

# ДИЕЛЕКТРИЧНІ ТА ОПТИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ КРИСТАЛІВ $(\text{Sn}_{0.95}\text{Zn}_{0.05})_2\text{P}_2\text{S}_6$ ПРИ ВИСОКИХ ГІДРОСТАТИЧНИХ ТИСКАХ

Шуста В.С., Товт В.В., Поторій М.В., Сливка О.Г.,  
Гуранич П.П., Герзанич О.І., Куриця І.Ю., Біганич В.Ю.

Ужгородський національний університет  
88000, Ужгород, вул. А.Волошина, 52

На основі досліджень температурної та баричної залежності енергетичного положення краю фундаментального поглинання світла та температурних залежностей діелектричної проникності в околі фазових переходів сегнетоелектричних кристалів  $(\text{Sn}_{0.95}\text{Zn}_{0.05})_2\text{P}_2\text{S}_6$  вперше побудована їх фазова  $p, T$ -діаграма.

## Вступ

Кристали гексахалькогіподифосфати  $\text{Sn}(\text{Pb})_2\text{P}_2\text{S}(\text{Se})_6$  поєднують у собі напівпровідникові та сегнетоелектричні властивості, мають високі піроелектричні, п'єзоелектричні та електрооптичні характеристики, що робить їх перспективними для практичного використання. Інтерес до дослідження даних кристалів обумовлений, також, існуванням на фазових  $x, T$  та  $p, T$ -діаграмах точки Ліфшиця, що розділяє фазові переходи в співмірну та неспівмірну фази.

З метою отримання нових перспективних напівпровідникових матеріалів в даний час інтенсивно проводяться 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). В залежності від кристалічної структури сімейство даних сполук можна розділити на два класи: "тримірні", до яких належать кристали  $\text{Sn}(\text{Pb})_2\text{P}_2\text{S}(\text{Se})_6$ , та "двомірні", або шаруваті, до яких належать  $\text{Cd}(\text{Ni}, \text{Zn}, \text{Fe}, \text{Mn}) \text{P}_2\text{S}_6$ . Якщо фізичні властивості „тримірних” кристалів вивчені достатньо добре [1,2], то дослідження „двомірних” структур знаходяться на початковому етапі. Зокрема, відомості про фізичні властивості кристалів  $(\text{Sn}_x\text{Zn}_{1-x})_2\text{P}_2\text{S}_6$  практично відсутні. Попередні фізико-хімічні дослідження, показали, що кристали  $(\text{Sn}_x\text{Zn}_{1-x})_2\text{P}_2\text{S}_6$

належить до систем з евтектичною взаємодією між компонентами з утворенням обмежених твердих розчинів [3]. 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 одержуються у формі пірамід. По даних 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 %.

Метою даної роботи було: за допомогою досліджень температурних і баричних залежностей краю фундаментального поглинання світла (КП) та діелектричної проникності побудувати фазову  $p, T$ -діаграму кристалів  $(\text{Sn}_{0.95}\text{Zn}_{0.05})_2\text{P}_2\text{S}_6$ .

## Методика експерименту

Досліджувались кристали  $(\text{Sn}_{0.95}\text{Zn}_{0.05})_2\text{P}_2\text{S}_6$ , вирощені методом хімічних транспортних реакцій. Для вимірювання пропускання виготовлялись пластинки розмірами  $2 \times 1 \times 0.2$  мм, що мали природні грані. Коефіцієнт поглинання  $\alpha$  розраховувався із даних по пропусканню з врахуванням відбивання. Спектральне розділення складало 0.01 еВ. Баричні залежності КП досліджувались за допомогою трьохвіконної камери високого тиску в інтервалі тисків  $p=0.1-0.5$  ГПа.

Вимірювання діелектричної проникності і тангенса кута

діелектричних втрат проводилось за допомогою моста змінного струму на частоті 1 МГц. Срібні контакти наносились безпосередньо на природні грані.

### Експериментальні результати та їх аналіз

На рис.1а,б приведені температурні залежності діелектричної проникності  $\epsilon$  і 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 при атмосферному тиску. Температурна поведінка діелектричної проникності в параелектричній фазі добре описується законом Кюрі-Вейса із константою  $C_W=0,3 \cdot 10^5$  К. Температурний гістерезис фазового переходу складає величину  $\Delta T=0,5$  К. 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.1с приведені баричні залежності максимального значення діелектричної проникності  $\epsilon_{\text{max}}$  при температурі фазового переходу. Як слідує із рис.1с, величина  $\epsilon_{\text{max}}$  при тиску  $p \approx 0,1$  ГПа має максимум. Подібна поведінка величини  $\epsilon_{\text{max}}$  спостерігалася раніше в околі точки Ліфшица на фазовій  $p, T$ -діаграмі кристалів  $\text{Sn}_2\text{P}_2(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_6$  ( $0 < x < 28$  %) [2].

Відмітимо, також, наявність у кристалах  $(\text{Sn}_{0,95}\text{Zn}_{0,05})_2\text{P}_2\text{S}_6$  аномалії тангенса кута діелектричних втрат в сегнетоелектричній фазі (див. рис.1б), що реалізується у виді максимуму при температурі  $T \approx 286$  К. Дана аномалія характерна для більшості кристалів сім'ї  $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$  і пов'язується зі зміною доменної структури.

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

роботі проведені дослідження спектральних залежностей КП при різних температурах та гідростатичних тисках. Проаналізуємо температурну та баричну зміну енергетичного положення КП кристалів

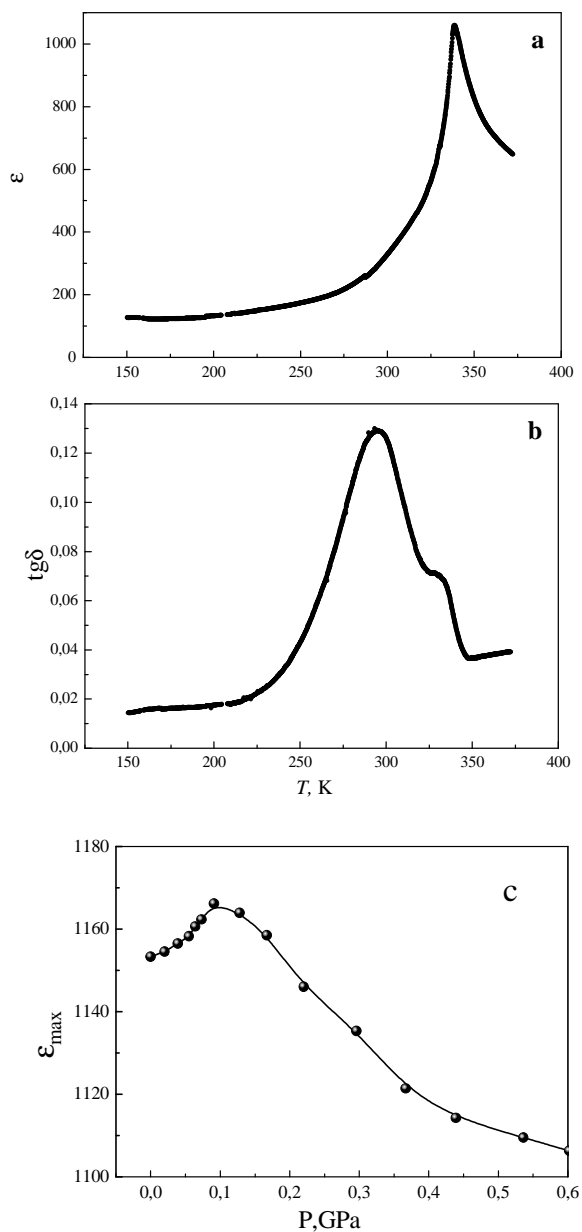


Рис.1. Температурні залежності величин:  $\epsilon$  (а),  $\text{tg } \delta$  (б) при атмосферному тиску та баричні залежності величини  $\epsilon_{\text{max}}$  (с) для кристалів  $(\text{Sn}_{0,95}\text{Zn}_{0,05})_2\text{P}_2\text{S}_6$ .

$(\text{Sn}_{0,95}\text{Zn}_{0,05})_2\text{P}_2\text{S}_6$  та його поведінку при фазових переходах, одержаних із даних досліджень. Як і слід було очікувати, підвищення тиску та температури призво-

дять до короткохвильового зміщення КП. На рис.2 приведені температурні та баричні залежності енергетичного положення КП досліджуваних кристалів. При тиску  $p=p_{атм}$  та температурі  $T=297$  К спостерігаються зломи на залежностях  $E_g^\alpha(T)$  та  $E_g^\alpha(p)$  (рис.2а,с), що відповідають ФП 2-го роду. В параелектричній фазі температурна та барична залежність  $E_g^\alpha$  носить 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  $Sn_2P_2S_6$  відповідні коефіцієнти рівні:  $\frac{dE_g^\alpha}{dT} = -5.83 \cdot 10^{-4}$  еВ/К та  $\frac{dE_g^\alpha}{dp} = -0.08$  еВ/ГПа. В

сегнетоелектричній фазі залежності  $E_g^\alpha(T)$  та  $E_g^\alpha(p)$  мають нелінійний характер. Якісно інший характер мають аналогічні залежності для кристалів  $(Sn_{0.95}Zn_{0.05})_2P_2S_6$ , одержані при  $p=0.38$  ГПа та  $T=244$  К (див. рис.2с,д). Поряд із стрибками  $\frac{dE_g^\alpha}{dT}$  та  $\frac{dE_g^\alpha}{dp}$ , що реалізуються при температурі  $T_i$  та тиску  $p_i$  і відповідають ФП 2-го роду мають місце стрибки величин  $E_g^\alpha(T)$  та  $E_g^\alpha(p)$ , що характеризують ФП 1-го роду при  $T_c$  та  $p_c$ . Така трансформація залежностей  $E_g^\alpha(T)$  та  $E_g^\alpha(p)$ , очевидно, вказує на розщеплення

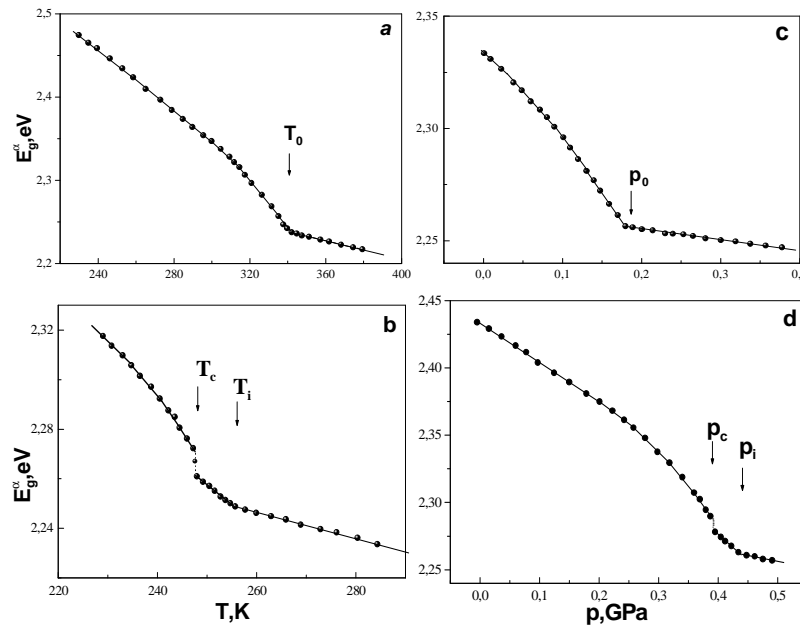


Рис.2. Температурні та баричні залежності енергетичного положення КП  $E_g^\alpha$  ( $\alpha=100$  см<sup>-1</sup>) при різних значеннях тиску:  $p=p_{атм}$  (а),  $p=0,38$  ГПа (б) та температур:  $T=296$  К (с),  $T=244$  К (д).

та зміну роду фазового переходу. Подібна ситуація має місце в кристалах  $Sn_2P_2S_6$ , в яких при гідростатичному тиску на фазовій  $p, T$ -діаграмі індукується точка Ліфшиця, що розділяє фазові переходи в співмірну та неспівмірну фази [2]. Для кристалів  $Sn_2P_2S_6$  координати точки Ліфшиця  $p_L=0.18$  ГПа,  $T_L=295$  К. Слід відмітити, що в досліджуваних кристалах  $(Sn_{0.95}Zn_{0.05})_2P_2S_6$  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. Дане значення  $\frac{dE_g^\alpha}{dT}$  близьке до величини  $\frac{dE_g^\alpha}{dT} = -13.6 \cdot 10^{-4}$  еВ/К, що має місце в неспівмірній фазі кристалу  $Sn_2P_2S_6$  [2]. Цей експериментальний факт свідчить на користь того, що проміжкова фаза в

температурному інтервалі  $T_c < T < T_i$  є неспівмірною.

Використовуючи результати температурних та баричних досліджень КП побудована фазова  $p, T$ -діаграма кристалів

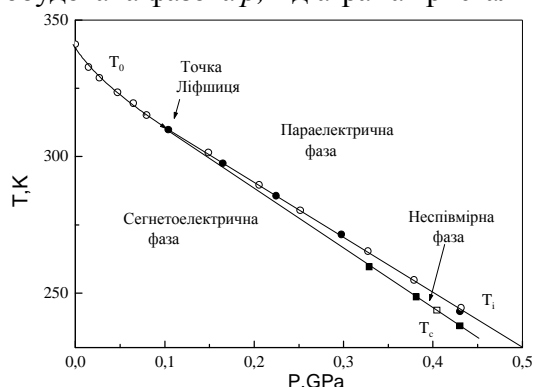


Рис.3. Фазова  $p, T$ -діаграма кристалів  $(\text{Sn}_{0.95}\text{Zn}_{0.05})_2\text{P}_2\text{S}_6$ . Порожні точки отримані із результатів температурних, повні – баричних залежностей величини  $E_g^\alpha$ .

$(\text{Sn}_{0.95}\text{Zn}_{0.05})_2\text{P}_2\text{S}_6$ , яка представлена на Рис.3. Для встановлення більш точних координат та типу полікритичної точки, що реалізується при  $p=0,10 \pm 0,02$  ГПа потрібні подальші експериментальні дослідження.

## Висновки

На підставі результатів дослідження впливу тиску і температури на КП та діелектричну проникність вперше 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.

## Література

1. Высочанский Ю.М., Сливка В.Ю. Сегнетоэлектрики семейства  $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ . Свойства в окрестности точки Лифшица. – Львов, 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.-v.103.-P.71-82.
3. Взаємодія в системі  $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$  -  $\text{Zn}_2\text{P}_2\text{S}_6$  / Товт В.В., Лукач П.М., Поторій М.В., Приц І.П., Герзаніч О.І. // Вісник УжНУ. Серія Хімія.-2002.-в.7.-С.7-10.

# FERROELECTRIC AND OPTICAL PROPERTIES OF $(\text{Sn}_{0.95}\text{Zn}_{0.05})_2\text{P}_2\text{S}_6$ CRYSTALS AT HIGH HYDROSTATIC PRESSURES

Shusta V.S., Tovt V.V., Potoriy M.V., Slivka A.G.,  
Guranich P.P., Gerzanich E.I., Kuritsya I.Yu., Biganich V.Yu.

Uzhgorod National University 32 Voloshin Str., 88000, Uzhgorod, Ukraine

The fundamental optical absorption edge and dielectric permeability 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 is measured. 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.