

УДК 538.956, 538.958  
PACS number(s): 81.30.Dz

## ВПЛИВ ГІДРОСТАТИЧНОГО ТИСКУ НА ДІЕЛЕКТРИЧНІ ТА ОПТИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ КРИСТАЛІВ $(\text{Sn}_{0,95}\text{Zn}_{0,05})_2\text{P}_2\text{S}_6$ . ФАЗОВА $p, T$ -ДІАГРАМА

І. Куриця, В. Біганич

*Ужгородський національний університет  
кафедра оптики  
вул. А.Волошина, 52, 88000 Ужгород, Україна*

На підставі досліджень температурної та баричної залежності енергетичного положення краю фундаментального поглинання світла та температурних залежностей діелектричної проникності в околі фазових переходів сегнетоелектричних кристалів  $(\text{Sn}_{0,95}\text{Zn}_{0,05})_2\text{P}_2\text{S}_6$  уперше побудовано їх фазову  $p, T$ -діаграму.

*Ключові слова:* край поглинання, фазовий перехід, точка Лівшиця, гідростатичний тиск.

З метою отримання нових перспективних напівпровідникових матеріалів сьогодні інтенсивно проводять дослідження фізико-хімічної взаємодії та вирощування кристалів у псевдобінарних системах  $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ - $\text{Me}_2\text{P}_2\text{S}_6$  (Me-Zn, Cd, Fe, Mn, Ni), які поєднують у собі напівпровідникові та сегнетоелектричні властивості, мають високі піро-, п'єзо- та електрооптичні характеристики, що робить їх перспективними для практичного використання. Залежно від кристалічної структури, сімейство цих сполук можна поділити на два класи: "тримірні", до яких належать кристали  $\text{Sn}_2(\text{Pb}_2)\text{P}_2\text{S}_6(\text{Se})_6$ , та "двомірні", або шаруваті, до яких належать  $\text{Cd}_2(\text{Ni}_2, \text{Zn}_2, \text{Fe}_2, \text{Mn}_2)\text{P}_2\text{S}_6$ . Якщо фізичні властивості „тримірних” кристалів вивчені досить добре [1, 2], то дослідження „двомірних” структур є на початковому етапі. Зокрема, відомостей про фізичні властивості кристалів  $(\text{Sn}_x\text{Zn}_{1-x})_2\text{P}_2\text{S}_6$  практично немає. Попередні фізико-хімічні дослідження [3] свідчать, що система  $(\text{Sn}_x\text{Zn}_{1-x})_2\text{P}_2\text{S}_6$  належить до систем з евтектичною взаємодією між компонентами з утворенням обмежених твердих розчинів. Габітус твердих розчинів  $(\text{Sn}_x\text{Zn}_{1-x})_2\text{P}_2\text{S}_6$  є не типовим для монокристалів типу  $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ , які одержують у формі пірамід. За даними рентгенофазового аналізу область існування твердого розчину  $(\text{Sn}_x\text{Zn}_{1-x})_2\text{P}_2\text{S}_6$  на основі  $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$  не перевищує 10%.

Інтерес до дослідження цих кристалів зумовлений також існуванням на фазових  $x, T$  та  $p, T$ -діаграмах точки Лівшиця, що розділяє фазові переходи у співмірну та неспівмірну фази.

Метою цієї статті є: за допомогою досліджень температурних і баричних залежностей краю фундаментального поглинання світла (КП) та діелектричної проникності побудувати фазову  $p, T$ -діаграму кристалів  $(\text{Sn}_{0,95}\text{Zn}_{0,05})_2\text{P}_2\text{S}_6$ .

Досліджено кристали  $(\text{Sn}_{0,95}\text{Zn}_{0,05})_2\text{P}_2\text{S}_6$ , вирощені методом хімічних транспортних реакцій. Щоб виміряти пропускання, виготовляли пластинки з розмірами  $2 \times 1 \times 0,2$  мм, що мали природні грані. Зразки якісно полірувалися і закріплювалися на діафрагмі осьового вікна оптичної камери високого тиску. Коефіцієнт поглинання  $\alpha$  розраховували із даних по пропусканню, враховуючи відбивання. Спектральне розділення становило 0,01 еВ. Баричні залежності КП досліджували за допомогою трьохвіконної камери високого тиску в інтервалі тисків  $p=0,1-0,5$  ГПа.

Електроємність і тангенс кута діелектричних втрат  $\text{tg}\delta$  зразків безпосередньо вимірювали за допомогою моста змінного струму Е7-12 на частоті 1 МГц. Вимірювання діелектричних параметрів кристалів проводили на автоматизованій установці, в якій усі вимірювальні прилади були під'єднані до персонального компютера через інтерфейс каналу загального користування. На зразки наносили срібні контакти і мідні провідники завтовшки 0,08–0,12 мм.

Діелектричну проникність  $\epsilon$  кристалів визначали з результатів експериментальних вимірювань електроємності зразків і розраховували за формулою для плоского конденсатора

$$\epsilon = \frac{d}{\epsilon_0 S_x} C_x,$$

де  $d$  – товщина зразка,  $C_x$  – електроємність,  $S_x$  – площа електричних контактів,  $\epsilon_0$  – електрична стала.

На рис. 1,  $a, b$  показано температурні залежності діелектричної проникності  $\epsilon$  та тангенса кута діелектричних втрат  $\text{tg}\delta$  для кристалів  $(\text{Sn}_{0,95}\text{Zn}_{0,05})_2\text{P}_2\text{S}_6$  одержані за атмосферного тиску. Температурну поведінку діелектричної проникності в параелектричній фазі добре описують законом Кюри–Вейса із константою  $c_w = 0,3 \cdot 10^5 \text{ K}$ . Температурний гістерезис фазового переходу становить величину  $\Delta T = 0,5 \text{ K}$ . Відношення нахилів температурних залежностей оберненої діелектричної проникності в сегнето- та параелектричній фазі

$$\left( \frac{\partial \epsilon^{-1}}{\partial T} \right)_{T < T_0} / \left( \frac{\partial \epsilon^{-1}}{\partial T} \right)_{T > T_0} = -3,7$$

На рис. 1,  $c$  показано баричні залежності максимального значення діелектричної проникності  $\epsilon_{\text{max}}$  за температури фазового переходу. Як видно з рис. 1,  $c$ , величина  $\epsilon_{\text{max}}$  при тиску  $p \approx 0,1$  ГПа має максимум. Схожу поведінку величини  $\epsilon_{\text{max}}$  простежували раніше в околі точки Ліфшиця на фазовій  $p, T$  – діаграмі кристалів  $\text{Sn}_2\text{P}_2(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_6$  ( $0 < x < 28\%$ ) [2].

Зазначимо також, що наявність у кристалах  $(\text{Sn}_{0,95}\text{Zn}_{0,05})_2\text{P}_2\text{S}_6$  аномалії тангенса кута діелектричних втрат у сегнетоелектричній фазі (див. рис. 1,  $b$ ), що реалізується у вигляді максимуму за температури  $T \approx 286 \text{ K}$ . Ця аномалія характерна для більшості кристалів сім'ї  $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$  і пов'язана зі зміною доменної структури.

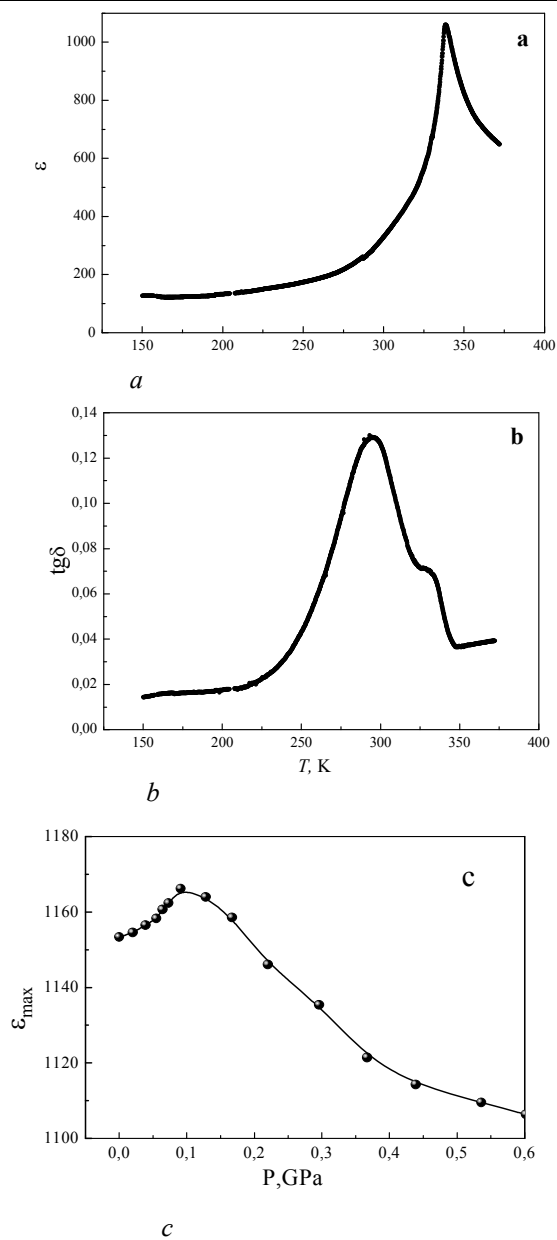


Рис. 1. Температурні залежності  $\epsilon$  – *a*,  $\text{tg}\delta$  – *b* при атмосферному тиску та баричні залежності величини  $\epsilon_{\text{max}}$  – *c* для кристалів  $(\text{Sn}_{0.95}\text{Zn}_{0.05})_2\text{P}_2\text{S}_6$

Важливу інформацію про найважливіші оптичні властивості та характер фазових переходів сегнетоелектрика-напівпровідника можна отримати із досліджень краю фундаментального поглинання світла.

У статті досліджено спектральні залежності КП за різних температур та гідростатичних тисків. Проаналізуємо температурну та баричну зміну енергетичного положення КП кристалів  $(\text{Sn}_{0,95}\text{Zn}_{0,05})_2\text{P}_2\text{S}_6$  та його поведінку у фазових переходах, одержаних із цих досліджень. Як і слід було чекати, підвищення тиску та температури призводить до короткохвильового зміщення КП.

Показана на рис. 2 спектральна залежність коефіцієнта поглинання  $\alpha(h\nu)$  в напівлогарифмічному масштабі для кристалів  $(\text{Sn}_{0,95}\text{Zn}_{0,05})_2\text{P}_2\text{S}_6$  за атмосферного тиску та різних температур, засвідчує, що простежено експоненційний ріст коефіцієнта поглинання зі збільшенням енергії фотонів, причому нахил кривих  $\lg \alpha = f(h\nu)$  змінюється залежно від температури за правилом Урбаха:

$$\alpha = \alpha_0 \exp \left[ \frac{\sigma}{kT} (h\nu - E_0) \right],$$

де  $\alpha_0$ ,  $E_0$  – константи конкретного кристала,  $E_0$  – має розмірність енергії, а її величина відповідає порядку  $E_g$ ;  $\frac{\sigma}{kT} = W$  – величина, що характеризує нахил краю поглинання його спектрального розмиття за температури  $T$ .

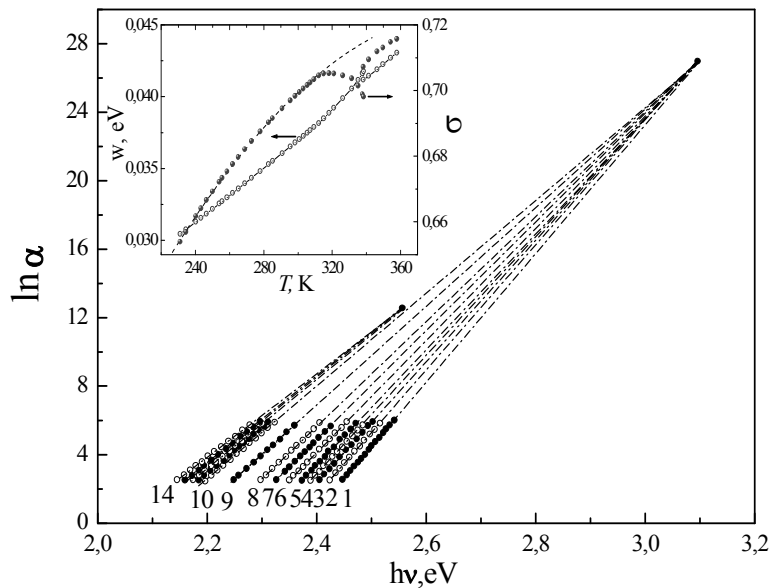


Рис. 2. Спектральні залежності логарифма коефіцієнта поглинання кристалів  $(\text{Zn}_{0,05}\text{Sn}_{0,95})_2\text{P}_2\text{S}_6$  за різних температур  $T$ , (K): 1 – 240; 2 – 251; 3 – 264; 4 – 274; 5 – 285; 6 – 296; 7 – 300; 8 – 321; 9 – 331; 10 – 340; 11 – 362; 12 – 383; 13 – 401; 14 – 422. На вставці температурні залежності параметра  $W$  та  $\sigma$ .

Як бачимо з рис. 2 в сегнето- і параелектричній фазі край поглинання описують правилом Урбаха з різними точками збіжності залежностей  $\ln \alpha(h\nu)$ . Температурні залежності параметра  $\sigma(T)$  і характерної енергії  $W$  показано на вставці до рис. 2. За температури фазового переходу на залежностях  $\sigma(T)$  та  $W(T)$

мають місце особливості аномального характеру, що виявляються у вигляді стрибків

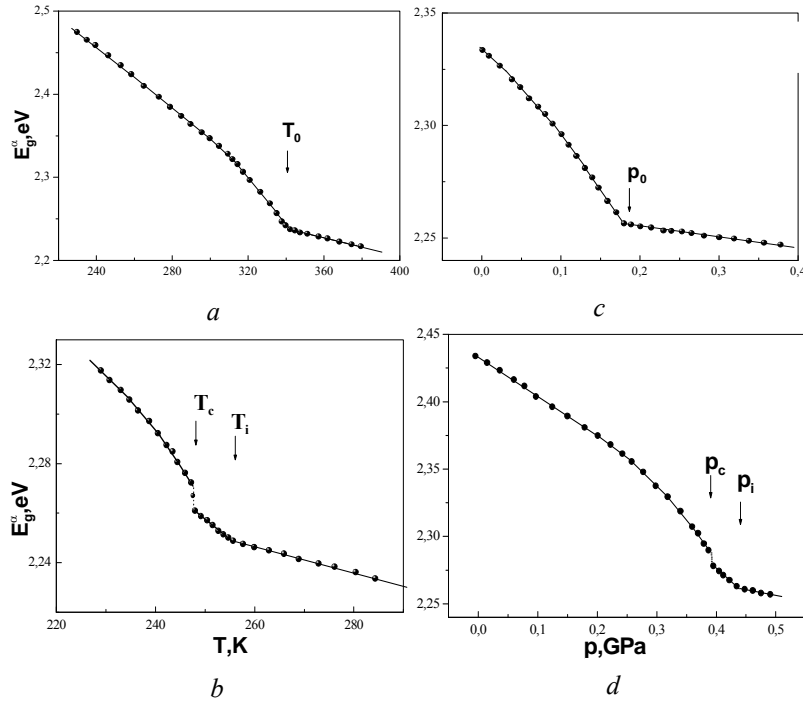


Рис. 3. Температурні та баричні залежності енергетичного положення КП  $E_g^\alpha$  ( $\alpha=100\text{см}^{-1}$ ) за різних значень тиску:  $a - p=p_{атм}$ ,  $b - p=0,38$  ГПа та температури:  $c - T=296$  К,  $d - T=244$  К

На рис. 3 зображено температурні та баричні залежності енергетичного положення КП досліджуваних кристалів. При тиску  $p=p_{атм}$  та температури  $T=297$  К простежено злами на залежностях  $E_g^\alpha(T)$  та  $E_g^\alpha(p)$  (рис. 3,  $a, c$ ), що відповідають ФП 2-го роду. В параелектричній фазі температурна та барична залежність  $E_g^\alpha$  має лінійний характер з коефіцієнтами  $\frac{dE_g^\alpha}{dT} = -7,8 \cdot 10^{-4}$  еВ/К та

$\frac{dE_g^\alpha}{dp} = -0,074$  еВ/ГПа. Для кристалів  $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$  відповідні коефіцієнти дорівнюють:

$\frac{dE_g^\alpha}{dT} = -5,83 \cdot 10^{-4}$  еВ/К та  $\frac{dE_g^\alpha}{dp} = -0,08$  еВ/ГПа. У сегнетоелектричній фазі

залежності  $E_g^\alpha(T)$  та  $E_g^\alpha(p)$  є нелінійними. Якісно іншими є схожі залежності для кристалів  $(\text{Sn}_{0,95}\text{Zn}_{0,05})_2\text{P}_2\text{S}_6$ , одержані за  $p=0,38$  ГПа та  $T=244$  К (див. рис. 3,  $c, d$ ).

Поряд зі зламами  $\frac{dE_g^\alpha}{dT}$  та  $\frac{dE_g^\alpha}{dp}$ , що реалізуються при температурі  $T_i$  та тиску  $p_i$  і

відповідають ФП другого роду мають місце стрибки величин  $E_g^\alpha(T)$  та  $E_g^\alpha(p)$ , що характеризують ФП першого роду при  $T_c$  та  $p_c$ . Така трансформація залежностей  $E_g^\alpha(T)$  та  $E_g^\alpha(p)$ , очевидно, свідчить про розщеплення та зміну роду фазового переходу. Подібна ситуація є у кристалах  $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ , в яких при гідростатичному тиску на фазовій  $p, T$ -діаграмі індукується точка Ліфшиця, що розділяє фазові переходи у співмірну та неспівмірну фази [2]. Для кристалів  $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$  координати точки Ліфшиця  $p_L=0,18$  ГПа,  $T_L=295$  К. Потрібно зазначити, що в досліджуваних кристалах  $(\text{Sn}_{0,95}\text{Zn}_{0,05})_2\text{P}_2\text{S}_6$  у температурному інтервалі  $T_c < T < T_i$  залежність

$E_g^\alpha(T)$  має лінійний характер з коефіцієнтом  $\frac{dE_g^\alpha}{dT} = -13 \cdot 10^{-4}$  еВ/К. Це значення

$\frac{dE_g^\alpha}{dT}$  близьке до  $\frac{dE_g^\alpha}{dT} = -13,6 \cdot 10^{-4}$  еВ/К, що простежують у неспівмірній фазі кристала  $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$  [2]. Цей експериментальний факт свідчить на користь того, що проміжна фаза у температурному інтервалі  $T_c < T < T_i$  є неспівмірною.

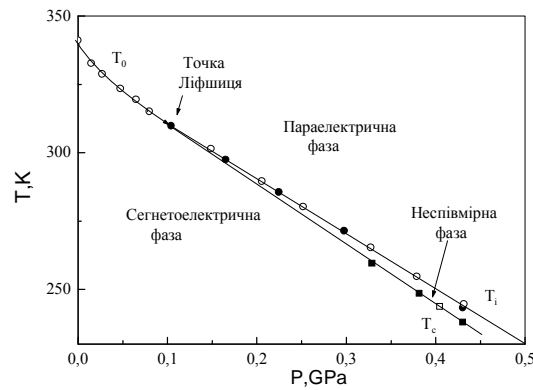


Рис. 4. Фазова  $p, T$ -діаграма кристалів  $(\text{Sn}_{0,95}\text{Zn}_{0,05})_2\text{P}_2\text{S}_6$ . Порожні точки отримані за результатами температурних, повні – баричних залежностей  $E_g^\alpha$

Ми використали результати температурних та баричних досліджень КП побудовавши фазову  $p, T$ -діаграму кристалів  $(\text{Sn}_{0,95}\text{Zn}_{0,05})_2\text{P}_2\text{S}_6$ , яку подано на рис. 4. З метою встановлення більш точних координат та типу полікритичної точки, що реалізується при  $p=0,10 \pm 0,02$  ГПа потрібні подальші експериментальні дослідження.

На підставі результатів дослідження впливу тиску і температури на КП та діелектричної проникності уперше побудовано фазову  $p, T$ -діаграму кристалів  $(\text{Sn}_{0,95}\text{Zn}_{0,05})_2\text{P}_2\text{S}_6$  і проаналізовано її особливості.

1. *Высочанский Ю. М., Сливка В. Ю.* Сегнетоэлектрики семейства  $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ . Свойства в окрестности точки Лифшица. Л., 1994. 264 с.
2. *Slivka A. G., Gerzanich E. I., Guranich P. P., Shusta V. S.* Phase  $p, T, x$ -diagram and peculiarities of physical properties of  $\text{Sn}_2\text{P}_2(\text{Se}_x\text{S}_{1-x})_6$  ferroelectric crystals near Lifshitz point // *Ferroelectrics*. 1990. Vol. 103. P. 71–82.
3. *Товт В. В., Лукач П. М., Потопій М. В.* та ін. Взаємодія в системі  $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ – $\text{Zn}_2\text{P}_2\text{S}_6$  // *Вісник Ужгородсько нац-го ун-ту. Серія Хімія*. 2002. Вип. 7. С. 7–10.

**INFLUENCE OF HYDROSTATICAL PRESSURE ON FERROELECTRIC AND  
OPTICAL PROPERTIES OF  $(\text{Sn}_{0.95}\text{Zn}_{0.05})_2\text{P}_2\text{S}_6$  CRYSTALS.  
PHASE  $p, T$ -DIAGRAM**

**I. Kuritsa, V. Biganich**

*Uzhgorod National University, optics department,  
Voloshin Str., 52, 88000 Uzhgorod, Ukraine*

The fundamental optical absorption edge and dielectric permeability is measured and its temperature and pressure dependence in the vicinity of phase transitions in  $(\text{Sn}_{0.95}\text{Zn}_{0.05})_2\text{P}_2\text{S}_6$  ferroelectric crystals. Based on these data, the  $(p, T)$  phase diagram of  $(\text{Sn}_{0.95}\text{Zn}_{0.05})_2\text{P}_2\text{S}_6$  crystals is built.

*Key words:* edge absorption; phase transition; point Livshits; hydrostatical pressure.

Стаття надійшла до редколегії 17.05.2006  
Прийнята до друку 09.06.2008