

ЕНЕРГЕТИЧНА СТРУКТУРА КРИСТАЛІВ ТИПУ $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ ПРИ ДЕФОРМАЦІЯХ ТА МАТЕРІАЛЬНІ ПАРАМЕТРИ

Л.Ю.Хархаліс, А.І.Берча, О.Б.Мітін, О.О.Грабар

Ужгородський національний університет, 88000, Ужгород, вул.Волошина, 54

У рамках напівемпіричного методу псевдопотенціалу розраховані енергетичні структури кристалів $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$, $\text{Pb}_2\text{P}_2\text{S}_6$ і $\text{Pb}_2\text{P}_2\text{Se}_6$. Проведено моделювання впливу тиску і температури на зонну структуру кристала $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$. Одержані температурний та баричний коефіцієнти зміни ширини забороненої зони, які досить добре узгоджуються з відповідними експериментальними значеннями. Проведена також оцінка параметра фазових перетворень за рахунок електрон-фононної взаємодії для кристала $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$.

Вступ

Сполуки типу $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ проявляють як напівпровідникові, так і сегнетоелектричні властивості. В зв'язку з виявленням в них фазового переходу із сегнетофази у парафазу при $T=339$ К з проміжковою несумірною фазою основна увага приділялась вивченню динаміки ґратки [1]. Експериментальні [1,2] і теоретичні дослідження в моделі жорстких іонів [3] та дипольної моделі Ізінга [4] з застосуванням методу Монте-Карло дозволили встановити механізми фазових переходів в цих матеріалах.

Однак існує ще багато нерозв'язаних проблем, які на нашу думку, можуть бути пояснені на основі врахування електронної підсистеми, наприклад, співіснування різних груп носіїв, збуджених температурою або світловою хвилею з послідувачим їх перерозподілом і локалізацією в макрообластях, на що вказують різні прояви нерівноважності (ефект пам'яті в несумірній фазі $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ [5], релаксація діелектричної проникливості в околі фазового переходу $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ [6], ефекти фотостимульованої темної провідності і релаксації фотопровідності [7], фоторефрактивний ефект [8], і т.д.). Для пояснення кожного із вказаних ефектів застосовувались різні теорії, пов'язані з перерозподілом носіїв заряду, причому вимагались використання кожного разу нових моделей з суттєво різними параметрами для рі-

зних результатів. Слід відмітити, що навіть одні і ті ж вимірювання, проведені в різних умовах на різних зразках одного і того ж складу, також частково відрізняються і залежать від умов експерименту і передісторії зразка. Ці відмінності обумовлені, очевидно, процесами довгочасової релаксації електронної підсистеми (часи порядку 10 годин). Існуючі дані для кристалів $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ і $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ не дозволяють однозначно зв'язати відмічені особливості з дефектністю або чистотою матеріалу, більше того, деякі процеси довгочасової релаксації яскраво проявляються в кристалах більш досконалих як з точки зору структури, так і їх чистоти. Слід також відмітити, що досліджувані кристали спеціально не легувались. Тому є цікавими пошуки причин такої поведінки кристалів в підсистемі власних атомів кристала, а не в домішковій підсистемі.

Значну інформацію можна одержати із дослідження зонної структури кристалів типу $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$. Однак часто виявляється, що для практичних застосувань є достатнім встановити тільки основні риси енергетичної структури, а саме, визначити точне положення основних екстремумів зон та прослідкувати за їх динамікою під впливом зовнішніх факторів. Шляхом розрахунку методом псевдопотенціалу енергетичних спектрів деформованих і недеформованих кристалів можна обчислити матеріальні параметри такі, як ши-

рину забороненої зони, потенціали деформації, ефективні маси, коефіцієнти зміни ширини зони з температурою і тиском і т.д.. Відмітимо, що при сприятливих матеріальних параметрах (великі ефективні маси або великі густини станів на рівні Фермі, значні потенціали деформації при порівняно невеликих модулях пружності) і великій електрон-фононній взаємодії, згідно теорії [9], в напівпровідникових кристалах можливі концентраційні фазові перетворення з міждолинними переходами і однорідною або неоднорідною статичною деформацією. Тому одержані нами нижче деякі параметри для кристалів типу $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ в дальнішому можуть бути використані для аналізу таких перетворень.

Кристали сім'ї $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ мають загальну хімічну формулу $\text{M}_2\text{P}_2\text{X}_6$, де $\text{M}=\text{Sn}, \text{Pb}$, $\text{X}=\text{S}, \text{Se}$. В основному ці матеріали кристалізуються в шаруваті структури з моноклінною групою симетрії. З розглядуваного ряду кристалів енергетична структура найбільш детально (теоретично і експериментально) вивчена для кристала $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$, як в рамках напівемпіричного методу сильного зв'язку [10] та методу напівемпіричного локального псевдопотенціала з повним теоретико-груповим аналізом [11,12], так і дослідженнями рентгенівських спектрів фотоемісії з ідентифікацією хімічного зв'язку [13,14]. Цікавим при цьому виявився той факт, що різні установки просторових груп $\text{P2}_1/\text{c}$ і $\text{P2}_1/\text{n}$ приводять до перестановок точок в зоні Брилюена ($\text{X} \leftrightarrow \text{U}$ і $\text{R} \leftrightarrow \text{S}$) і, відповідно, до зміни незвідних зображень [12]. Таке дослідження пояснює одержане двократне виродження в точці X в зонному спектрі кристала $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$, яке для цієї точки в установці $\text{P2}_1/\text{c}$ не очікувалося. Можна також відмітити, що розрахована енергетична структура є складною і характеризується багатодолінністю і чітко вираженими мінімальними комплексами зон. Вказані особливості зонних спектрів також проявляються і в багатьох інших низькосиметричних кристалах (шаруватих і ланцюгових) з великою кількістю атомів в

елементарній комірці [15-17]. Так як результати розрахунку енергетичного спектра кристала $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ у літературі вже існують [10-12], то в даній роботі приводимо дослідження зонної структури його аналогів: $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$, $\text{Pb}_2\text{P}_2\text{S}_6$ і $\text{Pb}_2\text{P}_2\text{Se}_6$. Моделювання впливу температури і тиску на енергетичний спектр нами проведено тільки для $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$.

1. Енергетична структура кристалів $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$, $\text{Pb}_2\text{P}_2\text{S}_6$, $\text{Pb}_2\text{P}_2\text{Se}_6$

Спільність кристалічної структури кристалів $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$, $\text{Pb}_2\text{P}_2\text{S}_6$, $\text{Pb}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ дозволила нам легко провести обчислення їх енергетичних спектрів в рамках напівемпіричного методу псевдопотенціалу. Форм-фактори псевдопотенціалів атомів задавались в аналітичному вигляді [18]

$$v^\alpha(q) = A_1^\alpha (q^2 - A_2^\alpha) / (1 + \exp A_3^\alpha (q^2 - A_4^\alpha)) \quad (1)$$

де параметри A_i^α ($i=4$, α -сорт атома) представлені у таблиці 1:

Таблиця 1. Псевдопотенціальні параметри A_i^α ($i=4$) для атомів сполук $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}(\text{Se})_6$ і $\text{Pb}_2\text{P}_2\text{S}(\text{Se})_6$

АТОМ	A_1	A_2	A_3	A_4
Sn	0,4	1,916	1,05	0,6
Pb	0,33	2,16	1,05	0,6
P	0,9	2,6	0,664	-1,44
S	0,2	3,13	2,5	3,0
Se	0,155	3,13	3,1	3,2

Відмітимо, що приведені значення A_i^α вибирались таким чином, щоб вони найбільш ближче наближались до табличних форм-факторів модельного псевдопотенціала Хейне-Абаренкова [19], і підганялись у такий спосіб, щоб у результаті обчислення енергетичного спектра одержувалася необхідна ширина забороненої зони, яка б співпадала з експериментально визначеною. Порядки секулярних матриць при розрахунку зонної структури кристалів ряду $\text{Sn}(\text{Pb})_2\text{P}_2\text{S}(\text{Se})_6$ досягали ~260-400. Форм-фактори, приведені у табл.1, вже були раніше нами апробовані на інших структурах, наприклад, In_4Se_3 [15], SbSJ [20], Tl_2SnS_3 [21], SnSe [22]. Одержані на їх основі енергетичні спектри ус-

лішно використовувались для пояснення кінетичних і оптичних явищ в цих кристалах.

Для кристала $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$, як і для кристала $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$, одержано якісно подібний енергетичний спектр (рис.1)

Енергетичні рівні, які формують заборонену зону для даного кристала, представляють собою багатоекстремальні майже плоскі енергетичні підзони. Абсолютні максимуми валентної смуги кристала $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ знаходяться у точках Υ і U і в напрямку $\Upsilon - T$, а абсолютні мінімуми зони провідності – в напрямках $\Gamma - \Upsilon$ і $U - R$. Мінімальний непрямий заборонений проміжок напівпровідника $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ $E_g = 1,85$ еВ. Як видно, при заміні сірки на селен ширина забороненої зони зменшується, що узгоджується з експериментальними даними [23].

На рис.2 (а, б) представлені результати по розрахунку енергетичних спектрів кристалів $\text{Pb}_2\text{P}_2\text{S}_6$ і $\text{Pb}_2\text{P}_2\text{Se}_6$. Із одержаної картини спектрів слідує, що для кристала $\text{Pb}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ він характеризується більш близько розміщеними енергетичними підзонами з виродженням в точках на границях зони Брилюена, ніж для кристала ж $\text{Pb}_2\text{P}_2\text{S}_6$. Ширина забороненої зони у кристалі $\text{Pb}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ $E_g \sim 1,8-2,0$ еВ, а у кристалі $\text{Pb}_2\text{P}_2\text{S}_6$ $E_g \sim 2,5$ еВ. Експериментально значення ширин забороненої зони визначалися по положенню максимуму власної фотопровідності [23-26]. Абсолютні екстремуми для обох кристалів в основному локалізовані в $\Gamma - \Upsilon$ напрямку і в околі точки R зони Брилюена.

Порівнюючи спектри кристалів $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ і $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ та кристалів $\text{Pb}_2\text{P}_2\text{S}_6$ і $\text{Pb}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ можна відмітити, що в обох випадках спостерігається значне зменшення енергетичного проміжку між підзонами у валентній зоні, що свідчить про її чутливість до заміни атомів $S \rightarrow Se$. Обумовлено це різними величинами форм-факторів псевдопотенціалів для атомів S і Se в актуальній області хвильових векторів.

2. Моделювання впливу тиску і температури на енергетичні стани у кристалі $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$

Приведемо основні положення, які необхідні для проведення чисельного експерименту по дослідженню впливу тиску і температури на кристали $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$.

При вивченні пружних властивостей кристалів встановлюється зв'язок між прикладеними до кристалу силами і можливими змінами форми, які вони викликають. Будемо розглядати тільки такі деформації, які повністю зникають після зняття навантаження (лінійне наближення) і при яких повністю зберігається симетрія кристалу, тобто відхилення зміщення підґраток не змінює просторової підгрупи кристалу.

Запишемо рівняння, які у випадку однорідної деформації описують лінійний зв'язок між компонентами тензора напруг і компонентами тензора деформації. Він задається через модулі пружності $C = C_{ij}$ і модулі пружної податливості $S = S_{ij}$ на основі закону Гука:

$$P_i = C_{ij} \epsilon_j, \quad \epsilon_i = S_{ij} P_j, \quad (2)$$

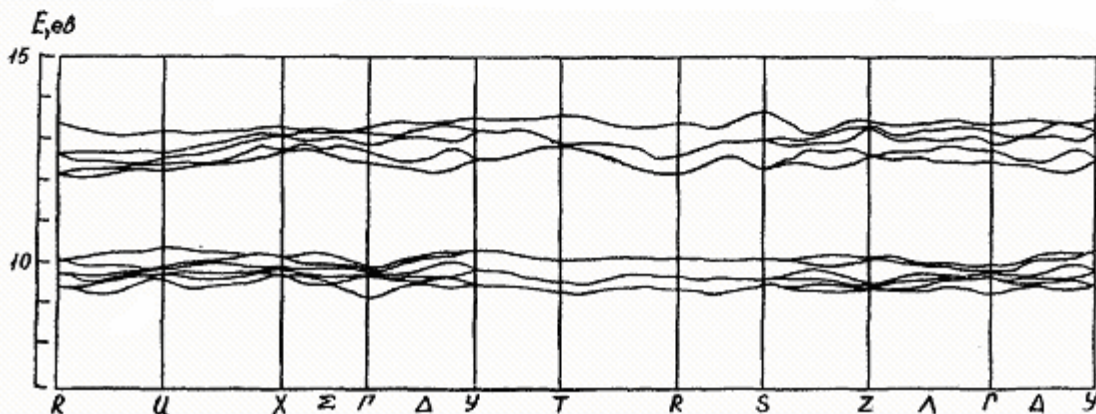
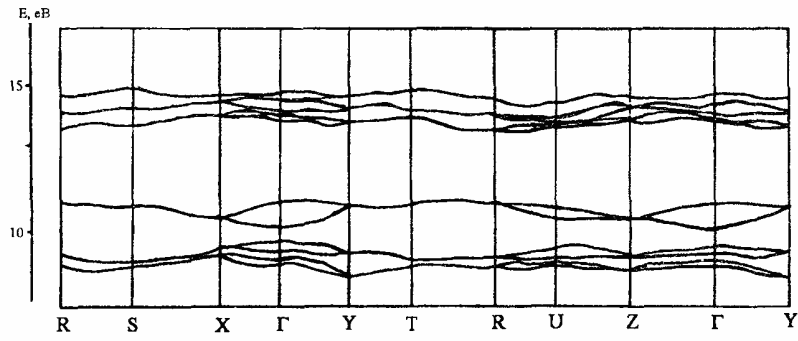
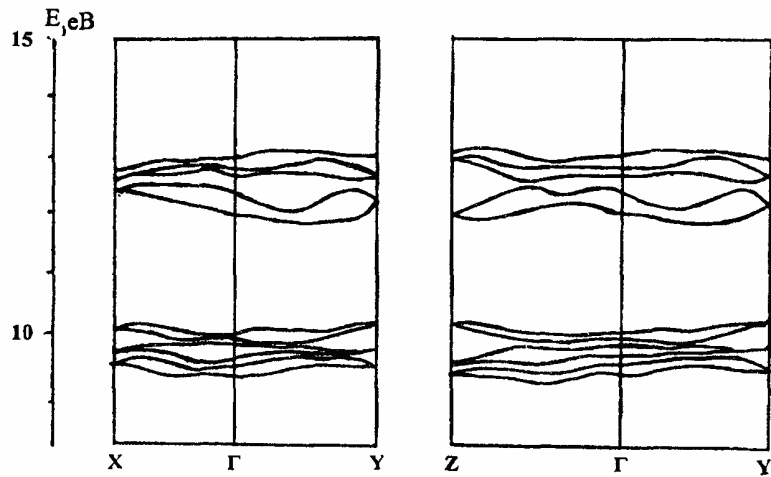


Рис.1. Енергетична структура сегнетоелектрика $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$



а



б

Рис.2. Енергетична структура кристалів $Pb_2P_2S_6$ (а) і $Pb_2P_2Se_6$ (б).

де P_i – компоненти тензора напруг, ϵ_i – компоненти тензора деформації.

Для кристала $Sn_2P_2S_6$ коефіцієнти податливості S_{ij} були визначені авторами [27]. З експериментальних досліджень зміни лінійних розмірів з тиском даних кристалів вздовж різних кристалографічних осей був розрахований параметр лінійної стисливості, а в результаті і об'ємна стисливість. Враховуючи зв'язок між визначеними параметрами і податливостями, одержані зсувні компоненти тензора податливості. Діагональні ж компоненти тензора податливостей S_{ij} визначалися методом

резонансу і антирезонансу [28]. Слід відмітити, що в даних дослідженнях вважалося, що кут моноклінності для кристала $Sn_2P_2S_6$ близький до 90° , і компоненти S_{15} , S_{25} , S_{35} не враховувалися.

Використовуючи співвідношення між модулями пружності і модулями податливості $C_{ij}S_{ik} = \delta_{ik}$, можна легко розрахувати значення для C_{12} , C_{13} , C_{23} (таблиця 2).

На основі одержаних коефіцієнтів для кристалів $Sn_2P_2S_6$ авторами [27,28] також були розраховані швидкості розповсюдження поздовжньої пружної хвилі для різних напрямків, які співпадають з

Таблиця 2. Модулі податливості S_{ij} і модулі пружності C_{ij} для кристала $Sn_2P_2S_6$

$S_{11} 10^{11} Pa^{-1}$	$S_{22} 10^{11} Pa^{-1}$	$S_{33} 10^{11} Pa^{-1}$	$S_{12} 10^{11} Pa^{-1}$	$S_{13} 10^{11} Pa^{-1}$	$S_{23} 10^{11} Pa^{-1}$
5,60	4,19	2,40	-2,55	-0,55	-0,15
$C_{11} 10^{10} Pa$	$C_{22} 10^{10} Pa$	$C_{33} 10^{10} Pa$	$C_{12} 10^{10} Pa$	$C_{13} 10^{10} Pa$	$C_{23} 10^{10} Pa$
2,3	3,10	4,45	1,59	0,69	0,57

експериментально визначеними [1], що свідчить про достовірність результатів, незважаючи при цьому, що було знехтувано незначною моноклінністю кристала.

Раціонально вибираючи дію на кристал $Sn_2P_2S_6$, оцінимо за допомогою системи рівнянь одного із виразу (2) і з використанням табл.2 кількісну зміну параметрів ґратки **a**, **b**, **c**. Далі на основі нових параметрів ґратки методом псевдопотенціалу розраховуємо енергетичний спектр кристала в околі основних екстремумів. При цьому вважалось, що відносні положення атомів у елементарній комірці не змінювались. У результаті порівняння величин енергій, які відповідають вихідному положенню мінімуму зони провідності і максимуму валентної зони і їх положенню після стиску кристала вздовж основних кристалографічних осей, одержуємо додаткову потенціальну енергію в деформованій ґратці кристала $Sn_2P_2S_6$ і, відповідно, в наближенні малих деформацій, і потенціали деформацій для основної і додаткової долин (в околі точок Y і R зони Брилюена). Одержані параметри компо-

нент тензора деформаційного потенціала представлені в таблиці 3.

Використовуючи одержані дані для компонент тензора деформацій для кристала $Sn_2P_2S_6$, розраховуємо баричний коефіцієнт зміни ширини непрямой забороненої зони при всесторонньому стиску. Для гідростатичного тиску ($P_{xx}=P_{yy}=P_{zz}=P$) з врахуванням компонент тензора податливостей, приведених у таблиці 2, одержуємо, що

$$\epsilon_{xx}=2,6 \cdot 10^{-3} P, \epsilon_{yy}=1,5 \cdot 10^{-3} P, \epsilon_{zz}=1,7 \cdot 10^{-3} P, \quad (3)$$

Тоді з виразу

$$Eg(\epsilon)=Eg(0)+\sum \Delta \epsilon^{c-v} \epsilon_{ii}, \quad (4)$$

визначаємо $Kp_1=\Delta Eg_1/\Delta P=-6,0 \cdot 10^{-2}$ еВ/кбар і $Kp_2=\Delta Eg_2/\Delta P=-3,5 \cdot 10^{-2}$ еВ/кбар, які по знаку співпадають, а по величині дещо перевищують експериментальне значення баричного коефіцієнта для кристала $Sn_2P_2S_6$ в параелектричній фазі, визначеного по краю власного поглинання і спектрів фотопровідності ($Kp=-(0,8 \pm 0,2) \cdot 10^{-2}$ еВ/кбар, а в сегнетофазі $Kp=-5,76 \cdot 10^{-2}$ еВ/кбар [23,26]).

Таблиця 3. Параметри деформаційного потенціала для кристала $Sn_2P_2S_6$ (Ic, Ic і Iv, Iv –перший і другий екстремум у зоні провідності і валентній зоні, відповідно)

Положення в зоні Брилюена	Δ_{xx} , еВ	Δ_{yy} , еВ	Δ_{zz} , еВ
IcR (0,5 π /a, 0,4 π /b, 0,5 π /c)	9,8	9,7	10,4
IcY(0, 0,41 π /b, 0)	19,5	9,0	11,8
Iv Y(0, 0,38 π /b, 0)	19,8	19,7	22,4
Iv R0,5 π /a, 0,5 π /b, 0,5 π /c	20,2	19,3	21,5
Eg_1 (Ic-Iv)	-10,0	-10,0	-12,0
Eg_2 (Ic-Iv)	-0,3	-10,7	-10,6

Для розрахунку температурного коефіцієнта зміни ширини забороненої зони використаємо експериментальні оцінки компонент тензора лінійного розширення для моноклінного кристала $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ $\alpha_{[010]} \sim 12 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, $\alpha_{[001]} - \alpha_{[100]} \sim 22 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ (при $T=360 \text{ K}$ [29]). Враховуючи лінійний зв'язок параметрів ґратки з температурою, можна визначити, що $\epsilon_{xx} = \epsilon_{zz} \sim \alpha_{[100]} \times \Delta T$, $\epsilon_{yy} \sim \alpha_{[010]} \times \Delta T$. Далі, підставляючи дані співвідношення у (4), одержуємо температурний коефіцієнт для обох долин: $K_{T1} = \Delta E_{g1} / \Delta T = -6 \cdot 10^{-4} \text{ eV/K}$ і $K_{T2} = \Delta E_{g2} / \Delta T = -3,7 \cdot 10^{-4} \text{ eV/K}$ ($K_{\text{Тексп.}} = -5,83 \cdot 10^{-4} \text{ eV/K}$ [23, 26]). Отже, при збільшенні гідростатичного тиску і температури величина щільності E_g зменшується. [23]. Як видно з співставлення теоретичних і експериментальних досліджень баричного і температурного коефіцієнтів зміни ширини забороненої зони [23] і досить доброї їх узгодженості, модельні допущення про мале відносне зміщення атомів у елементарній комірці під впливом тиску є самодостатніми.

Проведемо кореляцію зменшення E_g під тиском з її залежністю від концентрації Se в кристалі $\text{Sn}_2\text{P}_2(\text{S}_{1-x}\text{Se}_x)_6$. Відомо з експерименту [23], що для кристала $\text{Sn}_2\text{P}_2(\text{S}_{0,7}\text{Se}_{0,3})_6$ (при $x=0,3$) E_g на $0,04 \text{ eV}$ менша, ніж E_g для $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$. Використовуючи розраховані нами баричний та температурний коефіцієнти можна показати, що така зміна ширини забороненої зони відповідала б дії гідростатичного тиску $P=0,6 \text{ кбар}$ або нагріву кристала на $\sim 70 \text{ K}$. Проведене вище дослідження дає можливість в деякій мірі прогнозувати динаміку долин під дією зовнішніх факторів і зробити висновок про прийнятну застосовність наближення потенціалу деформації.

3. Оцінка можливості перебудови електронної густини на основі одержаних матеріальних параметрів для кристала $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$

Як відомо [9], в напівпровідниках із складним електронним спектром може виникати нестійкість завдяки взаємодії електронів з довгохвильовими коливаннями ґратки. Це відбувається або за рахунок зняття багатодолинного виродження і

анізотропної деформації ґратки, або за рахунок перерозподілу носіїв між нееквівалентними долинами таким чином, щоб електронна енергія зменшувалась і це зменшення перевищувало б енергію, затрачену на деформацію ґратки. Умова фазового перетворення задається за допомогою критичного параметра A , який залежить від концентрації носіїв і температури:

$$A(N, T) = \frac{\Delta^2}{C \partial E_f(N, T) / \partial N} > 1 \quad (5)$$

де Δ і C – характерні комбінації компонент тензора деформаційного потенціалу і пружних модулів.

Проаналізуємо даний критерій для випадку кристала $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ на основі одержаних нами матеріальних параметрів.

Згідно наших досліджень енергетичного спектру кристала $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ [12], приведена ефективна маса додаткової долини в точці R ($m^* = 3m_0$) кристала $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ перевищує приведену масу екстремумів, локалізованих в околі точки Y ($m^* = 0,8m_0$). Близьке розміщення екстремумів полегшує процес перерозподілу носіїв між ними. Однак оцінки показують, що критична умова (5) може виконуватися тільки при концентраціях дірок $p \sim 10^{18} - 10^{19} \text{ см}^{-3}$. Незважаючи навіть на те, що одержані порівняно великі значення параметрів потенціалу деформації (див табл.3), це практично недосяжно для високоомного кристала $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ ($\rho \sim 10^{10} - 10^{12} \text{ Ом см}$) при кімнатній температурі. Тому неоднорідні стани, про які свідчать експерименти, можна пов'язувати з виникненням нестійкості в системі локалізованих електронів. Найбільш імовірно, що ці носії локалізовані на мілких флуктуаційних рівнях біля порогу зонних станів. Природа даних рівнів швидше пов'язана з можливими відхиленнями від стехіометрії в кристалі $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$, а також змінами в характері кореляцій в області сегнетоелектричного фазового переходу. Параметри ж локальних станів безпосередньо визначаються через початковий зонний спектр ідеального кристала.

Неоднорідна деформація кристала, яка спонтанно виникає внаслідок причин, яких в даному випадку надто багато, приводить до неоднорідного зміщення локальних рівнів i , відповідно, до неоднорідного просторового перерозподілу електронів як локалізованих, так і делокалізованих. За рахунок того, що носії стають більш важкими в області неоднорідної деформації мілкі рівні підтягуються до рівня делокалізованих станів. Це в свою чергу збільшує концентрацію важких носіїв в даній області. При достатній концентрації виграв в енергії електронів може перевищити програш, зв'язаний з деформацією ґратки і електростатичною енергією, обумовленою розподілом зарядів. При збудженні фотонами з енергією, яка перевищує ширину забороненої зони, суттєву роль повинні відігравати важкі дірки додаткової долини, наявність яких сприятлива для зменшення сумарної енергії. Можливо, це сприяє сповільненню процесів релаксації до рівноважного стану, так як релаксація буде супроводжуватися такими деформаційними явищами, при яких важкі дірки опиняться в більш вигідному енергетичному положенні, ніж легкі. Завдяки цьому ситуація сприятлива для виникнення і дальнішого збільшення об'єму "озер" локалізованих дірок, а перенос заряду здійснюється по типу протікання.

Якісно запропонована картина підтверджується результатами дослідження температурних залежностей темної і фотопровідності в $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ [7]. Виявлено, що після відпалу і довгочасової релаксації в

темноті кристал знаходиться у високоомному стані, який характеризується активційною залежністю темної провідності $\sigma(T)$. Після короткочасової освітленості ця залежність описується законом Мотта $\sigma \propto \exp\left((T_0/T)^{1/4}\right)$, характерним для стрибкової провідності з змінною довжиною стрибка. Високоомний стан може бути відновлений шляхом відпалу і/або тривалою релаксацією в темноті. Сильний вплив довгочасової релаксації на температурну залежність діелектричної аномалії в області фазового переходу (~ 66 С) спостерігався в роботі [6], де одною із можливих причин еволюції вигляду залежності $\varepsilon(T)$ припускалось виникнення просторово неоднорідного стану в кристалі $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$. Часова динаміка гасіння фотолюмінесценції [30] також вказує на концентраційний ефект виникнення динамічних неоднорідностей за рахунок росту концентрації фотоносіїв.

Таким чином, в багатьох випадках експериментальні результати знаходять якісне пояснення, якщо припустити, що рівноважний стан, що досягається при довгочасовій релаксації, характеризується просторово неоднорідним розподілом локалізованих або вільних носіїв заряду, який визначається електрон-фононою взаємодією. Першопричиною такої неоднорідності може бути багатодолінний характер зонної структури досліджуваного кристала.

1. Ю.М.Высочанский, В.Ю.Сливка. Сегнетоэлектрики семейства $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$. Свойства в окрестности точки Лифшица, Ориана-Нова, Львов (1994), 264с.
2. P.H.M.van Loosdrecht, M.M.Maior, S.B.Molnar, Yu.M.Vysochanskii, P.H.M.van Bentum, H.van Kempen, Phys.Rev, **V48**, 6014 (1993).
3. А.А.Грабар, Ю.М.Высочанский, В.Ю.Сливка, ФТТ, 31, 154 (1989).
4. A.Drobnich, Y.Vysochanskii, Ferroelectrics, **226**, 37 (1999).
5. M.M.Maior, Th.Rasing, S.W.H.Eijt, P.H.M.van Loosdrecht, H.van Kempen, S.B.Molnar, Yu.M.Vysochanskii, S.F.Motrij, V.Yu.Slivka. J.Phys.: Condens. Matter, **6**, 11211 (1994)
6. A.A.Molnar, Yu.M.Vysochanskii, A.A.Horvat, Yu.S.Nakonechnii, Ferroelectrics, **174**, 41 (1195).
7. В.П.Тербан, А.Д.Семак, А.А.Грабар. Материалы оптоэлектроники, Республ. межведомств. научно-технический

- сборник, 103 (1992).
8. A.A.Grabar. *Ferroelectrics*, **170**, 133 (1995).
 9. В.А.Кочелап, В.Н.Соколов, Б.Ю. Венгаліс. Фазовые переходы в полупроводниках с деформационным электрон-фононным взаимодействием Киев.
 10. И.В.Китык, В.Ю.Фенчак, А.А.Грабар, В.Ю.Сливка, *ФТТ*, **37**, 6, 1883 (1995).
 11. D.M.Bercha, L.Yu.Kharkhalis, O.B.Mitin, R.Melnic, *Ferroelectrics*, **192**, 135 (1997).
 12. Д.М.Берча, А.А.Грабар, Л.Ю.Хархалис, О.Б.Митин, А.И.Берча, *ФТТ*, **39**, 7, 1219 (1997).
 13. A.N.Gusanitskii, A.A.Lavrentev, M.A.Blochinn, V.Yu.Slivka, *Phys.Stat.Sol (b)*, **131**, K139 (1985).
 14. G.M.Curro, V.Grasso, F.Neri, L.Silipigni, *IL Nuovo Cimento*, **20 D**, 7-8, 1163 (1998)
 15. Д.М.Берча, О.Б.Митин, И.М.Паренко, Л.Ю.Хархалис, А.И.Берча, *ФТП*, **28**, 7, 1249 (1994).
 16. R.Car, G.Ciucci, L.Quartapelle, *Phys.Stat. Sol (b)*, **86**, 1, 471 (1978).
 17. В.В.Немошкаленко, В.Н. Антонов. Методы вычислительной физики в теории твердого тела. Зонная теория металлов. наукова думка, Киев (407 (1985).
 18. В.Хейне, М.Коэн, Д.Уэйр. теория псевдопотенциала. Мир, М. (1973).
 19. У. Харрисон. Псевдопотенциалы в теории металлов, Мир, М. (1968).
 20. Д.М.Берча, О.Б.Митин, *ФТН*, **21**, 8, 1508 (1987).
 21. К.О. Баторі, Д.М.Берча, О.О. Кикинши, О.Б.Мітін, О.В.Рішко, *УФЖ*, **38**, 1, 127 (1993)
 22. L.Yu.Kharkhalis, *Molecular Physics Reports*, **23**, 149 (1999).
 23. А.Г.Сливка, Е.И.Герзанич, В.С.Шуста, П.П.Гуранич, *Известия вузов РАН, сер. физическая*, **9**, 23, (1999).
 24. В.Ф.Агемян, Л.Н.Музыка, *ФТТ*, **28**, 10, 3217 (1986).
 25. А.А.грабар, А.А.Сало, А.В.Гомоннай, М.И. Гурзан, Ю.М.Высочанский, В.Ю.Сливка, *Труды Всесозн. конф. по физике полупроводников*, Баку, 145 (1982).
 26. Е.И.Герзанич, А.Г.Сливка, П.П.Гуранич, *Материалы оптоэлектроники, Республ. межведомств. сборник*, 31 (1992).
 27. В.С.Шуста, П.П.Гуранич, Е.И.Герзанич, А.Г.Сливка, В.А.Бобела, *УФЖ*, **40**, 9, 959 (1995).
 28. М.М.Майор, Ю.М.Высочанский, И.П. Приц и др., *Изв. АН СССР. Неорганич.материалы*. **27**, 3, 604 (1991).
 29. М.М.Майор, Б.А.Коперлес, Б.А.Савченко, М.И.Гурзан, О.В.Морозова, Н.Ф.Корда., *ФТТ* **25**, 93 (1983).
 30. A.I.Bercha, D.M.Bercha, A.A.Grabar, L.Yu.Kharkhalis, O.B.Mitin, *Abstract Booklet of Internat.School-conference "Physical Problems in Material science of semiconducting, Chernivtsi, Ukraine, 11th-16th of September*, 142 (1995).

ENERGY STRUCTURE OF THE $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ CRYSTAL TYPE UNDER THE DEFORMATIONS AND THE MATERIAL PARAMETERS

L.Yu.Kharkhalis, A.I.Bercha, O.B.Mitin, A.A.Grabar

Uzhgorod National University, 88000, Uzhgorod, Voloshin Str.54

The energy structures of $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$, $\text{Pb}_2\text{P}_2\text{S}_6$ i $\text{Pb}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ crystals have been calculated by the semiempirical pseudopotential method. The simulation of the pressure and temperature influences on the band structure of the $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ crystal is carried out. The temperature and baric coefficients of the energy gap change are obtained. They correlate with the experimental data well. The estimation of the phase transition parameter due to the electron-phonon interaction for the $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ crystal has been carried out also.