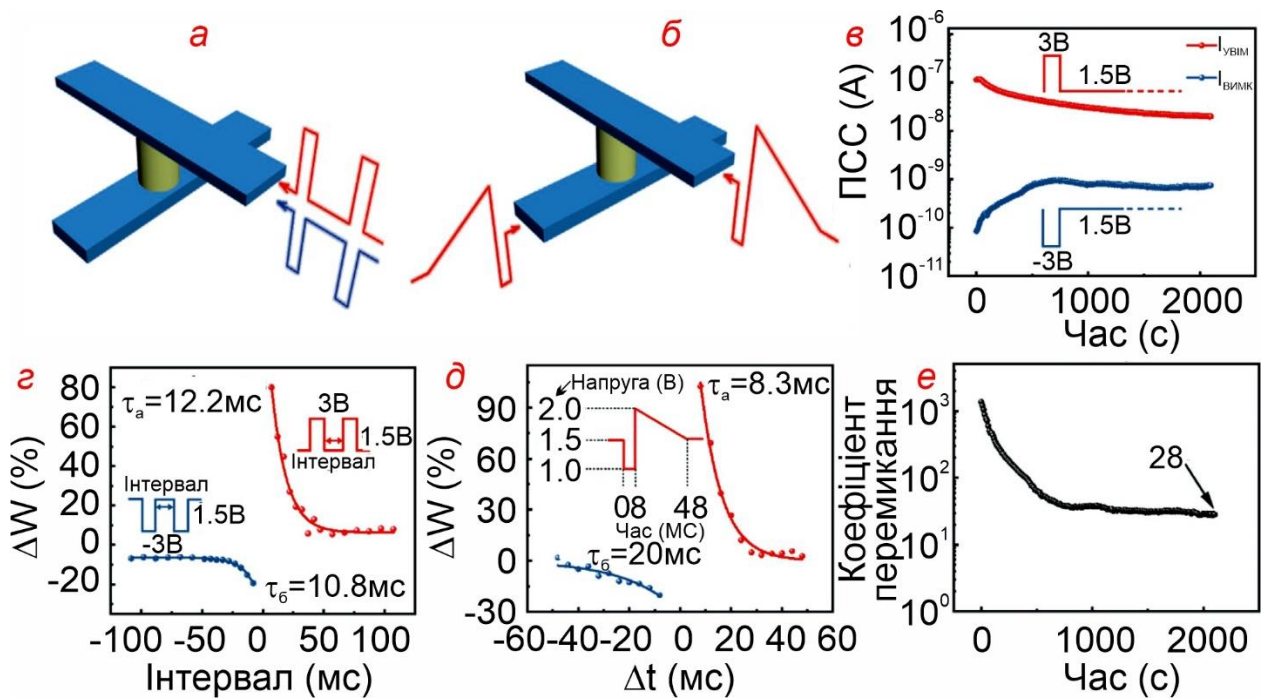


Рис. 8.30. Емуляція PPF, PPD, STDP та властивість збереження CIPS діода. (а) Схема емуляції PPF та PPD. Ширина імпульсу фіксована на рівні 10 мс. Амплітуди імпульсів +3 В і -3, а базова напруга становить 1.5 В для обох випадків. Додатні та від'ємні парні імпульси індують PPF та PPD відповідно. (б) Схема емуляції STDP для діода CIPS. (в) Властивість збереження діода CIPS: PSC зчитується при напрузі 1.5 В після тривалості імпульсу +3/-3 В 10 с. (г) Результати вимірювання PPF та PPD: зміна синаптичної ваги як функція інтервалу часу між двома імпульсами. (д) Результати вимірювання STDP: зміна синаптичної ваги як функція інтервалу часу  $\Delta T$  між пре-і постсинаптичними імпульсами. Форма імпульсу наведена на вставці. (е) Зв'язок між залишковим коефіцієнтом перемикання та часом, розрахованим на основі (в) [293].

першим імпульсом, коли другий імпульс слідує безпосередньо за першим. На рис 8.30а показана емуляція PPF і PPD діодом CIPS, які оцінюються за різницею між другим і першим PSC. Оскільки для оцінювання характеристик PPF та PPD був використаний напівпровідниковий аналізатор Keithley 4200, перехідних характеристик не зареєстровано. Форми сигналу на рис 8.30а та вставки на рис 8.30г означають парні імпульси, подані на діод CIPS. Як показано на рис 8.30г, зі зменшенням інтервалу між двома імпульсами зміна синаптичної ваги  $\Delta W$  стає більшою як для PPF, так і для PPD. За допомогою підгонки з експоненційним співвідношенням постійні часу



для PPF ( $\tau_a$ ) і PPD ( $\tau_b$ ) отримуємо 12.2 і 10.8 мс відповідно. Ці часові масштаби можна порівняти з масштабами типового біологічного синапсу. STDP є ще одним важливим механізмом навчання та запам'ятовування мозку.

Якщо пресинаптичний імпульс приходить раніше постсинаптичного ( $\Delta T > 0$ ), це призводить до посилення синаптичного зв'язку (потенціювання, збільшення або підсилення синаптичної ваги) і ефект посилюється зі зменшенням інтервалу часу. Навпаки, якщо пресинаптичний імпульс приходить після постсинаптичного ( $\Delta T < 0$ ), він послаблює синаптичний зв'язок (депресія, зменшення або послаблення синаптичної ваги). Рис 8.30б ілюструє схему емуляції STDP, а результати показані на рис 8.30д. При підгонці постійної часу експонентою для двох умов ( $\tau_a$  для  $\Delta T > 0$  і  $\tau_b$  для  $\Delta T < 0$ ) отримуються 8.3 і 20 мс відповідно, що узгоджується з типовим біологічним синапсом. Для вивчення утримуючої властивості діода CIPS на пристрій подавались імпульси  $+3/-3$  В тривалістю 10 с, щоб викликати перехід зміни опору низький/високий. Для того, щоб зміна опору пройшла повністю, використовувалась наддовга ширину імпульсу 10 с. Після обидва стани зчитуються при напрузі 1.5 В, як видно на рис 8.30в. На рис 8.30е показано, що після 2100 с залишковий коефіцієнт перемикавання становить приблизно 28 і його можна чітко розпізнати. Це також підтверджує функції довготривалого потенціювання та депресії, реалізовані електронним синапсом на основі діода CIPS. Втрата запам'ятовування з часом пов'язана з внутрішнім полем і захопленими зарядами в сегнетоелектричному шарі. Внутрішнє поле може викликати зворотне перемикавання поляризації, що призводить до втрати утримання. Така властивість втрати запам'ятовування також є невід'ємною проблемою для класичної сегнетоелектричної пам'яті FeRAM [293].

Для дослідження зміни властивостей від комірки до комірки була виготовлена поперечна решітка  $3 \times 3$  яка показана на рис.8.31а. Криві ВАХ, отримані від 9 пристроїв, показані на рис.8.31б, а встановлені напруги та коефіцієнти перемикавання підсумовані на рис.8.31в. Показано, що коефіцієнти перемикавання становить близько 1284 для заданої напруги близько 1.23 В, що демонструє хорошу повторюваність елементів. На основі цього масиву розміром  $3 \times 3$  були записані спрощені літери «n», «u» та «s». Зайняті та незайняті пікселі в літерах відповідають пристроям в режимі підсилення та послаблення. Процес навчання шаблону шляхом програмування відповідних

пристроїв CIPS в масиві у стан підсилення/потенціювання (низький опір) або послаблення/депресії (високий опір) за допомогою імпульсів  $+2/-2$  В тривалістю 10 с. Запам'ятовані літери потім можна зчитати за допомогою напруги 1.1 В і позначати провідністю, розрахованою на основі напруги та струму зчитування, як показано на рис.8.31г. Показано чіткі контури букв «п», «и» і «s», що демонструє потенціал використання масиву CIPS в якості додатків пам'яті.

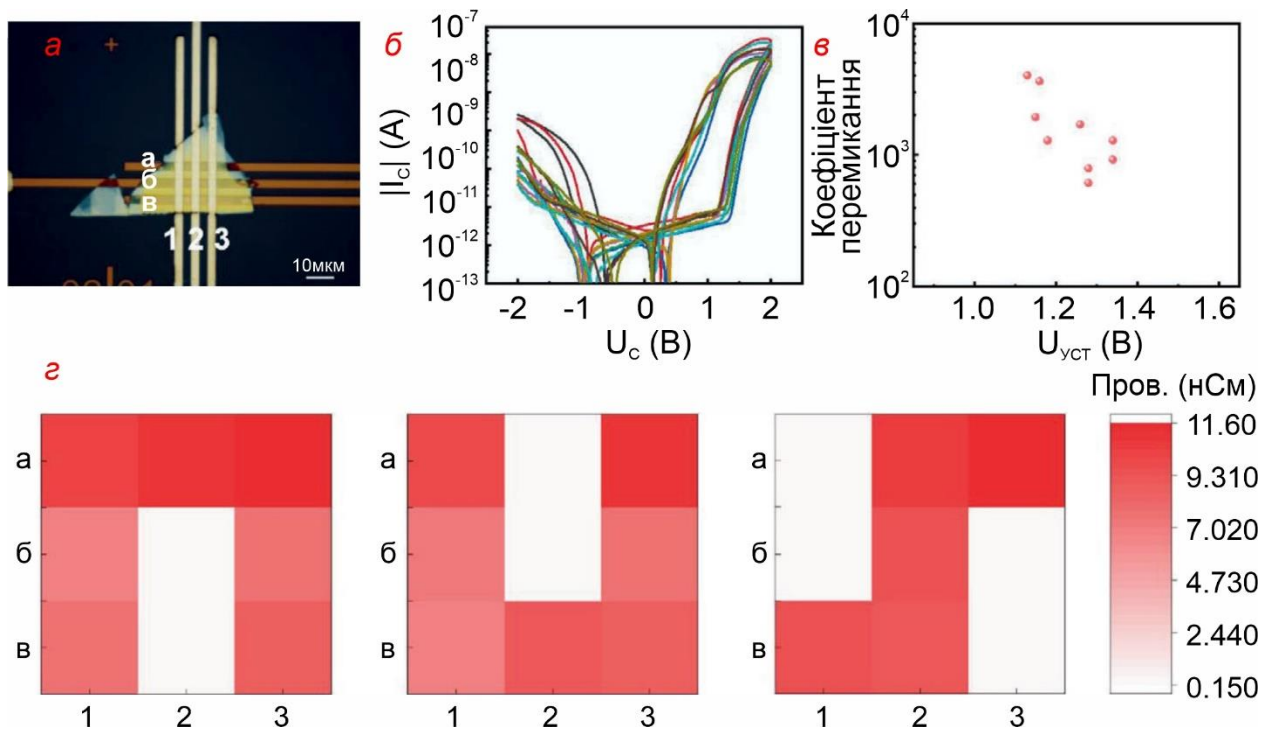


Рис. 8.31. Демонстрація ефекту пам'яті на основі матриці  $3 \times 3$  виготовленого на шарі  $\text{CuInP}_2\text{S}_6$  товщиною 60 нм. Розмір зони перекриття між нижнім і верхнім електродом становить  $3 \text{ мкм} \times 3 \text{ мкм}$ . (а) Оптичне зображення масиву  $3 \times 3$   $\text{CuInP}_2\text{S}_6$ . (б) Криві ВАХ, отримані з дев'яти пристроїв у масиві. (в) Коефіцієнти перемикання (при  $U_c = 1.1$  В) для дев'яти пристроїв, отримані з (б), для демонстрації повторюваності. (г) Карти провідності матриці  $\text{CuInP}_2\text{S}_6$  після програмування літерами: «п», «и» і «s», та зчитані при напрузі 1.1 В [293].

## 8.8. Пристрій пам'яті на основі ван-дер-Ваальсового сегнетоелектричного тунельного контакту

Сегнетоелектричні тунельні переходи використовують тонкий фероелектричний шар як тунельний бар'єр, висоту якого можна змінювати, перемикаючи його поляризацію. Тунельні переходи можуть забезпечувати низьке енергоспоживання, енергонезалежне перемикання та неруйнівне зчитування, і, таким чином, є перспективними для розробки пам'яті та обчислювальних додатків. Однак досягнення високого тунельного електроопору у цих пристроях залишається складним завданням. Типові переходи, наприклад на основі титанату барію або діоксиду гафнію, обмежені їх невеликою можливістю зміни висоти бар'єру на рівні 0.1 еВ. В роботі [294] було повідомлено про сегнетоелектричний тунельний перехід, який використовує шаруватий тіофосфат міді індію ( $\text{CuInP}_2\text{S}_6$ ) як сегнетоелектричний бар'єр, а графен і хром як асиметричні контакти. Ефект сегнетоелектричного поля в  $\text{CuInP}_2\text{S}_6$  може індукувати зміну висоти тунельного бар'єру 1 еВ, що призводить до зміни тунельного електроопору більше ніж  $10^7$  раз.

На рис.8.32а представлена структура пристрою на основі ван-дер-Ваальсового сегнетоелектричного тунельного контакту, де в якості сегнетоелектричного тунельного бар'єру використаний шаруватий  $\text{CuInP}_2\text{S}_6$ , а в якості асиметричних електродів використовуються графен G і хром Cr. Зображення скануючого просвічуючого електронного мікроскопу з високою роздільною здатністю (high resolution scanning transmission electron microscopy (HRSTEM)) та спектроскопія втрат електронної енергії (electron energy loss spectroscopy (EELS)) тунельного контакту чітко показують склад матеріалів у шаруватій гетероструктурі Cr/ $\text{CuInP}_2\text{S}_6$ /графен. Для оцінки сегнетоелектричних властивостей CIPS, були проведені вимірювання п'єзоелектричної силової мікроскопії (Piezoresponse force microscopy - PFM) та залежності ємність-напруга (C-V) у структурі метал-CIPS-метал (Au/ $\text{CuInP}_2\text{S}_6$ /Cr), як показано на рис. 8.32в,г. Можна побачити, що як амплітуда, так і фаза п'єзоелектричного відгуку демонструють петлі гістерезису, що вказує на існування сегнетоелектрики в шарі  $\text{CuInP}_2\text{S}_6$ . Гістерезис в залежностях C-V (рис. 8.32г) показує типову форму метелика з коерцитивним полем  $\sim 0.14$  В/нм, що відповідає вимірюванню PFM. Шляхом інтегрування характеристик C-V, була також визначена

залишкова поляризація ( $P_c$ ) цього зразка  $\text{CuInP}_2\text{S}_6$  яка складає  $\sim 8$  мкКл/см<sup>2</sup>.

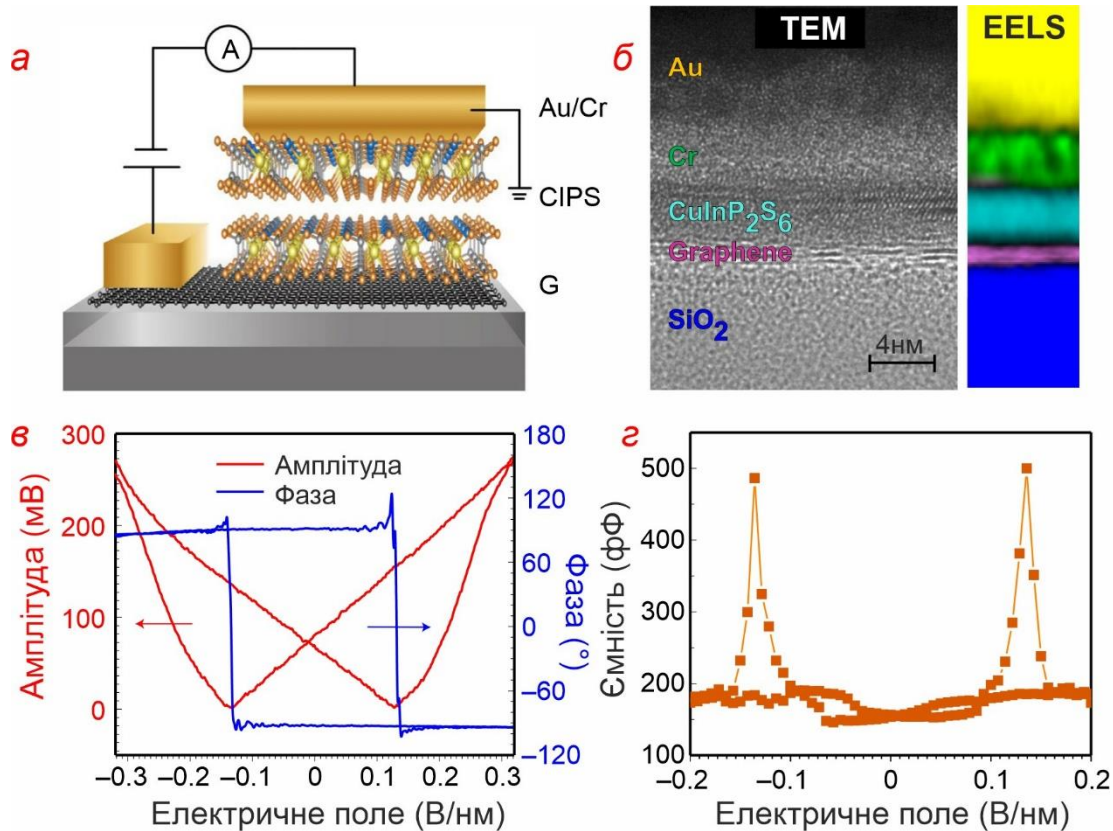


Рис. 8.32. Структура пристрою на основі ван-дер-Ваальсового сегнетоелектричного тунельного контакту і сегнетоелектричні властивості  $\text{CuInP}_2\text{S}_6$ . (а) Схема  $\text{Cr}/\text{CuInP}_2\text{S}_6/\text{графенового}$  тунельного контакту на підкладці  $\text{SiO}_2/\text{Si}$ . (б) Зображення скануючого просвічуючого електронного мікроскопу з високою роздільною здатністю (high resolution scanning transmission electron microscopy (HRSTEM)) та спектроскопія втрат електронної енергії (electron energy loss spectroscopy (EELS)) тунельного контакту. (в) Вимірювання амплітуди та фази, отримані за допомогою PFM на структурі  $\text{Au}/\text{CuInP}_2\text{S}_6/\text{Cr}$ . (г) Залежності ємності від напруженості електричного поля, отримані за допомогою вимірювання ємності-напруги (C–V) на структурі  $\text{Au}/\text{CuInP}_2\text{S}_6/\text{Cr}$ . Зразок  $\text{CuInP}_2\text{S}_6$  мав товщину 20 нм в в,г. Вимірювання в і г проводили на частоті  $\sim 300$  кГц при кімнатній температурі [294].

Електричні характеристики типового  $\text{Cr}/\text{CuInP}_2\text{S}_6/\text{графен}$  ван-дер-Ваальсового сегнетоелектричного тунельного контакту показані на рис. 8.33 для пристрою з 4 нм шаром  $\text{CuInP}_2\text{S}_6$  і нижнім контактом в один шар графену (1LG – 1 layer graphene). На рис. 8.33а наведені

відповідні тунельні опори переходу як функція імпульсів напруги перемикавання, прикладених для зміни сегнетоелектричної поляризації в шарі CIPS. Сині стрілки вказують на опори, виміряні за допомогою напруги зондування 0.4 В, коли імпульси напруги перемикавання змінюються від 0 В до 4.5 В, від 4.5 В до 0 В, від 0 В до -5.5 В і, нарешті, знову до 0 В. Напруга перемикавання (4 нм CIPS) узгоджуються з вимірюванням PFM, виконаним на тій же частоті. На малюнку 8.33б показані вольт-амперні характеристики пристрою. Для отримання відповідних вольт-амперних характеристик стани з високим і низьким опором створювались імпульсами напруги 4.5 В і -5.5 В відповідно.

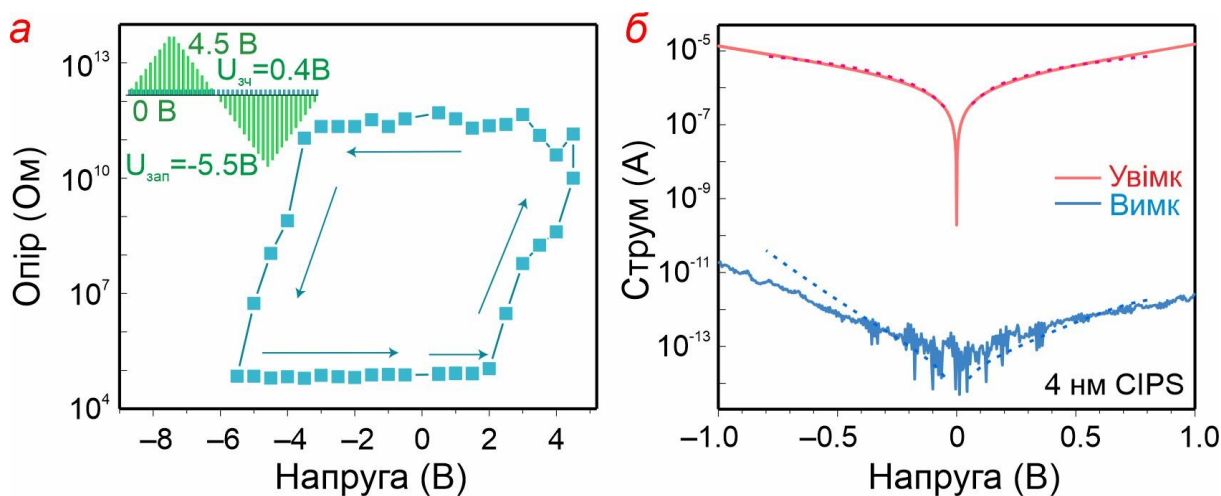


Рис. 8.33. Електричні характеристики ван-дер-Ваальсового сегнетоелектричного тунельного контакту. (а) Залежність опору від імпульсів напруги переключення шляхом застосування послідовності імпульсів напруги (показано на вставці). (б) Вольт-амперні характеристики ван-дер-Ваальсового сегнетоелектричного тунельного контакту з 4 нм шаром  $\text{CuInP}_2\text{S}_6$  і контактом одношарового графену, показуючи зміну опору більше ніж  $10^7$  раз між увімкненим і вимкненим станами [294].

У цій структурі  $\text{Cr}/\text{CuInP}_2\text{S}_6/\text{графен}$  були отримані значення зміни тунельного опору більше ніж  $10^7$  раз при нарузі зміщення  $\sim 1$  В. Для вимірювання вольт-амперної  $I-U$  характеристики кожного стану вимірна напруга змінювалась у відносно невеликому діапазоні (від -1 до 1 В), для запобігання зміни напрямку спонтанної поляризації в сегнетоелектрику  $\text{CuInP}_2\text{S}_6$  під час вимірювання. Тунельний струм у цій гетероструктурі відносно низький ( $\sim 10^{-12}$  А) у вимкненому стані і достатньо високий ( $10^{-5}$  А) під час увімкненого стану, що дає зміну



опору вище за  $10^7$ . Це щонайменше на порядок краще ( $10^6$ ) за раніше отримані дані про які повідомлялося для гетероструктури на перовскітній основі Pt/BaTiO<sub>3</sub>/Nb:SrTiO<sub>3</sub> [295].

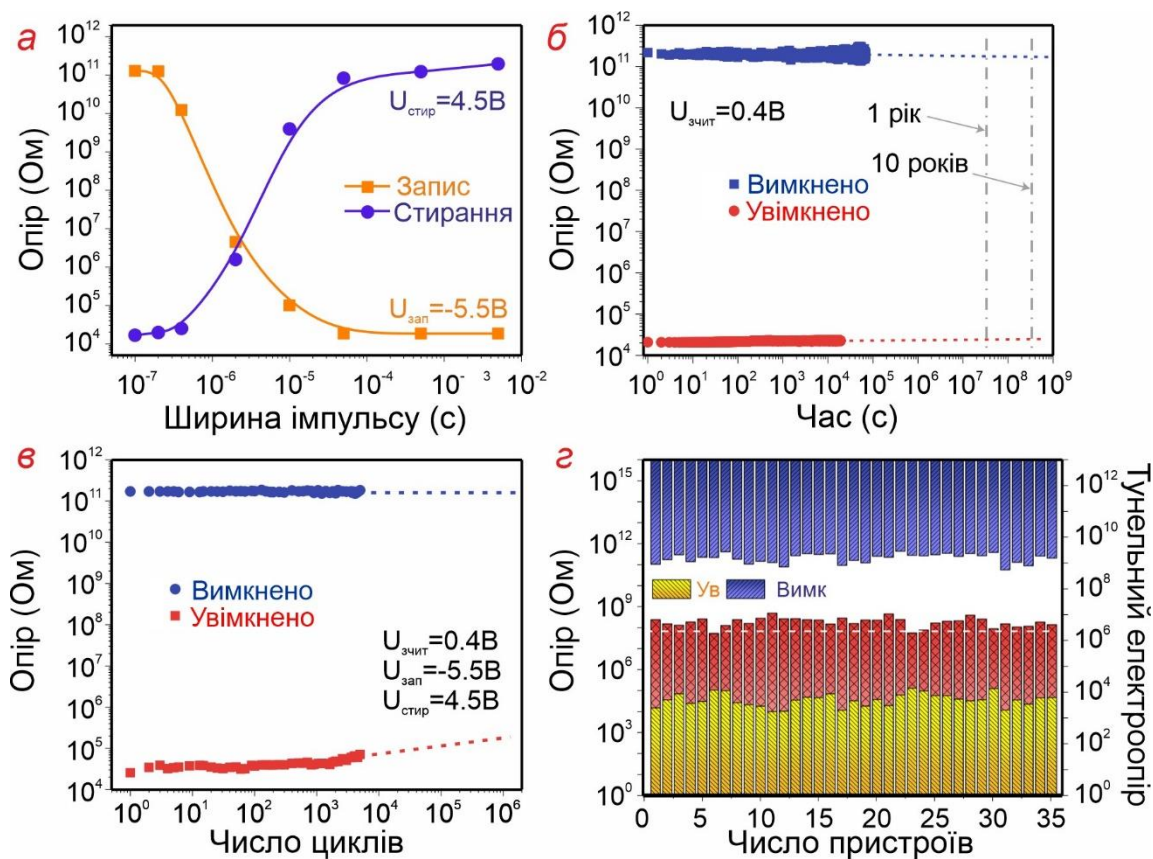


Рис. 8.34. Параметри ван-дер-Ваальсового сегнетоелектричного тунельного контакту в якості комірки пам'яті. (а) Час перемикавання контакту. (б) Характеристики збереження даних у увімкненому (червоні кола) та вимкненому (сині квадратики) стані. (в) Параметри стабільності переключення пристрою. Експериментальні вимірювання були отримані для 5000 циклів перемикавання. (г) Повторюваність величини опору у включеному (жовті смужки) і вимкненому (сині смуги) стані і тунельний електроопір (червоні смужки) для 35 пристроїв з масиву  $5 \times 7$  [294].

На рис. 8.34а показано опір типового сегнетоелектричного тунельного контакту структуру 1LG/CuInP<sub>2</sub>S<sub>6</sub>/Cr vdW FTJ як функція ширини імпульсу перемикавання при операціях запису (з вимкненого в увімкнений стан) і стирання (з увімкненого до вимкненого стану). Використовувані напруги запису та стирання становлять  $-5.5\text{ В}$  і  $4.5\text{ В}$  відповідно. Час запису і стирання змінювались в діапазоні  $10\text{--}50\text{ мкс}$ , що подібне до часу для інших сегнетоелектричних тунельних



контактів, про які повідомляється в літературі зі схожим розміром пристрою [296, 297]. Вимірний час перемикання обмежується паразитною ємністю в пристрої через відносно великі контактні площадки зонду та розміру пристрою (2 мкм × 2 мкм). Існує значний потенціал для подальшого підвищення швидкості перемикання цих пристроїв за рахунок видалення контактних площадок датчика та зменшення розмірів пристрою. Рисунок 8.34б характеризує збереження даних цього сегнетоелектричного тунельного контакту на основі ван-дер-Ваальсового кристалу  $\text{CuInP}_2\text{S}_6$ , виміряне при кімнатній температурі. Значення опору приладу вимірювалось, спочатку після переводу пристрою в увімкнений режим, з послідовним зчитуванням його стану потенціалом у 0.4 В. Опір пристрою залишався значно вище за  $10^7$  на протязі більше ніж 8 годин, демонструючи високу стабільність. На рис. 8.34б також показана екстраполяція збереження даних на основі експериментальні результати, де вказані позначки в 1 рік і 10 років, що свідчить про великий потенціал пристрою для досягнення довготривалого часу зберігання даних. На рис. 8.34в показано вимірювання витривалості на цьому зразку протягом 5000 циклів. Тунельний опір залишався значно вище за  $10^6$  після 5000 переключень. Екстраполяція на основі експериментальних даних показує, що тунельний опір потенційно може залишатися вище  $10^6$  після мільйона циклів перемикання. Щоб охарактеризувати однорідність пристрою та потенційну масштабованість, був виготовлений масив сегнетоелектричних тунельних контактів  $5 \times 7$ . Опір увімкнених та вимкнених станів цих 35 комірок показані на рис. 8.34г, що демонструє хорошу однорідність та повторюваність пристрою.

## **8.9. Сегнетоелектричні шаруваті кристали як прилади альтернативної мікроенергетики**

Сьогодні існує велика кількість пристроїв, які перетворюють енергію руху (за рахунок п'єзоелектричного ефекту), світла (завдяки фотоелектричного або фотогальванічного ефекту) або зміни температури (використовуючи термоелектричні явища або піроелектричний ефект) в електричний струм. Їх використання має певні обмеження. Фотоелектричні перетворювачі не можна використовувати в темряві, перетворювачі руху в статичному положенні, піроелектричні пристрої при відсутності зміни температури. Тому дуже важливим завданням є розробка

комбінованих перетворювачів енергії, які можуть використовувати кілька ефектів одночасно. В таких додатках вигідне положення мають сегнетоелектричні матеріали, в яких одночасно спостерігаються всі перераховані явища (рис. 8.35).

Рис. 8.35. Діелектричні, п'єзоелектричні, піроелектричні та сегнетоелектричні матеріали.



Вважається, що сегнетоелектрики - дуже перспективні матеріали для альтернативної мікроенергетики. Наприклад, твердий розчин оксиду перовскіту  $(1-x)\text{KNbO}_3-x\text{BaNi}_{1/2}\text{Nb}_{1/2}\text{O}_{3-\delta}$  (КВННО) був застосований для розробки гібридних джерел енергії, які можуть перетворювати декілька типів збуджень в електричний струм одночасно [298]. Більшість сегнетоелектричних кристалів підходять для подібного застосування. Основною вимогою до кандидатів є високе значення відповідних коефіцієнтів перетворення і розширений діапазон робочих температур, а з технологічної точки зору вони мають бути зручними у масштабуванні, обробці та створенні шаруватих структур на їх основі, щоб їх було легко наносити на поверхню робочих елементів. Однак тривимірна природа широко вивчених сегнетоелектричних оксидних матеріалів обмежує вирощування високоякісних плівок і гетероструктур.

### ***Ефекти, які можуть бути використані в альтернативній енергетиці***

***П'єзоелектричний ефект*** – це виникнення поляризації в діелектрику під дією механічної напруги (рис. 8.36а). Деформація може виникати з багатьох різних джерел, які існують всюди, таких як вібрації, рух тіла та акустичний шум. [299].

***Трибоелектричний ефект.*** Трибоелектричні наногенератори, засновані на ефекті контактної електрифікації і забезпечують новий підхід до виробництва електричного струму з механічної енергії. При контактному ефекті відбувається накопичення заряду на поверхні матеріалу - він стає електрично зарядженим після того, як контактує з іншим матеріалом. Це є результатом перенесення заряду між двома матеріалами (рис. 8.36б) [300].

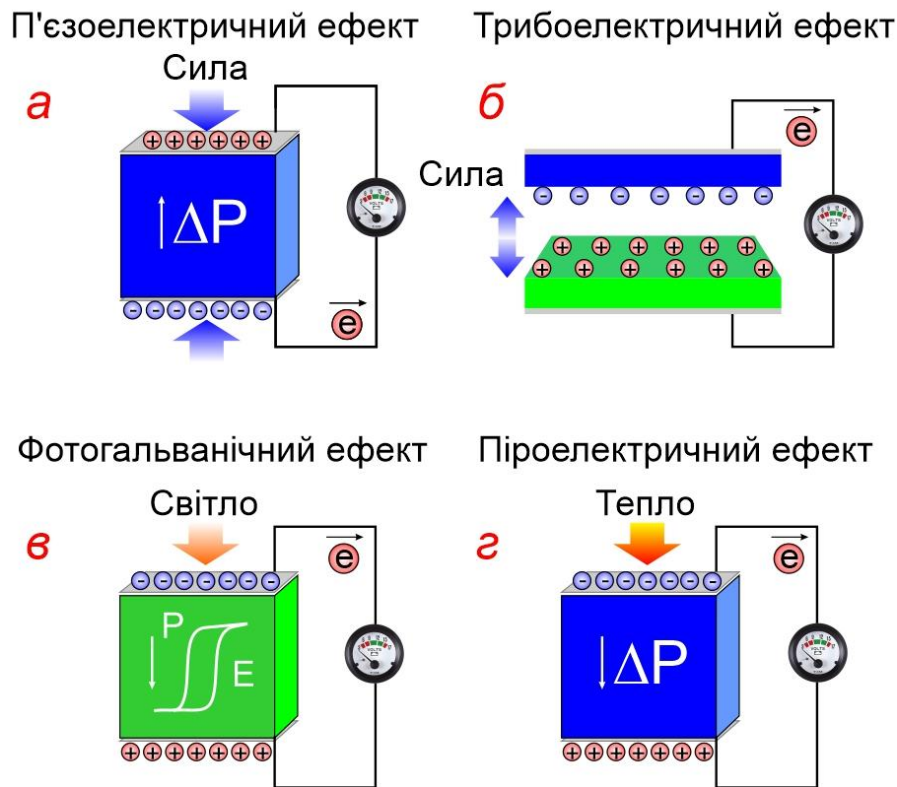


Рис. 8.36. Схематична ілюстрація перетворювачів енергії на основі (а) п'єзоелектричного ефекту, (б) трибоелектричного ефекту, (в) фотоелектричного ефекту та (г) піроелектричного ефекту.

*Фотоелектричний ефект* (фотогальванічний ефект) є фізичним явищем і характеризується виникненням напруги або електричного струму в речовині під впливом світла (рис. 8.36в). Коли світло падає на фотоелемент, електрика генерується за рахунок поглинання світла напівпровідником, збудження, поділу дірок/електронів і транспортування зарядів до електродів.

*Піроелектричний ефект.* При зміні температури величина спонтанної поляризації деяких анізотропних твердих тіл змінюється, що викликає появу електричного поля, яке можна спостерігати до компенсації вільними носіями заряду (рис. 8.36г). Збираючи відпрацьовану теплову енергію, піроелектричні наногенератори мають потенційні можливості застосування, такі як моніторинг навколишнього середовища та персональна електроніка.

### 8.9.1. Піроелектричні пристрої на основі ультратонких пластин $\text{CuInP}_2\text{S}_6$

Піроелектричні пристрої в нанометровому або атомному масштабі все ще є досить рідкісними і їх властивості інтенсивно досліджуються. В роботі [301] була представлена практична реалізація

мікромініатюрного піроелектричного пристрою на основі ультратонких шарів кристалів  $\text{CuInP}_2\text{S}_6$ .

Атомна силова мікроскопія (АСМ) з використанням електродів, що проводять струм, була використана для вимірювання піроелектричного струму, який генерується у надтонкому шарі  $\text{CuInP}_2\text{S}_6$  шляхом зміни його температури. Для вимірювання використовувався провідний зонд з АСМ Bruker Peakforce TUNA. При нагріванні зразків від 298 К до 318 К, струм TUNA від 30 нм пластин  $\text{CuInP}_2\text{S}_6$  становить  $\sim 8$  пА. Полярність струму при нагріванні зразка була від'ємною а при охолодженні пластин  $\text{CuInP}_2\text{S}_6$  полярність міняла знак на додатню ( $\sim 9$  пА), що свідчить про його піроелектричне походження струму в 2D-шарах  $\text{CuInP}_2\text{S}_6$ . Це робить подібні структури перспективними елементами для перетворення теплової енергії в електричну. В подальшому автори [301] виготовили пристрої вДВ на основі  $\text{CuInP}_2\text{S}_6$  шляхом відлущування пластівців CIPS товщиною 20 нм на підкладці кремнію (Si) з електродами зверху. На рис. 8.37е показано схему вказаної конструкції, а на рис.8.37ж — профіль висоти АСМ.

Піроелектричний струм  $I$  вДВ пристрою CIPS/Si можна описати формулою  $I = p_{\text{CIPS}} A (dT/dt)$ , де  $p_{\text{CIPS}}$  – піроелектричний коефіцієнт нанопластинок CIPS,  $A$  – площа електрода,  $(dT/dt)$  – швидкість зміни температури. Тобто піроелектричний струм вДВ пристрою CIPS/Si прямо пропорційний швидкості зміни температури. На рис. 8.37з-й показані циклічні зміни температури піроелектричного пристрою CIPS та відповідні криві  $I-t$ . Від'ємний імпульс струму (близько 100 пА) спостерігався при підвищенні температури від 298 до 308 К. Після охолодження пристрою CIPS від 308 до 298 К отримані протилежні сигнали струму, які вказують на те, що вимірювані сигнали були згенеровані піроелектричним ефектом у виготовлених вДВ наногенераторах CIPS. При збільшенні швидкості наростання температури, вихідний струм також збільшується до  $\sim 350$  пА (рис. 8.37з та 8.37й). Крім того, як показано на рис. 8.37к, продуктивність генераторів залежить від розміру електрода.

Завдяки температурно-залежному поверхневому потенціалу та вимірюванню піроелектричного струму в роботі [301] було виявлено, що 2D-нанопластинки CIPS, та навіть двошаровий CIPS товщиною  $\sim 2$  нм, можуть генерувати змінний в часі піроелектричний поверхневий заряд, викликаний змінами поляризації при нагріванні або охолодженні.

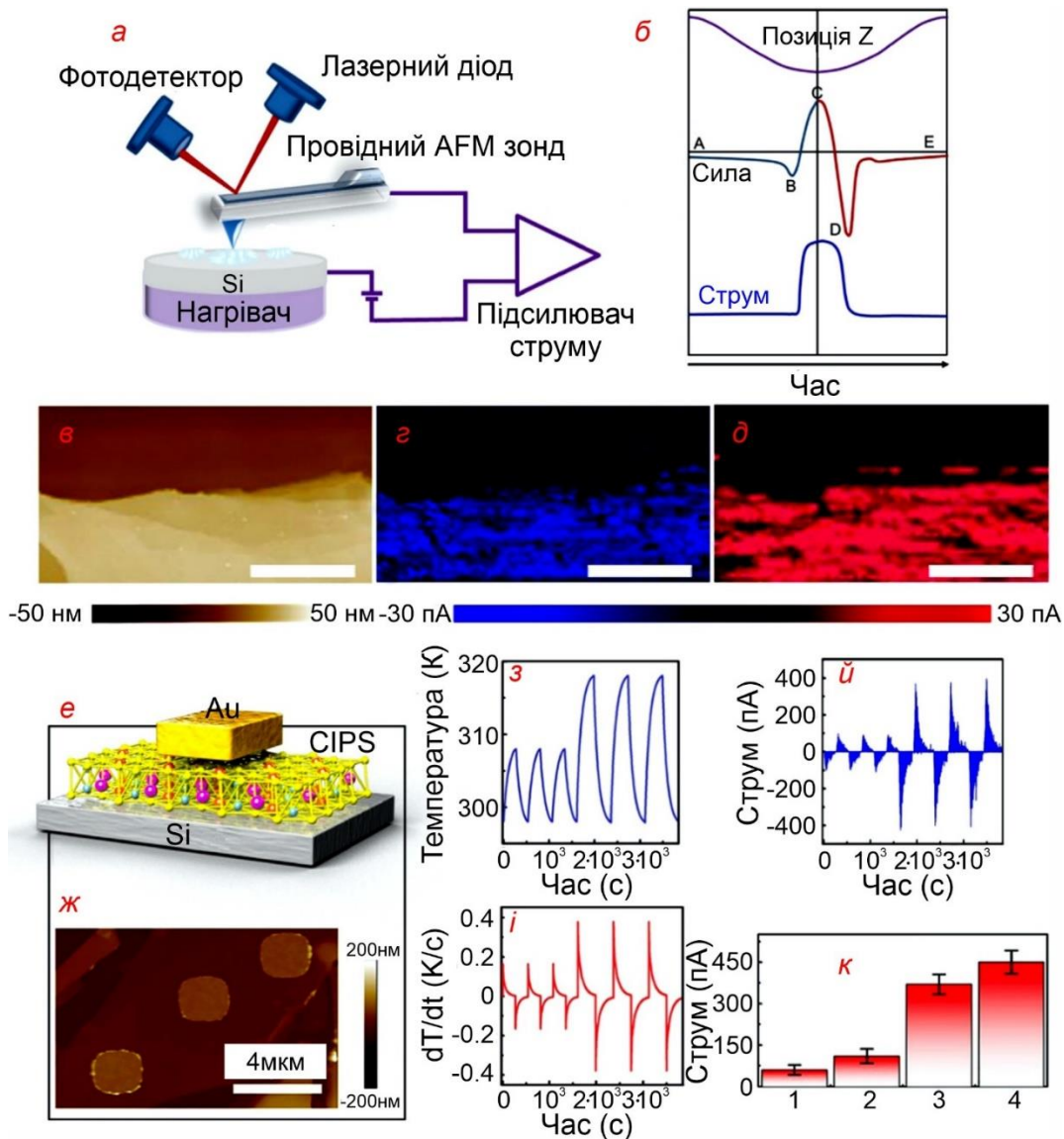


Рис. 8.37. (а) Ілюстрація налаштування системи PeakForce TUNA для одночасної фіксації топології та електричних властивостей. (б) Графіки положення точки Z, сили та струму як функції часу протягом одного циклу натискання PeakForce, з критичними точками, включаючи (B) підхід до контакту, (C) максимальна сила натискання, (D) адгезія контактних площадок. (в) АСМ рельєф, (г) карта розподілу струму (при нагріванні від 298 К до 318 К) і (д) карта розподілу струму (при охолодженні від 318 К до 298 К) пластин  $\text{CuInP}_2\text{S}_6$ . Масштабна смуга в (в-д) становить 2 мкм. (е) Схема та (ж) АСМ зображення пристрою вДВ  $\text{CuInP}_2\text{S}_6/\text{Si}$  з CIPS товщиною 20 нм. (з) циклічні зміни температури (298 К–318 К–298 К та 303 К–308 К–303 К), (и) відповідна крива зміна швидкості, (й) вимірний вихідний піроелектричний струм вДВ  $\text{CuInP}_2\text{S}_6/\text{Si}$  при змінах температури та (к) струми з різними розмірами електродів [301].

Ці результати значно збагачують функціональні можливості 2D сегнетоелектричних матеріалів в якості автономних генераторів живлення і відкривають нові можливості для створення теплових наносенсорів та ультратонких піроелектричних пристроїв.

### **8.10. Високошвидкісні ультрафіолетові фотодетектори на основі 2D шаруватих нанопластин $\text{CuInP}_2\text{S}_6$**

Хоча останнім часом стало відомо про багатьох перспективних двовимірних (2D) напівпровідників з різною шириною забороненої зони, представлені чорним фосфором (0.3 eV), дихалькогенідами перехідних металів (< 2 eV) і нітридом бору (5 - 6 eV), які були широко досліджені в фотоелектронній галузі та для використання в електронних пристроях, спектр матеріалів із великою шириною забороненої зони все ще дуже вузький, що обмежує потенційні можливості застосування пристроїв в діапазоні ультрафіолетового випромінювання. Велике сімейство шаруватих тіо- і селенофосфатів з шириною забороненою зони від 1.3 – 3.5 eV може доповнити проміжок між дихалькогенідами перехідних металів і нітридом бору. У роботі [302] було виготовлено високоефективний ультрафіолетовий фотодетектор на основі багат шарового  $\text{CuInP}_2\text{S}_6$ . Він демонструє швидкий час відгуку, менший за 0.5 мс, (час наростання 0.36 мс і час спадання 0.44 мс) для ультрафіолетового освітлення (280 нм, 50 нВт), що краще, ніж раніше повідомлялося для 2D шаруватих УФ-детекторів. Важливо, що цей фотодетектор також показує наднизький струм (100 фА) у темряві, високий коефіцієнт співвідношення увімкнено/вимкнено ( $10^3$ ) і специфічний коефіцієнт детектування  $7.38 \cdot 10^{10}$  Джонса<sup>3</sup>. Це свідчить про те, що даний датчик є перспективним кандидатом для застосувань з наднизьким споживанням енергії та високошвидкісним фотовиявленням.

Для вимірювання фотопровідності  $\text{CuInP}_2\text{S}_6$  на підкладці  $\text{SiO}_2/\text{Si}$ , на наноліст CIPS було нанесено два паралельні електроди з Cr/Au (рис. 8.37а). Товщина готового багат шарового фотодетектора CIPS (його оптичне зображення, показане знизу зліва на рис. 8.37б) була визначена методом атомно-силової мікроскопії (АСМ) на рівні 20 нм.

---

<sup>3</sup> Специфічний коефіцієнт детектування, або  $D^*$ , для фотодетектора - це показник його якості, і дорівнює зворотній величині еквіваленту потужності шуму, нормалізованій на квадратний корінь площі датчика та ширини смуги частот.



В якості джерела світла використовувався УФ лазер з довжиною хвилі 280 нм.

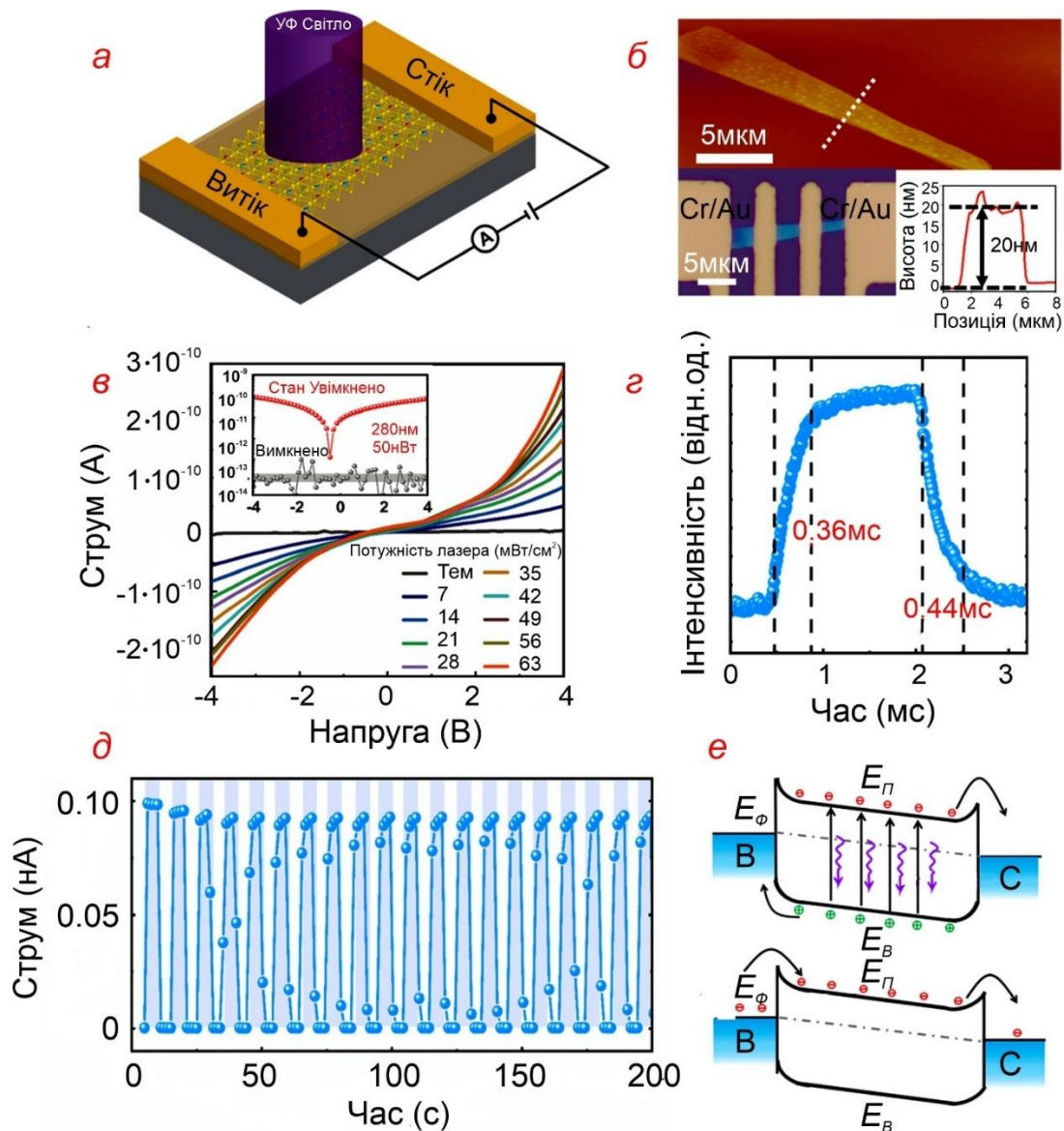


Рис. 8.38. (а) Принципова схема фотодетектора на основі  $\text{CuInP}_2\text{S}_6$  (CIPS). (б) АСМ-зображення поверхні (зверху) та оптичне зображення (знизу зліва) готового пристрою CIPS. Товщина наночару CIPS, відсканована уздовж білої пунктирної лінії на верхньому зображенні, становить 20 нм (знизу зправа). (в) Фотовідповідь детектора під дією лазерного випромінювання 280 нм різної інтенсивності. На вставці показані передавальні характеристики при освітленні УФ-світлом і у темряві. (г) Реакція у часі пристрою при освітленні лазером 280 нм і зміщенні в 4.0 В. (д) Часова залежність фотоструму при модуляції лазерного випромінювання 280 нм. (е) Зонна структура фотопристрою CIPS в темряві та при освітленні світлом з довжиною хвилі 280 нм [302].

На рисунку 8.37*в* показані типові вольт-амперні (I-U) характеристики пристрою, записані в темряві та під впливом лазерного опромінення. На них видно, що струм в темряві не може бути виявлений за рахунок обмеженої чутливості обладнання, а це пояснюється надзвичайно високим питомим опором  $\text{CuInP}_2\text{S}_6$ . При освітленні лазером 280 нм (50 нВт) фотострум зростає до 0.1 нА при напрузі 4 В, що вказує на велике відношення увімкнено/вимкнено, більше, ніж на три порядки, та на сильну фоточутливість пристрою (показано на вставці рис. 8.37*в*). Завдяки фотовідповіді багатошарового детектора CIPS на ультрафіолетове опромінення, були проведені подальші оптоелектронні дослідження фототранзистора на основі CIPS з різною інтенсивністю світла. Як видно на рис. 8.37*в*, фотострум поступово збільшується зі збільшенням потужності лазера. Така очевидна фотовідповідь є результатом ефективного поділу та перерозподілу згенерованих світлом електрон-діркових пар (рис. 8.37*е*). Для дослідження стабільності фотоперемикання, прилади підсвічувались серією періодичних імпульсів лазера. На рис. 8.37*д* показана фотоелектрична відповідь, при напрузі зміщення 4 В і імпульсному освітленні світлом 280 нм (50 нВт). Як можна побачити, детектор може підтримувати стабільне співвідношення перемикання після кількох циклів при кімнатній температурі, демонструючи хорошу часову стабільність. Крім того була додатково вивчена і динамічна реакція під час перемикання між станами увімкнено та вимкнено. Як показано на рис. 8.37*г*, час наростання (вимірюється від 10% до 90% фотоструму) і час спадання (90% до 10%) становлять 0.36 і 0.44 мс відповідно. Слід зазначити, що час відгуку в даному пристрої CIPS набагато коротший, ніж у більшості пристроїв розглянутих у попередніх роботах по 2D-матеріалах, включаючи детектори на основі  $\alpha\text{-In}_2\text{Se}_3$  (18 мс),  $\text{InSe}$  (40 мс), та  $\text{GaS}$  (30 мс). Хороші параметри фотодетектора на основі нанолістів CIPS можуть бути пов'язані з високою якістю поверхні та кристалів CIPS. Швидкодії даного сенсора достатньо для переважної більшості додатків, які не потребують часу відгуку на рівні наносекунд [302].

### **8.11. Електрокалоричний ефект при кімнатній температурі в шаруватому сегнетоелектрику $\text{CuInP}_2\text{S}_6$ для твердотільних охолоджувачів**

*Електрокалоричний ефект* (ЕКЕ) — це фізичне явище, яке зустрічається в матеріалах з дипольними складовими. Він вимагає

зв'язку електричного поля з дипольними об'єктами або параметром дипольного порядку, відповідно, зміна електричного поля призведе до зміни дипольного порядку і, таким чином, зміни ентропії дипольної підсистеми. Це проявляється в нагріванні або охолодженні електрокалоричного (ЕК) матеріалу за рахунок прикладеного електричного поля в адіабатичних умовах. Останнім часом ЕКЕ став дуже привабливим явищем з потенційним використанням у різних додатках, наприклад, в опалювальних та охолоджуючих пристроях нового покоління, які мають великий потенціал у зв'язку з кращою екологічністю, та мають кращу енергоефективність, ніж існуючі охолоджувальні пристрої.

Мікроскопічна фізична картина, що стоїть за ЕКЕ, ще не повністю зрозуміла, однак у макроскопічному масштабі феноменологічний опис обертається навколо ентропійного обміну між двома резервуарами енергії або ентропії, тобто, дипольною та тепловою ентропійними підсистемами, що посилюється змінами зовнішнього електричного поля, які здійснюються в адіабатичних умовах. Зокрема, зміни електричного поля викликають зміну дипольного стану в діелектричному матеріалі, від менш упорядкованого до більш впорядкованого (рис. 8.39а), і навпаки, при вимиканні електричного поля, від більш впорядкованого до менш упорядкованого. Якщо ці зміни відбуваються в умовах, коли тепловим потоком від матеріалу до навколишнього середовища можна знехтувати, зміни можна вважати адіабатичними. За аналогією з магнітокалоричним ефектом, повну ентропію дипольного матеріалу можна розглядати як суму ентропії дипольної підсистеми та ентропії, пов'язаної з тепловою підсистемою, наприклад, коливаннями кристалічної ґратки або фононною ентропією.

Адіабатично прикладене електричне поле зміщення призводить до підвищення температури матеріалу за рахунок компенсації ентропії коливань ґратки і зменшення ентропії дипольної підсистеми. Навпаки, адіабатичне вимкнення поля викликає охолодження матеріалу; тобто температура матеріалу знижується в результаті зменшення ентропії коливань решітки, що компенсує збільшення ентропії дипольної підсистеми. В обох випадках загальна ентропія всієї системи залишається постійною (рис.8.39б), як і має бути під час адіабатичного процесу; тобто повна ентропія початкового стану  $S(E_1, T_1)$  і кінцевого стану  $S(E_2, T_2)$  рівні:  $S(E_1, T_1) = S(E_2, T_2)$ . Починаючи з  $S(E_1, T_1)$ , є два способи досягти кінцевої точки  $S(E_2, T_2)$ , яка зазвичай

використовується в розрахунках ЕКЕ. В першому випадку (позначеному червоними лініями на рис.8.39б) система спочатку проходить ізотермічний процес, який призводить до зміни ентропії дипольної підсистеми (з  $S(E_1, T_1)$  до  $S(E_2, T_1)$ ), а потім ізопольовий процес, у якому температура матеріалу змінюється за рахунок зміни ентропії ґратки, що компенсує зміну ентропії дипольної підсистеми. Другий шлях (позначений синьою лінією на рис.8.39б) представляє собою адіабатичний шлях уздовж постійної повної ентропії  $S(E_1, T_1) = S(E_2, T_2)$ .

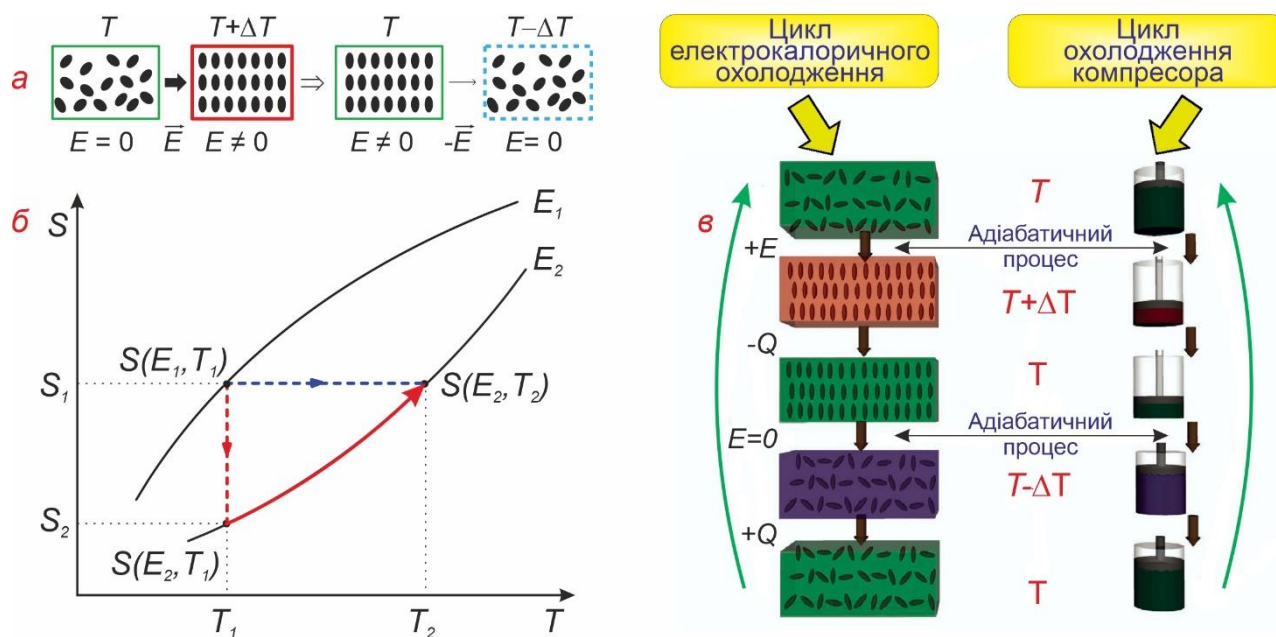


Рис. 8.39. (а) Схематичне зображення електрокалоричного циклу. Прикладене електричне поле викликає зміну сегнетоелектричного дипольного стану від повністю неупорядкованого до впорядкованого, і навпаки. (б) Схематичне зображення зміни ентропії протягом електрокалоричного циклу. Шлях від точки  $S(E_1, T_1)$  до  $S(E_2, T_1)$  - ізотермічний процес, шлях від  $S(E_1, T_1)$  до  $S(E_2, T_2)$  - адіабатичний процес;  $E_1$  і  $E_2$  позначають постійні електричні поля. (в) Схематичне порівняння електрокалоричного та класичного циклу теплової машини. Робоча охолоджуюча рідина - це полярний діелектричний матеріал в ЕК циклі і пара в циклі класичного теплового двигуна.

Такий електрокалоричний цикл нагрівання/охолодження можна порівняти з відповідним циклом нагріву/охолодження, що відбувається в класичному компресорі, який можна зустріти, наприклад, у сучасних холодильниках, з різницею в матеріалі охолоджуючої рідини та у застосовуваному електричному полі.

Зокрема, замість газу робочим теплоносієм служить електрокалоричний полярний матеріал, а замість тиску для зміни стану теплоносія використовується електричне поле. Наприклад, зміна температури газу досягається зміною тиску газу. На відміну від цього, зміна температури матеріалу ЕК досягається зміною електричного поля (рис.8.39в). Швидке адіабатичне стиснення газу еквівалентне ізотермічній поляризації діелектричного матеріалу, під час якої ентропія полярної підсистеми зменшується, а її зміна згодом компенсується збільшенням теплової або граткової ентропії. В обох системах температура підвищується. У зворотному процесі адіабатичне розширення газу призводить до зниження його температури внаслідок більш низького тиску при постійній повній ентропії. Це аналогічно адіабатичній деполяризації, тобто виключення електричного поля, що призводить до збільшення електричної дипольної ентропії, що компенсується зменшенням ентропії решітки, тобто знижується температура електрокалоричного матеріалу.

### **8.11.1. Електрокалоричний ефект у шаруватому сегнетоелектрику $\text{CuInP}_2\text{S}_6$**

Електрокалоричні холодильники з використанням електрокалоричних матеріалів мають низький рівень шуму та екологічно чисті, їх можна зменшити до невеликих розмірів у порівнянні зі звичайними компресорними холодильниками. Електрокалоричне охолодження також набагато легше та дешевше реалізувати порівняно з іншими холодильниками, робота яких обумовлена зміною напруженості поля, такі як магнітокалоричне та механікокалоричне охолодження, оскільки електричним полем набагато легше керувати. Таким чином, електрокалоричний ефект є багатообіцяючим для майбутніх застосувань охолодження, особливо в мікро- або нанорозмірах, таких як охолодження на чіпі.

Матеріали з можливістю оборотної зміни температури під впливом зовнішнього електричного поля, (відомі як електрокалоричний ефект (ЕКЕ)), довгий час розглядались як перспективні рішення для охолодження твердого тіла. Однак електрокалоричність (ЕК) ЕК матеріалів, як правило, недостатньо висока для реального застосування. Тому дослідження ЕК матеріалів з високою продуктивністю представляє великий інтерес і важливе значення. В роботі [303] повідомлялось про ЕКЕ сегнетоелектричних

матеріалів із шаруватою структурою ван-дер-Ваальса  $\text{CuInP}_2\text{S}_6$  або CIPS. В цих кристалах зміна поляризаційного заряду понад 60% спостерігається при зміні температури на 10 К при температурі Кюрі. Велика адіабатична зміна температури ( $|\Delta T|$ ) 3.3 К та ізотермічна зміна ентропії ( $|\Delta S|$ )  $5.8 \text{ Дж}\cdot\text{кг}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}$  при  $|\Delta E| = 142.0 \text{ кВ}\cdot\text{см}^{-1}$  при 315 К (в околі кімнатної температури) приводять до великої електрокалоричної ефективності ( $|\Delta T|/|\Delta E|$ )  $29.5 \text{ мК}\cdot\text{см}\cdot\text{кВ}^{-1}$ .

Електрокалоричний ефект у сегнетоелектричних матеріалах становить особливий інтерес через велику зміну поляризації поблизу температури фазового переходу (температура Кюрі, (ТК)) сегнетоелектрик-параелектрик (СЕ-ПЕ). Це також визначає робочий діапазон температур сегнетоелектричних охолоджувачів, відповідно ТК має бути вище (але близька) за кімнатну температуру що є важливим для практичних застосувань. Сегнетоелектричні матеріали з шаруватою структурою ван-дер-Ваальса, які мають слабку ван-дер-Ваальсову взаємодію між шарами і які легко утворюють гетероструктури, можуть мати істотний вплив на перемикання сегнетоелектричної поляризації та ЕК властивості за рахунок спонтанної поляризації, яка направлена перпендикулярно до структурних шарів та перемикається зовнішнім електричним полем. Між тим, властивості теплового транспорту шаруватих матеріалів ван-дер-Ваальса мають сильну анізотропність у напрямках у площині та поза площиною і можуть забезпечувати особливі властивості щодо поглинання тепла, тепловідведення та конструкції практичних ЕК охолоджуючих пристроїв. Тим часом діелектричні властивості ЕК-матеріалів також мають велике значення в ЕК холодильних пристроях, за для уникнення джоулевого нагрівання.

Сегнетоелектрик  $\text{CuInP}_2\text{S}_6$  (CIPS) дуже добре відповідає вище перерахованим критеріям, так як має 2D шарувату структуру, є сегнетоелектриком-діелектриком з ТК близько 315 К і поляризацією при товщинах до  $\sim 4$  нм. Температура фазового переходу лише трохи вище за температуру людського тіла, тому матеріал може мати широкий спектр практичних застосувань для охолодження у мікроелектроніці, біо- або медичних датчиках та в області наноенергетики.

Електричні характеристики пристроїв CIPS були виміряні за допомогою Ni/CIPS/Ni конденсатора на 90 нм підкладці  $\text{SiO}_2/\text{Si}$ . Вимірювання поляризаційної напруги (P-V) використовувалось для



дослідження сегнетоелектричних та електрокалоричних властивостей у CIPS.

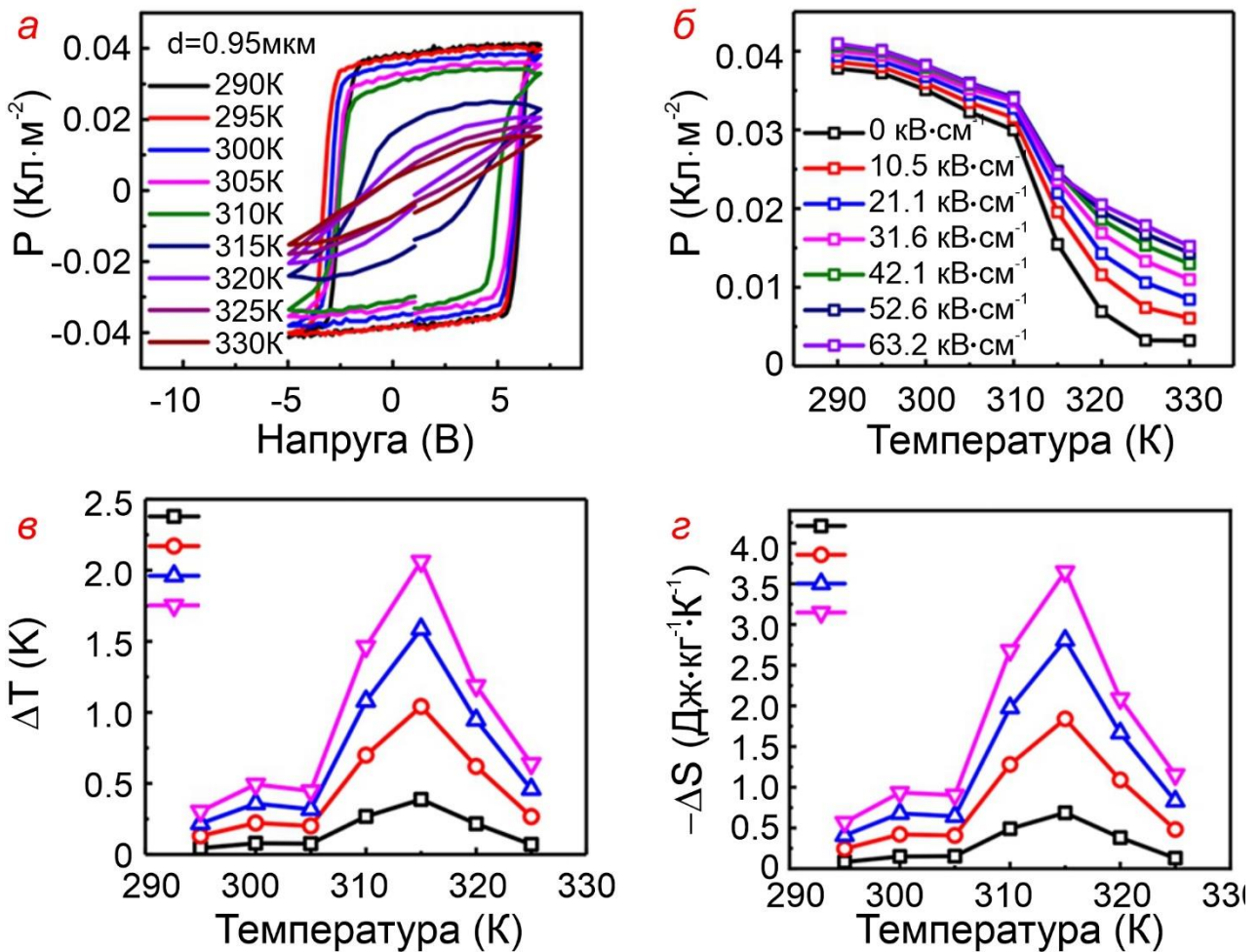


Рис. 8.40. (а) Температурна залежність петлі діелектричного гістерезису сегнетоелектричного конденсатора  $\text{CuInP}_2\text{S}_6$  товщиною CIPS 0.95 мкм. (б) Температурна залежність поляризації при різних значеннях напруги зміщення, отримана з (а). (в) Температурна залежність адіабатичної зміни температури  $|\Delta T|$  при різних  $|\Delta E|$ . (г) Ізотермічна зміна ентропії  $|\Delta S|$  від температури при різних  $|\Delta E|$ .

На рис. 8.40.а представлені залежності  $P$ – $V$  на сегнетоелектричному конденсаторі  $\text{CuInP}_2\text{S}_6$  товщиною 0.95 мкм при температурі від 290 до 330 К з кроком 5 К, включаючи перехід через температуру Кюрі 315 К. Як видно, спостерігається монотонне зменшення поляризації в залежності від температури з піковим зниженням при 315 К, як показано на рис. 8.40.б, що підтверджує наявність сегнетоелектричного фазового переходу у параелектричний стан при 315 К. Слід зауважити, що швидка зміна поляризації на понад

60% досягається при зміні температури лише в 10 К. Електрокалоричний ефект у CIPS був оцінений непрямим методом.

$\Delta T$  можна обчислити за формулою  $-\int_{E_1}^{E_2} \frac{1}{C\rho} T \left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_E dE$ , де  $C$  – теплоємність,  $\rho$  – густина.  $\Delta S$  розраховується як  $\int_{E_1}^{E_2} \frac{1}{\rho} \left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_E dE$ . З приведених рівнянь для  $\Delta T$  і  $\Delta S$  видно, що швидка зміна поляризації по відношенню до зміни температури може значно підвищити ефективність електрокалоричного матеріалу. Густина  $\text{CuInP}_2\text{S}_6$  становить  $3405 \text{ кг/м}^3$  при 295 К, а його теплоємність  $557 \text{ Дж}\cdot\text{К}^{-1}\cdot\text{кг}^{-1}$  при 315 К. Для густини  $\rho$  передбачається незначна зміна, оскільки експерименти проводилися у діапазоні температур від 290 до 330 К. У розрахунку використовується залежна від температури теплоємність  $\text{CuInP}_2\text{S}_6$ , хоча в межах кімнатних температур, відбуваються лише незначні його зміни. Електрокалорична зміна температури CIPS товщиною 0.95 мкм зображена на рис. 8.40в. Максимум  $|\Delta T|$  2.0 К досягається при  $|\Delta E|$   $72.6 \text{ кВ}\cdot\text{см}^{-1}$  (максимум  $|\Delta T|/|\Delta E|$   $29.5 \text{ мК}\cdot\text{см}\cdot\text{кВ}^{-1}$  і  $|\Delta T|/|\Delta V|$   $0.31 \text{ К}\cdot\text{В}^{-1}$ ). Відповідна температурна залежність  $|\Delta S|$  показана на рис. 8.40г з максимумом  $|\Delta S|$   $3.6 \text{ Дж}\cdot\text{кг}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}$  при  $|\Delta E|$   $72.6 \text{ кВ}\cdot\text{см}^{-1}$ . Варто зазначити, що абсолютне значення залишкової поляризації тонкої плівки CIPS ( $\sim 0.03\text{--}0.04 \text{ Кл}\cdot\text{м}^{-2}$ ) досить невелике (приблизно на порядок менше, ніж у звичайної сегнетоелектричної кераміки або сегнетоелектричних полімерів). Таким чином, сегнетоелектричні матеріали з шаруватою структурою Ван-дер-Ваальса можуть бути конкурентоспроможними електрокалоричними матеріалами і представляють інтерес як для дослідження так і для практичного використання.

## **8.12. Тіофосфат олова з асиметричною шаруватою структурою: новий 2D-потрійний анод для високопродуктивного елемента живлення з іонами натрію**

Вважається, що нові натрієво-іонні акумулятори можуть стати потенційними заміниками літій-іонних батарей через більш широке поширення ресурсів натрію в порівнянні з літієм. Однак, для компенсації більш повільної кінетики реакції та більш високого власного потенціалу іонів  $\text{Na}^+$  порівняно з іонами  $\text{Li}^+$ , для практичного застосування необхідно створити економічні, надійні та стійкі матеріали для електродів. В роботі [304] продемонстровані 2D потрійні нанопластили тіофосфату олова ( $\text{SnP}_2\text{S}_6$ ) (товщиною  $\sim 10$

нм), вирощені на графені (позначений як гібрид SPS/G), в якості перспективних анодів для натрієво-іонних батарей. Асиметрична багатошарова структура та потрійний склад забезпечують гібриду SPS/G високу відновлювальну ємність (1230 мАгод/г при 50 мА/г), високу швидкість (200 мАгод/г при 15 А/г), і виняткове збереження ємності 76% після 1000 циклів при 2.0 А/г. Що ще важливіше, прототип елемента з іонами натрію, сконструйований шляхом з'єднання з катодом  $\text{Na}_3\text{V}_2\text{O}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}$ , забезпечує високу ємність 470 мАгод/г при 30 мА/г і хорошу циклічну ємність 360 мАгод/г при 150 мА/г. Такі 2D потрійні халькогеніди з недорогих хімічних елементів є перспективними матеріалами для майбутніх натрієво-іонних батарей.

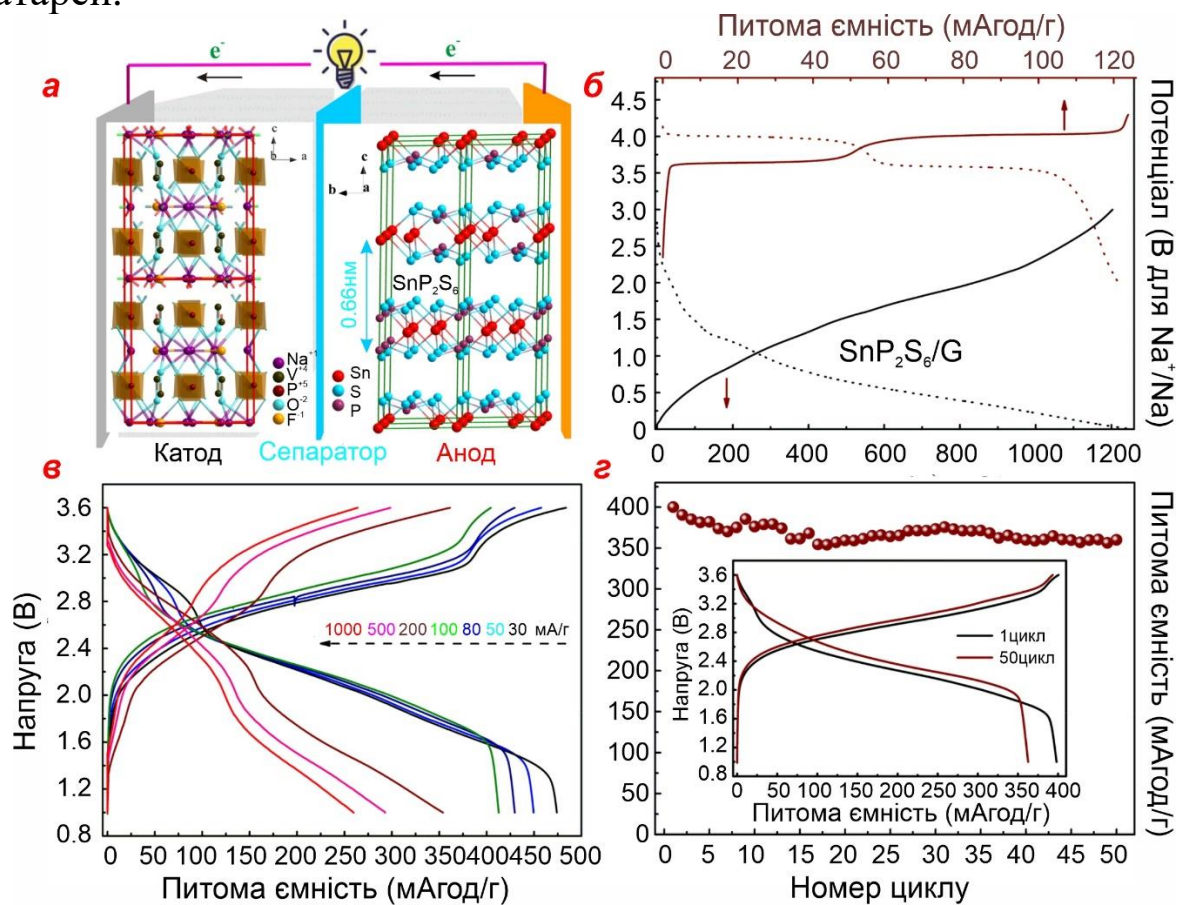


Рис. 8.41. (а) Схематична ілюстрація структури комірки акумулятора на іонах Na. (б) Типові криві заряд/розряд для наночарів  $\text{SnP}_2\text{S}_6/\text{графену}$  та  $\text{Na}_3\text{V}_2\text{O}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}$  при  $0.05 \text{ A}\cdot\text{г}^{-1}$ . (в) Криві заряду/розряду елемента при різних густинах струму. Питома ємність комірки розраховується виходячи з ваги анода. (г) Циклічна зміна ємності акумуляторної комірки на іонах Na при густині струму  $0.15 \text{ A}\cdot\text{г}^{-1}$ . На вставці криві заряду/розряду першого та п'ятидесятого циклів. [305].

### 8.13. Використання двовимірних шаруватих кристалів $\text{NiLiP}_2\text{S}_6$ в якості ефективних біфункціональних електрокаталізаторів для розщеплення води

Надмірне використання викопного палива призвело до швидкої зміни клімату, глобального потепління та дефіциту природних запасів і підштовхнуло до пошуку стійких та альтернативних джерел енергії. Воднева енергія ( $\text{H}_2$ ), що виробляється електролізом води, є чистішою, екологічно безпечною і генерує низькі викиди вуглецю, і вже давно розглядається як альтернатива викопному паливу. Електрокаталізатори реакції виділення активного кисню та водню бажані для підвищення швидкості реакції при низькому надпотенціалі для прискорення реакцій утворення та розриву зв'язків. Метали групи платини та їх оксиди (наприклад,  $\text{IrO}_2$  та  $\text{RuO}_2$ ) використовуються як найбільш ефективні комерційні каталізатори розщеплення води завдяки їх поверхневим перехідним станам для реакцій на кисневих електродах. Проте  $\text{IrO}_2$ -Pt потребує більшої напруги елемента (1.75–2.0 В), ніж термодинамічне значення (1.23 В), для підтримки комерційно вигідної густини струму в якості електролізаторів води. Нажаль, такі чинники, як погіршення каталізатора в довгостроковій перспективі, дефіцит і висока вартість, обмежили їх можливості для широкомасштабної індустріалізації. Тому пошуки доступних біфункціональних електрокаталізаторів для високоефективної реакції виділення кисню (РВК) та водню (РВВ) з води є важливими для майбутніх систем генерації чистої та відновлюваної енергії.

Як було показано в роботі [306] шаруваті кристали літій-фосфорсульфіду нікелю ( $\text{NiLiP}_2\text{S}_6$ ) можуть бути використані як високоефективні каталізатори розщеплення води в лужному середовищі.  $\text{NiLiP}_2\text{S}_6$  демонструє ефективну реакцію виділення кисню (густина струму  $10 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$  показала надпотенціал<sup>4</sup> 303 мВ в порівнянні з реверсивним водневим електродом і нахил Тафеля<sup>5</sup> 114 мВ/дек) і активність реакції виділення водню (густина струму  $-10 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$  показала надпотенціал 184 мВ у порівнянні з реверсивним водневим електродом та нахил Тафеля 94.5 мВ/дек) та має змішані

---

4 В електрохімії *надпотенціал* — різниця потенціалів (напруг) між термодинамічно визначеним потенціалом напівреакції-відновлення і потенціалом, при якому експериментально спостерігається окислювально-відновлювальна подія.

5 Рівняння *Тафеля* — рівняння в електрохімічній кінетиці, що пов'язує швидкість електрохімічної реакції з надпотенціалом.

ступені окислення  $\text{Ni}^{2+}, \text{Ni}^{3+}$ , викликані додаванням  $\text{Li}$  як катіону. Лужне середовище використовується для демонстрації повного розщеплення води з використанням  $\text{NiLiP}_2\text{S}_6$  в якості як анода, так і катода, що дозволяє досягти густини струму  $50 \text{ mA/cm}^2$  при напрузі  $1.68 \text{ V}$ . Цей біметалічний фосфорсульфід має хорошу довгострокову стабільність та покращені властивості електроактивності і демонструє величезний потенціал у додатках розщеплення води.

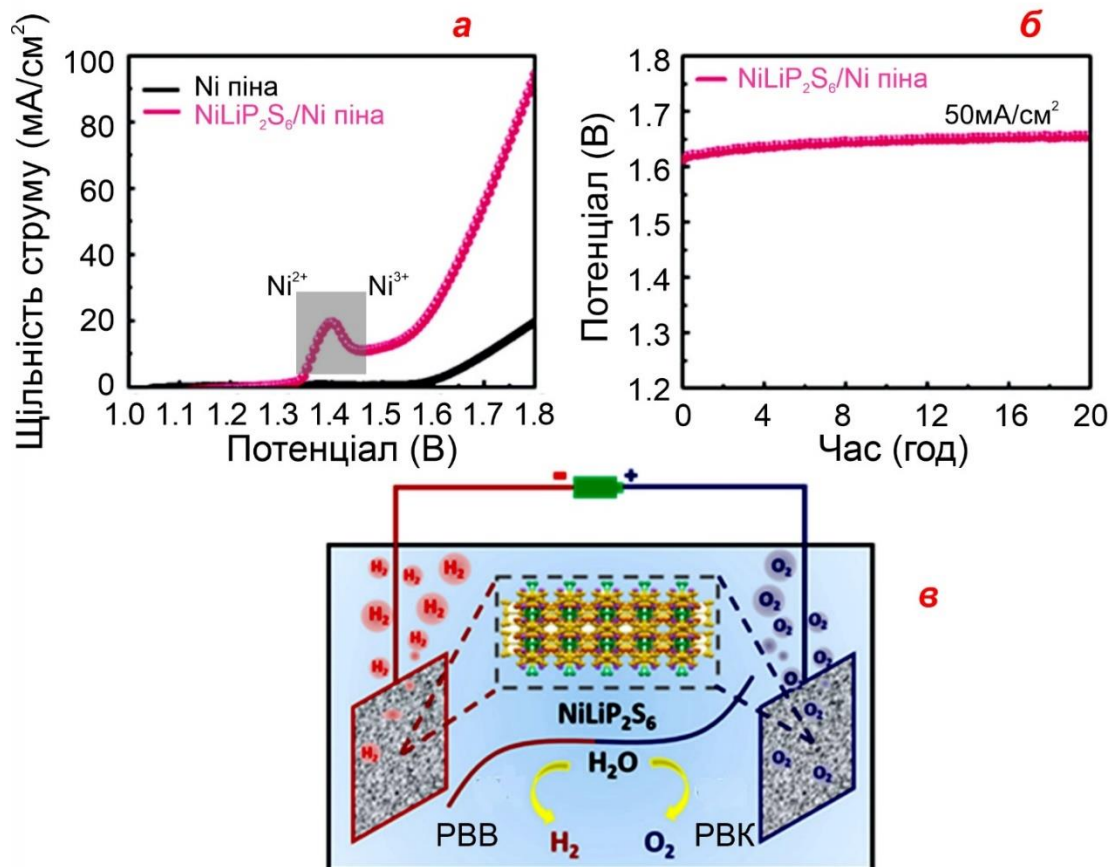


Рис. 8.42. Повне розщеплення води в лужному середовищі. (а) Поляризаційні криві вспіненої  $\text{NiLiP}_2\text{S}_6/\text{Ni}$  та вспіненого  $\text{Ni}$ . (б) Випробування на довговічність піни  $\text{NiLiP}_2\text{S}_6/\text{Ni}$  при  $50 \text{ mA/cm}^2$ . (в) Схематична ілюстрація спіненого електрода  $\text{NiLiP}_2\text{S}_6/\text{Ni}$  в якості анода і катода для повного розщеплення води [307].

Як показано на рис. 8.42а, спінений елемент  $\text{NiLiP}_2\text{S}_6/\text{Ni}$  демонструє кращі параметри у порівнянні зі спіненым  $\text{Ni}$ . Потенціал, необхідний для електролізу води при використанні піни  $\text{NiLiP}_2\text{S}_6/\text{Ni}$ , становить лише  $1.68 \text{ V}$  (без корекції) для досягнення густини струму  $50 \text{ mA/cm}^2$ , що краще, ніж для піни  $\text{Ni}$  ( $1.8 \text{ V}$  при  $20 \text{ mA/cm}^2$ ). Цей елемент  $\text{NiLiP}_2\text{S}_6/\text{Ni}$  також демонструє хорошу довготривалу стабільність під час 20-годинного електролізу води при  $j = 50 \text{ mA/cm}^2$  (рис. 8.42б).



## 8.14. Мембрана на основі наночарів CdPS<sub>3</sub> з високою протонною провідністю обумовленою вакансіями Cd

Нанофлюїди, які складаються з потоку рідини в каналах від 1 до 100 нм, можуть викликати незвичайні ефекти потоку через сильне утримання молекул та іонів [308]. Здатність будувати нанорідинні канали привела до відкриття несподіваних способів транспортування молекул води та іонів [309]. Для протоннообмінних мембран розроблені різні матеріали, включаючи полімери, такі як Nafion (DuPont Company), металеві органічні каркаси, біологічні матеріали і двовимірні (2D) матеріали. Серед них Nafion, вважається еталоном серед протоннообмінних мембран, та має протонну провідність до 0.2 См/см при високій відносній вологості. Однак Nafion легко зневоднюється при високій температурі (> 80°C) та/або при низькій вологості, що призводить до різкого зниження провідності та ефективності.

Транспорт протонів у наноканалах у вологих умовах має вирішальне значення для систем накопичення та перетворення енергії. В роботі [310] було повідомлено про клас мембран, створених на основі двовимірних наночарів трихалькогеніду фосфору перехідного металу, в яких вакансії перехідних металів забезпечують виключно високу іонну провідність. Мембрана Cd<sub>0.85</sub>PS<sub>3</sub>Li<sub>0.15</sub>H<sub>0.15</sub> демонструє переважно протонну провідність ~0.95 См/см при 90°C і відносній вологості 98%. Цей параметр в основному пояснюється великою кількістю донорних центрів протонів, легкою десорбцією протонів і відмінною гідратацією мембран, викликаною вакансіями кадмію. Також була спостережена надвисока провідність іонів літію в мембранах Cd<sub>0.85</sub>PS<sub>3</sub>Li<sub>0.3</sub> і Mn<sub>0.77</sub>PS<sub>3</sub>Li<sub>0.46</sub>.

Надшвидкий транспорт іонів у створених мембранах у широкому діапазоні вологості та температур можна зрозуміти наступним чином. Негативно заряджені двовалентні вакансії Cd в наночарах служать донорним центром для утворення іонів, які нагадують функцію груп SO<sub>3</sub> – в Нафіоні. Висока гідрофільність дозволяє утворювати впорядковану водну мережу навіть при низькій вологості. У таких зволжених умовах взаємодія між іонами і вакансіями Cd усувається молекулами води, а іони легко відриваються від вакансій Cd для транспортування в наноканалах. При високій вологості більші і безперервні двошарові водні мережі ще більше зменшують іонний транспортний бар'єр, що призводить



до швидкого збільшення іонної провідності. Крім того, звичайні 2D нанорідинні канали та результуюча нанокапілярна сила також можуть відігравати роль у покращенні дифузії води і, отже, транспорту протонів та іонів Li.

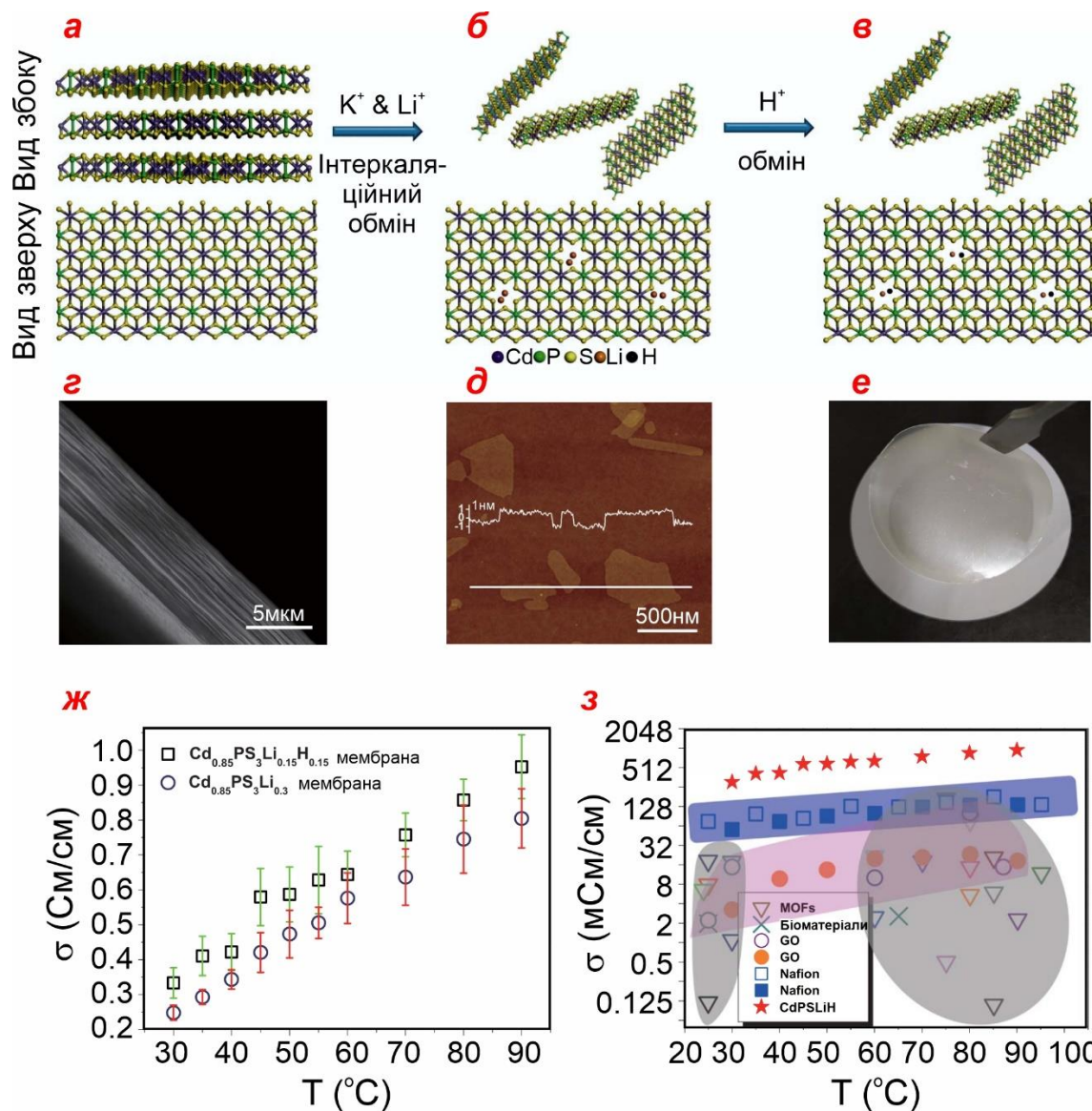


Рис. 8.43. (а,б,в) Схематична ілюстрація процесу синтезу з використанням кристалів  $CdPS_3$ . (г) Зображення поперечного розрізу мембрани  $Cd_{0.85}PS_3Li_{0.15}H_{0.15}$  отримана за допомогою скануючого електронного мікроскопу. (д) Типове АСМ зображення наночарів  $Cd_{0.85}PS_3Li_{0.15}H_{0.15}$ , що показує товщину  $\sim 1$  нм. (е) Фотографія реальної мембрани  $Cd_{0.85}PS_3Li_{0.15}H_{0.15}$ . (ж) Температурна залежність провідності мембрани  $Cd_{0.85}PS_3Li_{0.15}H_{0.15}$  та мембрани  $Cd_{0.85}PS_3Li_{0.3}$  при 98% відносної вологості. (з) Порівняння провідності мембрани  $Cd_{0.85}PS_3Li_{0.15}H_{0.15}$  (зірочки) з іншими протоннопровідними матеріалами при різних температурах і високій вологості ( $\geq 90\%$ ) [310].

## 8.15. Шаруватий FePS<sub>3</sub> для накопичувачів водню

Дослідження проведені за останнє десятиліття, зосереджені на матеріалах на основі хімічного та фізичного зберігання водню, створюють можливі механізми оборотного зберігання. Була випробовувана велика кількість матеріалів, серед них гідриди металів, нітридезіміди-аміди, багатоконпонентні системи, цеоліти та останнім часом металоорганічні каркаси. Докладені інтенсивні зусилля, щоб задовільнити практичні вимоги, необхідні для твердотільних систем зберігання, а саме: висока щільність зберігання разом із сприятливою термодинамікою та кінетикою сорбції та тривалим циклом і терміном служби. Матеріали з шаруватою структурою привертають увагу завдяки особливостям двовимірної структури. Халькогеніди перехідних металів MPX<sub>3</sub> (М - перший ряд перехідних металів; X - S або Se) демонструють захоплюючу структуру, електричні та магнітні властивості. У порожні щілини між площинами, пов'язані зі слабким зв'язком «Ван-дер-Ваальса», легко інтеркалюються молекули або іони шляхом відновлення каркаса або заміщення катіонів металу. Наслідком інтеркаляції є збільшення відстані між шарами за рахунок вставки матеріалу гістя в зазор ван-дер-Ваальса. Логічною була ідея [311] заснована на використанні проміжку ван-дер-Ваальса для заповнення воднем та оцінки FePS<sub>3</sub> в якості матеріалу для зберігання водню.

Трисульфід фосфору заліза FePS<sub>3</sub> відноситься до халькогенідів. Для нього характерна шарувата структура. Порошок FePS<sub>3</sub> готували твердотільною реакцією та нагрівали до 650°C із двома різними швидкостями нагрівання 1°C/хв і 40°C/хв. Результати показали, що FePS<sub>3</sub>, отриманий з повільною швидкістю нагрівання, був високовпорядкованою монокристалічною фазою, тоді як порошок, отриманий із швидким нагріванням, мав полікристалічну структуру. На морфологію поверхні та розмір зерен впливала швидкість нагрівання, використана для приготування. Термічний опір високовпорядкованої кристалічної фази зростав до 680°C, а менш упорядкованої — до 660°C. У продуктах при 900°C виявлено часткове розкладання FePS<sub>3</sub> з подальшим утворенням фаз сульфїду заліза, бідніших елементом сірки. FePS<sub>3</sub> монокристалічної фази демонстрував більш високу сорбційну здатність водню при різних температурах, ніж менш впорядкована кристалічна фаза.

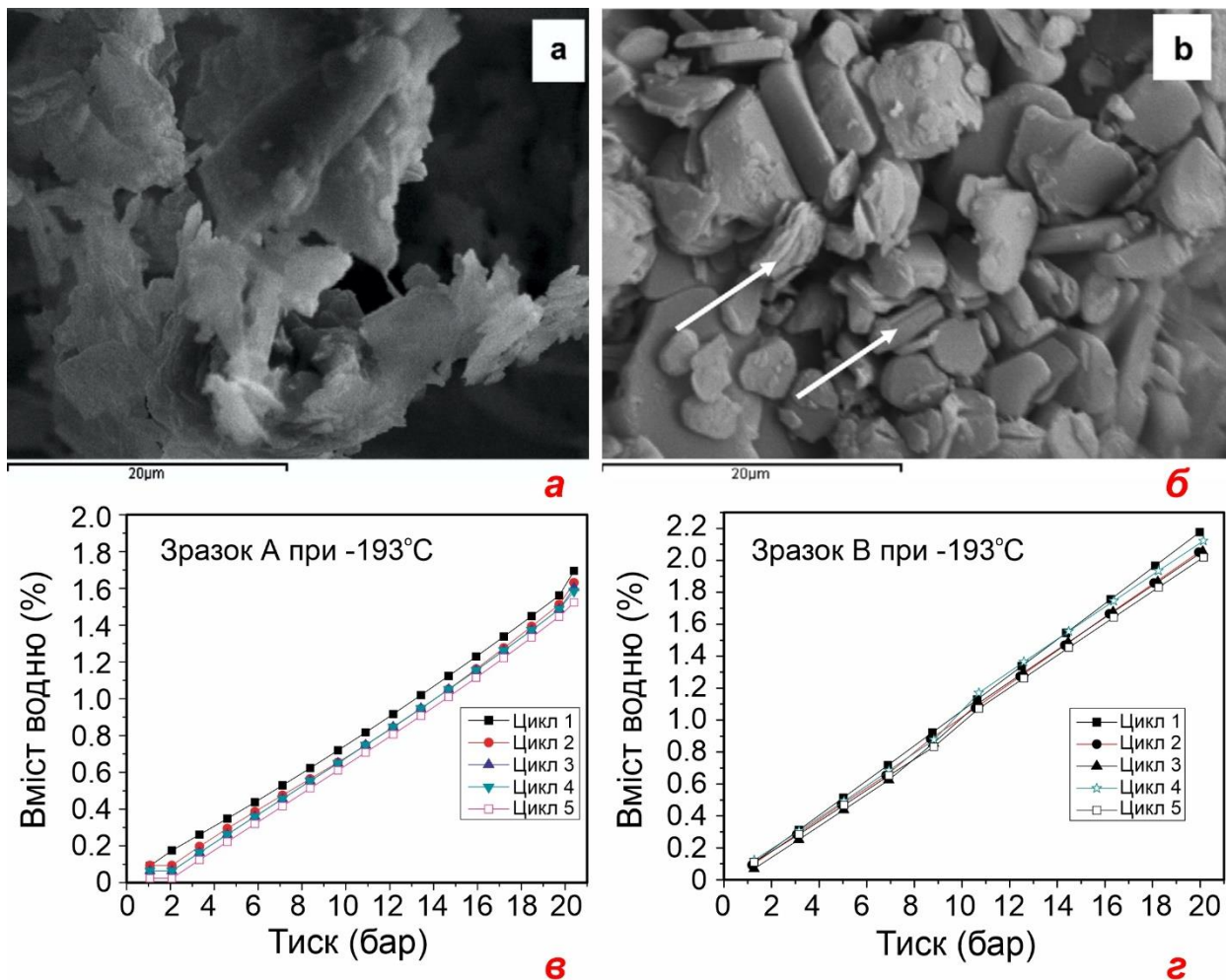


Рис. 8.44. (а і б) SEM зображення  $\text{FePS}_3$  (а) зразок А; (б) зразок В. (в) Ізотерми PCI при  $-193^\circ\text{C}$   $\text{FePS}_3$ , отримані з високою швидкістю нагріву. (г) Цикли PCI  $\text{FePS}_3$ , підготовлені з повільною швидкістю нагрівання, виконаними при  $-193^\circ\text{C}$  [311].

Зображення скануючої електронної мікроскопії, зроблені на зразках А та В, показані на 8.44а,б. Порівняння обох зображень показує значну різницю в морфології поверхні. Швидкість нагріву під час синтезу відіграє суттєву роль в архітектурі та якості поверхні. Відносно висока швидкість нагрівання ( $40\text{ C/хв}$ ) сприяє утворенню тонких прозорих агломерованих кристалітів. З іншого боку, повільна швидкість нагрівання ( $1\text{ C/хв}$ ) на зображенні (б) призводить до появи грубих невизначених розділених форм, бічний напрямок у деяких з них виглядає як компактні шари, як позначено стрілками на зображенні. Розмір зерна на зображенні (б) коливається від 9 до 18 мкм, а його товщина – від 0.6 до 1 мкм. Повільна швидкість нагрівання викликає утворення грубих зерен.

Цілком очевидно, що монокристалічна фаза з відносно більшою відстанню між шарами здатна поглинати більше водню в міжшаровому просторі при різних температурах, ніж полікристалічна фаза. Питома площа поверхні та уявний об'єм мікропор розраховували за даними ізотерми N<sub>2</sub> при -196°C на основі теорії Брунауера-Емметтеллера. Аналіз для зразка В дає питому поверхню (60 м<sup>2</sup>/г), видимий отриманий об'єм мікропор становить 19·10<sup>-3</sup> см<sup>3</sup>/г, а середній радіус пор 6.3 Å. Зразок А дає відносно меншу питому поверхню та менший об'єм мікропор, так що питома площа поверхні 28 м<sup>2</sup>/г, а об'єм мікропор становить 8·10<sup>-3</sup> см<sup>3</sup>/г, при середньому радіусі пор 5.7 Å. Ці результати узгоджуються з сорбційною здатністю водню, оскільки збільшення площі поверхні та об'єму пор повинно збільшити фізично адсорбований водень. Незначне зменшення міжшарової щілини за рахунок десорбції може бути причиною спостережуваного зменшення кількості водню, адсорбованого в результаті його кругообігу. Порошок із зразка В не піддається повній десорбції і в ньому залишається близько 0.1 мас.% водню.

Для дослідження ефективності циклу поглинання водню було проведено п'ять циклів адсорбції/десорбції при 193°C і до 20 бар для обох зразків А і В. Результати відображені на рис. 8.44в,г. Після кожної ізотерми адсорбції, порошок піддається повній десорбції. В обох зразках багаторазові цикли зменшують водневу ємність, наприклад, ємність п'ятого циклу зразка А була зменшена на 17 %, тоді як зразок В — на 9 %.

## ЗАКЛЮЧЕННЯ

Шаруваті сполуки тіо(селено)фосфату металів ( $MPX_3$ ) в основному є катіонними центрами металів у стані  $M^I$ ,  $M^{II}$  та  $M^{III}$ , скоординованими з октаедричними оточеннями сірки або селену. Міцні іонно зв'язані катіони  $M$  і групи  $[P_2S(Se)_6]^{4-}$  є структурною основою для цих видів матеріалів і причиною їх функціональних особливостей та корельованої поведінки. Вони мають яскраво виражені фізичні та хімічні властивості, на які впливають електронегативність електронної конфігурації, магнітне і сегнетоелектричне впорядкування, завдяки яким з'являється можливість до різноманітних застосувань в електроніці, оптоелектроніці, каталізаторах та в енергетиці. Крім того, зменшення розмірів від об'ємного кристалу до наноструктурованого викликає появу нових властивостей, які також додають привабливості для їх практичного застосування. Однак, незважаючи на лавиноподібне зростання досліджень шаруватих тіо(селено)фосфатів металів, залишається ще багато відкритих питань як фундаментального, так і практичного характеру. Взяти хоча би найбільш досліджений з них, а саме  $CuInP_2S_6$ .

Рух іонів  $Cu$  в сегнетоелектричному  $CuInP_2S_6$  породжує деякі нові питання, які ще доведеться вивчити. Серед них: поведінка іонів  $Cu$  поблизу поверхні розділу матеріалу; накопичення заряду на межі розділу, коли заряджений іон  $Cu$  наближається до межі розділу; збереження поляризації моношару, що перемикається і т. д. На атомарному рівні процес перемикання моношару може частково відрізнятись від поведінки в багат шаровому матеріалі, оскільки відсутність проміжків ван-дер-Ваальса, ймовірно, обмежує міграцію іонів  $Cu$  у внутрішньому шарі і викликає нові квантові явища. Прагнення вирішити ці незрозумілі питання є вирішальними для майбутнього прогресу у використанні  $CuInP_2S_6$ . Крім того, під час сегнетоелектричного перемикання вплив міграції атомів  $Cu$  на тунельний транспорт через ізолятор  $CuInP_2S_6$  взагалі не вивчений. Експериментальна демонстрація прецизійного контролю заповнення чотирьох потенційних ям в даних кристалах є цікавим напрямком, який може бути сприятливим для підвищення щільності зберігання інформації у сегнетоелектричному матеріалі. Вплив вакансій сірки на рухомі іони  $Cu$  та параметри кристалу взагалі, поки залишається поза увагою. Що стосується конкретних застосувань, доступ до бічних ям

чотирьох ямного локального потенціалу  $\text{CuInP}_2\text{S}_6$  в архітектурі пристрою буде цінним для практичного використання. З одного боку, керований полем доступ до них може сприяти ефекту підсилення зміщення за рахунок від'ємної ємності та призвести до надмалопотужних транзисторів із крутими підпороговими нахилами. З іншого боку, виникає можливість підвищення електроопору сегнетоелектричних тунельних переходів за допомогою сильної сегнетоелектричної модуляції на межі розділу. Більше того, доступ до бічних ям чотирьох ямного локального потенціалу також сприятиме реалізації високих п'єзоелектричних параметрів у гнучких п'єзоелектричних наногенераторах на основі  $\text{CuInP}_2\text{S}_6$ .

Завдання дослідження великої кількості передбачуваних сегнетоелектриків ван-дер-Ваальса з метою пошуку матеріалів з великим значенням спонтанної поляризації також залишається дуже актуальним, оскільки їх експериментально підтверджені аналоги не лише малочисельні, але й мають малу поляризацію.

Окрім власної мультиферроїчності вdB, були запропоновані стратегії, засновані на теоретичних розрахунках для досягнення невласної мультиферроїчності в матеріалах вdB, наприклад, за рахунок штучного комбінування шарів вdB сегнетоелектриків та ферромагнетиків або легуванням вdB сегнетоелектриків магнітними атомами. Експериментальна реалізація власних або невласних мультиферроїків ван-дер-Ваальса розкриє потенціал обчислень наступного покоління.



## СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Moore G.E. Cramming More Components onto Integrated Circuits / [G.E. Moore] // *Electronics*. – 1965. – v.38, №8. – p. 114–117.
2. Susner M.A. Metal Thio- and Selenophosphates as Multifunctional van der Waals Layered Materials / [M.A. Susner, M. Chyasnaychuyus, M.A. McGuire, P. Ganesh, P. Maksymovych] // *Advanced Materials*. – 2017. – v.29, I.38. – p. 1602852(39).
3. 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.
4. Grabar A.A. Enhanced photorefractive properties of modified  $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$  / [A.A. Grabar, I.V. Kedyk, M.I. Gurzan, I.M. Stoika, A.A. Molnar, Yu.M. Vysochanskii] // *Optics Communications*. – 2001. – v. 188. – p. 187–194.
5. Tyagur Yu. The Investigation of Dynamic Piezoelectric Properties of  $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$  Single Crystals / [Yu. Tyagur, L. Burianova, I. Tyagur, A. Kopal, P. Hana] // *Ferroelectrics*. – 2004. – v.300. – p. 165-171.
6. 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, I.4. – p. 877–880.
7. Kulkarni P. Nanostructured binary and ternary metal sulfides: synthesis methods and their application in energy conversion and storage devices / [P. Kulkarni, S.K. Nataraj, R.G. Balakrishna, D.H. Nagaraju, M.V. Reddy] // *Journal of Materials Chemistry A*. – 2017. – v.5. – p.22040–22094.
8. Mengwei S. Ferroelectric Field-Effect Transistors Based on  $\text{MoS}_2$  and  $\text{CuInP}_2\text{S}_6$  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.
9. Воротилов К.А. Интегрированные сегнетоэлектрические устройства / [К.А. Воротилов, В.М. Мухортов, А.С. Сигов] // – Москва. – Энергоатомиздат. – 2011. – 175с.
10. Fucai L. Room-temperature ferroelectricity in  $\text{CuInP}_2\text{S}_6$  ultrathin flakes / [L. Fucai, Yo.Lu, K.L. Seyler, L. Xiaobao, Yu Peng, L. Junhao, W. Xuewen, Z. Jiadong, W. Hong, He Haiyong, S.T. Pantelides, Z. Wu, S.

- Pradeep, Xu Xiaodong, P.M. Ajayan, W. Junling, L. Zheng] // Nature Communications. – 2016. – v.7, 12357. – p.1–6.
11. Takada K. Lithium iron thio-phosphate: a new 3 V sulfide cathode / [K. Takada, Y. Michiue, T. Inada, A. Kajiyama, M. Kouguchi, S. Kondo, M. Watanabe, M. Tabuchi] // Solid State Ionics. – 2003. – v.159. – p. 257–263.
  12. Foot P.J.S. The Structures and Conduction Mechanisms of Lithium-Intercalated and Lithium-Substituted Nickel Phosphorus Trisulphide (NiPS<sub>3</sub>), and the Use of the Material as a Secondary Battery Electrode / [P.J.S. Foot, T. Katz, S.N. Patel, B.A. Neveit, A.R. Piercy, A.A. Balchin] // Physica Status Solidi (a). – 1987. – v.100. – p.11-29.
  13. Friedel C. Soufre et ses composés — Sur une nouvelle série de sulfophosphures, les thiohypophosphates / [C. Friedel] // Table des matières. Comptes rendus de l'Académie des sciences. – 1894. – T.119. – p. 260-336.
  14. Воронин Б.М. Слоистые соединения в системах металл-фосфор-халькоген / [Б.М. Воронин, Г.П. Приходько, С.А. Кириллов] // Киев: Наукова думка. – 1992. – 208с.
  15. Brec R. Review on Structural and Chemical Properties of Transition Metal Phosphorous Trisulfides MPS<sub>3</sub> / [R. Brec] // Solid State Ionics. 1986. – v.22. – p.3-30.
  16. Ouvrard G. Structural determination of some MPS<sub>3</sub> layered phases (M = Mn, Fe, Co, Ni and Cd) / [G. Ouvrard, R. Brec, J. Rouxel] // Materials Research Bulletin. – 1985. – v.20, I.10. – p.1181-1189.
  17. Maisonneuve V. Ferrielectric ordering in lamellar CuInP<sub>2</sub>S<sub>6</sub> / [V. Maisonneuve, V.B.Cajipe, A. Simon, R. Von Der Muhll, J. Ravez] // Physical Review B. – 1997. – v. 56, N.17. – p.10860-10868.
  18. Maisonneuve V. Room-temperature crystal structure of the layered phase Cu<sup>I</sup>n<sup>III</sup>P<sub>2</sub>S<sub>6</sub> / [V. Maisonneuve, M. Evain, C. Payen, V.B. Cajipe, P. Molinié] // Journal of Alloys and Compounds. – 1995. – v.218. – p.157-164.
  19. Burr G. Low-Temperature Copper Ordering in the Layered Thiophosphate CuVP<sub>2</sub>S<sub>6</sub>: A Time-of-Flight Neutron Powder Diffraction Study / [G. Burr, E. Durand, M. Evain, R. Brec] // Journal of Solid State Chemistry. – 1993. – v. 103, I. 2. – p.514-518.
  20. Shannon R.D. Revised Effective Ionic Radii and Systematic Studies of Interatomic Distances in Halides and Chalcogenides / [R.D. Shannon] // Acta Crystallographica Section A. – 1976. – v.A32. – p.751-767.

21. Evenson P.K. Thiophosphate Phase Diagrams Developed in Conjunction with the Synthesis of the New Compounds  $\text{KLaP}_2\text{S}_6$ ,  $\text{K}_2\text{La}(\text{P}_2\text{S}_6)_{1/2}(\text{PS}_4)$ ,  $\text{K}_3\text{La}(\text{PS}_4)_2$ ,  $\text{K}_4\text{La}_{0.67}(\text{PS}_4)_2$ ,  $\text{K}_{9-x}\text{La}_{1+x/3}(\text{PS}_4)_4$  ( $x = 0.5$ ),  $\text{K}_4\text{Eu}(\text{PS}_4)_2$ , and  $\text{KEuPS}_4$  / [Evenson P.K., Dorhout] // *Inorganic Chemistry*. – 2001. – v.40(12). – p.2884-2891.
22. Goh E.Y. Structure Modification on Quaternary Rare Earth Thiophosphates:  $\text{NaYbP}_2\text{S}_6$ ,  $\text{NaSmP}_2\text{S}_6$ , and  $\text{KSmP}_2\text{S}_7$  / [E.Y. Goh, E.J. Kim, S.J. Kim] // *Journal of Solid State Chemistry*. – 2001. – v.160, I.1. – p.195-204.
23. Schoop L.M. Structural Stability Diagram of  $\text{ALnP}_2\text{S}_6$  Compounds ( $A = \text{Na, K, Rb, Cs}$ ;  $\text{Ln} = \text{Lanthanide}$ ) / [L.M. Schoop, R. Eger, R.K. Kremer, A. Kuhn, J. Nuss, B.V. Lotsch] // *Inorganic Chemistry*. – 2017. – v.56. – p.1121-1131.
24. Pfeiff R. Darstellung von quaternären Selenodiphosphaten (IV) aus Halogenidschmelzen: Die Kristallstruktur des  $\text{CuAl}[\text{P}_2\text{Se}_6]$  / [R. Pfeiff, R. Kniep] // *Zeitschrift für Naturforschung B: Chem. Sci.* – 1993. – v.48. – p.1270-1274.
25. 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.
26. Katty A. Crystal growth and characterization of  $\text{In}_{2/3}\text{PSe}_3$  / [A. Katty, S. Soled, A. Wold] // *Materials Research Bulletin*. – 1977. – v.12, I.6. – p.663-666.
27. Macutkevic J. Asymmetric phase diagram of mixed  $\text{CuInP}_2(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_6$  crystals / [J. Macutkevic, J. Banys, R. Grigalaitis, Yu. Vysochanskii] // *Physical Review B*. – 2008. – v.78, I.6 – p.064101(9).
28. Simon A. Paraelectric-Ferroelectric Transition in the Lamellar Thiophosphate  $\text{CuInP}_2\text{S}_6$  / [A. Simon, J. Ravez, V. Maisonneuve, C. Payen, V.B. Cajipe] // *Chemistry of Materials*. – 1994. – v.6. – p.1575-1580.
29. Maisonneuve V. Ionic conductivity in ferroic  $\text{CuInP}_2\text{S}_6$  and  $\text{CuCrP}_2\text{S}_6$  / [V. Maisonneuve, J.M. Reau, M. Dong, V.B. Cajipe, C. Payen, J. Ravez] // *Ferroelectrics*. – 1997 – v.196. – p.257-260.
30. Shusta V.S. Dielectric properties of  $\text{CuInP}_2\text{S}_6$  crystals under high pressure / [V.S. Shusta, I.P. Prits, P.P. Guranich, E.I. Gerzanich, A.G. Slivka] // *Condensed Matter Physics*. – 2007. – v. 10, № 1(49). – p. 91-94.
31. Belianinov A.  $\text{CuInP}_2\text{S}_6$  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.
32. Susner M.A. High- $T_c$  Layered Ferrielectric Crystals by Coherent Spinodal Decomposition / [M.A. Susner, A. Belianinov, A.Y. Borisevich, Q. He, M. Chyasnachyus, P. Ganesh, H. Demir, D. Sholl, D.L. Abernathy, M.A. McGuire, P. Maksymovych] // *ACS Nano*. – 2015. – v.9, I.12. – p.12365-12373.
  33. Banys J. Dipolar glass phase in ferrielectrics:  $\text{CuInP}_2\text{S}_6$  and  $\text{Ag}_{0.1}\text{Cu}_{0.9}\text{InP}_2\text{S}_6$  crystals / [J. Banys, J. Macutkevic, R. Sobiestianskas, Yu. Vysochanskii] // *Physica Status Solidi A*. – 2010. – v.207, I.8. – p.1960-1967.
  34. Vugmeister B.E. Dipole glass and ferroelectricity in random-site electric dipole systems / [B.E. Vugmeister, M.D. Glinchuk] // *Reviews of Modern Physics*. – 1990. – v.62. – p.993-1026.
  35. Banys J. Coexistence of glass and ferroelectric order in deuterated betaine phosphate<sub>0.05</sub> betaine phosphite<sub>0.95</sub> crystals / [J. Banys, J. Macutkevic, C. Klimm, G. Volkel] // *Phase Transition*. – 2008. – v.81. – p.303-314.
  36. Durand E. Split model description of the copper site distribution in the new layered (2D) copper vanadium phosphorus sulfide ( $\text{CuIVIII}\text{P}_2\text{S}_6$ ) phase / [E. Durand, G. Ouvrard, M. Evain, R. Brec] // *Inorganic Chemistry*. – 1990. – v.29, I.24. – p.4916-4920.
  37. Bourdon X. Copper sublattice ordering in layered  $\text{CuMP}_2\text{Se}_6$  ( $\text{M}=\text{In},\text{Cr}$ ) / [X. Bourdon, V. Maisonneuve, V.B. Cajipe, C. Payen, J.E. Fischer] // *Journal of Alloys and Compounds*. – 1999. – v.283. – p.122–127.
  38. Bourdon X. Copper sublattice ordering in layered  $\text{CuMP}_2\text{Se}_6$  / [X. Bourdon, V. Maisonneuve, V.B. Cajipe, C. Payen, J.E. Fischer] // *J. Allous Compounds*. – 1999. – V.283. – P.122-127.
  39. Gave M.A. On the Lamellar Compounds  $\text{CuBiP}_2\text{Se}_6$ ,  $\text{AgBiP}_2\text{Se}_6$  and  $\text{AgBiP}_2\text{S}_6$ . Antiferroelectric Phase Transitions Due to Cooperative  $\text{Cu}^+$  and  $\text{Bi}^{3+}$  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.
  40. Joy P.A. Magnetism in the layered transition-metal thiophosphates  $\text{MPS}_3$  ( $\text{M} = \text{Mn},\text{Fe}$ , and  $\text{Ni}$ ) / [P.A. Joy, S. Vasudevan] // *Physical Review B*. – 1992. – v.46, I.9. – p.5425-5433.
  41. Felser C. Spintronics: A Challenge for Materials Science and Solid-State Chemistry / [C. Felser, G.H. Fecher, B. Balke] // *Angewandte Chemie, International Edition*. – 2007. – v.46, I.5. – p.668-699.

42. Mutkaa H. Quasi-1D antiferromagnets with  $S = 1$  and  $S=2/3$ : The isostructural compounds  $\text{AgVP}_2\text{S}_6$  and  $\text{AgCrP}_2\text{S}_6$  / [H. Mutkaa, C. Payen, P. Molinié, R.S. Eccleston] // *Physica B: Condensed Matter*. – 1995. – v.213–214. – p.170-172.
43. Banys J. Dielectric and ultrasonic investigation of phase transition in  $\text{CuInP}_2\text{S}_6$  crystals / [J. Banys, J. Macutkevicius, V. Samulionis, A. Brilingas, Y. Vysochanskii] // *Phase Transition*. – 2004. – v.77. – p.345-358.
44. Dziaugys A. Anisotropy effects in thick layered  $\text{CuInP}_2\text{S}_6$  and  $\text{CuInP}_2\text{Se}_6$  crystals / [A. Dziaugys, J. Banys, J. Macutkevicius, Y. Vysochanskii] // *Phase Transition*. – 2013. – v.86. – p.878-885.
45. 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.
46. 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.
47. Таиров Ю.М. Технология полупроводников и диэлектрических материалов / [Ю.М. Таиров, В.Ф. Цветков] / – М: Высшая школа. – 1990. – 424 с.
48. Мотря С.Ф. Физико-химическое взаимодействие в системах  $\text{CuInP}_2\text{S}_6 - \text{CuInP}_2\text{Se}_6$ . / [С.Ф. Мотря, И.П. Приц, Ю.В. Ворошилов, М.В. Поторий, Ё.С. Балог, В.В. Товт] // *Журнал неорганической химии РАН*. – 2004. – т. 49. – с.533-536.
49. 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.
50. Vysochanskii Yu.M. Phase transitions and disordering effects in  $\text{CuInP}_2\text{S}(\text{Se})_6$  layered ferroelectrics / [Yu.M. Vysochanskii, L. Beley, S. Perechinskii, M. Gurzan, O. Molnar, O. Mykajlo, V. Tovt, V. Stephanovich] // *Ferroelectrics*. – 2004. – v. 298. – p.361-366.
51. Приц И.П. Получение монокристаллов гексатиогиподифосфата  $\text{CuInP}_2\text{S}_6$  методами ХТР и направленной кристаллизации из расплава и их сегнетоэлектрические свойства / [И.П. Приц, М.М. Майор, Ю.М. Высочанский, А.А. Молнар, М.И. Гурзан, Н.Ф. Корда] // *Материалы восьмого Международного симпозиума*

«Высокоочищенные металлические и полупроводниковые материалы». – Харьков. – 2002. – с.103-105.

52. Боднарь И.В. Выращивание и свойства монокристаллов соединения  $\text{CdGa}_2\text{S}_4$  / [И.В. Боднарь, В.Ю. Рудь, Ю.В. Рудь] // Неорганические материалы. – 2004. – т.40, № 2. – с.144-148.
53. Брус А. Структурные фазовые переходы / [А. Брус, Р. Каули] // Мир. – М. – 1984. – 407 с.
54. 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, I.4. – p.401-410.
55. Klingen W. Uber die Kristallstrukturen von  $\text{Fe}_2\text{P}_2\text{Se}_6$  und  $\text{Fe}_2\text{P}_2\text{S}_6$  / [W. Klingen, G. Eulenberger, H. Hahn] // Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie. – 1973. – v. 401, I. 1. – p. 97–112.
56. Lee S. The  $\text{MPS}_3$  coloring problem / [S. Lee] // Journal of the American Chemical Society. – 1988. – v. 110, I. 24. – p. 8000-8006.
57. Mathey Y. Resolution of a structural disorder through apparently inconsistent x-ray diffraction and EXAFS data: structure of the new layered system manganese copper phosphorus sulfide  $(\text{Mn}_{1-x}\text{Cu}_x)\text{PS}_3$  ( $x=0.13$ ) / [Y. Mathey, A. Michalowicz, P. Toffoli, G. Vlaic] // Inorganic Chemistry. – 1984. – v. 23, I. 7. – p. 897–902.
58. Jamet J.P. Observation of a new memory effect in a modulated structure / [J.P. Jamet, P. Lederer] // Journal de Physique Lettres. – 1983. – v. 44, №7. – p.257-264.
59. Diehl R. The Structural Chemistry of Indium Phosphorus Chalcogenides / [R. Diehl, C.D. Carpentier] // Acta Crystallographica Section B. Structural Science, Crystal Engineering and Materials. – 1978. – v. 34. – p. 1097-1105.
60. Wang Z. Synthesis and Crystal Structure of  $\text{SnP}_2\text{S}_6$  / [Z. Wang, R.D. Willett, R.A. Laitinen, D.A. Cleary] // Chemistry of Materials. – 1995. – v. 7(5). – p. 856–858.
61. Maisonneuve V. Low-temperature neutron powder diffraction study of copper chromium thiophosphate ( $\text{CuCrP}_2\text{S}_6$ ): observation of an ordered, antipolar copper sublattice / [V. Maisonneuve, V.B. Cajipe, C. Payen] // Chemistry of Materials. – 1993. – v. 5(6). – p. 758–760.
62. Vysochanskii Yu.M. Ferroactive soft mode in solid solutions  $(\text{Sn}_{1-x}\text{Pb}_x)_2\text{P}_2\text{S}_6$  and  $\text{Sn}_2\text{P}_2(\text{Se}_x\text{S}_{1-x})_6$ . / [Yu.M. Vysochanskii, V.Yu. Slivka, B.M. Koperles, D.V. Gurzan, D.V. Chepur] // Fizika Tverdogo Tela. – 1979. – v. 21, N. 5. – p. 1497-1501.



63. Vysochanskii Yu.M. Anizotropy of Raman scattering spectra in  $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$  / [Yu.M. Vysochanskii, A.V. Gomonnaj, A.A. Grabar, V.Yu. Slivka] // Fiz. Tverd. Tela. – 1981. – v. 23, N 12, – p. 3623-3627.
64. Maisonneuve V. On  $\text{CuCrP}_2\text{S}_6$ : Copper Disorder, Stacking Distortions, and Magnetic Ordering / [V. Maisonneuve, C. Payen, V.B. Cajipe] // Journal of Solid State Chemistry. – 1995. – v. 116, I. 1. – p. 208-210.
65. Herzberg G. Infrared and Raman Spectra of Polyatomic Molecules / [G. Herzberg] // D. Van Nostrand Company. – New York. – 1947. – 632 p.
66. Kliche G. Far infrared spectra of hexachalcogenohypodiphosphates / [G. Kliche] // Journal of Solid State Chemistry. – 1984. – v. 51, I. 1. – p. 118-126.
67. Scagliotti M. Raman scattering in antiferromagnetic  $\text{FePS}_3$  and  $\text{FePSe}_3$  crystals / [M. Scagliotti, M. Jouanne, M. Balkanski, G. Ouvrard, G. Benedek] // Physical Review B. – 1987. - v. 35, I.13. – p. 7097.
68. Bürger H. Schwingungsspektren und Kraftkonstanten von  $\text{PS}^{3-}_4$  math image,  $\text{P}_2\text{S}^{4-}_6$  math image und den isoelektronischen Molekeln  $\text{SiCl}_4$  und  $\text{Si}_2\text{Cl}_6$  / [H. Bürger, H. Falius] // Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie. – 1968. – v. 363, I. 1-2. – p. 24-32.
69. Klingen W. Über die Darstellung und Eigenschaften von Hexathio- und Hexaselenohypodiphosphaten / [W. Klingen, R. Ott, H. Hahn] // Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie. – 1973 – v. 396, I. 3. – p. 271–278.
70. Mathey Y. Vibrational study of layered  $\text{MPX}_3$  compounds and of some intercalates with  $\text{Co}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)^{2+}$  or  $\text{Cr}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)^{2+}$  / [Y. Mathey, R. Clement, C. Sourisseau, G. Lucazeau] // Inorganic Chemistry. – 1980. – v. 19(9). – p. 2773-2779.
71. Mercier R. Synthèse, structure cristalline et analyse vibrationnelle de l'hexathiohypodiphosphate de lithium  $\text{Li}_4\text{P}_2\text{S}_6$  / [R. Mercier, J.P. Malugani, B. Fahys, J. Douglade, G. Robert] // Journal of Solid State Chemistry. – 1982. – v. 43, I. 2. – p. 151-162.
72. Sourisseau C. Vibrational study of the  $[\text{P}_2\text{S}^{4-}_6]$  anion, of some  $\text{MPS}_3$  layered compounds ( $\text{M} = \text{Fe, Co, Ni, In}_{23}$ ), and of their intercalates with  $[\text{Co}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)^{+}_2]$  cations / [C. Sourisseau, J.P. Forgerit, Y. Mathey] // Journal of Solid State Chemistry. – 1983. – v. 49, I. 2. – p. 134-149.
73. Brockner W. Raman-Spektren von gelöstem  $\text{Na}_4\text{P}_2\text{S}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  / [W. Brockner, U. Pätzmann] // Z. Naturforsch. – 1983. – v. 38a. – p. 92-93.
74. Mathey Y. Structural, vibrational and conduction properties of a new class of layer-type  $\text{MPS}_3$  compounds:  $\text{Mn}^{\text{II}}_{1-x}\text{M}^{\text{I}}_{2x}\text{PS}_3$  ( $\text{M}^{\text{I}} = \text{Cu, Ag}$ ) /

- [Y. Mathey, R. Cle'ment, J.P. Audiere, O. Poizat, C. Sourisseau] // Solid State Ionics. – 1983. – v. 9-10, I.1. – p. 459-465.
75. Poizat O. Vibrational study of metal-substituted  $\text{MPS}_3$  layered compounds:  $\text{M}^{\text{II}}_{1-x}\text{M}^{\text{I}}_{2x}\text{PS}_3$  with  $\text{M}^{\text{II}} = \text{Mn, Cd}$ , and  $\text{M}^{\text{I}} = \text{Cu}$  ( $x = 0.13$ ) or  $\text{Ag}$  ( $x = 0.50$ ): I. Comprehensive infrared and raman analysis and structural properties / [O. Poizat, C. Sourisseau, Y. Mathey] // Journal of Solid State Chemistry. – 1988. – v. 72, I. 2. – p. 272-282.
76. Poizat O. Vibrational study of metal-substituted  $\text{MPS}_3$  layered compounds:  $\text{M}^{\text{II}}_{1-x}\text{M}^{\text{I}}_{2x}\text{PS}_3$  with  $\text{M}^{\text{II}} = \text{Mn, Cd}$ , and  $\text{M}^{\text{I}} = \text{Cu}$  ( $x = 0.13$ ) or  $\text{Ag}$  ( $x = 0.50$ ): II. Comprehensive infrared and raman analysis and structural properties / [O. Poizat, C. Sourisseau, Y. Mathey] // Journal of Solid State Chemistry. – 1988. – v. 72, I. 2. – p. 283-292.
77. Blinc R. Soft Modes in Ferroelectrics and Antiferroelectrics (Series of Monographs on Selected Topics in Solid State Physics, Vol. 13) / [R. Blinc, B. Zeks] // American Elsevier Publishing Company – Amsterdam. – 1974. – 317 p.
78. Cajipe V.B. Dynamics of the ferro-paraelectric transition in layered  $\text{CuInP}_2\text{S}_6$  / [V.B. Cajipe, X. Bourdon, C. Payen, Yu.M. Vysochanskii, A.A. Molnar, V.A. Stephanovich, H. Mutka; H. Schober, B. Frick] // American Physical Society, Annual March Meeting. – Los Angeles, CA, 1998. – abstract C17.07.
79. Molnar A.A. Critical phenomena in ferroelectric crystals  $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ : dielectric investigation / [A.A. Molnar, Yu.M. Vysochanskii, A.A. Horvat, Yu.S. Nakonechniy] // Ferroelectrics. – 1997. – v. 192. – p. 137-148.
80. Bourdon X., PhD Thesis. – Universite 'de Nantes. – 1998.
81. Molnar A.A. Relaxation variation of the nature of the phase transition in a ferroelectric semiconductor / [A.A. Molnar, Yu.M. Vysochanskii, A.A. Gorvat, Yu.M. Nakonechniy] // JETP. – 1994. – № 79. – p. 945-950.
82. Blinc R. Incommensurate Phase Dielectrics / [R. Blinc, A.P. Levanyuk] // v. 1, 2. – Amsterdam: North-Holland. – 1986. – 410 p.
83. Ishibashi Y. Successive phase transitions in ferroelectric  $\text{NaNO}_2$  and  $\text{SC}(\text{NH}_2)_2$  / [Y. Ishibashi and H. Shiba] // Journal of the Physical Society of Japan. – 1978. – v. 45, N. 2. – p. 409-413.
84. Высочанский Ю.М. Точка Лифшица на диаграммах состояний сегнетоэлектриков / [Ю.М. Высочанский, В.Ю. Сливка] // Успехи физических наук. – 1992. – т. 162, №2. – с. 139-160.

85. Vysochanskii Yu.M. The lock-in transition in proper  $\text{Sn}_2\text{P}_2(\text{Se}_x\text{S}_{1-x})_6$  ferroelectrics / [Yu.M. Vysochanskii, M.M. Khoma, A.A. Molnar] // *Ferroelectrics*. – 1997. – v. 191. – p. 231-239.
86. 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.
87. Ishibashi Y. Successive Phase Transitions in Ferroelectric  $\text{NaNO}_2$  and  $\text{SC}(\text{NH}_2)_2$  / [Y. Ishibashi, H. Shiba] // *Journal of the Physical Society of Japan*. – 1978. – v. 45, N. 2. – p. 409-413.
88. Folk R. Multicritical behavior in ferroelectrics / [R. Folk] // *Phase Transitions*. – 1999. – v. 67, I.4. – p. 645-666.
89. Michelson A. Phase diagrams near the Lifshitz point. II. Systems with cylindrical, hexagonal, and rhombohedral symmetry having an easy plane of magnetization / [A. Michelson] // *Physical Review B*. – 1977. – v. 16. – p. 585-592.
90. Hornreich R.M. Symmetry-derived critical modes at the ferromagnetic Lifshitz point / [R.M. Hornreich, M. Luban, S. Shtrikman] // *Physical Review B*. – 1979. – v. 19, I. 7. – p. 3799-3807.
91. Folk R. Lifshitz points in uniaxial ferroelectrics / [R. Folk, G. Moser] // *Physical Review B*. – 1993. – v. 47, I. 21. – p. 13992-13997.
92. Michelson A.P. Phase diagrams near the Lifshitz point. I. Uniaxial magnetization / [A.P. Michelson] // *Physical Review B*. – 1977. – v. 16. – p. 577-584.
93. Barbosa M.C. Influence of fluctuations on spin systems with spatially isotropic competing interactions / [M.C. Barbosa] // *Physical Review B*. – 1990. – v. 42, I. 10. – p.6363-6370.
94. Cajipe V.B. Copper ordering in lamellar  $\text{CuMP}_2\text{S}_6$  (M= Cr, In): Transition to an antiferroelectric or ferroelectric phase / [V.B. Cajipe, J. Ravez, V. Maisonneuve, A. Simon, C. Payen, R. Von Der Muhll, J.E. Fischer] // *Ferroelectrics*. – 1996. – v. 185. – p. 135-138.
95. Jamet J.P. Observation of a new memory effect in a modulated structure / [J.P. Jamet, P. Lederer] // *Journal de Physique Lettres*. – 1983. – v. 44, №7. – p.257-264.
96. 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.

97. Hlinka J. Order-disorder versus soft mode behaviour of the ferroelectric phase transition in  $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ , / [J. Hlinka, T. Janssen, V. Dvorák] // Journal of Physics: Condensed Matter. – 1999. – v. 11. – p. 3209-3216.
98. Jamet J.P. Observation of a new memory effect in a modulated structure / [J.P. Jamet, P. Lederer] // Journal de Physique Lettres. – 1983. – v. 44, №7. – p.257-264.
99. Vysochanskii Yu.M. Phase transition in  $\text{CuInP}_2(\text{Se}_x\text{S}_{1-x})_6$  layered crystals / [Yu.M. Vysochanskii, A.A. Molnar, M.I. Gurzan] // The 5th Euroconference on Application of Polar Dielectric ECAPD-5. – Jurmala, 2000. – p. 56.
100. Vysochanskii Yu.M. Raman spectroscopy study of the ferroelectric-paraelectric transition in layered  $\text{CuInP}_2\text{S}_6$  / [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.
101. Vysochanskii Yu.M. Dipole ordering and critical behavior of the static and dynamic properties in three-dimensional and layered  $\text{MM}'\text{P}_2\text{X}_6$  crystals (M, M'–Sn, Cu, In; X–S, Se). / [Yu.M. Vysochanskii, A.A. Molnar, V.A. Stephanovich, V.B. Cajipe, X. Bourdon] // Ferroelectrics. – 1999. – v. 226. – p. 243-261.
102. Vysochanskii Yu.M. Phonon Spectra and Phase Transitions in  $\text{CuInP}_2(\text{Se}_x\text{S}_{1-x})_6$  and  $\text{Sn}_2\text{P}_2(\text{Se}_x\text{S}_{1-x})_6$  Ferroelectrics / [Yu. Vysochanskii, V. Stephanovich, V. Mytrovcij, O. Mykajlo, R. Evich, M. Gurzan] // Ferroelectrics. – 2002. – v. 267. – p. 397-402.
103. Belej L. Phase Transitions in  $\text{CuInP}_2(\text{Se}_x\text{S}_{1-x})_6$  crystals on the Birefringence and Dielectric Data / [L. Belej, S.I. Perechinskii, A.A. Molnar, I.P. Pritz, M.I. Gurzan, Yu.M. Vysochanskii] // VI Ukrainian-Polish and II East-European Meeting on Ferroelectrics Physics. – Uzhgorod-Synjak, 2002. – p.67.
104. Vysochanskii Yu. Relaxation and phase transitions in  $\text{CuInP}_2\text{S}(\text{Se})_6$  crystals / [Yu. Vysochanskii, M. Maior, V. Vrabel, L. Belej, A. Molnar, S. Perechinskii] // VI Polish-Ukrainian Meeting and XXVII International School on Ferroelectric Physics. – Ustron-Zdroj, 2004.
105. Banys J. Dielectric Properties in the vicinity of phase transition of new ferroelectric  $\text{CuInP}_2\text{S}_6$  / [J. Banys, V. Samulionis, V.B. Cajipe] // Ferroelectrics. – 1999. – v. 223. – p. 43-50.
106. Vysochanskii Yu. Phonon Spectra and Phase Transitions in  $\text{CuInP}_2(\text{Se}_x\text{S}_{1-x})_6$  Ferroelectrics. / [Yu. Vysochanskii, R. Yevich, L. Beley, V. Stephanovich, V. Mytrovcij, O. Mykajlo, A. Molnar, M. Gurzan] // Ferroelectrics. – 2003. – v. 284. – p. 161-173.

107. Colombet P. Structural aspects and magnetic properties of the lamellar compound  $\text{Cu}_{0.50}\text{Cr}_{0.50}\text{PS}_3$  / [P. Colombet, A. Leblanc, M. Dannot, J. Rouxel] // *Journal of Solid State Chemistry*. – 1982. – v. 41, I. 2. – p. 174-184.
108. Molnar A.A. Critical phenomena in ferroelectric crystals  $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ : dielectric investigation / [A.A. Molnar, Yu.M. Vysochanskii, A.A. Horvat, Yu.S. Nakonechniy] // *Ferroelectrics*. – 1997. – v. 192. – p. 137-148.
109. Сиротин Ю.И. Основы кристаллофизики / [Ю.И. Сиротин, М.П. Шаскольская] // Наука, Москва. – 1979. – 639 с.
110. Oswald F. Zur mengengauigkeit bei der bestimmung der absorptionskonstanten von halbleitern im infraroten spektralbereich / [F. Oswald] // *Optic*. – 1959. –v. 16. – p. 527.
111. Височанський Ю. М. Дослідження природи проміжкової квазіантиполярної фази в кристалах  $\text{CuCrP}_2\text{S}_6$  / [Ю. М. Височанський, І.П. Студеняк, В.В. Митровцій, О.О. Молнар, Д.Ш. Ковач, О.А. Микайло, В. Кажіпе] // *Вісник Ужгородського університету. Серія Фізика*. – 1999. – № 5. – С. 68–77.
112. Yang Z. Optical absorption study of ion beam synthesized polycrystalline semiconducting  $\text{FeSi}_2$  / [Z. Yang, K.P. Homewood, M.S. Finney, M.A. Harry, K.J. Reeson] // *Journal of Applied Physics*. – 1995. – v. 78. – p. 1958-1963.
113. Kurik M.V. Urbach rule / [M.V. Kurik] // *Physica Status Solidi (A)*. – 1971. – v. 8, I. 1. – p.9-45.
114. Sumi H. The Urbach-Martienssen Rule Revisited / [H. Sumi, A. Sumi] // *Journal of the Physical Society of Japan*. – 1987. – v. 56. – p. 2211-2220.
115. Заметин В.И. Аномалии края поглощения при фазовых переходах / [В.И. Заметин, М.А. Якубовский, Л.М. Рабкин] // *Физика Твёрдого Тела*. – 1979. – т. 21, № 2. – с. 491–499.
116. Slivka A.G. The  $\text{Sn}_2\text{P}_2(\text{Se}_{0.3}\text{S}_{0.7})_6$  crystal absorption-band and its temperature and hydrostatic-pressure dependence / [A.G. Slivka, E.I. Gerzanich, I.P. Studenyak, D.S. Kovach, L.A. Seikovskaya] // *Ukrainskii Fizicheskii Zhurnal*. – 1987. – v. 32, I. 12. – p. 1819-1822.
117. Cody G.D. Disorder and the Optical-Absorption Edge of Hydrogenated Amorphous Silicon / [G.D. Cody, T. Tiedje, B. Abeles, B. Brooks, Y. Goldstein] // *Physical Review Letters*. – 1982. – v. 47, I. 20. – p. 1480-1482.

118. Zhukov V. Electronic Structure, Chemical Bonding, and Jahn-Teller Distortions in CdPS<sub>3</sub> / V. Zhukov, F. Bowher, P. Alemany, M. Evain, S. Alvarez // *Inorganic Chemistry*. – 1995. – v. 34. – p.1159-1163.
119. Bénard S. Interplay between Magnetism and Photochromism in Spiropyran–MnPS<sub>3</sub> Intercalation Compounds / [S. Bénard, A. Léaustic, E. Rivière, P. Yu, R. Clément] // *Chemistry of Materials*. – 2001. – v. 13(10). – p. 3709–3716.
120. Lagadic I. Layered MPS<sub>3</sub> (M = Mn, Cd) Thin Films as Host Matrixes for Nonlinear Optical Material Processing / [I. Lagadic, P.G. Lacroix, R. Clément] // *Chemistry of Materials*. – 1997. – v. 9(9). – p. 2004–2012.
121. Lifshitz E. An ESR and X-ray diffraction study of a first-order phase transition in CdPS<sub>3</sub> / [E. Lifshitz, A.H. Francis, R. Clarke] // *Solid State Communications*. – 1983. – v. 45, I. 3. – p. 273-276.
122. Boucher F. Phase Transition Upon d<sup>10</sup> Cd<sup>2+</sup> Ordering in CdPS<sub>3</sub> / [F. Boucher, M. Evain, R. Brec] // *Acta Crystallographica Section B*. – 1995. – v. 51. – p. 952-961.
123. Yang D. Exfoliated CdPS<sub>3</sub> Single Layers and Restacked Films / [D. Yang, P. Westreich, R.F. Frindt] // *Journal of Solid State Chemistry*. – 2002. – v. 166. – p. 421-425.
124. Гуранич П.П. Вирощування монокристалів Cd<sub>2</sub>P<sub>2</sub>S<sub>6</sub> і Cd<sub>2</sub>P<sub>2</sub>Se<sub>6</sub> та дослідження їх деяких фізичних властивостей / [П.П. Гуранич, В.В. Товт, П.М. Лукач, В.С.Шуста, О.І. Герзанич, М.В. Баторій, Ю.В. Ворошилов] // *Вісник УжДУ. Серія: Хімія*. – 1998. – №1. – с. 52-54.
125. Mas-Balleste R. 2D materials: to graphene and beyond / [R. Mas-Balleste, C. Gomez-Navarro, J. Gomez-Herrero, F. Zamora] // *Nanoscale*. – 2011. – V.3 (1). – P.20–30.
126. Ma R.Z. Nanosheets of oxides and hydroxides: Ultimate 2D charge-bearing functional crystallites / [R. Z. Ma, T. Sasaki] // *Advanced Matererials*. – 2010. – V.22 (45). – P.5082–5104.
127. Huang Y. An overview of the applications of graphene-based materials in supercapacitors / [Y. Huang, J.J. Liang, Y.S. Chen] // *Small*. – 2012. – V.8 (12). – p.1805–1834.
128. Osada M. Two-dimensional dielectric nanosheets: novel nanoelectronics from nanocrystal building blocks / [M. Osada, T. Sasaki] // *Advanced Matererials*. – 2012. – V.24 (2). – P.210–228.
129. Morales-Narvaez E. Graphene oxide as an optical biosensing platform / [E. Morales-Narvaez, A. Merkoci] // *Advanced Materials*. – 2012. –



V.24 (25). – P.3298–3308.

130. Hong X. High-Mobility Few-Layer Graphene Field Effect Transistors Fabricated on Epitaxial Ferroelectric Gate Oxides / [ X. Hong, A. Posadas, K. Zou, C.H. Ahn] // J. Phys. Rev. Lett. – 2009. – V.102 (13). – P.136808.
131. Guang-Xin Yi.Z. Wafer-scale graphene/ferroelectric hybrid devices for low-voltage electronics / [Yi.Z. Guang-Xin, B. Sukang, C. Chun-Xiao, K. Orhan, T. Chee-Tat, R.K. Hye, I. Danho, Y. Ting, A. Jong Hyun, H. Byung Hee, Ö. Barbaros] // EPL (Europhysics Letters). – 2011. – V.93 (1). P.17002.
132. Hyeon Jun H. Ferroelectric polymer-gated graphene memory with high speed conductivity modulation / [H. Hyeon Jun, H.Y. Jin, L. Young Gon, C. Chunhum, K. Chang Goo, K. Soo Cheol, P. Woojin, L. Byoung Hun] // Nanotechnology. – 2013. – V.24 (17). – P.175202.
133. Jin D. Terahertz plasmonics in ferroelectric-gated graphene / [D. Jin, A. Kumar, K. Hung Fung, J. Xu, N.X. Fang] // Appl. Phys. Lett. – 2013. – V.102 (20). – P.201118.
134. Hong X. Zhu Integrating functional oxides with graphene / [X. Hong, K. Zou, A.M. DaSilva, C.H. Ahn] // J. Solid State Commun. – 2012. – V.152 (15). – P.1365–1374.
135. Belianinov A. CuInP<sub>2</sub>S<sub>6</sub> 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(6). - p.3808(14).
136. Maisonneuve V. Ferrielectric ordering in lamellar CuInP<sub>2</sub>S<sub>6</sub> / [V. Maisonneuve, V.B. Cajipe, A. Simon, R. Von Der Muhll, J. Ravez] // J. Phys. Rev. B. – 1997. – V.56 (17). – P.10860–10868.
137. Maisonneuve V. Ionic conductivity in ferroic CuInP<sub>2</sub>S<sub>6</sub> and CuCrP<sub>2</sub>S<sub>6</sub> / [V. Maisonneuve, V.B. Cajipe, C. Payen, J. Ravez] // Ferroelectrics. – 1997. – V.196. – P.257.
138. Colombet P. Structural aspects and magnetic properties of the lamellar compound Cu<sub>0.50</sub>Cr<sub>0.50</sub>PS<sub>3</sub> / [P. Colombet, A. Leblanc, M. Danot, J.J. Rouxel] // Journal of Solid State Chemistry. – 1982. – V.41. – P.174.
139. Banys J. Dielectric and ultrasonic investigation of phase transition in CuInP<sub>2</sub>S<sub>6</sub> crystals / [J. Banys, J. Macutkevicius, V. Samulionis, A. Brilingas, Y. Vysochanskii] // Phase Trans. – 2004. – V.77 (4). – P.345–358.
140. Cajipe V.B. Copper ordering in lamellar CuMP<sub>2</sub>S<sub>6</sub> (M= Cr, In): Transition to an antiferroelectric or ferroelectric phase / [V.B. Cajipe,

- J. Ravez, V. Maisonneuve, A. Simon, C. Payen, R. Von Der Muhll, J.E. Fisher] // *Ferroelectrics*. – 1996. – V.185. – P.135.
141. Moriya K. Low-temperature calorimetric study of phase transitions in  $\text{CuCrP}_2\text{S}_6$  / [K. Moriya, N. Kariya, A. Inaba, T. Matsuo, I.P. Pritz, Y. Vysochanskii] // *Solid State Communications*. – 2005. – V.136. – P.173–176.
142. Vysochanskii Y.M. Raman spectroscopy of the  $\text{CuInP}_2\text{S}_6$  and  $\text{SnP}_2\text{S}_6$  crystals lattice vibrations / [Y.M. Vysochanskii, V.A. Stephanovich, A.A. Molnar, V.B. Cajipe, X. Bourdon] // *Phys. Rev. B*. – 1998. – V.58 (14). – P.9119–9124.
143. Maisonneuve V. Room-temperature crystal structure of the layered phase  $\text{CuInP}_2\text{S}_6$  / [V. Maisonneuve, M. Evain, C. Payen, V.B. Cajipe, P.J. Molinié] // *Journal of alloys and compounds*. – 1995. – V.218 (2). – P.157–164.
144. Jesse S. Band excitation in scanning probe microscopy: recognition and functional imaging / [S. Jesse, R.K. Vasudevan, L. Collins, E. Strelcov, M.B. Okatan, A. Belianinov, A.P. Baddorf, R. Proksch, S.V. Kalinin] // *Annual of Review Physical Chemistry*. – 2014. – V.65. – P.519–536.
145. Jesse S. Band excitation in scanning probe microscopy: sines of change / [S. Jesse, S.V. Kalinin] // *Journal of physics D: Applied physics*. – 2011. – V.44 (46). – P.464006.
146. Arruda T.M. Mapping irreversible electrochemical processes on the nanoscale: ionic phenomena in li ion conductive glass ceramics / [T.M. Arruda, A. Kumar, S.V. Kalinin, S. Jesse] // *Nano Letters*. – 2011. – V.11 (10). – P.4161–4167.
147. Kalinin S.V. The role of electrochemical phenomena in scanning probe microscopy of ferroelectric thin films / [S.V. Kalinin, S. Jesse, A. Tselev, A.P. Baddorf, N. Balke] // *ACS Nano*. – 2011. – V.5 (7). – P.5683–5691.
148. Jia C.L. Unit-cell scale mapping of ferroelectricity and tetragonality in epitaxial ultrathin ferroelectric films / [C.L. Jia, V. Nagarajan, H. J.-Q, L. Houben, T. Zhao, R. Ramesh, K. Urban, R. Waser] // *Nature Materials*. – 2007. – V.6. – P.64–69.
149. Tilley D. *Ferroelectric Thin Films* // Gordon and Breach. – Amsterdam. – 1996. P.11–45.
150. Tagantsev A.K. Short-range and long-range contributions to the size effect in metal-ferroelectric-metal heterostructures / [A.K. Tagantsev, G. Gerra, N. Setter] // *Physical Review B*. – 2008. – V.77 (17). – P.174111.

151. Fridkin V.M. Ferroelectric semiconductors / [V.M. Fridkin, C. Bureau] // Consultants Bureau. – New York. – 1980.
152. Sze S.M. Physics of semiconductor devices, 2nd ed. / [S.M. Sze] // Wiley. – New York. – 1981. – p 878.
153. Tagantsev A.K. Interface-induced phenomena in polarization response of ferroelectric thin films / [A.K. Tagantsev, G. Gerra] // Journal of Applied Physics. – 2006. – V.100 (5). – P.051607.
154. Dziaugys A. Phase diagram of mixed  $\text{Cu}(\text{In}_x\text{Cr}_{1-x})\text{P}_2\text{S}_6$  crystals / [A. Dziaugys, V.V. Shvartsman, J. Macutkevicius, J. Banys, Y. Vysochanskii, W. Kleemann] // Physical Review B. – 2012. – V.85. – P.134105.
155. Novoselov K.S. Electric field effect in atomically thin carbon films / [K.S. Novoselov, A.K. Geim, S.V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S.V. Dubonos, I.V. Grigorieva, A.A. Firsov] // Science. – 2004. – V.306 (5696). – P.666–669.
156. Horcas I. WSXM: a software for scanning probe microscopy and a tool for nanotechnology / [I. Horcas, R. Fernández, J.M. Gómez-Rodríguez, J. Colchero, J. Gómez-Herrero, A.M. Baro] // The Review of Scientific Instruments. – 2007. – V.78 (1). – P.013705.
157. Vysochanskii Yu.M. Dipole ordering and critical behavior of the static and dynamic properties at phase transitions in three-dimensional and layered crystals  $\text{MM}'\text{P}_2\text{X}_6$  (where  $\text{M}, \text{M}' - \text{Sn}, \text{Cu}, \text{In}$ ;  $\text{X} - \text{S}, \text{Se}$ ). / [Yu.M. Vysochanskii, A.A. Molnar, V.A. Stephanovich, V.B. Cajipe, X. Bourdon] // Ferroelectrics. – 1999. – v.226. – p.243-261.
158. Yevych R. Nonlinear dynamics of ferroelectrics with three-well local potential / [R. Yevych, M. Medulych, Yu. Vysochanskii] // Condensed Matter Physics. – 2018. – v. 21, N 2, 23001. – p. 1–8.
159. Фононні спектри кристалів  $\text{CuInP}_2\text{S}(\text{Se})_6$  // Науковий вісник Ужгородського університету. Серія Фізика. № 19. – 2006. – с.37-43.
160. Митровцій В.В. Динаміка ґратки і структурні фазові переходи в гіпо(селено)дифосфатах з шаруватою кристалічною структурою. Автореферат дис.канд. фіз.-мат. Наук: 01.04.10 / [В.В. Митровцій] // УжНУ, Ужгород, 2000. – 20с.
161. Ковалев О.В. Неприводимые представления пространственных групп. [О.В. Ковалев] // Киев. – 1961. – 368с.
162. Breit G. Capture of Slow Neutrons / [G. Breit, E. Wigner] // Phys. Rev. – 1936. – V.49. – P.519.

163. Fano U. Sullo spettro di assorbimento dei gas nobili presso il limite dello spettro d'arco / [U. Fano] //, Nuovo Cimento –1935 – V.12, – P.156.
164. Fano U. Effects of Configuration Interaction on Intensities and Phase Shifts / [U. Fano] // Phys. Rev. – 1961, – V.124, – P.1866.
165. Scott J.F. Soft-mode spectroscopy. Experimental studies of structural phase transitions / [J. F. Scott] // Reviews of Modern Physics, – 1974 – Vol. 46, – P.83-128.
166. Резонанс Фано [Электронный ресурс]. Режим доступа: [https://ru.wikipedia.org/wiki/Резонанс\\_Фано](https://ru.wikipedia.org/wiki/Резонанс_Фано).
167. Studenyak I.P. Temperature variation of optical absorption edge in  $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$  and  $\text{SnP}_2\text{S}_6$  crystals / [I. P. Studenyak, V. V. Mitrovciij, Gy.Sh. Kovacs, O. A. Mykajlo, M. I. Gurzan, Yu.M. Vysochanskii] // Ferroelectrics. – Vol 254. –P.295-310.
168. Lipavicius J. The Fundamental Absorption Edge Tail of  $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$  / [J. Lipavicius, E. Cltauskas, and A. Audzijonis] // Physica Status Solidi. – 1988. – V.148. – P.97-100.
169. Maior M. M. Raman study of the ferroelectric semiconductor  $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$  / [M. M. Maior, P. H. M. van Loosdrecht, S. B.Molnar and Yu. M. Vysochanskii, P. J. M. van Bentum and H. van Kempen] // Physical Review B. – 1993. – V 48, N 9. – P.6014-6018.
170. Studenyak I. P. Disordering effect on optical absorption processes in  $\text{CuInP}_2\text{S}_6$  layered ferrielectrics / [I. P. Studenyak, V. V. Mitrovciij, Gy. S. Kovacs, M.I. Gurzan, O. A. Mykajlo, Yu. M. Vysochanskii, and V. B. Cajipe] // Phys. Stat. Sol. (b) – 2003. – 236, No. 3. – P.678–686.
171. 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, Yu. M. Vysochanskii, and V. B. Cajipe] // phys. stat. sol. (a) – 2003 –198, No. 2 – P.487–494.
172. Moriya K. The Heat Capacity of  $\text{CuInP}_2\text{Se}_6$ , a Layer-Structured Selenodiphosphate // [K. Moriya, N. Kariya, I. Pritz, Y.M. Vysochanskii, A. Inaba, T. Matsuo] // Ferroelectrics. – 2007. – v. 346. – p.143 -148.
173. Bourdon X. Copper sublattice ordering in layered  $\text{CuMP}_2\text{Se}_6$  / [X. Bourdon, V. Maisonneuve, V.B. Cajipe, C. Payen, J.E. Fischer] // J. Alloys Compounds. – 1999. – V.283. – P.122-127.
174. Vysochanskii Yu.M. Dielectric measurement study of lamellar  $\text{CuInP}_2\text{Se}_6$ : Successive transitions towards a ferroelectric state via an incommensurate phase / [Vysochanskii Yu.M., Molnar A.A., Gurzan

- M.I. Cajipe V.B., Bourdon X.] // *Solid State Commun.* – 2000. – v.115. – p.13-17.
175. Moriya K. The Heat Capacity of  $\text{CuInP}_2\text{Se}_6$ , a Layer-Structured Selenodiphosphate // [K. Moriya, N. Kariya, I. Pritz, Y.M. Vysochanskii, A. Inaba, T. Matsuo] // *Ferroelectrics.* – 2007. – v. 346. – p.143 -148.
176. Vysochanskii Yu. Phase transitions and relaxational dynamics in layered ferrielectrics  $\text{CuInP}_2(\text{Se}_x\text{S}_{1-x})_6$  / [Yu. Vysochanskii, M. Maior, L. Beley, M. Khoma] // *Abstr. of 4th French and Ukrainian meeting on Ferroelectricity – Amiens, France – 2006.*
177. Simon A. Paraelectric-ferroelectric transition in the lamellar thiophosphate  $\text{CuInP}_2\text{S}_6$  / [A. Simon, I. Raves, V. Maisonneuve, C. Payen, V. Cajipe] // *Chem. Mater.*, – 1994, – v. 6, – p. 1575 -1580.
178. Bourdon X.  $^{31}\text{P}$  MAS-NMR Study of the Ferrielectric-Paraelectric Transition in Layered  $\text{CuInP}_2\text{S}_6$  / [X. Bourdon, A.-R. Grimmer, Cajipe V.B.] // *Chem. Mater.*, – 1999, – v. 11, – p. 2680-2686.
179. Moriya K. Low temperature calorimetric study of phase transitions in  $\text{CuInP}_2\text{S}_6$ ,  $\text{CuInP}_2\text{Se}_6$  and  $\text{CuCrP}_2\text{S}_6$ . / [K. Moriya, N. Kariya, A. Inaba, T. Matsuo, I. Pritz, Yu. Vysochanskii] // *Abstr. Of the 8th Russia/CIS/Baltic/Japan symposium on ferroelectricity – Tsukuba – 2006;*
180. Balashova E.V. Polarization response of crystals structural and ferroelectric instabilities. / [E.V. Balashova, A.K. Tagantsev] // *Phys. Review B*, – 1993 – v. 48, – p. 9979-9986.
181. Banys J. Broadband dielectric spectroscopy of  $\text{CuInP}_2\text{Se}_6$  crystals / [J. Banys, J. Macutkevici, Yu. Vysochanskii] // *Phys. Status Solidi (a)*, – 2009, – v. 206, – p. 167 – 172.
182. Vysochanskii Yu.M. Dipole ordering and critical behavior of the static and dynamic properties at phase transitions in three-dimensional and layered crystals  $\text{MM}'\text{P}_2\text{X}_6$  (where M,M' – Sn,Cu,In; X – S,Se) / [Yu.M. Vysochanskii, A.A. Molnar, V.A. Stephanovich, V.B. Cajipe, X. Bourdon] // *Ferroelectrics*, – 1999, – v.226, – p.243-261.
183. Banys J. Dielectric and ultrasonic investigations of phase transition in  $\text{CuInP}_2\text{S}_6$  crystals. / [J. Banys, J. Macutkevici, V. Samulionis, A. Brilingas, Yu. Vysochanskii] // *Phase Transitions*, – 2004, – v.77, N4, – p.345-358.
184. Vysochanskii Yu.M. Raman spectroscopy of the  $\text{CuInP}_2\text{S}_6$  and  $\text{SnP}_2\text{S}_6$  crystals lattice vibrations / [Yu.M. Vysochanskii, V.A. Stephanovich,

- A.A. Molnar, V.B. Cajipe, X. Bourdon] // *Phys. Rev. B*, – 1998, – v.58, N14, – p.9119 – 9124.
185. Fagot-Revurat Y. Interplay between electronic and crystallographic instabilities in the lowdimensional ferroelectric  $\text{CuInP}_2\text{S}_6$  / [Y. Fagot-Revurat, X. Bourdon, F. Bertran, V.D. Cajipe, D.J. Malterre] // *Phys.: Condens. Matter*, – 2003. – v. 15, – p. 595-602.
  186. Maisonneuve V. Ferrielectric ordering in lamellar  $\text{CuInP}_2\text{S}_6$  / [V. Maisonneuve, V.B. Cajipe, A. Simon, R. Von Der Muhll, J. Ravez] // *Phys. Rev. B*, – 1997. – v. 56, – p. 10860-10868.
  187. Banys J. Influence of small amount of  $\text{CuInP}_2\text{S}_6$  to conductivity of  $\text{CuInP}_2\text{S}_6$  crystals / [J. Banys, J. Macutkevici, R. Grigalaitis, Yu. Vysochanskii] // *Solid State Ionics*, – 2008. – v. 179, N 1-6, – p. 79-81.
  188. Yevych R.M. Lattice dynamics and phase transitions in  $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}(\text{Se})_6$  ferroelectric crystals / [R.M. Yevych, Yu.M. Vysochanskii] // *Cond. Matter. Physics*, – 2006, – v.9, N 4(48), – p. 681–694.
  189. Rushchanskii K.Z. Influence of pressure on the structural, dynamical and electronic properties of the  $\text{SnP}_2\text{S}_6$  layered crystal / [K.Z. Rushchanskii, Yu. M. Vysochanskii, V. B. Cajipe, X. Bourdon] // *Phys. Rev. B*, – 2006, – v. 73, – p.115115 - 115126.
  190. Fagot-Revurat Y. Interplay between electronic and crystallographic instabilities in the lowdimensional ferroelectric  $\text{CuInP}_2\text{S}_6$  / [Y. Fagot-Revurat, X. Bourdon, F. Bertran, V.D. Cajipe, D.J. Malterre] // *Phys.: Condens. Matter*, – 2003, – v. 15, – p. 595-602.
  191. Lee S. General trends observed in the substituted thiophosphate family. Synthesis and structure of silver scandium thiophosphate,  $\text{AgScP}_2\text{S}_6$ , and cadmium iron thiophosphate,  $\text{CdFeP}_2\text{S}_6$  / [S. Lee, P. Colombet, G. Ouvrard, R. Brec] // *Inorganic Chemistry* – 1988. – V. 27. – P. 1291-1294.
  192. Pfitzner A. Synthesis and Structure Determination of  $\text{AgScP}_2\text{S}_6$ ,  $\text{AgErP}_2\text{S}_6$  and  $\text{AgTmP}_2\text{S}_6$  / [A. Pfitzner, S. Seidlmayer] // *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*. – 2009. – V. 635. – P. 704-707.
  193. Maisonneuve V. Room-temperature crystal structure of the layered phase  $\text{Cu}^{\text{In}} \text{III} \text{P}_2\text{S}_6$  / [V. Maisonneuve, M. Evain, C. Payen, V.B. Cajipe, P. Molinié] // *Journal of Alloys and Compounds*. – 1995. – V. 218. – P. 157-164.
  194. Ouili Z. Crystal structure of a new lamellar compound:  $\text{Ag}_{12}\text{In}_{12}\text{PS}_3$  / [Z. Ouili, A. Leblanc, P. Colombet] // *Journal of Solid State Chemistry*. – 1987. – V. 66. – P. 86-94.

195. Colombet P. Structural aspects and magnetic properties of the lamellar compound  $\text{Cu}_{0.50}\text{Cr}_{0.50}\text{PS}_3$  / [P. Colombet, A. Leblanc, M. Dannot, J. Rouxel] // *Journal of Solid State Chemistry*. – 1982. – V. 41, I. 2. – P. 174-184.
196. Maisonneuve V. Low-temperature neutron powder diffraction study of copper chromium thiophosphate ( $\text{CuCrP}_2\text{S}_6$ ): observation of an ordered, antipolar copper sublattice / [V. Maisonneuve, V. B. Cajipe, C. Payen] // *Chemistry of Materials*. – 1993. – V. 5(6). – P. 758-760.
197. Colombet P. Coordinance inhabituelle de l'argent dans un sufur 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.
198. Pfeiff R. Quaternary selenodiphosphates (IV):  $\text{M}^{\text{I}}\text{M}^{\text{III}}[\text{P}_2\text{Se}_6]$ , ( $\text{M}^{\text{I}} = \text{Cu}, \text{Ag}; \text{M}^{\text{III}} = \text{Cr}, \text{Al}, \text{Ga}, \text{In}$ ) / [R. Pfeiff, R. Kniep] // *Journal of Alloys and Compounds*. – 1992. – V. 186. – P. 111-133.
199. Gave M.A. On the Lamellar Compounds  $\text{CuBiP}_2\text{Se}_6$ ,  $\text{AgBiP}_2\text{Se}_6$  and  $\text{AgBiP}_2\text{S}_6$ . Antiferroelectric Phase Transitions Due to Cooperative  $\text{Cu}^+$  and  $\text{Bi}^{3+}$  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.
200. Maisonneuve V. Ferrielectric ordering in lamellar  $\text{CuInP}_2\text{S}_6$  / [V. Maisonneuve, V.B. Cajipe, A. Simon, R. Von Der Muhll, J. Ravez] // *Physical Review B*. – 1997. – V. 56. – P. 10860-10868.
201. Bourdon X.  $^{31}\text{P}$  MAS NMR Study of the Ferrielectric-Paraelectric Transition in Layered  $\text{CuInP}_2\text{S}_6$  / [X. Bourdon, A.R. Grimmer, V.B.Cajipe] // *Chemical Maters*. – 1999. – V. 11. – P. 2680-2686.
202. 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).
203. A. Simon Paraelectric-Ferroelectric Transition in the Lamellar Thiophosphate  $\text{CuInP}_2\text{S}_6$  / [A. Simon, J. Ravez, V. Maisonneuve, C. Payen, V. B. Cajipe] // *Chemistry of Materials*. – 1994. – V. 6. – P. 1575-1580.
204. Louis Néel. Antiferromagnetism and Ferrimagnetism / [Louis Néel] // *Proceedings of the Physical Society A*. – 1952. – V. 65. No 11. – P. 859.
205. Dziaugys A. Dipolar glass phase in ferrielectrics:  $\text{CuInP}_2\text{S}_6$  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.
206. Bercha D.M. Electron-Phonon Interaction as a Mechanism of Phase Transition in the  $\text{CuInP}_2\text{S}_6$  Crystal / [D.M. Bercha, S.A. Bercha, K.E. Glukhov, M. Sznajder] // *Acta Physica Polonica A*. – 2014. – V. 126. – P. 1143-1145.
207. Bourdon X. Copper sublattice ordering in layered  $\text{CuMP}_2\text{Se}_6$  (M=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.
208. 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.
209. Dziaugys A. Anisotropy effects in thick layered  $\text{CuInP}_2\text{S}_6$  and  $\text{CuInP}_2\text{Se}_6$  crystals / [A. Dziaugys, J. Banys, J. Macutkevicius, Y. Vysochanskii] // *Phase Transition*. – 2013. – V. 86. – P. 878-885.
210. 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.
211. Banys J. Dielectric and ultrasonic investigation of phase transition in  $\text{CuInP}_2\text{S}_6$  crystals / [J. Banys, J. Macutkevicius, V. Samulionis, A. Brilingas, Y. Vysochanskii] // *Phase Transition*. – 2004. – V. 77. – P. 345-358.
212. 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.
213. Dziaugys A. Conductivity spectroscopy of new  $\text{AgInP}_2\text{S}_6$  crystals / [A. Dziaugys, J. Banys, J. Macutkevicius and Yu. Vysochanskii] // *Integrated Ferroelectrics*. – 2009. – V. 103.– P. 52-59.
214. Dziaugys A. Dielectric Properties of New  $\text{AgInP}_2\text{Se}_6$  Crystals / [A. Dziaugys, J. Banys, J. Macutkevicius, Ju. Vysochanskii] // *Ferroelectrics*. – 2009. – V. 391:1. – P. 151-157.
215. Babuka T. Structural, electronic, vibration and elastic properties of the layered  $\text{AgInP}_2\text{S}_6$  semiconducting crystal – DFT approach / [T. Babuka, K. Glukhov, Y. Vysochanskii, M. Makowska-Janusik] // *RSC Advances*. – 2018. – V. 8. – P. 6965(1-13).

216. 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).
217. Samulionis V. Ultrasonic and Piezoelectric Studies of Phase Transitions in Two-Dimensional  $\text{CuInP}_2\text{S}_6$  Type Crystals / [V. Samulionis, J. Banys, Y. Vysochanskii] // *Ferroelectrics*. – 2009. – V. 379. – P. 69–76.
218. Samulionis V. Piezoelectric and Ultrasonic Studies of New Lamellar Crystals of  $\text{CuInP}_2\text{S}_6$  Type / [V. Samulionis, J. Banys, A. Dziaugys, M. I. Gurzan, I. P. Pritz, Y. Vysochanskii] // *Ferroelectrics*. – 2011. – V. 419. – P. 97-102.
219. Поторій М.В. Фазові рівноваги у системах з участю тетрапних сполук типу  $\text{Me}^I\text{Me}^{III}\text{P}_2\text{S}_6(\text{Se}_6)$ , де  $\text{Me}^I$  – Cu, Ag;  $\text{Me}^{III}$  – 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.
220. Liubachko V. Anisotropic thermal properties and ferroelectric phase transitions in layered  $\text{CuInP}_2\text{S}_6$  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.
221. 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.
222. 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.Zwanziger] // *Computer Physics Communications*. – 2016. – V. 205. – P. 106-131.
223. Lee Ch. Ab initio calculation of the thermodynamic properties and atomic temperature factors of  $\text{SiO}_2$   $\alpha$ -quartz and stishovite / [Ch. Lee, X. Gonze] // *Physical Review B*. – 1995. – V. 51. – P. 8610-8613.
224. 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.

225. Monkhorst H.J. Special points for Brillouin-zone integrations / [H.J. Monkhorst, J. D. Pack] // *Physical Review B*. – 1976. – V. 13. – P. 5188-5192.
226. 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.
227. Maradudin A.A. Theory of Lattice Dynamics in the Harmonic Approximation. 2nd Edition / [A. A. Maradudin, E. W. Montroll, G. H. Weiss, I.P. Ipatova] // Academic Press. – 1971. – P. 708.
228. 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.
229. 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).
230. 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.
231. Snyder G. Complex thermoelectric materials / [G. Snyder, E. Toberer] // *Nature Materials*. – 2008. – V. 7. – P. 105-114.
232. Morelli D. Intrinsically Minimal Thermal Conductivity in Cubic I-V-VI<sub>2</sub> Semiconductors / [D. Morelli, V. Jovovic, J. Heremans] // *Physical Review Letters*. – 2008. – V. 101. – P. 035901(1-4).
233. Nielsen M. Lone pair electrons minimize lattice thermal conductivity / [M. Nielsen, V. Ozolins, J. Heremans] // *Energy & Environmental Science*. – 2013. – V. 6. – P. 570-578.
234. 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.
235. 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.
236. 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).
237. Wang H. Reduction of thermal conductivity in PbTe:Tl by alloying with TlSbTe<sub>2</sub> / [H. Wang, A. Charoenphakdee, K. Kurosaki, S. Yamanaka, G. J. Snyder] // *Physical Review B*. – 2011. – V. 83. – P. 024303(1-5).
238. 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.
239. Glukhov K. Electronic Structure and Phase Transition in Ferroelectric Sn<sub>2</sub>P<sub>2</sub>S<sub>6</sub> Crystal / [K. E. Glukhov, K. V. Fedyo, Yu. M. Vysochanskii] // *International Journal of Molecular Sciences*. – 2012. – V. 13(11). – P. 14356-14384.
240. Rushchanskii K. Ferroelectricity, nonlinear dynamics and relaxation effects in monoclinic Sn<sub>2</sub>P<sub>2</sub>S<sub>6</sub> / [K. Rushchanskii, Yu. Vysochanskii, D. Strauch] // *Physical Review Letters*. – 2007. – V. 99. – P. 207601(1-4).
241. Darrell G. Schlom. Strain Tuning of Ferroelectric Thin Films / [Darrell G. Schlom, Long-Qing Chen, Chang-Beom Eom, Karin M. Rabe, Stephen K. Streiffer, Jean-Marc Triscone] // *Annual Review of Materials Research*. - 2007. - Vol. 37. - p.589-626.
242. André Chanthbouala. Solid-state memories based on ferroelectric tunnel junctions / [André Chanthbouala, Arnaud Crassous, Vincent Garcia, Karim Bouzehouane, Stéphane Fusil, Xavier Moya, Julie Allibe, Bruno Dlubak, Julie Grollier, Stéphane Xavier, Cyrile Deranlot, Amir Moshar, Roger Proksch, Neil D. Mathur, Manuel Bibes, Agnès Barthelemy] // *Nature Nanotechnology*. - 2012. - Vol. 7. - p.101-104.
243. A Review of Recent Research Works on Negative Capacitance Field Effect Transistor / [Muhibul Haque Bhuyan] // *SEU Journal of Science and Engineering*. - 2019. - Vol. 13, No. 1. - p.36-44.
244. Taur Y. Fundamentals of Modern VLSI Devices / [Y.Taur, T.H.Ning] // Cambridge University Press. - 1998. - New York, USA. - 496p.
245. Sayeef Salahuddin. Use of Negative Capacitance to Provide Voltage Amplification for Low Power Nanoscale Devices / [Sayeef Salahuddin, Supriyo Datta] // *Nano Letters*. - 2008. - vol. 8. - No. 2. - p.405–410.
246. Kobayashi M. Device design guideline for steep slope ferroelectric FET using negative capacitance in sub-0.2V operation: operation speed, material requirement and energy efficiency / [M. Kobayashi, T. Hiramoto] // *VLSI Tech. Symposium*. 2015. - pp.212-213.

247. Radisavljevic B. Single-layer MoS<sub>2</sub> transistors / [B. Radisavljevic, A. Radenovic, J. Brivio, V. Giacometti, A. Kis] // Nature Nanotechnology. - 2011. - Vol. 6. - p.147-150.
248. Desai S.B. MoS<sub>2</sub> transistors with 1-nanometer gate lengths / [S.B. Desai, S.R. Madhupathy, A.B. Sachid, J.P. Llinas, Q. Wang, G.H. Ahn, G. Pitner, M.J. Kim, J. Bokor, C. Hu, H.P. Wong, A. Javey] // Science. - 2016. - vol. 354. - p. 99-102.
249. Chhowalla M. Two-dimensional semiconductors for transistors / [M. Chhowalla, D. Jena, H. Zhang] // Nature Reviews Materials. - 2016. - vol. 1. - No. 11. - p.16052.
250. Ota H. Structural advantages of silicon-on-insulator FETs over FinFETs in steep subthreshold-swing operation in ferroelectric-gate FETs / [H. Ota, S. Migita, J. Hattori, K. Fukuda, A. Toriumi] // Japan Journal of Applied Physics. -2017. - Vol. 56. - p.04CD10.
251. Sharma A. Design space exploration of hysteresis-free HfZrOx based negative capacitance FETs / [A. Sharma, K. Roy] // IEEE Electron Device Letters. -2017. - Vol. 38. - p.1165-1167.
252. McGuire F.A. Sub-60 mV/decade switching in 2D negative capacitance field-effect transistors with integrated ferroelectric polymer / [F.A. McGuire, Z.H. Cheng, K. Price, A.D. Franklin] // Applied Physics Letters. 2016. - Vol. 109. - p.093101.
253. Liu F. Room-temperature ferroelectricity in CuInP<sub>2</sub>S<sub>6</sub> ultrathin flakes / [F. Liu, L. You, K.L. Seyler, X. Li, P. Yu, J. Lin, X. Wang, J. Zhou, H. Wang, H. He, S.T. Pantelides, W. Zhou, P. Sharma, X. Xu, P.M. Ajayan, J. Wang, Z. Liu] // Nature Communications. - 2016. - Vol. 7. - p.12357.
254. Bhuyan M.H. Analytical Modeling of the Pocket Implanted Nano Scale n-MOSFETs / [M.H. Bhuyan] //PhD Thesis. EEE Department, BUET, Dhaka, Bangladesh. - 2011.
255. Molybdenum Disulfide (MoS<sub>2</sub>):Theory & Applications / Электронный ресурс. Режим доступа <https://www.ossila.com/pages/molybdenum-disulfide-mos2>.
256. Kin Fai Mak. Atomically Thin MoS<sub>2</sub>: A New Direct-Gap Semiconductor / [Kin Fai Mak, Changgu Lee, James Hone, Jie Shan, Tony F. Heinz] // Physical Review Letters. - 2010. - Vol. 105. - Iss. 13. - p.136805.
257. Dragoman Mircea. 2D Nanoelectronics: Physics and Devices of Atomically Thin Materials / [Dragoman Mircea, Dragoman Daniela] // Springer International Publishing. - 2017. - 199p.

258. Jessica R. Piper. Broadband Absorption Enhancement in Solar Cells with an Atomically Thin Active Layer / [Jessica R. Piper, Shanhui Fan] // ACS Photonics. - 2016. - Vol. 3,4. - p.571–57.
259. Stefan Wachter. A microprocessor based on a two-dimensional semiconductor / [Stefan Wachter, Dmitry K. Polyushkin, Ole Bethge, Thomas Mueller] // Nature Communications. - 2017. - Vol. 8. - p.14948.
260. Thomas N. Theis. It's Time to Reinvent the Transistor! / [Thomas N. Theis, Paul M. Solomon] // Science. - Vol. 327. - I. 5973. - p. 1600-1601.
261. Aaron D. Franklin. Nanomaterials in transistors: From high-performance to thin-film applications / [Aaron D. Franklin] // Science. - 2015. - Vol. 349. - I. 6249. - aab2750.
262. Adrian M. Ionescu. Tunnel field-effect transistors as energy-efficient electronic switches / [Adrian M. Ionescu, Heike Riel] // Nature. - 2011. - Vol. 479. - p.329–337.
263. Isabelle Ferain. Multigate transistors as the future of classical metal–oxide–semiconductor field-effect transistors / [Isabelle Ferain, Cynthia A. Colinge, Jean-Pierre Colinge] // Nature. - 2011. - Vol. 479. - p.310–316.
264. Kerry Bernstein. Device and Architecture Outlook for Beyond CMOS Switches / [Kerry Bernstein, Ralph K. Cavin, Wolfgang Porod, Alan Seabaugh, Jeff Welser] // Proceedings of the IEEE. - 2010. - Vol. 98. - I. 12. - p.2169 - 2184.
265. Sayeef Salahuddin. Use of Negative Capacitance to Provide Voltage Amplification for Low Power Nanoscale Devices / [Sayeef Salahuddin, Supriyo Datta] // Nano Letters. - 2008. - Vol. 8. I. 2. - p.405–410.
266. Masaharu Kobayashi. A perspective on steep-subthreshold-slope negative-capacitance field-effect transistor / [Masaharu Kobayashi] // Applied Physics Express. -2018. - Vol. 11. - N. 11. - p.110101.
267. Geim A.K. Van der Waals heterostructures / [A.K. Geim, I.V. Grigorieva] // Nature. - 2013. - Vol. 499. - p.419–425.
268. Novoselov K.S. 2D materials and van der Waals heterostructures / [K.S. Novoselov, A. Mishchenko, A. Carvalho, A.H. Castro Neto] // Science. - 2016. - Vol. 353. - I. 6298. - p.aac9439.
269. Sujay B. Desai. MoS<sub>2</sub> transistors with 1-nanometer gate lengths / [Sujay B. Desai, Surabhi R. Madhvapathy, Angada B. Sachid, Juan Pablo Llinas, Qingxiao Wang, Geun Ho Ahn, Gregory Pitner, Moon J.

- Kim, Jeffrey Bokor, Chenming Hu, H.-S. Philip Wong, Ali Javey] // Science. - 2016. - Vol. 354. - I. 6308. - pp. 99-102.
270. Felicia A. McGuire. Sub-60 mV/decade switching in 2D negative capacitance field-effect transistors with integrated ferroelectric polymer / [Felicia A. McGuire, Zhihui Cheng, Katherine Price, Aaron D. Franklin] // Applied Physics Letters. - 2016. - Vol. 109. - p.093101.
271. Scott J.F. Applications of Modern Ferroelectrics / [J.F. Scott] // Science. - 2007. - Vol. 315. - I. 5814. - p.954-959.
272. Belianinov A. CuInP<sub>2</sub>S<sub>6</sub> 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. - Vol. 15. - I. 6. - p.3808–3814.
273. Feng Wang. 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. - 2020. - Vol. 65. - p.1444–1450.
274. Li H. From bulk to monolayer MoS<sub>2</sub>: evolution of Raman scattering / [H. Li, Q. Zhang, C.C.R. Yap, et al.] // Advanced Functional Materials. - 2012. - v.22. - p.1385–90.
275. Si M.W. Steep-slope hysteresis-free negative capacitance MoS<sub>2</sub> transistors / [M.W. Si, C.J. Su, C.S. Jiang, et al.] // Nature Nanotechnology. – 2018. – v. 13. – p.24–8.
276. Yu Z.H. Towards intrinsic charge transport in monolayer molybdenum disulfide by defect and interface engineering / [Z.H. Yu, Y.M. Pan, Y.T. Shen, et al.] // Nature Communications. – 2014. – v. 5. – p.5290.
277. Rahman T. Analysis of NCFET with Si Doped HfO<sub>2</sub> as Ferro-Electric Material to Achieve Lower SS / [T. Rahman, A.F. Khan, N. Nawal] // 1st International Conference on Advances in Science, Engineering and Robotics Technology (ICASERT), Dhaka, Bangladesh, 2019. - pp.1-6.
278. Yeung C.W. Non-hysteretic Negative Capacitance FET with Sub-30mV/dec Swing over 10<sup>6</sup>X Current Range and I<sub>ON</sub> of 0.3mA/μm without Strain Enhancement at 0.3V V<sub>DD</sub> / [C. W. Yeung, A. I. Khan, J.-Y. Cheng, S. Salahuddin and C. Hu] // Conf. Simul. Semicond. Processes Devices, 2012.
279. Yamabe K. Time Dependent Dielectric Breakdown of Thin Thermally Grown SiO<sub>2</sub> Films / [K. Yamabe] // IEEE Transaction on Electron Devices. - 1985. - pp.423.



280. Landauer R. Can capacitance be negative? / [Landauer R.] // Collect. Phenom. - 1976. - vol. 2. - p.167–170.
281. Bratkovsky A.M. Very large dielectric response of thin ferroelectric films with the dead layers / [A.M. Bratkovsky, A.P. Levanyuk] // Physical Review B. - 2001. - vol. 63. - p.2–5.
282. Bratkovsky A.M. Depolarizing field and ‘real’ hysteresis loops in nanometer-scale ferroelectric films / [A.M. Bratkovsky, A.P. Levanyuk] // Applied Physics Letters. - 2006. - vol. 89. - p.253108.
283. Salahuddin S. Use of negative capacitance to provide voltage amplification for low power nanoscale devices / [S. Salahuddin, S. Datta] // Nano Letters. - 2008. - vol. 8. - p.405–410.
284. Alam M.A. A critical review of recent progress on negative capacitance field-effect transistors / [M.A. Alam, M. Si, P.D. Ye] // Applied Physical Letters - 2019. - Vol. 114. - p.090401(6).
285. Xiaowei Wang. Van der Waals negative capacitance transistors / [Xiaowei Wang, Peng Yu, Zhendong Lei, Chao Zhu, Xun Cao, Fucui Liu, Lu You, Qingsheng Zeng, Ya Deng, Chao Zhu, Jiadong Zhou, Qundong Fu, Junling Wang, Yizhong Huang, Zheng Liu] // Nature Communications. - 2019. - vol. 10. - p.3037(8).
286. Hwan S. K. Flexible non-volatile ferroelectric polymer memory with gate-controlled multilevel operation / [S.K. Hwan, I. Bae, R.H. Kim, C. Park] // Advanced Materials. – 2012. -V.24. – p.5910–5914.
287. Zhou Y. Out-of-plane piezoelectricity and ferroelectricity in layered alpha-In<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> nanoflakes / [Zhou Y. et al.] // Nano Letters. – 2017. – V.17. – p.5508–5513.
288. Wang J. Effect of strain and deadlayer on the polarization switching of ferroelectric thin film / [J. Wang, Y.F. Xia, L.Q. Chen, S.Q. Shi] // Journal of Applied Physics. – 2011. – V.110. – p.114111.
289. Yu H. Flexible inorganic ferroelectric thin films for nonvolatile memory devices / [H. Yu et al.] // Advanced Functional Materials. – 2017. – V.27. p.1700461.
290. Ramesh Naidu Jenjeti. Field Effect Transistor Based on Layered NiPS<sub>3</sub> / [Ramesh Naidu Jenjeti, Rajat Kumar, Muthu P. Austeria, S. Sampath] // Nature. Scientific Reports. - 2018. - V.8. - p.8586.
291. Kun Yang. Low Power OR Logic Ferroelectric In Situ Transistor Based on a CuInP<sub>2</sub>S<sub>6</sub>/MoS<sub>2</sub> Van Der Waals Heterojunction / [Kun Yang, Shulong Wang, Tao Han, Hongxia Liu] // Nanomaterials. - 2021. - V.11. - p.1971.

292. Jihong Bian. Neuromorphic computing: Devices, hardware, and system application facilitated by two-dimensional materials / [Jihong Bian, Zhenyuan Cao, Peng Zhou] // *Applied Physics Reviews*. - 2021. - V.8. - p.041313.
293. Bochang Li. An Electronic Synapse Based on 2D Ferroelectric  $\text{CuInP}_2\text{S}_6$  / [Bochang Li, Sifan Li, Han Wang, Li Chen, Liang Liu, Xuewei Feng, Yesheng Li, Jingsheng Chen, X. Gong, Kah-Wee Ang] // *Advanced Electronic Materials*. - 2020. - V.6. I.12. - p.2000760.
294. Jiangbin Wu. High tunnelling electroresistance in a ferroelectric van der Waals heterojunction via giant barrier height modulation / [Jiangbin Wu, Hung-Yu Chen, Ning Yang, Jun Cao, Xiaodong Yan, Fanxin Liu, Qibin Sun, Xi Ling, Jing Guo, Han Wang] // *Nature Electronics*. - 2020. - V.3. - p.466–472.
295. Xi Z. Giant tunnelling electroresistance in metal/ferroelectric-/semiconductor tunnel junctions by engineering the Schottky barrier / [Z. Xi et al.] // *Nature Communications*. - 2017. - V.8. - p.15217.
296. Hu W.J. Optically controlled electroresistance and electrically controlled photovoltage in ferroelectric tunnel junctions / [W.J. Hu, Z. Wang, W. Yu, T. Wu] // *Nature Communications*. - 2016. - V.7. - p.10808.
297. Jiang J. Flexible ferroelectric element based on van der Waals heteroepitaxy / [J. Jiang et al.] // *Science Advances* - 2017. - V.3 - p.e1700121.
298. Bai Y. Ferroelectric, pyroelectric, and piezoelectric properties of a photovoltaic perovskite oxide / [Y. Bai, T. Siponkoski, J. Perantie, H. Jantunen, J. Juuti] // *Appl. Phys. Lett.* 2017. – V.110. – p.063903.
299. Gritsenko A. Status and prospects of development of piezoelectric generators, Components and technologies / [A. Gritsenko, V. Nikiforov, T. Shchegolev] // *FineStreet*. Russia: St. Petersburg. – 2012. - №9. – p.63-68.
300. Molnar O. Triboelectricity and construction of power generators based on it / [O. Molnar, V. Gerasimov, I.P. Kurytnik] // *Przegląd Elektrotechniczny*. – 2018. – V. 1. – p.167-171.
301. Lin Niu. Controlled synthesis and room-temperature pyroelectricity of  $\text{CuInP}_2\text{S}_6$  ultrathin flakes / [Lin Niu, Fucai Liu, Qingsheng Zeng, Xiaoyang Zhu, Yanlong Wang, Peng Yu, Jia Shi, Junhao Line, Jiadong Zhou, Qundong Fu, Wu Zhou, Ting Yu, Xinfeng Liu, Zheng Liu] // *Nano Energy*. - 2019. - V.58. - p.596–603.

302. Ru-Ru Ma. High-speed ultraviolet photodetectors based on 2D layered  $\text{CuInP}_2\text{S}_6$  nanoflakes / [Ru-Ru Ma, Dong-Dong Xu, Zhao Guan, Xing Deng, Fangyu Yue, Rong Huang, Ye Chen, Ni Zhong, Ping-Hua Xiang, Chun-Gang Duan] // *Applied Physics Letters*. - 2020. - V.117. - p.131102.
303. Mengwei Si Room-Temperature Electrocaloric Effect in Layered Ferroelectric  $\text{CuInP}_2\text{S}_6$  for Solid-State Refrigeration / [Mengwei Si, Atanu K. Saha, Pai-Ying Liao, Shengjie Gao, Sabine M. Neumayer, Jie Jian, Jingkai Qin, Nina Balke Wisinger, Haiyan Wang, Petro Maksymovych, Wenzhuo Wu, Sumeet K. Gupta, Peide D. Ye] // *ACS Nano*. - 2019. - V.13. - p.8760–8765.
304. Qinghua Liang. Asymmetric-Layered Tin Thiophosphate: An Emerging 2D Ternary Anode for High-Performance Sodium Ion Full Cell / [Qinghua Liang, Yun Zheng, Chengfeng Du, Yubo Luo, Jin Zhao, Hao Ren, Jianwei Xu, Qingyu Yan] // *ACS Nano*. - 2018. - V.12, I.12. - p.12902–12911.
305. Qinghua Liang. Asymmetric-Layered Tin Thiophosphate: An Emerging 2D Ternary Anode for High-Performance Sodium Ion Full Cell / [Qinghua Liang, Yun Zheng, Chengfeng Du, Yubo Luo, Jin Zhao, Hao Ren, Jianwei Xu, Qingyu Yan] // *ACS Nano*. - 2018. - V.12, I.12. - p.12902–12911.
306. Song-Jeng Huang. Two-Dimensional Layered  $\text{NiLiP}_2\text{S}_6$  Crystals as an Efficient Bifunctional Electrocatalyst for Overall Water Splitting / [Song-Jeng Huang, Adil Muneeb, Palani Sabhapathy, Khasim Saheb Bayikadi, Tahir Murtaza, Kalaivanan Raju, Li-Chyong Chen, Kuei-Hsien Chen, Raman Sankar] // *Catalysts*. - 2021. - V.11. - p.786.
307. Song-Jeng Huang. Two-Dimensional Layered  $\text{NiLiP}_2\text{S}_6$  Crystals as an Efficient Bifunctional Electrocatalyst for Overall Water Splitting / [Song-Jeng Huang, Adil Muneeb, Palani Sabhapathy, Khasim Saheb Bayikadi, Tahir Murtaza, Kalaivanan Raju, Li-Chyong Chen, Kuei-Hsien Chen, Raman Sankar] // *Catalysts*. - 2021. - V.11. - p.786.
308. Lydéric Bocquet. Nanofluidics, from bulk to interfaces / [Lydéric Bocquet, Elisabeth Charlaix] // *Chemical Society Reviews*. - 2010. - V.39. - p.1073-1095.
309. Nair R.R. Unimpeded Permeation of Water Through Helium-Leak-Tight Graphene-Based Membranes / [R.R. Nair, H.A. Wu, P.N. Jayaram, I.V. Grigoriev, A.K. Geim] // *Science*. - 2012. - V.335, I.6067. - p.442-444.

310. Xitang Qian. CdPS<sub>3</sub> nanosheets-based membrane with high proton conductivity enabled by Cd vacancies / [Xitang Qian, Long Chen, Lichang Yin, Zhibo Liu, Songfeng Pei, Fan Li, Guangjin Hou, Shuangming Chen, Li Song, Khalid Hussain Thebo, Hui-Ming Cheng, Wencai Ren] // Science. - 2020. - V.370. - p.596–600.
311. N. Ismail Synthesis and characterization of layered FePS<sub>3</sub> for hydrogen uptake / [N. Ismail, A.A. El-Meligi, Y.M. Temerk, M. Madian] // International journal of hydrogen energy. - 2010. - V.35. - p.7827-7834.