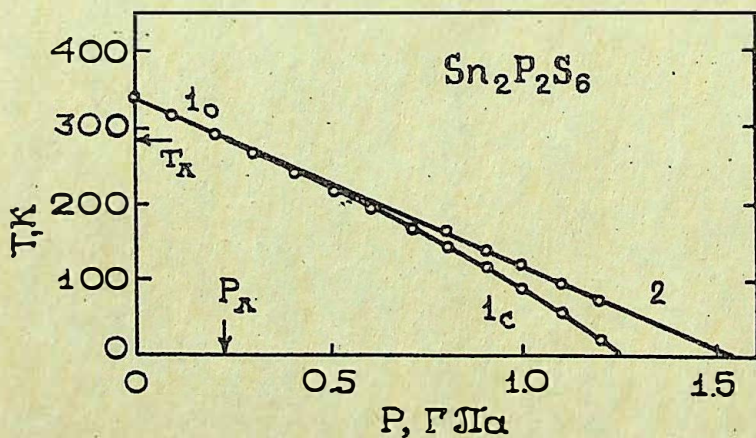


Ю. И. Тягур, Ю. Ю. Фирцак, Л. В. Лада

РЕФЕРАТИВНО-ИНФОРМАЦИОННЫЙ ОБЗОР
ПО МАТЕРИАЛАМ $A_2^IV B_2^V C_6^{VI}$

(1957—1991 г.г.)



ББК 22.37

Т 99

УДК 537.226.533

Тягур Ю.И. и др.

Т 99. Реферетивно-информационный обзор по материалам $A_2^{VI}B_2C_6^{VI}$ (1957-1991 г.г.) / Тягур Ю.И., Фирцак Ю.Ю., Лада Л.В. - Ужгород:ППП "Патент", 1992. - 315 с. с ил. ISBN 5-7757-0568-8

В обзоре приведены физические исследования сегнетоэлектрика-полупроводника $Sn_2P_2S_6$. Анализируются температурные зависимости диэлектрической проницаемости, тангенса угла диэлектрических потерь, электропроводности, ширины запрещенной зоны при атмосферном давлении. Приведена фазовая р-Т диаграмма $Sn_2P_2S_6$ и анализируются изменения диэлектрических свойств.

$Sn_2P_2S_6$ вдоль р-Т диаграммы. Основное место в обзоре занимают рефераты и тезисы публикаций по материалам $A_2^{IV}B_2C_6^{VI}$ с 1957 по 1991 годы. Собраны все известные нам литературные источники (322 научные публикации, представленные 218 соавторами).

Для специалистов, а также лиц, интересующихся исследованием и применением сложных полупроводниковых соединений.

Т I604II000
ППП"Патент"-92

Без объявл.

ББК 22.37

ISBN 5-7757-0568-8

© Ю.И.Тягур, Ю.Ю.Фирцак,
Л.В.Лада, 1992

Ю. И. Тягур, Ю. Ю. Фирцак, Л. В. Лада

РЕФЕРАТИВНО-ИНФОРМАЦИОННЫЙ ОБЗОР
ПО МАТЕРИАЛАМ A_2^N, B_2^Y, C_6^V

(1957—1991 г.г.)

Ужгород
ЛПП «Патент», 1992

СО Д Е Р Ж А Н И Е

стр.

1. Некоторые информационные исследования публикации по $A_2^{IY}B_2^{Y}C_6^{YI}$	3
2. Исследования физических свойств $Sn_2P_2S_6$	16
3. Реферативный обзор публикаций по материалам $A_2^{IY}B_2^{Y}C_6^{YI}$	45
4. Таблицы некоторых физических и химических свойств материалов $A_2^{IY}B_2^{Y}C_6^{YI}$	287
5. Алфавитный список авторов	306

Г. НЕКОТОРЫЕ ИНФОРМАЦИОННЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ

ПУБЛИКАЦИЙ ПО $A_2^{IY}B_2^Y C_6^{YI}$

В настоящее время активно ведутся исследования кристаллов семейства $Sn_2P_2S_6$ в связи с перспективами их применения в качестве пьезодатчиков, низкотемпературных пироприемников или нелинейно-оптических материалов с эффектом самофокусировки лазерного луча. Результаты экспериментальных работ по изучению их химических и физических свойств опубликованы во многих периодических изданиях как отечественных, так и зарубежных. В связи с обилием данных и их разбросом в различных изданиях, имеющиеся сведения о свойствах этих материалов зачастую недоступны для широкого круга исследователей.

В предлагаемый реферативно-информационный обзор включены и систематизированы все известные нам материалы, опубликованные за период с 1957 г. по первую половину 1991 г. Сюда входят рефераты статей, тезисы докладов конференций, а также некоторые монографии, содержащие сведения по свойствам материалов $A_2^{IY}B_2^Y C_6^{YI}$. Наличие подобных сведений поможет избежать повторения трудоемких исследований, а также стимулирует работы по исследованию еще не изученных свойств этих соединений и ускорит их применение.

Проведена оценка степени интереса к материалам типа $A_2^{IY}B_2^Y C_6^{YI}$. В таблице I.И., 2.И. приведены данные, характеризующие динамику развития исследований в период

с 1957 г. и по первую половину 1991 г., а соответствующие зависимости графически изображены на рис. 1.И - 3.И.

Таблица 1.И. иллюстрирует количество работ, приходящееся на первого автора вместе с условной авторской группой соавторов. Среди наиболее результативных авторов в этой области можно отметить следующих исследователей: Высочанский Ю.М. - №14, Тягур Ю.И. - №69, Майор М.М. - №44, имеющих значительное число публикаций.

Табл. 2.И. и рис. 1.И. - 3.И. характеризуют темпы развития исследований по годам. Как видно, количество публикаций резко возросло (рис. 3.И.) параллельно с ростом численности исследователей (рис. 2.И.) с 1978 года. Наибольшее число публикаций и количество исследователей, занимающихся этими проблемами, приходится на период с 1985 по 1989 годы. Количество публикаций ($K_{п}$) в год за этот период составляет ~ 22 ед. Количество соавторов ($K_{с}$), публикующих эти материалы равно ~ 120 ед. В 1989 году происходит спад публикаций и уменьшение численности соавторов. Коэффициент эффективности ($K_{э}$) соавтора, или его вклад в развитие темы, исчисляющийся как частное от количества публикаций ($K_{п}$) (см. табл. 2.И. и рис. 2.И., 3.И.) к количеству соавторов ($K_{с}$), приходящееся на календарный год, изображен на рис. 1.И. Видно, что $K_{э}$ с 1978 г. по настоящее время имеет стабильную величину, которая составляет 0,25 единиц.

Для удобства пользования обзором составлен каталог условных авторских групп, где начальные цифры обозначают порядковый номер первого автора публикации, а цифра после

точки - сквозная нумерация рефератов.

Обзор включает 295 рефератов в основной части и 27 рефератов в Дополнении, вышедших из печати после его составления.

В Приложении приведены 17 таблиц, содержащие сведения о некоторых физических и химических свойствах соединений $A_2^{IV}B_2C_6^{VI}$.

Обзор можно рекомендовать специалистам, а также лицам приступающим к работе в области химии, физики и материаловедения сложных полупроводниковых соединений.

В заключении этого параграфа в таблице 3.И. приведены номера рефератов и их условные авторские группы.

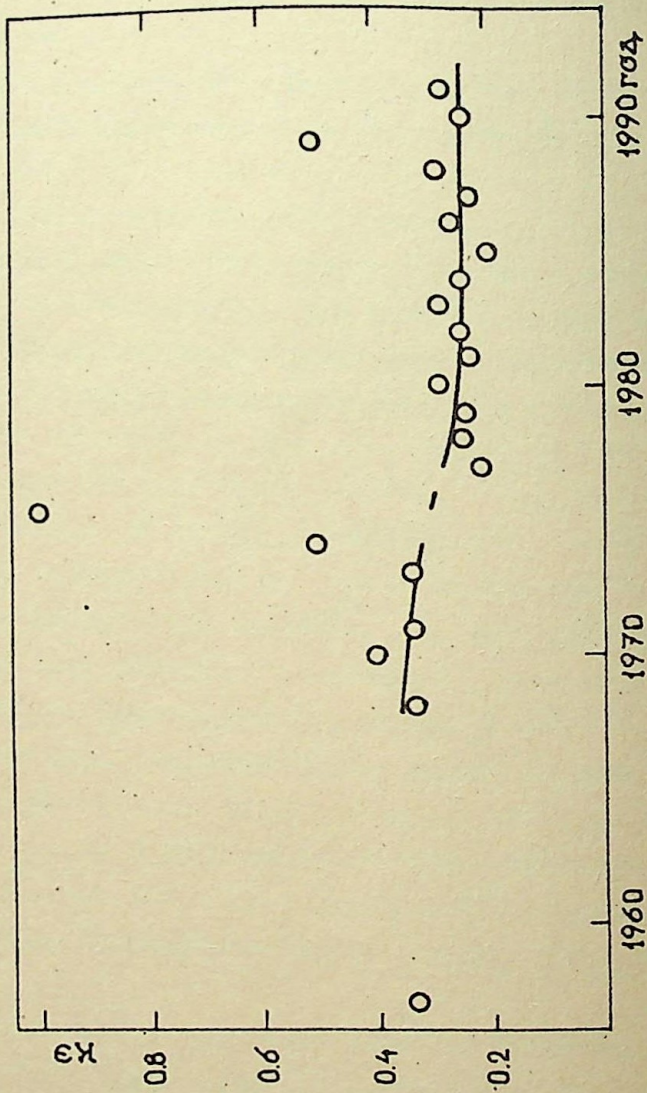


Рис. 1. И. Временная зависимость коэффициента эффективности (КЭ) .

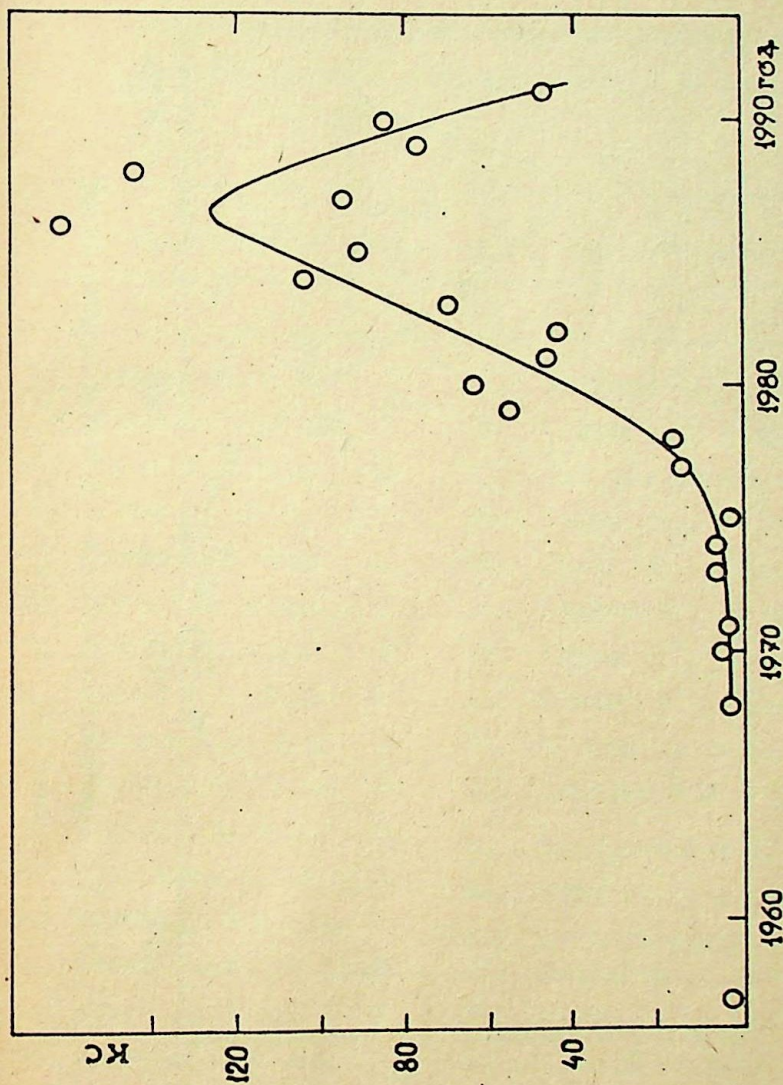


Рис. 2. И. Временная зависимость количества соавторов (КС),
 участвовавших в исследованиях материалов $A_2B_2C_6$

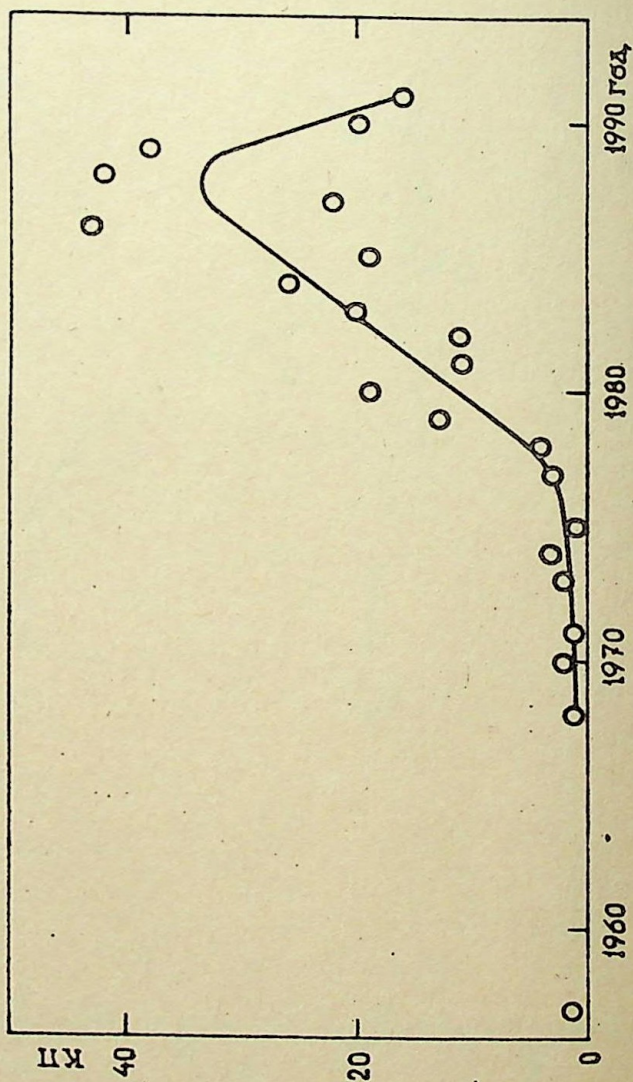


Рис. 3.И. Временная зависимость количества опубликованных работ (КП) по материалам А₂В₂С₆^{IV}У^{VI}.

Т а б л и ц а I.II.

Количество научных работ, приходящихся на первого автора (условную авторскую группу) за период с 1957 по 1991 годы.

№ : п/п :	Ф.И.О. первого автора :	К-во : работ :	№ : п/п :	Ф.И.О. первого автора :	К-во : работ :
I :	2 :	3 :	I :	2 :	3 :
1.	Агекян В.Ф. и др.	1	21.	Гоммонай А.В. и др.	8
2.	Балецкий Д.Д. и др.	1	22.	Горват А.А. и др.	2
3.	Батори К.А. и др.	2	23.	Грабар А.А. и др.	11
4.	Becker R. et al.	5	24.	Греков А.А. и др.	1
5.	Беляев А.Д. и др.	1	25.	Григас Й. и др.	3
6.	Берча Д.М. и др.	1	26.	Гуранич П.П. и др.	7
7.	Биляк В.М. и др.	1	27.	Гурзан М.И. и др.	8
8.	Боднар Ф.В. и др.	1	28.	Diamant H. et al.	1
9.	Бравина С.Л. и др.	6	29.	Dittmar G. et al.	1
10.	Brockner W. et al.	2	30.	Довгошей Н.И. и др.	5
11.	Бурцев Е.В. и др.	2	31.	Заячковский М.П. и др.	1
12.	Бутурлакин А.П. и др.	3	32.	Silberstein A. et al.	1
13.	Валявичюс В.Д. и др.	3	33.	Исавердиев А.А. и др.	2
14.	Высочанский Ю.М. и др.	30	34.	Carpentier C.D. et al.	2
15.	Влох Р.О. и др.	3	35.	Kliche G. et al.	1
16.	Волков А.А. и др.	3	36.	Klingen W. et al.	4
17.	Ворошилов Ю.В. и др.	13	37.	Коломейский Е.Б. и др.	2
18.	Гам Н.С. и др.	1	38.	Крышеник В.М. и др.	9
19.	Герзанич Е.И. и др.	9	39.	Крохмаль Ю.Д. и др.	5
20.	Гершанов В.Ю. и др.	1	40.	Левин Ю.Э. и др.	1

I :	2	: 3 :	I :	2	: 3
41. Липавичюс И.Б. и др.	5	67. Сливка А.Г. и др.	14		
42. Литвиненко В.Ю. и др.	1	68. Сливка В.Ю. и др.	8		
43. Лукша О.В. и др.	4	69. Тягур Ю.И. и др.	19		
44. Майор М.М. и др.	17	70. Фирцак Ю.Ю. и др.	2		
45. Микуланинец С.В. и др.	1	71. Flerova S.A. et al.	1		
46. Мыщик Б.Г. и др.	1	72. Folk R. et al.	1		
47. Mitra S.S. et al.	1	73. Фурцев В.Г. и др.	6		
48. Моисеенко В.Н. и др.	2	74. Cyvin S.J. et al.	1		
49. Niran G.D. et al.	1	75. Хома М.М. и др.	1		
50. Nitsche R. et al.	3	76. Шаркань И.П. и др.	8		
51. Ohse L. et al.	1	77. Шехтман В.Ш. и др.	1		
52. Панкратов А.И. и др.	1	78. Шимон Н.Ю. и др.	4		
53. Парсамян Т.К. и др.	6	79. Шипош В.Я. и др.	2		
54. Попик Ю.В. и др.	5	80. Schulte- Hellinghends M. et al.	1		
55. Поторий М.В. и др.	3	81. Шуста В.С. и др.	4		
56. Приц И.П. и др.	4	Д О П О Л Н Е Н И Е			
57. Проценко Н.П. и др.	5				
58. Ризак В.М. и др.	2	82. Свирская С.Н. и др.	1		
59. Ритус А.И. и др.	1	83. Post E. et al.	1		
60. Рогач Е.Д. и др.	4	84. Аль-шуфи К. и др.	1		
61. Родин А.И. и др.	1	85. Балтрунас Д. и др.	1		
62. Самуленис В.И. и др.	1	86. Василькевич А.А. и др.	1		
63. Санджиев Д.Н. и др.	2	87. Вихнин В.С. и др.	1		
64. Сало Л.А. и др.	1	88. Гейфман И.Н. и др.	1		
65. Сейковская Л.А. и др.	3	89. Перечинский С.И. и др.	1		
66. Сейковский И.Д. и др.	1	90. Тербан В.П. и др.	1		

Временная зависимость КП, КС, КЭ для материалов А₂ В₂С₆.
ЛУУСУ1

ГОД:	1958- : 1967 :	1968 :	1969 :	1970 :	1971 :	1972 :	1973 :	1974 :	1975:	1976:	1977 :	1978 :	1979	
КЭ :	0,33	-	0,33	-	0,4	0,33	-	0,33	0,5	I	-	0,21	0,25	0,24
КС :	3	-	3	-	5	3	-	6	6	I	-	14	16	55
КП :	I	-	I	-	2	I	-	2	3	I	-	3	4	I3

Продолжение табл.

II

ГОД:	1980 :	1981 :	1982 :	1983 :	1984 :	1985 :	1986 :	1987 :	1988 :	1989:	1990:	1991:	Рисунки
КЭ :	0,29	0,23	0,25	0,29	0,25	0,2	0,26	0,23	0,29	0,51	0,24	0,28	Рис. 1.И.
КС :	65	47	44	69	105	91	162	94	144	76	85	57	Рис. 2.И.
КП :	I9	II	II	20	26	19	43	22	42	38	20	I6	Рис. 3.И.

Примечание: КП - количество публикаций в календарном году.

КС - количество соавторов, опубликовавших работы в календарном году.

КЭ = КП / КС - коэффициент эффективности.

НОМЕРА РЕФЕРАТОВ УСЛОВНОЙ АВТОРСКОЙ ГРУППЫ.

Номера рефератов	Условная авторская группа	стр.
1.1.	Агемян В.Ф. и др.	45
2.2.	Балецкий Д.Ю. и др.	45
3.3. - 3.4.	Батори К.А. и др.	46-48
4.5. - 4.9.	Becker R. et al.	48-50
5.10.	Беляев А.Д. и др.	50
6.11.	Берча Д.М. и др.	50
7.12.	Биляк В.М. и др.	51
8.13.	Боднар Ф.В. и др.	52
9.14.- 9.19.	Бравина С.Л. и др.	52-57
10.20.- 10.21.	Brockner W. et al.	57-58
11.22.- 11.23.	Бурцев Е.В. и др.	58-59
12.24.-12.26.	Бутурлакин А.П. и др.	59-60
13.27.- 13.29.	Валявичюс В.Д. и др.	60-62
14.30.- 14.58.	Высочанский Ю.М. и др.	62-85
15.59.- 15.60.	Влох Р.О. и др.	86-88
16.61.- 16.63.	Волков А.А. и др.	88-90
17.64.- 17.75.	Ворошилов Ю.В. и др.	90-102
18.76.	Гам Н.С. и др.	102-103
19.77.- 19.82.	Герзанич Е.И. и др.	103-108
20.83.	Гершанов В.Ю. и др.	109-110
21.84.- 21.91.	Гомоннай А.В. и др.	110-114
22.92.- 22.93.	Горват А.А. и др.	114
23.94.- 23.103.	Грабар А.А. и др.	115-123
24.104.	Греков А.А. и др.	123-124

25.105. - 25.107.	Григас Й. и др.	I24-I27
26.108. - 26.111.	Гуранич П.П. и др.	I28-I29
27.112. - 27.118.	Гурзан М.И. и др.	I29-I35
28.119.	Diamant H. et al	I35
29.120.	Dittmar G. et al	I36
30.121. - 30.125,	Довгошей Н.И. и др.	I36-I39
31.126.	Заячковский М.П. и др.	I40
32.127.	Silberstein A. et al	I40
33.128. - 33.129.	Исавердиев А.А. и др.	I40-I42
34.130. - 34.131.	Sarrentier C.D. et al	I42-I43
35.132.	Kliche G.	I43
36.133. - 36.136.	Klingen W. et al	I43-I45
37.137.- 37.138.	Коломейский Е.Б. и др.	I45-I46
38.139.-38.147.	Крышеник В.М. и др.	I46-I54
39.148. - 39.152.	Крохмаль Ю.Д. и др.	I55-I58
40.153.	Левин Ю.Э. и др.	I58-I59
41.154. - 41.157.	Липавичюс И.Б. и др.	I59-I62
42.158.	Литвиненко В.Ю. и др.	I62
43.159. - 43.162.	Лукша О.В. и др.	I63-I66
44.163. - 44.178.	Майор М.М. и др.	I66-I77
45.179.	Микуланинец С.В. и др.	I77-I78
46.180.	Мыщик Б.Г. и др.	I78-I79
47.181.	Mitra S.S.	I79-I80
48.182. - 48.183.	Моисеенко В.Н. и др.	I80-I81
49.184.	Niran G.D. et al	I81-I82
50.185. - 50.187.	Nitsche R. et al	I82
51.188.	Ohse L. et al	I82
52.189.	Панкратов А.И. и др.	I83-I84

53.190. - 53.194.	Парсамян Т.К. и др.	184-186
54.195. - 54.199.	Попик Ю.В. и др.	186-189
55.200. - 55.201.	Поторий М.В. и др.	189-191
56.202. - 56.205.	Приц И.П. и др.	191-194
57.206. - 57.210.	Проценко Н.П. и др.	194-196
58.211. - 58.212.	Ризак В.М. и др.	196-197
59.213. -	Ригус А.И. и др.	197-198
60.214. - 60.217.	Рогач Е.Д. и др.	198-200
61.218.	Родин А.И. и др.	200-201
62.219.	Самуленис В.И. и др.	202-203
63.220. - 63.221.	Санджиев Д.Н. и др.	203-204
64.222.	Сало Л.А. и др.	204-205
65.223. - 65.225.	Сейковская Л.А. и др.	205-209
66.226.	Сейковский И.Д. и др.	209
67.227. - 67.239.	Сливка А.Г. и др.	209-222
68.240. - 68.247.	Сливка В.Ю. и др.	222-230
69.248. - 69.264.	Тягур Ю.И. и др.	230-239
70.265. - 70.266.	Фирцак Ю.Ю. и др.	239-241
71.267.	Flerova S.A. et al	241
72.268.	Folk R. et al	241-242
73.269. - 73.273.	Фурцев В.Г. и др.	242-248
74.274.	Syvin S.J. et al	248
75.275.	Хома М.М. и др.	248-249
76.276. - 76.283.	Шаркань И.П. и др.	249-256
77.284.	Шехтман В.Ш. и др.	257-258
78.285. - 78.288.	Шимон Н.Ю. и др.	258-260
79.289. - 79.290.	Шипош В.Я. и др.	261-262
80.291.	Schulte-Hollinghans M.	262
81.292. - 81.295.	Шуста В.С. и др.	263 - 265

ДОПОЛНЕНИЕ

1.	Влох Р.О. и др.	266 - 267
2.	Липавичюс Й.Б. и др.	267
3.	Свирская С.Н. и др.	267 - 269
4 - 5.	Тягур Ю.И. и др.	269 - 270
6.	Гурзан М.И. и др.	270
7 - 9.	Герзанич Е.И. и др.	270 - 271
10 - 12.	Гуранич П.П. и др.	271
13.	Post E. et al.	271
14.	Поторий М.В. и др.	272 - 273
15.	Slivka A.G. et al.	273
16.	Аль-шуфи К. и др.	273 - 274
17.	Балтрунас Д. и др.	275
18.	Василькевич А.А. и др.	276 - 277
19.	Вихнин В.С. и др.	277 - 278
20.	Высочанский Ю.М. и др.	278 - 279
21.	Гейфман И.Н. и др.	279 - 280
22.	Грабар А.А. и др.	280 - 281
23.	Майор М.М. и др.	281 - 282
24.	Парсамян Т.К. и др.	282 - 283
25.	Перечинский С.И. и др.	283 - 284
26.	Тербан В.П. и др.	285 - 286
27.	Фурцев В.Г. и др.	286

2. ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$.

Сегнетополупроводниковый кристалл $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ впервые получен Нитше [1]. Установлено, что при температуре $T_0 \approx 339$ К и атмосферном давлении происходит фазовый переход (ФП) второго рода, близкий к трикритической точке (ТКТ), с изменением симметрии $P_c(C_s^2) \rightarrow P2_1/c(C_{2h}^5)$. При воздействии гидростатического давления в кристалле $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ происходит понижение температуры, изменение рода ФП и расщепление линии сегнетоэлектрического ФП [2,3].

Нами исследованы температурные зависимости диэлектрической проницаемости ϵ , тангенса угла диэлектрических потерь $\text{tg } \delta$, электропроводности σ , ширины запрещенной зоны E_g . Для исследований подбирались оптически однородные образцы $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$, полученные методом химических транспортных реакций. При исследовании ϵ и $\text{tg } \delta$ использовался мост переменного тока Р5016, а для исследования электропроводности σ использовался прибор Е6 - 13А. Оптические исследования проводились в криостате ФТИНТ(а) АН УССР, приспособленного для наших исследований. Свет на кристаллический образец $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ падал перпендикулярно плоскости (010). Исследовались образцы толщиной $0,006 \pm 0,088$ см. Ширина запрещенной зоны E_g анализировалась для значений коэффициента поглощения $\alpha^2 \rightarrow 0$ и для значений $\alpha \approx 500 \text{ см}^{-1}$.

Для электрофизических исследований кристаллы $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ ориентировались, после чего изготавливались образцы в виде параллелепипедов и снабжались серебрянными (аквадаговыми) электродами, которые размещались на гранях кристалла, представляющих собой кристаллографические плоскости (100). Век-

тор спонтанной поляризации в исследуемых кристаллах находился вблизи направления $[100]$. Размеры образца $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ равны: $x = 1,52$ мм; $y = 2,31$ мм; $z = 4,49$ мм. При исследовании SbSJ применялись игольчатые образцы, длиной ~ 9 мм и в поперечнике равные $(0,525 \times 0,085)$ мм².

Экспериментальные исследования $\varepsilon(T)$ и $\text{tg} \delta(T)$ для кристаллов $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ и SbSJ представлены на рис. I. Результаты анализа зависимостей $\varepsilon(T)$ и $\text{tg} \delta(T)$ приведены в таблице I.

Зависимость $\varepsilon(T)$ исследовалась после многократного температурного циклирования образца $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ в диапазоне 293-453 К. Измерения $\varepsilon(T)$, представленные на рисунке I, кривой I, проводились в режиме охлаждения (скорость изменения температуры $\sim 1,5 \cdot 10^{-2}$ К/с) с температурным шагом вблизи фазового перехода $(0,1 \pm 0,2)$ К. Температура измерялась медь-константановой термопарой, а также датчиком сопротивления типа ТСМФ-ДИ (МО821).

На основе экспериментальных результатов $\varepsilon(T)$ для кристалла $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ и SbSJ проведен анализ обобщенного закона Кюри-Вейсса.

$$\varepsilon = \varepsilon_0 + C / (T - \theta), \quad (I)$$

где ε_0 - константа, C - постоянная Кюри-Вейсса, θ - температура Кюри-Вейсса.

В начале рассмотрен закон Кюри-Вейсса в случае классической формы:

$$\varepsilon = C' / (T - \theta'), \quad (2)$$

где в левой части зависимости (I) сохранено полное диэлектрическое проницаемость, а в правой части отброшена величина ε_0 .

Представление закона Кюри-Вейсса в форме (2) допусти-

мо лишь при выполнении указанного ниже условия

$$\epsilon_c \ll C (T - \theta)^{-1} \quad (3)$$

В этом случае с некоторой точностью параметры (ϵ, c, θ) в соотношениях (1) и (2) являются примерно равными. Такие условия могут быть соблюдены только в случае исследования вещества с четким фазовым переходом и в достаточно узком интервале температур, вблизи температуры ФП. Из рис. I, кр. 3 видно, что зависимость $\epsilon^{-1}(T)$ для $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ вблизи температуры ФП хорошо описывается прямой линией, следовательно в этом интервале температур условие (3) выполняется. Поэтому, определим постоянную Кюри-Вейсса C . Для сегнетоэлектрической фазы постоянная $C_{с/ф}$ составляет (19505 ± 621) К, а для параэлектрической фазы $C_{п/ф}$, - (69332 ± 1436) К. Температура Кюри (сегнетоэлектрического ФП) T_c составляет $336,0$ К для образца

$\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$, который находится при атмосферном давлении в среде масла ВМ-1 и с точностью измерения температуры, значение T_c совпадает с величиной температуры Кюри-Вейсса $\theta = -336,0$ К. Результат совпадения значений температуры Кюри T_c сегнетоэлектрического ФП с температурой Кюри-Вейсса θ свидетельствует о том, что в кристалле $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ при атмосферном давлении имеет место ФП 2-го рода. Используя данные рис. I, кр. 3, определим значение коэффициента k , который характеризует отношение температурных зависимостей обратных диэлектрических проницаемостей в сегнето- и параэлектрической фазах

$$k = |(d\epsilon^{-1}/dT)_{T < T_c}| / (d\epsilon^{-1}/dT)_{T > T_c} \quad (4)$$

Учитывая соотношение (2) и приведенные выше обозначения,

уравнение (4) приведем к виду

$$k = C_{\text{п/ф}} / |C_{\text{с/ф}}| \quad (5)$$

Из расчетов коэффициента k для $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ видно, что он равен 3,55 единиц, если в соотношении (I) $\mathcal{E}_L = 0$, то есть вблизи температуры ФП, и k составляет 3,80 единиц, если постоянная \mathcal{E}_L в (I) не принимается равной нулю, а рассчитывается (см. таб. I). Таким образом, классический закон Кюри-Вейсса в форме (2) для $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ хорошо выполняется вблизи ФП в узком интервале температур, а обобщенный закон (I) хорошо описывает зависимость $\mathcal{E}(T)$ во всем интервале применяемых температур (до 452 К). Следовательно, значение коэффициента k примерно составляет 4 единицы, что согласно термодинамической теории соответствует трикритической точке. Температурная зависимость $\mathcal{E}(T)$ для $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ характеризуется острым пиком с экспериментальным значением \mathcal{E} в максимуме примерно равным 114 000 единиц. Тангенс угла диэлектрических потерь $\text{tg} \delta$ рис. I, кр. 2 в максимуме достигает 0,36 единиц. В сегнето- и параэлектрической фазах вблизи температуры ($T_C \pm 10$ К) значения \mathcal{E} и $\text{tg} \delta$ составляют (3-7) тысяч и (0,04-0,06) единиц, соответственно. Температурные зависимости $\mathcal{E}(T)$, $\text{tg} \delta(T)$ и $\mathcal{E}^{-1}(T)$ рис. I, кр. 1, 2, 3 для $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ отличаются от температурных зависимостей $\mathcal{E}(T)$, $\text{tg} \delta(T)$ и $\mathcal{E}^{-1}(T)$ рис. I, кр. 4, 5, 6 для SbSJ и свидетельствуют о том, что в $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ при $T_C = 336,0$ К и атмосферном давлении реализуется ФП 2-го рода близкий к трикритической точке. Физические параметры, характеризующие ФП в SbSJ , приведены в таблице I. Видно, что отличие от $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$, в SbSJ существует значительная разница между температурой Кюри T_C и Кюри-Вейсса θ , составляющая (6-13) К, а для $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ эта разница с точностью до

0,1 К составляет величину, равную нулю. Коэффициент k для $SbSJ$ во много раз превышает значение 4 единицы. Экспериментально зафиксированная величина \mathcal{E} в максимуме для $SbSJ$ примерно в 3 раза меньше величины $\mathcal{E}_{\text{макс}}$ для $Sn_2P_2S_6$. Особо следует отметить тот факт, что тангенс угла диэлектрических потерь $\tan \delta$ для $SbSJ$ во всем температурном интервале примерно в 10 раз меньше $\tan \delta$ для $Sn_2P_2S_6$, хотя значение ширины запрещенной зоны E_g (2,3 эВ) для $Sn_2P_2S_6$ превышает значение E_g (1,9 эВ) для $SbSJ$. Обобщенный закон Кюри-Вейсса (I) хорошо описывает зависимость $\mathcal{E}(T)$ в параэлектрической фазе $SbSJ$ для всех применяемых температур (до 365) К. Интересным является тот факт (см. табл. I), что отношение $\mathcal{E}_{L,c/\phi}$ к $\mathcal{E}_{L,r/\phi}$ равно двум для $Sn_2P_2S_6$, а для $SbSJ$ оно составляет значение 0,06 единиц.

Таким образом, из анализа результатов исследований зависимостей $\mathcal{E}(T)$, $\tan \delta(T)$ и $\mathcal{E}^{-1}(T)$ видно, что в $Sn_2P_2S_6$ имеет место ФП 2-го рода близкий к трикритической точке (ТКТ) а в $SbSJ$ реализуется ФП I-го рода. Этот вывод также подтверждают результаты приведенные в литературе.

На рис. 2, кр. I приведена температурная зависимость ширины запрещенной зоны E_g для $Sn_2P_2S_6$. Видно, что в сегнетоэлектрической фазе E_g нелинейно уменьшается с ростом температуры, и при $T_c \approx 339$ К испытывает излом, затем в параэлектрической фазе E_g линейно уменьшается с температурой.

Изменение E_g с температурой в сегнетоэлектрической фазе было представлено соотношением Варшни [4]

$$\left(E_g \right)_{c/\phi} = E_{g0} + \frac{\beta T^2}{\theta + T}, \quad (6)$$

где $E_{g0} = (2,626 \pm 0,027)$ эВ; $\beta = -(23 \pm 3) \cdot 10^{-4}$ эВ/К; θ - темпера-

тура Дебая равная (400 ± 80) К.

Из рис. 2, кр. I'' видно, что соотношение Варшни достаточно хорошо описывает $E_g(T)$ в сегнетоэлектрической фазе, хотя вблизи температуры ФП плохо сшивается с зависимостью $E_g(T)$ в парафазе. Вместе с этим зависимость $E_g(T)$ в сегнетоэлектрической фазе была представлена степенным соотношением вида

$$(E_g)_{с/ф} \approx 2,255 + 0,376 \left(1 - \frac{T}{T'_c} \right)^{0,729}, \quad (7)$$

где T'_c - температура Кюри равная 339 К, соответствующая излому в зависимости $E_g(T)$. Расчитанная ширина запрещенной зоны E_g по уравнению (7) измеряется в эВ, если температура T для расчетов берется в К. Уравнение (7) более точно отражает изменение E_g вблизи температуры ФП рис. 2, кр. I', а в области температур ~ 150 К незначительно, в пределах ошибки E_g (6), отклоняется от экспериментальных значений E_g . Таким образом, соотношения (6) и (7) описывают зависимость $E_g(T)$ в сегнетоэлектрической фазе $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ для данных экспериментальных значений E_g примерно одинаково.

Уменьшение E_g в параэлектрической фазе в интервале применяемых температур, весьма хорошо подчиняется степенному соотношению (8):

$$(E_g)_{п/ф} \approx 2,255 \cdot \left(1 - \frac{T - T_c}{T_{пл} - T_c} \right)^{0,234}, \quad (8)$$

где температура Кюри $T_c = 339$ К, а температура плавления $T_{пл} = 1051$ К.

Нами также было замечено, что показатели степени в соотношениях (7) и (8) связаны между собой уравнением вида:

$$n_{с/ф} / n_{п/ф} = T_{пл} / T_c = 3,1. \quad (9)$$

Из соотношений (7) и (8) следует, что термические коэффициенты dE_g/dT зависят от температуры.

В сегнето- и параэлектрической фазах температурные коэффициенты dE_g/dT определяются из соотношений (7) и (8) и представляются уравнениями (I0) и (II):

$$\frac{d(E_g)_c/\Phi}{dT} \approx -8,09 \cdot 10^{-4} \cdot \left(1 - \frac{T}{339}\right)^{-0,271} \quad , [\text{эВ/К}], \text{ (I0)}$$

$$\frac{d(E_g)_\Pi/\Phi}{dT} \approx -7,41 \cdot 10^{-4} \cdot \left(1 - \frac{T-339}{T_{\text{пл.}}-339}\right)^{-0,766} \quad , [\text{эВ/К}], \text{ (II)}$$

соответственно.

Зависимость температурного коэффициента dE_g/dT от температуры изображена на рис.2, кр.2. Видно, что в интервале температур до 225 К dE_g/dT линейно увеличивается, а затем, вблизи температуры ФП, круто возрастает. В точке ФП зависимость dE_g/dT претерпевает скачок величиной примерно равной $(dE_g/dT)_p \approx -6,25 \cdot 10^{-4}$ эВ/К, который получен экстраполяцией линейных участков dE_g/dT в сегнето- и парафазе к значению температуры ФП (см. рис.2, кр.2).

При ФП 2-го рода $\Delta E_g = 0$, однако, должны иметь место скачки температурных и барических коэффициентов ширины запрещенной зоны $\Delta(dE_g/dT)_p$ и $\Delta(dE_g/dP)_T$, которые связаны следующим уравнением:

$$\left[\Delta \left(\frac{dE_g}{dP} \right)_T \right] / \left[\Delta \left(\frac{dE_g}{dT} \right)_P \right] = - \frac{dT_{0,c}}{dP} \quad \text{(I2)}$$

где $dT_{0,c}/dP$ - величина, характеризующая сдвиг точки Кюри $T_{0,c}$ с давлением. Учитывая тот факт, что изменение $T_{0,c}$ с давлением известно [6]:

$$T_{0,c} = (339 \pm 3) \cdot (1 - P/1,25)^{0,82} \quad \text{(I3)}$$

$$336,119,82 = 275,6$$

$$P = 0,3 \text{ ГПа} \quad dT_c/dP = -289,6 \text{ К/ГПа}$$

и принимая во внимание значения скачка $\Delta(dE_g/dT)_P \approx -6,25 \cdot 10^{-4}$ эВ/К, уравнения (12) и (13), определим скачок $\Delta\left(\frac{dE_g}{dP}\right)_T$ с давлением в точке ФП $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ вдоль p - T диаграммы:

$$\Delta\left(\frac{dE_g}{dP}\right)_T \approx 0,139 \cdot (1 - P/1,25)^{-0,18}, \quad (14)$$

где P и E_g измеряются в ГПа и эВ соответственно. Отметим, что расчет $\Delta(dE_g/dP)_T$ по соотношению (14), хорошо согласуется с экспериментальными результатами [3].

Аномалии ширины запрещенной зоны, описанные соотношением (12), вытекают из соотношения Кейса [5],

$$\left(\frac{dE_g}{dT}\right)_V \sim C_V \quad (15)$$

согласно которому величина $(dE_g/dT)_V$ линейно связана с теплоемкостью кристалла C_V . Таким образом, характер зависимости dE_g/dT , представленный на рис.2, кр.2, отражает температурную зависимость теплоемкости для $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ [7]. Известно, [7,8,9], что в ТКТ справедливы соотношения

$$P_S = \pm [(-\alpha/\gamma)(T - T_C)]^{1/4}, \quad (16)$$

и

$$C_{P,E} = C_{P,E}^0 + (\alpha^2/4\gamma)(T/\sqrt{T_C - T}), \quad (17)$$

где P_S - спонтанная поляризация,

$C_{P,E}$ - теплоемкость,

T_C - температура ФП,

α, γ - коэффициенты разложения свободной энергии по поляризации.

В работе [8] было показано, что уравнения (16) и (17) выполняются для $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$. Учитывая (15) и (17), оценим выполнения условия (17) для кр.2 рис.2. Из выполненного анализа следует, что зависимость $(\Delta C_*)^2$ от Z линейризуется, где

$$(\Delta C_*)^2 \sim [-(dE_g/dT)_{c/\phi} - (-dE_g/dT)_{339K}]^2, \quad (18)$$

$$z = T^2 / (T_c - T).$$

Однако, в области сегнетофазы при $T = 278$ К линия $(\Delta C_*)^2$ от z обнаруживает излом. Таким образом, существуют два линейных участка, описывающих зависимость $(\Delta C_*)^2$ от z :

$$(\Delta C_{*1})^2 = 9,2 \cdot 10^{-8} + 4,28 \cdot 10^{-10} \cdot z \quad (19)$$

для $0 < T < 278$ К и

$$(\Delta C_{*2})^2 = 40,0 \cdot 10^{-8} + 1,88 \cdot 10^{-10} \cdot z \quad (20)$$

для $278 < T < 333$ К.

Тангенс угла наклона зависимости $(\Delta C_{*2})^2$ от z , согласно приведенных выше уравнений (17) и (20), составляет

$$\frac{\alpha^4}{16\gamma^2} \approx N \cdot 1,88 \cdot 10^{-10}; \quad (21)$$

Используя значение $\frac{\alpha^4}{16\gamma^2} = \frac{5}{23}$ в системе С1, полученное в работе [8], можно определить нормирующий множитель N .

Из описанного выше следует, что уравнение (17) выполняется и ФП в $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ имеет признаки трикритического ФП

Известно, что во многих полупроводниковых материалах существует температурная зависимость удельной электропроводности σ , описываемая экспоненциальной формулой

$$\sigma = \sigma_0 e^{-\frac{W}{kT}}, \quad (*)$$

где σ_0 — представляет собой удельную электропроводность полупроводника σ при $T = \infty$, т.е., при таких условиях, когда все валентные электроны диссоциированы.

Аналитическая зависимость σ от T позволяет экспериментально по данным опыта определить величину энергетического барьера W (энергию активации) у исследуемого материала.

Результаты исследований температурных зависимостей электропроводности σ для кристалла $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ представлены на рис. 2, кр. 3 и 5. При исследовании использовалось тянущее поле величиной 64,1 кВ/м. Обнаружено, что вблизи ФП зависимость $\ln \sigma$ от T^{-1} имеет излом как при нагревании кр. 5, так и при охлаждении кр. 3. В температурном интервале 293–450 К согласно кривым 3 и 5 установлено величины удельного сопротивления ρ , значения которых приведены в таблицах 2 и 3. Из анализа зависимости $\ln \sigma$ от T^{-1} следует, что она испытывает гистерезис кр. 3' и кр. 5' как по температуре ФП, так и по величине $\ln \sigma$. Установлено, что при нагревании температура ФП определяется изломом $\ln \sigma (T^{-1})$ вблизи $T_{\text{изл.н.}} \approx (343,4 \pm 2,5)$ К, а при охлаждении $T_{\text{изл.о.}} \approx (338,9 \pm 0,1)$ К. Таким образом, в зависимостях $\ln \sigma (T^{-1})$ существует температурный гистерезис ФП величиной примерно 4,5 К. Найден температурный интервал, где величина $\ln \sigma$ при охлаждении больше значения $\ln \sigma$ при нагревании, и он составляет (313,5 – 340,6) К (см. рис. 2, кр. 3', 5').

Следовательно, установлено, что температурная зависимость электропроводности σ для кристалла $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ вблизи температуры ФП испытывает излом (рис. 2, кр. 3, 5), в отличие от зависимости σ для кристалла SbS_2 кр. 4 рис. 2, которая обнаруживает скачок (около 14%) вблизи ФП. Энергия активации W для SbS_2 в сегнето- и параэлектрической фазах примерно одинакова и составляет величину 0,7 эВ.

Энергия активации W , рассчитанная из зависимости $\ln \sigma (T^{-1})$ для $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$, приведена в таблице 4. Из таблицы следует, что в интервале применяемых температур существуют три линейных участка "а", "б", "в" с энергией актива-

ции Ψ , немного разной по величине для случая нагревания и охлаждения.

Значения проводимости при комнатной температуре и в точках изломов $\ln \sigma(T^{-1})$ приведены в таблице 5. Из таблицы 5 следует, что для комнатной температуры $\sigma_0 = (0,97 \pm 0,42) \cdot 10^{-9} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$. Примерно такая величина проводимости характерна для образца в поляризованном состоянии. Таким образом, из анализа результатов $\sigma(T)$ можно сделать вывод, что при комнатной температуре образцы в поляризованном состоянии отличаются по сопротивлению от образца в неполяризованном состоянии примерно на три порядка, то есть для поляризованного ρ составляет $\sim (10^9 - 10^{10}) \text{ Ом} \cdot \text{м}$, а для неполяризованного $\sim (10^6 - 10^7) \text{ Ом} \cdot \text{м}$.

При изменении температуры от комнатной (293 К) до температуры ФП (338,9 К) проводимость изменяется примерно в 100 раз, табл.5. На этом участке температуры имеет место наиболее крутое увеличение проводимости с ростом температуры.

Заслуживает внимания тот факт, что в случае температурного циклирования и поляризации образца в тянущем поле $E < E_K$ образец особенно хорошо поляризуется, если температура нагревания превышает величину 407 К, которая соответствует излому $\ln \sigma(T^{-1})$ (табл.5). Если образец нагревать примерно до 363 К, то в отдельных случаях можно получить сопротивление образца при комнатной температуре меньше, чем было его исходное (естественное, в неполяризованном состоянии) сопротивление.

В области низких температур (77-200) К зависимость $\ln \sigma(T^{-1})$ линейная с энергией активации равной $(0,013 \pm$

*Оценка времени установления
зарядов на проводнике $\tau = R \cdot C$ - мин
одноим. $\tau_{10} \sim 8$ мин
 $\tau_3 = \epsilon_0 \cdot S$ $S_{12} \approx 2 \cdot 10^{-6}$*

0,004) эВ для нагревания и охлаждения. Температурная зависимость удельного электросопротивления ρ для участка температуры (77-200)К приведена в таблице 6. Из таблицы 6 следует, что при нагревании сопротивление образца ρ_n немного меньше, чем при охлаждении ρ_o . Однако, в ряде измерений значения сопротивлений ρ_n при нагревании почти не отличаются от значений сопротивлений ρ_o при охлаждении для соответствующих температур. Но в этом случае линейное поведение зависимости $\ln \sigma$ (T^{-1}) при нагревании нарушается и ρ_n имеет не стабильное поведение и его численное значение на участке 77-200 К может уменьшаться (увеличиваться), что, по-видимому, обусловлено процессами деполяризации образца.

Из рис.2, кр.3,5 видно, что зависимость $\ln \sigma$ (T^{-1}) в сегнетофазе участок "в" отклоняется от линейной зависимости. Поэтому, для сегнетофазы вблизи ФП проведем ниже следующий анализ зависимости $\ln \sigma$ (T^{-1}). По характеру изменения $\ln \sigma$ (рис.2, кр.3,5) можно заключить, что она изменяется подобно температурной зависимости спонтанной поляризации P_B [3,8].

Для проверки этого предположения построим квадратичную $(\delta \ln \sigma)^2$ и биквадратичную $(\delta \ln \sigma)^4$ температурную зависимость разницы логарифмов удельной электропроводности σ для кристалла $S_{n_2} P_2 S_6$ ($\delta \ln \sigma = \ln \sigma - (\ln \sigma)_{c, изл.}$) в сегнетоэлектрической фазе в режиме нагревания и охлаждения; где величина $(\ln \sigma_n)_{c, изл.}$ для нагревания равна -15,723, а для охлаждения $(\ln \sigma_o)_{c, изл.} = -16,137$ (см.табл.5). Результаты расчета характеристик $(\delta \ln \sigma_n)^2, (\delta \ln \sigma_n)^4$ (нагревание), а также $(\delta \ln \sigma_o)^2$ (охлаждение) от температуры по кривым 3,5 рис.2 приведены в таблице 7 и изображены на рис.3. Из рис.3, кр.3 видно, что

$\tau = \epsilon \cdot \epsilon_0 \cdot \rho = RC$; Сводятся к $\ln \sigma$

$\tau \approx 10^{-10}$ сек $\approx 1,5 \cdot 10^{-19}$ с.

$\tau = 10^{-10}$ сек $\cdot \epsilon_0 \cdot \rho = \tau$ сек; ϵ

квадратичная зависимость $(\delta \ln \sigma_0)$ от температуры при охлаждении хорошо выполняется для электропроводимости σ и она подчиняется закону

$$(\delta \ln \sigma_0)^2 \approx \frac{2\mathcal{T}}{C\beta} \cdot (T_c - T_{302}) \cdot \mathcal{T}_0, \quad (22)$$

где $T_c = 333,1$ К, а \mathcal{T}_0 - коэффициент нормирующий квадратичную зависимость $(\delta \ln \sigma_0)^2$ от T по отношению к зависимости $P_s^2(T)$:

$$\mathcal{T}_0 \approx \frac{(\delta \ln \sigma_0)^2(T)}{P_s^2(T)} \quad (23)$$

Таким образом, при охлаждении линию 3 рис.3 на температурном участке 302-333,1 К характеризуют следующие коэффициенты:

$$\frac{2\mathcal{T}}{C\beta} \cdot T_c \cdot \mathcal{T}_0 \approx 146 \quad (24)$$

и

$$\frac{2\mathcal{T}}{C\beta} \cdot \mathcal{T}_0 \approx 0,438 \text{ К}^{-1}, \quad (25)$$

где $\mathcal{T}_0 \approx 4424 \beta$.

Анализ биквадратичной температурной зависимости $(\delta \ln \sigma_0)^4$ при охлаждении не подтверждает ее линейный характер в исследуемом температурном интервале, табл.7.

Поэтому, можно считать установленным, что для сегнетофазы вблизи температуры ФП в режиме охлаждения температурная зависимость проводимости σ , представленная в виде

$$(\delta \ln \sigma_0)^2 = [\ln \sigma_0 - (\ln \sigma_0)_{c, \text{нз.}}]^2, \quad (**)$$

описывается соотношением (22), то есть квадратичной зависимостью. Это утверждение дает возможность определить $\mathcal{G}(T)$ (23) по известной температурной зависимости спонтанной поляризации $P_s(T)$ $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$.

Анализируя изменение \mathcal{G} при нагревании, видим рис.3, кр.1, что зависимость (22) для этого температурного режима

также выполняется, хотя участок температуры 312-338,9 К, где зависимость $(\delta \ln \sigma_n)^2$ линейна, немного сужается (~ 4 К) по сравнению с режимом охлаждения.

В этом случае, для нагревания, коэффициенты в (22) рассчитаны и имеют значения:

$$\frac{2}{C\beta} \frac{\partial T}{\partial \beta} \cdot T'_c \tau_n \approx 159 \quad (26)$$

и

$$\frac{2}{C\beta} \frac{\partial T}{\partial \beta} \cdot \tau_n \approx 0,469 \text{ К}^{-1}, \quad (27)$$

где $\tau_n = 4735 \beta$, $T'_c = 338,9$ К.

Сравнивая коэффициенты (24), (25) с коэффициентами (26) и (27) видно, что они мало отличаются один от другого, примерно в пределах ошибки эксперимента, и поэтому параметр $\tilde{\tau}$ в (22) и (23) запишем в виде

$$\tilde{\tau} \approx \tau_0 \approx \tau_n \approx (4580 \pm 156) \beta. \quad (28)$$

Особое внимание заслуживает тот факт, что при нагревании в отличие от охлаждения в сегнетофазе $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ для проводимости σ выполняется линейная зависимость вида:

$$(\delta \ln \sigma_n)^4 \approx \frac{d}{\gamma} (T_c - T_{308}) \cdot \tau_n^* \quad (29)$$

в наиболее широком интервале температур: 308-333,1 К, чем квадратичная зависимость $(\delta \ln \sigma_n)^2$ (22). В уравнении (29) температура ФП $T_c = 333,1$ К, а τ_n^* - коэффициент нормирующий биквадратичную зависимость $(\delta \ln \sigma_n)^4$ от T по отношению к зависимости $P_S^4(T)$:

$$\tau_n^* \approx \frac{(\delta \ln \sigma_n)^4}{P_S^4(T)} \quad (30)$$

Зависимость $(\delta \ln \sigma_n)^4$ от T представлена на рис.3, кр.2. Определены коэффициенты в формуле (29), которые характеризуют линию 2, рис.3.

Они имеют следующие значения:

$$\frac{\alpha}{\gamma} \cdot T_c \cdot T_n^* \approx 2113 \quad (31)$$

и

$$\frac{\alpha}{\gamma} \cdot T_n^* \approx 6,344 \text{ K}^{-1}, \quad (32)$$

где $T_n^* \approx 6,344 \cdot \frac{\gamma}{\alpha}$.

Таким образом, постоянная T_n^* зависит от коэффициентов разложения термодинамического потенциала α и γ .

Заметим, что для зависимостей $(\delta \ln G_a)^2(T)$ и $(\delta \ln G_n)^4(T)$ линии 2 и 3 рис.3 выходят из одной точки, то есть для них характерна одна температура ФП $T_c = 333,1 \text{ K}$.

Из изложенного выше можно сделать вывод, что при нагревании зависимость четвертой степени $(\delta \ln G_n)^4$ выполняется в более широком интервале температур вблизи T_c , чем при нагревании зависимость второй степени $(\delta \ln G_n)^2$. Кроме этого, из рис.3 и соотношений (16), (17), (22) следует, что, по-видимому, при нагревании для ФП в $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ преобладают признаки трикритического ФП в большей мере, чем при охлаждении. При охлаждении в $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ наблюдается ФП 2-рода близкий к ТКТ.

В заключение приводим некоторые экспериментальные результаты температурных и барических исследований диэлектрических свойств $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ вдоль сегнетоэлектрической р-Т диаграммы, которые изображены на рис.4. Установлено, что изменение температуры сегнетоэлектрического ФП 2-го рода T_0 (кр.1₀), а затем, (после $P > 0,23 \pm 0,05 \text{ ГПа}$) температуры ФП I-го рода T_c (кр.1_c) с давлением P описывается соотношением

$$T_{0,c} = (339 \pm 3) \cdot (1 - P/1,25 \text{ ГПа})^{0,82}, \quad (33)$$

где $A = (1 - P/1,25 \text{ ГПа})$. Также установлено, что температура T_1 (кр.2) фазового перехода в несоизмерную фазу (НФ) уменьшается с давлением линейно:

$$T_1 = (287 \pm 3) - 216(P - 0,23 \text{ ГПа}). \quad (34)$$

Вместе с этим, изменение максимума диэлектрической проницаемости ϵ_m для фиксированных давлений вдоль р-Т диаграммы $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ при нагревании (кр.3) и охлаждении (кр.3) описывается уравнениями:

$$\epsilon_{m.n.} = 26482 \cdot A^{0,74} \quad (35)$$

и

$$\epsilon_{m.o.} = 36256 \cdot A^{1,96}, \quad (36)$$

соответственно.

Изменение величины $\Delta\theta$, характеризующей разность температур: Кюри T_C и Кюри-Вейсса θ для фиксированных давлений вдоль р-Т диаграммы $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ при нагревании (кр.4) и охлаждении (кр.4') определяется уравнениями:

$$\Delta\theta_n = 1,88 \cdot A^{0,01} \quad (37)$$

и

$$\Delta\theta_o = 1,18 \cdot A^{-1,58} \quad (38)$$

соответственно.

Из рис.4 (кр. I_o и I_c) видно, что вблизи точки изменения рода ФП с второго на первый реализуется расщепление линии (кр. $I_o, 2$) сегнетоэлектрического ФП (т.Лифшица) и имеет место несоразмерная фаза в р-Т плоскости $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ [2,3,8].

В окрестностях этой точки ($P=0,23 \pm 0,05$ ГПа) зависимость максимума диэлектрической проницаемости $\epsilon_{m.n.}$ от давления при нагревании (кр.3) пересекается с зависимостью максимума диэлектрической проницаемости $\epsilon_{m.o.}$ от давления при охлаждении (кр.3'). Пересечение наблюдается и для характеристик $\Delta\theta(P)$ рис.4, кр.4,4'. Отметим, что вдоль р-Т диаграммы $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ ϵ_m уменьшается (кр.3,3'), параметр $\Delta\theta_n$ (кр.4) при нагревании слабо уменьшается, а $-\Delta\theta_o$ (кр.4) при охлаждении увеличивается.

Таким образом, впервые установлено, что на p - T диаграмме $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ зависимости $\varepsilon_{\text{н.н.}}(P)$ кр.3 и $\varepsilon_{\text{м.о.}}(P)$ кр.3', а также $\Delta\theta_{\text{н.}}(P)$ кр.4 и $\Delta\theta_{\text{о.}}(P)$ кр.4' пересекаются вблизи точки расщепления линии сегнетоэлектрического фазового перехода: $p \approx 0,23$ ГПа, $T \approx 287$ К.

Литература

1. Nitsche R., Wild P. Crystal growth of metal-phosphorus-sulfur compounds by vapor transport. - Mat.Res.Bull. 1970. V.5, № 4. P.419-424.
2. Тягур Д.И., Лендел А.И., Гурзан М.И. Влияние гидростатического давления на темновую и фотопроводимость кристаллов $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ вблизи точки Лифшица. - Укр.физ.журн., 1990, Т.35, №12. С.1837-1842.
3. Тягур Д.И. Фазовая диаграмма и особенности физических свойств сегнетоэлектрика $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ при высоких гидростатических давлениях: Дис.... канд.физ.-мат.наук. Киев, 1985.
4. Varshni Y.P. Temperature dependence of the energy gap in semiconductors. - Physica. 1967. V.34, №1. P.149-154.
5. Фридкин В.М. Сегнетоэлектрики-полупроводники. М.:Наука, 1976. 408 с.
6. Тягур Д.И., Фирцак Д.Д. Исследование некоторых физических свойств сегнетоэлектрических кристаллов $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ вдоль p - T диаграммы. В тез. докл. У Всесоюзной школы-семинара по физике сегнетоэластиков. - Ужгород, УжГУ,

1991. С.73.

7. Майор М.М., Коперлес Б.М., Савченко Б.А., Гурзан М.И., Морозова О.В., Корда Н.Ф. Теплоемкость и линейное расширение кристаллов $\text{Sn}_2\text{P}_2(\text{Se}_x\text{S}_{1-x})_6$ в области фазовых переходов. - ФТТ. 1983. Т.25, №1. С.214-223.
8. Тягур Ю.И., Герзанич Е.И., Фазовая р-Т диаграмма сегнетоэлектрика $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$. - Кристаллография. 1984. Т.29, в.5. С.957-962.
9. Струков Б.А., Леванюк А.П. Физические основы сегнето-явлений в кристаллах. М.:Наука, 1983. 240 с.

Интервал тем. $300 \div 460 \text{ K}$.

При $T_0 = 338,3$ $\epsilon_{\text{max}} \sim 100 \text{ тыс.}$

При 6 мТ (1-3) K вблизи $T_0 \approx 338,3 \text{ K}$

$300 - 338 - \epsilon_f^{-1}(\pi) - \text{минимум.}$

$$\epsilon_f^{-1}(\pi) = (15100 \pm 2) \cdot 10^{-5} - (4432 \pm 7) \cdot 10^{-8} \text{ T(K)}$$

$$\epsilon_p^{-1}(\pi) = -(429,5 \pm 0,4) \cdot 10^{-5} - (1272 \pm 1) \cdot 10^{-8} \text{ T(K)}$$

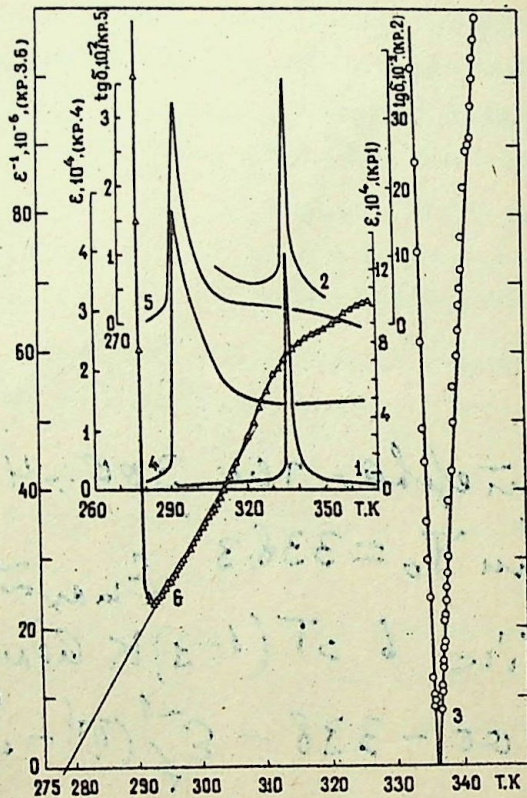


Рис. 1. Температурные зависимости диэлектрической проницаемости ϵ (1,4), тангенса угла диэлектрических потерь $\text{tg} \delta$ (2,5) и величины ϵ^{-1} (3,6) для кристаллов $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ (кр. 1,2,3) и Sb_2S_3 (кр. 4,5,6) в режиме охлаждения на частоте 10 кГц.

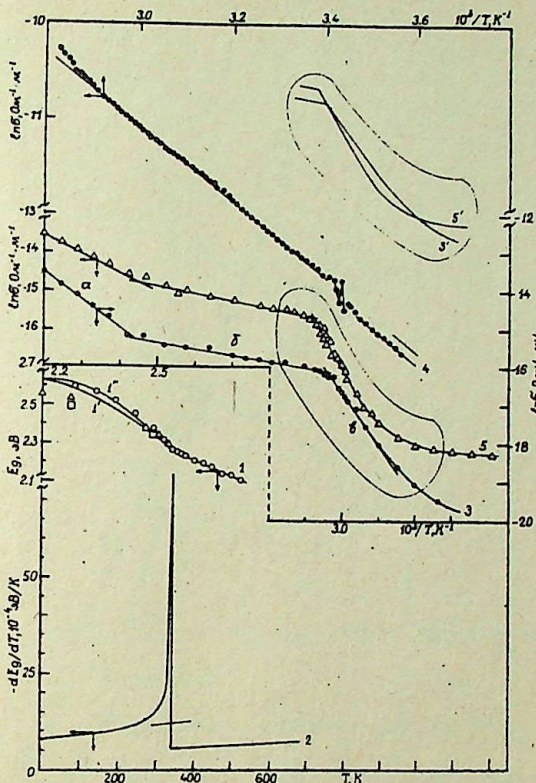


Рис.2. Температурные зависимости ширины запрещенной зоны E_g (1); Δ - результаты Музики, \square - результаты Нитше; температурного коэффициента dE_g/dT (2); логарифма электропроводности σ (3,5) в режиме нагрева кр.5 и в режиме охлаждения кр.3 для кристалла $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$, а также температурная зависимость логарифма электропроводности σ (4) для кристалла SbS_3 в режиме охлаждения.

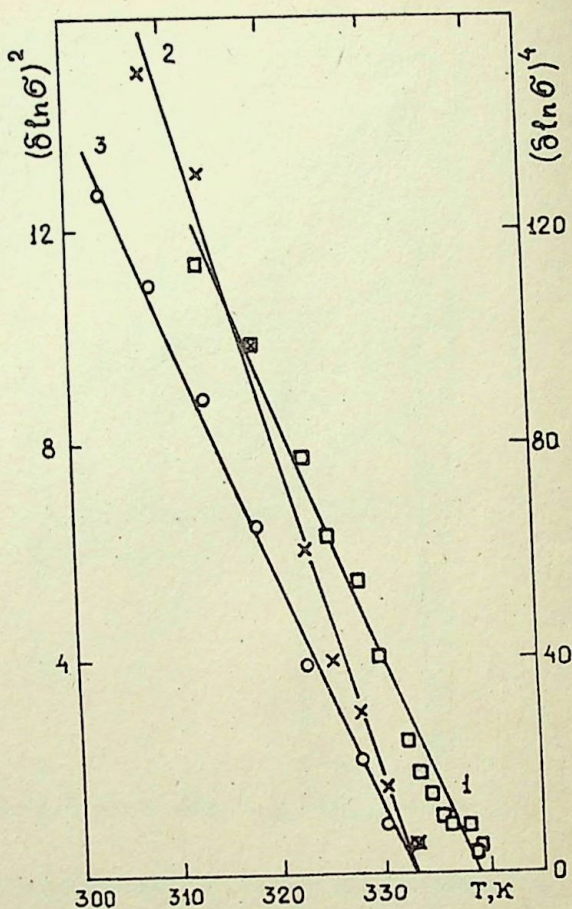


Рис.3. Температурная зависимость $(\delta \ln \sigma_n)^2$ (1) и $(\delta \ln \sigma_n)^4$ (2), а также $(\delta \ln \sigma_o)^2$ (3) для кристалла $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$; кр.1 и 2 в режиме нагревания, кр.3 в режиме охлаждения.

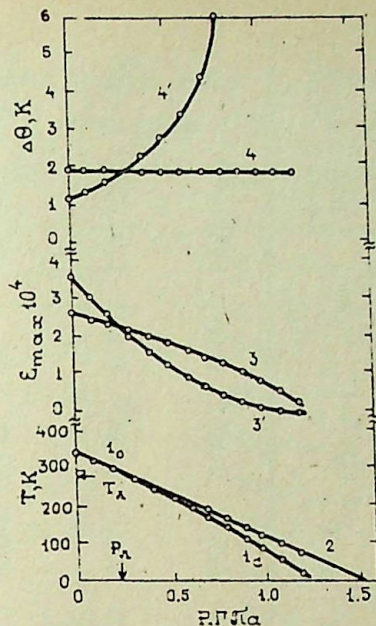


Рис.4. Зависимости от высокого гидростатического давления P :

- температуры фазовых переходов $T_0(I_0)$, $T_c(I_c)$, T_i (2) (фазовая p - T диаграмма);
- максимума диэлектрической проницаемости ϵ_m : кр.3 - нагревание, кр.3' - охлаждение;
- величины $\Delta\theta = T_c - \theta$, кр.4 - нагревание, кр.4' - охлаждение; для кристалла $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$.

Таблица I

Физические параметры, характеризующие сегнетоэлектрический фазовый переход
в кристаллах $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ и Sb_2S_3 при атмосферном давлении

Кристалл:	$\epsilon_{\perp}, c/\phi$:	$\epsilon_{\parallel}, p/\phi$:	$C_c/\phi, K$:	$C_p/\phi, K$:	T_c, K :	θ, K :	$T_c - \theta, K$:	$k = C_p/\phi$:	C_c/ϕ :	$\epsilon_{\text{экс. макс.}}$:	$\epsilon_{\text{рас. макс.}}$:
$\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$	0	0	$19 \pm 505 \pm$ ± 621	$69 \pm 332 \pm$ $\pm 1 \ 436$	$336,0$	$336,0$	$5 \cdot 10^{-2}$	$3,55$	$114 \cdot 10^3$	$114 \cdot 10^3$	10^6
$\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$	$1 \ 955 \pm$ ± 925	$968 \pm$ ± 50	$16 \pm 682 \pm$ $\pm 1 \ 412$	$63 \pm 470 \pm$ $\pm 1 \ 444$	$336,0$	$336,0$	$5 \cdot 10^{-2}$	$3,80$	$114 \cdot 10^3$	$114 \cdot 10^3$	10^6
Sb_2S_3	0	0	$8 \pm 680 \pm$ ± 283	$(6,23 \pm$ $\pm 0,16) \cdot 10^5$	$291,8$	$278,5$	$13,3$	72	$42 \cdot 10^3$	$42 \cdot 10^3$	$47 \cdot 10^3$
Sb_2S_3	$617 \pm$ ± 273	$10 \ 369 \pm$ ± 441	$7 \pm 457 \pm$ ± 583	$(2,32 \pm$ $\pm 0,21) \cdot 10^5$	$291,4$	$286,3$	$5,1$	31	$42 \cdot 10^3$	$42 \cdot 10^3$	$45 \cdot 10^3$

Таблица 2

Температурная зависимость удельного электросопротивления ρ кристалла $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ в направлении [100] в интервале температур 293–450 К (режим нагревания). Тянущее поле $E=64,1$ кВ/м

Т, К	$\rho_{\text{н.}}, 10^6, \text{ Ом}\cdot\text{м}$	Т, К	$\rho_{\text{н.}}, 10^6, \text{ Ом}\cdot\text{м}$
291,5	245,00 ± 17,36	340,7	8,63 ± 0,16
294,0	243,90 ± 15,95	341,6	7,90 ± 1,46
299,0	238,09 ± 17,01	342,4	7,79 ± 1,17
303,9	227,27 ± 25,83	344,8	6,96 ± 1,04
308,7	222,22 ± 24,69	347,2	6,20 ± 0,75
313,7	192,31 ± 33,28	349,5	6,08 ± 0,85
318,7	156,25 ± 19,53	351,9	5,47 ± 0,65
323,4	107,53 ± 18,50	356,6	5,09 ± 0,64
328,2	69,44 ± 11,09	361,2	4,86 ± 0,74
330,5	48,54 ± 13,20	365,8	5,31 ± 0,54
333,0	31,95 ± 5,21	370,4	4,16 ± 0,82
333,9	26,04 ± 7,39	379,4	3,82 ± 0,54
334,8	22,22 ± 5,88	388,5	3,37 ± 0,35
335,7	18,66 ± 5,29	397,2	2,96 ± 0,25
336,7	17,12 ± 4,50	405,5	2,55 ± 0,16
337,7	17,30 ± 4,47	413,5	2,10 ± 0,05
338,2	18,80 ± 3,59	421,7	1,74 ± 0,03
338,7	12,22 ± 2,72	429,9	1,51 ± 0,11
339,2	13,64 ± 2,31	437,5	1,21 ± 0,11
339,7	10,08 ± 1,90	445,0	1,00 ± 0,10
340,2	11,51 ± 0,30	453,1	0,77 ± 0,08

82

Р 50

184,52 · 10⁶

192,31 · 10⁶ · 28,7

Таблица 3

Температурная зависимость удельного электросопротивления ρ кристалла $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ в направлении [100] в интервале температур 450–293 К (режим охлаждения). Тянувшее поле $E=64,1$ кВ/м

Т, К : $\rho_a, 10^6, \text{Ом}\cdot\text{м}$		Т, К : $\rho_a, 10^6, \text{Ом}\cdot\text{м}$	
452,2	$0,77 \pm 0,12$	341,6	$9,42 \pm 3,01$
445,0	$1,06 \pm 0,15$	340,7	$9,68 \pm 3,14$
437,5	$1,40 \pm 0,23$	339,7	$9,98 \pm 3,40$
429,9	$1,88 \pm 0,36$	338,7	$10,64 \pm 3,73$
421,7	$2,49 \pm 0,44$	337,7	$11,78 \pm 3,305$
413,5	$3,88 \pm 0,06$	337,2	$16,00 \pm 9,07$
405,5	$4,17 \pm 0,90$	336,7	$13,68 \pm 3,74$
397,2	$5,03 \pm 0,92$	335,7	$15,46 \pm 3,89$
388,5	$5,56 \pm 1,08$	334,8	$16,69 \pm 5,21$
379,4	$5,34 \pm 1,72$	333,9	$18,55 \pm 6,57$
374,8	$5,63 \pm 1,44$	333,0	$20,70 \pm 8,14$
370,4	$6,51 \pm 1,42$	330,5	$24,27 \pm 11,07$
365,8	$7,01 \pm 1,35$	328,8	$39,06 \pm 19,99$
361,2	$7,43 \pm 1,27$	323,4	$67,57 \pm 22,37$
356,7	$7,81 \pm 1,67$	318,7	$116,28 \pm 56,79$
351,9	$7,87 \pm 1,93$	313,7	$178,57 \pm 79,72$
347,2	$8,29 \pm 2,50$	308,7	$236,16 \pm 103,88$
342,4	$9,16 \pm 3,00$	303,9	$344,83 \pm 107,00$

200641

Таблица 4

Значения энергии активации W в кристалле SnF_2S_6 .
 Тянутое поле $E = 64,1$ кВ/м и приложено вдоль направления $[100]$,
 которое совпадает с направлением спонтанной поляризации кристалла

	Участок : температуры, К :	W о., эВ	Участок : температуры, К :	W н., эВ
а :	452 + 407	$1,140 \pm 0,053$	452 + 407	$0,809 \pm 0,109$
б :	407 + 338,9	$0,289 \pm 0,043$	407 + 343,4	$0,347 \pm 0,031$
в :	338,9 + 323	$2,519 \pm 0,292$	343,4 + 323	$3,057 \pm 0,258$

*1,2 ± 0,1**2,280**0,578**1,618**0,694**370 367*

Таблица 5

Значение удельной электропроводности σ в кристалле $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ для определенных температур T в режиме нагревания и охлаждения. Тянувшее поле $E = 64,1$ кВ/м и приложено вдоль направления $[100]$

T, K	$\ln \sigma$	$\sigma, 10^{-9} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$	Температурный режим
293	$-19,31 \pm 0,037$	$4,11 \pm 0,15$	нагр.
293	$-20,75 \pm 0,36$	$0,97 \pm 0,42$	охл.
$343,4 \pm 2,5$	$-15,701 \pm 0,179$	$151,7 \pm 29,8$	нагр.
$338,9 \pm 0,1$	$-16,124 \pm 0,271$	$99,4 \pm 30,9$	охл.
407	$-14,787 \pm 0,120$	$378,5 \pm 48,3$	нагр.
407	$-15,289 \pm 0,169$	$229,1 \pm 42,2$	охл.
452	$-13,55 \pm 0,10$	$1304,1 \pm 137,1$	нагр.
452	$-13,59 \pm 0,155$	$1253,0 \pm 210,0$	охл.

$$E = \frac{64100 \text{ В}}{100 \text{ см}} = 641 \frac{\text{В}}{\text{см}}$$

$$\rho_n = 0,243 \cdot 10^9 \text{ Ом} \cdot \text{см}$$

$$\rho_0 = 1,03 \cdot 10^9$$

1 - 100 см.

Таблица 6

Температурная зависимость удельного электро-
сопротивления ρ кристалла $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ в направлении [100]
в интервале температур 77 - 200 К в режиме нагре-
вания $\rho_{\text{н.}}$ и охлаждения $\rho_{\text{о.}}$. Тянувшее поле $E = 6,4$ кВ/м

Т, К	$\rho_{\text{о.}}, 10^9, \text{ Ом}\cdot\text{м}$	$\rho_{\text{н.}}, 10^9, \text{ Ом}\cdot\text{м}$
200	4,45 ± 0,44	0,93 ± 0,44
180	4,62 ± 0,41	0,94 ± 0,41
160	4,82 ± 0,46	0,97 ± 0,46
140	5,10 ± 0,49	1,00 ± 0,49
120	5,50 ± 0,53	1,04 ± 0,53
100	6,11 ± 0,60	1,10 ± 0,60
80	7,16 ± 0,73	1,20 ± 0,73
77	7,36 ± 0,75	1,22 ± 0,75

$$\rho = \rho_0 e^{-\frac{W}{kT}} = \frac{W'}{2kT}, \quad \frac{W'}{2} = W$$

$$\rho = \rho_0 e^{\frac{\Delta E}{2kT}} = \rho e^{\frac{B}{T}}, \quad W' = 2W$$

$$B = \frac{\Delta E}{2k}, \quad k = 0,8615 \cdot 10^{-4} \frac{\text{eV}}{\text{K}}$$

$$2,5 \cdot 10^8$$

$$1,8 \cdot 10^9$$

$$(0,2 - 2) \cdot 10^9$$

Таблица 7

Квадратичная $(\delta \ln \sigma)^2$ и биквадратичная $(\delta \ln \sigma)^4$ температурные зависимости разницы логарифмов удельной электропроводности σ [I/Ом·м] для кристалла $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$, где $\delta \ln \sigma = \ln \sigma - (\ln \sigma)_{\text{с, изл.}}$ в сегнетоэлектрической фазе в режиме нагревания и охлаждения. Величина $(\ln \sigma_{\text{н.}})_{\text{с, изл.}}$ для нагревания равна -15,723. Величина $(\ln \sigma_{\text{о.}})_{\text{с, изл.}}$ для охлаждения равна -16,137.

$T, \text{ K}$	$(\delta \ln \sigma_{\text{н.}})^2$	$(\delta \ln \sigma_{\text{н.}})^4$	$(\delta \ln \sigma_{\text{о.}})^2$	$(\delta \ln \sigma_{\text{о.}})^4$
339,0	0,504	-	-	-
338,5	0,397	-	-	-
337,5	0,960	-	-	-
336,5	0,941	-	-	-
335,5	1,145	-	-	-
334,6	1,538	-	-	-
333,7	1,960	-	-	-
332,8	2,496	6,23	0,624	0,39
330,2	4,080	16,65	0,980	0,96
328,0	5,523	30,50	2,190	4,80
325,6	6,350	40,33	3,300	10,89
323,2	7,784	60,59	3,960	15,68
318,5	9,923	98,46	6,503	42,28
313,5	11,424	130,51	8,762	75,77
308,5	12,250	150,06	11,022	121,49
303,7	12,461	155,28	12,745	162,43
298,8	12,745	164,26	-	-
293,8	12,888	166,10	-	-

I.I. УДК 539.292.539.2

Агемян В.Ф., Музыка Д.Н. Спектроскопические свойства кристалла $Pb_2P_2S_6$ и его аналогов - поглощение, фотопроводимость и люминисценция // ФТТ. 1986. Т.28, №10. С.3217-3219.

При 300 и 77 К исследованы спектры поглощения и фотопроводимости кристаллов $Pb_2P_2S_6$, $Sn_2P_2S_6$, $Pb_2P_2Se_6$ и $Sn_2P_2Se_6$, а также люминисценция $Pb_2P_2S_6$. При уменьшении t -ры от 300 до 77 К сдвиг края поглощения составляет 0,18-0,25 эВ, при понижении до 4 К - 0,02 эВ. По положению максимума собств. фотопроводимости определены значения ширины запрещенной зоны E_g . По форме контура излучения $Pb_2P_2S_6$ (при возбуждении лазерным излучением) определена сумма энергий доноров и акцепторов.

РЖ 1987 2Л325

2.2. Балецкий Д.Ю., Сливка А.Г., Герзанич Е.И., Тягур Ю.И., Гуранич П.П. Феноменологическое описание фазовых диаграмм сегнетоэлектрических твердых растворов $Sn_2P_2(Se_xS_{1-x})_6$ / Ужгород. ун-т. Ужгород, 1987. 16 с. Деп. в УкрНИНТИ 09.02.87, № 656 - Ук87.

Исследованы фазовые p, T - диаграммы кристаллов $Sn_2P_2(Se_xS_{1-x})_6$ ($x=0; 0,04; 0,10; 0,20; 0,30; 0,60; 0,80; 1,00$) в интервале температур 80+360 К и гидростатич. давлений 0+0,6 ГПа. Для кристаллов с $x \leq 0,20$ при увеличении всестороннего сжатия обнаружено изменение рода и расщепление сегнетоэлектрического фазового перехода, что обусловлено существованием точки Лифшица на диаграммах состояния. В кристаллах с $x \geq 0,30$ при увеличении давления происходит уширение температурного интервала существования несоизмерной фазы, а точка

Лифшица реализуется при отрицат. давлениях. Построена линия Лифшица. Проведено феноменологич. описание фазовых диаграмм кристаллов $\text{Sn}_2\text{P}_2(\text{Se}_x\text{S}_{1-x})_6$. Получено качеств. согласие теоретических и эксперим. результатов.

РЖФ 1987 6Н808

3.3. УДК 535.22

Батори К.А., Грабар А.А., Кикинеши А.А. Взаимосвязь фоторефрактивных и фотоэлектрических свойств сегнетоэлектриков $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ // Тез. докл. УП Всесоюз. конф. "Химия, физика и техническое применение халькогенидов". Ужгород, 1988. Ч. III, С. 293.

Фоторефрактивные свойства кристаллов $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ исследовались по стандартной голографической методике путем сведения в монодоменизированном образце двух когерентных пучков He-Ne лазера ($\lambda = 0,6328$ мкм) с суммарной мощностью 30 мВт. Изучалась динамика записи и стирания объемной фазовой решетки с периодом ~ 1 мкм. Дифракционная эффективность определялась при кратковременном перекрытии одного из записывающих пучков.

Обнаружено два типа кристаллов, различающихся динамикой записи-стирания. Первый характеризуется более высокой чувствительностью и быстрой динамикой: запись достигает насыщения за время ~ 5 с, того же порядка и время релаксации записанной решетки. Второй тип отличается временами записи-стирания порядка 10 мин., значительно более высокими значениями дифракционной эффективности и времени хранения записанной голограммы, а также процессами самосиления при считывании одним из записывающих пучков.

Для определения возможных причин таких различий исследованы спектры фотопроводимости кристаллов обоих типов. Образцы первого типа обнаруживают дополнительную полосу примесной фо-

топроводимости в области энергий 1,9 эВ. В то же время темная проводимость этих образцов ниже в несколько раз, что свидетельствует о компенсирующем характере примеси. Энергетическое положение данного уровня в запрещенной зоне кристалла обеспечивает эффективную генерацию носителей излучением с $\lambda=0,6328$ мкм. Можно предположить, что примесь связана с наличием в матрице кристалла атомов иода, используемого в качестве транспорта газотранспортной реакции при выращивании кристаллов $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$.

3.4. Батори К.А., Грабар А.А., Кикинши А.А., Сливка В.Д.

Исследование механизма фоторефрактивного эффекта в сегнетоэлектрике $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ // Тез. докл. У Всесоюз. конф. "Бессеребрянные и необычные фотографические процессы". Суздаль, 1988. Т.Ш. С.101.

Кристаллы $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ относятся к моноклинной сингонии, прозрачны в области 0,53+8 мкм и остаются в сегнетоэлектрическом состоянии ниже 339 К. Они характеризуются значительной фотопроводимостью, высокими значениями показателей преломления и электрооптических коэффициентов. В зависимости от технологии выращивания могут быть получены образцы с различной динамикой записи-стирания. В кристаллах "быстрого" типа характерные времена порядка 10 с, тогда как в "медленных" - до 10 мин. В спектрах фотопроводимости "быстрых" образцов наблюдается дополнительная примесная полоса при $\lambda=1,9$ эВ, а их темная проводимость ниже в несколько раз. Наличие данного уровня повышает чувствительность кристалла к записи на $\lambda=0,63$ мкм на два порядка. В кристаллах "медленного" типа достигаются более высокие значения дифракционной эффективности (до 5%) и времена хранения записанной голограммы, а при считывании одним из записанных пучков наблюдаются процессы самоусиления.

В кристаллах $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ при двухлучевом взаимодействии обнаружен стационарный энергообмен, свидетельствующий о не-локальности отклика. Направление энергообмена зависит от ориентации волнового вектора спонтанной поляризации кристалла и при их совпадении коэффициент усиления достигает 5 см^{-1} . Имеющиеся данные позволяют предположить преобладание диффузионного механизма записи.

Полученные результаты и широкие возможности изменения свойств кристаллов $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ технологическими методами свидетельствует о перспективности их применения в качестве фото-рефрактивного материала.

4.5. Becker R., Brockner W., Wibbelman C. Vibrational Spectra of $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ // Z.Naturforsch. 1983. V. A38, № 5. P. 555-558.

Исследованы колебательные спектры монокристаллов $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ (моноклинная модификация II) в обл. $50-650 \text{ см}^{-1}$. Получены спектры поглощения в ИК- и далекой ИК-области при комнатной температуре и спектры комб. рас. при 293 и -196 °C. Дано отношение колебательных частот. Колебательные спектры кристалла $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ сопоставлены с exper. данными для других кристаллов. Исследован монокристалл $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ методом диффер. термич. анализа.

РЖ 1983 9Д611

"
Schafer H.

4.6. Becker R., Brockner W., Kristallstruktur und Schwingungsspektren des Di-Bl ei-Hexathiohypodiphosphates $\text{Pb}_2\text{P}_2\text{S}_6$ // Z. Naturforsch. 1983. V. 38a. P. 874-879.

$\text{Pb}_2\text{P}_2\text{S}_6$ crystallizes in the monoclinic system, space group Pn with the lattice constants $a=940,2(4)$ pm, $b=746,6(3)$ pm, $c=661,2(3)$ pm, $\beta=91,53(5)^\circ$. The compound is isotypic to

the monoclinic modification II of $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$. In the structure there are discrete $\text{P}_2\text{S}_6^{4-}$ -anions.

Far infrared, infrared and Raman spectra of this compound have been recorded. The observed frequencies are assigned on the basis of $\text{P}_2\text{S}_6^{4-}$ units with C_{2h} symmetry in crystal. DTA-data have been determined and interpreted.

4.7. Becker R., Brockner W., Schäfer H. Kristallstruktur und schwingungsspektren des Di-Blei-Hexaselenohypodiphosphates $\text{Pb}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ // Z.Naturforsch. 1984. V.39a, №4. P.357-361.

Исследованы ИК-спектры ($600\text{--}100\text{ см}^{-1}$) твердого соединения $\text{Pb}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ (I), а также спектры комб.рассеяния I при t -рах 196 и 20°C и возбуждении лазерной линией 647,1 нм. Проведено сопоставление колебат.спектров I и аналогичного комплекса серы $\text{Pb}_2\text{P}_2\text{S}_6$. Выполнен колебательный анализ спектров I в предположении, что анионы $\text{P}_2\text{Se}_6^{4-}$ в крист. структуре I обладают симметрией типа C_{2h} . Обсуждены данные ДТА тв.I. Рассчит. равновесные длины связей и углов в структуре I. Сделан вывод, что комплексы I крист.-ются в моноклин. системе с группой пространств. симметрии Pn .

РЖ 1984 9Л290

4.8. Becker R., Brockner W., Eisenmann B. Kristallstruktur und Schwingungsspektrum des Thallium(I)-Zinn(II)-ortho-Thiophosphates TlSnPS_4 // Z.Naturforsch. 1987. V.42a, №9. P.1309-1312.

TlSnPS_4 crystallizes in the orthorhombic system, space group $\text{Pna}2_1$ (Nr.33), $Z=4$ with the lattice constants $a=1175.8(5)$ pm, $b=890.1(4)$ pm, $c=663.3(4)$ pm. In the structure are slightly distorted discrete PS_4^{3-} anions.

The far infrared, infrared and Raman spectrum is assigned on the basis of PS_4^{3-} units with C_{3v} symmetry. According to the DTA data the melting point for $TlSnPS_4$ is $575 \pm 5^\circ C$. The title compound is not moisture sensitive and semi-conducting.

4.9. Becker R. Strukturen binärer und ternärer Metall-Thiophosphat-Systeme. Dissertation zur Erlangung der Naturwissenschaften. Clausthal, 1988. 120 s.

5.10. Беляев А.Д., Гомонай А.В., Мацулин В.Ф., Миселюк Е.Г., Сливка В.Д. Исследование новых сегнетополупроводниковых твердых растворов $Sn_2P_2(Se_xS_{1-x})_6$ ультразвуковым методом // Тез. докл. конф. "Методика и техника ультразвуковой спектроскопии". Вильнюс, 1980. С.59.

6.11. УДК 669.018,621.315.592,546.2,541.6

Берча Д.М., Ворошилов Ю.В., Сливка В.Ю., Туряница И.Д. / Под.ред. Д.В.Чепура . Сложные халькогениды и халькогалогениды (получение и свойства). Львов:Вища школа. Изд-во при Львов. ун-те, 1983. 184с.

Монография посвящена вопросам физики, химии и технологии некоторых сложных полупроводниковых материалов. Рассмотрены методы синтеза и выращивания монокристаллов, основные физико-химические характеристики и возможности практического применения сложных халькогенидов и халькогалогенидов в нелинейно-оптических устройствах, акустооптике, электрооптике и других отраслях современной техники. Особое внимание уделено выяснению взаимосвязи кристаллической структуры с энергетическими и фоновыми спектрами, фазовыми превращениями и свойствами этих веществ.

7.12. Биляк В.М., Фирцак Д.Ю., Нечипоренко А.В. Получение пленок $\text{Sn}_2\text{P}_2(\text{S}_{1-x}\text{Se}_x)_6$, $(\text{Sn}_{1-x}\text{Pb}_x)_2\text{P}_2\text{S}_6$ и исследование их электрофизических свойств // Тез.докл. П Всесоюз.конф. по физике и технологии тонких пленок. Ивано-Франковск, 1984. С.315.

В работе обсуждается получение сегнетоэлектрических пленок $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ и твердых растворов на их основе, а также результаты исследований их диэлектрических и электрофизических свойств. Образцы для исследований готовились в виде сендвич и планарных структур. Толщины пленок варьировались в диапазоне 50–1000 нм и определялись по данным интерферометрических измерений, проводимых непосредственно в процессе напыления. Температура подложек оптимизировалась по данным электронномикроскопических исследований структуры пленок. Для пленок $\text{Sn}_2\text{P}_2(\text{S}_{1-x}\text{Se}_x)_6$, $(\text{Sn}_{1-x}\text{Pb}_x)_2\text{P}_2\text{S}_6$ указанные температуры лежат в интервале 470–490, 470–510 К соответственно.

Исследованы ВАХ, температурные и частотные зависимости $\epsilon(T)$, $\text{tg}\delta(T)$, $\sqrt{u_{\text{д}}^2}(T)$, $\sqrt{u_{\text{д}}^2}(f)$ пленок $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$.

На основе полученных результатов обсуждаются возможные механизмы переноса заряда в постоянном и переменном поле напряженностью до 10^8 В/м. Для планарных и сендвич структур предложены схемы замещения, позволяющие проводить самосогласованный расчет "истинных" параметров сегнетоэлектрического слоя с учетом переходных слоев на границе металл-сегнетоэлектрик. Для пленок, нанесенных в оптимальных с точки зрения структурного совершенства условиях, получены на частоте 10^3 Гц следующие значения диэлектрических параметров: $\epsilon_{\text{мак}} = 10^3$, $\text{tg}\delta_{\text{мак}} = 0,006$.

Изучение шумов характеристик показывает, что специаль-

ная плотность шума в диапазоне $10+10^4$ Гц ведет себя как f^{-1} , а ее температурная зависимость обнаруживает максимум в точке Кюри.

8.13. Боднар Ф.В. Получение и некоторые свойства CuInP_2S_6 // Тез. докл. Всесоюз. конф. "Материалы для оптоэлектроники". Ужгород, 1980. С.56-57.

В последнее время тройные гипотиофосфаты (например, $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$) подвергаются всестороннему исследованию. Представляет определенный научный интерес изучение аналогичных четверных соединений. Синтез и выращивание кристаллов CuInP_2S_6 проводили методом химических транспортных реакций с использованием в качестве переносчика иода. Температура горячей зоны составляла 750°C , холодной - 700°C , длительность процесса 10 суток. В результате получены пластинчатые кристаллы CuInP_2S_6 желтого цвета с зеленоватым оттенком, размерами 1 см^2 . Температура плавления 822°C , определена плотность и изучены ИК спектры этого соединения.

9.14. Бравина С.Л., Кременчугский Л.С., Морозовский Н.В., Строкач А.А. Низкотемпературный пирозлектрический эффект в одноосных сегнетоэлектриках типа смещения // Тез. докл. XI Всесоюз. конф. по физике сегнетоэлектриков. Киев (Черновцы), 1986. С.195.

Для описания низкотемпературного поведения пирозлектрического эффекта в одноосных сегнетоэлектриках типа смещения предложена микроскопическая модель, в которой при рассмотрении взаимодействия между оптическими и акустическими колебаниями кристаллической решетки учтены пьезоэлектрический и стрикционный вклады.

Представлены результаты исследования низкотемпературного пироэлектрического эффекта в монокристаллах $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$, испытывающих сегнетоэлектрический фазовый переход второго рода типа смещения при $T_c = 339$ К.

Пироэлектрический эффект измерялся динамическим методом в области температур 4,2–300 К. Конструкция согласуемого каскада и применявшаяся аппаратура позволили наряду с изменением амплитуды и фазы динамического пироотклика U_{π} , контролировать изменение знака и величины статистического пирозаряда.

В области низких температур обнаружен максимум U_{π} вблизи 35 К, наличие сильной температурной зависимости U_{π} в области 10–25 К и изменение знака U_{π} при 7,7 К.

Проведено сопоставление низкотемпературного поведения пироотклика $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ с известными особенностями низкотемпературного пироэлектрического эффекта в других сегнетоэлектриках, в частности, в сегнетоэлектриках типа смещения $\text{LiTaO}_3, \text{LiNbO}_3$. Получено хорошее согласование выводов предположений теории с экспериментальными данными.

9.15. Бравина С.Л. Аномалии пироэффекта, диэлектрической проницаемости и электропроводности при фазовых переходах в $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ и $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ // Тез. докл. XI Всесоюз. конф. по физике сегнетоэлектриков. Киев (Черновцы), 1986. С.200.

В области температур $100 \leq T \leq 400$ К проведены комплексные исследования динамического пироэффекта, диэлектрической проницаемости $\epsilon(T)$ и электропроводности $\sigma(T)$ фоточувствительных сегнетополупроводников (СЭП) $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ и $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$. Проведены необходимые для СЭП разделение фото- и пироотклика U_{π} и учет $\sigma(T)$ для корректного получения температурной зависимости пирокоэффициента $\gamma(T)$. Показано наличие приповерхностного пиро-

отклика $U_{\pi S}$ в парафазе и объемного $U_{\pi V}$ в сегнетофазе (СФ) $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ и $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$.

При понижении температуры в области несоразмерной фазы (НФ) в $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ ($T_0=193 \text{ K} \leq T \leq T_1=220 \text{ K}$) обнаружены электрические колебания, возникающие в цепи кристалла на фоне спадающего к нулевому значению $U_{\pi S}$ вблизи T_1 в НФ и исчезающие вблизи T_0 в СФ при одновременном появлении $U_{\pi V}$. Характер этих колебаний изменяется от осцилляционного к релаксационному с приближением к T_0 . При последующем повышении температуры поведение $\chi(T)$ соответствует двухступенчатому понижению спонтанной поляризации при T_0 и T_1 . После окончания цикла охлаждения-нагрев величины U_{π} , а также ϵ и β отличаются от исходных и релаксируют в течение нескольких часов к этим значениям. Изучено влияние освещения и скорости изменения температуры при изменен^ниях на вид аномалий $\epsilon(T)$ и $\beta(T)$ и величины T_0 и T_1 .

В $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ в области сегнетозлектрического фазового перехода II-го рода ($T_c=339 \text{ K}$) и в $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ вблизи T_0 вид зависимости $\beta(T)$ подобен виду зависимости $\epsilon(T)$, для которой выполняется закон Кюри-Вейсса.

Обсуждается природа колебаний, наблюдаемых в НФ $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$, а также влияние дефектов на поведение исследуемых свойств $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ и $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$. Подобие аномалий $\beta(T)$ и $\epsilon(T)$ вблизи T_c в $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ и T_0 в $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ объясняется в рамках модели, учитывающей наличие прыжковой составляющей в электропроводности и поляризации.

9.16. УДК 537.226.4

Бравина С.Л., Кременчугский Л.С., Кладкевич М.Д., Морозовский Н.В., Самойлов В.Б., Майор М.М., Гурзан М.И., Высочан-

ский Д.М., Сливка В.Д. Пироэлектрические свойства кристаллов $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ // Неорган. материалы. 1987. Т.23, №5. С.733-738.

Изучены пироэлектрич. свойства кристаллов сегнетоэлектрика-полупроводника $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$. Установлено, что при комнатной т-ре пироэлектрич. параметры сравнимы с параметрами наиболее известных пироактивных материалов. Показано, что изменение технологических условий выращивания кристаллов влияет на стабильность доменной структуры.

РЖД 1987 8Н973

9.17. УДК 548.55:537.226/227

Бравина С.Л., Кременчугский Л.С., Морозовский Н.В., Высоканский Ю.М., Гурзан М.И., Сливка В.Д. Пироэлектрические исследования несоизмерной фазы в $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ // ФТТ. 1987. Т.29, №3. С. 740-743.

Методом динамического пироэлектрического эффекта выполнены исследования поляризации собственного сегнетоэлектрика $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$. Основное внимание обращено на НС фазу и обл. ограничивающих ее ФП. При прохождении НС фазы в цепи образца обнаружены электрические колебания, приобретающие явно выраженный релаксационный характер вблизи перехода в сегнетофазу (T_c). Анализ температурного поведения этих колебаний и скачков Баркгаузена в сегнетофазе, а также сигналов пироотклика позволяет заключить, что охлаждение $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ ниже T_c приводит к сосуществованию в определенном температурном интервале волны поляризации и мелкодоменной структуры. Последняя укрупняется при понижении температуры. При повышении т-ры после перехода из сегнетоэлектрической в НС фазу в образце остаются полярные области.

РЖД 1987 7Н912

9.18. Бравина С.Л. Пироэлектрические параметры кристаллов $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ // Тез. докл. III Всесоюз. конф. "Актуальные проблемы получения и применения сегнето- и пьезоактивных материалов и их роль в ускорении научно-технического прогресса". М.: НИИТЭХИМ, 1987. С.52.

Для монокристаллов $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$, испытывающих сегнетоэлектрический фазовый переход II-го рода вблизи 340 К, изучены температурные зависимости динамического пироотклика $U_{\text{П}}$, влияние величины и знака внешнего электрического напряжения $U_{\text{ВН}}$ на амплитудные и частотные характеристики $U_{\text{П}}$, а также влияние освещения на сегнетоэлектрические и электрические характеристики $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$. Показана возможность управления амплитудой и фазой $U_{\text{П}}$ дозированным воздействием $U_{\text{ВН}}$ при сохранении установленной величины $U_{\text{П}}$ в течение длительного времени и отсутствии $U_{\text{ВН}}$, что наряду с наличием значительного $U_{\text{П}}$ и возможностью управления его величиной с помощью освещения, интересно с точки зрения создания многофункциональных элементов электроники.

Полученные при 293 К значения пироэлектрических факторов качества $M_1=1,5 \cdot 10^{-10}$ А·м/Вт, $M_2=0,45 \cdot 10^{-12}$ Кл·м/Дж и $\text{tg} \delta=0,01$ позволяет рекомендовать монокристаллы $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ для пироэлектрических устройств.

9.19. УДК 537.227.

Бравина С.Л., Кременцугский Л.С., Морозовский Н.В., Строкач А.А. Низкотемпературный пироэлектрический эффект в одноосных сегнетоэлектриках типа смещения // УФЖ. 1988. Т.33, №7. С.1065-1072.

Теоретически и экспериментально изучен низкотемпературный пироэлектрический эффект в ряде одноосных сегнетоэлектри-

ков типа смещения. Предложена микроскопическая модель, в которой при рассмотрении взаимодействия акустических и оптических колебаний кристаллической решетки учтены пьезоэлектрический и стрикционный вклады. Результаты теории хорошо согласуются с полученными методом динамического пироэффекта экспериментальными данными для монокристаллов $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$, LiNbO_3 и LiTaO_3 .

10.20. Brockner W., Becker R., Eisenmann B., Schäfer H. Kristallstruktur und Schwingungsspektren des Caesium- und Kalium-Hexathiometadiphosphate $\text{Cs}_2\text{P}_2\text{S}_6$ und $\text{K}_2\text{P}_2\text{S}_6$ // Z.anorg.allg.

Chem. 1985. V.52. S.51-58.

Die neuen Verbindungen $\text{Cs}_2\text{P}_2\text{S}_6$ und $\text{K}_2\text{P}_2\text{S}_6$ kristallisieren orthorhombisch in der Raumgruppe Immm , $Z=2$ mit den Gitterkonstanten $\text{Cs}_2\text{P}_2\text{S}_6$: $a=894,4(3)$; $b=717,0(3)$; $c=949,0(3)$ pm;

$\text{K}_2\text{P}_2\text{S}_6$: $a=832,5(3)$; $b=686,4(3)$; $c=915,4(3)$ pm;

und sind dem $\text{Tl}_2\text{P}_2\text{S}_6$ isotyp. Sie enthalten diskrete $\text{P}_2\text{S}_6^{2-}$ -Anionen als Baugruppen. Zwei PS_4 -Tetraeder sind über eine gemeinsame Kante zum Hexathiometadiphosphat-Anion $\text{P}_2\text{S}_6^{2-}$ verknüpft.

Die FIR/IR- und Ramanspektren dieser Verbindungen konnten auf der Basis der $\text{P}_2\text{S}_6^{2-}$ -Einheiten mit D_{2h} -Symmetrie in Analogie zum isoelektronischen Al_2Cl_6 zugeordnet werden. Die Schmelzpunkte ergaben sich für $\text{Cs}_2\text{P}_2\text{S}_6$ zu $440 \pm 10^\circ\text{C}$ und für $\text{K}_2\text{P}_2\text{S}_6$ zu $508 \pm 10^\circ\text{C}$.

10.21. Brockner W., Ohse L., Eisenmann B., Schäfer H. Kristallstruktur und Schwingungsspektrum des Tetra-Thallium-Hexaselenodihypodiphosphates $\text{Tl}_4\text{P}_2\text{Se}_6$ // Z.Naturforsch.1985.

V.40a, N 10, S.1248-1252.

$Tl_4P_2Se_6$ crystallizes in the monoclinic system, space group $P2_1/c$ (No.14) with the lattice constants $a=1221,6(5)$; $b=903,8(3)$; $c=1230,0(5)$ pm; $\beta=98,9(1)^\circ$. In the new structure type there are two crystallographically different kinds of $P_2Se_6^{4-}$ anions. The Tl^1 ions show very distorted Se-coordination polyhedra with coordination numbers 6 to 8.

The far infrared, infrared and Raman spectra of the title compound have been recorded. The observed frequencies are assigned on the basis of $P_2Se_6^{4-}$ units with D_{3d} symmetry. The melting point of $Tl_4P_2Se_6$ is $485_{-5}^{+5}^\circ C$.

II.22. Бурцев Е.В., Лазарев В.Г., Родин А.И. Спектры фотопроводимости сегнетоэлектриков полупроводников $SbSJ$ и $Sn_2P_2S_6$ // IX Всесоюз. совещание по сегнетоэлектричеству. Ростов н/Д, 1979. Ч. II. С. 166.

Изучено спектральное распределение фотопроводимости в $SbSJ$ и $Sn_2P_2S_6$ в температурном интервале, включающем т-ру III. Особенностью спектров является наличие длинноволновых "хвостов", монотонно спадающих до энергий на 0,6-0,8 эВ, меньших ширины запрещенной зоны. Определена спектр. зависимость коэф. поглощения.

II.23. Бурцев Е.В., Лазарев В.Г., Проценко Н.П., Родин А.И. Фотопроводимость сегнетоэлектриков-полупроводников $SbSJ$ и $Sn_2P_2S_6$ в длинноволновой области спектра // Полупроводники-сегнетоэлектрики. 1985. №4. С. 83-87.

Изучено спектральное распределение фотопроводимости в сегнетоэлектриках-полупроводниках $SbSJ$ и $Sn_2P_2S_6$ в температурном интервале, включающем т-ру фазового перехода. Опреде-

лена спектральная зависимость коэф. оптич. поглощения, который подчиняется правилу Урбаха. Полученные результаты качественно могут быть объяснены влиянием флуктуаций поляризации, возрастающих вблизи точки Кюри.

РЖД 1987 ИИИ11

12.24. Бутурлакин А.П., Гурзан М.И., Сливка В.Д. Сегнетоэлектрические свойства кристаллов $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ // ФТТ. 1977. Т.19, вып.7. С.1990-1998.

Приведены результаты исследований сегнетоэлектрических свойств кристаллов $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$, полученных из газовой фазы. По температурным зависимостям спонтанной поляризации, коэрцитивного поля, диэлектрической проницаемости, пиротоков, проводимости и ширины запрещенной зоны определена температура Кюри ($T_c = 66 \pm 1^\circ\text{C}$). Обсуждается возможная природа фазового перехода.

РЖД 1977 ИИИ1839

12.25. Бутурлакин А.П., Герзанич Е.И., Тягур Ю.И., Гурзан М.И., Чепур Д.В. Влияние высокого гидростатического давления на оптические свойства полупроводника-сегнетоэлектрика $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ // Высокие давления и свойства материалов. Киев, 1980. С.29-32.

Исследовано влияние высокого гидростатич. давления (до 6 кбар) на спектры краевого поглощения нового полупроводника-сегнетоэлектрика $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ на монокристаллах, выращенных методами газотранспортных реакций с йодом. Расчитаны коэф. сдвига прямой и непрямой зоны в сегнетоэлектрической и параэлектрич. фазах. Сделаны предположения относительно фазового перехода в $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$.

РЖД 1980 7ИИ629

12.26. Бутурлакин А.П., Герзанич Е.И., Тягур Ю.И. Твердо-

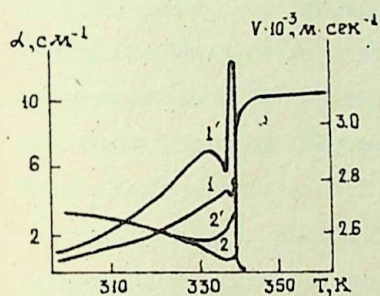
гидростатического
 тельные емкостные датчики давления / Ужгород.ун-т. Ужгород,
 1983. 30с. Деп. в УкрНИИТИ, №1417Ук-ДВЗ.

Обобщены имеющиеся в литературе данные по изучению емкостных твердотельных датчиков давления, а также приведены результаты свойств некоторых полупроводниковых кристаллов, обладающих сегнетоэлектрическими свойствами и являются новыми перспективными материалами для вторичных измерителей гидростатического давления. Представлены значения характеристик и параметров датчиков давления на основе кристаллов $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ и $\text{Bi}_x\text{Sb}_{1-x}\text{SJ}$ ($0,01 \leq x \leq 0,03$).

13.27. Валявичус В.Д., Самуленис В.И. Релаксация ультразвука вблизи фазового перехода в монокристаллах $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ // Тез. докл. XI Всесоюз. конф. по физике сегнетоэлектриков. Киев (Черновцы). 1986. Т.2, С.44.

Ультразвуковые свойства кристаллов $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ мало исследованы. Однако вблизи фазового перехода на гиперзвуковых частотах получены времена упругой релаксации гораздо меньше, чем на ультразвуковых частотах [1]. Измерения там были проведены только в направлении [010]. В настоящей работе представлены результаты температурных исследований скорости и затухания продольных ультразвуковых волн (УЗВ) вблизи фазового перехода при 338 К в монокристаллах $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ вдоль всех трех кристаллографических направлений в диапазоне частот 10–70 МГц. При фазовом переходе были обнаружены скачки скорости УЗВ, распространявшихся вдоль осей X, Y, Z, причем, наибольший скачок обнаруживается при распространении продольной волны вдоль сегнетоэлектрической оси X. При исследовании скорости и затухания УЗВ в сегнетоэлектрической фазе вдоль оси X обнаружены две области дисперсии: одна с временем релакса-

ции $\sim 10^{-8}/(T_c - T)$, другая $\tau \sim 10^{-11}/(T_c - T)$. На рисунке кривые 1, 2 соответствуют поглощению (1) и скорости (2) на частоте 10 МГц, а 1', 2' - на частоте 30 МГц. За высокочастотную область дисперсии ответственна релаксация поляризации, а существование ее вдоль сегнетоэлектрической оси связано с неоднородной поляризацией. Низкочастотная релаксация, видимо, связана с доменной структурой сегнетоэлектрика-полупроводника $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$. В парафазе имеется некоторое критическое умень-



шение скорости и увеличение поглощения с временем релаксации порядка $10^{-11}/(T - T_c)$, и это соответствует релаксации флуктуаций поляризации или дефектов.

Литература.

И. Ритус А.И., Рослик Н.С., Высочанский Ю.М., Грабар А.А., Сливка В.Ю. // ФТТ. 1985. Т.27, №7. С.2225-2228.

ИЗ.28. Валявичус В.Д., Самуленис В.И., Гурзан М.И. Упругие аномалии вблизи фазового перехода в направлении полярной оси в одноосном сегнетополупроводнике $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ // ФТТ. 1987. Т.29, вып.12. С.3703-3706.

Получены температурные зависимости скорости и затухания продольных УЗ-волн. Упругие аномалии вблизи точки Кюри имеют заметную частотную дисперсию, не подавлены диполь-дипольным взаимодействием, но уменьшаются при наложении постоянного электрич. поля. Данные объясняются наличием в сегнетополупроводнике встречных доменов. РЖФ 1988 8Н1421

ИЗ.29. УДК 537.226

Валявичюс В.Д., Самуленис В.И., Высочанский М.Ю., Майор М.М., Гурзан М.И. Скорость и поглощения ультразвука в сегнетоэлектрике с несоизмерной фазой $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ // ФТТ. 1989. Т.31, вып.7. С. 144-148.

Для кристаллов $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ приводятся результаты измерений температурных зависимостей продольного ультразвука в направлении трех главных кристаллографических осей. При фазовых переходах из нормальной фазы в несоизмерную и из несоизмерной в сегнетоэлектрическую имеют место критические аномалии скорости и поглощения ультразвуковых волн. Во всем температурном интервале существования несоизмерной фазы наблюдаются дополнительное поглощение, а также гистерезис скорости и поглощения, связанные с доменоподобными состояниями. В сегнетоэлектрической фазе для продольной волны, распространяющейся вдоль оси X, обнаружена частотная дисперсия скорости, наличие которой, как и для $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$, объясняется неоднородностью поляризации в направлении сегнетоэлектрической оси X. Кроме этого, в сегнетофазе имеются дополнительные доменные пики поглощения.

РЖФ 1990 ИНЕ70

И4.30. Высочанский Ю.М., Сливка В.Ю., Бутурлакин А.П., Гурзан М.И., Челур Д.В. Мягкая мода в $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ // ФТТ. 1978. Т.20, вып.1. С.90-93.

Методом КР света в интервале температур 283-363 К изучен спектр низкочастотных решеточных колебаний сегнетополупроводника $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$, претерпевающего сегнетоэлектрический фазовый переход $P2_1/c \rightarrow P_c$ при 339. Обнаружено резкое уменьшение частоты наиболее низкоэнергетической фононной моды сегнетофазы $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ симметрии A^I при переходе к T_c , что

согласуется с моделью мягкой моды для сегнетоэлектриков типа смещения. Частота мягкой моды связана соотношением Лиддана-Сакса-Теллера с диэлектрической проницаемостью кристалла. Структура сегнетофазы $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ является суперпозицией "замороженных" смещений атомов Sn в плоскости C в направлении, близком к $[101]$ направлению кристалла, отвечающих статистической части собственного вектора мягкой моды и структуры парафазы. Эти смещения являются причиной возникновения спонтанной поляризации в $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ ниже T_c .

14.31. Высочанский Ю.М., Сливка В.Ю., Ворошилов Ю.В., Гурзан М.И., Чепур Д.В. Поляризационные спектры комбинационного рассеяния сегнетополупроводника $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ // ФТТ. 1979. Т.21, вып.1. С.211-215.

Экспериментально изучены и проанализированы с помощью фактор-группового анализа поляризационные спектры комбинационного рассеяния сегнетополупроводника в $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ в двух фазах - сегнетоэлектрической и параэлектрической. С помощью рентгеноструктурного анализа определены параметры элементарной ячейки $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ в сегнетоэлектрической фазе ($a=11,42$; $b=7,60$; $c=6,33$ Å; $\beta=124,8^\circ$). Показано, что изменение симметрии кристалла при фазовом переходе обусловлено смещением атомов Sn на $0,25$ и $0,28$ Å в направлении, близком к $[101]$.

14.32. Высочанский Ю.М., Сливка В.Ю., Коперлес В.М., Гурзан М.И., Чепур Д.В. Сегнетоактивная мягкая мода в твердых растворах $(\text{Sn}_{1-x}\text{Pb}_x)_2\text{P}_2\text{S}_6$, $\text{Sn}_2\text{P}_2(\text{S}_{1-x}\text{Se}_x)_6$ // ФТТ. 1979. Т.21, №5. С. 1497-1501.

В работе изучены концентрационные зависимости темпера-

туры фазового перехода (ФП) сегнетоэлектрических твердых растворов замещения $(\text{Sn}_{1-x}\text{Pb}_x)_2\text{P}_2\text{S}_6$ и $\text{Sn}_2\text{P}_2(\text{S}_{1-x}\text{Se}_x)_6$. Исследовано, путем изучения комбинационного рассеяния света, влияние замещений $\text{Sn} \rightarrow \text{Pb}$ и $\text{S} \rightarrow \text{Se}$ на поведение мягкой моды в результате конденсации которой происходит ФП в данных твердых растворах. Изучена зависимость частоты мягкой моды от состава твердых растворов при 273 К. Определены температурные зависимости частоты мягкой моды при различных концентрациях компонент. Установлено, что относительное изменение частоты мягкой моды при изменении состава твердых растворов хорошо согласуется с концентрационным сдвигом температуры Кюри. Предполагается, что концентрационный сдвиг температуры Кюри в данных твердых растворах обусловлен перенормировкой частоты мягкой моды, вызванной отличием сил взаимодействия между замещающимися и незамещающимися атомами от сил, действующих в идеальном кристалле.

РЖ 1979.9EI594

14.33. Высочанский Ю.М., Сливка В.Ю., Ворошилов Ю.В., Гурзан М.И., Чепур Д.В. Модель фазового перехода в сегнетополупроводнике $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ и динамика его решетки // ФТТ. 1979. Т.21, вып.8. С. 2402-2408.

Исходя из кристаллоструктурного анализа сегнето- и парафазы $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ и изучения формы мягкой нормальной колебания, предложена модель фазового перехода (ФП) в данном материале. Определены нормальные координаты колебаний обеих фаз $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$. Проведена идентификация колебательных мод в спектрах КР кристалла $\text{Pb}_2\text{P}_2\text{S}_6$ путем сравнения их с КР $\text{Pb}_2\text{P}_2\text{S}_6$, $\text{Pb}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ и аниона $(\text{P}_2\text{S}_6)^{4-}$. Из сравнения температурных зависимостей пропускания SbSJ и $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ делается предположение о роде ФП в $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$.

РЖ 1979 IIEI538

И4.34. УДК 537.226.

Высочанский Ю.М., Гурзан М.И., Коперлес Б.М., Сливка В.Ю., Чепур Д.В. Сегнетоэлектрические свойства кристаллов $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ и твердых растворов $\text{Sn}_2\text{P}_2(\text{Se}_x\text{S}_{1-x})_6$ // УФЖ. 1979. Т.24, №11. С.1760-1762.

Изучались кристаллы соединений $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ и изоморфного ряда $\text{Sn}_2\text{P}_2(\text{Se}_x\text{S}_{1-x})_6$ с целью определения возможности получения сегнетоэлектрических материалов с непрерывно изменяющимися свойствами.

Измерены темп. зависимости диэлектр. проницаемости ϵ и спонтанной поляризации P_s , а также пиротока в режимах нагрева и охлаждения образца. Полученные результаты свидетельствуют о наличии сегнетоэлектрического ФП в $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ при 176 К. Аналогично $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ в кристаллах $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ с понижением темп. при 176 К происходит ФП типа смещения с изменением пространственной группы $P2_1/c \rightarrow P_c$.

При темп. ФП на темп. зависимости пропускания света фиксированной длины волны наблюдается изгиб (ФП 2 рода) в случае $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ и резкий скачок для $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ (ФП I рода).

РЖ 1979 ИИИ538

И4.35. Высочанский Ю.М., Гурзан М.И., Коперлес Б.М., Майор М.М., Чепур Д.В. Диэлектрические свойства кристаллов $(\text{Pb}_x\text{Sn}_{1-x})_2\text{P}_2\text{S}_6$ и $\text{Sn}_2\text{P}_2(\text{Se}_x\text{S}_{1-x})_6$ // Тездокл. Всесоюз. конф. "Материалы для оптоэлектроники". Ужгород, 1980. С.67-68.

Исследованы температурные зависимости диэлектрической проницаемости ϵ , спонтанной поляризации и пиротоков кристаллов сегнетоэлектрических твердых растворов (СЭТР) систем $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6 \rightarrow \text{Pb}_2\text{P}_2\text{S}_6$ и $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6 - \text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$.

Обнаружено, что с ростом содержания Рь или Се положение максимума на кривых $\epsilon(T)$ смещается в область низких температур с одновременным уменьшением максимальных значений ϵ . Различное влияние одинаковых концентраций свинца и селена на диэлектрические свойства СЭТР свидетельствуют о различных механизмах, обуславливающих концентрационную зависимость $T(X)$ для кристаллов $(Pb_xSn_{1-x})_2P_2S_6$ и $Sn_2P_2(Se_xS_{1-x})_6$.

Определены значения постоянных Кюри-Вейса и рассчитана сегнетостабильность исследуемых кристаллов. Показано, что уменьшение сегнетостабильности СЭТР с ростом X хорошо коррелирует с изменением $T(X)$.

Исходя из предположения, что температурные зависимости ϵ и "мягкой" моды в сегнетоэлектриках обусловлены балансом сил отталкивания и притяжения соответствующих ионов, проведено сопоставление диэлектрических свойств и параметров "мягкой" моды: относительного сдвига частоты "мягкой" моды и ее зависимости от температуры.

На основании полученных данных предложены модели динамики кристаллической решетки СЭТР систем $Sn_2P_2S_6 - Pb_2P_2S_6$ и $Sn_2P_2S_6 - Sn_2P_2Se_6$, согласно которым замена олова, являющегося ответственным за возникновение фазового перехода типа смещения более тяжелым свинцом, приводит к существенному понижению ТМП, в то время как замена серы, входящей в структуру PS_3 , селеном, в меньшей мере влияет на дестабилизацию кристаллической решетки исходного соединения $Sn_2P_2S_6$.

I4.36. УДК 537.226.4

Высочанский Д.М., Сливка В.Ю., Перечинский С.И., Коперлес Б.М., Гурзан М.И., Чепур Д.В. Влияние освещения на мяг-

кую моду и диэлектрические свойства $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ // УФЖ. 1980.
Т. 25, № 2. С. 281-284.

Путем изучения КР света исследовалась мягкая мода $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$. Из полученных результатов следует, что к понижению частоты мягкой моды, а в результате и к уменьшению температуры $\Phi\text{П}$ в $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ приводит одновременное возникновение неравновесных носителей заряда как в зоне проводимости, так и в валентной зоне. Наличие затянутого длинноволнового крыла полосы спектрального распределения фотостимулированного сдвига, позволяет сделать вывод, что этот эффект в определенной мере обусловлен и переходами с участием примесных уровней. Но в основном примесные уровни, по-видимому, обуславливают медленную релаксацию фотостимулированного сдвига температуры $\Phi\text{П}$ в $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$.

14.37. Высочанский Ю.М., Грабар А.А., Гомонай А.В., Фурцев В.Г., Сливка В.Ю., Чепур Д.В. Анизотропия взаимодействия мягких фононов в $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ с высоко- и низкочастотными решеточными возбуждениями // Тез. докл. Совещания по спектроскопии КР. 1983. С. 190-191.

14.38. Высочанский Ю.М., Грабар А.А., Перечинский С.И., Сало Л.А., Сливка В.Ю., Фабиан В.А., Фурцев В.Г. Нелинейные свойства сегнетоэлектрика $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ и твердых растворов на его основе // Тез. II Всесоюз. квант. "Актуальные проблемы получения и применения сегнето- и пьезоэлектрических материалов". М.: НИИТЭХИМ. 1984. Ч. П. С. 412.

Кристаллы $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ обладают сегнетоэлектрическим фазовым переходом ($\Phi\text{П}$) II рода при $T_c = 339 \text{ K}$ ($P_{2\text{I}}/c - P_c$): В

$\text{Sn}_2\text{P}_2(\text{Se}_x\text{S}_{1-x})_6$ при $x \approx 0,2$ происходит расщепление линии $\Phi\Gamma$ II рода на линии переходов II и I рода. В $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ они находятся при $T_I = 218 \text{ K}$, $T_C = 192 \text{ K}$, соответственно. Предполагается несоизмерность промежуточной фазы. Представляют интерес нелинейные свойства этих материалов и их поведение в окрестности переходов.

Измерена дисперсия показателей преломления $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ при комнатной температуре и рассчитаны условия фазового синхронизма. Изучена генерация второй оптической гармоники. Проведены температурные исследования оптической индикатрисы. Из анализа ее трансформации за счет появления спонтанной поляризации ниже T_C определены величины электрооптических постоянных. Результаты сопоставлены с данными прямых измерений зависимости показателей преломления от напряженности электрического поля.

В твердых растворах с расщеплением $\Phi\Gamma$ обнаружено аномальное возрастание эффекта самофокусировки излучения He-Ne лазера (6328 \AA , плотность мощности $P \approx 1,6 + 32 \text{ Вт/см}^2$) при температурах переходов и в промежуточной фазе. При $P = 32 \text{ Вт/см}^2$ температурный интервал существования промежуточной фазы для состава с $x = 0,4$ увеличивается в три раза. Обнаружена корреляция между возрастанием ширины промежуточной фазы и усилением эффекта самофокусировки при увеличении мощности излучения или содержания селена. Для составов с $x = 0,2; 0,3; 0,4; 0,6$ нелинейная добавка к показателю преломления, вычисленная из параметров самофокусировки, составляет $0,6; 2,6; 8,1; 27,3 \cdot 10^{-3}$ СГСЕ соответственно.

Полученные данные указывают на существенную квадратичную и кубическую оптическую нелинейность материалов типа $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$.

И4.39. УДК 548.0:536.42

Высочанский Ю.М., Герзанич Е.И., Грабар А.А., Майор М.М., Перечинский С.И., Сало Л.А., Сливка А.Г., Сливка В.Ю., Тягур К.И., Хома М.М. Фазовые диаграммы смешанных кристаллов типа $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$, феноменологический анализ и динамика решетки // Кристаллография. 1985. Т.30, вып.6. С.1116-1120.

Посредством изучения температурных зависимостей пропускания света из области краевого поглощения, диэлектрической проницаемости ϵ и генерации второй оптической гармоники прослежено поведение фазовых переходов при замещении в катионной подрешетке кристаллов $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ и $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ атомов Sn на Pb. По зависимости $\epsilon(T)$ определено влияние всестороннего сжатия на переходы в $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$. Проведен феноменологический анализ наблюдаемых явлений, а также расчет дисперсии фононов $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ в сегнетофазе.

И4.40. УДК 537.226.4

Высочанский Ю.М., Гурзан М.И., Майор М.М., Мотря С.Ф., Перечинский С.И., Поторий М.В., Сало Л.А., Хома М.М., Сливка В.Ю., Ворошилов Ю.В. Концентрационные зависимости температур и характера фазовых переходов в $(\text{Pb}_y\text{Sn}_{1-y})_2\text{P}_2\text{S}_6$ и $(\text{Pb}_y\text{Sn}_{1-y})_2\text{P}_2\text{Se}_6$ // ФТТ. 1985. Т.27, вып.3. С.858-864.

Замещение атомов Sn на Pb в катионной подрешетке $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ резко понижает температуру сегнетоэлектрического фазового перехода, не изменяя его род. Оставаясь непрерывным, он достигает 4,2 К при $y \approx 0,61$. Такое замещение в $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$, где сегнетоэлектрическому состоянию предшествует несоразмерная фаза, увеличивает ее температурную ширину. Несоразмерная фаза в

$(\text{Pb}_y\text{Sn}_{1-y})_2\text{P}_2\text{Se}_6$ при 4,2 К расположена в концентрационном интервале $0,4 \approx y \approx 0,64$. Зафиксировано подавление вклада солитонов в диэлектрическую проницаемость и аномального гистерезиса при температурах ниже 50 К. Обсуждается появление квантовых эффектов на температурных зависимостях диэлектрической проницаемости. Вид фазовой диаграммы смешанных кристаллов $\text{Sn}(\text{Pb})_2\text{P}_2\text{S}(\text{Se})_6$ анализируется в рамках эффективной одноионной модели.

14.41. УДК 536.424.1

Высочанский Ю.М., Гурзан М.И., Майор М.М., Сливка В.Ю., Фурцев В.Г., Хома М.М. Управление сегнетоэлектрическим состоянием в окрестности точки Лифшица с помощью электрического поля. // ФТТ. 1985. Т.27, №12. С.3676-3678.

Изучено влияние электрического поля на фазовые превращения в собственных сегнетоэлектриках $\text{Sn}_2\text{P}_2(\text{Se}_x\text{S}_{1-x})_6$, где с изменением химического состава при $x > 0,2$ линия ФП в однородное полярное состояние плавно расщепляется на линии ФП второго и первого рода, ограничивающие НС фазу. Установлено, что в кристаллах $\text{Sn}_2\text{P}_2(\text{Se}_x\text{S}_{1-x})_6$ с $x > x_{\text{Л}}$ постоянное электрическое поле переводит состояние с модулированной поляризацией в пространственно -однороднополяризованную фазу. И наоборот, в образцах с $x < x_{\text{Л}}$ путем наложения когерентного высокочастотного электрического поля сегнетофаза может быть трансформирована в модулированную структуру. В обоих случаях, очевидно, происходит "подстройка" пространственного распределения спонтанной поляризации под распределение напряженности наложенного поля.

14.42. Высочанский Ю.М., Фурцев В.Г., Хома М.М., Гурзан М.И., Сливка В.Ю. Расщепление сегнетоэлектрического фазового перехо-

да в поле лазерного излучения и его самофокусировка // ЖЭТФ. 1985. Т.89, вып.3(9). С.939-945.

Обнаружено, что поле непрерывного лазерного излучения расщепляет сегнетоэлектрический фазовый переход второго рода в смешанных кристаллах $\text{Sn}_2\text{P}_2(\text{Se}_x\text{S}_{1-x})_6$, на концентрационной фазовой диаграмме которых имеет место точка Лифшица, разделяющая переходы в соразмерную и несоизмерную фазы. Эффект максимален при совпадении направлений векторов поляризации световой волны и спонтанной поляризации кристалла. Результаты объясняются в рамках феноменологического подхода при учете квадратичного по полю взаимодействия с параметром порядка и его пространственными производными. В НС фазе, индуцированной изменением состава или повышением мощности, наблюдается сильная самофокусировка излучения. Ее зависимость от поляризации света коррелирует с фотоиндуцированным уширением НС фазы. Приводятся доводы в пользу того, что основной причиной данного явления является фотоупругий эффект, аномально возрастающий в НС фазе вблизи точки Лифшица вследствие увеличения податливости решетки относительно пространственно неоднородных упругих деформаций.

РЖ 1986 Н664

14.43. Высочанский Ю.М., Сливка В.Ю. Статистические и динамические свойства сегнетоэлектриков системы $\text{Sn}(\text{Pb})_2\text{P}_2\text{S}(\text{Se})_6$ // Тез. докл. XI Всесоюз. конф. по физике сегнетоэлектриков. Киев (Черновцы), 1986. Т.1. С.14.

Концентрационная фазовая диаграмма собственных сегнетоэлектриков типа $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ обладает двумя уникальными особенностями. Изменение состава анионной подрешетки в ряду $\text{Sn}_2\text{P}_2(\text{Se}_x\text{S}_{1-x})_6$ инициирует появление при $x \approx 0,28$ промежуточ-

ной несоразмерной (НС) фазы, а замещение катионов Sn Pb в рядах $(\text{Pb}_y\text{Sn}_{1-y})_2\text{P}_2\text{S}_6$ и $(\text{Pb}_y\text{Sn}_{1-y})_2\text{P}_2\text{Se}_6$ резко понижает температуры фазовых переходов (ФП) до 4,2 К. Изучение диэлектрических, оптических, тепловых и упругих параметров кристаллов $\text{Sn}_2\text{P}_2(\text{Se}_x\text{S}_{1-x})_6$ показало, что вид фазовой диаграммы и концентрационное изменение температурного поведения статистических свойств вблизи точки Лифшица (ТЛ) при $x \approx 0,28$ в общем согласуется с ожидаемыми в рамках теории Ландау, однако в окрестности ТЛ необходимо учитывать существенное влияние флуктуаций параметра порядка.

Такому выводу удовлетворяют и результаты исследований динамических свойств методами диэлектрической спектроскопии и рассеяния света. Если для кристалла $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$, в котором флуктуационные эффекты минимальны, при подходе к ФП со стороны парафазы статистическое значение диэлектрической проницаемости ϵ_0 практически определяется вкладом мягкой оптической моды на частотах порядка 10^{12} Гц, то в близком к ТЛ $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ в критической области возникает еще два диапазона частотной дисперсии $\epsilon(\omega)$ - возле 10^{10} и 10^8 Гц (здесь решеточный диэлектрический вклад составляет всего 5% от ϵ_0). Данные долговременные механизмы поляризации обусловлены, соответственно, сильно ангармоничной динамикой сегнетоактивной катионной подрешетки и релаксационной динамикой структурных кластеров - анионов $[\text{P}_2\text{S}_6]^{4-}$, окруженных катионами Sn^{2+} . Подтверждением этого является подавление низкочастотных диэлектрических вкладов при внесении в $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ "жесткой" примеси Pb, разбавляющей сегнетоактивную подрешетку Sn. О существенном различии гармонических жесткостей локальных потенциалов для атомов Sn и Pb свидетельствует двумодовая перестройка спектра мягких оптиче-

ских фононов в ряду $(\text{Pb}_y\text{Sn}_{1-y})_2\text{P}_2\text{S}_6$. Спектроскопические данные согласуются с видом фазовой диаграммы $\text{Sn}(\text{Pb})_2\text{P}_2\text{S}(\text{Se})_6$.

14.44. Высочанский Ю.М., Грабар А.А., Майор М.М., Перечинский С.И., Ризак В.М., Сливка В.Ю., Фурцев В.Г., Хома М.М. Критическое поведение одноосных сегнетоэлектриков $\text{Sn}_2\text{P}_2(\text{Se}_x\text{S}_{1-x})_6$ // Тез. докл. XI Всесоюз. конф. по физике сегнетоэлектриков. Киев (Черновцы), 1986. Т.2. С.118.

Для кристаллов собственных одноосных сегнетоэлектриков $\text{Sn}_2\text{P}_2(\text{Se}_x\text{S}_{1-x})_6$, обладающих точкой Лифшица (ТЛ) на концентрационной диаграмме состояния с $x_{\text{Л}} \approx 0,28$, которая разделяет фазовые переходы (ФП) в соразмерную и несоизмерную (НС) фазы, исследовано температурное поведение оптической индикатрисы, теплоемкости и рассеяния света. Установлено, что для параметра порядка критический индекс β равен 0,42 и $0,46 \pm 0,02$ в составах с $x=0$ и I, соответственно. С приближением к ТЛ его значение сильно уменьшается - $\beta = 0,20 \pm 0,02$ для $x=0,3$. При $x \rightarrow x_{\text{Л}}$ растут амплитуда и температурный интервал поправок к ходу теплоемкости, ожидаемому в рамках теории Ландау, Увеличивается интенсивность рассеяния света с приближением к ФП со стороны парафазы.

Экспериментальные результаты, вероятно, являются проявлением усиления роли флуктуаций параметра порядка в окрестности ТЛ. Этому способствует уменьшение корреляционного радиуса с приближением к данной поликритической точке [1], в результате чего вклад флуктуаций в аномалии физических свойств может возрастать, а дефектов - уменьшаться [2]. Наблюдаемое в $\text{Sn}_2\text{P}_2(\text{Se}_x\text{S}_{1-x})_6$ критическое поведение согласуется с оценкой температурной шири-

ны флуктуационной области - параметр Гинзбурга-Леванюка для $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ находится в пределах $10^{-1} + 10^{-2}$. С приближением к ТЛ область неприменимости теории Ландау увеличивается. Таким образом, НС фаза в близких к $x_{\text{Л}} = 0,28$ составах $\text{Sn}_2\text{P}_2(\text{Se}_x\text{S}_{1-x})_6$ находится в флуктуационной области.

Литература.

1. Hornreich R.M., Luban M., Shtrikman S. // Phys. Rev. Lett. 1975. V.35, N 25. P.1678-2681.
 2. Леванюк А.П., Осипов В.В., Сигов А.С., Собынин А.М. // ЖЭТФ, 1979. №. С.345-368.
- 14.45. Высочанский Ю.М., Фурцев В.Г., Хома М.М., Грабар А.А., Гурзан М.И., Майор М.М., Перечинский С.И., Ризак В.М., Сливка В.Ю. Критическое поведение одноосных сегнетоэлектриков $\text{Sn}_2\text{P}_2(\text{Se}_x\text{S}_{1-x})_6$ в окрестности точки Лифшица // ЖЭТФ. 1986. Т.91, вып.4(10). С.1384-1390.

Проведены исследования температурного хода параметров оптической индикатрисы, теплоемкости, комбинационного рассеяния света в обл. высоких и низких частот для собственных одноосных сегнетоэлектриков $\text{Sn}_2\text{P}_2(\text{Se}_x\text{S}_{1-x})_6$, на фазовой диаграмме которых имеется точка Лифшица, разделяющая ФП в соразмерную и несоизмерную фазы. Установлено, что с приближением к ТЛ изменяется характер температурной зависимости параметра порядка, растут амплитуда и температурный интервал поправок к ходу теплоемкости, описываемому в рамках теории Ландау, увеличивается интенсивность рассеяния света в окрестности ФП. Экспериментальные результаты, являющиеся возможным проявлением усиления роли флуктуаций параметра порядка в окрестности ТЛ, согласуются с оценкой температурной ширины флуктуационной области: пара-

метр Гинзбурга-Леванюка для $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ находится в пределах $10^{-1} - 10^{-2}$.

РЖД 1987 Н780

14.46. Высочанский Ю.М., Гурзан М.И., Ризак В.М., Сейковская Л.А., Сливка В.Ю., Фурцев В.Г., Хома М.М. Спектр мягких фононов и вид фазовой диаграммы сегнетоэлектриков $\text{Sn}(\text{Pb})_2\text{P}_2\text{S}(\text{Se})_6$ // ФТТ. 1987. Т.29, вып.2. С.530-534.

Путем изучения КР света обнаружена двумодовая концентрационная перестройка спектра мягких оптических фононов в $(\text{Pb}_y\text{Sn}_{1-y})_2\text{P}_2\text{S}_6$. При замещении атомов Sn на Pb происходит перераспределение интенсивностей от наиболее низкочастотных трансляционных мод катионов Sn, одна из которых мягкая, к жестким модам Pb. Последние не изменяют заметно свою частоту в широком темп. интервале, включающем темп. T_0 фазового перехода. Показана возможность рассмотрения атомов Pb как жесткой примеси, разбавляющей сегнетоактивную подрешетку катионов Sn. Учитывая данные об одномодовой трансформации спектра мягких фононов в ряду $\text{Sn}_2\text{P}_2(\text{Se}_x\text{S}_{1-x})_6$ в рамках микроскопической модели объяснены главные особенности фазовой диаграммы сегнетоэлектриков системы $\text{Sn}(\text{Pb})_2\text{P}_2\text{S}(\text{Se})_6$ - образование несоизмерной фазы при замещении атомов S на Se в анионной подрешетке, резкое понижение $T_0(y)$ и стабилизация парафазы вплоть до 4,2 К при близких концентрациях Pb в сульфидном и селенидном рядах твердых растворов.

РЖД 1987 6Н792

14.47. УДК 537.226.4:548.33

Высочанский Ю.М., Сливка В.Ю., Статистические и динамические свойства сегнетоэлектриков системы $\text{Sn}(\text{Pb})_2\text{P}_2\text{S}(\text{Se})_6$ // Изв.АН СССР. Сер. физ. 1987. Т.51, №12. С.2156-2161.

Приведены результаты исследований статистических и динамических свойств сегнетоэлектриков системы $\text{Sn}(\text{Pb})_2\text{P}_2\text{S}(\text{Se})_6$ позволившие проследить трансформацию их аномального поведения при переходе через ТЛ и при этом обнаружить сильный рост флуктуационных эффектов в ее окрестности, а также установить связь особенностей динамики параметра порядка ФП с общим выводом концентрационной диаграммы.

14.48. Высочанский Ю.М., Ризак В.М., Сливка В.Ю., Фурцев В.Г. Комбинационное рассеяние света на решеточных модах кристаллов $\text{Sn}(\text{Pb})_2\text{P}_2\text{S}(\text{Se})_6$ // Тез. докл. XX Всесоюз. съезда по спектроскопии. Киев, 1988. С.156.

14.49. Высочанский Ю.М., Майор М.М., Перечинский С.И., Сало Л.А., Сливка В.Ю. Пространственное распределение спонтанной поляризации в кристаллах $\text{Sn}_2\text{P}_2(\text{Se}_x\text{S}_{1-x})_6$ // Тез. докл. II Всесоюз. школы по физике и химии рыхлых и слоистых кристаллических структур. Харьков. ХПИ, 1988. С.23.

На концентрационной диаграмме состояния смешанных кристаллов собственных сегнетоэлектриков $\text{Sn}_2\text{P}_2(\text{Se}_x\text{S}_{1-x})_6$ при $x_1 \approx 0,28$ имеет место точка Лифшица (ТЛ) – тройная точка, в которой сходятся параэлектрическая и соразмерная ей сегнетоэлектрическая фазы, а также несоразмерная (НС) фаза с модулированным распределением спонтанной поляризации. НС фаза ограничена линиями фазовых переходов (ФП) второго рода $T_1(x)$ и первого рода $T_0(x)$, плавно сливающимися в линию непосредственных переходов второго рода из пара- в сегнетофазу $T_0(x)$ при $x < x_1$. В окрестности ТЛ дисперсия жесткости для флуктуаций параметра порядка по направлению волнового вектора модуляции структуры достато-

чно плоская. Это придает критическому поведению черты, характерные для квазидвумерных систем - критические индексы для теплоемкости α , восприимчивости γ и параметра порядка β заметно отличаются от их значений для ФП второго рода в трехмерной системе. Например, для состава с $x=0,3$ $\beta \approx 0,19$.

По данным исследований температурных зависимостей диэлектрической проницаемости и пьезоэлектрического тока в кристаллах $\text{Sn}_2\text{P}_2(\text{Se}_x\text{S}_{1-x})_6$ с $x > x_c$ при понижении температуры внутри НС фазы (для $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ $T_i \approx 221$ К, $T_c \approx 193$ К) синусоидальная волна спонтанной поляризации из-за роста амплитуды высших гармоник трансформируется в последовательность доменоподобных стенок, которая при ФП первого рода преобразуется в мелкодоменную структуру. Фазовая граница на линии $T_c(x)$ и доменная структура в сегнетоэлектрическом состоянии наблюдалась с помощью поляризационного оптического микроскопа. Обнаружена достаточно регулярная структура, ориентированная под углом к оси спонтанной поляризации. Ее средний период, например для $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ при $T_0 - T = 3$ К, составляет 30 мкм. Изменение доменной структуры кристаллов $\text{Sn}_2\text{P}_2(\text{Se}_x\text{S}_{1-x})_6$ с увеличением содержания Se определяется изменением температурной зависимости энергии доменных стенок при $x \rightarrow x_L$. Исследовано влияние примесей и дефектов на пространственное распределение спонтанной поляризации в сегнетоэлектрической и НС фазах $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$.

Майор

И4.50.Высочанский Д.М., М.М., Ризак В.М., Сливка В.Ю., Хома М.М. Трикритическая точка Лифшица на фазовой диаграмме сегнетоэлектриков $\text{Sn}_2\text{P}_2(\text{Se}_x\text{S}_{1-x})_6$ // ЖЭТФ. 1989. Т.95, вып.4. С. 1355-1365.

Исследованы температурные зависимости изобарической теп-

емкости и диэлектрической проницаемости собственных одноосных сегнетоэлектриков $\text{Sn}_2\text{P}_2(\text{Se}_x\text{S}_{1-x})_6$, на T-x-диаграмме которых имеет место точка Лифшица. С ростом содержания селена линия $T_0(x)$ сегнетоэлектрических фазовых переходов из пара- в сегнетофазу при $x_{\text{д}} \approx 0,28$ плавно расщепляется на линии $T_1(x)$ и $T_c(x)$, ограничивающие несоразмерную фазу. Установлено, что при замещении S на Se переходы на линии $T_0(x)$ приближаются к трикритической точке, но становятся переходами первого рода лишь при $x > 0,6$, где они уже виртуальные. Из анализа экспериментальных данных в приближении среднего поля следует, что при гидростатическом сжатии $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ тройной точке, в которой сходятся пара-, сегнето- и несоразмерные фазы, предшествует изменение рода линий сегнетоэлектрических фазовых переходов: на T-P-диаграмме при $x=0$ последовательно достигаются трикритическая и тройная точка, а точка Лифшица является виртуальной. Определена область T-P-x-диаграммы $\text{Sn}_2\text{P}_2(\text{Se}_x\text{S}_{1-x})_6$, в которой находится трикритическая точка Лифшица, являющаяся пересечением линий точек Лифшица и трикритических точек. Значения критических индексов для параметра порядка и теплоемкости исследованных сегнетоэлектриков подтверждают близость происходящих в них фазовых переходов к такой точке высшего порядка.

РЖФ 1989 7Н749

14.51. УДК 537.226

Височанский Ю.М., Грабар А.А., Ризак В.М., Хома М.М. Динамика решетки и вид фазовых диаграмм сегнетоэлектриков системы $\text{Sn}(\text{Pb})_2\text{P}_2\text{S}(\text{Se})_6$ // Тез. докл. XII Всесоюз. конф. по физике сегнетоэлектриков. Ростов н/Д, 1989. Т.2. С.38.

В рамках модели жестких ионов по программе [1] рассчитаны

фононные дисперсионные ветви сегнетоэлектрических кристаллов $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ и $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$. Показано, что наблюдаемая экспериментально решеточная неустойчивость может быть смоделирована варьированием эффективных зарядов ионов. При этом структура $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ в большей степени чем в $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ предрасположена к конденсации связанных оптической и акустической ветвей вне центра зоны Бриллюэна. Анализ структуры и результатов динамических расчетов позволил дать качественное объяснение вида фазовой T-p-x-диаграммы смешанных кристаллов системы $\text{Sn}(\text{Pb})_2\text{P}_2\text{S}(\text{Se})_6$. Рост короткодействующего отталкивания между атомами олова и халькогена при сжати или замещении S на Se обуславливает понижение температур' переходов. Перенормировка короткодействующего взаимодействия в подрешетке анионов $[\text{P}_2\text{S}(\text{Se})_6]^{4-}$ является основной причиной возникновения несоразмерной фазы (НCF). Замена Sn на Pb эквивалентна разбавлению сегнетоактивной подрешетки. Происходящее при этом усиление связи металл-халькоген уменьшает перенормировку межанионного взаимодействия давлением или замещением в анионной подрешетке.

Проанализирован вид фазовой диаграммы данной системы в координатах параметров $\alpha - \beta - \delta$ теории Дандау, который иллюстрирует особенности их T-p-x-диаграммы. На T-p диаграмме $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ возникновению НCF предшествует изменение рода сегнетоэлектрического фазового перехода со второго на первый и реализуется ситуация близкого расположения трикритической и тройной точек, которые в T-p-x пространстве для смешанных кристаллов $\text{Sn}_2\text{P}_2(\text{Se}_x\text{S}_{1-x})_6$ сходятся в трикритической точке Лифшица, где $\alpha = \beta = \delta = 0$ [2]. Достижение такой мультикритической точки возможно при сжатии $\text{Sn}_2\text{P}_2(\text{Se}_x\text{S}_{1-x})_6$ с $x < 0,28$ либо при замещении в этих составах Sn на Pb.

Литература.

1. Chaplot S.L. // В.А.Р.С. № 972. P.1-64.
2. Высочанский Ю.М., Майор М.М., Ризак В.М. и др.// ЖЭТФ. 1989. Т.97., №4. С.1054-1064.

14.52. УДК 537.226.4

Высочанский Ю.М., Майор М.М., Ризак В.М., Перечинский С.И., Хома М.М. Термодинамическое описание сегнетоэлектриков $\text{Sn}_2\text{P}_2(\text{Se}_x\text{S}_{1-x})_6$ с точкой Лифшица и "виртуальной" трикритической точкой на концентрационной фазовой диаграмме// Тез.докл. XII Всесоюз.конф. по физике сегнетоэлектриков. Ростов-н/Д, 1989. Т.2. С.139.

Собственный одноосный сегнетоэлектрик $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ претерпевает при T_0 фазовый переход (ФП) второго рода. При замещении серы на селен в ряду $\text{Sn}_2\text{P}_2(\text{Se}_x\text{S}_{1-x})_6$ для $x > 0,28$ непосредственные переходы из пара- в сегнетофазу становятся "виртуальными" - линия $T_0(x)$ расщепляется на линии переходов второго $T_1(x)$ и первого $T_c(x)$ рода, ограничивающие несоразмерную (НС) фазу. По данным измерений температурных зависимостей теплоемкости, диэлектрической проницаемости и на основании анализа влияния на НС фазу сопряженного параметру порядка η внешнего электрического поля установлено изменение рода линии $T_0(x)$ со второго на первый при $x \approx 0,6$. Таким образом, критическое поведение сегнетоэлектриков $\text{Sn}_2\text{P}_2(\text{Se}_x\text{S}_{1-x})_6$ определяется наличием наряду с точкой Лифшица при $x_{\text{Л}} \approx 0,28$ и "виртуальной" трикритической точки вблизи $x \approx 0,6$. При этом непрерывный характер переходов из пара в НС фазу на линии $T_1(x)$ сохраняется благодаря сильной связи параметра порядка с деформацией. Дальнействующие упругие силы обуславливают наличие "щели" между значениями коэффициента при инварианте η^4 в соразмерной и мо-

дулированной фазе. С учетом этого факта, а также поправки к этому коэффициенту, определяемой величиной вектора модуляции, описано концентрационное изменение вида аномалий на температурных зависимостях термодинамических функций в приближении линейного изменения коэффициентов термодинамического потенциала от значений, удовлетворяющих сегнетоэлектрическому ФП в $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ к значениям, соответствующим последовательности переходов пара-НС-сегнетофаза в $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$. Построенный термодинамический потенциал позволяет сопоставить экспериментальные данные по тепловым, упругим, диэлектрическим и оптическим свойствам смешанных кристаллов $\text{Sn}_2\text{P}_2(\text{Se}_x\text{S}_{1-x})_6$.

I4.53. Vysochansky Yu. M., Нома М.М., Perechinsky S.I. Tricritical Lifshitz point on the state diagram of $\text{Sn}_2\text{P}_2(\text{Se}_x\text{S}_{1-x})_6$
 // The seventh international meeting on ferroelectricity.
 Saarbrücken, F.R.Germany, 1989. S.192.

A proper uniaxial ferroelectric $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ undergoes the second order phase transition at $T_0 \approx 339$ K. With S substituting for Se in $\text{Sn}_2\text{P}_2(\text{Se}_x\text{S}_{1-x})_6$ series an incommensurate (IC) phase appears at $x > 0,28$. The limiting lines of the second $T_1(x)$ and the first $T_c(x)$ order transitions merge smoothly at the Lifshitz point (LP) at $x \approx 0,28$ with the $T_0(x)$ line.(1). On approaching LP the wave vector of IC phase modulation continuously decreases, in its vicinity the role of fluctuational effects increases. On the temperature-pressure diagram for $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ the IC phase is observed as well (2), however here the $T_1(p)$ and $T_c(p)$ lines merge in a triple point under a definite angle. On the basis of concentrational variation values of heat capacitance temperature dependence form, of a dielec-

tric constant, of the order parameter it was found that on T-x-p diagram of $\text{Sn}_2\text{P}_2(\text{Se}_x\text{S}_{1-x})_6$ tricritical Lifshitz point exists (TCLP) [3], in which the line of tricritical points and the Lifshitz points line merge. TCLP can be reached under the hydrostatic pressure of a mixed crystal with $x \approx 0,28$. The tricritical indices values for thermodynamic functions agree with the proximity of phase transitions to such multicritical point.

References.

1. Homonnai A.U., Grabar A.A., Vysochansky Yu. M., Belyajev A.D., Machulin V.F., Gursan M.M., Slivka V.Yu. // Sov. Phys. Solid State. 1981. 23. 3602.
2. Slivka A.G., Gerzanich E.I., Tyagur Yu.E., Yatskovich I.I. // Ukr. Phus. Journ. 1986. 31. 1372.
3. Vysochansky Yu.M., Major M.M., Rizak V.M., Slivka V.Yu., Homa M.M. // Journ. Exper. Teor. Phys. 1989. 95. 1054.

И4.54. УДК 537.226.4

Высочанский Д.М., Гурзан М.И., Майор М.М., Ризак В.М., Сливка В.Д. Влияние поверхностного слоя на диэлектрические свойства сегнетоэлектрика $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ // УДЖ. 1990. Т.35, №3. С.448-450.

Обнаружена зависимость диэлектрической проницаемости кристалла $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ в области фазового перехода от толщины образца. Наблюдаемый эффект связывается с существованием по-

верхностных диэлектрических слоев. Исследованы температурные зависимости пироэлектрического коэффициента γ для образцов различных толщин. Сдвиг максимума γ (Т) с утоньшением кристалла в область более высоких температур объясняется влиянием поверхностных слоев на температурный ход спонтанной поляризации.

РЖД 1990 6H849

I4.55. Высочанский Ю.М., Гурзан М.И., Майор М.М., Рогоач Е.Д., Савенко Ф.И., Сливка В.Ю. Пьезоэлектрические свойства монокристаллов $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ // Кристаллография. 1990. Т.35, №3. С.784-786.

Проведены измерения пьезоэлектрических и электромеханических параметров монокристаллов $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$. Полученные результаты указывают на то, что монокристаллы $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ значительно превосходят по своим параметрам известные высокоэффективные пьезоматериалы и, возможно, могут найти применение в акустоэлектронике.

I4.56. УДК 537.226.4

Высочанский Ю.М., Майор М.М., Ризак В.М., Перечинский С.И., Сливка В.Ю., Хома М.М. Термодинамическое описание сегнетоэлектриков $\text{Sn}_2\text{P}_2(\text{Se}_x\text{S}_{1-x})_6$ с точкой Лифшица и "виртуальной" трикритической точкой на концентрационной фазовой диаграмме // Изв.АН СССР. Физика. 1990. Т.54, №4. С.677-681.

Для собственных сегнетоэлектриков $\text{Sn}_2\text{P}_2(\text{Se}_x\text{S}_{1-x})_6$ в приближении линейного по концентрации изменения коэффициентов термодинамического потенциала в окрестности точки Лифшица и "виртуальной" трикритической точки при учете связи параметра порядка с упругими деформациями объяснены изменения в зависимости от состава температурных аномалий теплоемкости, спонтанной поляризации и вида концентрационной фазовой диаграммы.

РЖД 1990 9H685

Височанський Ю.М., Влох Р.О., Грабар О.О., Кітик І.В.
Поляризаційні розщеплення в електронних спектрах кристалів
 $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ // Вісник Львів.ун-ту.Сер.фіз. 1990. Вип.23.С.34-38.

Мета роботи - розрахувати оптичні функції монокристалів
 $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$, визначити кількісні параметри зонної структури та
Ідентифікувати відповідні міжзонні оптичні переходи.

Проведено аналіз спектрів відбивання монокристалів
для х-зрізу. Спектри знімали для поляризацій $\vec{E} \parallel \vec{Y}$ і $\vec{E} \parallel \vec{Z}$.
Оптичні функції, отримані для двох поляризацій, вказують на сут-
тєвий вплив анізотропії кристалічного поля. Так, в районі 2,75
еВ спостерігається характерний максимум для обох поляризацій
світла. Проте уже в області енергій 2,4...4 еВ структура отри-
маних спектрів та їх форма значно відрізняються. Зокрема, для
 $\vec{E} \parallel \vec{Z}$ в інтервалі енергій 3...4еВ $\epsilon_2(E)$ постійно зростає з
максимумом при 3,80 еВ, а для $E \parallel Y$ аналогічний максимум спо-
стерігається при $E=3,32$ еВ. З другого боку, кількість максиму-
мів $\epsilon_2(E)$ для $\vec{E} \parallel \vec{Z}$ значно більша, ніж для $\vec{E} \parallel \vec{Y}$. Значний пе-
рерозподіл інтенсивності відбувається при $E=3,22$ еВ. Весь
спектр $\epsilon_2(E)$ для $\vec{E} \parallel \vec{Z}$ зсунутий в більш високоенергетичну
область. Це неважко пояснити, виходячи з теоретико-групових
правил відбору, оскільки для $\vec{E} \parallel \vec{Z}$ дозволених переходів трохи
більше, ніж для $\vec{E} \parallel \vec{Y}$.

Проведена напівкількісна ідентифікація головних смуг у
спектрах фундаментального поглинання кристала $\text{Sn}_2\text{Pb}_2\text{S}_6$. Пер-
ша ділянка зумовлена переходами між верхньою валентною зоною,
генетично сформованою р-станами сірки та Р-орбіталями фосфору,
а друга - вклученням в переходи підзони, сформованої з Sn.
Крім того, в області 5 еВ спостерігаються переходи на верхні
рівні зони провідності, сформованої р-станами сірки.

14.58. Vysochansky Yu.M., Slivka V.Yu., Furtsev V.G. The elastic light scattering at the phase transition in $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ ferroelectric crystals // Eight international conference on ternary and multinary compounds. Kishenev, 1990, P.87.

The phase transition at 339 K in proper uniaxial ferroelectrics of $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ is accompanied by symmetry transformation $P2_1/c \leftrightarrow Pc$. Spontaneous polarization vector \vec{P}_s lies in the (010) symmetry plane. Raman light scattering researches revealed that critical dynamic in this material has complicated behavior - the spectrum of dynamical fluctuations of the order parameter is not described by a one-phonon oscillator response. The aim of the presented paper is investigation of statical fluctuations of the order parameter at the phase transition. An information about it may be obtained from elastic light scattering investigations.

The light scattering intensity temperature dependences of unshifted frequency of the He-Ne laser radiation were studied. The anomalous growth of the intensity scattering restricted by $0 \pm 2^\circ$ angles in the narrow temperature region (3K) near phase transition point was founded. The meaning of the intensity peak depends on numerous factors, particularly on a temperature speed variation and the sample previous history. The maximal intensity growth is reached when the sample is cooled after annealing in paraelectric phase. The scattering intensity depends also on light polarization vector orientation relatively to crystallographic directions. If a light polarization vector is directed in (010) symmetry plane the light undergoes the greatest scattering. The external electric field, which is detected coaxially with \vec{P}_s , and the growth of the laser radiation power lead to the scattering reducing.

It is suggested that scattering anomalous growth is connected with the domain structure creation at the phase transition.

15.59. УДК 537.226

Влох Р.О., Высочанский Ю.М., Грабар А.А., Китык А.В.

Электрооптический эффект в сегнетоэлектрике $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ // Тез. докл. УП Всесоюз. конф. "Химия, физика и техническое применение халькогенидов". Ужгород, 1968. Ч.Ш. С.294.

Сегнетоэлектрик $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ претерпевает фазовый переход второго рода с изменением симметрии $P2_1/c \rightarrow P_c$ при температуре $T_c = 339$ К. Данный материал характеризуется высокими значениями показателей преломления, нелинейных оптических коэффициентов, значительным спонтанным электрооптическим эффектом и является перспективным для применения в оптоэлектронике. В данной работе изучался индуцированный электрооптический эффект в сегнето- и парафазе кристалла.

Измерения индуцированного изменения двулучепреломления проводилось методом Сенармона на (100)-срезе и с приложением внешнего поля вдоль направления $[100]$, совпадающем с направлением вектора спонтанной поляризации кристалла (продольный эффект).

В центросимметричной параэлектрической фазе кристалла зависимость приращения двулучепреломления от внешнего поля имеет квадратичный характер. В сегнетофазе наблюдается электрооптический гистерезис, для которого значение коэрцитивного поля превышает величину, определенную по петле диэлектрического гистерезиса. Это свидетельствует о наличии в кристалле областей, которые не переполяризуются полностью при исследовании диэлектрического гистерезиса на частоте 50 Гц. Ассиметрия петли электрооптического гистерезиса является результатом значительной униполярности кристалла.

На температурных зависимостях приращения двулучепрелом-

ления при различных значениях приложенного напряжения наблюдается размытие фазового перехода, увеличивающееся с повышением напряженности электрического поля. Линейный характер изменения величины размытия с изменением поля свидетельствует о том, что конечная величина размытия, наблюдающаяся без приложения внешнего поля, обусловлена униполярностью кристалла. Сделаны оценки внутренних полей.

Полученные результаты свидетельствуют о перспективности применения $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ в качестве электрооптического материала.

И5.60. УДК.537.226

Влох Р.О., Грабар А.А. Барические и полевые зависимости двупреломления сегнетоэлектрика $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ в области фазового перехода // Тез. докл. XII Всесоюз. конф. по физике сегнетоэлектриков. Ростов-н/Д., 1989. С.73.

Температурные зависимости двупреломления Δn сегнетоэлектрика $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$, претерпевающего фазовый переход (ФП) второго рода $\text{P2}_I/\text{с} - \text{Pc}$ при температуре $T_0 \approx 339 \text{ K}$, исследовались методом Сенармона при гидростатическом сжатии до 2,6 кбар. При $p_K = 1,8$ кбар происходит расщепление линии ФП на две - второго (T_i) и первого (T_c) рода. Анализируются отличия p - T диаграммы $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ и концентрационной диаграммы твердых растворов $\text{Sn}_2\text{P}_2(\text{Se}_x\text{S}_{1-x})_6$ с точкой Лифшица при $x_L \approx 0,28$ [1]. Для барической диаграммы характерна линейная зависимость ширины промежуточной фазы $T_i - T_c$ и скачка n при T_c от давления выше p_K . Барическая зависимость критического индекса β для параметра порядка $\eta \sim [T_0(T_i) - T]^{-\beta} \sim \Delta n$, определенная логарифмированием зависимостей $\delta(\Delta n)$ от T , имеет минимум при p_K . В этой точке $\beta = 0,32 \pm 0,02$, тогда как для $\text{Sn}_2\text{P}_2(\text{Se}_x\text{S}_{1-x})_6$ вблизи x_L $\beta =$

$0,20 \pm 0,02 [I]$. Указанные обстоятельства свидетельствуют о том, что тройная точка на p - T диаграмме $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ отличается от точки Лифшица на концентрационной диаграмме при атмосферном давлении.

Изучены также полевые зависимости двупреломления в пара- и сегнетофазе на срезах, перпендикулярных полярной оси кристалла. Ниже T_0 получены кривые электрооптического гистерезиса типа "бабочка", а выше T_0 - квадратичная зависимость $\delta(\Delta n) \sim E^2$. Размытие температурной зависимости n в окрестности $\Phi\Pi$, а также асимметрия петли гистерезиса, объясняются униполярностью кристалла с внутренним полем до 1 кВ/см, а завышенные по сравнению с полученными методом Соьера-Тауэра значения коэрцитивного поля - экранированием электрического поля внутри образца свободными носителями заряда.

Литература.

1. Высочанский Д.М., Фурцев В.Г., Хома М.М. и др. // ЖЭТФ. 1986. Т.91, №4. С.1384-1390.

16.61. Volkov A.A., Lebedev S.P., Afanas'eva N.I., Vysochan-sky Yu.M., Grabar A.A., Slivka V.Yu. Long-wave excitations in $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ crystals // In: 5-th European Meeting on Ferroelectricity. Spain, 1983. P.327.

16.62. Волков А.А., Козлов Г.В., Афанасьева Н.И., Высочанский Д.М., Грабар А.А., Сливка В.Ю. Низкочастотные моды в ИК спектрах кристалла $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ // ФТТ. 1983. Т.25, №9. С.2527-2578.

Выполнены измерения диэлектрических спектров $\epsilon'(\nu)$ и $\epsilon''(\nu)$ сегнетоэлектрического кристалла $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ на частотах $5+18 \text{ см}^{-1}$ в широком интервале температур, включающем точку фазового перехода ($T = 339 \text{ К}$). В параэлектрической фазе обнаруже-

но низкочастотное колебание решетки симметрии B_u . Его частота, как и частота возбуждения A' сегнетофазы остается конечной при температуре фазового перехода, а диэлектрический вклад на порядок ниже статистического значения диэлектрической проницаемости $\epsilon_0(T_c)$.

РЖФ 1984 2Н794

16.63. Волков А.А., Козлов Г.В., Петцелт Я. Новые данные о мягких модах в классических сегнетоэлектриках // Тез.докл. XI Всесоюз. конф. по физике сегнетоэлектриков. Киев(Черновцы), 1986.

Т.1. С.26-27.

В изучении свойств сегнетоэлектриков уже на протяжении двух десятков лет эксплуатируется концепция мягкой моды, позволявшая в общих чертах хорошо понять основные закономерности динамики сегнетоэлектриков. Актуальной стала задача модельного описания в рамках этого представления конкретных ситуаций в кристаллах, что оказалось делом достаточно сложным из-за сильной связи мягких мод вблизи фазовых переходов с другими степенями свободы (проблема центрального пика).

Этот мало изученный вопрос исследован нами для ряда классических сегнетоэлектриков на основе анализа экспериментальных данных по дисперсии диэлектрической проницаемости, полученных методом субмиллиметровой ЛОВ-спектроскопии на частотах 3-30 см^{-1} . Из характера температурного поведения частот мягких мод и из сравнения величин их диэлектрических вкладов со статистикой получены указания на существование дополнительных к мягкой моде низкочастотных собственных возбуждений в $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$, TSCC, LCO, наличие центрального пика, индуцированного мягкой модой в SbS_2 , PGO, TGS. Не обнаружилось центрального пика в KDP, LHP, TU, BaTiO_3 .

Для TGS и BaTiO_3 решение проблемы центрального пика явилось особенно принципиальным, т.к. изменяет существовавшие представления. Давно известная в TGS критическая релаксация, например, должна рассматриваться теперь как не имеющая своей собственной силы осциллятора и появляющаяся в СВЧ спектрах только из-за взаимодействия с истинной мягкой модой, наблюдаемой в субмиллиметровых спектрах.

I7.64. Ворошилов Ю.В. Некоторые аспекты кристаллохимии сложных халькогенидов и халькогалогенидов для оптоэлектроники // Тез. докл. Всесоюз. конф. "Материалы для оптоэлектроники" Ужгород, 1980. С.6-7.

Рассмотрены кристаллохимические данные некоторых семейств халькогенидов и халькогалогенидов в связи с их нелинейными, электрооптическими, акустооптическими, сегнетоэлектрическими, гиротропными и др. свойствами: прутита (Ag_3AsS_3 , Ag_3SbS_3 , Ag_3AsSe_3 , Tl_3AsS_3 , Tl_3AsSe_3), халькопирита и тиогаллата (AgGaS_2 , CdGa_2S_4 , InPS_4), кордероита ($\text{Hg}_3\text{S}_2\text{Cl}_2$, $\text{Hg}_3\text{Te}_2\text{Cl}_2$, $\text{Hg}_3\text{Te}_2\text{Br}_2$) арриродита (Ag_8GeS_6 , Cd_4GeS_6 , $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{Cl}$, Cu_7PS_6), SbSJ , Tl_3AsS_4 , $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ и другие. Анализируется влияние координационных характеристик атомов, степени и вида ацентричности структуры, коэффициента дефектности соединения, плотности упаковки, характера химической связи на величину свойств.

I7.65. Ворошилов Ю.В. Систематика соединений по дефектности - избыточности и поиск на ее основе новых материалов с специальными свойствами // Тез. докл. II Всесоюз. конф. по физико-химическим основам технологии сегнетоэлектрических и родственных материалов. М.: Наука, 1983. С.6.

Для современных приборов оптоэлектроники особенно важное значение сейчас приобретают халькогенидные и галогенидные материалы сложного состава благодаря их широким диапазонам прозрачности, перекрывающим атмосферные окна, часто при этом захватывая и видимую область. Сильная электронная поляризуемость их атомов, определяющая повышенные значения коэффициентов тензоров специальных свойств, технологичность кристаллов, возможность управления их составом, устойчивость к реагентам, резкая анизотропия свойств делают их конкурентно способными традиционным оксидным материалам. Анализ литературных данных позволяет утверждать, что повышение значения упругооптических, электрооптических, пьезо- и пьезоэлектрических и т.п. коэффициентов вещества, обогащенные существенно электроотрицательными элементами. С другой стороны, вещества в составе которых преобладают одновалентные металлы, часто проявляют суперионную проводимость. В этой связи плодотворной обещает быть систематика веществ на основе количественной характеристики, учитывающей число валентных электронов атомов и соотношение металлов и неметаллов (катионов и анионов) в их составе. Вслед за алмазоподобными полупроводниками, часто характеризующимися по степени валентной электронной концентрации ВЭК как нормальные, дефектные и избыточные с ВЭК, соответственно равной нулю, большей или меньшей 4, предлагается систематизировать сложные пниктиды, халькогениды, галогениды и родственные соединения безотносительно к их структурам по величине введенных нами коэффициентов дефектности $\gamma = \text{ВЭК} : 4 - I$ или избыточности $\gamma' = I - \text{ВЭК} : 4$. Дефектность показывает число вакансий в катионном ансамбле ячейки по отношению к числу всех ее атомов относительно катион-анионного равенства, а избыточность — отношение числа избыточных катионов к суммарному числу атомов. Дефектность пниктидов, халькогенидов и галогенидов меняется от нуля до 0,25, 0,50, и 0,75 соответ-

ственно.

В частности, интенсивности вторых гармоник оптически нелинейных структурно родственных фаз Cd_4GeS_6 , $\text{Cd}_{14}\text{P}_4\text{S}_{24}$, $\text{Cd}_{13}\text{P}_4\text{S}_{22}\text{J}_2$ с $\gamma = 0,091$, $0,143$ и $0,169$ соотносятся как 50:300:900 в отношении к кварцу. Общеизвестна высокая эффективность сегнетоэлектриков Sb_2S_3 , $\text{PbNb}_4\text{O}_{11}$, $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$, PbTiO_3 максимальной дефектности $0,5$, $0,4$, $0,35$ и $0,3$ соответственно. Традиционные акустооптические материалы парателлурит, теллур, селен с максимальным $\gamma = 0,5$ обладают рекордно высокими эффективностями M благодаря повышенным значениям упругооптических коэффициентов таких веществ. Априорная триангуляция сложных систем позволяет выявлять составы возможных фаз заданной дефектности.

I7.66. Ворошилов Ю.В., Высочанский Ю.М., Гурзан М.И., Мотря С.Ф., Поторий М.В., Сливка В.Ю., Яцкович И.И. Концентрационные зависимости фазовых переходов твердых растворов на основе $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ и его аналогов // Тез. докл. II Всесоюз. конф. "Актуальные проблемы получения и применения сегнето- и пьезоэлектрических материалов". М.: НИИТЭХИМ, 1984. Ч.П. С.292.

Соединения $\text{Sn}_2(\text{Pb}_2)\text{P}_2\text{S}_6(\text{Se})_6$ являются сегнетополупроводниками образующими непрерывные ряды твердых растворов. Для получения образцов использовали стехиометрические количества элементарных компонентов: серу, селен и фосфор марки В-5; олово и свинец марки В-3. Синтез и выращивание монокристаллов проводили в одних и тех же ампулах, откачанных до $0,13$ Па, длиной $0,12$ – $0,15$ м, диаметром $0,016$ – $0,018$ м. Общая навеска составляла 10 г. Синтез осуществляли в горизонтальной печи в течение трех суток. Максимальная температура в зависимости от набора

компонентов варьировалась в пределах 920+1050 К. Затем ампула переносилась в двухзонную печь, где методом ХТР в градиенте 20–40 К выращивались монокристаллы. Для очистки ростовой части ампулы использовали обратный температурный градиент. В роли транспортера использовали J_2 и SnJ_4 в расчете 4–5 мг на $см^3$ ампулы. Образцы подвергались РФА, ДТА, измерениям микротвердости и плотности, которые указали на существование непрерывных рядов твердых растворов $Sn_2P_2S_6$ - $Sn_2P_2Se_6$, $Sn_2P_2S_6$ - $Pb_2P_2S_6$, $Sn_2P_2Se_6$ - $Pb_2P_2Se_6$, $Pb_2P_2S_6$ - $Pb_2P_2Se_6$.

Кристалл $Sn_2P_2S_6$ испытывает сегнетоэлектрический ФП 2-го рода $P2_1/c \rightarrow Pc$, $\vec{q} = 0$ при $T_c = 339$ К. Замещение $S \rightarrow Se$ приводит к его расщеплению на два перехода: в $Sn_2P_2Se_6$ ФП 2-го рода происходит при $T_i = 218$ К, ФП I-го рода при $T_c = 192$ К. Точка расщепления на фазовой диаграмме $Sn_2P_2(S_xS_{1-x})_6$ при $x \approx 0,2$ идентифицируется как точка Лифшица, разделяющая переходы в соразмерную и несоизмерную фазы. Катионное замещение $Sn \rightarrow Pb$ в $(Pb_ySn_{1-y})_2$ резко понижает температуру ФП, оставляя его непрерывным. Линия $T_c(y)$ в данном ряду достигает 4,2 К при $y \approx 0,6$. В тоже время катионное замещение в $(Pb_ySn_{1-y})_2P_2Se_6$ увеличивает температурный интервал промежуточной фазы. Здесь зависимости $T_c(y)$ и $T_i(y)$ опускаются к температуре жидкого гелия при $y \approx 0,4$ и 0,6 соответственно. Таким образом, указанные соединения дают возможность исследовать механизм образования несоизмерной структуры с изменением химического состава при сверхнизких температурах и роль квантовых эффектов в фазовых превращениях.

И7.67. УДК 54.38 546.07 23

Ворошилов Ю.В., Поторий М.В., Приц И.П. Сложные халькоге-

ниды с радикалами 4_26_6 или 5_26_6 // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1986. Т. 29, вып. 2. С. 19-21.

В связи со все новыми требованиями, предъявляемыми к материалам для приборостроения, ведется интенсивный поиск сложных полупроводниковых веществ.

Соединения типа $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ являются сегнетополупроводниками и синтез новых соединений со структурным с ними сходством представляется актуальным.

Синтезом из элементарных компонентов получено 12 сложных халькогенидов с радикалами 4_26_6 или 5_26_6 и исследованы их некоторые физико-химические свойства.

17.68. Ворошилов Д.В., Поторий М.В., Сейковская Л.А. Получение и структура гипоселенидфосфатов олова и свинца // Тез. докл. XI Украинской республ. конф. по неорганической химии. Киев, 1986. С. 35.

$\text{Sn}_2(\text{Pb}_2)\text{P}_2\text{Se}_6$ получали из элементарных компонентов в откачанных кварцевых ампулах методом химических транспортных реакций с иодом в качестве носителя.

Структура исследовалась на четырехкружном дифрактометре CAD-4 и параллельным использованием ЭВМ типа СМ-4 с применением молибденового α -излучения. Задаваясь соответствующей моделью проводили от 1 ($\text{Pb}_2\text{P}_2\text{Se}_6$) до 4 циклов $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ уточнения структуры, используя экспериментальный массив интенсивностей и анизотропные температурные поправки.

Факторы достоверности R по расшифрованным структурам были следующие: $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ по 1159 наблюдаемым рефлексам $R = 5,22$, учитывая 47 ненаблюдаемых рефлексов взвешенный фактор $R = 6,3\%$; $\text{Pb}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ по 1098 наблюдаемым рефлексам

$R = 6,6\%$ с учетом 27 наблюдаемых - взвешенный фактор $R = 8,2\%$ после первого цикла уточнения. Установлено, что $\text{Sn}_2(\text{Pb}_2)\text{P}_2\text{Se}_6$ при комнатной температуре кристаллизуются в центросимметричной Федоровской группе $P2_1/c$ с параметрами $a = 6,862$; $b = 7,700$; $c = 11,718 \text{ \AA}$; $\beta = 124,53^\circ$ и $a = 6,894$; $b = 7,649$; $c = 12,08 \text{ \AA}$; $\beta = 126,27^\circ$ соответственно. В таблице приведены координатные параметры атомов структур $\text{Sn}_2(\text{Pb}_2)\text{P}_2\text{Se}_6$ и температурные факторы.

Структура соединения:	Федор.: группа:	Сорт атома:	Пози-: ция:	Параметр $10^4(\pm 1-6)$			
				x	y	z	, \AA
$\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$	$P2_1/c$	Sn	4e	7158	3749	7540	2,80
		P	4e	3751	1062	4351	0,38
		Se ¹	4e	8787	75	7693	0,80
		Se ²	4e	3917	8084	560	0,71
		Se ³	4e	7862	6979	9585	0,68
$\text{Pb}_2\text{P}_2\text{Se}_6$	$P2_1/c$	Pb	4e	7109	3869	7488	0,92
		P	4e	40	1074	639	0
		Se ¹	4e	8393	26	7331	0,21
		Se ²	4e	3651	7980	421	0,06
		Se ³	4e	7791	6924	9455	0,09

И7.69. УДК 548.736

Ворошилов Ю.В., Поторий М.В., Сейковская Л.А., Яценко А.В., Приц И.П. Кристаллическая структура $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ // Кристаллография. 1988. Т. 33, вып. 5. С. 1282-1283.

Соединение $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ - химический и структурный аналог сегнетоэлектрика-полупроводника $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$, пьезоэлектрические и нелинейные свойства которого широко исследуются в последнее время в связи с перспективами их применения в качестве пьезодатчиков, низкотемпературных пироприемников или нелинейно-оптических материалов с эффектом самофокусировки лазерного луча. Учитывая растущий интерес к $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$, обладающему фазовыми переходами I рода при 218 К и II рода при 192 К с несоразмерной промежуточной фазой, структура которой до настоящего времени не установлена, возникла необходимость ее расшифровки. Монокристаллы $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ черного цвета, призматического габитуса, размерами 5-6 мм в поперечнике получены с помощью химических транспортных реакций с иодом в качестве носителя.

Определены параметры решетки: $a = 6,810(3)$, $b = 7,679(6)$, $c = 11,706(6)$ Å, $\beta = 124,47^\circ$, $\rho = 5,08 \cdot 10^{-3}$ кг·м⁻³.

Элементарная ячейка соединения содержит две формульные единицы. Атомы структуры $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ размещены в позициях 4e группы $P2_1/c$. Структура формируется из пустых и заполненных спаренными атомами фосфора октаэдров, в вершинах которых размещены атомы селена. Октаэдры Se_6 и P_2Se_6 сочленяются вершинами в две цепочки на ячейку, распространяющиеся вдоль направления $[10\bar{1}]$. Соседние цепочки октаэдров смещены по Y на 1/2 ячейки. Атомы олова размещаются в тригональных призмах с двумя из трех центрированными боковыми гранями SnSe_8 . Эти призмы, размещаясь между октаэдрами, сочленяются вершинами в зигзагообразные цепи вдоль направления Z структуры. Со-

седние цепи призм также смещены одна относительно другой на $1/2$ ячейки по Y .

17.70. Ворошилов Ю.В., Сливка В.Д. Сложные халькогениды для твердотельной электроники // Тез. докл. УП Всесоюз. конф. "Химия, физика и техническое применение халькогенидов". Ужгород, 1988. Ч.1. С.12.

Приводится краткая характеристика фазовых соотношений в системах и процессов получения трехкомпонентных халькогенидных фаз, их физико-химические, оптические, диэлектрические характеристики, обусловленные качественным (сочетанием компонентов) и количественным составом, а также кристаллической структурой. На основе анализа указанных характеристик рассматриваются возможности практического применения сложных халькогенидных соединений в качестве элементов устройств твердотельной электроники. В частности, дается сравнительная характеристика тройных халькогенидов - основателей кристаллохимических семейств Ag_3AsS_3 , Tl_3AsSe_3 , $AgGaS_2$, $CdGa_2S_4$, $LiInS_2$, $TlGaS_2$, Tl_3AsS_4 , $Sn_2P_2S_6$ и др. по кристаллической структуре, физико-химическим свойствам, прозрачности, нелинейно- и акустооптическим характеристикам.

Особое внимание уделяется свойствам сегнетоэлектриков-полупроводников типа $Sn_2P_2S_6$, промежуточные твердые растворы которых по олову-свинцу и сере-селену позволяют управлять электрооптическими, пьезоэлектрическими и другими важными в техническом отношении характеристиками новых материалов для твердотельной электроники.

Анализируются возможности применения кристаллов с псевдоизотропной точкой (обладающих пересекающимися дисперсионными кривыми показателей преломления обыкновенного и необыкновенно-

го лучей) на основе кристаллов структуры халькопирита и его дефицитных аналогов.

17.71. Ворошилов Ю.В., Поторий М.В., Сейковская Л.А., Приц И.П. Кристаллическая структура $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ и его аналогов // Ужгород. ун-т. Ужгород, 1988. 12с. Деп. в УкрНИИТИ, № 256-Ук-88.

Проведена расшифровка структуры $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ и уточнены структурные данные кристаллов $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$, $\text{Pb}_2\text{P}_2\text{S}_6$, $\text{Pb}_2\text{P}_2\text{Se}_6$. Монокристаллы призматического габитуса размерами до 5-6 мм в поперечнике были получены с помощью химических транспортных реакций с иодом в качестве носителя: оранжевого цвета $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$, желтого $\text{Pb}_2\text{P}_2\text{S}_6$, красного $\text{Pb}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ и черного $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$. Для структурных исследований были отобраны мелкие до 0,3 мм кристаллы без двойников и дефектов роста. Параметры решетки соединения $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ и его аналогов приведены в таблице.

Соединение		Фед.: $\rho \cdot 10^{-3}$:		Параметры решетки, Å				
: гр. : кг/м ³ :		a	b	c	β, град.			
$\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$	$\text{P2}_1/\text{c}$	5,08	6,810 (3)	7,679 (3)	11,706 (6)	124,47(4)		
$\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$	Pc	3,60	6,516 (3)	7,479 (3)	11,24 (1)	123,99(5)		
$\text{Pb}_2\text{P}_2\text{S}_6$	$\text{P2}_1/\text{c}$	4,81	6,600 (2)	7,445 (3)	11,632 (6)	126,19(4)		
$\text{Pb}_2\text{P}_2\text{Se}_6$	$\text{P2}_1/\text{c}$	6,14	6,894 (7)	7,649 (1)	12,08 (1)	126,27(6)		

17.72. Ворошилов Ю.В., Панько В.В., Поторий М.В., Приц И.П. Рентгенометрическая идентификация кристаллов твердых растворов тройных систем // Тез. докл. Всесоюз. совещания "Дифракционные методы в химии". Суздаль, 1988. С.213.

Среди материалов для электронной техники внимание исследователей привлекают сегнетоэлектрики-полупроводники $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ и $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ с температурами Кюри 339 и 218 К, а также сильно ги-

ротропные "кордероиты" типа сульфохлорида ртути, прозрачные в широком спектральном диапазоне, включая видимую область. Тройные системы $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6 - \text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6 - \text{Pb}_2\text{P}_2\text{Se}_6$, $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6 - \text{Pb}_2\text{P}_2\text{S}_6 - \text{Pb}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ и $\text{Hg}_3\text{Te}_2\text{Cl}_2 - \text{Hg}_3\text{Se}_2\text{Cl}_2 - \text{Hg}_3\text{Te}_2\text{Br}_2$ представляют непрерывный ряд твердых растворов (НТР) в полном концентрационном интервале. Учитывая свойства компонентов систем, можно подобрать состав твердого раствора с заранее заданными характеристиками. Соответствующие монокристаллы, наиболее совершенные по оптическому качеству, выращиваются из паровой фазы методом сублимации или ХТР. Однако в процессе роста в зависимости от особенностей технологического режима происходит отклонение, порой существенное, от заданного состава. Состав полученных кристаллов без применения изнурительных химических анализов определяется по их рентгенометрическим данным, используя диаграммы состав - параметры решетки. Такие диаграммы рассчитывались с помощью математического планирования эксперимента симплекс-решеточным методом. Расчеты осуществлялись на ЭВМ СМ-4 по специально составленной программе для полинома 3 и 4 степени. Поскольку бинарные твердые растворы кубических кордероитов подчиняются правилу Вегарда, поверхность параметров решетки тройных НТР плоская. В системах на основе моноклинных гиподифосфатов олова-свинца поверхности параметров решетки a , b , c , β твердых растворов незначительно криволинейны. Рассчитав дифрактограмму полученного образца, с диаграммы по параметрам его решетки снимается его состав. Поскольку плоскость треугольника периодов решетки любого наклона обладает одной горизонтальной изолинией, добавочным условием определения состава является экспериментальное установление плотности образца.

17.73. УДК 548.3

Ворошилов Ю.В., Евстигнеева Т.Л., Некрасов И.А. Кристаллохимические таблицы тройных халькогенидов. М.:Наука, 1989. 224с.

Монография представляет собой первую сводную работу по кристаллохимии тройных халькогенидных соединений, включающих все известные до настоящего времени синтетические вещества и обширную группу минералов - сульфиды, селениды и теллуриды щелочных металлов, меди, серебра, золота, цинка, кадмия, ртути и других непереходных металлов. Для большинства соединений приведены структурные параметры (сингония, параметры элементарной ячейки, число формульных единиц, координаты атомов, координационные полиэдры, межатомные расстояния). В справочник включены также соединения, структура которых до сих пор не известна или требует уточнения, что может стимулировать дальнейшие исследования в этом направлении.

Работа предназначена для специалистов в области структурной химии, кристаллохимии и минералогии, а также физики твердого тела и материаловедения.

17.74. УДК 548.736:548.0:536.42

Ворошилов Ю.В., Высоцанский Ю.М., Грабар А.А., Поторий М.В. Приц И.П., Ризак В.М., Сейковская Л.А., Сливка В.Ю., Яценко А.В. Особенности структуры и фазовые переходы в кристаллах $\text{Sn}(\text{Pb})_2\text{P}_2\text{S}(\text{Se})_6$ // УФЖ. 1990. Т.35, №1. С.71-75.

Установлены закономерности изменений межатомных взаимодействий при всестороннем сжатии, замещении $\text{S} \rightarrow \text{Se}$ и $\text{Sn} \rightarrow \text{Pb}$ в кристаллах системы $\text{Sn}(\text{Pb})_2\text{P}_2\text{S}(\text{Se})_6$, определяющие особенности диаграммы состояний - изменение температур сегнетоэлектрических

ФП в широких пределах, наличие тройной точки, в которой сходятся параэлектрическая, НС и сегнетоэлектрическая фазы. Показано, что усиление связи катионной подрешетки с анионной приводит к понижению температуры переходов, а перенормировка взаимодействия - к возникновению несоразмерной фазы и изменению температурного интервала ее существования.

РЖД I990 8N840

I7.75. УДК 546

Ворошилов Ю.В., Поторий М.В., Сейковская Л.А., Яцкович И.И. Физико-химическое взаимодействие в системах твердых растворов $(\text{Sn}, \text{Pb})_2\text{P}_2\text{S}_6$ - $(\text{Sn}, \text{Pb})_2\text{P}_2\text{Se}_6$ // Тез. докл. Перспективы использования физико-химического анализа для разработки технологических процессов и методов аналитического контроля химического и фармацевтического производств. Пермь, 1985. С.138-139.

Соединения $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ и его аналоги $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$, $\text{Pb}_2\text{P}_2(\text{S}, \text{Se})_6$ относятся к сегнетоэлектрикам-полупроводникам, весьма интенсивно изучаемым в последнее время.

Изоструктурность соединений, наличие общих катионов или анионов и одинаковый стехиометрический состав определяют возможность образования между ними непрерывных твердых растворов с промежуточными свойствами.

Исследовано физико-химическое взаимодействие в системах $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ - $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$, $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ - $\text{Pb}_2\text{P}_2\text{Se}_6$, $\text{Pb}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ - $\text{Pb}_2\text{P}_2\text{S}_6$. Синтез и выращивание монокристаллов образцов осуществлялись методом ХТР в вакуумированных кварцевых ампулах из элементарных компонентов особой чистоты. Подбором соответствующих условий (градиента температур, величины объема реактора, концентрации транспортирующего агента) получены монокристаллы твер-

дых растворов в изучаемых системах размерами до 5 мм в поперечнике, на которых были исследованы физико-химические свойства. Образцы подвергались дифференциально-термическому, рентгенофазовому и химическим анализам, определены их плотности и измерены микротвердости.

Установлено существование непрерывных рядов твердых растворов во всех трех изученных системах.

ИВ.76. УДК 546.811.18'22

Гам Н.С., Макауз И.И. Исследование процесса химического переноса и роста кристаллов $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ // Тез. докл. УП Всесоюз. конф. "Химия, физика и техническое применение халькогенидов". Ужгород, 1988. Ч. I. С. 128.

Проведено исследование процесса химического переноса и роста кристаллов сегнетоэлектрика $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ из газовой фазы методом химических транспортных реакций.

Рост проводили в замкнутом объеме статистическим методом. В качестве контейнера использовали кварцевые ампулы диаметром 15-25 мм и длиной 80-150 мм. Исходным продуктом являлась шихта $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$, предварительно синтезированная из элементарных компонентов полупроводниковой чистоты. Режим синтеза отработан на основании данных дифференциально-термического, рентгенофазового и химического анализов. Установлено, что монокристаллы $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ можно получать без транспортирующего агента сублимацией в вакууме при температурах близких к температуре плавления тройного соединения.

Определены условия наиболее рационального проведения процесса роста из газовой фазы при помощи транспортирующего агента. Установлено, что более практичным и рациональным является

применение SnJ_4 в качестве транспортера в интервале температур 820–870 К. Качественные кристаллы получены также с применением транспортера иода в интервале температур 830–850 К.

В результате роста получены монокристаллы призматического габитуса, в отдельных случаях, в зоне кристаллизации образуются I–2 монокристалла размером 5х5х6 мм.

Адгезия между материалом и кварцем незначительна и кристаллы легко извлекаются из контейнера. Поверхность кристаллов зеркальная, грани хорошо развиты. Поскольку при получении кристаллов из газовой фазы отсутствует термическое напряжение, двойники образуются редко. На морфологию кристаллов заметно влияет режим охлаждения. При быстром прерывании процесса роста и охлаждении до комнатной температуры скульптура призм кристаллов выражена слабо, а при медленном охлаждении до комнатной температуры грани развиты хорошо, на некоторых обнаружены ступени роста, форма которых и шаг различны для различных кристаллов.

19.77. УДК 537.226 537.311.33 : 537:585

Герзанич Е.И., Бутурлакин А.П., Тягур Ю.И., Гурзан М.И.

Исследование р–Т-диаграммы $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ вблизи особой точки // Уфж. 1980. Т.25, №6. С.897–899.

Приведены результаты экспериментальных исследований изменения сегнетоэлектрических и полупроводниковых свойств кристаллов $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ под действием давления и показано, что на р–Т-диаграмме вещества имеется особая точка с координатами $T_0 = 310$ К и $p_0 = 1,2 \cdot 10^8$ Па, в которой не только сегнетоэлектрические, но и полупроводниковые свойства имеют аномалию. Исследованы зависимости $\epsilon(T)$ при различных р. Максимум ϵ наблюдается при температуре $\Phi\text{П}$, которая при $p = 0,21 \cdot 10^8$ Па составляет 336 К. При

повышении p значение ϵ_{\max} возрастает, а при $p=1,2 \cdot 10^8$ Па оно становится наибольшим. При дальнейшем повышении давления ϵ_{\max} уменьшается. Исследованы зависимости $\epsilon^{-1}(T)$ при различных p . Установлено, что при увеличении давления $\Delta\epsilon$ уменьшается от 6,4 К при $0,21 \cdot 10^8$ Па до 3,2 К при $1,2 \cdot 10^8$ Па. При дальнейшем увеличении p $\Delta\epsilon$ возрастает до 5,0 К при $2,0 \cdot 10^8$ Па. На основании результатов диэлектрических измерений была построена p - T -диаграмма $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$.

19.78. УДК 539.893:537.31.33

Герзанич Е.И., Бутурлакин А.П., Тягур Ю.И., Гурзан И.И., Чепур Д.В. Исследование полупроводниковых свойств сегнетоэлектрических кристаллов $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ вдоль p - T -диаграммы // Изв. ВУЗов. Физика. 1980. Т.23, №9. С.93-96.

Исходя из результатов экспериментальных исследований сделано заключение, что в кристаллах $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ край фундаментального поглощения формируется прямыми и непрямыми оптическими переходами. При ФП характер оптических переходов не изменяется, что говорит о подобии энергетических структур кристалла в обеих фазах. ФП в $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ сопровождается аномалией ΔE_g , i_T , i_{Φ}^{\max} и $\Delta\epsilon$, причем характер этих аномалий вдоль p - T -диаграммы изменяется. Вблизи $T_0 = 310$ К и $p_0 = 1,2 \cdot 10^8$ Па ΔE_g , $\Delta\epsilon$, i_{Φ}^{\max} достигают экстремальных значений и ФП близок к критической точке. В окрестности особой точки при $p < p_0$ и $p > p_0$ в $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ имеет место ФП I. Этот факт подтверждается исчезновением гистерезиса вблизи p_0 и T_0 и появлением его при p и $T \neq p_0$ и T_0 .

19.79. УДК 537.226 - 537:311.33:537.585

Герзанич Е.И., Бутурлакин А.П., Тягур Ю.И., Котиш С.В.,

Чепур Д.В. Фазовые диаграммы и практическое использование сегнетоэлектрических твердых растворов на основе $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ и Sb_2S_3 // Тез. докл. X Всесоюз. конф. по сегнетоэлектричеству и применению сегнетоэлектриков в народном хозяйстве. Минск, 1982. С.91.

Путем исследования диэлектрической проницаемости, пироточков, спонтанной поляризации, ширины запрещенной зоны, электрофотопроводимости получены фазовые p - T - x диаграммы сегнетоэлектрических твердых растворов $(\text{Pb}_2)_x(\text{Sn}_2)_{1-x}\text{P}_2\text{S}_6$ и $\text{Sn}_2\text{P}_2(\text{Se}_6)_x(\text{S}_6)_{1-x}$. Установлено, что в $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ при $p_{\text{атм}}$ имеют место два сегнетоэлектрические перехода: второго рода при $T_{c2} \approx 333$ и первого рода при $T_{c1} \approx 338$ К.

Для $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ найдены значения коэффициентов $dT_{c1}/dp = -245$ и $dT_{c2}/dp = -226$ К/ГПа. Предполагается, что вблизи $T = 281$ К, $p = 0,24$ ГПа на фазовой p - T диаграмме $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ имеет место трикритическая точка.

Установлена связь между критическим давлением p_K , концентрацией x_K и производными dT_c/dp и dT_c/dx :

$$x_K = \frac{dT_c/dp}{dT_c/dx} p_K \quad (I)$$

По формуле (I) рассчитаны величины x_K для твердых растворов на основе $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ и Sb_2S_3 .

19.80. УДК 548:535

Герзанич Е.И., Тягур Ю.И. Новая линия фазовых переходов и трикритическая точка в $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ / Ужгород.ун-т. Ужгород, 1984. 10 с. Деп. в УкрНИИТИ, № 138 УК-Д 84.

С целью изучения особенностей фазовой p - T диаграммы $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ исследовалось влияние гидростатического давления на ширину запрещенной зоны, отражение и интегральную интенсивность рассеянного света.

Кристаллы $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ были выращены из газовой фазы. Для опти-

ческих измерений выбирались образцы с зеркальными естественными гранями. При оптических измерениях свет падал перпендикулярно плоскости (010).

Для создания гидростатического давления использовалась установка, снабженная трехколонной камерой высокого давления.

Из рассмотрения зависимостей $\epsilon_g(T)$ при фиксированных значениях гидростатического давления видно, что в сегнето- и параэлектрической фазах имеют место линейные зависимости $\epsilon_g(T)$. Обнаружено, что температурный интервал между фазовыми переходами первого и второго рода при $p > 0,18$ ГПа увеличивается. При $p=0,22$ ГПа он составляет 4 К, а при $p=0,24$ ГПа - 8 К. При этом наблюдаются скачки и пики в зависимостях $\Delta\epsilon_g$, а также аномалии в спектрах отражения и интегральной интенсивности рассеянного света при различных p и T , что подтверждает предположение о существовании в $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ трикритической точки.

19.81. УДК 537.226 539.89

Герзанич Е.И., Сливка А.Г., Гуранич П.П., Шуста В.С., Бобела В.А. Влияние гидростатического давления на электрофизические и оптические свойства сегнетоэлектрических кристаллов $(\text{Pb}_x\text{Sn}_{1-x})_2\text{P}_2\text{S}_6$ и $(\text{Pb}_x\text{Sn}_{1-x})_2\text{P}_2\text{Se}_6$ //Тез.докл. XII Всесоюз. конф. по физике сегнетоэлектриков. Ростов-н/Д, 1989. Т.2.С.95.

Исследовано влияние температуры и гидростатического давления на диэлектрическую проницаемость (ϵ), тангенс угла диэлектрических потерь ($\text{tg } \delta$), пьезоэлектрический ток (i_p) и край поглощения (КП) в кристаллах $(\text{Pb}_x\text{Sn}_{1-x})_2\text{P}_2\text{S}_6$ и $(\text{Pb}_x\text{Sn}_{1-x})_2\text{P}_2\text{Se}_6$.

В кристаллах $(\text{Pb}_x\text{Sn}_{1-x})_2\text{P}_2\text{S}_6$ при $x=0$ и $p=p_{\text{атм}}$ существует сегнетоэлектрический фазовый переход (ФП) второго рода $T_0=339\text{K}$

При возрастании или увеличении $p - T_0$ понижается. При этом аномалии ϵ , $\text{tg } \delta$, i_n и КП, обусловленные ФП, смещаются в область низких температур. На фазовой p, T -диаграмме наблюдается расщепления линии сегнетоэлектрических ФП, обусловленное, по-видимому, существованием точки Лифшица (ТЛ), разделяющей ФП в соразмерную и несообразную (НС) фазы. Для $x=0$ координаты ТЛ на p, T -диаграмме следующие: $T_{\text{Л}}=293 \text{ K}$, $p_{\text{Л}}=0,18 \text{ ГПа}$. При возрастании x значение $p_{\text{Л}}$ на p, T -диаграмме смещается в область высоких давлений. В кристаллах $(\text{Pb}_x\text{Sn}_{1-x})_2\text{P}_2\text{Se}_6$ при $p=p_{\text{атм}}$ и $x=0$ существуют два ФП: первого рода (полярная - НС фазы) $T_c=193 \text{ K}$ и второго рода (НС - параэлектрическая фазы) $T_i=221 \text{ K}$. Гидростатическое давление, аналогично изоморфному замещению ионов, приводит к понижению температур T_c и T_i . При этом температурная область существования НС фазы $T_{\text{НС}}=(T - T_c)$ увеличивается. Соответствующие изменения T_c и T_i фиксировались по аномалиям ϵ , $\text{tg } \delta$, i_n и КП в области фазовых переходов.

Экспериментальные исследования КП данных кристаллов показали, что в пара- и сегнетоэлектрической фазах он подчиняется правилу Урбаха. В области НС фазы это правило нарушается. Используя феноменологический подход дано объяснение этому явлению.

На основании полученных экспериментальных результатов построены фазовые p, T, x -диаграммы состояния и определена область существования НС фазы исследованных кристаллов.

І9.82. Gerzanich B.I., Slivka A.G., Guranich P.P., Shusta V.S., Bobela V.A. Incommensurate phase transitions and anomalous hysteresis of $A_2^{IV}B_2^{V}C_6^{VI}$ crystals under high pressures // Eighth International Conference on Ternary and Multinary Compounds. Kishinev, 1990. P.135.

On the basis of investigation of a high hydrostatic pressure effect on temperature dependence of dielectric constant (ϵ), dielectric loss tangent ($\text{tg } \delta$), spontaneous polarisation (P_s) and absorption edge in $\text{Sn}_2\text{P}_2(\text{Se}_x\text{S}_{1-x})_6$, $(\text{Pb}_x\text{Sn}_{1-x})_2\text{P}_2\text{S}_6$ and $(\text{Pb}_x\text{Sn}_{1-x})_2\text{P}_2\text{Se}_6$ solid solutions systems, its phase diagrams in "pressure-temperature-composition" coordinates were established. These phase diagrams peculiarity is in existence space p, T, x of incommensurate superstructure on the defined range and as well as lines of critical Lifshitz points (LP). It was shown by investigations, that isomorphic substitution has different influence on p_L critical pressure and Lifshitz point temperature on p, T -phase diagram, where LP is realized in Sn-Pb cation and Sn-Se anion sublattices.

The critical index β has been defined, which characterizes variation of phase transition (PT) order parameter in approach to LP on continuous PT "para-ferroelectric" phase line.

The results of investigations of pressure effect on anomalous hysteresis of dielectric constant in $(\text{Pb}_x\text{Sn}_{1-x})_2\text{P}_2\text{Se}_6$ crystals were considered. The data point to some difference of PT character "incommensurate-ferroelectric" phase and "ferroelectric-incommensurate" phase. This effect is increased with hydrostatic pressure increasing.

The experimental investigation of absorption edge, its temperature and pressure behavior in these crystals showed that absorption edge obeyed the Urbach rule in para- and ferroelectric phases. This rule breaks in incommensurate phase region.

20.83. Гершанов В.Ю., Меринова Е.Г., Рогач Е.Д. Получение и некоторые электрофизические свойства сегнетоэлектрических пленок $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ и ZbS_2 // Тез. докл. II Всесоюз. конф. по физико-химическим основам технологии сегнетоэлектрических и родственных материалов. М. (Звенигород): Наука. 1983. С.185.

Получение пленок сегнетоэлектриков-полупроводников со свойствами, близкими к свойствам объемных кристаллов, представляет интерес для решения ряда прикладных задач. В связи с этим разработана методика выращивания пленок титогиподифосфата олова и иодсульфида сурьмы, основанная на использовании квазизамкнутого объема. Максимальная толщина пленок, осаждаемых на стеклянные подложки, составляет ~ 50 мк. Воспроизводимый рост наблюдается до 20-25 мк, при больших толщинах скорость роста значительно уменьшается.

Проведено исследование механизма массопереноса и последовательности стадий роста.

Рентгенофазовый анализ пленок титогиподифосфата олова показал идентичность полученных конденсатов и исходных кристаллов. Стехиометричность этих пленок подтверждается, кроме того, близостью электрических свойств ($\epsilon(T)$). Для пленок иодсульфида сурьмы такого вывода сделать нельзя.

Микроскопические исследования, а также особенности отражения света поверхностями полученных пленок свидетельствуют об их текстурированности, причем оси текстур не лежат в плоскости подложки. Судя по электрофизическим свойствам, полярная ось для пленок иодсульфида сурьмы перпендикулярна плоскости подложки, для пленок титогиподифосфата олова расположена под значительным углом к ней.

Измерения электрофизических свойств проводились на плен-

ках с нанесенными термическим напылением в вакууме контактами из алюминия. Изучена температурная зависимость диэлектрической проницаемости и тангенса угла диэлектрических потерь. Для обоих материалов наблюдаются размытые максимумы в области фазовых переходов. Область фазового перехода пленок тиогиподифосфата олова ($60-65^{\circ}\text{C}$) близка к температуре Кюри монокристаллов (66°C). Для пленок иодсульфида сурьмы наблюдается также аномалия диэлектрической проницаемости в области 0°C .

Измерена пьезочувствительность пленок тиогиподифосфата олова на низких частотах при объемном возбуждении, которая оказалась равной $5 \cdot 10^{-7} \text{В} \cdot \text{Па}^{-1}$.

21.84. Гомонная А.В., Сливка В.Д., Высочанский Д.М., Корда Н.Ф. Возможные механизмы фазовых переходов в $\text{Sn}_2\text{P}_2(\text{Se}_x\text{S}_{1-x})_6$ // Тез. докл. Всесоюз. конф. "Материалы для оптоэлектроники". Ужгород, 1980. С. 37-38.

Интерес для оптоэлектроники представляют сегнетоэлектрические твердые растворы. Для успешного их применения необходимо понимание природы фазовых переходов (ФП). В настоящей работе предлагается объяснение механизмов ФП в сегнетоэлектрических твердых растворах $\text{Sn}_2\text{P}_2(\text{Se}_x\text{S}_{1-x})_6$.

Ультразвуковые исследования $\text{Sn}_2\text{P}_2(\text{Se}_x\text{S}_{1-x})_6$ указали на наличие в них, кроме зафиксированной ранее линии сегнетоэлектрических ФП (при $x=0,2$ род перехода с увеличением концентрации селена изменяется от второго к первому), также новой линии переходов, которая ответвляется от известной (при $x=1$, $T_c=218 \text{ К}$). Новые ФП сопровождаются значительными аномалиями упругих свойств и слабыми аномалиями диэлектрической проницаемости ϵ . Заметных гистерезисных явлений не обнаружено. Это позво-

длет предположить, что обнаруженные ФП являются структурными переходами второго рода. Сегнетоэлектрический ФП в $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ ($\text{P}2_1/\text{c} \rightarrow \text{Pc}$, $T_c = 339 \text{ K}$) обусловлен конденсацией при $\vec{q} = 0$ трансляционной оптической A' моды, в результате чего смещаются катионы Sn^{2+} , вызывая значительную аномалию ϵ . Он также сопровождается частичным смягчением одного из либрационных колебаний анионов $(\text{P}_2\text{S}_6)^{4-}$. Перенормировка частоты мягкой моды при замещении S на Se понижает температуру ее конденсации, определяя концентрационный ход линии сегнетоэлектрических ФП. Данное замещение должно влиять и на либрационные колебания анионов. По-видимому, обнаруженная линия структурных ФП обусловлена нестабильностью такого колебания, наступающей при определенной степени замещения ($x > 0,2$). Тогда особенности фазовой T-X диаграммы $\text{Sn}_2\text{P}_2(\text{Se}_x\text{S}_{1-x})_6$, вероятно, можно описать привлекая два параметра порядка низкосимметричных фаз - смещения катионов и угол поворота анионов, что приводит к существованию на ней трехфазной и трикритической точек.

21.85. Гомонная А.В., Коперлес Б.М., Грошик И.И., Гурзан М.И. Тепловое расширение кристаллов $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ и SbS_3 в области сегнетоэлектрических фазовых переходов // ФТТ. 1980. Т.22, №3. С.930-932.

Проведены измерения температурных коэф. линейного расширения кристаллов $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ в интервале температур 270-400 К. Установлено, что при 339 К в $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ происходит ФП второго рода.

21.86. Гомонная А.В., Беляев А.Д., Мачулин В.Ф., Корда Н.Г., Сливка В.Д. Новый фазовый переход в $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ // ФТТ. 1981.

Т.23, вып.6. С.1623-1625.

Проведенные в интервале температур 100-300 К исследования диэлектрических, оптических, электрических и акустических свойств кристаллов $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ указали на наличие в них, кроме сегнетоэлектрического (вблизи 192 К), еще одного фазового перехода (вблизи 218 К), скорее всего структурного.

21.87. Гомоннай А.В., Грабар А.А., Высочанский Ю.М., Беляев А.Д., Мачулин В.Ф., Гурзан М.И., Сливка В.Д. Расщепление фазового перехода в сегнетоэлектрических твердых растворах // ФТТ. 1981. Т.23, вып.12. С.3602-3606.

Обнаружено, что в сегнетоэлектрических твердых растворах $\text{Sn}_2\text{P}_2(\text{Se}_x\text{S}_{1-x})_6$ при замещении S \rightarrow Se в области $x \approx 0,2$ наряду с изменением рода линии сегнетоэлектрических ФП от второго к первому от нее отщепляется в сторону высоких температур линия второродных ФП. Обсуждается возможный характер поликритического поведения в данной системе.

21.88. Гомоннай А.В., Высочанский Ю.М., Грабар А.А., Сливка В.Д. Анизотропия спектров комбинационного рассеяния $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ // ФТТ. 1981. Т.23, вып.12. С.3623-3627.

Путем изучения КР света сегнетофазы кристалла $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ идентифицированы все теоретически предсказанные колебания решетки. Определено влияние на колебательный спектр резонансного взаимодействия анионов и полярного характера колебаний. Установлено, что причиной сильной анизотропии взаимодействия мягкой моды A' с соседней оптической модой той же симметрии являются поляризационные особенности данных полярных колебаний.

РЖ 1982 4Е1691

21.89. Гоманная А.В., Высочанский Д.М., Сливка В.Д. Угловая дисперсия мягких фононов в одноосном сегнетоэлектрике $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ // ФТТ. 1982. Т.24, вып.4. С.1068-1073.

Методом спектроскопии комбинационного рассеяния (КР) света установлено, что характер трансформации мягкой моды одноосного сегнетоэлектрика $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ при плавном переходе от поперечных фононов к продольным более сложный, чем предсказывает теоретическое дисперсионное соотношение. Ответственным за это предполагается ее взаимодействие с близлежащими оптическими модами. Обнаружена зависимость затухания и формы спектральной линии поперечных мягких фононов от ориентации их волнового вектора в перпендикулярной к оси спонтанной поляризации плоскости, свидетельствующая о сильной анизотропии взаимодействия флуктуаций параметра порядка в данном сегнетоэлектрике с флуктуациями более низкочастотной переменной.

21.90. Гоманная А.В., Грабар А.А., Высочанский Д.М., Гурзан М.И., Сливка В.Д., Чегур Д.В. Кинетика параметра порядка сегнетоэлектрических твердых растворов $\text{Sn}_2\text{P}_2(\text{Se}_x\text{S}_{1-x})_6$ в поликристаллической области // Тез. докл. X Всесоюз. конф. по сегнетоэлектричеству и применению сегнетоэлектриков в народном хозяйстве. Минск, 1982. Ч. I. С. III.

21.91. Гоманная А.В., Высочанский Д.М., Гурзан М.И., Сливка В.Д. Особенности динамики решетки сегнетоэлектрических твердых растворов $\text{Sn}_2\text{P}_2(\text{Se}_x\text{S}_{1-x})_6$ // ФТТ. 1983. Т.25, вып.5. С.1454-1458.

Посредством исследования спектров комбинационного рассеяния света определен характер перестройки колебательного спектра

сегнетоэлектрических твердых растворов $\text{Sn}_2\text{P}_2(\text{Se}_x\text{S}_{1-x})_6$. Показано, что наряду с одномодовым поведением внешних колебаний кристаллической решетки и двухмодовым поведением внутренних колебаний анионов, наблюдаются дополнительные полосы, соответствующие внутренним колебаниям различных примесных конфигураций анионов, с максимумами интенсивности в середине, на сульфидном и селенидном концах интервала концентраций.

Изучено температурное поведение частоты, затухания и формы спектральной линии мягкой моды в $\text{Sn}_2\text{P}_2(\text{Se}_x\text{S}_{1-x})_6$. Установлено, что при замещении S на Se, приводящем к расщеплению фазового перехода в тв. растворах, увеличивается частотная зависимость затухания мягких фононов.

22.92. Горват А.А., Наконечный Ю.С. Релаксационная поляризация в кристаллах SbS_3 и $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ // Тез. докл. Всесоюз. школы-семинара по механизмам переключения в сегнетоэлектриках и сегнетоэластиках. Калинин, 1983.

22.93. Горват А.А., Наконечный Ю.С., Чепур Д.В. Фотовольтаический ток и диэлектрические свойства $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ // Полупроводники-сегнетоэлектрики. Ростов н/Д, 1984. С.26-29.

Исследованы спектральные и люксамперные характеристики фотопроводимости и фотовольтаического тока в $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$. Люксамперная χ -ка линейна вплоть до освещенностей 10 Вт/м^2 , при которой фотовольтаический ток достигает значений 10^{-9} А . Исслед. временная зависимость фототока при включении и выкл. света. Исслед. температурные зависимости комплексной диэлектрич. проницаемости, спонтанной поляризации и пиротока в окрестности $\Delta\text{П}$. Из значений P и завис. $\epsilon(T)$ определены коэф. α_0 и β при P^2 и P^4 в разложении термодинамич. потенциала по степеням поляризации. Они оказались равными $\alpha_0 = 0,3 \cdot 10^9 \text{ В}\cdot\text{м/К}\cdot\text{Кл}$ и $\beta = 0,7 \cdot 10^9 \text{ В}\cdot\text{м}^3/\text{Кл}^3$ соответственно.

23.94. Грабар А.А., Сало Л.А., Гоминной А.В., Гурзан М.И., Высочанский Ю.М., Сливка В.Ю. Характер фазовых переходов в сегнетополупроводниковых твердых растворах на основе $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$. // Труды Всесоюз. конф. по физике полупроводников. Баку, 1982. С. 145-146.

Сегнетополупроводник $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ претерпевает фазовый переход ($\Phi\Pi$) второго рода при $T_c=339$ К с изменением симметрии $P2_1/c \rightarrow P_c$. При замещении атомов Sn на Pb происходит резкое понижение температуры $\Phi\Pi$, и структура $\text{Pb}_2\text{P}_2\text{S}_6$ остается центросимметричной вплоть до 4,2. Линия сегнетоэлектрических $\Phi\Pi$ в $(\text{Pb}_x\text{Sn}_{1-x})_2\text{P}_2\text{S}_6$ не изменяет свой характер - переходы остаются непрерывными. Замещение атомов S на Se приводит к более медленному понижению температуры $\Phi\Pi$, а также к изменению его характера - вблизи $x \approx 0,2$ род линии сегнетоэлектрических переходов изменяется от второго к первому, при этом в сторону высоких температур от нее плавно ответвляется линия переходов второго рода. В $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ сегнетоэлектрический $\Phi\Pi$ первого рода имеет место при 192 К, а $\Phi\Pi$ второго рода - при 218 К [1]. Вид фазовой диаграммы $\text{Sn}_2\text{P}_2(\text{Se}_x\text{S}_{1-x})_6$, характер температурного хода акустических и диэлектрических свойств, а также генерации второй оптической гармоники позволяют предполагать, что промежуточная фаза в этих твердых растворах является несоразмерной, а поликритическая точка при $x \approx 0,2$ - точкой Лифшица.

Изучение температурных зависимостей частоты, затухания и формы спектральной линии комбинационного рассеяния (КР) света мягкой моды в $\text{Sn}_2\text{P}_2(\text{Se}_x\text{S}_{1-x})_6$ представляет возможность сопоставить кинетику параметра порядка $\Phi\Pi$ с особенностями $T_c - x$ диаграммы этой системы. Для составов с $x < 0,2$

частота мягкой моды стремится к нулю при $T \rightarrow T_c^-$. С ростом концентрации селена ($x > 0,2$) увеличивается минимальное фиксируемое значение частоты вблизи T_c , что согласуется с изменением рода $\Phi\Pi$ от второго к первому. Анализ формы спектральной линии мягкой моды с помощью модели классического затухающего осциллятора позволил установить, что вблизи $\Phi\Pi$ при фиксированном значении $[T_c - T]$ увеличение содержания селена приводит, наряду с ростом затухания мягких фононов, к более существенному превышению в области низких частот измеренной интенсивности линии КР над вычисленной. Это, вероятно, свидетельствует об усилении частотной зависимости затухания мягких фононов при замещении $S \rightarrow Se$, индуцирующем поликритическую точку в $Sn_2P_2(Se_xS_{1-x})_6$.

Характер сегнетоэлектрических $\Phi\Pi$ определяется как фон-фонными взаимодействиями, так и внутренним экранированием. В частности, увеличение концентрации свободных носителей заряда способствует образованию несоразмерной фазы [2,3]. Ширина запрещенной зоны в $Sn_2P_2S_6$ равна 2,3 эВ (при 300К), уменьшается к 1,8 эВ в $Sn_2P_2Se_6$ и увеличивается к 2,5 эВ в $Pb_2P_2S_6$. Следовательно, замещение $S \rightarrow Se$ делает рассматриваемые сегнетополупроводниковые кристаллы более низкоомными, а замещение $Sn \rightarrow Pb$ повышает их удельное сопротивление. Этот факт согласуется с наличием поликритической точки на фазовой диаграмме $Sn_2P_2(Se_xS_{1-x})_6$ и ее отсутствием в $(Pb_xSn_{1-x})_2P_2S_6$.

1. Гоманная А.В., Грабар А.А., Высочанский Ю.М., Беляев А.Д., Мачулин В.Ф., Гурзан М.И., Сливка В.Д. ЖТТ, 1981, т.23, №127
2. Асланян Т.А., Леванюк А.П. ЖТТ, 1978, т.20, №11, с.3336-3340.
3. Корженевский А.Л. ЖЭТФ, 1981, т.81, №3, с.1071-1087

23.95. Грабар А.А., Фурцев В.Г. Лазерная спектроскопия фазовых переходов в сегнетоэлектрических твердых растворах на основе $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ // "Неравновесные процессы в разреженных средах". Новосибирск, 1983. С.83-87.

Методом генерации второй гармоникой исслед. $\Phi\Pi$ в с/э $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ и тв. р-х $\text{Sn}_2\text{P}_2(\text{Se}_x\text{S}_{1-x})_6$. Предполагается возникновение несо-размерной фазы в тв. р-х при $x=0,2$. Спектры мягкой моды $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ изучены методами КР и изочастотной спектроскопии КР. Обнаруже-на анизотропия взаимодействия флуктуаций параметра порядка с флуктуациями др. переменных, проявляющихся в зависимости от направления волн. вектора ширины и формы линий мягкой моды. Обнаруж. возможн. связи этого явления с особенностями в изочас-тотных спектрах $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ вблизи т-ры перехода.

РЖФ 1984 7Н753

23.96. Грабар А.А., Высочанский Ю.М., Сливка В.Д., Афанасьева Н.И., Бурлаков В.М. ИК спектроскопия расщепления сегнетоэлектри-ческого фазового перехода в $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}(\text{Se})_6$ // ФТТ. Т.25, вып. 10. С.3161-3163.

Изучено отражение $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ и $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ с целью получения информации о перестройке колебательных спектров этих кристаллов в области фазовых переходов.

Наиболее отчетливая трансформация спектров отражения $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$, связанная с $\Phi\Pi$, наблюдалась в области $100-150 \text{ см}^{-1}$ при $E \parallel x$, где x - направление спонтанной поляризации $[101]$. При этом регистрировались колебания симметрии A' в сегнетофа-зе и B_u в парафазе.

Более сложная, чем в $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$, перестройка спектров при

ФП обнаружена в $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$. Две полосы Ю-колебаний в области 100 см^{-1} в сегнетофазе трансформируются в одну полосу в парафазе. При этом в промежуточной фазе возникает дополнительная структура.

РЖФ 1984 4N635

23.97. УДК 537.225.4

Грабар А.А., Высочанский Ю.М., Мельник Н.Н., Субботин С.И., Панфилов В.В., Сливка В.Ю. Влияние гидростатического давления на колебательные спектры сегнетоэлектрика $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ // ФТТ. 1984. Т.26, вып. I. С.65-68.

Исследовалось влияние гидростатического давления на спектры комбинационного рассеяния сегнетоэлектрика $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$. При давлении 2 кбар и $T=290 \text{ К}$ наблюдается фазовый переход второго рода. Анализируется изменение частот колебаний, отвечающих различным связям. Сделан вывод о значительной неэквивалентности сил межатомных связей, проявляющейся в знаках и величине коэффициентов относительного сдвига частот, с давлением, что позволяет разделять внутренние колебания анионов $(\text{P}_2\text{S}_6)^{4-}$ и внешние моды, отвечающие трансляционным и либрационным движениям.

РЖФ 1984 5N704

23.98. Грабар А.А., Высочанский Ю.М., Сливка В.Ю. Динамика решетки и механизм фазовых переходов в кристаллах типа $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ в модели жестких ионов. // ФТТ. 1984. Т.26, вып. I0. С.3086-3093.

Проведены расчеты дисперсии фононов в сегнетофазе $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$, согласующиеся с экспериментальными данными. Вырожденные колебаний в некоторых точках на границе зоны Бриллюэна свидетельствует о близости структуры к орторомбической. Вычислены ком-

поненты тензора упругости. На основе анализа собственного вектора мягкой моды уточнена модель фазового перехода. Проведено численное моделирование конденсаций мягкой оптической ветви. Проанализированы вид дисперсионной кривой мягкой моды, для различных направлений волнового вектора, а также характер влияния массы анионной и катионной подрешеток. На основе расчетных данных, симметричного анализа и имеющихся экспериментальных результатов предложен механизм образования пространственно модулированной структуры в $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$.

РЖ 1985 24898

23.99. УДК 537.226.4

Грабар А.А., Высочанский Ю.М., Перечинский С.И., Сало Л.А., Гурзан М.И., Сливка В.Ю. Термооптические исследования сегнетоэлектрика $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ // ФТТ. 1984. Т.26, №11. С.3469-3472.

Измерены температурные изменения главных значений показателей преломления (ПП) на длине волны He-Ne лазера (632,8нм), а также температурные зависимости и частотная дисперсия поворота оптической индикатрисы. Ниже T_c изменение ПП обусловлено спонтанным электрооптическим (ЭО) эффектом.

2.3.100. УДК 535.361

Грабар А.А., Высочанский Ю.М., Фурцев В.Г., Ризак В.М., Сливка В.Ю. Комбинационное ^aрассеяние света в сегнетоэлектрике $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ в области фазового перехода // УФЖ. 1986. Т.31, №6. С.908-914.

Проведены температурные исследования спектров КР мягкой моды и жестких ВЧ-мод в области ФП, а также поляритонных и изочастотных спектров мягкой моды.

Установлено, что в механизме ФП $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ наряду со смещением атомов имеется компонента упорядочения, что должно приводить к появлению дополнительного релаксационного вклада в диэлектрическую проницаемость и центрального пика вблизи T_c . При $T \rightarrow T_c$ аномалии в поведении спектральной линии мягкой моды $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ в основном обусловлены ее резонансным взаимодействием с зоной двухчастичных состояний, расположенной ниже 20 см^{-1} и не связанной непосредственно с проявлением центральной компоненты в спектре рассеяния.

23.101. Грабар А.А., Корда Н.Ф., Ризак В.М., Сейковская Т.А. Расчеты динамики решетки сегнетоэлектриков $\text{Sn}_2\text{P}_2(\text{Se}_x\text{S}_{1-x})_6$ с несоизмерной фазой // Тез. докл. XI Всесоюз. конф. по физике сегнетоэлектриков. Черновцы, 1986. Т. I. С. 89.

Сегнетоэлектрические твердые растворы $\text{Sn}_2\text{P}_2(\text{Se}_x\text{S}_{1-x})_6$ обладают на фазовой T-x диаграмме точкой Лифшица, разделяющей фазовые переходы (ФП) в соизмерную и несоизмерную (НС) фазы. Актуальным является изучение дисперсии фононных ветвей данных кристаллов и определение причин сдвига точки конденсации мягкой моды из центра зоны Бриллюэна (ЗБ).

Расчеты фононной дисперсии $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ и $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ проведены на основе структурных данных и спектроскопических данных в модели жестких ионов, опубликованной в [1]. Полученные результаты согласуются с имеющимся набором экспериментальных данных.

Для сегнетофазы $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ получен собственный вектор мягкого колебания. Показано, что в $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ в перестройку структуры ниже T_c основной вклад вносят трансляции катионов Sn^{2+} , а при ФП в НС фазу, реализующемуся в $\text{Sn}_2\text{P}_2(\text{Se}_x\text{S}_{1-x})_6$ при $x \approx 0,28$, включаются также повороты анионов $\text{P}_2\text{S}(\text{Se}_6)^{4-}$. Проведено

численное моделирование решеточной неустойчивости путем изменения короткодействующих взаимодействий $\text{Sn} - \text{S}$, а также анализ влияния массы катионов и анионов на форму мягкой дисперсионной ветви [2].

Расчеты фононной дисперсии в $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ проведены при тех же значениях параметров межатомного потенциала, что и в $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$, за исключением эффективного радиуса Se . Форма мягкой дисперсионной ветви, полученная в расчете, способствует реализации НС фазы. Вид дисперсии линейно взаимодействующих в нашей модели мягкой оптической и акустической ветвей сопоставляется с параметрами дисперсии обобщенной жесткости флуктуаций параметра порядка $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$, полученными из значений критического волнового вектора и температурной ширины НС фазы.

Литература.

1. Charlot S.L. Govt. India Atom Energy Commis. Rept., 1978, №972.P.1.
2. Грабар А.А., Высочанский Ю.М., Сливка В.Д. // ФТТ. 1984.

Т.26, №10. С.3086-3093.

- 23.102. Грабар А.А., Батори К.А., Кикенеша А.А., Сливка В.Д. Фоторефрактивные свойства сегнетоэлектрика $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ // Фундам. основы оптической памяти и среды. Киев, 1989. №20. С.106-108.

Изучена динамика записи и стирания объемных фазовых голограмм в сегнетоэлектрике $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$. Обнаружены значительные различия в эффективности и временных характеристиках записи и стирания различных образцов, которые сопоставляются с их значениями темновой фотопроводимости. Показано, что запись излучения He-Nd- лазера (0,63 мкм) происходит в примесной полосе фоточувствительности и эффективно управляема подсветкой в области собственной фотопроводимости. Предполагается, что различия в

свойствах кристаллов определяются технолог. особенностями выращивания кр-лов $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ из газовой фазы с участием иода.

РЖД 1989 9Д569

23.103. Grabar A.A., Risak V.M. Lattice dynamics and microscopic of phase transitions in the $\text{Sn}(\text{Pb})_2\text{P}_2\text{S}(\text{Se})_6$ system ferroelectrics//The Sevent International Meeting on Ferroelectricity. Saarbrücken, F.R.Germany, 1989. P.193.

In the framework of a rigid molekular-ion model the phonon dispersion branches of $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ and $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ ferroelectrics crystals were calculated by the DISPR program [1]. An interatomic potential was used including Coulombic and short-range of the Born-Mauer-type parts. It is shown that the experimentally observed lattice instability can be modeled by the ionic effective charges variation. The $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ stucture is predisposed to condensation of coupled optical and acoustic branches out of the Brillouin zone centre in contrast to $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ [2].

An increase of the short-range repulsion between tin and chalcogene atoms under S substitution by Se or under compression results in a transition temperature decrease, and also in a short-range interaction renormalization in anions $[\text{P}_2\text{S}(\text{Se})_6]^{4-}$ sublattice, which is the main reason of an incommensurate phase origin. The substitution of Sn by Pb is equivalent to ferroactive sublattice delution. The accompanying metal-chalcogen bond strengthening lowers the renormalization of the interatomic interaction by pressure or anion sublattice substitution.

The peculiarities stated give qualitative explanation of the phase diagrams form "temperature-composition" and "tempera-

ture-pressure" of the $\text{Sn}(\text{Pb})_2\text{P}_2\text{S}(\text{Se})_6$ family mixed crystals.

References

1. Chaplot S.L. - Govt. India Atom. Energy Commis. (Rept.), 1978, N 972.
2. Grabar A.A., Vysotchansky Yu.M., Slivka V.Yu. Fis. Tverd. Tela. 1984. 26. 3086.
- 24.104. Греков А.А., Рогач Е.Д., Савченко Э.А., Санджиев Д.Н. Особенности фазового перехода в сегнетоэлектрических пленках $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ // Тез. докл. XI Всесоюз. конф. по физике сегнетоэлектриков. Киев (Черновцы), 1986. Т. I. С. 190-191.

В монокристаллах сегнетоэлектрика-полупроводника $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ наблюдается фазовый переход при 390 К, причем в [1] сделан вывод о том, что это фазовый переход первого рода.

Нами исследовались температурные зависимости емкости сегнетоэлектрических пленок $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$, выращенных методом термического испарения в квазизамкнутом объеме на стеклянных подложках. Эти зависимости получены при различных частотах измерительного поля (от 80 Гц до 20 кГц). При частотах измерительного поля выше 2 кГц на кривых наблюдается размытый максимум, соответствующий сегнетоэлектрическому фазовому переходу, причем температура Кюри изменяется от 340 до 355 К для разных пленок. Обнаружено, что при повышении частоты точка Кюри смещается в область более высоких температур. Наблюдалось увеличение температуры фазового перехода при уменьшении толщины пленки. На "низких" частотах (ниже 2 кГц) не наблюдается характерного максимума на кривой $C(T)$, который связывается с сегнетоэлектрическим фазовым переходом.

Вышеперечисленные особенности могут быть объяснены наличием в сегнетоэлектрической пленке приповерхностных слоев с более низкой диэлектрической проницаемостью и проводимостью по

сравнению с объемом. Толщинная зависимость температуры фазового перехода объясняется изменением относительного объема этих поверхностных слоев, т.е. вклад "основного" объема пленки, ответственного за сегнетоэлектрические свойства, уменьшается.

Литература.

1. Гоммонай А.В., Коперлес Б.М., Грошик И.И., Гурзан М.И. // ФТТ. Т.22. 1980. №3. С.930-932.

25.105. Григас Й., Калесинскас В., Лапинскас С. Диэлектрическая СВЧ дисперсия сегнетоэлектриков $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ и $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ // Тез.докл. XI Всесоюз.конф. по физике сегнетоэлектриков. Киев(Черновцы), 1986. Т.2. С.167.

В докладе представлены результаты исследования диэлектрических спектров кристаллов $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ и $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ в диапазоне частот от 10^6 до $8 \cdot 10^{10}$ Гц в области структурных фазовых переходов, которые имеют место в $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ при $T=339 \pm 2$ К из сегнето- в параэлектрическую и в $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ при $T=191 \pm 2$ К из сегнето- в несоразмерную и при $T=219$ К из несоразмерной в параэлектрическую фазы, соответственно.

Установлено, что диэлектрическая дисперсия в сегнетоэлектрической фазе в диапазоне частот от 10^6 до $4 \cdot 10^9$ Гц обусловлена доменными процессами, в то время как в этом же диапазоне частот в параэлектрической и несоразмерной фазах диэлектрическая дисперсия не наблюдается. Основная дисперсия диэлектрической проницаемости происходит в сантиметровом-миллиметровом диапазоне волн.

На основе данных по исследованию СВЧ диэлектрической дисперсии, а также кристаллоструктурного анализа и спектров комбинационного рассеяния рассматривается природа фазового пере-

хода в этих кристаллах. Считается, что переход обусловлен конденсацией при $T \rightarrow T_c$ в центре зоны Бриллюэна мягкой моды типа ν_c , поляризованной в плоскости симметрии вблизи направления $[100]$ в результате смещения четырех ионов Sn^{2+} в элементарной ячейке вдоль этого направления. Предполагается, что механизм поляризации, вносящий основной вклад в статическую диэлектрическую проницаемость и обуславливающий СВЧ диэлектрическую дисперсию вблизи T_c , связан с механизмом локального разупорядочения атомов в узлах катионной подрешетки.

25.106. Grigas J., Samulionis V., Valevichius V., Vysochan-sky Yu.M. Investigation of the second ultrasonic harmonic generation in $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ and $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ crystals//The Sevent International Meeting on Ferroelectricity. Saarbrucken, F.R.Germany, 1989. P.189.

$\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ and $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ single crystals have received large attention as they exhibit ferroelectric and semiconductive properties. The second order ferroelectric transition occurs near the $T_c = 339$ K in $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ crystals. In $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ crystals the first order ferroelectric transition is accompanied by the second order incommensurate phase transition. The incommensurate phase exists in comparatively wide 194 K to 220 K temperature interval. Some acoustic properties of $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ single crystals have been investigated [1]. Nevertheless even in this crystal near the phase transition investigation of acoustic nonlinearity have not been performed. There is a special interest of incommensurate phase transition temperature T_1 and also in whole temperature range where the incommensurate phase exists.

We present the results of measurements of temperature dependencies of the second longitudinal ultrasonic harmonic amplitude u'' at 20 MHz in the direction of ferroelectric X-axis in

$\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ and $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ single crystals. The ultrasonic attenuation coefficients simultaneously have been measured at 10 MHz. It is shown that the second harmonic amplitude increases noticeably in $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ crystal on approaching T_c from below and above. This is the result of discontinuity of acoustic nonlinearity, which can be determined by the soft ferroelectric mode as in the case of ferroelectric SbS_2 [2]. The deep minimum of u'' at T_c is related to the high critical ultrasonic attenuation. The similar temperature dependencies $u''=f(T)$ have been obtained in $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ crystals showing that acoustic nonlinearity increases not only near T_c but also near T_1 . The amplitude of the second harmonic remains markedly enlarged in the incommensurate region in comparison with u'' values in normal and ferroelectric phases. This may indicate the influence of domain-like structure on acoustic nonlinearity.

1. V. Valevichius, V. Samulionis, V. Skritskij. *Ferroelectrics*. 79, 225 (1988).
2. V. Samulionis, V. Kunigelis, M. Girshovichius. *Zh. Eks. Teor. Fis.* 61, 1941 (1971).

25.107. Grigas J., Brilingas A., Zalesinskas V. Microwave dielectric spectroscopy of ferroelectrics // The Seventh International Meeting on Ferroelectricity. Saarbrücken, F.R. Germany, 1989, P. 348.

The talk deals with the dielectric spectroscopy of the low frequency soft modes in ferroelectrics.

There is a number of displacive ferroelectrics in which the frequency of the soft mode on approaching T_c softens up to the millimetre range. In order-disorder type ferroelect-

rics the frequency of the relaxational soft mode lies at microwaves. Possibilities of the usual spectroscopical methods are limited in these cases. Microwave dielectric spectroscopy makes it possible to determine directly the soft mode behavior, its contribution to the static permittivity and the microscopic mechanism (displacive or order-disorder) of phase transition.

This contribution described the methods we used, and the computer-controlled coaxial and waveguide dielectric spectrometers which made it possible to investigate the components of the complex dielectric permittivity $\epsilon = \epsilon' - \epsilon''$ of ferroelectrics in the frequency range 10^6 to 10^{11} Hz. In the centimetre and millimetre wave ranges the dielectric permittivity and losses were obtained from the results of the measurements of the modulus of the reflection and transmission coefficients or the complex reflection coefficient of the H_{10} -wave produced by the cylindrical sample in a rectangular waveguide, the axis of the sample being parallel to the electric field vector. This contribution includes the formulas of calculation of ϵ' and ϵ'' for any radius of the sample. The methods described provide the temperature and frequency dependences of practically value of ϵ' and ϵ'' .

We discuss the soft mode behavior in the vicinity of T_c highly anisotropic ferroelectrics $SbSJ$, $Sn_2P_2S_6$, $Sn_2P_2Se_6$, $TlInS_2$, $TlGaSe_2$ in which the mode softens up to the millimetre range. It is strongly overdamped and shows the changes of displacive-like to order-disorder like regimes on approaching T_c . Within the incommensurate phase of $Sn_2P_2Se_6$, $TlInS_2$ and $TlGaSe_2$ the soft mode splits into a phason and amplitude. Due to the pinning the phason causes Debye-type dielectric at microwaves. The influence of the defective surface layers on the parameters of the soft mode is discussed. If these layers are not taken into account, the soft mode frequency deduced from dielectric and IR spectra shows an inaccurate temperature-dependence which leads to the "saturation" of the soft mode frequency on approaching T_c and less contribution to $\epsilon(0)$. The contribution concludes with the review of the results of microwave investigations of relaxational soft modes in quasi-one-dimensional CDP-type hydrogen-bonded ferroelectrics.

26.108. УДК 537.226

Гуранич П.П., Герзанич Е.И., Шуста В.С., Сливка А.Г. Фа-
зовая р,Т,х-диаграмма сегнетоэлектрических кристаллов
(Pb_xSn_{1-x})₂P₂Se₆ с несоизмерной фазой // ФТТ. 1988. Т.30, вып.4.
С.1189-1191.

Исследованы температурные и барические зависимости диэлектрической проницаемости ϵ , тангенс угла диэлектрических потерь $\tan \delta$ и пиротокки кристаллов (Pb_xSn_{1-x})₂P₂Se₆. На основании полученных результатов построена р,Т,х-диаграмма. Из анализа концентрационных и барических зависимостей температур и характера фазовых переходов в твердых растворах (Pb_xSn_{1-x})₂P₂Se₆ следует, что изоморфное замещение Sn \rightarrow Pb, так же как и увеличение все-стороннего сжатия кристаллов, приводит к понижению температур фазовых переходов и уширению несоизмерной фазы.

26.109. Гуранич П.П. Влияние гидростатического давления на диэлектрическую проницаемость кристаллов (Pb_xSn_{1-x})₂P₂Se₆ в области фазовых переходов // Высок. давления и свойства матер. Киев, 1988. С.133-137.

Исследованы особенности диэлектрич. свойств кристаллов (Pb_xSn_{1-x})₂P₂Se₆ в области ФП соразмерная (неполярная) - несо-
размерная - соразмерная (полярная) фазы при высоких гидроста-
тич. давлениях. Показано, что в данных кристаллах с увеличением гидростатич. давления т-ры фазовых переходов линейно сдвигаются в область низких температур. РЖ 1989 5Н593

26.110. Гуранич П.П., Герзанич Е.И., Тягур Ю.И., Сливка А.Г.
Влияние гидростатического давления на диэлектрическую проница-
емость и электропроводность сегнетоэлектрических кристаллов

$(\text{Pb}_{0,2}\text{Sn}_{0,8})_2\text{P}_2\text{Se}_6$ и $(\text{Pb}_{0,3}\text{Sn}_{0,7})_2\text{P}_2\text{Se}_6$ // Физика и техника высоких давлений. 1988. №27. С.40.

Исследовано влияние гидростатического давления на диэлектрическую проницаемость и электропроводность сегнетоэлектрических кристаллов $(\text{Pb}_{0,2}\text{Sn}_{0,8})_2\text{P}_2\text{Se}_6$ и $(\text{Pb}_{0,3}\text{Sn}_{0,7})_2\text{P}_2\text{Se}_6$.

26.III. УДК 537.226:535.341

Гуранич П.П., Герзанич Е.И., Сливка А.Г., Щуста В.С.

Край поглощения в сегнетоэлектрических кристаллах $(\text{Pb}_x\text{Sn}_{1-x})_2\text{P}_2\text{Se}_6$ с несоизмеренной фазой // УФЖ. 1990. Т.35, №2. С.196-199.

Исследован край собственного поглощения в кристаллах $(\text{Pb}_x\text{Sn}_{1-x})_2\text{P}_2\text{Se}_6$ в температурном интервале 80-400 К. Показано, что в случае пара- и сегнетоэлектрических фаз этих кристаллов выполняется правило Урбаха, а для температурной области НС фазы имеет место постоянство характерной энергии, определяющей наклон края поглощения. Проанализировано аномальное поведение параметров правила Урбаха для кристалла $(\text{Pb}_{0,05}\text{Sn}_{0,95})_2\text{P}_2\text{Se}_6$ в окрестности ФП сегнетоэлектрическая-НС -параэлектрическая фаза. Оценены вклады аномалий параметров соотношения Урбаха в изменение энергетического положения края поглощения в областях ФП и НС - фазы.

27.II2. Гурзан М.И., Бутурлакин А.П., Герасименко В.С., Корда Н.Ф., Сливка В.Ю. Оптические свойства кристаллов $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ // ФТТ. 1977. Т.19, №2. С.3068-3070.

Исследованы длинноволновые спектры пропускания, спектры

КР, фотопроводимость и краевое поглощение сегнетоэлектрика $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$, выращенного из газовой фазы. При $T=295$ К величина спонтанной поляризации составляет 10 мккл/см², ширина запрещенной зоны $E_g=2,3$ эв. Область прозрачности простирается от $0,53$ до 8 мкм. Наблюдаемые полосы поглощения при $8,1$ и $9,5$ мкм связываются с двухфононными процессами. Структура однофононных полос в области $33-600$ см⁻¹, обусловленная связями P-S, Sn-S, P-P, находится в соответствии с особенностями кристаллической структуры $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$.

РЖХ 1978 5B574

27.113. Гурзан М.И., Балог Й.С., Корда Н.Ф., Получение и химический анализ кристаллов $\text{Sn}_2\text{P}_2(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_6$ // Тез. докл. Всесоюз. конф. "Материалы для оптоэлектроники". Ужгород, 1980. С.52-53.

Кристаллы $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ и $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ имеют сегнетоэлектрические фазовые переходы при температуре 339 и 176 К соответственно. Изучение системы $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ - $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ важно с целью получения материалов с непрерывно изменяющимися физическими параметрами.

Выращивание кристаллов $\text{Sn}_2\text{P}_2(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_6$ проводили методом химических транспортных реакций с использованием в качестве переносчика SnJ_4 . Кристаллы твердых растворов были получены при разных температурных режимах, поэтому имеется необходимость определения их валового состава.

Пробы из небольших навесок ($30-50$ мг) растворяли в обратной царской водке при слабом нагревании, в некоторых случаях с добавлением брома. Содержание олова определяли экстракционно-фотометрическим методом в виде бромидного комплекса с I-/2-пиридилазо/-2-нафтолом. Фосфор определяли в виде фосфат-иона фотометрированием желтой фосфорно-ванадиево-молибденовой гетерополикислоты. Определение серы основано на окислении сульфидной

серы до сульфатной азотной кислотой и бромом с последующим титрованием солью бария в присутствии металл-индикатора-нихромазо. Добавление комплексона III позволяет повысить избирательность титрования по отношению к ионам олова. Селен определяли с 3,3-диаминобензидином фотометрированием в виде пиазоселенового комплекса.

Из результатов химического анализа рассчитаны соотношения Se : S для полученных при разных температурных режимах кристаллов, что позволило установить режим выращивания кристаллов, близких по составу к исходной шихте.

27.114. Гурзан М.И., Корда Н.Ф., Высочанский Ю.М., Майор М.М. Получение и некоторые свойства кристаллов $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ и $\text{Pb}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ // Тез. докл. II Всесоюз. конф. по физике сегнетоэлектриков. Киев(Черновцы), 1986. С.119.

Обычно кристаллы селеногипофосфатов олова и свинца выращивают методом химических транспортных реакций. В настоящем сообщении приводятся исследования по получению кристаллов указанных соединений направленной кристаллизацией расплава. Показано, что добавки иодидов олова и свинца влияют на термическую диссоциацию расплавов $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ и $\text{Pb}_2\text{P}_2\text{Se}_6$. Учитывая полученные данные, разработана методика выращивания кристаллов этих веществ методом Бриджмена-Стокбаргера. Процесс проводили в кварцевых ростовых ампулах с небольшой конусностью в области расплава (растущего кристалла). Они заканчивались цилиндрическим капилляром диаметром 3 мм и длиной 10-15 мм, который необходим для формирования монокристаллической затравки. Температура зоны расплава имела значение 970-1000 К и 1080-1100 К, отжиговой - 770-870 К и 870-970 К для $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ и $\text{Pb}_2\text{P}_2\text{Se}_6$

соответственно. Градиент температуры в зоне кристаллизации 2-5 К/мм, скорость роста 0,1-0,4 мм/час. В результате получены цельные монокристаллические слитки селеногипофосфатов олова и свинца диаметром 12-16 и длиной 30-40 мм (масса 40-50 г).

Изучены оптические, диэлектрические и электрофизические свойства рассматриваемых кристаллов. Особое внимание уделено анализу температурных аномалий параметров кристаллов $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ при последовательном переходе параэлектрическая-НС-сегнетоэлектрическая фаза. Приводится сравнение физических свойств кристаллов $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ и $\text{Pb}_2\text{P}_2\text{Se}_6$, полученных различными методами. (Бриджмена-Стокбаргера и химических транспортных реакций). Установлено, что кристаллы, выращенные направленной кристаллизацией расплава по качеству не уступают кристаллам, полученным из газовой фазы.

27.115. Гурзан М.И., Майор М.М., Фурцев В.Г., Хома М.М. Управление сегнетоэлектрическим состоянием с помощью электрического поля // Тез. докл. XI Всесоюз. конф. по физике сегнетоэлектриков. Киев(Черновцы), 1986. Т.П. С.119.

Единственными сегнетоэлектриками, обладающими на фазовой диаграмме точкой Лифшица (ТЛ), которая разделяет фазовые переходы (ФП) в соразмерную и несоизмерную (НС) фазы, являются смешанные кристаллы $\text{Sn}_2\text{P}_2(\text{Se}_x\text{S}_{1-x})_6$ [I]. При $x_{\text{Л}} \approx 0,28$ линия сегнетоэлектрических ФП второго рода плавно расщепляется на линии переходов второго и первого рода, ограничивающие НС фазу.

Обнаружено, что в поле лазерного излучения температурный интервал существования НС фазы в $\text{Sn}_2\text{P}_2(\text{Se}_x\text{S}_{1-x})_6$ уширяется. Эффект максимален в случае совпадения поляризации излучения с направлением спонтанной поляризации образца. В составе с $x=0,2$

без подсветки НС фаза отсутствует, тогда как при мощности излучения $P \geq 0,3$ Вт ($\lambda = 647,1$ нм) уверенно фиксируется расщепление ФП, сопровождающееся сильной самофокусировкой [2].

При приложении постоянного электрического поля вдоль оси спонтанной поляризации ширина НС фазы сужается. Линии ФП первого рода и второго рода сходятся в тройных точках, значение напряженности поля (E_T) стремится к нулю с подходом к ТЛ при изменении состава. При $E > E_T$ расположена линия переходов первого рода с исходной фазы в сегнетофазу. Таким образом, постоянное электрическое поле переводит состояние с модулированной поляризацией в пространственно однородно поляризованную фазу, а при наложении электромагнитного поля сегнетофаза может быть трансформирована в модулированную структуру. Указанные эффекты рассматриваются в рамках феноменологической теории.

Литература.

Г. Гомоннай А.В., Грабар А.А., Высочанский Ю.М., Беляев А.А., Мацулин В.Ф., Гурзан М.И., Сливка В.Д. // ФТТ. 1981. Т.23, №12. С.3601-3608.

27.116. Гурзан М.И., Корда Н.Ф., Ризак В.М., Майор М.М., Высочанский Ю.М. Получение и некоторые физические свойства кристаллов $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ // Тез. докл. У Всесоюз. конф. "Тройные полупроводники и их применение". Кишинев, 1987. Т.1. С.206.

Настоящее сообщение посвящено разработке методики выращивания кристаллов титогиподифосфата олова методом направленной кристаллизации расплава. Синтез $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ проводили из элементарных компонентов, используя добавки иодидов олова, которые ускоряют процесс образования тройного соединения. Кристаллы $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ выращивали методом Бриджмена-Стокбаргера в ростовых кварцевых

ампулах с небольшой конусностью в области расплава (растущего кристалла). Температура в зоне расплава имела значение 1070–1120 К, отжиговой зоне – 870–970 К, градиент в зоне кристаллизации 2–6 К/мм, скорость роста 0,1–0,4 мм/час. В результате получены цельные, оптически качественные кристаллы $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ оранжевого цвета.

Изучены оптические спектры пропускания, диэлектрические и пьезоэлектрические свойства, а также поведение теплоемкости указанных кристаллов. Приводится сравнение физических свойств кристаллов $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$, полученных методом Бриджмена–Стокбаргера и химических транспортных реакций (транспортирующие агенты – SnJ_2 , SnJ_4). Показано, что поведение диэлектрической проницаемости и пьезоэлектрического коэффициента в кристаллах, выращенных методом Бриджмена–Стокбаргера аналогично, как в кристаллах выращенных методом химических транспортных реакций при использовании в качестве транспортного агента SnJ_2 .

Изучено влияние освещения на диэлектрические и пьезоэлектрические свойства указанных типов кристаллов. Обнаружено существование устойчивого фотоэлектрического состояния в кристаллах, полученных методами Бриджмена–Стокбаргера и газотранспортных реакций с применением транспортного агента SnJ_2 . Образование фотоэлектрической поляризации связывается с захватом неравновесных носителей заряда на глубоких уровнях прилипания в процессе экранирования сегнетоэлектрической поляризации.

Экспериментально изучено диэлектрическое старение в сегнетоупроводниковых кристаллах $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$, как темновое, так и фотоиндуцированное.

27.II.7. Гурзан М.И., Ризак В.М., Перечинский С.И., Майор М.М.

Корда Н.Д., Сливка В.Ю. Получение и свойства кристаллов типа $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ // Тез. докл. III Всесоюз. конф. "Актуальные проблемы получения и применения сегнето- и пьезоэлектрических материалов и их роль в ускорении научно-технического прогресса". М.: НИИТЭХИМ, 1987. С.42.

В докладе сообщается о выращивании кристаллов $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ методом химических транспортных реакций (ХТР), сочетанием метода ХТР Бриджмена (транспортрующие агенты - иодиды олова и свинца), а также направленной кристаллизацией расплава.

Изучены спектры пропускания, диэлектрические, пьезоэлектрические свойства, а также поведение теплоемкости в области сегнетоэлектрических фазовых переходов в указанных соединениях. В результате в исследуемых системах очерчен круг сегнетоэлектрических материалов, обладающих π в интервале температур 4,2-339 К. Приводится сравнение физических свойств кристаллов, полученных различными методами. Рассматриваются результаты наблюдений доменной структуры в сегнетоэлектриках типа $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ в зависимости от технологии их получения.

27.118. Гурзан М.И. Получение и исследование монокристаллов тройных халькогенидных соединений, используемых в оптоэлектронике: Автореф. дис....канд.хим.наук. Л.:, 1983. 21 с.

28.119. Diamant H., Drenk K., Pepinsky R. // Rev. Sci. Instr. 1957. V.28. P.30.

29.120. Dittmar G., Schäfer H. Die Struktur des Di-Zinn-Hexathiohypodiphosphats $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ // Z.Naturforsch. 1974. V.29b, N 5-6. P.312-317.

The crystal structure has been determined for one of the monoclinic modifications of $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$. There are P_2S_6 -groups in the structure with nearly undistorted point group symmetry $\bar{3}m$. These are connected to a threedimensional network by 7-fold and 8-fold coordinated tin-atoms. The crystallographic data of the cell are: $a_0=9,378(5)$ Å; $b_0=7,488(5)$ Å; $c_0=6,513(5)$ Å; $\beta=91,15^\circ(5)$; $Z=2$. The space group is nearly $\text{P}2_1/n$ but slightly distorted to $\text{P}n$.

30.121. Довгошей Н.И., Шаркань И.П., Микуланинец С.В., Фирцак Ю.Д., Лада Л.В., Гурзан М.И. Изучение состава газовой фазы соединений $\text{Ag}(\text{As}, \text{Sb}, \text{Bi})\text{S}_2$ и $(\text{Sn}, \text{Pb})_2\text{P}_2(\text{S}, \text{Se})_6$ // Тез. докл. Всесоюз. конф. "Материалы для оптоэлектроники". Ужгород, 1980. С.36-37.

Исследование насыщенного пара проводилось на масс-спектрометре МИ-1201, приспособленном для испарения твердых тел. Испарение велось из вольфрамовых эффузионных ячеек. Анализ кривых эффективности ионизации позволил определить основные компоненты пара.

Испарение тимо(селено)гиподифосфатов олова и свинца носит диссоциативный характер. До температуры испарения ~ 700 К пар состоит из молекул P_4S_3 для $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ и $\text{Pb}_2\text{P}_2\text{S}_6$ и P_4Se_3 для $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$. Увеличение температуры испарителя приводит к появлению в паре молекул сульфида олова и свинца. Отличием в испарении этих веществ является то, что в газовой фазе $\text{Pb}_2\text{P}_2\text{S}_6$ обнаружена молекула PbS_2 .

Исследование температурных зависимостей ионных токов для различных фрагментов позволило определить теплоты испарения, энтропию и температурные зависимости парциальных давлений основных парогазовых компонентов.

Результаты исследований использованы при разработке особенностей получения кристаллов $\text{Ag}(\text{As}, \text{Sb}, \text{Bi})\text{S}_2$ и $(\text{Sn}, \text{Pb})_2\text{P}_2(\text{S}, \text{Se})_6$.

30.122. Довгошей Н.И., Шаркань И.П., Крышеник В.И., Савченко Н.Д., Житов А. Сегнетоэлектрические свойства пленок на основе твердых растворов тии(селено)гиподифосфата олова// Тез. докл. IУ республиканского семинара по физике и технологии тонких пленок . Ивано-Франковск, 1982. С.

30.123. Довгошей Н.И., Шаркань И.П., Крышеник В.И., Савченко Н.Д., Житов А. Сегнетоэлектрические вакуумные конденсаты сульфоиодида сурьмы и твердых растворов сульфо- и селеногиподифосфата олова// Тез. докл. Всесоюз. конф. по сегнетоэлектричеству. Минск, 1982. С.

30.124. Довгошей Н.И. Локальные центры, явления переноса и неупорядоченность в кристаллах и пленках безкислородных сегнетоэлектриков-полупроводников сложного состава // Тез.докл.

П Всесоюз.конф. по физико-химическим основам технологии сегнетоэлектрических и родственных материалов. М.(Звенигород):Наука, 1983. С.201-202.

В докладе обобщены результаты исследований локальных центров и явлений переноса в кристаллах и пленках безкислородных сегнетоэлектриков-полупроводников типов $SbSJ$ и $Sn_2P_2S_6$ и твердых растворов на их основе в зависимости от их неупорядоченности. При этом исследовались пленки одного состава, но с разной разупорядоченностью (монокристаллические, поликристаллические и аморфные), а также кристаллы и пленки, степень разупорядоченности которых задавалась изменением их химического состава. В качестве объектов исследования использовались кристаллы $SbSJ, As_xSb_{1-x}SJ$ и пленки $SbSJ, SbS_xSe_{1-x}J, As_xSb_{1-x}SJ, BiSJ, Ge-Sb-S-J, Cu-Sb-S-J, Sn_2P_2S_6, Sn_2P_2Se_6, Sn_2P_2S_6-Sn_2P_2Se_6, Sn_2P_2S_6-Pb_2P_2Se_6$. Получение пленок осуществлялось по ранее разработанной методике с помощью дискретного термического, импульсного лазерного и ВЧ-плазменного распыления.

В результате проведенных исследований установлены механизмы переноса носителей заряда в пленках различного состава и разупорядоченности, раскрыты общие закономерности и отличия. В сегнетоэлектрических пленках типов $Sn_2P_2S_6$ и $SbSJ$ токоперенос вдали от температуры фазового перехода определяется в основном эффектом Шоттки при наличии области пространственного заряда, а в области фазового перехода - нелинейными свойствами пленок. В пленках типов $As_xSb_{1-x}SJ$ и $Ge-Sb-S-J$ со значительной разупорядоченностью структуры обнаружено наличие барьеров в

матрице, состоящей из кристаллов и аморфной фазы. Определена роль барьеров в пленках на токоперенос в них.

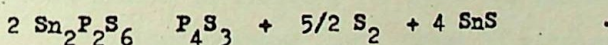
Показано, что в кристаллических твердых растворах $\text{As}_x\text{Sb}_{1-x}\text{SJ}$ имеет место моноэнергетическое распределение уровней. Определены глубины их залегания в материалах разного состава.

Обнаружено и детально исследовано явление остаточной проводимости в кристаллах и пленках типа SbSJ и твердых растворах на его основе. Установлена природа остаточной проводимости и ее связь с поверхностными и объемными локальными центрами в кристаллах и пленках.

30.125. Довгошей Н.И. Тонкие пленки новых сложных полупроводников. Ужгород, УжГУ, 1985. 110 с.

Изложены основные проблемы физики и физических основ технологии тонких пленок сложных полупроводников.

С целью выбора наиболее оптимальной методики и условий получения пленок типа $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ были выполнены исследования процессов испарения этих материалов. Результаты исследований показывают, что основными составляющими паров кристаллов $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ являются молекулы P_4S_3 , S_2 и SnS , а испарение происходит с разложением по механизму:



Определены парциальные теплоты испарения ΔH , энтропия ΔS и парциальные давления парогазовых компонент полупроводников типа $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$.

Приведены основные области применения аморфных и кристаллических пленок в качестве оптических, защитных, просветляющих и отражающих покрытий к различным оптическим элементам и твердотельным приемникам излучения.

31.126. УДК 537.226 537.311.33.557 535

Заячковский М.П., Майор М.М. Магнитные исследования фазовых переходов в кристаллах SbS_3 и $Sn_2P_2S_6$ // УМЖ. 1983. Т.28, №8. С.1242-1246.

Магнитная восприимчивость, являясь термодинамической характеристикой вещества, может дать достаточно однозначную информацию о фазовых переходах в веществе, их природе и т.д.

Проведенные измерения показали, что кристаллы SbS_3 и $Sn_2P_2S_6$ диамагнитные и их зависимости $\chi(T)$ сложные. Кристаллы обладают заметной анизотропией МВ, котор. в случае SbS_3 связана с цепочечным строением решетки, т.е. с анизотропией сил связи между атомами. Природа анизотропии МВ моноклинных кристаллов $Sn_2P_2S_6$ окончательно не установлена.

Структура $Sn_2P_2S_6$ может быть представлена в виде тригональных пирамид PS_3 , соединенных попарно связью P-P и связей Sn-S. Связь в многоатомном ионе $P_2S_6^{4-}$ образуется Sp^3 -орбиталями, а связи Sn-S являются преимущественно ионными, что дает возможность, по-видимому, качественно объяснить особенность МВ кристаллов $Sn_2P_2S_6$.

РЖБ 1984 IИ866

32.127. Silberstein A., Weiss I., Rafadelf R. Metall-phosphores-sulfur compounds // Instr. Atom. Energy Commis. 1971. N 1262. P.123.

33.128. Исавердиев А.А., Лебедев Н.И., Леванюк А.П., Сигов А.С. Влияние точечных дефектов на свойства сегнетоэлектриков с одной осью спонтанной поляризации вблизи точки Лифшица // ФТТ. 1989. Т.31, №8. С.272-274.

Теоретически рассмотрено влияние точечных дефектов на удельную теплоемкость одноосных сегнетоэлектриков вблизи точки Лифшица

(система типа $\text{Sn}_2\text{P}_2(\text{Se}_x\text{S}_{1-x})_6$). Термодинамич. потенциал Ландау записан в \mathbb{R}^3 -представлении с учетом "случайного" поля, создаваемого дефектами. Получены выражения скачка теплоемкости при фазовом переходе, соответственно, в случаях дипольных и заряженных дефектов. Аномалия температурной зависимости, связанная с заряженными дефектами, нечувствительна к близости к точке Лифшица.

РЖФ 1990 ЗН707

33.I29. Isaverdiev A.A., Lebedev N.I., Levanyuk A.P., Sigov A.S. Properties of iniaxial ferroelectrics mit defects near the Lifshitz point // The seventh international meeting on ferroelectricity. Saarbrücken, F.R.Germany, 1989. S.204.

It is given a theoretical consideration of relative contribution of the order parameter fluctuations and point defects to the anomalies of physical properties of ferroelectrics with one axis of spontaneous polarization near the Lifshitz point. Taking as an example $\text{Sn}_2\text{P}_2(\text{Se}_x\text{S}_{1-x})_6$ we show that the temperature dependences of physical quantities near the Lifshitz point are governed just by the defects. The incommensurate modulation in the system $\text{Sn}_2\text{P}_2(\text{Se}_x\text{S}_{1-x})_6$ takes place along the sole direction and in the presence of the long-range Coulomb forces.

As an example of the results obtained we consider the specific heat behaviour near the Lifshitz point for the system with "random local field" defects as well as with chargen point defects. When moving along the line $D=0$ (D is the coefficient at the squared derivative of the order parameter in the free energy expansion) one has at $T > T_c$: $\Delta c \propto (T - T_c)^{-3/2}$ for the "random local field" defects and $\Delta c \propto (T - T_c)^{-1}$ for the char-

ged defects. The contribution of the order parameter fluctuations appears to be proportional to $(T-T_c)^{-1/2}$. Thus we see that the "random local field" defects bring the same contribution as in the case of a "normal" non-ferroelectric structural phase transition with the one-component order parameter. At the same time the contribution of point charges practically does not differ from that in the case of a "normal" phase transition in a ferroelectric with one axis of spontaneous polarization.

34.130. Carpentier C.D., Nitsche R. Vapor 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 // Mat. Res. Bull. 1974. V.9,N4. P. 401-410.

Single crystals (monoclinic polyhedra up to $5 \times 5 \times 5 \text{ mm}^3$) of the thio(seleno)-hypodiphosphates $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ (yellowish-brown), $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ (black), $\text{Pb}_2\text{P}_2\text{S}_6$ (yellow) and $\text{Pb}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ (dark-red) have been grown by vapour transport with iodide. The space group of $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ is Pc , that of the other compounds $\text{P2}_1/\text{c}$. All four compounds are completely miscible. Already small replacements of Sn by Pb (around 10 mole %) in $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ change the space group to $\text{P2}_1/\text{c}$. The pure as well as the 1:1 mixed-anion and mixed cation compounds were characterized by x-ray and thermal analysis.

34.131. Carpentier C.D., Nitsche R. Ferroelectricity in $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$

// Mat. Res. Bull. 1974. V.9, N8. P.1097-1100.

Tin-hypothiodiphosphate, $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ has been found to be ferroelectric. At 20°C the spontaneous polarization is $14 \mu\text{Coulomb}/\text{cm}^2$ in the $[101]$ direction. The coercive field is 750 V/cm .

35.132. Kliche G. Far infrared spectra of hexachalcogenohypodiphosphates // J.Solid State Chem. 1984. V.51, N118. 12p.

The far infrared (fir) reflection spectra of the hexachalcogenohypodiphosphates $\text{M}_2\text{P}_2\text{X}_6$ ($\text{M} = \text{Mg}, \text{Cd}, \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Pb}, \text{Sn}$; $\text{X} = \text{S}, \text{Se}$) have been studied. TO/LO splittings are determined from Kramers-Kronig analyses, the splitting is large for the lattice vibration modes of ferroelectric $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ but very small for $\text{Ni}_2\text{P}_2\text{S}_6$. Measurements with polarized light permit an assignment of the A_{2u} and E_u modes of the ethane like P_2S_2 units in $\text{Mn}_2\text{P}_2\text{S}_6$. Factor group analyses were performed for all hitherto described hexachalcogenohypodiphosphates. The fir absorption spectra of the less symmetric compounds $\text{Hg}_2\text{P}_2\text{S}_6$, $\text{Hg}_2\text{P}_2\text{Se}_6$, $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{S}_6$, $\text{Tl}_2\text{P}_2\text{S}_6$, $\text{In}_{4/3}\text{P}_2\text{S}_6$, $\text{In}_{4/3}\text{P}_2\text{Se}_6$, CuCrP_2S_6 are given.

36.133. Klíngen W., Eulenberger G., Hahn H. Über Hexathio- und Hexaselenohypodiphosphate von Typ $\text{M}_2\text{P}_2\text{S}_6$ // Naturwissenschaften. 1968. V.55, N5. P.229-230.

Приведены краткие результаты рентгенографического исследования (м-д монокристалльного дифрактометра 9 соединений типа $\text{M}_2\text{P}_2\text{X}_6$, где $\text{X} = \text{S}$ или Se . Установлено, что они образуют два изоструктурных ряда: Ромбоэдр. ($\text{Mg}_2\text{P}_2\text{S}_6$, $\text{Mn}_2\text{P}_2\text{S}_6$, $\text{Fe}_2\text{P}_2\text{S}_6$, с симметрией R-3 и моноклин. ($\text{Mg}_2\text{P}_2\text{S}_6$, $\text{Mn}_2\text{P}_2\text{S}_6$, $\text{Fe}_2\text{P}_2\text{S}_6$, $\text{Co}_2\text{P}_2\text{S}_6$, $\text{Ni}_2\text{P}_2\text{S}_6$, $\text{Ni}_2\text{P}_2\text{Se}_6$) с возможным ф.гр. C2/m , C2 или Cm .

36.134. Klingen W., Eulenberger G., Hahn H. "Über Hexachalkogenohypodiphosphaten vom Typ $M_2P_2X_6$ // Naturwissenschaften. 1970. V.57, N2. P.86.

Provedeny rentgenostrukturalnyye issledovaniya soedineniy tipa $M_2P_2X_6$ (M - Mg , Fe , Ni , Co , Sn).

Ustanovleno, chto $Sn_2P_2S_6$ (α 5,99; β 10,36; γ 6,80; δ β 107,1 $^\circ$) sushchestvuet takzhe romboedrich. modifikatsiya s α 5,98; γ 19,32 ; Z = 3).

РХХ 1970 14 551

36.135. Klingen W., Eulenberger G., Hahn H. "Über die Kristallstrukturen von $Fe_2P_2Se_6$ und $Fe_2P_2S_6$ // Z. anorg.allg.Chem. 1973. V.401. P. 97-112.

"Röntgenographische Untersuchungen an Einkristallen von $Fe_2P_2Se_6$ führten zu der Raumgruppen R 3 mit Z=3 in der hexagonalen Zelle, von $Fe_2P_2S_6$ zu der Raumgruppe C2/m mit Z=2. Die Verbindungen bilden Schichtgitter mit Doppelschichten von Chalkogenatomen, in deren Oktaederlücken Eisenatomen und Phosphoratompaare so angeordnet sind, das sich P_2X_6 Baugruppen ergeben, die die Verbindungen eindeutig als Hexachalkogenohypodiphosphate charakterisieren. Die Strukturen unterscheiden sich durch die Anordnung der Doppelschichten, die beim $Fe_2P_2Se_6$ eine annähernd hexagonal-dichteste, beim $Fe_2P_2S_6$ eine kubisch-dichteste Packung der Chalkogenatome ergibt.

Beide Verbindungen zeigen Kristallbaufehler, and auf Schraubenversetzungen und Stapelfehler zurückzuführen sind. Es werden die Bildungsverhältnisse sowie die Beziehungen der beiden Strukturen zum $CdCl_2$ -Typ (C 19) und zum CdJ_2 -Typ (C 6) diskutiert.

36.136. Klingen W., Ott R., Hahn H. Über die Darstellung und Eigenschaften von Hexathio- und Hexaselenohypodiphosphaten// Z.anorg.allg.Chem. 1973. V.396. P.271-278.

Durch Umsetzung stöchiometrischer Gemische der Elemente bei höheren Temperaturen wurden 22 Verbindungen vom Typ $M_2P_2X_6$ ($M=Mg, Ca, V, Mn, Fe, Co, Ni, Pd, Zn, Cd, Hg, Sn, Pb$; $X=S, Se$) dargestellt und näher untersucht.

37.137. Kolomeisky E.B., Levanyuk A.P., Sigov A.S. Influence of lattice defects on structural phase transition: new results // The seventh international meeting on ferroelectricity. Saazbrücken, F.R.Germany, 1989. P.24.

We present a review of recent theoretical results. The first part is devoted to the problems related to behavior of domain wall in crystals with defects. Some results are connected with account of the influence of the long-range caused by the walls bending in ferroelectrics and ferroelastics and are importance for the properties of both polydomain crystals and incommensurate phases. The main questions under discussion are : temperature dependence of intersolution distance and shape of the X-ray diffraction maxima in incommensurate phase, dependence of coercive field on defect concentration, relaxation processes.

In the second part we discuss "ordinary" phase transitions. The elastic light scattering anomalies are most remarkable here. It proved out that along with previously studied maxima in some cases there exist well detectable jumps in the scattering intensity at $T = T_c$. For example

for crystals with the dislocation density $N_d \sim 10^4 - 10^5 \text{ cm}^{-2}$ such a jump is 10^{-10^2} times more than the Brillouin scattering intensity. The jump of the same order of magnitude is expected also for improper ferroelectric transitions and for non-ferroelectric transitions in pyroelectrics with charged point defects of a fairly small concentration $N \sim 10^{16} \text{ cm}^{-3}$.

We touch upon the defect-induced anomalies near the Lifshitz point with the aim to comment experimental data on properties of crystals of $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ family.

37.138. Коломейский Е.Б., Леванюк А.П., Сигов А.С. Несоразмерная фаза в дефектном кристалле // Изв.АН СССР. Физика. 1990. Т.54, №. С.648-654.

Представлен обзор ряда теоретических работ, имеющих отношение к проблеме доменных границ в среде со случайными неоднородностями. Рассмотрены зависимость коэрцитивной силы от концентрации дефектов и от времени, температурная зависимость спонтанной структуры, дальний порядок в несоразмерной фазе, релаксация несоразмерной фазы к равновесному состоянию. Помимо этого уделено внимание рассеянию света заряженными точечными дефектами и дислокациями, а также роли дефектов в окрестности точки Лифшица.

38.139. Крышеник В.М., Шаркань И.П., Гурзан М.И. Сегнетоэлектрические и фотоэлектрические свойства пленок $\text{Sn}_2\text{P}_2(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_6$

// Тез. докл. IУ Республ. конф. "Физика и технология тонких пленок сложных полупроводников. Ужгород, 1981. С. 33-34.

В работе [1] изучены некоторые свойства кристаллов твердых растворов $\text{Sn}_2\text{P}_2(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_6$, обладающих сегнетоэлектрическим фазовым переходом. Представляет интерес изучение возможности получения сегнетоэлектрических пленок $\text{Sn}_2\text{P}_2(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_6$, характеризующихся достаточно совершенной кристаллической структурой, с целью практического использования их непрерывно изменяющихся полупроводниковых и сегнетоэлектрических свойств.

Исследования были выполнены на пленках, осажденных на аморфные и кристаллические подложки (стекло, кварц, слюда, сколы щелочно-галлоидных кристаллов) с помощью дискретного термического и лазерно-импульсного методов испарения кристаллов $\text{Sn}_2\text{P}_2(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_6$. Микроструктура тонких конденсатов (до ~ 50 нм) изучалась в электронном микроскопе ЭММА-2. Как показали электронномикроскопические исследования, применение импульсного лазерного испарения для получения кристаллических пленок $\text{Sn}_2\text{P}_2(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_6$ позволяет несколько снизить температуру, выше которой начинает проявляться ориентирующее действие монокристаллической подложки ($430-445^\circ\text{K}$), и избежать проявления фазовой неравновесности, которая была замечена в конденсатах $\text{Sn}_2\text{P}_2(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_6$, осажденных с помощью метода дискретного термического испарения.

Электрофизические свойства пленок $\text{Sn}_2\text{P}_2(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_6$ изучались на структуре типа МДМ (в качестве контактов использовался Al). Исследования температурной зависимости ϵ и $\text{tg } \delta$, а также измерение пирозффекта, снятые в режимах нагрева и охлаждения образцов, свидетельствуют о том, что выращенные пленки обладают всеми основными признаками сегнетоэлектрического состояния, причем несколько более ярко выраженными сегнетоэлектрическими свой-

ствами обладают кристаллические конденсаты $\text{Sn}_2\text{P}_2(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_6$, полученные с помощью метода лазерно-импульсного испарения, причем для последних характерно то, что их сегнетоэлектрические свойства начинают проявляться при более низких толщинах пленки.

Исследования кристаллических пленок $\text{Sn}_2\text{P}_2(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_6$ показали, что в сегнетоэлектрическом состоянии они обладают заметной фоточувствительностью, максимум которой сдвигается в зависимости от состава исходного вещества.

38.140. Крышеник В.М. Сегнетоэлектрические пленки $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ // Там же. С.129.

В настоящей работе объектом исследования являются пленки сегнетоэлектрика $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$, полученные с помощью термического и лазерного-импульсного методов испарения вещества. Изучение состава, структуры и микроструктуры тонких пленок $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$, осажденных на аморфные и монокристаллические подложки, позволило выбрать оптимальный режим осаждения конденсатов данного вещества, при котором образуются поликристаллические и текстурированные пленки $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$, хорошо воспроизводящие химическую структуру и состав исходного массивного монокристалла!

Электрофизические свойства кристаллических пленок $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ изучались на структурах типа МДМ. Исследования пирозффекта, температурных зависимостей ϵ и $\text{tg } \delta$, а также электропроводности пленок в широком температурном и частотном интервале позволили сделать вывод, что в пленках $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ при температурах $T_C = 185-186$ К наблюдается сегнетоэлектрический ФП. Отмечается также, что методом лазерно-импульсного испарения получены пленки $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ с наиболее сильно выраженными сегнетоэлектрическими

свойствами ($\rho_{\text{в}} = 0,95 \text{ мкКл/см}^2$, $\epsilon_{\text{max}} = 750$), причем с помощью длительного отжига в вакууме при температурах 160–180°C пленок, осажденных с помощью термического дискретного и лазерно-импульсного методов испарения, удастся несколько уменьшить диэлектрические потери и улучшить другие интересующие нас параметры и характеристики пленок.

38.141. Крышеник В.М., Шаркань И.П., Фирцак В.Д., Лукша О.В., Довгошей Н.И., Феннич П.А. Влияние условий конденсации на структуру сегнетоэлектрических пленок $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ и $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ // Физ. электр. Львов, 1981: №23. С.114–119.

Методами масс-спектрометрии, электронной микроскопии и локального рентгеноспектрального анализа исследованы процесс испарения, структура, хим. состав и определены оптимальные условия получения кристаллич. пленок (П) $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ методом дискретного испарения. Изучено влияние термоотжига в вакууме на структуру аморфных и неоднородных П $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ и $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$, а также проанализированы способы устранения фазовой неравновесности П. Показано, что применение метода импульсного лазерного испарения для получения П $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ позволяет достичь лучшего по сравнению с методом дискретного испарения соответствия с химич. составом исходного вещества и устранить фазовую неравновесность конденсата.

РЖ 1982 3:1588

38.142. Крышеник В.М., Шаркань И.П., Иваницкий В.П., Довгошей Н.И. Модификация структурных и физических свойств сегнетоэлектрических тонких пленок на основе твердых растворов

$\text{Sn}_2\text{P}_2(\text{S}_{1-x}\text{Se}_x)_6$ // Тез. докл. П Всесоюз. конф. по физико-химическим основам технологии сегнетоэлектрических и родственных

материалов. М. (Звенигород): Наука, 1983. С. 187.

Проведенные нами масс-спектрометрические исследования процессов испарения кристаллов $\text{Sn}_2\text{P}_2(\text{S}_{1-x}\text{Se}_x)_6$ ($0 \leq x \leq 1$) указывают на диссоциативный характер их испарения с заметным различием в парциальных давлениях основных компонентов пара (SnS , SnSe , S_2 , Se_2 , P_4S_3 и P_4Se_3), для которых также определены термодинамические константы испарения при температурах испарителя, соответствующих полному испарению кристаллов $\text{Sn}_2\text{P}_2(\text{S}_{1-x}\text{Se}_x)_6$.

Учет простых соотношений для термодинамических и кинетических характеристик формирования вакуумного конденсата сложного состава с использованием результатов масс-спектрометрических исследований процессов испарения $\text{Sn}_2\text{P}_2(\text{S}_{1-x}\text{Se}_x)_6$ позволил дать предварительную оценку интервала температур подложек, при которых возможно вакуумное термическое нанесение пленок твердых растворов $\text{Sn}_2\text{P}_2(\text{S}_{1-x}\text{Se}_x)_6$. Проведенные оценки критических температур подложек находятся в хорошем согласии с данными электронномикроскопических, рентгеноспектральных, электрофизических и диэлектрических исследований свойств пленок, осажденных на подогретые подложки ($T_{\text{п}} = 460 + 530 \text{ K}$) с помощью модифицированных методов дискретного термического и импульсного лазерного испарения кристаллов $\text{Sn}_2\text{P}_2(\text{S}_{1-x}\text{Se}_x)_6$.

Путем широкого варьирования технологических условий импульсного лазерного испарения (режимы свободной генерации и модулированной добротности) осуществлялось нанесение пленок $\text{Sn}_2\text{P}_2(\text{S}_{1-x}\text{Se}_x)_6$, обладающих различной степенью структурного упорядочения, для которых установлены особенности взаимосвязи структурных свойств и их сегнетоэлектрических параметров и характеристик.

Определены величины сегнетоэлектрических параметров тек-

стирированных лазерных пленок $\text{Sn}_2\text{P}_2(\text{S}_{1-x}\text{Se}_x)_6$ - спонтанной поляризации P_S и диэлектрической проницаемости ϵ_{max} при температуре фазового перехода T_K ($P_S = 3+4$ мкКл/см², $\epsilon_{\text{max}} = 1100$, $T_K = 339$ К при $x=0$; $P_S = 1,5+1,6$ мкКл/см², $\epsilon_{\text{max}} = 720-740$, $T_K = 321$ К при $x=0,1$; $P_S = 1,6+1,8$ мкКл/см², $\epsilon_{\text{max}} = 800-810$, $T_K = 302$ К при $x=0,2$; $P_S = 0,9$ мкКл/см², $\epsilon_{\text{max}} = 650$, $T_K = 193$ К при $x=1$).

Осуществлен синтез сегнетоэлектрических пленок твердых растворов $\text{Sn}_2\text{P}_2(\text{S}_{1-x}\text{Se}_x)_6$ из кристаллов $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ и $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ с использованием известного приема осаждения паров двух различных веществ, испаряемых синхронными лазерными пучками.

38.143. Крышеник В.М., Шаркань И.П., Иваницкий В.П. Сегнетоэлектрическое поведение неупорядоченных слоев бескислородных сегнетоэлектриков // Тез. докл. II Всесоюз. конф. по физике и технологии тонких пленок. Ивано-Франковск, 1984. Ч. I. С. 151.

Электронно-микроскопические исследования пленок, полученных методами вакуумного дискретного термического и импульсного лазерного испарения кристаллов $\text{Sn}_2\text{P}_2(\text{S}_{1-x}\text{Se}_x)_6$ (режим модулированной добротности, плотность падающего потока излучения мощностью порядка 10^9 Вт/см², толщина слоя, осаждаемого за один импульс 20-50 Å), указывают на то, что при температурах подложек $T_{\text{II}} < 450$ К образуются пленки, обладающие электроно-аморфным состоянием.

Измерения электрофизических свойств и изучение температурных зависимостей диэлектрической проницаемости и тангенса угла диэлектрических потерь неупорядоченных пленок показали, что в лазерных конденсатах ($380 < T_{\text{II}} < 440$ К) и в пленках, изготовленных термическим способом ($415 < T_{\text{II}} < 450$ К), наблюдаются аномалии, характеризующие размытые фазовые переходы в области температур, соответствующих переходам в сегнетоэлектрическое состояние в

кристаллах $\text{Sn}_2\text{P}_2(\text{S}_{1-x}\text{Se}_x)_6$. На сегнетоэлектрическую природу обнаруженных аномалий в свойствах аморфных слоев

$\text{Sn}_2\text{P}_2(\text{S}_{1-x}\text{Se}_x)_6$ указывают измерения пирозффекта. Вакуумный термоотжиг "сегнетоэлектрических" аморфных пленок при температурах порядка 590–620 К приводил к образованию поликристаллических слоев, электронограммы которых расшифровываются в соответствии с кристаллической решеткой $\text{Sn}_2\text{P}_2(\text{S}_{1-x}\text{Se}_x)_6$, тогда как для пленок, осажденных на холодные подложки, проведение подобной термообработки вызвало проявление фазовой неоднородности с образованием в конденсате микрокристаллов различного состава (SnS , SnSe и др.).

Проявление сегнетоэлектрических свойств в аморфных слоях $\text{Sn}_2\text{P}_2(\text{S}_{1-x}\text{Se}_x)_6$, размеры областей упорядочения (ОКР) не могут превышать 15–20 Å, связано, по-видимому, с тем, что в процессе их роста реализуются некоторые энергетические возможности по активации процессов, приводящих к формированию метастабильного структурного состояния конденсата с образованием определенным образом увязанных структурных единиц, полностью соответствующих их аналогам в кристаллическом материале того же химического состава.

38.144. Крышеник В.М., Шаркань И.П., Михулянинец С.В. Взаимосвязь условий испарения кристаллов и конденсации сегнетоэлектрических пленок $\text{Sn}_2\text{P}_2(\text{S}_{1-x}\text{Se}_x)_6$ // Тез. докл. II Всесоюз. конф. по физике и технологии тонких пленок. Ивано-Франковск, 1984. Ч.П. С.317.

Приведены результаты экспериментальных исследований по изучению механизмов и кинетики испарения сегнетоэлектрических кристаллов твердых растворов $\text{Sn}_2\text{P}_2(\text{S}_{1-x}\text{Se}_x)_6$ ($0 \leq x \leq 1$) и процессов формирования в вакууме кристаллических тонких пленок этих сложных веществ.

Масс-спектрометрические исследования характера термического испарения и состава паров кристаллов эффузионным методом Кнудсена свидетельствуют о резко диссоциативном характере их испарения с заметным различием в парциальных давлениях основных компонентов пара. Были изучены их температурные зависимости, на основании которых рассчитаны парциальные теплоты испарения и энтропия отдельных парогазовых компонентов, а также теплоты реакции термодиссоциации данных кристаллов.

Использование определенных соотношений для термодинамических и кинетических характеристик гетерогенного зародышеобразования и формирование вакуумного конденсата сложного состава, когда энергия активации реиспарения поступающих на подложку легколетучих компонентов пара $\text{Sn}_2\text{P}_2(\text{S}_{1-x}\text{Se}_x)_6$ и другие термодинамические параметры, характеризующие формирование конденсата из многокомпонентной смеси, оценивались из масс-спектрометрических данных, позволило определить интервалы температур подложек $T_{\text{II}}=480+520$ К, при которых максимальной является вероятность образования стехиометрических пленок $\text{Sn}_2\text{P}_2(\text{S}_{1-x}\text{Se}_x)_6$ с помощью вакуумных методов конденсации. Эти оценки находились в хорошем согласии с данными электронномикроскопических исследований и результатов рентгеноспектрального анализа кристаллических тонких пленок в ряду твердых растворов, синтез которых осуществлялся с помощью метода дискретного термического испарения с использованием специального закрытого испарителя кольцевого типа, обладающего широкими возможностями регулирования состава и потока непрерывно поступающего вещества. Исследования ВАХ в поликристаллических слоях $\text{Sn}_2\text{P}_2(\text{S}_{1-x}\text{Se}_x)_6$ свидетельствуют о ТОПЗ, связанных с наличием уровней прилипания, причем в температурных зависимостях тока найдены особенности, связанные с влиянием диэлектрической проницаемости в области сегнетоэлектрического фазового перехода.

38.145. Крышеник В.М., Иваницкий В.П., Лукша О.В., Фирцак Ю.Ю., Биляк В.М. Сегнетоактивные кристаллические и аморфные пленки $\text{Sn}_2\text{P}_2(\text{S}_{1-x}\text{Se}_x)_6$ для приемников излучения/Научно-техн. сб. Метрологическое обеспечение производства и контрольно-измерительная техника. Ужгород, 1986. №. С. 45-50.

Проведены исследования проявления сегнетоэлектрических свойств в пленках $\text{Sn}_2\text{P}_2(\text{S}_{1-x}\text{Se}_x)_6$, осаждаемых в различных условиях термовакуумного и импульсного лазерного напыления. Детальное изучение взаимодействия структуры и свойств кристаллических пленок от условий их получения позволили оптимизировать технологические режимы изготовления их методами вакуумного напыления и последующей термобработки. Для образцов толщиной 2 мкм, полученных в оптимизированном режиме, проведены измерения их основных параметров: спонтанной поляризации, остаточной поляризации и коэрцитивного поля.

Анализ результатов позволяет сделать вывод о перспективности использования метода импульсного лазерного напыления (режим модулированной добротности ОКГ) для изготовления сегнетоэлектрических пленок $\text{Sn}_2\text{P}_2(\text{S}_{1-x}\text{Se}_x)_6$.

38.146. Крышеник В.М., Фирцак Ю.Ю., Иваницкий В.П., Лукша О.В. А.с. I292599 СССР.

38.147. Крышеник В.М., Миголенец И.М., Средин В.Г., Шаркань И.П. А.с. I292599 СССР.

39.148. Крохмаль Ю.Д., Кудзин А.В., Моисеенко В.Н., Сухинский А.Н., Щетинкин В.С. Диэлектрическая проницаемость монокристаллов $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ // IX Всесоюз. совещание по сегнетоэлектричеству. Ростов н/Д, 1979. Ч.П. С.77.

Изучена диэлектрическая проницаемость кристаллов $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ в зависимости от температуры (20–100°C), скорости изменения температуры (0–5°C/мин), частоты измерительного поля (50–20000 Гц), гидростатического давления (0–3кбар), смещающего поля (0–5 кВ/см) и освещенности.

Получены следующие характеристики неосвещенных кристаллов: температура Кюри (T_K) – 67–69°C; постоянная Кюри-Вейса (C) – 10⁵°C; температурный гистерезис – 0,4°C; сдвиг точки Кюри под действием смещающего поля $dT_K/dE \approx 0,2^\circ\text{C}\cdot\text{см}/\text{кВ}$ и гидростатического давления $dT_K/dP \approx -2^\circ\text{C}/\text{кбар}$. При освещении T_K понижалось на 6–3°C, максимальное значение ϵ увеличивалось на 10+70%, температурный гистерезис уменьшался до 0,2°C, величина C и dT_K/dE не изменялись. Установлено существование в кристаллах $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ метастабильных фаз – переохлажденной пара- и перегретой сегнетофаз. Обнаружена дисперсия ϵ . При освещении область дисперсии смещалась в сторону высоких частот.

Полученные данные позволяют предположить, что в кристаллах $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ сегнетоэлектрический фазовый переход является переходом первого рода близким к критической точке Кюри. Наблюдаемая дисперсия ϵ может быть связана с миграционной поляризацией.

39.149, Крохмаль Ю.Д., Моисеенко В.Н., Сухинский А.Н., Щетинкин В.С. Диэлектрическая проницаемость монокристаллов $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ Физика активных диэлектриков. ДГУ, 1980. С.17–22.

Исследование диэлектрической проницаемости в монокристаллах фотопроводящего сегнетоэлектрика $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ позволяют получить ценную информацию о характере сегнетоэлектрического перехода, который в настоящее время остается невыясненным. В работе дан анализ результатов исследования диэлектрической проницаемости (ϵ) монокристаллов $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ в зависимости от температуры, освещенности, смещающего поля и гидростатического давления. Для измерений использовались монокристаллы, выращенные из газовой фазы. На тщательно отполированные срезы наносились электроды из платины или сплава In-Ga . В большинстве случаев измерения проводились в направлении $[011]$. Диэлектрическая проницаемость определялась при помощи моста ЕВ-2. При измерениях образец термостабилизировался в каждой температурной точке в течении времени, необходимого для установления теплового равновесия кристалла со средой (точность измерения температуры составляла $0,1^\circ\text{C}$).

Полученные данные указывают на то, что фазовый переход в кристаллах $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$, по-видимому, является переходом первого рода, близким к критической точке Кюри.

39.150. Крохмаль Д.Д., Сухинский А.Н. Влияние освещения на петли диэлектрического гистерезиса монокристаллов $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ // Физика активных диэлектриков. ДГУ, 1980. С.17-22.

В работе излагаются результаты изучения процесса переполаризации кристаллов $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ в синусоидальных полях в зависимости от температуры и освещенности. Дана интерпретация механизмов фотосегнетоэлектрических явлений в кристаллах

$\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$.

39.151. УДК 537.226.4

Крохмаль Д.Д., Бочков О.Е., Кудзин А.Ю., Флерова С.А.

Влияние магнитного поля на фотоиндуцированный сдвиг температур кристаллов $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$
 кристаллов // Изв.Ан СССР. Сер.физ. 1983. Т.47, №4.С.734-735.

Изучены температурные зависимости электроемкости кристалла $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ в окрестности температуры Кюри в темноте и с подсветкой светом He-Ne лазера. Результаты указывают на существенный вклад неравновесных доменных процессов в эффекты взаимодействия сегнетоэлектриков с магнитными полями.

39.152. Крохмаль Д.Д., Кудзин А.Ю., Попов С.А., Флерова С.А.

Переключение и люминисценция кристаллов $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ // Тез.П Всесоюз.конф."Актуальные проблемы получения и применения сегнето- и пьезоэлектрических материалов". М.:НИИТЭЖИМ, 1984. Ч.П.С.295.

Представлены экспериментальные результаты исследования люминисценции кристаллов сегнетоэлектрика-полупроводника $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ при переключении импульсным электрическим полем. Исследования проводились на монокристаллах выращенных методом газотранспортных реакций. Переполяризация производилась по методу Мерца в направлении [101]. Исследования были проведены с использованием In-Ga и платиновых электродов.

Проведены измерения зависимости обратного времени переполяризации от напряженности электрического поля в интервале температур 30-80°C. С ростом температуры повышается симметричность кривой тока переключения и происходит увеличение переключаемого заряда. Время переключения при этом сокращается незначительно.

Люминисценция начиналась с некоторого порогового значения поля E, равного 1-1,5 кВ/см. Повышение температуры приводит к уменьшению порогового значения поля E и значительному увеличе-

нию интенсивности излучения. Температурная зависимость интенсивности излучения имеет ярко выраженный максимум вблизи фазового перехода. В параэлектрической фазе излучения не наблюдается. Регистрируемая на некоторых образцах униполярность излучения носит устойчивый характер и не исчезает после предварительной формовки образца в синусоидальном электрическом поле.

Установлено, что излучение возникает на спаде тока переключения и, по-видимому, связано с боковым движением доменных границ. С возрастанием поля или температуры, приводящих к сокращению времени реполяризации, импульс излучения смещается за спадающей ветвью импульса тока переключения. Вспышки часто наблюдаются и после завершения реориентационных процессов. Поэтому длительность свечения иногда превосходит длительность импульсов переключения.

Наблюдаемые характеристики токов переключения и люминесценции не зависят от материала электродов.

40.153. Левин Ю.Э., Новиков М.С., Проценко Н.П. Электрофизические свойства сегнетоэлектрика-полупроводника титогиподифосфата олова // Тез. докл. IX Всесоюз. совещания по сегнетоэлектричеству. Ростов н/Д, 1979. Ч.П. С.46.

Методом газотранспортной реакции получены монокристаллы титогиподифосфата олова. Синтез и выращивание проводили в одной и той же ампуле. Стехиометрические количества элементарных сурьмы, серы и фосфора (марки "осч") загружали в кварцевые ампулы длиной 150-160 и диаметром 15 мм. Ампулы эвакуировали и помещали в двухзонную горизонтальную печь. В качестве транспортера использовался иод. Соответствующий градиент температуры (температура зоны испарителя 600-620°C, зоны роста кристал-

лов 550–570°C) обеспечивал получение монокристаллов тигниподифосфата олова с хорошей огранкой, размером примерно $3 \times 4 \times 5 \text{ мм}^3$, оранжевого цвета.

Практически на всех образцах грани (001), (100), (012) были ярко выражены, что позволяло хорошо ориентировать монокристаллы относительно направления прикладываемого электрического поля.

Ранее было установлено наличие фотопроводимости и сегнетоэлектрических свойств у $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$. В данной работе докладываются результаты измерений диэлектрических свойств, таких как: диэлектрическая проницаемость ϵ , тангенс угла диэлектрических потерь $\text{tg } \delta$, реверсивная диэлектрическая проницаемость ϵ_r , по нескольким кристаллографическим осям.

Исследовались анизотропия электропроводности δ (Т) и вольтамперная характеристика, пьезомодуль, микротвердость на разных гранях кристаллов, спонтанная поляризация, измеренная модифицированным методом Сойера–Тауэра и по пиротокам. Проводились предварительные оптические наблюдения кристаллов тигниподифосфата олова под микроскопом с целью обнаружения доменной структуры.

41.154. Липавичус Л., Аудзионис А. Влияние электрического поля на температурное поведение двулучепреломления в кристаллах $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ и $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ // Тез. докл. УП Всесоюз. конф. "Химия, физика и техническое применение халькогенидов". Ужгород, 1988. Ч. III. С. 296.

Кристаллы $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ и $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ относятся к одноосным сегнетоэлектрикам с фазовыми переходами (Δn) при $T_c = 339 \text{ К}$ и $T_c = 193 \text{ К}$, $T_1 = 220 \text{ К}$ соответственно). Исследование двулучепреломления (Δn) проводилось методом модуляционной поляризации, который обеспечивает непрерывное измерение Δn от температуры с точностью

$\sim 10^{-7}$. Свет проходил по направлению \vec{c} и измерялось $\Delta n = n_a - n_b$. Температурный интервал измерений 80–500 К для $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ и 80–300 К для $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$. Внешнее электрическое поле было наложено вдоль полярной оси \vec{a} при значениях поля до 8,5 кВ/см. В измеренном интервале температур в сегнетофазе обоих кристаллов $\Delta n \sim P_s^2$. Наложение электрического поля приводит к размытию Δn и сдвигу T_c в сторону более высоких температур, а также к увеличению суммарного Δn . Представлены^e результаты характерны для классического поведения сегнетоэлектрических Δn в сильных электрических полях.

4I.155. Lipavicius J., Cijauskas E., Audzjonis A. The fundamental absorption edge tail of $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$.

Хвост края фундаментального поглощения в $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ // Phys. stat. solidi. В.1988. 148, №1. P.К97–К100.

Исследован край поглощения монокристаллов $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ в интервале t -р 100–295 К для ориентации светового вектора \vec{s} вдоль и перпендикулярно сегнетоэлектрич. оси \vec{a} . В параэлектрич. фазе коэф. поглощения подчиняется правилу Урбаха. В несоразмерной и сегнетоэлектрич. фазах наблюдается аномальное поведение края поглощения, связанное с температурной зависимостью спонтанной поляризации.

РЖ 1989 2Н786

4I.156. Lipavicius J., Audzjonis A. Optical birefringence in $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$. Оптическое двулучепреломление в $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ // Phys. status solidi. В. 1988. 148, №2. P.К169–К171.

Измерена зависимость длины двулучепреломления n от t -ры в интервале 100–500 К в сегнетоэлектрике $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$. На основании полученных результатов проведен расчет температурной зависимости спонтанной поляризации P_s . Обнаружено, что критич.

индекс параметра порядка $\beta = 0,5 \pm 0,01$ в интервале значений $1 \cdot 10^3 < t = (T_c - T)/T_c < 7,4 \cdot 10^{-3}$ и величине $0,36 \pm 0,01$ в интервале $7,4 \cdot 10^3 < t < 6,2 \cdot 10^{-2}$.

Такая величина β характерна для фазового перехода II рода.

РЖБ 1989 2Н787

41.157. УДК 621.315.592

Липавичюс Й.Б., Аудзионис А.Й., Чияускас Э.Э. Индуцированное электропоглощение в сегнетоэлектрическом кристалле $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ // Тез. докл. XII Всесоюз. конф. по физике сегнетоэлектриков. Ростов н/Д, 1989. Т.2. С. III.

Кристалл $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ относится к одноосным сегнетоэлектрикам с фазовыми переходами при $T_c = 193$ К через несоизмерную фазу $T_1 = 220$ К. Полярной осью является ось \vec{a} . Методом модуляции длины волны исследовано изменение наклона кривых $\ln k = f(E)$, т.е. параметр b/kT от температуры и от величины постоянного электрического поля до 6 кВ/см, приложенному параллельно и перпендикулярно \vec{a} . Исследования проводились в поляризованном свете $\vec{E} \perp \vec{a}$ и $\vec{E} \parallel \vec{a}$. Обычным методом измерялись зависимости $k = f(E)$ при разных температурах и от величины электрического поля.

Исследования показали, что без приложенного электрического поля или с полем, перпендикулярным \vec{a} и при поляризации световой волны $\vec{E} \parallel \vec{a}$ и $\vec{E} \perp \vec{a}$ в узкой температурной области (несколько десятых градуса) около T_c наблюдается резкое уменьшение b/kT до шести раз. При наложении электрического поля вдоль \vec{a} и при поляризации световой волны $\vec{E} \parallel \vec{a}$ возникает температурная область (от T_c до $T_c + \Delta T$, ΔT пропорциональна величине электрического поля до нескольких градусов), где b/kT имеет минимальное значение и T_c незначительно сдвигается в сторону более высоких температур. Кроме того, в области ΔT за краем поглощения

возникает дополнительное поглощение, простирающееся в сторону более длинных волн.

При наложении электрического поля вдоль \vec{a} поляризация световой волны $\vec{E} \perp \vec{a}$ то расширения области минимума параметра β/kT не наблюдается. Для объяснения индуцированного электрическим полем дихроизма работа продолжается.

42.158. Литвиненко В.Д., Новиков М.С., Патаридзе З.Г., Проценко Н.П., Татаренко Л.Н. Электропроводность и поглощение света в кристаллах сложных тиофосфатов олова и кадмия. Полупроводники-сегнетоэлектрики, Ростов н/Д, 1984. С.110-115.

Изучены электропроводность и оптическое поглощение кристаллов полупроводника-сегнетоэлектрика $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$. Удельная электропроводность при комнатной температуре оказалась равной $2,4 \cdot 10^{-7} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$. Энергия активации, рассчитанная по температурной зависимости электропроводности, равна $1,3 \pm 0,02$ эВ, что указывает на ее примесный характер. Вблизи точки фазового перехода наблюдалась аномалия электропроводности.

Измерения оптических свойств проводились в диапазоне температур 293-400 К и представляли собой измерения спектральной зависимости коэффициента поглощения при различных температурах. По спектру оптического поглощения определена ширина запрещенной зоны и температурные коэффициенты ее изменения для сегнетс- и парафазы. Эти температурные коэффициенты резко различаются: скорость роста E_g с температурой в сегнетофазе в 5 - 6 раз выше, чем в парафазе. При фазовом переходе ширина запрещенной зоны испытывает скачек, что говорит о $\Delta\Pi$ I рода. Характер спектра поглощения указывает на наличие прямых переходов "зона-зона". Из измерений спектра поглощения получено значение основной ширины запрещенной зоны для кристалла $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6 = 3,2$ эВ.

УДК 533.9.004, I4:537.311.33

43.159. Лука С.В., Фирцак Ю.Ю., Зеннич П.А., Иваницкий В.П.
Исследования по получению и обработке аморфных и кристаллических пленок полупроводников с помощью импульсных лазеров//
Сложные полупроводники (получение, свойства, применение). (Сб.)
Ужгород, 1981. С. 121-142.

Лазерное излучение является практически единственным широкодоступным источником энергии, с помощью которого можно почти мгновенно (за 10^{-8} - 10^{-7} сек) нагреть вещество вплоть до миллионов градусов. Поэтому излучение ОИТ достаточно широко применяется в микроэлектронике в различных технологических процессах (подгонка резисторов и конденсаторов, герметизация корпусов и микросварка, скайбирсование и разрезание подложек и т.д.). Наиболее перспективным является также применение лазеров для испарения материалов в вакууме с целью получения тонких пленок.

ПЛЕНКИ

С помощью лазерного напыления получены многих полупроводниковых веществ, в том числе сегнетоэлектрика $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$. Снижение температуры ориентированного роста при этом составляет $t \approx 60^\circ$, химический состав конденсатов соответствует составу исходных кристаллов (по данным локального рентгено-спектрального анализа на приборе MS-46). Измерение температурной зависимости диэлектрической проницаемости и пиростена пленок $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ указывают на наличие сегнетоэлектрического фазового перехода как и в кристаллах при 333 К. Величина спонтанной поляризации $P_s \approx 4,2$ мкКул/см², что выше чем у пленок, осажденных с помощью дискретного испарения.

Показано, что с помощью лазерно-импульсной технологии можно осуществлять синтез соединения на подложке при раздельном испарении веществ, содержащих компоненты этого соединения.

43.160. УДК 546.86*22*151:541.67

Лукша О.В., Бирцак Ю.Д., Довгошей Н.И., Феннич П.А., Шаркань И.П., Мирнос А.В. Лазерно-импульсное получение и обработка пленок бескислородных сегнетоэлектриков // Неорганические материалы. 1982. Т.18, №2. С.231-234.

Показано, что при использовании энергии лазерного излучения можно проводить испарение сегнетоэлектрических материалов и осаждение пленок того же химического состава; эффективно воздействовать на формирование структуры пленок лазерным отжигом как в процессе роста, так и в послеконденсационный период; получать аморфные пленки одного и того же химического состава, но с кардинальным различием в характере химической связи и кристаллизационной способности: осуществлять синтез пленок сложного соединения путем синхронного лазерного испарения и осаждения паров двух других веществ, содержащих компоненты сложного соединения.

43.161. Лукша О.В. Модифицирование структуры пленок халькогенидов методом импульсного лазерного напыления // Тез. докл. семинара Новые разработки и опыт внедрения лазерной техники и технологии. Киев, 1990. С.54.

На основе анализа технологических возможностей метода импульсного лазерного напыления (ИЛН), результатов структурных исследований лазерных конденсатов халькогенидов $As-S$, $Ge-Se$, $As-Se$, GaS , $GaSe$, $SbSJ$, $Sn_2P_2S_6$ и др. показана специфика, высокая эффективность и уникальность ИЛН в модифицировании слоев (с разграничением структурно-химического, структурного и фазово-структурного модифицирования). Обобщены данные ранее выполненных работ по исследованию особенностей фи-

зико-химических процессов при импульсном испарении - конденсации с подобным рассмотрением феноменологических диаграмм механизмов конденсации пленок в экстремальных условиях, влияние фазового размерного эффекта, кинетики затвердевания поимпульсно конденсируемого малого объема вещества (включая получение стекловидных пленок).

Метод ИЛН по совокупности реализуемых физико-технологических условий не только позволяет получать ранее известные для данного вещества структурные и фазовые состояния пленок, но и создает возможность для синтеза на подложке качественно новых кристаллических и аморфных фаз, характеризующихся особенностями локальной координации атомов и (или) среднего порядка структуры. Анализируется реализация полиаморфизма в пленках халькогенидов при фазово-структурном модифицировании с помощью ИЛН (условия конденсации, структурная стабильность, влияние близости к эвтектическим составам и др.). Рассматриваются различные варианты получения композиционных пленок с использованием многолучевого лазерного напыления.

Возможность получения с помощью ИЛН сверхтонких сплошных аморфных пленок халькогенидов предлагается использовать для нанесения "двумерных" композиционных слоев и аморфных сверхрешеток.

43.162. Luksha O.V., Ivanitsky V.P., Krishenik V.M., Firtsak Yu.Yu. Structural modification of films for multinary semiconductors with pulse laser evaporation//Eighth International Conference on Ternary and Multinary Compounds. Kishinev, 1990. P.278.

The preparation of metastable amorphous phases with new local atom coordination when creating very nonequilibrium extre-

me conditions has been studied. A dense high-energy flow of matter was produced at pulse laser evaporation of targets from As-S(Se), Ge-Se glassy chalcogenides and $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ and SbSJ ferroelectrics. The radiation power density affecting the target varied within the limits of $q \approx 10^5 - 10^{10} \text{ W/cm}^2$ ($\lambda = 1,06 \mu\text{m}$). The microstructure, growth mechanisms, short-range order parameters have been studied by electron microscopy and electron diffraction methods. It is shown that high instantaneous condensation rates $V_c \approx 10^7 - 10^9 \text{ \AA/S}$ and energies of laser plasma particles $E \approx 1-100 \text{ eV}$ are the determining factors of structural modification and realization of poly morphism in films. To predict the phase formation and film growth processes the phenomenological three-dimensional diagrams in "flow of matter-thermal energy level-temperature", "Temperature-layer thickness per one radiation pulse-cooling rate" coordinates have been constructed. The conditions of realization of condensation mechanism for a morphous layers over the liquid phase have been defined. The character of the disordering degree effect upon ferroelectric of thin films has been studied.

44.163. Майор М.М., Коперлес В.М. Дисперсия диэлектрических свойств в кристаллах $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ // Физ.электроника. 1982. вып. 24. С.47-50.

Проведено исследование температурно-частотных зависимостей диэлектрической проницаемости ϵ' и тангенса угла диэлектрических потерь в кристаллах $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ с целью выяснения механизмов поляризации в сегнетоэлектрической фазе.

Установлено, что дисперсия диэлектрических свойств в кристаллах $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ в широком интервале частот связана с их доменной структурой и обусловлена в области низких частот (до 10^3 Гц)

ориентационной поляризацией, в области высоких частот (свыше 10^7 Гц) - релаксационной поляризацией.

РЖ 1983 5E1544

44.164. Майор М.М., Коперлес Б.М., Савченко Б.А., Гурзан М.И., Морозова О.В., Корда Н.Ф. Теплоемкость и линейное расширение кристаллов $\text{Sn}_2\text{P}_2(\text{Se}_x\text{S}_{1-x})_6$ в области фазовых переходов // УТТ. 1983. Т.25, №1. С.214-223.

Проведены экспериментальные исследования температурных зависимостей теплоемкости и термических коэффициентов линейного расширения кристаллов $\text{Sn}_2\text{P}_2(\text{Se}_x\text{S}_{1-x})_6$ в области их фазовых переходов (II)¹. В кристаллах с концентрацией селена $x \geq 0,4$ обнаружено расщепление II параэлектрической фазы-сегнетофазы на два с появлением промежуточной фазы, что подтверждает ранее полученные результаты. Определены скрытые теплоты, скачки энтропии для II I рода, полные энергии и изменение энтропии для II I рода. Экспериментально изучено поведение диэлектрической проницаемости и спонтанной поляризации в области II в кристаллах $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$. На основании полученных результатов сделаны выводы о возможных механизмах II в исследованных кристаллах.

44.165. Майор М.М., Гурзан М.И., Коперлес Б.М., Грошик Я.Я. Влияние условий выращивания на сегнетоэлектрические свойства кристаллов $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ // Тез. докл. II Всесоюз. конф. по физико-химическим основам технологии сегнетоэлектрических и родственных материалов. М. (Звенигород): Наука, 1983. С.217.

Кристаллы титогиподифосфата олова $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ принадлежат к классу сегнетоэлектриков-полупроводников с фазовым переходом при $T=339$ К. Это соединение представляет интерес как с точки зрения теории фазовых переходов, так и их практического приме-

нения в качестве материалов для нелинейной оптики.

Кристаллы выращивали методом химических транспортных реакций с использованием в качестве транспортных агентов иодидов олова (SnJ_4 или SnJ_2). Было обнаружено, что природа транспортера влияет на окраску полученных кристаллов. Так, в случае SnJ_4 происходит рост кристаллов оранжевого цвета, а — SnJ_2 — оранжевого с красноватым оттенком цвета. Неполная термическая диссоциация SnJ_2 на поверхности растущего кристалла приводит к внедрению J в его кристаллическую решетку, придавая ему красноватый оттенок и увеличивая при этом дефектность структуры.

Изучена температурная зависимость действительной ϵ' и ϵ'' мнимой частей диэлектрической проницаемости в области ФП обоих типов кристаллов, и показано, что возникающие таким образом дефекты в кристаллической структуре $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ приводят не к размытию фазового перехода, а к усилению аномалий ϵ' и ϵ'' .

В области температур 270–290 К на температурных зависимостях ϵ'' обнаружены максимумы, природа которых связывается с понижением подвижности доменных стенок. Рассматриваются индивидуальные особенности этих аномалий для обоих типов кристаллов.

Проведены исследования влияния сильного постоянного и переменного электрических полей на диэлектрические характеристики данных кристаллов.

На "грязных" кристаллах (транспортер SnJ_2) наблюдались смещенные петли диэлектрического гистерезиса, указывающие на существование внутренних электрических полей в кристаллах $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$, образуемых дефектами.

Представлены результаты исследований пирозлектрических коэффициентов обоих типов кристаллов. Установлено, что в "чистых" кристаллах $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ монодоменное состояние неустойчиво, о чем свидетельствуют аномалии пирозлектрического тока в сег-

нетоэлектрической фазе. Монодоменное состояние "грязных" кристаллов $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ устойчиво и сохраняется после прогрева образца в параэлектрическую фазу и последующего его охлаждения в сегнетоэлектрическую фазу. Сравнительно небольшие значения пирозлектрического коэффициента и устойчивость монодоменного состояния "грязных" кристаллов $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ делает их перспективными как пирозлектрический материал.

44.166. Майор М.М. Калориметрические и dilatометрические исследования кристаллов $\text{Sn}_2\text{P}_2(\text{Se}_x\text{S}_{1-x})_6$ // Теплообмен в одно- и двухфазных системах. Новосибирск, 1983. С.73-81.

Проведены эксперим. исследования температурных зависимостей теплоемкости и коэф. теплового расширения (КТР) кристаллов $\text{Sn}_2\text{P}_2(\text{Se}_x\text{S}_{1-x})_6$ в области их ФП. В кристаллах с концентрацией Se $x > 0,4$ обнаружено расщепление ФП параэлектрич. фазы - сегнетоэлектрич. фазы на два с появлением промежуточ. фазы. Определены скрытая теплота и скачок энтропии для ФП I рода, полная энергия и изменение энтропии для ФП 2-го рода. Проведен анализ поведения теплоемкости и КТР в кристаллах $\text{Sn}_2\text{P}_2(\text{Se}_x\text{S}_{1-x})_6$. Сделаны выводы о вкладе дефектов в аномальную часть теплоемкости и влиянии их на поведение КТР.

РЖ 1984 6E786

44.167. Майор М.М., Бовтун В.П., Поплавко Ю.М., Коперлес Б.М., Гурзан М.И. Диэлектрические свойства кристаллов $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ // ФТТ. 1984. Т.26, вып.3. С.659-664.

Проведено исследование температурно-частотных зависимостей комплексной диэлектрической проницаемости $\epsilon^* = \epsilon' - i\epsilon''$ кристаллов $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ в частотном диапазоне $10^2 - 4,3 \cdot 10^{10}$ Гц. Обнаруже-

но три области дисперсии ϵ^* : низкочастотная до $2 \cdot 10^5$, пьезорезонансная $10^5 - 10^6$ и высокочастотная $10^7 - 10^{10}$ Гц. Предлагаются возможные механизмы дисперсии. Показано, что вклад мягкой моды в статическую диэлектрическую проницаемость ϵ' вблизи T_c составляет не более 3%. Предполагается, что основной вклад в ϵ' обусловлен ориентационной поляризацией дефектов. Делается вывод о существовании влияния дефектов на сегнетоэлектрический фазовый переход в кристаллах $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$.

44.168. Майор М.М., Коперлес Б.М., Высочанский Ю.М., Гурзан М.И. Фазовые переходы в кристаллах $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ // ДТТ. 1984. Т.26, вып.3. С.690-696.

Проведены исследования диэлектрических и пьезоэлектрических свойств кристаллов $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ в интервале температур, охватывающем $\Omega\Pi$ параэлектрическая-промежуточная-сегнетоэлектрическая фазы ($T_1 = 220,5$; $T_c = 193,5$ К). В промежуточной и сегнетоэлектрической фазах обнаружен аномальный гистерезис, характерный для кристаллов с несоизмеримой фазой. Показано, что на частотах выше области диэлектрической дисперсии, наблюдающейся в диапазоне $10^6 - 10^8$ Гц, этот гистерезис отсутствует. Полученные данные согласуются с предположением наличия в кристаллах $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ несоизмеримой фазы и дают определенные сведения о природе аномального гистерезиса.

РЖД 1984 7Н747

132
44.169. Майор М.М., Высочанский Ю.М., Сало Л.А., Сливка В.Ю., Мотря С.И., Поторий М.В. Низкотемпературные сегнетоэлектрики $(\text{Pb}_x\text{Sn}_{1-x})_2\text{P}_2\text{S}_6(\text{Se}_6)$ и возможности их практического применения // Тез. докл. II Всесоюз. конф. "Актуальные проблемы получения и применения сегнето- и пьезоэлектрических материалов". М.: ФИТЭХИМ, 1984. Ч.П. С.332.

Кристаллы $(\text{Pb}_x\text{Sn}_{1-x})_2\text{P}_2\text{S}_6$ образуют непрерывный ряд твердых растворов с распределением точек фазовых переходов от 339 К вплоть до температуры жидкого гелия. Ряд явлений, наблюдавшихся в этих кристаллах, в частности резкое уменьшение ϵ с понижением температуры в промежуточной фазе (предполагаемой несоответствующей) представляют теоретический интерес и могут найти практическое применение.

Эффект резкого изменения диэлектрической проницаемости при низком уровне диэлектрических потерь ($\text{tg } \delta \approx 0,02/0,007$) в кристаллах $(\text{Pb}_x\text{Sn}_{1-x})_2\text{P}_2\text{Se}_6$ с $x > 0,4$ и $(\text{Pb}_x\text{Sn}_{1-x})_2\text{P}_2\text{S}_6$ с $x > 0,52$ при $T < 65$ К может быть использован для измерения низких температур в объектах криоэлектронной техники.

Приведены характеристики $\epsilon(T)$ для составов $(\text{Pb}_{0,4}\text{Sn}_{0,6})_2\text{P}_2\text{S}_6$, $(\text{Pb}_{0,4}\text{Sn}_{0,6})_2\text{P}_2\text{Se}_6$, $(\text{Pb}_{0,5}\text{Sn}_{0,5})_2\text{P}_2\text{Se}_6$, $(\text{Pb}_{0,6}\text{Sn}_{0,4})_2\text{P}_2\text{Se}_6$ с рабочими участками температур 4,2–47 К, 4,2–60 К, 4,2–25 К и чувствительностью $\approx 5\%/^\circ\text{C}$, $\approx 4\%/^\circ\text{C}$, $\approx 8\%/^\circ\text{C}$ соответственно. Изменение ϵ описывается линейным или степенным законом с положительным температурным коэффициентом $\text{TK}\epsilon > 0$. Такое поведение $\epsilon(T)$, вероятно, обусловлено замораживанием доменообразной структуры, характерной для несоответствующей фазы. Безгистерезисные зависимости $\epsilon(T)$ свидетельствуют о стабильности свойств данных кристаллов.

Представлены характеристики $\epsilon(T)$ для составов $(\text{Pb}_{0,55}\text{Sn}_{0,45})_2\text{P}_2\text{S}_6$, $(\text{Pb}_{0,57}\text{Sn}_{0,47})_2\text{P}_2\text{S}_6$ с рабочим участком температур 4,2–45 К, 4,2–40 К, соответствующим сегнетоэлектрической фазе. Замораживание доменной структуры в этих кристаллах обеспечивает хорошую стабильность свойств.

44.170. УДК 537.226.4

Майор М.М., Высоцкий Ю.М., Бовтун В.П., Поплавко Ю.М.,

Коперлес Б.М. Дисперсия диэлектрической проницаемости в кристаллах $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ // ФТТ. 1985. Т.27, вып.4, С.1263-1265.

Исследованы температурно-частотные зависимости комплексной диэлектрической проницаемости $\epsilon^* = \epsilon' - \epsilon''$ $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ в частотном диапазоне $5 \cdot 10^4 - 1,8 \cdot 10^9$ Гц и температурной области 77-290 К. Выделено 3 обл. дисперсии ϵ^* : до 10^6 Гц, $4 \cdot 10^6 - 10^7$ Гц и выше 10^8 Гц.

44.171. УДК 537.226.4

Майор М.М., Высочанский Ю.М., Сливка В.Ю., Гурзан М.И. Влияние катионного и анионного замещения на аномальный гистерезис диэлектрической проницаемости в кристаллах $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ // ФТТ. 1985. Т.27, вып.5. С.1560-1562.

Исследовано влияние на аномальный гистерезис дефектов в сегнетоактивной катионной или анионной подрешетках, индуцированных концентрационным разупорядочением в смешанных кристаллах $\text{Sn}_2\text{P}_2(\text{Se}_x\text{S}_{1-x})_6$ и $(\text{Pb}_y\text{Sn}_{1-y})_2\text{P}_2\text{Se}_6$, а также в кристаллах $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ с примесью меди (менее $10^{-2}\%$ по массе).

44.172. Майор М.М., Высочанский Ю.М., Гурзан М.И., Ризак В.М., Сливка В.Ю. Особенности диэлектрических свойств кристаллов сегнетоэлектриков-полупроводников $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$, $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ в области фазовых переходов // Тез. докл. I Республ. конф. "Физика тверд. тела и новые области ее применения. Караганда, 1986. С.62.

В работе изучены диэлектрические свойства кристаллов $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$, полученных методом химических транспортных реакций при различных технологических условиях.

При фазовом переходе II - рода в $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ ($T_c =$

= 339 К) обнаруживается температурный гистерезис максимума ϵ' (Т). Температурно - частотные исследования ϵ' позволили заключить, что этот гистерезис обусловлен неравновесной доменной структурой. Избыток в исходной шихте серы приводит к заметному понижению ϵ' в максимуме за счет увеличения доменноориентационного и электромеханического вкладов в δ . При этом существенно уменьшается гистерезис.

В кристаллах, полученных из шихты, содержащей в избытке олово и фосфор, гистерезисные явления сильно выражены и наблюдается долговременная релаксация ϵ' вдали от T_c в сегнетофазе, связанные со старением доменной структуры. Сценивается вклад доменной структуры в ϵ' .

Путем исследования пьезоэлектрических свойств показано, что наиболее устойчиво монодоменное состояние в кристаллах, полученных из шихты с избытком серы. Высокие значения пьезоэлектрических параметров $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$:

$$j = 7 \cdot 10^{-4} \text{ Кл/м}^2 \cdot \text{К} ;$$

$$M_1 = 4,3 \cdot 10^{-10} \text{ Ам / Вт},$$

$$M_2 = 1,25 \cdot 10^{-12} \text{ Кл м / Дж},$$

делают перспективным этот кристалл как пьезоэлектрический материал.

Анализируются механизмы вкладов в ϵ' в области фазовых переходов в кристаллах $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$, $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$.

Проведено сравнение диэлектрических свойств кристаллов $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ в окрестности фазовых переходов параэлектрическая-несоразмерная-сегнетоэлектрическая фаза, полученных методом Бриджмена-Стокбаргера и из газовой фазы.

44.173. УДК 537.226.4

Майор М.М., Хома М.М., Высочанский Ю.М., Гурзан М.И., Сливка В.Ю. Влияние электрического поля на фазовую диаграмму собственных сегнетоэлектридов $\text{Sn}_2\text{P}_2(\text{Se}_x\text{S}_{1-x})_6$ в окрестности точки Лифшица // Кристаллография. 1986. Т.33, вып.1.С.158-162.

Изучено влияние постоянного электрического поля, сопряженного параметру порядка, на несоразмерную фазу в смешанных собственных сегнетоэлектриках $\text{Sn}_2\text{P}_2(\text{Se}_x\text{S}_{1-x})_6$. Определена трансформация E-T-диаграммы с приближением к точке Лифшица при изменении состава. Экспериментальная линия критических точек на E-T-x диаграмме, по которой пересекаются поверхность фазовых переходов параэлектрическая-несоразмерная фаза с поверхностью переходов несоразмерная-сегнетоэлектрическая фаза, сопоставлена с рассчитанной в рамках феноменологической теории. Вид наблюдаемой E-T-x диаграммы в окрестности точки Лифшица в общем согласуется теоретическими выводами, однако имеет место расхождение между вычисленным и наблюдаемым температурным ходом диэлектрической проницаемости в несоразмерной фазе.

44.174. УДК 621.315

Майор М.М., Высочанский Ю.М., Сало Л.А., Ризак В.М., Потерий М.В., Сливка В.Ю. Эволюция несоразмерной фазы в хаотическое состояние в твердых растворах $(\text{Pb}_y\text{Sn}_{1-y})_2\text{P}_2(\text{Se}_x\text{S}_{1-x})_6$ // ИТТ. 1989. Т.31, №6. С.203-208.

Изучено поведение диэлектрической проницаемости в несоразмерной фазе (НС) вблизи фазового перехода в сегнетоэлектрическое состояние (T_c) в кристалле $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ и твердых растворах на его основе. Наблюдаемое размытие максимума $\epsilon(T)$ при T_c в $(\text{Pb}_y\text{Sn}_{1-y})_2\text{P}_2\text{Se}_6$ связывается с существованием хаотического состояния, которое возникает в результате разрушения длин-

непериодической структуры, обусловленного взаимодействием дефектов кристаллической решетки с НС волной поляризации. Показано, что при одновременном замещении Sn на Pb и S на Se в $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ НС фаза трансформируется в хаотическое состояние во всем температурном интервале ее существования.

РЖ 1989 IOH740

44.175. Майор М.М., Бурлаков В.М., Сало Л.А., Поторий М.В., Сливка В.Ю. Влияние структурного разупорядочения на несоразмерную фазу в кристаллах типа $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ // Тез. докл. XII Всесоюз. конф. по физике сегнетоэлектриков. Ростов н/Д., 1989. Т. I. С. 138.

Путем диэлектрических, пьезоэлектрических, калориметрических исследований показано, что на низкотемпературной границе несоразмерной (НС) фазы в кристаллах $(\text{Pb}_y\text{Sn}_{1-y})_2\text{P}_2\text{Se}_6$ и $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ с примесью меди образуется метастабильное хаотическое состояние. Разрушение длиннопериодической структуры происходит в результате взаимодействия дефектов с НС волновой поляризацией [I].

В отличие от кристаллов $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ и $(\text{Pb}_y\text{Sn}_{1-y})_2\text{P}_2\text{Se}_6$, для которых фазовым переходам (ФП) из параэлектрической в НС фазу (T_i) и из НС в сегнетофазу (T_c) соответствуют два максимума $\epsilon(T)$, в твердых растворах $(\text{Pb}_y\text{Sn}_{1-y})_2\text{P}_2(\text{Se}_x\text{S}_{1-x})_6$ зависимость $\epsilon(T)$ содержит только один релаксационный максимум, положение которого не связано ни с одним из ФП. В этих кристаллах также отсутствует аномальный температурный гистерезис.

Наблюдаемое поведение диэлектрических и пьезоэлектрических свойств в пятерных твердых растворах объясняется возникновением хаотического состояния во всем температурном интервале существования НС фазы.

Калориметрические исследования измельченных в порошок (1 мкм) $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ с примесью меди и TlGaSe_2 , в котором также существует НС фаза, показали, что аномалии теплоемкости при фа-

зовых переходах сильно подавлены по сравнению с кристаллами. В порошке TlGaSe_2 практически наблюдается только один сильно размытый максимум. В измельченном $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ максимум C_p при T_c значительно ниже, чем в кристалле и сдвинут вверх по температуре на 0,8 К.

Отличие температурной зависимости C_p порошка от $C_p(T)$ кристаллов исследуемых материалов объясняется влиянием поверхностных дефектов на ИС фазу и внутренних электрических полей в приповерхностных областях.

44.176. Майор М.М. Характер фазовых переходов в сегнетополупроводниковых твердых растворах на основе $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$: Автореф. дис. канд. физ.-мат. наук. Вильнюс, 1985. 17 с.

44.177. Major M.M., Salo L.A. Chaotic state in an incommensurate phase of solid solutions $(\text{Pb}_y\text{Sn}_{1-y})_2\text{P}_2(\text{Se}_x\text{S}_{1-x})_6$ // The seventh International Meeting on Ferroelectricity. Saarbrücken, F.R.Germany, 1989. P.191.

$\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ crystal is one of a few proper ferroelectrics having an incommensurate (IC) phase ($T_1=218$ K, $T_c=193$ K). The presence of continuous series of solid solutions in $(\text{Pb}_y\text{Sn}_{1-y})_2\text{P}_2(\text{Se}_x\text{S}_{1-x})_6$ system makes the materials convenient for study of structural disordering effect on IC-phase. The dielectric and pyroelectric characteristics measurements on $(\text{Pb}_y\text{Sn}_{1-y})_2\text{P}_2\text{Se}_6$ crystals revealed that on the low-temperature IC-phase boundary a chaotic state is formed. The long-period structure destruction results from an interaction of defects with IC-polarization wave. The stiff impurity Pb content increase in $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ matrix enhances solution pinning and broadens temperature region of a chaotic state. Such crystals are characteristic of a large anomalous hysteresis $\mathcal{E}(T)$, maximum smearing under IC-ferroelectric phase transition, anomalous high

below T_c , which are according to the main characteristics of a chaotic state. Unlike $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ and $(\text{Pb}_y\text{Sn}_{1-y})_2\text{P}_2\text{Se}_6$ crystals characteristic of two maxima $\epsilon(T)$ for phase transitions paraelectric-IC-phase and IC-phase-ferroelectric phase, in solid solutions $(\text{Pb}_y\text{Sn}_{1-y})_2\text{P}_2(\text{Se}_x\text{S}_{1-x})_6$ the $\epsilon(T)$ dependence has only one maximum. Its temperature position is non related to any of phase transitions mentioned. Simultaneous substitution of Sn by Pb and Se by S leads to large defectiveness of crystalline structure. As a result the chaotic state overlaps the whole temperature interval of IC-phase. Due to the strong IC wave polarization pinning on defects hysteresis disappears - the situation like that in $(\text{Pb}_y\text{Sn}_{1-y})_2\text{P}_2(\text{Se}_x\text{S}_{1-x})_6$ materials at $T=50$ K.

44. I78. УДК 537.226.4

Майор М.М., Высочанский Ю.М., Ризак В.М., Бурлаков В.М., Сало Л.А., Поторий М.В., Сливка В.Ю. Влияние структурного упорядочения на несоизмерную фазу в кристаллах типа $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ // Изв. АН СССР. Сер. физ. 1990. Т. 54, №4. С. 682-686.

Калориметрическими и диэлектрическими методами изучено влияние примеси Cu на несоизмерные фазовые переходы в кристалле $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$. Аномальное поведение теплоемкости и диэлектрической проницаемости на низкотемпературной границе HC фазы в примесных кристаллах связывается с переходом в хаотическое состояние, в котором отсутствует дальний порядок.

РЖ 9Н686

45. I79. Микуланинец С.В., Гурзан М.И., Шаркань И.П., Крышеник В.М. Молекулярный состав пара-кристаллов $\text{Sn}_2\text{P}_2(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_6$ // Тез. докл. IV Республ. конф. "Физика и технология тонких пленок сложных полупроводников". Ужгород, 1981. С. 154.

Ранее нами был изучен процесс испарения полупроводниковых $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ и $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ монокристаллов, обладающих сегнетоэлектрическими свойствами. Сообщалось также о существовании твердых растворов $\text{Sn}_2\text{P}_2(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_6$. Причем в зависимости от состава монокристаллы имеют T_c от -87°C до 66°C . Это обстоятельство делает весьма перспективным создание в тонкопленочном исполнении различных датчиков в широкой области температур. Для получения тонкопленочных структур вакуумным осаждением важно знание процесса испарения. С этой целью и проводилось масс-спектрометрическое исследование состава паровой фазы монокристаллов $\text{Sn}_2\text{P}_2(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_6$. Исследования проводились на базе серийно выпускаемого масс-спектрометра МИ I20I.

Процесс испарения твердых растворов $\text{Sn}_2\text{P}_2(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_6$ качественно подобен процессу испарения чистых монокристаллов. В паровой фазе присутствуют молекулы P_4S_3 , P_4Se_3 , SnS , SnSe , S , Se . Причем разложение монокристаллов происходит в более широком температурном интервале, чем исходных кристаллов. Это связано с разной упругостью паров каждого компонента.

По проведенным количественным измерениям определены парциальные давления для каждого компонента газовой фазы. Приводятся также некоторые термодинамические константы монокристаллов $\text{Sn}_2\text{P}_2(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_6$.

46.180. Мыщик Б.Г., Прыив Я.В., Тягур Ю.И., Комаровский Э.П. Температурные аномалии пьезооптических коэффициентов кристаллов $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ // Тез. докл. н.-т. семинара Материалы и изделия функциональных устройств в производстве радиоэлектронной аппаратуры. Львов, 1969. С.30-31.

Для кристаллов $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ исследованы пьезооптические ко-

эфициенты по разности хода $\pi_{km}^{\circ} = -2 \delta \Delta_k / (d_k b_m) (\delta \Delta_k - \text{индуци-}$
 рованная механическим напряжением b_m разность хода; d_k - толщи-
 на образца в направлении распространения света). При комнатной
 температуре величина коэффициентов соизмерима с ПОК лучших
 пьезооптических материалов. Прослежены температурные зависи-
 мости ПОК: при подходе к точке фазового перехода ($\Phi\Pi$) со сторо-
 ны сегнетоэлектрической фазы коэффициенты π_k° увеличиваются, а
 вдали от $\Phi\Pi$ в полярной фазе π_{km}° равно значениям экстраполирован-
 ным из паразлектрической фазы. Обсуждается природа температур-
 ного поведения $\delta \pi_{km}^{\circ}(T)$. Исходя из отношения

$$\delta \pi_{km}^{\circ} = - \frac{2}{d_k} \cdot \frac{dT_c}{db_m} \cdot \frac{d\Delta_k^{cn}}{dT}$$

где dT_c/db_m - коэффициенты пьезосмещения точки $\Phi\Pi$; $d\Delta_k^{cn}/dT$ -
 производная спонтанной разности хода по температуре, рассчитаны
 аномальные части зависимостей $\pi_{km}^{\circ}(T)$. Продемонстрировано ка-
 чественное согласие рассчитанных и экспериментально установлен-
 ных зависимостей $\delta \pi_{km}^{\circ}(T)$. Частичные качественные расхождения
 связываются с изменением формы зависимостей спонтанной разности
 от температуры при действии механического напряжения. Поэтому
 соотношение для $\delta \pi_{km}^{\circ}$ корректируется дополнительным членом
 $(-\frac{2}{d_k} \cdot \frac{\delta' \Delta_k^{cn}}{b_m})$, в котором $\delta' \Delta_k^{cn}$ - пьезоизменение спонтанной раз-
 ности хода, связанное с пьезоизменением формы зависимости
 $\Delta_k^{cn}(T)$. Такая коррекция обеспечивает совпадение эксперимен-
 тальных и расчетных зависимостей $\delta \pi_{km}^{\circ}(T)$ в пределах погрешности эксперимента.

Обсуждены возможности практического применения кристал-
 лов $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ в устройствах, работающих по принципу фотопру-
 гой модуляции света.

47.181. Mitra S.S. A study of the effect of dilution on the
 phase transition temperature and specific heat anomaly of a
 displacive ferroelectric system//Indian J.Phys. 1988. V.62 A,

N4, P. 323-334.

The standart model Hamiltonian for describing a second order displacive phase transition in uniaxial ferroelectric has been utilized to study the effect of dilution in crystals whose long range interaction changes significantly with composition. The expressions obtained from this model describing the composition dependence of the transition temperatures (T_c) and soft mode frequencies (ω_c) of the mixed crystals are shown to agree well with those observed experimentally for $\text{Sn}_2\text{P}_2(\text{S}_{1-x}\text{Se}_x)$ systems. The values for the coefficients of short range and long range potentials for pure crystals of $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ and $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ have been obtained from axperimental results. Variations of T_c , ω_c etc. of the mixed crystals have been computed giving good agreement with exsperimental reults. Those parameters have been used later to compute the soft mode contribution to specific heat for pure and mixed crystals. They show a typica l jump at T_c with jump height decreasing with concentration nonlinearly.

48.182. Моисеенко В.Н., Крохмаль Ю.Д., Задара Ю.В. Пороговый датчик гидростатического давления. А.С. № 935727.

48.183. Моисеенко В.Н., Крохмаль Ю.Д. Температурная зависимость спектров инфракрасного отражения сегнетоэлектрика $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ // Активные диэлектрики. Днепропетровск. 1984. С. 38-43.

Представлены результаты изучения температурной зависимости поляризованных спектров инфракрасного (ИК) отражения для Е П [100] кристаллов $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$. Проведенные исследования позволили заключить, что за фазовый переход в кристалле

несут высокочастотные колебания, поляризованные в направлении $[100]$, перпендикулярном направлению $[101]$, вблизи которого возникает спонтанная поляризация. Последнее обстоятельство связано с более общей закономерностью: за фазовый переход несет ответственность весь спектр возбуждений.

49.184 Nipan G.D., Mikajlo O.A. Thermal dissociation of lead and tin chalcophosphates//Eighth International Conference on Ternary and Multinary Compounds. Kishenev, 1990. P.139.

$A_2^{IV}P_2C_6^{VI}$ ($A^{IV} = Sn, Pb$; $C^{VI} = S, Se$) ternary compounds possess pronounced ferroelectric properties with high values of pyro- and piezoelectric parameters. However, the application of the single crystals of these compounds encounters certain difficulties due to substantial volatility of their ingredients. Melting temperatures of $Sn(Pb)_2P_2S_2(Se)_6$ compounds were measured by DTA and DSC techniques, and the molecular composition of the vapour phase above them up to 1000 K was determined by mass spectrometry. These ferroelectrics sublimation processes were studied in the range of temperatures 700-1300 K under pressures $10^2 - 10^5$ Pa by means of static tensimetry. In order to refine the thermal stability range and to study the dissociation kinetics thermogravimetric studies of $A_2^{IV}P_2C_6^{VI}$ compounds were carried out. A number of thermodynamical and kinetic parameters are calculated. $A_2^{IV}P_2C_6^{VI}$ - type compounds appeared to sublime incongruently, consequently participating in AP - $A_2P_2C_6$ - vapour, AP - $A_2P_2C_6$ - melt - vapour, AP - melt - vapour, melt - vapour equilibria.

Compositions of melt and vapour in nonvariant equilibrium state for Sn-P-S ternary system were evaluated. For this purpose, according to Schreinemakers method, the mutual location of

of fine monovariant equilibrium lines and five corresponding metastable prolongation lines in the (P,T) plane was studied.

50.185. Nitsche R., Wild P. Crystal growth of metal-phosphorus-sulfur compounds by vapor transport//Mat.Res.Bull.1970.V.5, N4. P.419-424.

Single crystals of thiophosphates: $\text{Cu}_3\text{P}_2\text{S}_4$, InPS_4 , GaPS_4 , BiPS_4 and the thiohypophosphates $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$, $\text{Cd}_2\text{P}_2\text{S}_6$, $\text{Fe}_2\text{P}_2\text{S}_6$, $\text{Mn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ were grown in sizes up to 10 mm by vapor transport with iodine. Lattice parameters and space groups are given.

50.186. Nitsche R. Crystal chemistry, growth and properties of multi-cation chalcogenides//Mat.Res.Bull.1975.V.36,N9.P.9-15.

The major families of ternary compounds and their structures are reviewed, followed by a discussion of synthesis and crystal growth methods for ternary chalcogenides. Finally, a survey is given on a variety of recently synthesized multi-cation chalcogenides and some of their properties.

50.187. Nitsche R. Herstellung und Eigenschaften von Werkstoffen aus der Gasphase//Abt.Math.Naturwiss.Technik,1977.Bd.5. S.251-259.

51.188. Ohse L., Brockner W. Schwingungsberechnungen des Hexathiometadiphosphatanions $\text{P}_2\text{S}_6^{2-}$ //Z.Naturforsch. 1988. V.43a, N3. P.494-496.

A normal coordinate analysis for the Hexathiometadiphosphatanion was performed, based on a simple initial force field. The force field was refined by adjusting the symmetry force

constants to approximate the observed frequencies. The final force field, potential energy distribution (PED) and mean amplitudes of vibration are also given. Based on the normal coordinate analyses a new assignment of the $P_2S_6^2$ -frequencies is proposed.

52.189. Панкрашов А.И., Задорожная Л.А., Гиваргизов Е.И.

Рост пленок $SbSJ$ и $Sn_2P_2S_6$ на аморфных подложках с искусственным микрорельефом //Тез. докл. II Всесоюз. конф. "Материаловедение халькогенидных и кислородсодержащих полупроводников". Черновцы, 1986. Т.П. С.142.

Совершенные кристаллические пленки на неориентирующих, например, аморфных подложках можно выращивать на основе искусственной эпитаксии (графоэпитаксии).

Напыление пленок $SbSJ$ и $Sn_2P_2S_6$ проводилось методом термического испарения в квазизамкнутом объеме. В качестве подложек использовались окисленный Si, плавленый кварц, Mo, стекло, слои Au, Cr с различными типами микрорельефа. Симметрия микрорельефа подложки выбиралась в соответствии с симметрией кристаллов $SbSJ$ и $Sn_2P_2S_6$. Пленки $SbSJ$ на подложках без рельефа представляют собой аксиальные текстуры, (грань (100) параллельна подложке) из азимутально-разупорядоченных стержнеобразных кристаллитов со средними диаметрами от 5 до 15 мкм и длиной 10-30 мкм, пленки $Sn_2P_2S_6$ -разупорядоченные поликристаллические структуры с размерами 2-15 мкм. Микрорельеф в виде полос из выступов и впадин ориентирует кристаллиты $SbSJ$ так, что их ось "с" оказывается параллельной направлению полос, на подложках с системой углублений различной формы образуются ориентированные входящими углами углублений изометричные кристаллиты $SbSJ$ и $Sn_2P_2S_6$.

Представлены результаты прямых измерений скоростей роста, данные рентгеноспектрального микроанализа пленок. Проведение

ны расчеты термодинамики процессов, динамики изменения скоростей роста и состава пленок в зависимости от условий роста, которые хорошо согласуются с экспериментальными данными. Исследование структуры проводилось методами рентгеновской дифрактометрии в стандартной геометрии Брегга и в условиях скользящего падения пучка на кристалл. Проводилось изучение проводимости, I-U и C-U характеристик, диэлектрической проницаемости пленок на подложках с микрорельефом и без него. Доказано, что на подложках с микрорельефом свойства пленок значительно улучшаются, приближаясь к свойствам объемных кристаллов.

53.190. Парсамян Т.К., Шехтман В.Ш. Дифракционный анализ атомных смещений в несоразмерной фазе $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$. Черногловка, 1986. (Препр./АН СССР.ИФТТ; ИТ-10360).

53.191. Парсамян Т.К., Хасанов С.С., Шехтман В.Ш., Высочанский Ю.М., Сливка В.Ю. Несоразмерная фаза в собственном сегнетоэлектрике $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ // ФТТ. 1985. Т.27, №11. С.3327-3331.

Рентгенографическими методами установлено, что в кристаллах $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ промежуточная фаза ($225 > K > 198 \text{ K}$), предшествующая сегнетоэлектрической ($T < 198 \text{ K}$), является несоразмерной. Определены параметры и обсуждаются особенности несоразмерной фазы.

53.192. Barsamian T.K., Khasanov S.S., Shekhtman V.Sh., Vysochanskiy Yu.M., Slivka V.Yu. // Ferroelectrics. 1986. V.67, N 1-4. P.47-54.

Показано, что границы области существования HS фазы

однозначно фиксируются по изломам температурной зависимости параметра решетки. Более того, в этом температурном интервале было отмечено сохранение неизменного значения для одного из параметров решетки, т.е. своеобразный инварный эффект. Такая особенность выявлена для кристаллов селеногиподифосфата олова.

53.193. УДК 548.73

Парсамян Т.К., Хасанов С.С., Шехтман В.Ш. Инварный эффект в кристаллах квазибинарной системы с точкой Лифшица // ФТТ. 1987. Т.29, №6. С.1665-1668.

Рентгенодифракционными методами измерено тепловое расширение смешанных кристаллов системы $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6 - \text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$. Показано, что в области существования HS фазы этой системы наблюдается инварный эффект, т.е. сохранение неизменного значения для одного из параметров решетки, температурные границы которого в свою очередь однозначно воспроизводят фазовую диаграмму с точкой Лифшица.

РЖБ IOE808

53.194. УДК 548.43

Парсамян Т.К., Шехтман В.Ш. Дифракционный анализ атомных смещений в несоизмеримой фазе $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ // ФТТ. 1989. Т.31, №5. С.69-74.

При исследовании кристаллов $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$, имеющих симметрию P^2_1/c , в низкотемпературном интервале установлена последовательность фазовых переходов (ФП): симметричная - несоизмеримая-сегнетоэлектрическая (СЭ) фаза с понижением симметрии до Pc без кратного увеличения объема ячейки.

Рентгенодифракционными методами измерено тепловое расширение моноклинных кристаллов $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$. Построено сечение указательной поверхности тензора теплового расширения плоскостью $(a, 0, c)$. Проведен анализ дифракционной картины обратного пространства в области несоизмеримой фазы. Установлено, что в этой фазе возникает плоская поперечно-поляризованная волна смещений атомов олова. Показано, что атомы олова смещаются преимущественно в направлении нормали к плоскости (001) , для которой наблюдается инвариантный эффект.

54.195. Попик Д.В., Жихарев В.Н., Сейковский И.Д. Необычные поверхностные эффекты в полупроводниках-сегнетоэлектриках // Тез. докл. IX Всесоюз. совещания по сегнетоэлектричеству. Ростов н/Д. 1979, Ч. П. С. 43.

Проведены исследования влияния адсорбции молекул H_2 , O_2 и CH_3OH на сегнетоэлектрические свойства монокристаллов BaTiO_3 и $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$.

При давлении адсорбента в области 10^{-7} - 10^{-3} мм.рт.ст. молекулы O_2 и CH_3OH адсорбируются на поверхности монокристаллов $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ на центрах с образованием глубоких поверхностных уровней. При давлении адсорбента более 10^{-3} мм.рт.ст. происходит перегруппировка адсорбированных молекул таким образом, что увеличивается концентрация мелких поверхностных уровней за счет уменьшения концентрации глубоких уровней.

Адсорбция существенно влияет на величину естественной и спонтанной поляризации, коэрцитивного поля, подвижность доменных стенок, температуру фазового перехода, диэлектрическую проницаемость монокристаллов $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$, BaTiO_3 , SbSI .

54.196. УДН 621.315.592

Попик Ю.В., Сейковский И.Д. Влияние электронного состояния поверхности на свойства монокристаллов $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ // "Сложные полупроводники (получение, свойства, применение)". Ужгород, 1981. С.35-39.

Исследовано влияние электронного состояния поверхности на свойства монокристаллов $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$. Установлено, что адсорбция, изменяя доменную структуру, существенно меняет величину внутреннего деполяризующего поля, которое в свою очередь влияет на параметры уровней захвата, определяющие темновые и фотоэлектрические свойства полупроводников-сегнетоэлектриков.

54.197. Попик Ю.В., Сейковский И.Д., Жихарев В.Н. Влияние адсорбции на полупроводниковые свойства $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ // Тез. докл. II Всесоюз. конф. "Материаловедение халькогенидных и кислородсодержащих полупроводников". Черновцы, 1986. Т.П. С.157.

Наличие у кристаллов полупроводниковых и сегнетоэлектрических свойств существенно расширяет возможности их практического применения. Монокристаллы $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ весьма уникальны в этом плане.

Исследована спектральная зависимость фотопроводимости в вакууме и при адсорбции H_2 , O_2 и CH_3OH в области низких температур, установлено уменьшение ее максимума в атмосфере O_2 и H_2 и увеличение в парах CH_3OH . В то же время адсорбция O_2 и CH_3OH уменьшает темновую проводимость σ_{T} , но, как следует из характера кривых $\sigma_{\text{T}}(T)$ и термостимулированных токов (ТСТ), не приводит к образованию новых поверхностных уровней. Но ТСТ обнаружены два уровня прилипания: $E_1 = (0,40 \pm 0,05)$ и $E_2 = (0,19 \pm 0,05)$ эВ. Не меняя заметным образом их энергетического положения, адсорбция молекул O_2 и CH_3OH сильно изменяет заполне-

ние центров прилипания. С увеличением давления CH_3OH от $P=4 \cdot 10^{-5}$ до 40 Па концентрация носителей заряда на уровне E_1 увеличивается в ~ 50 раз, а на уровне E_2 уменьшается в 300 раз. Влияние O_2 на концентрацию заполненных локальных уровней носит сложный характер. При $P=1$ Па заполнение обоих уровней увеличивается примерно в 2-3 раза, а при $P=10$ Па заполнение E_2 возрастает в 10 раз без заметного изменения заполнения уровня E_1 . При этом существенно меняется и сечение захвата.

Исследовано влияние адсорбции на приповерхностную область пространственного заряда (ОПЗ) и процессы переполаризации. Изменяя изгиб зон в ОПЗ, адсорбция существенно влияет на условия зародышеобразования доменов и тем самым играет роль определяющего фактора в процессах поляризации и переполаризации. Доказательством этого служит факт увеличения более чем на порядок времени переполаризации при адсорбции дипольных молекул. Установлена взаимосвязь между полупроводниковыми свойствами, изменяемыми легированием, и сегнетоэлектрическими свойствами монокристаллов $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$, предложена ^{зонная} модель, объясняющая исследованные нами явления.

Сочетание сравнительно высокой фотопроводимости и хороших сегнетоэлектрических свойств делает эти монокристаллы весьма перспективными материалом новой техники.

54.198. Попик Ю.В., Сейковский И.Д., Жихарев В.Н. Влияние адсорбции полярных молекул на формирование солитонов в несоизмерной фазе собственного сегнетоэлектрика $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ // ДТТ. 1988. Т.30, вып.3. С.870-873.

Измерен вклад доменоподобной структуры НС фазы в диэлектрич. проницаемости $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$, изменяющуюся от давления

паров CH_3OH . Результаты объясняются дипольным взаимодействием адсорбированных молекул со статич. волной электрич. поляризации, которое переводит плавную структуру в решетку солитонов.

РЖ 8Н1439

54.199. УДК 537.312.6

Попик Ю.В., Жихарев В.Н., Сейковский И.Д. Влияние "собственного" эффекта поля на термостимулированную проводимость сегнетоэлектриков-полупроводников // Изв. вузов. Физика. 1990. Т. 33, №3. С. 86-90.

На основании исследования термостимулированной проводимости (ТСП) в монокристаллах $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ и влияния на характер термостимулированного тока газового окружения делается вывод, что степень униполярности сегнетоэлектриков-полупроводников и условия экранирования играют существенную, а иногда определяющую роль в заполнении локальных уровней, проявляющихся на кривых ТСП. Сочетание обычного метода ТСП с методом ТСП в фотоэлектретном режиме на "собственном" эффекте поля можно различить поверхностные и объемные уровни прилипания. Наибольшее заполнение поверхностных уровней у торцов доменов получается из кривых ТСП, снятых в вакууме на монокристаллических образцах, при направлении тянущего поля, совпадающем с внутренним полем, а объемных уровней - при минимальной униполярности кристалла и создании адсорбцией на его свободной поверхности обедненных слоев.

РЖ 1990 8:1856

55.200. УДК 548.736

Поторий М.В., Сейковская Л.А., Ворошилов Ю.В. Тройная взаимная система $\text{Sn, Pb} \parallel \text{P}_2\text{S}_6, \text{P}_2\text{Se}_6$ // Всесоюз. конф. "Тройные полупроводники и их применение". Кишинев, 1987. Т. 2. С. 212.

Соединения $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$, $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ и твердые растворы в них свинца являются сегнетоэлектриками-полупроводниками с большим набором интересных физических свойств. Ранее нами были изучены диаграммы состояния систем $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6 - \text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$, $\text{Pb}_2\text{P}_2\text{S}_6 - \text{Pb}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ и $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6 - \text{Pb}_2\text{P}_2\text{Se}_6$, представляющие собой непрерывные ряды твердых растворов, что дает возможность управлять свойствами кристаллов, задаваясь соответствующим составом образцов. Для завершения этих исследований ДТА и РФА были изучены системы $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6 - \text{Pb}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ и $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6 - \text{Pb}_2\text{P}_2\text{S}_6$ и построены их диаграммы состояния, которые тоже представлены неограниченно растворимыми друг в друге компонентами.

Все полученные кристаллы исследовались рентгеновским методом порошка с целью определения параметров решетки и их изменения в зависимости от состава. Параметры решетки рассчитывались и уточнялись МНК с помощью ЭВМ. Параметры решетки в исследованных системах изменяются от состава линейно без существенных особенностей.

Исследованные нами значения плотности и микротвердости образцов от состава подтверждают образование в изучаемых системах непрерывных рядов твердых растворов.

Синтезируя ряд промежуточных составов, нами была построена диаграмма состояния тройной взаимной системы $\text{Sn, Pb} \parallel \text{P}_2\text{S}_6, \text{P}_2\text{Se}_6$. Она представляет собой одно сплошное поле кристаллизации неограниченных твердых растворов в полном концентрационном интервале. Поверхность ликвидуса системы полого вздымается от $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ к $\text{Pb}_2\text{P}_2\text{S}_6$ с двумя близкими к симметричным крыльями, спускающимися в сторону $\text{Pb}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ и $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$. Поверхность ликвидуса тоже достаточно полого, но обладает широкой впадиной, огибающей систему $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6 - \text{Pb}_2\text{P}_2\text{S}_6$ в сторону сплавов, обогащенных серой.

55.201. УДК 548.736

Поторий М.В., Сейковская Л.А., Приц И.П., Ворошилов Д.В.
Тройная взаимная система Sn, Pb P_2S_6, P_2Se_6 //Изв.вузов.
Химия и химическая технология.1988.Т.31, вып.8.С.21-24.

Установлено существование непрерывных рядов твердых растворов в системах $Sn_2P_2S_6 - Sn_2P_2Se_6$, $Pb_2P_2S_6 - Pb_2P_2Se_6$, $Sn_2P_2S_6 - Pb_2P_2S_6$, $Sn_2P_2Se_6 - Pb_2P_2Se_6$ и $Sn_2P_2Se_6 - Pb_2P_2S_6$. На основании этих данных методом математического планирования эксперимента на симплексе построены поверхности ликвидуса и солидуса тройной взаимной системы Sn, Pb || P_2S_6, P_2Se_6 , представляющей собой непрерывное поле взаимных твердых растворов в полном концентрационном интервале.

56.202. Приц И.П., Поторий М.В., Ворошилов Д.В. Газовые равновесия в системе Sn-P-Se //Тез.докл.П Всесоюз.конф."Материаловедение халькогенидных и кислородосодержащих полупроводников". Черновцы, 1986. Т.П. С.158.

Поиск новых полупроводниковых материалов является актуальной задачей, а исследование фазовых равновесий в системах основной выбора оптимальных условий получения соединений. Согласно физико-химическому критерию Н.А.Горюновой необходимой предпосылкой образования тройных фаз является существование бинарных соединений в двойных системах, окаймляющих тройную.

Для установления фазовых равновесий в системе Sn-P-Se проведена ее экспериментальная триангуляция. Исследовались разрезы: $SnSe_2 - PSe$, $SnSe_2 - P_2Se_5$, $SnSe - P_2Se_5$, $SnSe - P_2Se_3$, $SnSe - P_2Se_4$ через 10 мол.%, а также отдельные сплавы разрезов $SnSe - Sn_3P_4$, $Sn_3P_4 - PSe$, $SnSe_2 - Sn_3P_4$ с целью определения существования следующих тройных соединений: $Sn_3P_2Se_8$, $Sn_2P_2Se_6$, $Sn_3P_2Se_6$,

SnP_2Se_4 , $\text{Sn}_7\text{P}_2\text{Se}_{12}$, SnP_2Se_6 , $\text{Sn}_3\text{P}_4\text{Se}_{16}$, $\text{Sn}_3\text{P}_4\text{Se}_6$, SnPSe .

Синтез образцов осуществляли из элементарных компонентов особой чистоты двухтемпературным методом. Режимы получения сплавов подбирались исходя из физико-химических свойств элементарных компонентов и бинарных соединений. Все сплавы подвергались гомогенизирующему отжигу при температуре 770 К в течении 420 ч. Полученные образцы подвергались рентгенофазовому анализу с помощью дифрактометра ДРОН-С,5 на Cu K излучении. Для некоторых образцов проводили дифференциально-термический анализ.

В результате исследований установлено, что разрезы $\text{SnSe}_2\text{-PSe}$ - квазибинарные, а $\text{SnSe-P}_2\text{Se}_4$ - частично квазибинарные. Соединение $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$, которое плавится с открытым пологим максимумом при температуре 848 К и обладает областью гомогенности 3-5 мол.%, существует в пересечении этих разрезов. Во всех других сплавах, отвечающих возможным соединениям, одной из образующих фаз было $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$. Других сложных соединений при 770 К в этой системе не выявлено.

56.203. Приц И.П., Поторий М.В., Ткаченко В.И., Ворошилов Ю.В. Исследование области гомогенности $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ методами физико-химического анализа //Тез. докл. УП Всесоюз. совещания по физико-химическому анализу. Фрунзе, 1988. С.463.

56.204. Приц И.П. Взаимодействие в системах Sn(Pb)-P-S(Se) //Тез. докл. УП Всесоюз. конф. "Химия, физика и техническое применение халькогенидов". Ужгород, 1988. Т. I. С.95.

Изучение физико-химических взаимодействий в тройных халькогенидных системах позволяет как расширить спектр новых полупроводниковых материалов, так и проводить научно обоснованный

подход к выбору методов и технологических условий синтеза и роста кристаллов тройных халькогенидов.

Выполнено исследование фазовых равновесий в системах $\text{Sn}(\text{Pb})\text{-P-S}(\text{Se})$ при 770 К методами рентгеновского фазового и дифференциального термического анализом. Параллельно изучены диаграммы состояния разрезов тройных систем, в которых существуют тройные фазы: $\text{SnSe}_2\text{-PSe}$, $\text{PbS-P}_2\text{S}_4$, $\text{PbS-P}_4\text{S}_{10}$, $\text{PbSe-P}_8\text{Se}_4$.

Построены изотермические сечения систем Sn-P-Se , Pb-P-S , Pb-P-Se при 770 К. Установлено, что при этой температуре в системе Sn-P-Se существует одно соединение $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$, плавящееся конгруэнтно при 948 К. В системе Pb-P-S существуют два соединения: $\text{Pb}_3\text{P}_2\text{S}_8$ (федоровская группа $\text{P2}_1\text{3}$, образуется по перитектической реакции при 928 К) и $\text{Pb}_2\text{P}_2\text{S}_6$ с конгруэнтным плавлением 1193 К, а в системе Pb-P-Se только $\text{Pb}_2\text{P}_2\text{Se}_6$, конгруэнтно плавящееся при 1037 К. Все соединения $\text{Me}_2\text{P}_2\text{X}_6$ кристаллизуются в федоровской группе $\text{P2}_1\text{/с}$.

В результате проведенных исследований предложены оптимальные составы шихты, методы и режимы выращивания монокристаллов тройных халькогенидов. Монокристаллы $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$, $\text{Pb}_2\text{P}_2\text{S}_6$ и $\text{Pb}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ размерами 3-4 см в длину и 1,2 см в диаметре получали методом направленной кристаллизации из расплава с предварительным подавлением диссоциации соединений. Кристаллы же соединения $\text{Pb}_3\text{P}_2\text{S}_8$ можно получать только параразным методом.

56.205. УДК 546.815 18 22 23

Приц И.П., Лоторий М.В., Ворошилов Ю.В. Фазовые равновесия в системах $\text{Pb-P-S}(\text{Se})$ // Украинский химический журнал. 1989. Т.55, №2. С.135-137.

Методами рентгенофазового (РФА) и дифференциально-термического (ДТА) анализом исследованы фазовые равновесия в систе-

мах Pb-P-S(Se) , а также изучены диаграммы состояния политермических разрезов тройных систем, в которых существуют тройные фазы. Установлено, что в системе Pb-P-S существуют соединения $Pb_3P_2S_3$ (кубическая примитивная ячейка с периодом $a=10,927(2)\text{Å}$, образуется по перитектической реакции при 928 К) и $Pb_2P_2S_6$ (моноклинная решетка, параметры: $a=6,57(2)$; $b=7,44(1)$; $c=11,56(2)\text{Å}$; $\beta = 126,2(1)^\circ$, конгруентно плавится при 1193 К), а в системе Pb-P-Se - только $Pb_2P_2Se_6$ (моноклинная решетка, параметры: $a=6,91(1)$; $b=7,66(1)$; $c=12,10(1)\text{Å}$; $\beta = 126,24(7)^\circ$, конгруентно плавится при 1057 К).

57.206. Проценко Н.П., Рогач В.Д., Савенко Ф.И., Савченко Э.А., Санджиев Д.Н., Фуряев Е.Н. Электрофизические свойства тонких пленок $Sn_2P_2S_6$ на стеклянных подложках // Полупроводники-сегнетоэлектрики. 1986. №4. С.112-117.

На основе пленок $Sn_2P_2S_6$ получены структуры металл-сегнетоэлектрик-металл. Исследованы их диэлектрические, пьезоэлектрические и вольфарадные характеристики. Установлена корреляция электрич. поведения с процессами релаксации и захвата свободных носителей в различных частотных диапазонах.

РЖД 1987 IN812

57.207. Проценко Н.П., Рогач В.Д., Савченко Э.А., Санджиев Д.Н. Пьезоэлектрические свойства пленок $Sn_2P_2S_6$ // XI Всесоюз. конф. по физике сегнетоэлектриков. Киев(Черновцы), 1986. Т.1. С.191.

В настоящее время в литературе отсутствуют данные о пьезоэлектрических свойствах монокристаллов, так и тонких пленок сегнетоэлектрика-полупроводника $Sn_2P_2S_6$. Известно, что кристаллы $Sn_2P_2S_6$ обладают положительным пьезоэффектом без каких-либо количественных данных о нем. Нами предпринята попытка исследования пьезоэлектрических свойств тонких пленок $Sn_2P_2S_6$ полу-

ченных методом термического испарения в квазизамкнутом объеме на стеклянных подложках. Пленки являются поликристаллическими и структура кристаллитов аналогична со структурой исходных монокристаллов.

При исследовании пьезоэлектрических свойств пленка с алюминиевыми электродами на обеих поверхностях помещалась в акустическую камеру, где подвергалась объемному акустическому возбуждению на частоте 80 Гц. Полученные значения пьезочувствительности и пьезомодуля d_{33} составили в среднем $3-5 \cdot 10^{-7}$ В/Па и $40-70 \cdot 10^{-12}$ Кл/Н соответственно. У лучших образцов величина пьезомодуля достигала $90 \cdot 10^{-12}$ Кл/Н. Все исследованные пленки показали пьезочувствительность без предварительной поляризации. Получена температурная зависимость пьезомодуля, на которой имеется характерный максимум в районе 338-348 К для разных пленок, который соответствует сегнетоэлектрическому фазовому переходу. На кривых зависимости пьезочувствительности от смещающего напряжения имеется два минимума, соответствующих реполяризации пленки.

Таким образом, пленки титгиподифосфата олова $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ проявляют пьезоактивность и могут быть использованы в практических целях.

57.208 .Проценко Н.П., Рогач Е.Д., Савченко Э.А., Санджиев Д.Н.
Вольт-фарадные характеристики структур $\text{Al-Sn}_2\text{F}_2\text{S}_6\text{-Si}$ // ЖТФ. 1986. Т.56, №11. С.2274-2276.

Приведены результаты исследования ВФХ тонких пленок $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ на кремниевых подложках.

Пленки наносились на поверхность (III) пластин из Р-кремния марки ЭКДБ-10-1В путем термич. испарения крист. порошка напыл. Al электроды.

Изменение характера гистерезиса связано с диэлектри-

ческим гистерезисом сегнетоэлектрической пленки, указ. на наличие собственного эффекта поля, устойчивого в пределах периода изменяющегося поля 10^3 с.

По ВЭХ (результатам интерпретации) оценено напряжение переключения сегнетоэлектрической пленки, равное $I2 \pm 2$ В и коэрцитивную силу $E_c \approx 4 \cdot 10^6$ В/м.

57.209. Проценко Н.П., Рогач Е.Д., Савенко Ф.И., Панченко Л.П., Санджиев Д.Н., Кудинов А.П., Вусевкер Ю.А. Вакуумная технология получения поликристаллических сегнетоэлектрических пленок титофосфата олова (пьезоэлектрические пленочные преобразователи). Ростов н/Д, 1988.

Разработана пленочная технология получения поликристаллических сегнетоэлектрических пленок $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$, позволяющая получать пленочные пьезоэлектрические преобразователи различного назначения.

57.210. Проценко Н.П., Рогач Е.Д., Санджиев Д.Н., Задорожная Л.А., Кудинов А.П. Способ получения сегнетоэлектрических пленок титофосфата олова. Заявка на изобретение 4300502/24-21.

58.211. Ризак В.М., Майор М.М., Высочанский Ю.М., Гурзан М.И., Сливка В.Ю. Электретное состояние и стабилизация пьезоэлектрических параметров кристаллов $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ // УДЖ. 1988. Т.33, №11. С.1740-1744.

Исследовано влияние фотоэлектретной поляризации на временную и температурную стабильность пьезоэлектрич. параметров сегнетоуполупроводниковых кристаллов $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$, в которых имеет место фазовый переход II рода при $T_0 = 339$ К. Показано, что созданием фотоэлектретного состояния в кристаллах $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ можно эффективно стабилизировать монокристаллическое состояние. При комнатной температуре коэф. пьезоэлектрического качества $M_1 = 5,31 \cdot 10^{-10}$ Кл·м/Дж

и $M_2 = 1,27 \cdot 10^{-12}$ Кл·м/Дж. Эти параметры стабильны во времени и кратковременный перевод образца в парафазу не вызывает их заметных изменений.

РЖД 1989 2Н771

58.212.УДК 537.311.33:531.3

Ризак В.М., Высочанский Ю.М., Грабар А.А., Сливка В.Ю. Несоразмерная фаза сегнетоэлектриков ситемы $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6 - \text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ в модели жестких ионов // ИТТ.1989.Т.31, в.7. С.154-160.

В рамках модели жестких ионов объяснены изменения температур фазовых переходов и возникновение несоразмерной фазы при замещении серы на селен в смешанных кристаллах $\text{Sn}_2\text{P}_2(\text{Se}_x\text{S}_{1-x})_6$, а также при гидростатическом сжатии $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$. Использовался межатомный потенциал, включающий кулоновскую и короткодействующую типа Борна-Майера части. Параметры потенциала определялись посредством сравнения результатов отсчета динамики решетки парафазы с экспериментальными данными. Показано, что наблюдаемая экспериментально решеточная неустойчивость может быть достигнута путем варьирования эффективных зарядов ионов. При этом структура $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ в большей мере предрасположена к конденсации связанной оптической и поперечной акустической ветвей вне центра зоны Бриллюэна. Рост короткодействующего отталкивания между атомами олова и халькогена при замещении серы на селен или при сжатии обуславливает понижение температур переходов, а происходящая при этом перенормировка короткодействующего взаимодействия в подрешетке анионов $\text{P}_2\text{S}(\text{Se})_6^{4-}$ является основной причиной возникновения несоразмерной фазы.

РЖД 1990 ИН817

59.213. УДК 537.226.4

Ритус А.И., Рослик Н.С., Высочанский Ю.М., Грабар А.А., Сливка В.Ю. Манделъштам-бриллюэновское рассеяние света

в кристалле $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ при фазовом переходе // ФТТ. 1985. Т.27, в.7. С.2225-2228.

Проведены исследования МБР в обл. температур 290-370 К, целью установления связи акустических колебаний с флуктуациями поляризации в сегнетозлектрике $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$.

Определено значение компонент тензора упругости.
 $C_{22} = 3,25 \cdot 10^{12}$ Н/м²; $C_{33} = 5,75 \cdot 10^{12}$ Н/м².

РЖ 1985 23Б2469

60.214. Рогач Е.Д., Родин А.И., Савенко Ф.И., Санджиев Д.Н. Пьезообразователи на основе пленок $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ // "Применение пьезоактивных материалов в промышленности". Л.: ДНТП. 1985. С.77-80.

60.215. Рогач Е.Д., Родин А.И., Проценко Н.П., Санджиев Д.Н. Пьезоэффект в пленках при ^{объемном} возбуждении // Тез. докл. III Всесоюз. конф. "Актуальные проблемы получения и применения сегнето- и пьезоактивных материалов и их роль в ускорении научно-технического прогресса". М.: НИИТЭХИМ. 1987. С.84.

Текстурированные сегнетозлектрические пленки $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ были получены на стеклянных и кремниевых подложках методом "горячей стенки" в квазизамкнутом объеме. Толщина пленок имела значение от 0,5 до 10 мкм. Измерения пьезоэлектрических параметров проводились на сэндвич-структурах $\text{Al-Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6\text{-Al}$ - стеклянная подложка и $\text{Al-Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6\text{-Si-Al}$ на частоте 80 Гц при объемном акустическом возбуждении. Значения объемной пьезочувствительности γ и объемного пьезомодуля d_v лежали в пределах $(7-10) \cdot 10^{-7}$ В/Па и $(50-100) \cdot 10^{-12}$ Кл/Н соответственно. Достаточно низкая температура подложки при получении

пленок позволяет сочетать эту технологию с кремниевой планарной технологией. Это открывает возможность создания пьезоэлектрических устройств с объемной пьезочувствительностью с предварительным усилением, выполненных на монокристаллах кремния, причем напыление тонких сегнетоэлектрических пленок $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ будет проходить в едином технологическом цикле с кремниевой планарной технологией.

60.216. УДК 537.226.4

Рогач Е.Д., Проценко Н.П., Савченко Э.А., Санджиев Д.Н., Крыштоп В.Г. Структура, диэлектрические и пьезоэлектрические свойства пленок $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ // Изв.АН СССР. Сер.физ. 1987. Т.51, №12. С.2269-2272.

Методами рентгеноструктурного анализа, растровой электронной микроскопии и оптической микроскопии установлено, что на диэлектрические свойства пленок $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ существенно влияет их структура (т.е. режим напыления). У пленок, текстурированных перпендикулярно подложке, фазовый переход при диэлектрических измерениях на низких частотах завуалирован электропроводностью при наличии приповерхностных обедненных слоев. Установлено, что пленки $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ обладают объемной чувствительностью и могут быть использованы для практических целей.

60.217. Rogach Ye.D., Savchenko E.A., Sandjiev D.N., Protsenko N.P., Rodin A.I. Film structures based on the ferroelectric-semiconductor $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$. Пленочные структуры на основе сегнетоэлектрика-полупроводника $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ // Ferroelectrics. 1988. V.83. P.179-185.

Пленки получались из порошка термическим вакуумным испарением в квазизамкнутом объеме и наносились на подложки:

p-Si ; SiO₂ , покрытый Al ; Al . Пленки имели толщину от 1 мк до 20 мк, являлись поликристаллическими с размерами кристаллитов 0,5–3 мк и имели три вида ориентированности сегнетоэлектрич. осей: неориентированные, параллельно подложке, перпендикулярно подложке. На границе пленки и подложки рентгеноструктурным методом обнаружена аморфная прослойка. Исследовались диэлектрич. свойства сэндвичей металл-сегнетоэлектрик-металл (МСМ) и метал-сегнетоэлектрик-полупроводник (МСП). По петлям гистерезиса образцов МСМ найдена величина поляризации $1,2 \cdot 10^6$ К/см², коэрцитивного поля 30–40 кВ/см, диэлектрич. проницаемости при 4 кГц: 150–200 для пленок 3 и 50–100, 30–70 для пленок 1 и 2 соответственно. Пьезомодуль составляет около 10^{-10} К/Н. Емкость образцов третьего типа обнаруживала размытый максимум в точке Кюри при частотах 80 Гц – 10 кГц, у образцов первого и второго типа максимум имел место только при частотах выше 1,5 кГц. Емкость с ростом частоты убывала, а $\text{tg } \delta$ проходил через максимум. Исследовались вольт-фарадные характеристики МСП структур при различных напряжениях смещения, найдено, что при 50 В гистерезис обусловлен поляризацией, при 10 В связан с накоплением и освобождением заряда в поверхностном слое кремния.

РЖ 1989 7Н787

61.218. Родин А.И., Акопов Д.Р., Бурцев Е.В., Греков А.А., Лазарев В.Г., Сепко С.Д. Фотоэлектрические свойства в полупроводниках-сегнетоэлектриках // Тез. докл. Республ. конф. Фотоэлектрические явления в полупроводниках. Ужгород, 1979. С. 192–193.

Исследованы особенности фотопроводимости, остаточной проводимости и объемного фотовольтаического эффекта в полу-

проводниках с сегнетоэлектрическими фазовыми переходами: в $SbSI$ и в твердых растворах на его основе, а также $BiTiO_3$ и в $Sn_2P_2S_6$. Измерения выполнены в температурном интервале, включающем температуру фазового перехода.

Особенности спектрального распределения фотопроводимости – длинноволновые "хвосты" и необычное поведение в коротковолновой области – интерпретируются с учетом влияния спонтанной поляризации и ее флуктуаций.

Возникновение и сохранение остаточной проводимости, ее аномалии вблизи фазового перехода и в полярной фазе, а также изменение диэлектрических, электрических и фотоэлектрических характеристик в состоянии с остаточной проводимостью объясняются влиянием собственных неоднородностей в полупроводниках – сегнетоэлектриках, таких, как доменные стенки, междоменные границы, флуктуации поляризации.

Изучены спектральные и температурные зависимости объемного фотовольтаического и аномальных фотонапряжений, а также люкс – амперные и люкс – вольтовые характеристики.

Обсуждается влияние образующихся вследствие протекания фотовольтаического тока электрических полей на фазовый переход в кристалле.

62.219. Самуленис В.И., Валявичюс В.Д., Гурзан М.И. Особенности распространения поперечного ультразвука в области фазового перехода в монокристаллах $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ // Тез. докл. УП Всесоюз. кпнф. "Химия, физика и техническое применение халькогенидов". Ужгород, 1988. Ч. III. С. 295.

В монокристаллах одноосного сегнетоэлектрика-полупроводника $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ фазовый переход (ФП) второго рода происходит вблизи $T_c = 339$ К. Исследования ориентационной зависимости продольных ультразвуковых волн (УЗВ) были ранее нами проведены в ромбической кристаллографической установке, при этом было показано, что характер распространения продольных УЗВ соответствует случаю одноосного сегнетоэлектрика-полупроводника: т.е. вдоль сегнетоэлектрической оси x наблюдается сильная частотная дисперсия ^{скорости} ультразвука обусловлен^а наличием свободных носителей заряда, которые создают неоднородную спонтанную поляризацию. Для продольных УЗВ вдоль осей y и z дисперсия отсутствует, скачки скорости при T_c соответствуют анизотропии электрострикционных коэффициентов g_{31} и g_{21} , а температурная зависимость упругих модулей в сегнетофазе хорошо описывается теорией Ландау с обязательным включением в разложение свободной энергии членов γP^6 .

В настоящем сообщении мы впервые приводим результаты исследования температурных и ориентационных зависимостей распространения поперечных УЗВ в $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$. Обнаружено, что для упругой волны V_{xz} (первый индекс соответствует направлению распространения, второй - поляризации поперечных волн) при ФП наблюдается заметный скачок скорости и ему соответствующий максимум поглощения. Это свидетельствует о том, что в кристаллах $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ коэффициент электрострикции g_{1y} довольно

большой. Это и понятно, так как $\epsilon_{1B} = 0$ только для ромбической, но не для моноклинной сингонии. Температурная и частотная зависимости скорости и поглощения для волны V_{xz} указывает на то, что эта волна ведет себя так же как и продольная волна V_{xx} : т.е. имеет место частотное подавление упругих аномалий дальнедействующими дипольными силами. Для волн V_{yx} и V_{zy} при температуре ФП наблюдается, в основном, только изменение наклона в температурной зависимости скорости, что вызвано квадратичной по деформации и поляризации связью поперечной УЗВ с поляризацией. В узком температурном интервале вблизи T_c для волн V_{yx} и V_{zy} наблюдаются максимумы поглощения, которые, по-видимому, связаны с дефектами в кристаллах $Sn_2P_2S_6$.

63.220. УДК 537.226.4

Санджиев Д.Н., Савченко Э.А., Рогач Е.Д., Проценко Н.П.
Эффекты гистерезиса в структурах $Al-Sn_2P_2S_6-Si$ // Тез. докл.
XII Всесоюз. конф. по физике сегнетоэлектриков. Ростов-н/Д, 1989.
Т.3. С.127.

Проведены исследования гистерезисных эффектов в структурах металл-сегнетоэлектрик-полупроводник на основе тонких пленок тифосфата олова, нанесенных на подложки из монокристаллического кремния р-типа удельного сопротивления $10 \text{ Ом}\cdot\text{см}$.

63.221. Санджиев Д.Н., Косоногов Н.А., Савченко Э.А., Рогач Е.Д., Проценко Н.П. Гистерезисные явления в структурах металл-сегнетоэлектрик-полупроводник на основе тонких пленок $Sn_2P_2S_6$ // ЖТФ. 1990. Т.60, в.1. С.196-199.

Методами вольт-фарадных (ВФХ) и вольт-сиemensных характеристик (ВСХ) исследованы структуры МСЭП на основе

тонких пленок $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$, нанесенных на подложки из монокристаллического кремния р-типа с удельным сопротивлением подложки 70 Ом·см.

Проведенные исследования показали, что с увеличением удельного сопротивления полупроводника эффект поля в МСЭП структуре $\text{Al} - \text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6 - \text{Si}$ приобретает новые черты: переполаризация пленки сопровождается инжекцией носителей из полупроводника в сегнетоэлектрик при обеих полярностях управляющего напряжения; при одной полярности управляющего напряжения инжекция идет из обогащенного слоя полупроводника, при другой — из инверсионного. При повышении температуры уменьшается время релаксации неосновных носителей в полупроводнике, что улучшает условия экранирования остаточной поляризованности и приближает свойства МСЭП структуры к свойствам структуры металл-сегнетоэлектрик-металл.

64.222. Сало Л.А., Гутич Ю.И., Перечинский С.И., Фабиан В.А. Температурные изменения оптико-рефрактометрических параметров $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ в области фазового перехода // Тез. докл. XI Всесоюз. конф. по физике сегнетоэлектриков. Киев (Черновцы), 1986. Т. I. С. 215.

Применен оптико-рефрактометрический (ОР) подход [1] и классификация низкосимметричных анизотропных сред по оптическим признакам [2] к анализу температурных изменений ОР параметров моноклинного сегнетоэлектрика $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ в области фазового перехода.

В работе были приведены результаты изменения показателей преломления для трех главных значений n_γ ($\gamma = p, g, m$) в широкой области температур (77+400 К) [3]. По данным n_g и n_p на основе работы [2] был проведен расчет величин

$n_m^* = f(n_g, n_p)$ и их сопоставление с данными n_m [3]. Из полученных результатов сделан вывод о невыполнимости для $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ взаимосвязи $2n_m^2 = n_p^2 + n_g^2$, за исключением узкого интервала температур (260±286 К), где относительное отклонение не превышало 5%. Полученные данные свидетельствуют об изменении оптического типа $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ при фазовом переходе $C_s^1 \rightarrow C_{2h}^5$. Обращает внимание тот факт, что, в отличие от SbS_3 [2], в низкотемпературной фазе наблюдается резкое температурное изменение взаимосвязи $n_m^* = f(n_g, n_p)$.

Проведены температурные измерения края поглощения $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ в поляризованном свете. Измерения проводились на образцах толщиной 1-0,03 мм. Из полученных зависимостей $\alpha_y(\lambda)$ определены величины оптических псевдощелей E_y^* , соответствующие главным значениям показателей преломления n_y . Проведено линейное сглаживание методом наименьших квадрат. данных зависимостей $\ln \alpha_y(\lambda)$ и определены характеристики энергии \bar{W}_y в интервале температур (77-400 К). Анализируются температурные зависимости оптических псевдощелей $E_y^*(T)$ в области фазового перехода.

Литература

1. Борец А.Н. УФЖ, 1983, 28, №9, с.1346-1350.
2. Берца И.В., Борец А.Н. Инвариантные представления тензоров и классификация низкосимметричных анизотропных сред по оптическим признакам. Ужгород: УжГУ, 1985, 38с. Дал. в УкрНИИТИ № 2251Ук.
3. Грабар А.А., Высочанский Ю.М., Перечинский С.И., Сало Л.А., Гурзан М.И., Сливка В.Ю. ФТТ, 1984, 26, №11, с.3469-3472.

65.223. Сейковская Л.А., Поторий М.В., Ворошилов Д.В. Исследование системы $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ - $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ - $\text{Pb}_2\text{P}_2\text{S}_6$ - $\text{Pb}_2\text{P}_2\text{Se}_6$

// Тез. докл. П Всесоюз. конф. "Материаловедение халькогенидных

и кислородосодержащих полупроводников". Киев (Черновцы), 1986. Т.2. С.176.

Поиск новых нелинейных материалов представляет актуальную проблему. В этом отношении внимание исследователей привлекает низкосимметричный полупроводник $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$, обладающий сегнетоэлектрическими свойствами, и твердые растворы на его основе.

Целью настоящего исследования явилось изучение химического взаимодействия в системах $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ - $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$; $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ - $\text{Pb}_2\text{P}_2\text{S}_6$; $\text{Pb}_2\text{P}_2\text{S}_6$ - $\text{Pb}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ и физико-химических свойств промежуточных фаз.

Получение соединений $(\text{Sn}, \text{Pb})_2\text{P}_2(\text{S}, \text{Se})_6$ и твердых растворов на их основе проводилось методом химических транспортных реакций. В роли носителя использовали иод или тетраиодид олова. Синтез и выращивание монокристаллов во избежание загрязнения шихты и нарушения стехиометрии проводили в одних и тех же ампулах. Варьируя размеры и форму ампул, температурные градиенты, состав, концентрацию носителей, общую навеску шихты удалось получить монокристаллы исследуемых твердых растворов с интервалом концентраций через 10 моль%. Монокристаллы окрашены от оранжевого через красный, темно-вишневый до темно-серого цвета с металлическим блеском. На всех полученных образцах проведено определение плотности, измерение микротвердости, дифференциально-термический и рентгенофазовый анализы. С помощью ЭВМ проведен расчет изменения параметров моноклинной решетки полученных твердых растворов.

В результате исследований установлено, что соединения $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$, $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$, $\text{Pb}_2\text{P}_2\text{S}_6$ и $\text{Pb}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ плавятся с пологим открытым максимумом при температурах 1051, 947, 1057 и 1198 соответственно. Построенные диаграммы состояния указывают на

образование в изученных системах непрерывных рядов твердых растворов.

Подобное строение электронных оболочек атомов, близость их радиусов, аналогия химических связей в изоструктурных соединениях предполагают образование в исследуемых системах твердых растворов замещения. Наличие непрерывных рядов твердых растворов между исследуемыми тройными соединениями дает возможность получать материалы с заранее заданными свойствами.

65.224. УДК 546.811'815'18'22'23

Сейковская Л.А. Исследование физико-химического взаимодействия в системах $\text{Sn}_2\text{P}_2(\text{S}, \text{Se})_6$, $\text{Pb}_2\text{P}_2(\text{S}, \text{Se})_6$ // Тез. докл. Всесоюз. конф. "Химия, физика и техническое применение халькогенидов". Ужгород, 1988. Ч. I. С. 93.

С целью выявления перспективных областей применения новых соединений необходимо исследование их физических и химических свойств, а также характера физико-химического взаимодействия между ними в случае твердых растворов. Соединения $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$, $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$, $\text{Pb}_2\text{P}_2\text{S}_6$, $\text{Pb}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ и твердые растворы на их основе являются сегнетоэлектриками-полупроводниками, обладающие высокими значениями многих физических параметров и существенной нелинейностью. Физическими свойствами твердых растворов на их основе можно управлять путем варьирования их состава.

Нами были получены соединения $(\text{Sn}, \text{Pb})_2\text{P}_2(\text{S}, \text{Se})_6$ и сегнетоэлектрические твердые растворы на их основе, изучены диаграммы состояния псевдобинарных систем, кристаллическая структура и некоторые физико-химические свойства данных соединений и промежуточных фаз.

Выращивание монокристаллов проводили методом химических транспортных реакций в тех же ампулах, что и синтез. В роли

транспортера применяли иод. Полученные образцы исследовались методами термического и рентгеновского анализов, измерением плотности и микротвердости. Состав образцов контролировался химанализом.

В результате проведенных исследований установлено, что во всех бинарных системах осуществляется взаимодействие по типу непрерывных твердых растворов с аддитивным изменением физико-химических свойств. Диаграммы состояния систем $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ - $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$, $\text{Pb}_2\text{P}_2\text{S}_6$ - $\text{Pb}_2\text{P}_2\text{Se}_6$, $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ - $\text{Pb}_2\text{P}_2\text{S}_6$, $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ - $\text{Pb}_2\text{P}_2\text{Se}_6$, $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ - $\text{Pb}_2\text{P}_2\text{S}_6$ имеют сигарообразный вид.

Рашифровка структуры $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ и уточнение структур $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$, $\text{Pb}_2\text{P}_2\text{S}_6$, $\text{Pb}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ проводилось на четырехкружном дифрактометре с использованием ЭВМ СМ-4. Установлено, что структура исследуемых соединений моноклинная.

Методами КР-спектроскопии и путем модельного расчета на ЭВМ изучена динамика решетки сегнетоэлектриков $\text{Sn}_2\text{P}_2(\text{Se}_x\text{S}_{1-x})_6$. Твердые растворы обладают аномальными диэлектрическими свойствами.

65.225. Сейковская Л.А., Поторий М.В., Ворошилов Ю.В. Системы $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ - $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$, $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ - $\text{Pb}_2\text{P}_2\text{Se}_6$, $\text{Pb}_2\text{P}_2\text{S}_6$ - $\text{Pb}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ // Деп. УкрНИИТИ . 899-Ук86 деп.

Изучено химическое взаимодействие в системах $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ - $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$, $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ - $\text{Pb}_2\text{P}_2\text{Se}_6$, $\text{Pb}_2\text{P}_2\text{S}_6$ - $\text{Pb}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ и физико-химические свойства промежуточных фаз.

Для получения соединений типа $(\text{Sn}, \text{Pb})_2\text{P}_2(\text{S}, \text{Se})_6$ и твердых растворов на их основе применялся метод химических транспортных реакций.

Соединения $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$, $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$, $\text{Pb}_2\text{P}_2\text{S}_6$, $\text{Pb}_2\text{P}_2\text{Se}_6$

плавятся конгруэнтно; температура плавления закономерно повышается при переходе от Sn к Pb и Se к S .

В результате проведенных исследований (ДТА, РФА, микро- твердости, плотности) установлено, что в системах $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ - $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$, $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ - $\text{Pb}_2\text{P}_2\text{Se}_6$, $\text{Pb}_2\text{P}_2\text{S}_6$ - $\text{Pb}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ реализуется взаимодействие по типу НРТР.

66.226. Сейковский И.Д., Попик Ю.В. Особенности фотопроводимости в сегнетоэлектрике $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ при адсорбции молекул O_2 и H_2 //Тез. докл. Респ. конф. Фотоэлектрические явления в полупроводниках. Ужгород, 1979. С.198-199.

Изучено влияние адсорбции молекул O_2 и H_2 на фотопроводимость монокристаллов $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$. Установлено, что фотопроводимость уменьшается с понижением температуры. При полной обратимости адсорбции в атмосфере O_2 и H_2 эффект уменьшения фотопроводимости с понижением температуры заметно увеличивается (при 295 К адсорбция O_2 и H_2 уменьшает величину фотопроводимости в пределах 10%, а при 113 К - в 2 и 3 раза соответственно). Слабое влияние O_2 и H_2 при температуре 295 К и значительно более сильное при 113 К может быть объяснено, если допустить, что связь между адсорбированными молекулами и поверхностными атомами твердого тела осуществляется по донорно-акцепторному или координационному механизму.

67.227. Сливка А.Г., Герзанич Е.И., Тягур Ю.И., Гурзан М.И. Фазовая p, T-диаграмма сегнетоэлектрика $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ // ФТТ. 1985. Т.27, вып.2. С.526-528.

С целью изучения фазовой p, T - диаграммы $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ осуществлено исследование температурной зависимости диэлектрической проницаемости ϵ при различных значениях гидростатического давления.

Установлено, что в области фазовых переходов на кривых зависимостей $\epsilon(T)$ имеют место аномалии. С увеличением гидростатического давления аномалии смещаются в область низких температур.

На основании экспериментальных исследований построена фазовая p, T - диаграмма $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$. С ростом гидростатического давления температуры фазовых переходов линейно понижаются. Барические коэффициенты сдвига низкотемпературного и высокотемпературного фазового перехода соответственно равны:

$$dT_c / dp = - 242 \text{ K/ГПа} \quad \text{и}$$

$$dT_1 / dp = - 150 \text{ K/ГПа} .$$

57.228. Сливка А.Г., Герзанич Е.И., Тягур Д.И., Гуранич П.П.

Край оптического поглощения в халькогенидных кристаллах

$\text{Sn}_2\text{P}_2(\text{Se}_x\text{S}_{1-x})_6$ и $(\text{Pb}_x\text{Sn}_{1-x})_2\text{P}_2\text{S}_6$ при высоких давлениях

// Тез. докл. П Всесоюз. конф. "Материаловедение халькогенидных и кислородосодержащих полупроводников". Черновцы, 1986. Т.2.

С.180.

Халькогенидные твердые растворы $\text{Sn}_2\text{P}_2(\text{Se}_x\text{S}_{1-x})_6$ и $(\text{Pb}_x\text{Sn}_{1-x})_2\text{P}_2\text{S}_6$ обладают одновременно полупроводниковыми и сегнетоэлектрическими свойствами. Сегнетоэлектрический (СЭ) фазовый переход (ФП) в этих кристаллах сопровождается изменением симметрии $P_C \rightleftharpoons P_2I/c$. Ширина запрещенной зоны E_g при возрастании x в $\text{Sn}_2\text{P}_2(\text{Se}_x\text{S}_{1-x})_6$ уменьшается, а при в $(\text{Pb}_x\text{Sn}_{1-x})_2\text{P}_2\text{S}_6$ увеличивается.

Нами исследован край оптического поглощения указанных кристаллов при атмосферном и высоких гидростатических давлениях. Установлено, что край поглощения в кристаллах

$\text{Sn}_2\text{P}_2(\text{Se}_x\text{S}_{1-x})_6$ и $(\text{Pb}_x\text{Sn}_{1-x})_2\text{P}_2\text{S}_6$ подчиняется правилу

Урбаха: $\alpha = \alpha_0 \cdot \exp \left[\frac{\beta(T)}{kT} (h\nu) - E_0 \right]$, где

α_0, E_0 - координаты точки пересечения экстраполированных линейных участков кривых $\ln \alpha(h\nu)$, β - параметр, характеризующий размытие края. Для исследования твердых растворов, точки пересечения зависимостей $\ln \alpha(h\nu)$ в параэлектрической и сегнетоэлектрической фазах различны, причем $\alpha_0^n < \alpha_0^c$ и $E_0^n < E_0^c$.

С увеличением гидростатического давления край поглощения исследованных кристаллов смещается в длинноволновую область. При этом наблюдаются зависимости от давления параметров α_0, E_0, β . Обсуждаются особенности этих зависимостей в рамках феноменологической теории.

Установлено, что в кристаллах $\text{Sn}_2\text{P}_2(\text{Se}_x\text{S}_{1-x})_6$ ($0 < x < 0,2$) и $(\text{Pb}_x\text{Sn}_{1-x})_2\text{P}_2\text{S}_6$ ($0 < x < 0,1$) при комнатной температуре с помощью гидростатического давления можно индуцировать СЭ ПП. Проведен анализ края поглощения и аномалий при СЭ ПП вдоль фазовы р,Т-диаграмм кристаллов $\text{Sn}_2\text{P}_2(\text{Se}_x\text{S}_{1-x})_6$, $(\text{Pb}_x\text{Sn}_{1-x})_2\text{P}_2\text{S}_6$.

67.229. Сливка А.Г. Влияние гидростатического давления на фазовый переход в сегнетоэлектрике $\text{Sn}_2\text{P}_2(\text{Se}_{0,20}\text{S}_{0,80})_6$ // Изменение свойств материалов под воздействием высоких давлений. Киев, 1986. С.101-104.

Исследовано влияние температуры и гидростатического давления р на пропускание света кристаллом $\text{Sn}_2\text{P}_2(\text{Se}_{0,20}\text{S}_{0,80})_6$. Показано, что вблизи $P=0,026$ ГПа наблюдается изменение рода фазового перехода и расщепление линии сегнетоэлектрических фазовых переходов. Построена р,Т-диаграмма сегнетоэлектрика $\text{Sn}_2\text{P}_2(\text{Se}_{0,20}\text{S}_{0,80})_6$.
РЖ 1987 4:766

67.230. Сливка А.Г., Герзанич Е.И., Тягур Ю.И., Ицкович И.И. Фазовая р,Т,х-диаграмма сегнетоэлектрических твердых растворов $\text{Sn}_2\text{P}_2(\text{Se}_x\text{S}_{1-x})_6$. (Письмо в редакцию) // Уж. 1985. Т.31, №9. С.1372-1374.

Исследованы особенности фазовой р,Т,х-диаграммы СЭТР $\text{Sn}_2\text{P}_2(\text{Se}_x\text{S}_{1-x})_6$ и установлены области существования НС-фазы. Отмечается, что наблюдаемые особенности величин dT_c/dx , dT_c/dp , ϵ_{\max} и γ_{\max} на р,Т,х-диаграмме СЭТР $\text{Sn}_2\text{P}_2(\text{Se}_x\text{S}_{1-x})_6$ вблизи $x \approx 60\%$ обусловлены структурными изменениями в исходной фазе, а характеристикой этих изменений, по видимому, может служить величина σ^2/ab . Зависимость σ^2/ab от х хорошо коррелирует с зависимостью $dT_c/dp=f(x)$.

67.231. Сливка А.Г., Тягур Ю.И., Герзанич Е.И. Влияние температуры и гидростатического давления на фазовые переходы в кристаллах $\text{Sn}_2\text{P}_2(\text{Se}_x\text{S}_{1-x})_6$ ($0 \leq x \leq 0,2$) // Действие внешних давлений на материалы. Киев:Наукова думка, 1986. С.47-50.

Исследовано влияние температуры и гидростатического давления на диэлектрическую проницаемость ϵ кристаллов $\text{Sn}_2\text{P}_2(\text{Se}_x\text{S}_{1-x})_6$ ($0 \leq x \leq 0,2$). Осуществлено количественное сравнение экспериментальных результатов с выводами термодинамической теории сегнетополупроводниковых твердых растворов. Получено хорошее совпадение экспериментальных и теоретических зависимостей ϵ , константы Кюри-Вейсса C_w и температуры Кюри T_c от концентрации и гидростатического давления.

67.232. УДК 539.89:537.226.33

Сливка А.Г., Герзанич Е.И., Тягур Ю.И. Фазовая р,Т,х-диаграмма сегнетоэлектрических твердых растворов $\text{Sn}_2\text{P}_2(\text{Se}_x\text{S}_{1-x})_6$ // Физика и техника высоких давлений. 1987. Вып.25. С.90-92.

Исследовано влияние температуры и гидростатического давления на фазовые переходы в сегнетоэлектрических твердых растворах $\text{Sn}_2\text{P}_2(\text{Se}_x\text{S}_{1-x})_6$. Построена р,Т,х-диаграмма этих кристаллов. Установлена область существования в р,Т,х-пространстве несоизмерной фазы.

67.233. Сливка А.Г., Герзанич Е.И., Гуранич П.П., Шуста В.С. Край фундаментального поглощения в кристаллах $\text{Sn}_2\text{P}_2(\text{Se}_x\text{S}_{1-x})_6$ // Оптика анизотропных сред. М., 1987. С.113-115.

Смешанные кристаллы $(\text{Sn}_2\text{P}_2(\text{Se}_x\text{S}_{1-x})_6)$, являются собственными сегнетоэлектриками, на фазовой х,Т-диаграмме

которых при $x = 0,23$ реализуется точка Лифшица, разделяющая фазовые переходы ($\Phi\Pi$) в соразмерную и несоизмерную (НС) фазы [1,2]. При комнатной температуре ($T=295$ К) кристаллы $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ обладают нецентросимметричной структурой моноклинной сингонии Pc , в то время как $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ характеризуется центросимметричной структурой с пространственной группой $P2_1/c$ [3]. В $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ сегнетоэлектрический ($C\bar{6}$) $\Phi\Pi$ из параэлектрической ($P\bar{6}$) ($P2_1/c$) в сегнетоэлектрическую ($C\bar{6}$) (Pc) фазы носит непрерывный характер и имеет место при температуре $T_0 = (339 \pm 1)$ К. В $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ переход из $P\bar{6}$ в $C\bar{6}$ фазы осуществляется через промежуточную НС фазу. При этом $C\bar{6}$ $\Phi\Pi$ ($T_c = 193$ К) носит черты $\Phi\Pi$ I-го рода, а $\Phi\Pi$ из $P\bar{6}$ в НС фазы ($T = 221$ К) имеет непрерывный характер [1].

В настоящей работе исследуются особенности температурного поведения края поглощения ($K\Pi$) кристаллов $\text{Sn}_2\text{P}_2(\text{Se}_x\text{S}_{1-x})_6$ в области соразмерной и НС фаз. Распространение света происходило вдоль кристаллографического направления \vec{a} , при этом вектор напряженности электрического поля \vec{E} ориентировался параллельно или перпендикулярно направлению \vec{b} . Спектральное разрешение оптической установки составляло $5 \cdot 10^{-4}$ эВ. Относительная ошибка в определении α не превышала 10% при $0,2 \leq \alpha d \leq 3$.

На рис. I представлены спектральные зависимости коэффициента поглощения α кристаллов $\text{Sn}_2\text{P}_2(\text{Se}_x\text{S}_{1-x})_6$ при $T=295$ К и атмосферном давлении для $\vec{E} \parallel \vec{b}$ (1-x, мол.%-0; 2-4; 3-10; 4-20; 5-30; 6-40; 7-60; 8-80; 9-100). Энергетическое положение $K\Pi$ в $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ при $\vec{E} \parallel \vec{b}$ и $\alpha = 150 \text{ см}^{-1}$ составляет $\hbar\nu_\alpha = 2,442$ эВ, а при $\vec{E} \perp \vec{b}$ - $\hbar\nu_\alpha = 2,420$ эВ. Увеличение x в $\text{Sn}_2\text{P}_2(\text{Se}_x\text{S}_{1-x})_6$ приводит к смещению $K\Pi$ в длинноволновую область. При этом

вблизи $x=0,20$ имеет место изменение коэффициента $k_x = \frac{\partial k_{\alpha}}{\partial x}$, обусловленное $\Delta\Pi$ [1,2]. В СЭ фазе значение k_x^c ($0 \leq x \leq 0,20$) больше, чем в ИЭ фазе k_x^n ($0,20 < x \leq 1,00$) и составляет при $\alpha = 150 \text{ см}^{-1}$ $k_x^c = -1,52 \cdot 10^{-2}$ эВ/мол.%, и $k_x^n = -4,25 \cdot 10^{-3}$ эВ/мол.%. Следует заметить, что полученные значения k_x одинаковы как при $\vec{E} \parallel \vec{b}$, так и при $\vec{E} \perp \vec{b}$. Изменение энергетического положения КИ в $\text{Sn}_2\text{P}_2(\text{Se}_x\text{S}_{1-x})_6$ при атмосферном давлении и $T=295 \text{ К}$ можно описать следующим линейным уравнением:

$k_{\alpha}(x) = k_{\alpha}(0) + (k_x^c - \Delta k_x) \cdot x$, где $\Delta k_x = k_x^c - k_x^n$.
 Причем $k_{\alpha}(0) = 2,442 \text{ эВ}$, при $\alpha = 150 \text{ см}^{-1}$ и $\vec{E} \parallel \vec{b}$ $k_x = 0$,
 при $0 \leq x \leq 0,20$ и $\Delta k_x = -1,10 \cdot 10^{-2}$ эВ/мол.%, при $0,20 < x \leq 1,0$.

Анализ формы КИ в $\text{Sn}_2\text{P}_2(\text{Se}_x\text{S}_{1-x})_6$ показал, что в дан-

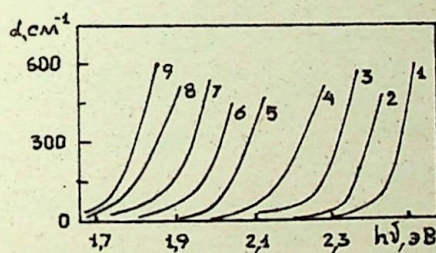


Рис. 1

ных соединениях при $50 \leq \alpha \leq 10^3 \text{ см}^{-1}$ КИ имеет экспоненциальный характер. При этом в исследуемом интервале температур ($77+400 \text{ К}$) в кристаллах

$\text{Sn}_2\text{P}_2(\text{Se}_x\text{S}_{1-x})_6$ при

$x=0; 0,30; 1,00$ выполняется правило Урбаха. Исключением является температурная область паразлектрической фазы в $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ ($T > 339 \text{ К}$) и область несоразмерной фазы в $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ ($193 \leq T \leq 221 \text{ К}$), в пределах которых правило Урбаха не выполняется, хотя КИ носит экспоненциальный характер.

На рис.2 приведены температурные зависимости абсцисс k_{α} , отвечающие уровням поглощения $\alpha = 150 \text{ см}^{-1}$ для кристаллов $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ (1), $\text{Sn}_2\text{P}_2(\text{Se}_{0,30}\text{S}_{0,70})_6$ (2) и $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ (3) при атмосферном давлении. В зависимости $k_{\alpha}(T)$ кристалла $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ в окрестности температуры СЭ $\Delta\Pi$ ($T_0 = 339 \text{ К}$) имеет

место излом. Ниже и выше точки Кюри коэффициенты $k_T = \frac{\partial h\nu_\alpha}{\partial T}$ соответственно равны $-26,67 \cdot 10^{-4}$ эВ/К и $-5,83 \cdot 10^{-4}$ эВ/К.

В СЭ фазе $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ в температурном интервале $250 \div 280$ К, наблюдается аномалия в зависимости $h\nu_\alpha(T)$, которая обусловлена изменением доменной структуры [1]. Таким образом, в зависимости $h\nu_\alpha(T)$ кристалла $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ можно выделить три температурных участка, где $h\nu_\alpha(T)$ носит линейный характер: СЭ фаза I ($77 \div 260$ К), СЭ фаза 2 ($260 \div 339$ К) и ПЭ фаза ($T > T_0 = 339$ К).

Температурная зависимость $h\nu_\alpha(T)$ для кристаллов $\text{Sn}_2\text{P}_2(\text{Se}_{0,30}\text{S}_{0,70})_6$ аналогична кристаллу $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$. Однако при температуре СЭ ФП ($T_c = 280$ К) наблюдается скачок КП величиной $\Delta h\nu_\alpha = (0,030 \pm 0,005)$ эВ, а низкотемпературная аномалия в зависимости

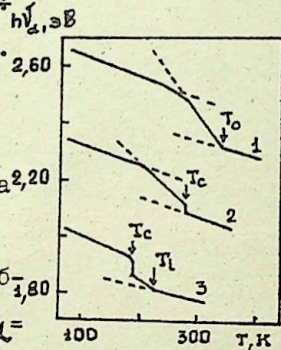


Рис.2

$h\nu_\alpha(T)$ в СЭ фазе для $\text{Sn}_2\text{P}_2(\text{Se}_{0,30}\text{S}_{0,70})_6$ смещена по температуре по сравнению с $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ и имеет место в интервале температур ($210 \div 220$ К). Характер зависимости $h\nu_\alpha(T)$ в окрестности СЭ ФП в $\text{Sn}_2\text{P}_2(\text{Se}_{0,30}\text{S}_{0,70})_6$ свидетельствует о его первородности. Дальнейшее увеличение x в $\text{Sn}_2\text{P}_2(\text{Se}_x\text{S}_{1-x})_6$ приводит к увеличению скачка КП при $T = T_c$. Так на зависимости $h\nu_\alpha(T)$ для $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ при $T_c = 193$ К имеет место скачок КП величиной $\Delta h\nu_\alpha = (0,058 \pm 0,003)$ эВ. Одновременно с этим при $T_i = 221$ К наблюдается изменение коэффициента k_T . В несоответственной фазе $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ ($193 \div 221$ К) зависимость $h\nu_\alpha(T)$ также носит линейный характер.

В таблице I приведены коэффициенты k_T для различных фаз в кристаллах $\text{Sn}_2\text{P}_2(\text{Se}_x\text{S}_{1-x})_6$.

Полученные результаты находятся в хорошем согласии с данными исследований фазовой x, T - диаграммы кристаллов $\text{Sn}_2\text{P}_2(\text{Se}_x\text{S}_{1-x})_6$ [1], на которой при $x = 0,23$ и $p = p_{\text{атм}}$ происходит изменение рода и расщепление линии сегнетоэлектрического фазового перехода с образованием несоизмерной фазы, обусловленное существованием точки Лифшица.

Таблица

Фазы	$k_T \cdot 10^4, \text{эВ/К}$			
	СЭ фаза I	СЭ фаза II	П:ПЭ фаза	НС фаза
$\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$	- 7,33	- 26,67	- 5,83	-
$\text{Sn}_2\text{P}_2(\text{Se}_{0,30}\text{S}_{0,70})_6$	- 6,90	- 17,65	- 7,14	-
$\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$	-	- 8,73	- 5,63	- 13,60

Список литературы

1. Расщепление фазового перехода в сегнетоэлектрических твердых растворах / А.В. Гомоннай, А.А. Грабар, Ю.М. Высоканий и др. // Физика твердого тела. - 1981. - 23, №12. - С.2407 - 2441.
2. Фазовая p, T, x - диаграмма сегнетоэлектрических твердых растворов $\text{Sn}_2\text{P}_2(\text{Se}_x\text{S}_{1-x})_6$ / А.Г. Сливка, Е.И. Герзанич, Ю.И. Тягун и др. // УФЖ. - 1986. - 31, №9. - С.1372-1374.
3. Klingen W., Ott R., Hahn H. Über die Darstellung und Eigenschaften Hexatio- und Hexaseleno-hypodiphosphaten // Z. anorg. allg. Chem. - 1973. - 396. - S.271-278.

67.234. Сливка А.Г., Герзанич Е.И., Тягур Ю.И., Гуранич П.П. Расщепление фазового перехода в сегнетоэлектрических кристаллах твердых растворов $\text{Sn}_2\text{P}_2(\text{Se}_x\text{S}_{1-x})_6$ при высоких гидростатических давлениях // Тез. докл. XI Всесоюз. конф. по физике сегнетоэлектриков. Киев (Черновцы), 1986. Т.2. С.6.

Кристаллы $\text{Sn}_2\text{P}_2(\text{Se}_x\text{S}_{1-x})_6$ образуют непрерывный ряд сегнетоэлектрических твердых растворов, на x, T -диаграмме которых при $x=0,23$ 0,02 мол. дол. происходит изменение линии и расщепление линии сегнетоэлектрического фазового перехода. В литературе это явление объясняется существованием критической точки Лифшица (КТЛ), разделяющей переходы в соразмерную и несообразную фазы. Известно также, что изоморфное замещение ионов в $\text{Sn}_2\text{P}_2(\text{Se}_x\text{S}_{1-x})_6$ приводит к эффектам, аналогичным действию гидростатического давления. Поэтому в настоящей работе проведены исследования влияния давления (до 0,6 ГПа) на температурные зависимости диэлектрической проницаемости (ϵ), тангенса угла диэлектрических потерь $\text{tg } \delta$, пропускания света фиксированной длины волны и спонтанной поляризации (P_s) кристаллов $\text{Sn}_2\text{P}_2(\text{Se}_x\text{S}_{1-x})_6$, выращенных методом газотранспортных реакций с использованием иода в качестве носителя.

Установлено, что под действием гидростатического давления в кристаллах с ($0 \leq x \leq 0,20$) происходит расщепление и изменение рода СЭ ФП. При этом, увеличение значения x смещает координату КТЛ от ($0,18 \pm 0,03$) ГПа при $x=0$ до атмосферного давления при $x=x_{\text{КТЛ}}^{\text{атм}} = 0,23 \pm 0,02$. Для $x > 0,23$ КТЛ реализуется при отрицательных давлениях. Значение температуры КТЛ для исследованных твердых растворов не изменяется и составляет $T_{\text{КТЛ}} = (293 \pm 2) \text{ К}$. Координаты КТЛ в $\text{Sn}_2\text{P}_2(\text{Se}_x\text{S}_{1-x})_6$ можно найти с помощью соотношения:
$$P_{\text{КТЛ}} = A \cdot (x_{\text{КТЛ}}^{\text{атм}} - x);$$

где коэффициент $A = 0,78$ ГПа/мол.дол..

В окрестности точки Лифшица на p, T -диаграммах обнаружено аномальное поведение постоянной Кюри-Вейсса (C_w), температурного гистерезиса СЭ ФП (ΔT), ϵ_{\max} , φ , $(P_s)_{\max}$.

Полученные экспериментальные результаты сравниваются с выводами термодинамической теории ФП.

67.235. УДК 537.226:535.341

Сливка А.Г., Герзанич Е.И., Студеняк И.П., Ковач Д.М., Сейковская Л.А. Край поглощения кристалла $\text{Sn}_2\text{P}_2(\text{Se}_{0,30}\text{S}_{0,70})_6$ и его зависимость от температуры и гидростатического давления // УФЖ. 1987. Т.32, №12. 1819-1822.

Край поглощения сегнетоэлектрика-полупроводника $\text{Sn}_2\text{P}_2(\text{Se}_{0,30}\text{S}_{0,70})_6$ в интервале температур 77-340 К и при высоких гидростатических давлениях до 0,5 ГПа имеет экспоненциальную форму и подчиняется правилу Урбаха.

РЖБ 1988 5Н1349

67.236. УДК 458.0:537.226.4

Сливка А.Г., Герзанич Е.И., Тягур Д.И., Корда Н.Ф. Расщепление фазового перехода в сегнетоэлектрических твердых растворах $\text{Sn}_2\text{P}_2(\text{Se}_x\text{S}_{1-x})_6$ при высоких давлениях // Изв. вузов. Физика. 1988. Т.31, №2. С.28-32.

Исследовано влияние температуры и гидростатич. давления на ширину запрещенной зоны и диэлектрич. проницаемость сегнетоэлектрических твердых растворов $\text{Sn}_2\text{P}_2(\text{Se}_x\text{S}_{1-x})_6$ ($x=0,04; 0,20; 0,30$). Для твердых растворов $\text{Sn}_2\text{P}_2(\text{Se}_{0,04}\text{S}_{0,96})_6$ и $\text{Sn}_2\text{P}_2(\text{Se}_{0,20}\text{S}_{0,80})_6$ обнаружено изменение рода и расщепление линии сегнетоэлектрических фазовых переходов соответ-

ственно при $p=0,140$ и $0,026$ ГПа, что обусловлено существованием на p, T -диаграмме критической точки Лифшица, разделяющей переходы в соразмерную и несообразную фазы. Для исследованных твердых растворов найдены коэффициенты сдвига с давлением температуры фазового перехода.

67.237. УДК 539.88:537.226 537.311.33

Сливка А.Г., Герзанич Е.И., Гуранич П.П., Шуста В.С.
Фазовые диаграммы состояния кристаллов группы $A_2^{IV}B_2C_6^{VI}$ // Тез. докл. УП Всесоюз. конф. "Химия, физика и техническое применение халькогенидов". Ужгород, 1988. Ч. I. С. 92.

Халькогенидные кристаллы $Sn_2P_2S_6$, $Sn_2P_2Se_6$ являются сегнетоэлектриками-полупроводниками. В $Sn_2P_2S_6$ при атмосферном давлении сегнетоэлектрический (СЭ) фазовый переход (ФП) ($P_{2T}/c - Pc$) имеет место при температуре $T_0=339$ К и носит непрерывный характер. В $Sn_2P_2Se_6$ наблюдаются два ФП при $T_c=193$ К и $T_1=221$ К, которые ограничивают температурную область существования несообразной сверхструктуры. В кристаллах $Pb_2P_2S_6$ и $Pb_2P_2Se_6$ ФП не обнаружены вплоть до 4,2 К. Известно, что кристаллы $Sn(Pb)_2P_2S(Se)_6$ образуют непрерывные ряды твердых растворов. Изоморфное замещение S на Se в твердых растворах $Sn_2P_2(Se_xS_{1-x})_6$ при $x=0,23$ приводит к изменению характера и расщеплению линии СЭ ФП $T_0(x)$, что обусловлено существованием на x, T -диаграмме критической точки Лифшица. Катионное замещение Sn на Pb в $(Pb_xSn_{1-x})_2P_2S_6$ понижает температуру ФП без изменения характера ФП, а в $(Pb_xSn_{1-x})_2P_2Se_6$ с понижением температуры ФП T_c и T_1 при изоморфном замещении увеличивается температурная ширина несообразной фазы.

С целью изучения особенности ФП в системах твердых рас-

творов $\text{Sn}_2\text{P}_2(\text{Se}_x\text{S}_{1-x})_6$, $(\text{Pb}_x\text{Sn}_{1-x})_2\text{P}_2\text{S}_6$ и $(\text{Pb}_x\text{Sn}_{1-x})_2\text{P}_2\text{Se}_6$ в условии высоких гидростатических давлений, в настоящей работе проведены исследования влияния давления на температурные зависимости диэлектрической проницаемости (ϵ), тангенса угла диэлектрических потерь ($\text{tg } \delta$), спонтанной поляризации (P_s) и края оптического поглощения света. Проведен анализ трансформации данных зависимостей вдоль фазовых p, T -диаграмм. Из анализа барических и концентрационных зависимостей физических параметров кристаллов в окрестности ФП следует, что изоморфное замещение (S на Se и Sn на Pb) в твердых растворах и всестороннее сжатие кристаллов приводят к аналогичным эффектам.

Построены фазовые диаграммы состояния исследуемых твердых растворов в координатах "Температура-давление-состав" и осуществлено их описание в рамках феноменологической теории ФП в сегнетоэлектриках.

67.238. УДК 548:537.226.4

Сливка А.Г., Герзанич Е.И., Тягур Ю.И., Яцкович И.И., Ворошилов Ю.В., Гурзан М.И. Параметры кристаллической решетки и фазовые диаграммы кристаллов $\text{Sn}_2\text{P}_2(\text{Se}_x\text{S}_{1-x})_6$ // Кристаллография. 1988. Т.33, вып.4. С.885-887.

Путем исследования различных физических свойств сегнетоэлектрических кристаллов $\text{Sn}_2\text{P}_2(\text{Se}_x\text{S}_{1-x})_6$ при высоких гидростатических давлениях построена p, T, x -диаграмма и описаны ее особенности. Установлена область существования несоответствующей фазы. Измерены концентрационные зависимости параметров кристаллической решетки. Показано, что аномальное поведение барического коэффициента сдвига температуры фазового перехо-

да вблизи $x \approx 60$ мол. % коррелирует с концентрационной зависимостью величины $\epsilon^2/\alpha\beta$.

67.239. УДК 548:537.226.4

Сливка А.Г., Герзанич Е.И., Гуранич П.П., Шуста В.С., Гурзан М.И. Критическое поведение спонтанной поляризации в кристаллах $\text{Sn}_2\text{P}_2(\text{Se}_x\text{S}_{1-x})_6$ вблизи точки Лифшица, индуцированной гидростатическим давлением // Изв. АН СССР, сер. физика. 1987. Т. 51, №12. С. 2162-2165.

Путем измерения пьезоэлектрического эффекта в кристаллах $\text{Sn}_2\text{P}_2(\text{Se}_x\text{S}_{1-x})_6$ при высоких гидростатических давлениях исследовалась трансформация температурного хода спонтанной поляризации P_s вдоль фазовой р-Т-диаграммы в окрестности ТЛ.

Рассчитано значение критического индекса β для кристаллов $\text{Sn}_2\text{P}_2(\text{Se}_{0,04}\text{S}_{0,96})_6$ и $\text{Sn}_2\text{P}_2(\text{Se}_{0,20}\text{S}_{0,80})_6$ при различных гидростатических давлениях.

68.240. Сливка В.Д., Высочанский Д.М., Бутурлакин А.П., Гурзан М.И., Чепур Д.В. Электрооптические и оптические свойства сегнетополупроводника $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ // Тез. докл. IV Междунар. конф. по сегнетоэлектричеству. Л.: Наука, 1977. С. 249.

Проведены температурные исследования спонтанной поляризации, коэрцитивного поля, диэлектрич. проницаемости, пиротоков и ширины запрещенной зоны кристаллов полупроводника-сегнетоэлектрика $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6(\text{I})$, полученного методом транспортной реакции с иодом. Установлено, что при $t = 66 \pm 1^\circ$ происходит сегнетоэлектрич. фазовый переход с изменением симметрии $P2_1/c \rightarrow P_c$; Проведено обсуждение природы фазового перехода. Исследованы спектры пропускания, фотопроводимости и краевого погло-

щения. Найдено, что при $T=295$ К ширина запрещенной зоны $E_g = 2,3$ эВ. Изучены спектры поляризованного КР кристаллов I при t -рах 293–373 К. Проведен фактор-групповой анализ решеточных колебаний в сегнетоэлектрич. и параэлектрич. фазах. Обнаружена аномалия в t -ной зависимости частоты наиболее низкоэнергетич. линии при подходе к T_c со стороны сегнетофазы. Проведено сравнение решеточных колебаний монокристаллов I и $Pb_2P_2S_6$. РЖХ 1978 6B567

68.241. Сливка В.Ю., Высочанский Ю.М., Бутурлакин А.П., Гурзан М.И., Чепур Д.В. Мягкая мода в $Sn_2P_2S_6$ // ФТТ. 1978. Т.20, № 1. С.90–93.

Методом комбинационного рассеяния (КР) света в интервале температур 283–363 К изучен спектр низкочастотных решеточных колебаний сегнетополупроводника $Sn_2P_2S_6$, претерпевающего сегнетоэлектрический фазовый переход (ФП) $P2_1/c \rightarrow P6$ при 339 К. Обнаружено резкое уменьшение частоты наиболее низкоэнергетической фононной моды сегнетофазы $Sn_2P_2S_6$ симметрии A' при подходе к T_c , что согласуется с моделью мягкой моды для сегнетоэлектриков типа смещения. Частота мягкой моды связана соотношением Лиддана–Сакса–Теллера с диэлектрической проницаемостью кристалла. Структура сегнетофазы является суперпозицией "замороженных" смещений атомов Sn в плоскости C ^П направлении, близком к $[101]$ направлению кристалла, отвечающих статической части собственного вектора мягкой моды и структуры парафазы. Эти смещения являются причиной возникновения спонтанной поляризации в $Sn_2P_2S_6$ ниже T_c .

68.242. Сливка В.Ю., Высочанский Ю.М., Гурзан М.И., Чепур Д.В.

Мягкая мода, взаимодействие мод и критическое рэлеевское рассеяние света в $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ // ФТТ. 1978. Т. 20, № 2. С. 3530-3532.

В $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ путем измерения спектров комбинационного рассеяния (КР) света обнаружено взаимодействие между мягкой сегнетоэлектрической модой типа A' и ближайшей низкочастотной модой того же типа симметрии, сопровождающееся отталкиванием энергетических уровней соответствующих однофононных состояний и перераспределением интенсивностей между модами. Температурная зависимость частот взаимодействующих мод хорошо описывается с помощью модели двух связанных квазигармонических осцилляторов, частота одного из которых сильно зависит от температуры, и он имеет большое затухание и сечение КР, а другой не зависит от температуры при учете только прямого (упругого) взаимодействия. Частоты несвязанных мод $\omega_1 = 4,5 (T_c - T)^{0,50} \text{ см}^{-1}$, $\omega_2 = 34,1 \text{ см}^{-1}$. Энергия взаимодействия $\beta = 3,9 \text{ см}^{-1}$ в обл. пересечения несвязанных мод. Взаимодействие мод также наблюдается и в $(\text{Sn}_{0,9}\text{Pb}_{0,1})_2\text{P}_2\text{S}_6$.

В обл. сегнетоэлектрического фазового перехода ($T_c = 339\text{K}$) в $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ наблюдается увеличение интенсивности критического рэлеевского рассеяния света.

68.243. Сливка В.Ю., Высоканий Ю.М., Гурзан М.И., Чепур Д.В. Ориентационная зависимость и затухание мягкой моды в $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ // ФТТ. 1979. Т. 21, № 8. С. 2396-2401.

Путем изучения комбинационного рассеяния света (КР) исследованы температурные зависимости частот низкоэнергетических мод $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$, включая мягкую моду, при различных направлениях их волновых векторов относительно кристаллографических осей. Установлено, что частота мягкой моды вблизи $\Phi\Pi$ не зависит от ориентации волнового вектора. Значительное влияние на интен-

сивность мод оказывает анизотропия тензора КР. Взаимодействие двух низкоэнергетических мод $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ с участием мягкой моды наблюдается только в определенной геометрии эксперимента. Изучены температурные зависимости мод в тех геометриях, где взаимодействие между ними отсутствует.

Сравнение экспериментальной наблюдаемой формы линии КР мягкой моды в $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ с вычисленной с помощью модели классического затухающего гармонического осциллятора указывает на возможность наличия в данном материале центрального пика.

Исследована температурная зависимость затухания мягкой моды в $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$. Мягкая мода недоторможена в широкой области температур. Ширина ее линии, равная 2 см^{-1} при 80 К, медленно растет при повышении температуры и затем резко увеличивается с приближением к $T_c=339 \text{ К}$. Определена функциональная зависимость коэффициента затухания мягкой моды от температуры.

68.244. Сливка В.Ю., Височанский Ю.М., Сало Л.А., Гурзан М.И., Чепур Д.В. Трикритический фазовый переход в $\text{Sn}_2\text{P}_2(\text{Se}_x\text{S}_{1-x})_6$ // ФТТ. 1979. Т.21, №10. С.3195-3196.

Приведены результаты исследований кристаллов твердых растворов $\text{Sn}_2\text{P}_2(\text{Se}_x\text{S}_{1-x})_6$ и $(\text{Pb}_x\text{Sn}_{1-x})_2\text{P}_2\text{S}_6$, позволивших, по-видимому, впервые установить наличие критической концентрации, при которой изменяется род фазового перехода.

68.245. Сливка В.Ю. Оптические свойства сложных халько-, гало- и халькогалогенидов // Тездокл. Всесоюз. конф. "Материалы для оптоэлектроники". Ужгород, 1980. С.7-8.

Рассмотрены результаты исследований оптических свойств сложных халько-, гало- и халькогенидных соединений. При этом

основное внимание уделено материалам, применяемым в нелинейной оптике, акусто-, электрооптике, а также оптически активным кристаллам.

Материалы нелинейной оптики: Ag_3AsS_3 , Ag_3SbS_3 , AgGaS_2 , Tl_3AsSe_3 , CdGa_2S_4 , InPS_4 , LiInS_2 , $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$, SbSJ . Освещаются основные оптические характеристики кристаллов (область прозрачности, дисперсия показателей преломления, нелинейная восприимчивость, лучевая прочность и др.). Показано, что $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ является сегнетоэлектриком с фазовым переходом $P2_1/c - P6$ при 66°C . Проведен анализ колебательных спектров комбинационного рассеяния света (КРС) и инфракрасного отражения.

Гиротропные кристаллы: CdGa_2S_4 , AgGaS_2 , $\text{Hg}_3\text{Te}_2\text{Cl}_2$, $\text{Hg}_3\text{Te}_2\text{Br}_2$, $\text{Hg}_3\text{Se}_2\text{Cl}_2$. Характеризуется проявление оптической активности и дается сравнение с другими материалами.

Электрооптические кристаллы: CdGa_2S_4 , AgGaS_2 , InPS_4 , Ag_3AsS_3 , LiInS_2 , Tl_3TaS_4 . Сравниваются данные электрооптических коэффициентов с другими изученными кристаллами. Приводятся величины показателей преломления на длине волны 6328 \AA .

Акустооптические кристаллы: Tl_3TaS_4 , Tl_3AsS_4 , Tl_3PS_4 , Tl_3FS_4 . Приведены результаты исследований дисперсии показателей преломления, величины коэффициента акустооптического качества, скорости ультразвука, фононного спектра по данным КРС.

Анализируются некоторые другие сложные соединения: Cd_4GeS_6 , CdGa_2Se_4 , TlPIJ_3 , $\text{Cu}_5\text{PS}_5\text{Br}$, $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ и прочие (оптические) свойства и дается рекомендации их практического использования.

68.246. Сливка В.Д., Высочанский Ю.М., Чепур Д.В. Материалы квантовой электроники на основе полупроводниковых соединений сложного состава. Ангармонизм решеточных колебаний кристал-

лов при фазовых переходах // Квантовая электроника. 1981. №20. С.54-74.

Динамика решетки сегнетоэлектрических кристаллов, используемых в устройствах квантовой электроники, определяет большинство их физических свойств (оптических, диэлектрических, тепловых, ультразвуковых и т.п.) при влиянии различных внешних воздействий. Значительную роль при этом играет ангармонизм решеточных колебаний, т.е. взаимодействие фононов между собой и с другими элементарными возбуждениями, в результате которого возникают связанные состояния квазичастиц, определяющие протекание и само существование многих явлений. Наиболее ярко последствия ангармонизма решеточных мод проявляется при структурных, в частности сегнетоэлектрических, фазовых переходах (ФП), в области которых характеристики кристаллов претерпевают резкую трансформацию.

Настоящий обзор посвящен анализу исследований колебательных спектров кристаллов, позволяющий выяснить природу фонон-фононных взаимодействий и их роль в явлении решеточной неустойчивости. Показано, что к настоящему времени глубоко и всесторонне изучено поведение колебательных спектров при ФП в перовскитных сегнетоэлектриках (PbTiO_3), кристаллах $\text{Pb}_5\text{Ge}_3\text{O}_{13}$ и SbSI . Приведены результаты исследований Ag_3AsS_3 , а также сегнетополупроводника $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ и его химических аналогов.

Результаты исследований нового кристалла $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ указывают, что он является одноосным сегнетоэлектриком, претерпевающим фазовый переход II рода типа смещения, в котором наблюдается недоторможенная в широкой области температур мягкая мода. Ее поведение при $T \rightarrow T_C^-$ согласуется с динамической теорией сегнетоэлектричества. Имеет место взаимодействие данной моды с

соседним оптическим колебанием, обладающее сильно анизотропным характером. Затухание мягкой моды при подходе к T_c аномально увеличивается. Изовалентные замещения $\text{Sn} \rightarrow \text{Pb}$ и $\text{S} \rightarrow \text{Se}$ значительно влияют на ее параметры и в последнем случае изменяют характер перехода. Все это свидетельствует о том, что $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ является модельным объектом для определения роли фоновых взаимодействий при ФП, изучения различных внешних влияний на мягкую моду и установления ее связи с разнообразными свойствами кристалла.

Исследование динамики решетки кристаллов в области ФП имеет также определенное практическое значение. Оно позволяет определить как частотно-температурный диапазон применения сегнетоэлектрических материалов, так и пути улучшения их динамических характеристик. Возможность управления частотой мягких мод может быть использована для регулировки акустооптических параметров кристаллов, а также создания на их основе перестраиваемых фильтров и модуляторов излучения в длинноволновой ИК области спектра. Мягкая мода $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ обладает наибольшей интенсивностью в спектре КР со значительным сечением рассеяния (сравнимым с LiNbO_3). Это предоставляет возможность создания параметрических генераторов излучения в ИК области спектра, работающих на основе вынужденного КР на мягкой моде.

68.247. Сливка В.Д., Ворошилов Ю.В., Чепур Д.В. Материалы квантовой электроники на основе полупроводниковых соединений сложного состава. Физические свойства.

В обзоре представлены результаты исследований сложных халькогенидов и халькогалогенидов, используемых в устройствах лазерной техники. При этом особое внимание уделено материалам,

перспективным для практических применений в нелинейно-оптических устройствах, акустооптике, электроэлектронике (Ag_3SbS_3 , $\text{AgGaS}_2(\text{Se}_2)$, $\text{CdGa}_2\text{S}_4(\text{Se}_4)$).

68.247а. УДК 669.018,621.315.592,546.2,541.6

Ворошилов Ю.В., Сливка В.Д. Аноксидные материалы для электронной техники. Львов:Выща школа. 1989. 200 с.

В монографии освещены вопросы химии, технологии и физики сложных халькогенидных и халькогалогенидных соединений. Изложены теоретические основы поиска или прогноза новых соединений с заранее заданными свойствами; рассмотрены диаграммы состояния изученных систем, содержащих исследованные соединения; вопросы синтеза и выращивания монокристаллов, их основные физико-химические характеристики, структура и физические свойства. Это соединения типа кордеорита ($\alpha\text{-Hg}_3\text{S}_2\text{Cl}_2$); новые сегнетоэлектрики-полупроводники (гексатио(селено)гиподифосфаты олова и свинца, а также их твердые растворы, обладающие целым комплексом интересных физических свойств), системы с тетраэдрическими фазами (тио(селено)галлаты серебра, кадмия индия и их взаимные твердые растворы), икосаэдрические соединения ($\text{Ag}_8^{\text{I}}\text{B}^{\text{IV}}\text{C}_5^{\text{VI}}$, $\text{A}_7^{\text{I}}\text{B}^{\text{IV}}\text{C}_5^{\text{VI}}$ D^{VII}, $\text{A}_6^{\text{I}}\text{B}^{\text{IV}}\text{C}_5^{\text{VI}}$ D^{VIII} и $\text{A}_4^{\text{II}}\text{B}^{\text{IV}}\text{C}_5^{\text{VI}}$); акустооптические материалы на основе таллия, свинца, висмута (Tl_3BiTe_3 , Tl_5BiTe_6 , Tl_4SnTe_3 , Tl_4PbTe_3) и другие перспективные композиции. Обсуждены принципы выбора материалов для тех или иных целей, углублены и расширены ранее опубликованные данные.

Отдельная глава посвящена анализу возможностей их

применения в нелинейной оптике, акусто-, электрооптике, а также оптически активным кристаллам.

69.248. Тягур Д.И., Бутурлакин А.П., Герзанич Е.И. Исследование р-Т диаграммы сегнетоэлектрика-полупроводника $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ вблизи особой точки // Физика и техника высок. давлений. 1980. Вып. 2. С. 73-75.

На основании экспериментальных исследований сегнетоэлектрических и полупроводниковых свойств кристаллов $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ под действием всестороннего сжатия установлено, что на р-Т-диаграмме имеется особая точка с координатами $p_0 = 1,2$ кбар и $T_0 = 310$ К, близкая к критической точке Кюри. Полученные результаты согласуются с термодинамической теорией сегнетоэлектрических фазовых переходов. Обсуждена возможная природа особой точки, обусловленная взаимодействием фононной и дефектной подсистем.

РЖ 1981 4E1492

69.249. Тягур Д.И., Котиш С.В., Бутурлакин А.П., Герзанич Е.И. Чепур Д.В. Влияние гидростатического давления на фазовые переходы в твердых растворах на основе $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ и SbS_3 // Физика и техника высок. давлений. 1984. № 16. С. 57-61.

Путем исследования влияния гидростатического давления на фазовые переходы в сегнетоэлектриках групп $A^{IV}B^V C^{VI}$ и $A^V B^{VI} C^{VII}$ показано, что изоморфное замещение ионов и гидростатическое давление приводят к аналогичным эффектам в поведении различных характеристик, описывающих фазовые переходы. Обсуждены результаты исследования фазовых диаграмм и трикритических точек в этих системах.

РЖ 1984 8H694

69.250. Тягур Ю.И., Герзанич Е.И., Гурзан М.И. Влияние гидростатического давления на пиротоки и диэлектрическую проницаемость кристаллов $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ // Физика и техника высок. давлений. 1984. Вып. 17. С. 92-94.

Исследовано влияние давления на диэлектрическую проницаемость ϵ до $p=0,6$ ГПа и пиротоки i_n до $p=0,15$ ГПа на ориентированных кристаллах $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$. Пиковое значение ϵ при атмосферном давлении и $T=339$ К равно $2 \cdot 10^4$. Под действием давления зависимость $\epsilon = \epsilon(T)$ смещается в область низких температур, а величина $\epsilon_{\text{макс}}$ возрастает, достигая наибольшего значения $\epsilon = 3,2 \cdot 10^4$ при $p=0,0781$ ГПа. Одновременно с этим при $p=0,06$ ГПа величина $\epsilon_{\text{макс}}$ имеет меньшее значение, чем при атмосферном давлении. Увеличение давления от $0,0781$ до $0,5140$ ГПа приводит к уменьшению значения $\epsilon_{\text{макс}}$. Объяснена зависимость $\epsilon = \epsilon(T)$ в области сегнетоэлектрического фазового перехода под действием давления. Найдены коэффициенты сдвига с давлением сегнетоэлектрического фазового перехода и низкотемпературной аномалии ϵ . Они составляют соответственно $dT_c/dp = -240$ К/ГПа и $dT/dp = -130$ К/ГПа.

69.251. УДК 537.236.33.8

Тягур Ю.И. Исследование фазовых переходов в сегнетоэлектрике-полупроводнике $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ // Физ. электроника. Львов, 1984. Вып. 28. С. 20-27.

На основании исследования изобарических температурных зависимостей ширины запрещенной зоны $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ и пропускания света на фиксированных длинах волн экспериментально обнаружен ряд аномалий в зависимостях $E_g = E_g(T)$ и $I = I(T)$ при различных давлениях. Обнаруженные изломы в $E_g = E_g(T)$ и $I = I(T)$ для дав-

лений, меньших 0,19 ГПа, характерны для фазовых переходов второго рода, но вместе с ними при несколько большей температуре появляются аномалии, носящие черты или похожие на превращения первого рода, природа которых не установлена. Для давлений, больших 0,19 ГПа, в p - T плоскости имеются характерные фазовые переходы первого рода с появлением при более высоких температурах аномалий, похожих на фазовые переходы второго рода.

Используя приведенные в работе соотношения и экспериментальные результаты, рассчитаны некоторые термодинамические величины, характеризующие фазовые переходы в $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$.

69.252. УДК 548.0:537.226.4

Тягур Ю.И., Герзанич Е.И. Фазовая p - T -диаграмма сегнетоэлектрика $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ // Кристаллография. 1984. Т.29, вып.5. С.957-962.

Исследовано влияние температуры и гидростатического давления на ширину запрещенной зоны и диэлектрическую проницаемость кристаллов $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$. Построена p - T -диаграмма $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$. Экспериментальные результаты свидетельствуют о том, что сегнетоэлектрический фазовый переход в $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ при атмосферном давлении является близким к трикритической точке.

69.253. Тягур Ю.И., Герзанич Е.И., Качер И.Э. Устройство для измерения скорости изменения давления // А.с. 1190217 СССР.

69.254. Тягур Ю.И., Герзанич Е.И., Качер И.Э. Пироэлектрический материал // А.с. 1266297 СССР.

69.255. Тягур Ю.И., Фазовая диаграмма и особенности физических свойств сегнетоэлектрика $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ при высоких гидростатических давлениях: Автореф. дис. канд. физ.-мат. наук. Киев, 1985.

69.256. УДК 537.226 537.311.33

Тягур Ю.И., Герзанич Е.И., Сливка А.Г. Новая линия фазовых переходов и промежуточная фаза в $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ // Изв. вузов. Физика. 1985. Т.28, №9. С.57-60.

Исследовано влияние т-ры и гидростатич. давления на диэлектрическую проницаемость, ширину запрещенной зоны, электро- и фотопроводимость кристалла $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$. Полученные результаты свидет. о том, что в $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ при $p > 0,17$ ГПа на фазовой р-Т-диаграмме имеет место новая линия ФП, по-видимому, II рода, разделяющая переходы в соразмерную параэлектрическую и промежуточную, возможно несоразмерную фазы.

69.257. Тягур Ю.И., Сливка А.Г., Герзанич Е.И., Гурзан М.И., Гуранич П.П. Сегнетополупроводниковый кристаллический материал // А.с. 1354799 СССР.

69.258. Тягур Ю.И., Герзанич Е.И., Гурзан М.И. Влияние гидростатического давления на оптические и фотоэлектрические свойства кристаллов $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ // Тез. докл. II Всесоюз. конф. "Материаловедение халькогенидных и кислородосодержащих полупроводников. Черновцы, 1986. Т. II. С. 217.

Известно, что в фото-сегнетоэлектрических кристаллах $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ при температуре $T_c = 339$ К и атмосферном давлении происходит фазовый переход (ФП) второго рода близкий к трикритической точке ($P_c \rightleftharpoons P_{T/c}$). При воздействии давления (до $p = 0,6$ ГПа) T_c понижается с коэффициентом $dt_c / dp = -240 \text{ K/ГПа}$. Вблизи $p = p_{II} = (0,18 \pm 0,02 \text{ ГПа})$ и $T = T_{II} = (293 \pm 2 \text{ K})$ имеет место

точка Лифшица, в которой происходит изменение рода фазового перехода с второго на первый и расщепление линии сегнетоэлектрических ФП с образованием при $p > p_D$ несоразмерной фазы ($h\delta$). Ширину $h\delta$ ($T_1 - T_C$) предварительно можно определить с помощью соотношения: $T_1 - T_C = 107(p - p_D)^2$, где T_1 — температура ФП в несоразмерную фазу.

Исследование фотоэлектрических свойств проводилось в электрическом поле $\xi = 3,4$ кВ/м. Поле было направлено вдоль оси спонтанной поляризации кристалла $[100]$. Обнаружено, что электропроводность σ_T и фотопроводимость σ_Φ в сегнето- и параэлектрической фазах увеличивается с давлением. При ФП ($T = 293$ К, $p = 0,2$ ГПа), в области точки Лифшица, имеет место скачок темновой- и фотопроводимости. В параэлектрической фазе определены барические коэффициенты темновой- и фотопроводимости, которые соответственно равны: $(1/\sigma_T)(\Delta\sigma_T/\Delta p) \approx 1 \cdot 10^{-11}$ Па $^{-1}$ для $(2,9 \leq p \leq 6,0)$ ГПа, $(1/\sigma_\Phi)(\Delta\sigma_\Phi/\Delta p) \approx 2 \cdot 10^{-9}$ Па $^{-1}$ для $2,1 \leq p \leq 6,0$ ГПа. Показано, что возрастание фотопроводимости с давлением в кристаллах $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ связано с увеличением времени жизни носителей заряда. Из экспериментальных результатов исследования края собственного поглощения и спектров фотопроводимости найдены барические и температурные коэффициенты изменения ширины запрещенной зоны E_g в сегнето-(с) и параэлектрической (п) фазах:

$$\begin{aligned} dE_{g,c}/dT &= -(24 \pm 4) \cdot 10^{-4} \text{ эВ/К}, & dE_{g,p}/dT &= -(6 \pm 1) \cdot 10^{-4} \text{ эВ/К}; \\ dE_{g,c}/dp &= -(5 \pm 1) \cdot 10^{-10} \text{ эВ/Па}, & dE_{g,p}/dp &= -(0,7 \pm 0,2) \cdot 10^{-10} \text{ эВ/Па}. \end{aligned}$$

69.259. Тягун Ю.И., Герзанич Е.И., Сливка А.Г., Гурзан М.И. Фазовые диаграммы и особенности физических свойств сегнетоэлектрических кристаллов системы $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6 - \text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_2$ при высо-

их гидростатических давлениях //Тез.докл.ХI Всесоюз.конф. по физике сегнетоэлектриков.Киев(Черновци),1986. Т.2. С.5.

Твердые растворы $\text{Sn}_2\text{P}_2(\text{Se}_x\text{S}_{1-x})_6$ в интервале температур 339+192 К претерпевают сегнетоэлектрические (СЭ) фазовые переходы (ФП) типа смещения с изменением симметрии $\text{Pc} \rightarrow \text{P2}_1/\text{c}$. При замещении S-Se в $\text{Sn}_2\text{P}_2(\text{Se}_x\text{S}_{1-x})_6$ происходит понижение температуры ФП, а вблизи $x=0,6$ коэффициент $\frac{dT_c}{dx}$ уменьшается. Путем исследования различных физических свойств кристаллов $\text{Sn}_2\text{P}_2(\text{Se}_x\text{S}_{1-x})_6$ при высоких гидростатических давлениях установлено, что аномалия коэффициента $\frac{dT_c}{dx}$ в окрестности $x=0,6$ усиливается, а при $P=0,4$ ГПа происходит изменение его знака. Из экспериментальных результатов определены коэффициенты $\frac{dT_c}{dp}$, значения максимума диэлектрической проницаемости ϵ_{max} и пирозлектрического коэффициента χ_{max} твердых растворов $\text{Sn}_2\text{P}_2(\text{Se}_x\text{S}_{1-x})_6$ при атмосферном давлении, которые представлены в таблице. Видно, что вблизи $x=0,6$ величины $\frac{dT_c}{dp}$, ϵ_{max} , χ_{max} также испытывают аномалии. Наличие указанных аномалий объясняется изменением параметров элементарной ячейки в кристаллах $\text{Sn}_2\text{P}_2(\text{Se}_x\text{S}_{1-x})_6$ при возрастании x . Рентгеноструктурный анализ этих кристаллов показал, что при $x=0,6$ величина c^2/ab имеет максимальное значение, где a, b, c - параметры кристаллической решетки (см. табл.).

На основании полученных результатов построены p, T - и p, T, x - диаграммы кристаллов $\text{Sn}_2\text{P}_2(\text{Se}_x\text{S}_{1-x})_6$; обсуждаются их особенности.

x , мол.доли	0	0,04	0,10	0,20
T_c , К	339	331	319	300
$\frac{dT_c}{dp}$, К/ГПа	-240±6	-238±6	-240±5	-240±5
ϵ_{max} , 10^3	18±3	14±1	14±1	13±1
χ_{max} , 10^{-3} Кл/м ² К	26,5±2,5	30,5±2,5	34,8±2,5	41,0±2,5

х, мол.доли	0,30	0,60	0,80	1,00
T_c , К	279	220	200	192
dT_c/dp , К/ГПа	-256 ± 5	-296 ± 5	-270 ± 5	-243 ± 5
$\epsilon_{\max} \cdot 10^3$	12 ± 1	$4,0 \pm 0,5$	$3,8 \pm 0,5$	$3,1 \pm 0,5$
$\gamma_{\max} \cdot 10^{-3}$ Кл/М ² К	$2,621 \pm 0,001$	$2,628 \pm 0,001$	$2,622 \pm 0,001$	$2,615 \pm 0,001$

69.260. Тягур Ю.И., Герзанич Е.И., Сливка А.Г., Качер И.Э.,
Гуранич П.П. Индикатор температуры // А.с. 1431467 СССР.

69.261. Тягур Ю.И., Крышеник В.М., Фирцак Ю.Ю. Возможности применения кристаллов и пленок типа $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ // Тез. докл. Областной научно-техн. конф. "Наука-производству". Ужгород, 1988. С.20-21.

Смешанные кристаллы $(\text{Sn}, \text{Pb})_2\text{P}_2(\text{S}, \text{Se})_6$ вызывают интерес не только в связи с реализацией х-Т и р-Т диаграммах сегнето-электрических фазовых переходов, несоразмерной фазы и точки Лифшица, но, в частности, и с возможностью применить их в приборах полупроводниковой и квантовой электроники. Известно, что кристаллы типа $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ могут быть применены в качестве пироэлектрических элементов, характеристики которых конкурируют с ТТС, а также, как пороговые датчики температуры и давления (А.с. 935727), датчики абсолютного значения давления и скорости изменения давления (А.с. 1354799, А.с. 1190217). Такое применение этим материалам обеспечивают значительные величины коэффициентов критерия качества, четко выраженные скачки и пики электрофизических характеристик от температуры и давления в точке фазового перехода, а также большое значение барического коэффициента электрической емкости ($1/\epsilon \frac{\Delta \epsilon}{\Delta p} \approx -5 \cdot 10^{-9} \text{Па}^{-1}$) и пьезоэлектрического коэффициента при всестороннем сжатии $d_e \approx (3-10) \cdot 10^{-10}$ Кл/Н. Вблизи комнатной температуры с помощью

кристаллов $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ емкостным методом можно определять высокие гидростатические давления с высокой точностью, в средах с давлением больше величины $p_c = 0,2050$ ГПа, по соотношению $\Delta p = p - p_c = C_x^* \cdot \epsilon^{-1} - \Theta = 200 \text{ ГПа}^{-1} - 0,007 \text{ ГПа}$, где ϵ — диэлектрическая проницаемость кристалла, которую находят по формуле плоского конденсатора. Барический диапазон работы такого датчика перестраивается температурой согласно уравнения $p_c = (339 - T_p) \cdot 420 \cdot 10^{-5}$, где T_p — рабочая температура. Поликристаллические слои $\text{Sn}_2\text{P}_2(\text{S}, \text{Se})_6$ также обладают заметной пьезоактивностью и перспективны для создания активных элементов в виде многослойных структур с волноведущими акустическими каналами распространения ПАВ. Актуальным является применение пьезоэлектрических элементов на основе кристаллических пленок типа $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ при низких температурах.

Указанные устройства могут быть внедрены в отраслях электронной и приборостроительной техники.

69.262. УДК 537.226.535.215

Тягур Ю.И., Гурзан М.И., Вирцак Ю.Ю., Лендвел А.И. Физические свойства кристаллов и пленок $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ // Тез. докл. Ул. Всесоюз. конф. "Химия, физика и техническое применение халькогенидов". Ужгород, 1988. Ч. III. С. 365.

В работе приводятся результаты исследований влияния температуры (77–380)К, высокого гидростатического давления на физические свойства кристаллов и пленок $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ — перспективных для пиро- и пьезоэлектрических преобразователей. Изучено поведение края собственного поглощения, ширины запрещенной зоны E_g , диэлектрической проницаемости, темновой β и фотопроводимости β_{ϕ} , пьезоэлектрического коэффициента вблизи сегнетоэлектрического фазового перехода. Температурные исследования пьезо-

ны запрещенной зоны кристаллов $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ показали, что в точке фазового перехода $T_c \approx 339$ К зависимость $E_g(T)$ испытывает излом. В сегнето- и параэлектрической фазах происходит уменьшение E_g с увеличением температуры по нелинейной и линейной зависимостям. Диэлектрическая проницаемость кристаллов и пленок $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ в точке фазового перехода T_c на частоте 1 кГц достигает величины (10–20) тысяч и (1–2) тысячи единиц соответственно. Для кристаллов постоянная Кюри–Вейсса равна $5 \cdot 10^4$ К. Спонтанная поляризация для кристаллов и пленок составляет (0,10–0,14) и (0,03–0,04) Кл/м², соответственно. Пироэлектрический коэффициент кристаллов в точке T_c составляет (8–25) миллиОм/м²·К, а пьезоэлектрический коэффициент при всестороннем сжатии равен $d^* = (3–10) \cdot 10^{-10}$ Кл/Н (а.с. II902I7). Для пленок эти значения параметров являются примерно на порядок меньшими. Исследовалось влияние давления p на темновую σ и фотопроводимость $\sigma_{\text{ф}}$, люкс-амперные характеристики фототока кристаллов $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ вблизи точки Лифшица ($T_L \approx 293$ К, $p_L \approx 0,2$ ГПа). Установлено, что проводимость описывается соотношением $\sigma(p) = \sigma_0 \frac{(q + \epsilon)^2}{1 + \epsilon^2} + \sigma_{\text{ф}}$, где $\epsilon = (p - p_c)/0,5$ Г; $G = 0,0100$ ГПа; $p_c = 0,2000$ ГПа; $q = (0,75 \pm 0,15)$ $\sigma_0 = (12,7 \pm 2,5) \cdot 10^{-10}$ Ом⁻¹·м⁻¹; $\sigma_{\text{ф}} = (24,0 \pm 2,5) \cdot 10^{-10}$ Ом⁻¹·м⁻¹.

Обнаружено, что фототок в сегнето- и параэлектрической фазах сублинейно зависит от интенсивности возбуждающего света, то есть коэффициент $\alpha < 1$ (см. таблицу).

p , ГПа	0	0,05	0,10	0,15	0,20	0,25	0,30	0,35	0,50
α	0,56	0,50	0,60	0,64	0,69	0,71	0,69	0,68	0,67

69.263. Тягур Ю.И., Сливка А.Г., Гуранич П.П., Герзанич Е.И. Фазовые переходы в сегнетоэлектрических кристаллах группы $A_2^{IV}B_2C_6^{VI}$ при высоких давлениях // Физ. и техника высоких давлений. 1988. №28. С.53–56.

Исследованы кристаллы сегнетоэлектрических твердых растворов $\text{Sn}_2\text{P}_2(\text{Se}_x\text{S}_{1-x})_6$ и $(\text{Pb}_x\text{Sn}_{1-x})_2\text{P}_2\text{Se}_6$ при высоких гидростатических давлениях. Показано, что под действием давления температура фазовых переходов в этих кристаллах понижается. Найдены коэф. изменения с возрастанием давления температуры сегнетоэлектрического фазового перехода и перехода соразмерная-несоразмерная фазы. Определена область существования несоразмерной фазы в исследованных кристаллах при высоких давлениях.

РЖБ 1989 ЗН730.

69.264. УДК 539.893,+537.31

Тягун Ю.И., Лендел А.И., Гурзан М.И. Влияние гидростатического давления на темновую и фотопроводимость кристаллов $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ вблизи точки Лифшица // УФЖ. 1990. Т.35, №12. С.1837-1841.

Проведены исследования влияния гидростатического давления p на темновую b , фотопроводимость b_{ϕ} и люкс-амперные зависимости фототока i кристаллов $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ вблизи точки Лифшица. Установлено, что рост b_{ϕ} с давлением связан с увеличением времени жизни носителей заряда. Обнаружено, что i кристалла $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ в диапазоне давлений $0 \leq p \leq 0,5$ ГПа и $T=293$ суб-линейно зависит от интенсивности возбуждающего света.

70.265. Фирцак Ю.Ю., Лукша О.В., Мольнар В.Г. Лазерные технологии нанесения пленок и поверхностного упрочения. К.: Знание, 1990. 19 с.

Рассматриваются вопросы применения современной лазерной технологии применительно к получению тонких пленок полупроводников и высокотемпературных сверхпроводников при разработке и изготовлению элементов микроэлектроники, оптики и оптоэлектроники.

В частности, с помощью метода импульсного лазерного напыления (ИЛН) получены однофазные поликристаллические и текстурированные пленки $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ и SbSJ , проявляющие сегнетоэлектрические свойства при сравнительно малых толщинах 0,1–1,0 мкм. Достигнутые параметры составляют:

для пленок SbSJ – максимальные значения диэлектрической проницаемости $\epsilon_{\text{max}} \approx (2-5) \cdot 10^3$, величина спонтанной поляризации $P_s \approx 2-6$ мкКул/см², диэлектрические потери $\text{tg } \delta = 0,3-0,4$, температура фазового перехода $T_{\text{II}} = 24-26^\circ\text{C}$;

для пленок $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ – $P_s = 0,7-4,0$ мкКул/см²; $\text{tg } \delta = 0,3$; $T_{\text{II}} = 70^\circ\text{C}$; $\epsilon_{\text{max}} = (0,4-1,5) \cdot 10^3$.

70.266. Фирцак Ю.Ю., Крышеник В.М., Иваницкий В.П., Лукша О.В. Структурное модифицирование при росте пленок с сегнетоэлектрическими свойствами методом импульсного лазерного напыления // Тез. докл. УП Конф. по процессам роста и синтеза полупроводниковых кристаллов и пленок. Новосибирск, 1986. Т. I. С. 322–323.

Приведены результаты разработки оптимальных условий получения структурносовершенных кристаллических слоев SbSJ и $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ методом импульсного лазерного напыления (ИЛН). Исследованы концентрационные зависимости структуры, процессы старения, особенности протекания докристаллизационных превращений и других параметров, влияющих на сегнетоэлектрические характеристики пленок. Обоснована возможность управления свойствами и параметрами многокомпонентных пленок структурным модифицированием. Показано, что пленки SbSJ и $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ с оптимизированными структурными характеристиками и физическими параметрами перспективны для ряда технических применений, в частности, приемников ИК излучения волноводного типа, датчиков

прогибающих усилий, пьезоэлектрических приемников и пленочных конденсаторов с большой удельной емкостью.

71.267. Flerova S.A., Bochkov O.E., Kudzin A.Yu., Krochmal Yu.L.
Influence of magnetic field on the ferroelectric properties
of $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ crystals // Ferroelectrics. 1982, V.45. P.131-134.

The influence of the permanent magnetic field on the dielectric properties of ferroelectric-semiconductor $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ single crystals has been investigated near the ferroelectric phase transition. It is found that the value of Curie temperature shift ΔT_c depends on the orientation $P_s [101]$ respectively to the magnetic field. Maximum ΔT_c for the annealed sample is $0,2^\circ$ for $H=23$ kG. Accordingly to results of dielectric measurements the phase transition in $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ is referred to the first order. The shift of T_c is connected with the interaction of the moving phase boundary with the magnetic field.

72.268. Folk R., Moser G. Kritisches und multikritisches Verhalten in System mit uniaxialer dipolarer Wechselwirkung. Критическое и мультикритическое поведение в системах с одноосным дипольным взаимодействием // Wiss. Beitr. M.-Luther-Univ., Halle-Wittenberg. O. 1989. N 26. S. 41-43.

Используется функционал Ландау-Гинзбурга-Вильсона для систем с сильным одноосным дипольным взаимодействием. В однопетловом приближении записаны выражения для диэлектрич. восприимчивости. Найден теоретически аналог точки Лифшица (TL) в одноосном сегнетоэлектрике $\text{Sn}_2\text{P}_2(\text{Se}_x\text{S}_{1-x})_6$, фазовая диаграмма которого имеет мультикритич. точку при $x_c=0,28$. С учетом электрострикционных взаимодействий определено критическое поведение упругих

постоянных в одноосной дипольной системе ($c_{11} \approx |\ln t|^{1/3}$)
и в системе с дипольной ТЛ ($c_{11} \sim t^{1/4}$ ($t = \frac{T-T_c}{T_c}$)).

РЖД 1990 5Н992

73.269. Фурцев В.Г., Сало Л.А., Высочанский Ю.М., Сливка В.Ю. Самофокусировка и дифракция излучения в несоразмерной фазе $\text{Sn}_2\text{P}_2(\text{Se}_x\text{S}_{1-x})_6$ и ее фотоиндуцированное уширение // ФТТ. 1984. Т.26. №7. С.1946-1948.

Обнаружена сильная самофокусировка излучения He-Ne лазера в несоразмерной (НС) фазе сегнетоэлектрических кристаллов $\text{Sn}_2\text{P}_2(\text{Se}_x\text{S}_{1-x})_6$ и ее значительное фотоиндуцированное уширение. Установлена корреляция между увеличением ширины НС фазы и усилением самофокусировки, обусловленными как ростом содержания ($x \geq 0,2$), так и повышением мощности излучения, свидетельствующая об мощности механизмов данных эффектов. В НС фазе в окрестности перехода в сегнетофазу наблюдалась дифракция света на структурных неоднородностях с периодом 10 ± 10^{-3} см.

73.270. Фурцев В.Г., Высочанский Ю.М., Ризак В.М., Сейковская Л.А., Хома М.М., Сливка В.Ю. Спектроскопия комбинационного рассеяния сегнетоэлектрических твердых растворов системы $\text{Sn}_2\text{P}_2(\text{Se}_x\text{S}_{1-x})_6$ // Тез. докл. III Всесоюз. конф. по спектроскопии комбинационного рассеяния света. Душанбе, 1986. С.162-163.

Собственные сегнетоэлектрические системы $\text{Sn}(\text{Pb})_2\text{P}_2\text{S}(\text{Se})_6$ обладают уникальной концентрационной фазовой диаграммой [1]. При анионном замещении $\text{S} \rightarrow \text{Se}$ в ряду $\text{Sn}_2\text{P}_2(\text{Se}_x\text{S}_{1-x})_6$ фазовый переход второго рода из пара- в сегнетофазу при $x \geq 0,28$ расщепляется на переходы второго и первого рода, ограничивающие несоразмерную фазу (НС), т.е. при $x \approx 0,28$

имеет место точка Лифшица. Катионное замещение $\text{Sn} \rightarrow \text{Pb}$ в $(\text{Pb}_y\text{Sn}_{1-y})_2\text{P}_2\text{S}_6$ и $(\text{Pb}_y\text{Sn}_{1-y})_2\text{P}_2\text{Se}_6$ не меняет характер переходов, но стабилизирует парафазу вплоть до 4,2 К при близких концентрациях Pb в сульфидном и селенидном ряду. В парафазе кристаллов типа $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ активны в комбинационном рассеянии (КР) 6 $\text{Ag} + 6 \text{Bg}$ внешних колебаний решетки. Основной вклад в собственный вектор трех наиболее низкочастотных мод каждой симметрии вносят трансляционные колебания катионной подрешетки [2]. Исследования таких колебаний позволяют получить сведения о концентрационном поведении локального потенциала сегнетоактивных ионов, необходимые для анализа фазовой диаграммы системы $\text{Sn}(\text{Pb})_2\text{P}_2(\text{Se})_6$.

В $\text{Sn}_2\text{P}_2(\text{Se}_x\text{S}_{1-x})_6$ имеет место одномодовая перестройка низкочастотных решеточных колебаний, свидетельствующая о непрерывной трансформации локального потенциала при замещении $\text{S} \rightarrow \text{Se}$ [3]. Исследования КР спектров в $(\text{Pb}_y\text{Sn}_{1-y})_2\text{P}_2\text{S}_6$ показали, что при катионном замещении происходит перераспределение интенсивности полос, расположенных при 25 см^{-1} в $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ и 32 см^{-1} в $\text{Pb}_2\text{P}_2\text{S}_6$, при незначительном сдвиге их частот. Эти данные свидетельствуют о двумодовой концентрационной перестройке наиболее низкочастотных спектральных полос. В то же время перестройка более высокочастотных колебаний одномодовая. Концентрационные зависимости частот, полуширин и интенсивностей спектральных полос получены путем анализа КР спектров на ЭВМ с применением программы УЛОС, гарантирующей большую точность определения параметров линий, чем метод наименьших квадратов [4].

Двумодовая перестройка колебания при 25 см^{-1} в $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$, которое в сегнетофазе становится полярным ко-

лебанием $A'(Z)$ (поляризация вдоль оси Z), свидетельствует о наличии такого же концентрационного поведения и для колебаний катионов вдоль оси X , а именно, для мягкой моды $A'(X)$, которая κP активна лишь в сегнетофазе. Температурная трансформация спектров $(Pb_y Sn_{1-y})_2 P_2 S_6$ подтверждает это предположение: замещение $Sn \rightarrow Pb$ уменьшает спектральную интенсивность мягкой моды. Таким образом, смягчение происходит только в подрешетке катионов Sn . Локальный потенциал для движений примесных атомов Pb , соответствующих наиболее низкочастотной моде B_u в парафазе и $A'(X)$ в сегнетофазе (мягкой для подрешетки атомов Sn), остается жестким во всем температурном интервале (вплоть до $4,2 K$).

Результаты исследований спектра мягких фононов используются для анализа вида фазовой диаграммы $Sn(Pb)_2 P_2 S(Se)_6$ в рамках одноионной модели. Показана возможность рассмотрения атомов Pb , как "жесткой" примеси, разбавляющей сегнетоактивную подрешетку катионов Sn . Объяснены главные особенности фазовой диаграммы — образование НС фазы при замещении $S \rightarrow Se$ и стабилизация парафазы вплоть до ОК при близких значениях концентрации Pb .

Литература

1. Высочанский Д.М., Гурзан М.И., Майор М.М. и др. — ФТТ, 1985, 27, 858.
2. Высочанский Д.М., Сливка В.Ю., Воршилов Ю.В. и др. ФТТ, 1979, 21, 2402.
3. Гомонная А.В., Высочанский Д.М., Гурзан М.И., Сливка В.Ю. — ФТТ, 1983, 25, 1454.
4. Кучеров А.П., Кочубей С.М. — ЖТС, 1983, 38, 145.

73.271. УДК 537.226.4

Фурцев В.Г., Сало Л.А., Сливка В.Ю., Рассеяние света в окрестности точки Лифшица кристаллов $\text{Sn}_2\text{P}_2(\text{Se}_x\text{S}_{1-x})_6$ // Тез. докл. УП Всесоюз. конф. "Химия, физика и техническое применение халькогенидов". Ужгород, 1988. Ч. III. С. 297.

В смешанных кристаллах $\text{Sn}_2\text{P}_2(\text{Se}_x\text{S}_{1-x})_6$ исследовалась трансформация спектра флуктуаций параметра порядка с подходом к ТЛ ($x_{\text{ТЛ}}=0,28$) на фазовой диаграмме при вариации содержания селена x . Обнаружен рост интегральной интенсивности в спектрах комбинационного рассеяния света в частотном интервале $5 \pm 120 \text{ см}^{-1}$ для $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ при подходе к температуре $\Phi\text{П}$, как сверху, так и снизу. Данный факт не согласуется с ожидаемой "ступенькой" при описании спектра флуктуаций параметра порядка однофононным осцилляторным откликом и связывается с проявлением рассеяния второго порядка. Установлено, что интенсивность двухфононного рассеяния увеличивается при $x \rightarrow x_{\text{ТЛ}}$ в окрестности $\Phi\text{П}$. При этом спектр в низкочастотной области приобретает сильно континуальный характер, в результате взаимодействия мягкого колебания с зоной двухчастичных состояний.

Установлено, что в составах с $x < x_{\text{ТЛ}}$ можно индуцировать НС фазу полем лазерного излучения. Для кристаллов $\text{Sn}_2\text{P}_2(\text{Se}_{0,2}\text{S}_{0,8})_6$ получена диаграмма состояния в координатах температура-мощность излучения. Исследовано рассеяние света в области низких частот данного материала при подходе к ТЛ путем вариации мощности лазерного излучения. При увеличении мощности излучения до 0,2 Вт ($\lambda = 6471 \text{ \AA}$) в этой спектральной области обнаружено сильный нелинейный рост интенсивности комбинационного рассеяния.

По параметрам самофокусировки определены коэффициенты оптической нелинейности третьего порядка, которые в окрестности $\Phi\text{П}$

достигают аномально высоких значений $10^{-4} \pm 10^{-5}$ СГСЕ. Исследована зависимость величины самофокусировки от направления поляризации излучения относительно кристаллографических осей. Показано, что эффект максимален, если вектор поляризации лазерного излучения лежит вблизи направления оси спонтанной поляризации кристалла.

73.272. УДК 537.226

Фурцев В.Г., Перечинский С.И., Сливка В.Ю. Доменная структура и малоугловое рассеяние света при фазовом переходе в $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ // Тез. докл. XII Всесоюз. конф. по физике сегнетоэлектриков. Ростов-н/Д, 1989. Т.3. С.33.

Фазовый переход при 339 К в собственном одноосном сегнетоэлектрике $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ сопровождается изменением симметрии $P2_1/c$ -Pc. Вектор спонтанной поляризации \vec{P}_s лежит в плоскости симметрии (010) (XZ) и направлен вблизи оси X.

Доменная структура визуализировалась с помощью электрооптической ячейки, содержащей слой нематического жидкого кристалла. При 300 К обнаружена достаточно регулярная структура доменов в виде стержней толщиной около 20 мкм, вытянутых под углом 12° к оси X. Установлено, что ориентация доменов при нагреве заметно не изменяется.

При наложении внешнего электрического поля вдоль оси X имеет место дифракция излучения He-Ne лазера на фазовой дифракционной решетке, обусловленной наличием регулярной доменной структуры. Размер оптических неоднородностей, определенный по параметрам дифракции, составляет 50 мкм. При этом в оптической микроскопе наблюдается система полос, вытянутых вдоль направления, близкого к оси X, с толщиной в пределах 20 ± 60 мкм.

73.273. Furtsev V.G., Slivka V.Yu. The light wave field effect on an incommensurate phase of $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ type ferroelectrics// The IV international meeting of ferroelectricity. Saarbrücken, 1989. S. 190. Concentrational substitution $\text{S} \rightarrow \text{Se}$ in mixed crystals

$\text{Sn}_2\text{P}_2(\text{Se}_x\text{S}_{1-x})_6$ splits the second order phase transition from paraelectric into ferroelectric phase ($\text{P}2_1/c \leftrightarrow \text{P}c$) at $x \geq x_L$ on the second order phase transition and the first order one, which restrict the incommensurate phase. The splitting point $x_L \approx 0,28$ is a Lifshitz point. It is found that in $\text{Sn}_2\text{P}_2(\text{Se}_x\text{S}_{1-x})_6$ ferroelectrics continuous laser radiation is able to increase the temperature interval of incommensurate phase at $x \geq x_L$ and to induce the phase transition splitting at $x < x_L$. $\text{Sn}_2\text{P}_2(\text{Se}_{0,8}\text{S}_{0,2})_6$ phase diagram is constructed in temperature-laser radiation power coordinates. The laser radiation effect (He-Ne and Kr lasers used) produces similar results as the concentrational $\text{S} \rightarrow \text{Se}$ substitution. It may be explained within the framework of a phenomenological approach by taking into account the quadratic (with respect to field strength) interaction with the order parameter and its spatial derivatives. 1

Strong laser radiation self-focusing is observed in the incommensurate phase induced by composition alteration or power increase. The incommensurate phase photoinduced broadening and self-focusing effects are maximal for coinciding directions of the crystal polarisation vectors. Arguments are presented indicating that the main cause of the phenomenon is the photo-elastic effect anomalously increasing in the incommensurate phase near the Lifshitz point due to a lattice compliance with respect to spatially inhomogeneous elastic deformations.

References.

1. Yu.M. Vysochansky, V.G. Futsev, M.M. Homa, M.I. Gurzan, V.Yu. Sli-vka. -Sov. Phys. JETP, 89, 939 (1985).

74.274. Cyvin S.J., Cyvin B.N., Wibbelman C., Becker R., Brockner W., Parensen M. Synthesis, Vibrational Spectra and Normal Coordinate Analysis of Cesium-Hexathiohypodiphosphate $Cs_4P_2S_6$ // Z. Naturforsch. 1985. V.40a, N5. S.709-713.

The title compound has been prepared by elemental synthesis at high temperatures and also by reaction of $Na_4P_2S_6 \cdot 6H_2O$ with CsCl in aqueous solution. Both reaction products have closely related vibrational spectra which are assigned on the basis of a $P_2S_6^{4-}$ anion with perturbed D_{3d} symmetry. A normal coordinate analysis has been performed using a force field with 4 initial force constants. The refined force field, potential energy distribution (PED), mean amplitudes of vibration and Coriolis coupling constants are given.

75.275. УДК 548.0:537.226.4

Хома М.М., Майор М.М., Высочанский Ю.М., Сливка В.Ю. Феноменологический анализ расщепления сегнетоэлектрического фазового перехода в $Sn_2P_2(Se_xS_{1-x})_6$ // Кристаллография. 1986. Т.31, № 6. С.1045-1050.

В рамках феноменологического подхода рассмотрены вид фазовой диаграммы и характер трансформации аномалий диэлектрической проницаемости, теплоемкости, термических коэффициентов линейного расширения твердых растворов собственных сегнетоэлектриков $Sn_2P_2(Se_xS_{1-x})_6$ в окрестности точки Лифшица (ТЛ). В согласии с теоретическими выводами ширина несоизмерной фазы (НС)

квадратично зависит от концентрации. С удалением от ТЛ температурный гистерезис фазового перехода (Φ П) между НС и сегнетоэлектрической фазами возрастает и он становится все более четко выраженным переходом первого рода. Температурное поведение диэлектрической проницаемости и его трансформация с приближением к ТЛ в окрестности Φ П параэлектрическая-НС-фаза (T_1) качественно описывается в рамках одногармонического приближения. Однако при переходах из НС в сегнетофазу (T_c) наблюдается значительное расхождение.

76.276. Шаркань И.П., Фирцак Ю.Ю., Довгошей Н.И., Гурзан М.И. Тонкие пленки сегнетоэлектрика $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ // Тез. докл. IX Всесоюз. совещ. по сегнетоэлектричеству. Ростов-н/Д, 1979. Ч. II. С. 236.

Новый перспективный сегнетоэлектрик $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ с фазовым переходом при $T=66^\circ\text{C}$ пока недостаточно изучен, а пленки его ранее не получали и не исследовали. Нами проведен комплекс исследований с целью получения вакуумных конденсаторов $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ обладающих сегнетоэлектрическими свойствами. В частности, проведено: масспектрометрическое изучение состава паров при термоиспарении кристаллов (усовершенствованный прибор МИ-1201), рентгеноспектральные (МС-46) и электронномикроскопические (ЭМА-2) исследования пленок, полученных методами дискретного и лазерного испарения (CO_2 -лазер); изучены их пироэлектрические свойства.

Зависимость композиции пара от температуры испарителя (эффузионная ячейка) свидетельствует о сложном и диссоциативном характере испарения кристаллов $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$. При $T_{\text{пл}}=400^\circ\text{C}$ пар состоит в основном из молекул P_4S_3 и их осколков

а при более выс-оких $T_{\text{п}}$ обнаруживаются молекулы SnS . Теплоты испарения основных парогазовых компонентов пучка составляют $H_{\text{P}_4\text{S}_3} = 67,3$ и $H_{\text{SnS}} = 51,6$ ккал/моль.

В зависимости от температуры подложки $T_{\text{п}}$ с помощью обоих методов осаждались аморфные ($T_{\text{п}} < 80^\circ\text{C}$), мелкодисперсные ($80 \div 130^\circ\text{C}$), поликристаллические ($140 < T_{\text{п}} < 180^\circ\text{C}$) и текстурированные ($T_{\text{п}} > 180^\circ\text{C}$) пленки $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ с химическим составом, близким к составу исходных веществ.

Исследование пирозффекта проводилось на планарных структурах с толщиной пленки $d = 1-2$ мкм и напыленными Al или Ag контактами в области температур $-40 \div 70^\circ\text{C}$ квазистатистическим методом. На поликристаллических и текстурированных пленках $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ в области температур $55-60^\circ\text{C}$ наблюдался максимум пиротока, связанного с сегнетоэлектрическим фазовым переходом. Определены величины спонтанной поляризации и пирозлектрического коэффициента, а также изучено влияние на них структурного совершенства пленок.

76.277. Шаркань И.П., Фирцак Ю.Ю., Довгошей Н.И., Лукша О.В., Нечипоренко А.В. Получение сегнетоэлектрических пленок $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ // Физическая электроника. Львов, ЛГУ, 1980. Вып. 21. С. 122-126.

Проведены комплексные исследования по разработке дискретного и лазерного (CO_2 -лазер с временной модуляцией излучения) методов нанесения пленок $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$, анализ состава и структуры конденсатов показали, что описанными методами могут быть получены однородные по составу и совершенные по структуре пленки $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$.

Исследование пирозффекта (квазистатистический метод) и температурной зависимости диэлектрической проницаемости (статистический метод, стабилизация температуры $0, \pm 1^\circ\text{C}$) проводилось на планарных и сэндвич-структурах (контакты Al и Ag) в области

40...80°C. Для текстурированных пленок $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ на кривых пиротока и температурной зависимости наблюдался максимум при температуре 55...60°C, связанный с сегнетоэлектрическим поведением конденсаторов. Спонтанная поляризация P_B определялась путем интегрирования кривой пиротока и составляла для лучших образцов 4,2 мк Кл/см². Уменьшение P_B , размытие и сдвиг температуры перехода, по видимому, связаны со структурными неоднородностями, ориентацией кристаллов и механическими напряжениями в пленках

76.278. Шаркань И.П., Тарнай А.А. Одержання сегнетоелектричних плівок $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ з допомогою CO_2 -лазера // Тези доп. науково-практичної конф. молодих вчених I спеціалістів Закарп. обл. Ужгород, 1980. С.109.

Проведені дослідження по розробці одержання плівок $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ методом лазерного напилення.

Вивчення складу, структури та мікроструктури тонких плівок дало можливість розробити оптимальні режими осадження конденсатів даної речовини, при яких утворюються полікристалічні і текстуровані плівки $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$, які добре відтворюють хімічну структуру та склад вихідного масивного монокрystalа.

Проведені дослідження деяких фізичних властивостей тонких плівок $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ дозволяють зробити висновок, що в області температур 55-60°C спостерігається сегнетоелектричний фазовий перехід.

76.279. УДК 536.657

Шаркань И.П., Довгошей Н.И., Фирцак Ю.Ю., Микуланинец С.В.,
Гурзан М.И. Исследование термического испарения $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ //
Изв.АН СССР. Неорганические материалы. 1981. Т. 17, № 4. С. 731-732.

Проведено масс-спектрометрическое исследование процессов испарения монокристаллов $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$. Полученные масс-спектры кристаллов $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ указывают на сложные процессы, происходящие при испарении. Нагревание кристаллов приводит к разложению, причем состав пара существенно зависит от температуры испарителя. До 620 К газовая фаза состоит в основном из молекул P_4S_3 . Зафиксированные в масс-спектре другие комплексы при этих температурах образованы за счет ионизационной диссоциации, а также незначительного разложения P_4S_3 . Увеличение температуры испарителя вызывает появление ионов SnS^+ и незначительного количества Sn^+ , обусловленного ионизационной диссоциацией молекулы SnS . Рассчитаны парциальные теплоты испарения основных компонентов. Они равны $\Delta H_T(\text{P}_4\text{S}_3) = 67,3 \cdot 4,187$ кДж/моль, $\Delta H_T(\text{SnS}) = 51,6 \cdot 4,187$ кДж/моль.

76.280. Шаркань И.П., Оношко В.В. Влияние условий получения и фазового состава на механические свойства пленок $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ // Тез. докл. IV Республ. конф. Физика и технология тонких пленок сложных полупроводников. Ужгород, 1981. С. 135-136.

С целью оптимизации процесса препарирования тонких пленок сегнетоэлектрика-полупроводника $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ в настоящей работе представлены результаты исследования влияния условий получения и состава пленок на их механические параметры.

В связи с тем, что испарение тиогиподифосфата олова носит резко диссоциативный характер, для получения пленок нами исполь-

зовались взрывные методы (лазерный импульсный и дискретный термический). Варьирование режима в схеме "испарение-конденсация" позволяло получать пленки различного структурного упорядочения - аморфные, мелкодисперсные поликристаллические и текстурированные. С помощью микрорентгеноспектрального анализа проводились исследования состава полученных пленок, который сравнивался с составом исходных кристаллов (таблица).

Из анализа данных таблицы следует, что в связи с увеличением температуры подложки при конденсации пленки растет и содержание несвязанного Sn в образцах, что существенно отражается на характере зависимости прочности адгезии к подложке из силикатного стекла. Заметный рост удельной силы адгезии с ростом температуры подложки связан с образованием так называемого "клеящего" подслоя на ранних стадиях нанесения пленки. Атомы олова, осаждаясь на подложку, реагируют с адсорбированными на ее поверхности кислородом или парами воды, образуют

	: $T_{\text{п}}=160^{\circ}\text{C}$: $T_{\text{п}}=200^{\circ}\text{C}$: $T_{\text{п}}=225^{\circ}\text{C}$: $T_{\text{п}}=250^{\circ}\text{C}$: Крист.-талл. $T=160^{\circ}\text{C}$: Nd-лазер					
$I_{\text{SnK}\alpha}/I_{\text{SnK}\alpha}$	0,59 \pm $\pm 0,2$	0,7 \pm 0,1	0,87 \pm $\pm 0,03$	0,92 \pm $\pm 0,05$	0,58 \pm $\pm 0,05$	0,60 \pm 0,1
$I_{\text{P}\alpha}/I_{\text{SnK}\alpha}$	0,3 \pm 0,1	0,2 \pm $\pm 0,01$	0,27 \pm $\pm 0,01$	0,26 \pm $\pm 0,02$	0,41 \pm $\pm 0,03$	0,40 \pm $\pm 0,01$

окисный слой, который хорошо растворим как в силикатном стекле, так и в $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$.

76.281. Шаркань И.П., Парфенов В.В. Оптические и фотоэлектрические свойства сегнетоэлектрических пленок титгопидифосфата олова // Тез. докл. IV Республ. конф. "Физика и технология тонких пленок сложных полупроводников" Ужгород, 1981. С. 163.

В данной работе проведены исследования спектров оптического поглощения и фотопроводимости пленок $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$, полученных с помощью дискретного термического напыления. Спектр поглощения снимался вблизи края поглощения (0,5–2,5 эВ). С целью определения типа оптических переходов проведена обработка данных по поглощению, которая указывает, что в пленках осуществляются не прямые оптические переходы. График зависимости пропускания от температуры в области края поглощения для пленок с температурами подложек $T < 503$ К имеет излом, свидетельствующий о наличии фазового перехода. Температура фазового перехода (338 К) в пределах точности совпадает с данными для кристаллического образца. Ширина запрещенной зоны для пленок $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$, определенная по краю поглощения, составляет 2,23 эВ, что несколько меньше E_g для кристалла.

Для пленок, полученных при $T > 503$ К, спектр поглощения имеет ярко выраженный экспоненциальный "хвост", который сдвинут в длинноволновую сторону относительно спектра поглощения монокристалла. Характерного излома на графике зависимости пропускания от температуры не наблюдалось.

Спектральная характеристика фотопроводимости пленок $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$, обладающих фазовым переходом, измеренная выше и ниже температуры фазового перехода, совпадает с таковой в монокристаллах ($\lambda_{\text{max}} \sim 5580 \text{ \AA}$ при $T=293$ К). В исследуемых пленках наблюдается долговременная релаксация фотопроводимости, а также эффект фотопамяти, который объясняется на основе барьерной модели неоднородного полупроводника.

76.282. Шаркань И.П., Довгошей Н.И. Особенности фотоэлектрических свойств пленок $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ // Тез. докл. III Республ. конф. по фото-

электрическим явлениям в полупроводниках. Одесса, 1982. С. 230.

С целью определения особенностей фазового перехода в сегнетоэлектрических пленках $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ исследована температурная зависимость фототока в области температур 0–100°C. Вне области фазового перехода фототок изменялся с температурой по экспоненциальному закону. В области фазового перехода наблюдался максимум фототока. Энергии активации для сегнетоэлектрической и параэлектрической фазы составляли 0,8 и 0,5 эВ, т.е. при фазовом переходе происходило уменьшение на 0,3 эВ. Наблюдаемое уменьшение может быть связано с изменением энергии активации донорных уровней в результате фазового перехода, что приводит к росту концентрации носителей заряда в области фазового перехода. Этот экспериментальный результат можно объяснить также перераспределением электрического поля в образце в результате изменения эмиссии из контакта. Подтверждением служат результаты исследования температурной зависимости темнового тока пленок $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ после их предварительной засветки, приводящей к наличию остаточной проводимости.

Исследование спектральных характеристик пленок показало, что максимум их фоточувствительности находится в области 540 нм ($E_g = 2,3$ эВ).

Люкс – амперные характеристики в исследуемой области температур были сублинейны с показателем степени зависимости $I_{\text{ф}}$ от интенсивности E , равным $\sim 0,5$.

76.283. УДК 539.216.2:546.811'185'221 :535.215

Шаркань И.П., Довгошей Н.И., Фирцак Ю.Ю., Нечипоренко А.В.,
Золотун Н.Я., Савченко Н.Д. Фотопроводимость тонких пленок
 $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ // Полупроводники - сегнетоэлектрики. Ростов н/Д,
1984. С. 29-31.

Исследованы фотоэлектрические свойства пленок $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$,
полученных с помощью дискретного термического и лазерно-им-
пульсного метода.

Для исследований были выбраны пленки $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$, обладающие
сегнетоэлектрическими свойствами с фазовым переходом при
 $T=338$ К. Наличие сегнетоэлектрического фазового перехода кон-
тролировалось путем изме-~~нения~~ пиротока. Спектральная зависи-
мость фотопроводимости имеет максимум в области 5480 \AA , что
совпадает с соответствующим значением для массивных образцов.
При включении и выключении света наблюдалась долговременная
релаксация фотопроводимости, а также явление остаточной про-
водимости.

Исследование температурной зависимости темновой и фото-
проводимости пленок $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ показало, что при ^{переходе} из сегнето- в
параэлектрическую фазу происходит уменьшение их энергии акти-
вации. Для темнового тока энергия активации увеличивается от
0,8 до 1,2 эВ, а для фототока уменьшается от 0,8 до 0,5 эВ.
Причем в области фазового перехода фотопроводимость изменя-
лась скачком. Изменение энергии активации в обоих случаях
составляло 0,4 эВ. Наблюдаемые аномалии могут быть обусловлены
изменением энергии активации донорных уровней при Φ II, в резуль-
тате чего вблизи точки Кюри происходит рост концентрации носи-
телей заряда. Выше $T=353$ К наблюдалось температурное гашение
фотопроводимости.

77.284. Шехтман В.Ш., Хасанов С.С., Парсамян Т.К. Рентгеновское исследование несоизмерных фаз в сегнетоэлектриках // Тез. докл. XI Всесоюз. конф. по физике сегнетоэлектриков. Киев (Черновцы), 1986. Т. 2. С. 121.

Низкотемпературными рентгеновскими методами обнаружены и исследованы несоизмерные фазы в сегнетоэлектрических кристаллах Ag_3AsS_3 (пр. гр. $R3c$) и (пр. гр. $P2_1/c$) $Sn_2P_2Se_6$.

Установлено, что при $T=60$ К с понижением температуры кристаллы прустита (Ag_3AsS_3) претерпевают фазовый переход в несоизмерную фазу (НЦФ). НЦФ обнаруживается появлением на рентгенограммах шести спутанных рефлексов вокруг брэгговского, волновые векторы которых характеризуются как $(-\frac{1}{3}(1-\delta_a), 0, \frac{1}{3}(1-\delta_c))$ (в гексагональных осях), где δ_a и δ_c — температурно-зависимые параметры несоизмерности. При этом, уникальность НЦФ в прустите является трехмерность модуляции. В соизмеримую фазу (ЦФ) прустит переходит при 50 К. С дальнейшим понижением температуры при $T=26$ К кристалл прустита претерпевает еще фазовый переход первого рода в сегнетоэлектрическую фазу (СЭ). При этом, эффекты модуляции в кристалле прустита, т.е. спутанные рефлексы, исчезают скачком.

В моноклинном кристалле $Sn_2P_2Se_6$ прилегающем к СЭ переходу, установлена НЦФ. В отличие от прустита модуляция в $Sn_2P_2Se_6$ является одномерной с волновым вектором $q(T) = (-1, 146\delta(T); 0; \delta(T))$, где параметр несоизмерности $\delta(T)$ плавно изменяется в пределах от 0,085 до 0,065 с понижением температуры и при переходе в СЭ скачком принимает значение равное нулю.

Показано, что существование НЦФ в кристаллах Ag_3AsS_3 и $Sn_2P_2Se_6$ проявляется в особенностях температурного хода па-

раметров решеток. В частности, в области НСЭ параметр "а" прустита и "с" $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ имеют значения коэффициента термического расширения близкие к нулю - "инварный" эффект.

Обсуждаются структурные аспекты модуляции в кристаллах.

78.285. УДК 621.315.592:535.341

Шимон Н.Ю., Рубиш И.Д. Получение и некоторые оптические свойства пленок $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$, $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ и твердых растворов на их основе / Ужгород. ун.-т. Ужгород, 1985. 10 с. Деп. в УкрНИИТИ 12.03.85, № 527-Ук 85.

Проведены исследования и определены оптимальные условия получения пленок бескислородных сегнетоэлектриков $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$, $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ и твердых растворов $\text{Sn}_2\text{P}_2(\text{Se}_x\text{S}_{1-x})_6$ методами дисперсного, лазерного испарения, а также электронномикроскопические исследования структурных изменений в тонких пленках в зависимости от условий конденсации. Установлено, что пленки $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$, осаждаемые на подложки из хлористого натрия, ситалла и стекла вплоть до температур $T_{\text{п}} \leq 420$ К являются аморфными. В пленках $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ кристаллическая фаза наблюдается начиная с температур подложки $T_{\text{п}} \geq 460$ К. Оптимальные температуры подложки, при которых происходит осаждение поликристаллических пленок становятся для $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ 430...470 К, а для $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ - 490...530 К. Для твердых растворов этих веществ оптимальные значения температуры подложки находятся в пределах 430-530 К и зависят от состава.

Исследованы спектры пропускания пленок $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$, $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ и твердых растворов $\text{Sn}_{0,2}\text{P}_{0,2}\text{S}_{0,12}\text{Se}_{0,48}$, $\text{Sn}_{0,2}\text{P}_{0,2}\text{S}_{0,36}\text{Se}_{0,48}$ в спектральной области от 0,63 до 15 мкм, а также температурная зависимость показателя преломления.

78.286. Шимон Н.Ю., Рубиш И.Д., Студеняк И.П. Влияние температуры на некоторые свойства сегнетоэлектрических пленок $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6(\text{Se}_6)$ /Ужгород.ун-т.Ужгород, 1985. 10 с. Деп. в УкрИИИТИ 07.01.85, № 39-Уж 85.

Изучено влияние температуры на некоторые свойства пленок $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6(\text{Se}_6)$ в интервале 290–420 К. Установлено наличие эффекта резкого изменения оптических характеристик с температурой в области фазового перехода, что дает возможность использовать эти пленки в оптоэлектронике, для приемников ИК-излучения.

78.287. Шимон Н.Ю., Рубиш И.Д., Гурзан М.И., Дубров В.Ю. Измерение оптических постоянных тонких пленок $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$, $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ и твердых растворов на их основе в области фазового перехода // Неорган. материалы. 1986. Т. 22, № 5. С. 850–852.

Исследована температурная зависимость оптических констант тонких пленок $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$, $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ и твердых растворов на их основе в области ФП. Для пленок и кристаллов $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ с увеличением температуры показатель преломления нелинейно увеличивается, а при 338 К резко уменьшается. Оценены значения параметров dn/dT для кристаллов и пленок в области ФП; они сост. $7,7 \cdot 10^{-3}$ и $7,5 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$. За область ФП $dn/dT \approx 5 \cdot 10^{-4} \text{ K}^{-1}$, что свидетельствует об аномально резком изменении показателя преломления в области сегнетоэлектрического ФП.

Для пленок $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ резкое изменение показателя преломления наблюдается при 187 К, а для твердого раствора $\text{Sn}_2\text{P}_2(\text{S}_{0,8}\text{Se}_{0,2})_6$ – при 280 К, что также связано с наличием сегнетоэлектрического фазового перехода.

78.288. Шимон Н.Ю. Применение пленок $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ в качестве активного элемента приемника емкостного типа // Тез. докл. обл. научно-техн. конф. "Наука-производству". Ужгород, 1988. С.17.

В приемнике ИК-излучения емкостного типа в качестве активного элемента выгодно использовать материалы, обладающие большим значением диэлектрической проницаемости ϵ и сильно выраженной температурной зависимостью $\epsilon(T)$. Такими свойствами обладают сегнетоэлектрические пленки $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$.

Приемник емкостного типа представляет собой трехслойную металл-диэлектрик-металл структуру, полученную последовательным напылением тонкопленочных слоев алюминий- $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ -алюминий. Края обкладок используются как контакты для подключения к измерительным приборам. Толщина алюминиевых обкладок составляла около 1,5 мкм, а минимальная толщина диэлектрика - 0,5 мкм.

Проведен расчет емкости приемника. Площадь перекрытия обкладок составляла 0,2 см². Емкости приемника $C = 2,5 \cdot 10^{-7}$ Ф, а регистрация ее не составляет трудностей.

Проведена теоретическая и экспериментальная оценка параметров приемника. Максимальное теоретически рассчитанное значение чувствительности сконструированного приемника составляет $S = 250$ В/Вт, что превышает значения чувствительности аналогичных приемников, активным элементом которых служит пленка BaTiO_3 или кристалл ТГС. Экспериментально полученное значение чувствительности прилагаемого приемника несколько ниже и составляет $S = 220$ В/Вт.

Предлагаемая конструкция приемника емкостного типа может быть использована на Квасовском конденсаторном заводе (Раховский район Закарпатской области).

79.289. Шипош В.Я., Тягур Ю.И., Качер И.Э., Лукша О.В., Шек А.А., Троицк А.Б., Фирцак Ю.Ю. Структура и оптические свойства лазерных конденсатов $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ //Тез.докл.П Уральской конф."Синтез и исследование халькогенидных пленок".Свердловск,1988.С.50.

Сегнетоэлектрические кристаллы $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ являются перспективными материалами для применения их в качестве пироэлектрических приемников излучения, пьезоэлектрических преобразователей, электрооптических и акустооптических устройств различного назначения. В связи с этим представляет интерес изучение физических свойств пленочных конденсатов соединения $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$.

Пленки были получены методом импульсного лазерного напыления из монокристаллов с помощью лазера ЛТИПЧ-7. Конденсация продуктов лазерной эрозии в вакууме проводилась на свежие сколы слюды и NaCl , температура которых устанавливалась в интервале 300-600 К. Проведены электронномикроскопические исследования структуры и морфологических особенностей конденсатов. Определены технологические условия получения аморфных и поликристаллических пленок. Проведены исследования края собственного поглощения пленок. Установлено, что для пленок в зависимости от их структуры край находится в интервале 480-525 нм и отличается от энергетического положения края для монокристаллов (вблизи 530 нм при $T_{\text{ком}}$). На температурных зависимостях пропускания света пленок $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ при фиксированных длинах волн из области края 500-560 нм обнаружен излом в интервале температур 323-343 К, что может свидетельствовать о сегнетоэлектрическом фазовом переходе, температура которого для кристаллов находится вблизи 329 К. В области прозрачности определен показатель преломления пленок.

В пленках $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ после отжига наблюдается термостигма-

ский эффект, заключающийся в том, что оптическое пропускание света фиксированной длины волны из области 490–520 нм при увеличении температуры имеет минимум вблизи температур 320–350 К. При охлаждении величина оптического пропускания линейно возвращается к исходному значению.

79.290. Шипов В.Я., Шек А.А., Тягун Ю.И., Фирцак Ю.Д. Методика исследования края собственного поглощения на спектрофотометре СФ-46. // Метрологическое обеспечение производства и прикладные научные исследования. Киев-Ужгород, 1990. С.81–84.

Описана методика исследования края собственного поглощения на спектрофотометре СФ-46.

Спектрофотометр СФ-46 позволяет проводить исследования и одновременный расчет, используя микропроцессорную систему "Электроника СМС 812 01.1", коэффициента пропускания T , коэффициента поглощения α (методом двух толщин) материалов, как при комнатной температуре, так и в широком диапазоне температур (77–373) К. Прибор СФ-46 работает на базе вогнутой дифракционной решетки и микропроцессорной системы (МПС) в области спектра от 190 до 1100 нм. Абсолютная погрешность спектрофотометра не более одного процента. Для температурных исследований применяется криостат типа ИИ8-06.

Используя изложенную методику, проведены спектральные исследования края собственного поглощения для аморфной пленки и массивного образца халькогенидного стекла $\text{Sn}_{7,9,3}\text{P}_{9,3}\text{Se}_{13,7}$.

80.291. Schulte-Hellinghands M., Kramer V. Thermogravimetric investigations of some thioorthophosphates and thiohypodiphosphates // *Termochimica Acta*. 1978. V.27. P.141–149.

81.292. Шуста В.С., Гуранич П.П., Сливка А.Г., Герзанич Е.И.

Край поглощения в кристаллах группы $A_2^{IY}B_2^Y C_6^{VI}$ при высоких давлениях // Тез. докл. Всесоюз. конф. "Тройные полупроводники и их применение". Кишинев, 1987. С. 214.

Кристаллы группы $A_2^{IY}B_2^Y C_6^{VI}$ обладают одновременно полупроводниковыми и сегнетоэлектрическими свойствами. Край поглощения (КП) $Sn_2P_2S_6$ при $p=p_{атм.}$ и $T=300$ К лежит вблизи $f_{UV} = 2,34$ эВ. В кристаллах $Sn_2P_2Se_6$, $Pb_2P_2S_6$ и $Pb_2P_2Se_6$ $f_{UV} = 1,79, 2,56$ и $2,10$ эВ соответственно.

Сегнетоэлектрический фазовый переход (ФП) в $Sn_2P_2S_6$ при $T=339$ К и $p=p_{атм.}$ является близким к трикритической точке. Под действием гидростатического давления он смещается в область низких температур. Вблизи $p=0,2$ ГПа ширина запрещенной зоны и другие характеристики ФП испытывают скачок, характерный для ФП первого рода. Одновременно с этим, при $p \approx 0,2$ ГПа имеет место расщепление линии сегнетоэлектрических фазовых переходов. Этот эффект обусловлен существованием в $Sn_2P_2S_6$ при $p \approx 0,2$ ГПа и $T \approx 293$ К критической точки Лифшица (КТЛ), разделяющей переходы в соразмерную (параэлектрическую) и несообразную фазы.

Аналогичные явления (КТЛ, сдвиг T_c в область низких температур, скачок E_g и других характеристик ФП), наблюдаются в твердых растворах $Sn_2P_2(Se_xS_{1-x})_6$ при изоморфном замещении ионов $S \rightarrow Se$. В $Sn_2P_2(Se_xS_{1-x})_6$ КТЛ имеет место при $x \approx 0,23$.

Исследования КП в кристаллах $Sn_2P_2(Se_xS_{1-x})_6$ показали, что в пара- и сегнетоэлектрических фазах он подчиняется правилу Урбаха. В области ФП обнаружены аномалии КП. Определены параметры правила Урбаха и зависимость их от температуры и гидростатического давления. Установлено, что в отличие от пара-

и сегнетоэлектрической фазы, в области несоразмерной фазы отсутствует обычно наблюдаемая при больших α (α — коэффициент поглощения) сходимость зависимостей $\ln \alpha(\hbar\nu)$, измеренных при различных температурах. Для различных кристаллов группы $A_2^{IV}B_2^{VI}$ определены коэффициенты dE_g/dT и dE_g/dp , константа электрон-фононного взаимодействия, деформационные потенциалы, а также параметр Грюнрайзена.

БИ.293. УДК 537.226-539.89

Шуста В.С., Герзанич Е.И., Сливка А.Г., Гуранич П.П. Диэлектрические свойства и p, T -диаграммы сегнетоэлектрических твердых растворов $(Pb_xSn_{1-x})_2P_2S_6$ // УФЖ. 1989. Т. 34, №12. С. 1855-1859.

Исследованы температурные зависимости диэлектрической проницаемости кристаллов $(Pb_xSn_{1-x})_2P_2S_6$ ($x=0, 1; 0, 2; 0, 3$) при различных значениях гидростатического давления p . На основании экспериментальных результатов построены p, T -диаграммы исследованных кристаллов. Установлено, что на этих диаграммах реализуется точка Лифшица (ТЛ), разделяющая переходы в соразмерную и несоразмерную фазы. При увеличении x ТЛ смещается в область больших p . На основании данных измерений спонтанной поляризации кристалла $(Pb_{0,2}Sn_{0,8})_2P_2S_6$ найдены значения критического индекса β , характеризующего температурный ход параметра порядка при различных значениях p . Вблизи ТЛ $\beta = 0,19$.

РЖ 1990 6H926

БИ.294. УДК 537.226-539.89

Шуста В.С., Герзанич Е.И., Сливка А.Г., Гуранич П.П. Фазовая p, T, x -диаграмма сегнетоэлектрических кристаллов $(Pb_xSn_{1-x})_2P_2S_6$ // ФТТ. 1989. Т. 31, №11. С. 308-311.

Путем измерения диэлектрической проницаемости ϵ и спонтанной поляризации P_s построена p, T, x -диаграмма кристаллов $(Pb_x Sn_{1-x})_2 P_2 S_6$ и описаны ее особенности.

В1.235. УДК 537.226,339.89

Щуста В.С., Герзанич Е.И., Сливка А.Г., Гуранич П.П., Вобела В.А., Яцкович И.И. Линия поликритических точек на диаграмме состояния кристаллов системы $(Pb_y Sn_{1-y})_2 P_2 (Se_x S_{1-x})_6$
//Изв.АН СССР. Сер.физ. 1990. Т.54, №6. С.1163-1166.

Исследовано влияние внешнего гидростатического давления на температуру и характер фазовых переходов в смешанных кристаллах $(Pb_y Sn_{1-y})_2 P_2 (Se_x S_{1-x})_6$. Построена фазовая p, T, x -диаграмма состояния и проведен анализ концентрационной зависимости критического давления p_d , при котором происходит изменение характера и расщепление линии сегнетоэлектрических фазовых переходов.

Д О П О Л Н Е Н И Е

І. Влох Р.О., Височанський Ю.М., Грабар О.О., Сливка В.Ю. Електрооптичні та фоторефрактивні властивості $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ // Тези доп. республ. науково-техн. конф. "Параметрична кристаллооптика та її застосування". Львів, 1990. С.21.

Сегнетонапівпровідники $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ є перспективними матеріалами для запису та обробки оптичної інформації. Це оптично двовісні кристали, що відносяться в сегнетофазі до моноклінної сингонії Pc , прозорі в межах 0,53–8 мкм, температура фазового переходу – 337 К. Для них характерні високі значення показника заломлення (2,95–3,10 при $\lambda = 0,63$ мкм), а також фоточутливість в видимій області спектру з максимумом довжини хвилі в області випромінювання He-Ne лазера (0,53 мкм).

В роботі досліджено спонтанний та індукований електрооптичний ефект. Аналізуються причини розбіжностей результатів різних експериментів, які пояснюються екрануючим впливом носіїв заряду. Результати електрооптичних вимірювань добре узгоджуються з даними, одержаними з експериментів по фоторефрактивному запису в $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$.

Досліджено процеси запису-стирання об'ємних фазових голограм вимірюванням He-Ne -лазера (0,63 мкм) в залежності від хвильового вектора голографічної ґратки у моно- та полідоменних зразках. Сдержані максимальні значення дифракційної ефективності $\sim 60\%$. Вивчено енергообмін між взаємодіючими пучками в двопроменевої схемі в залежності від хвильового вектора ґратки, а також від температури та зовнішнього електричного поля. Досліджено вплив процесів перемикання доменної структури сегнетоелектрика на енергообмін, а також на харак-

тер зчитування об'ємної гомогенності.

Зроблено висновок про переважно дифузійний механізм фоторефрактивного ефекту в $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$. В рамках даного механізму визначено ефективні значення деяких параметрів - дифузійної довжини, концентрації фотоактивних домішкових центрів і т.д. Аналізуються можливості використання фоторефрактивної методики для локального аналізу процесів перемикання доменної структури в сегнетоелектриках.

2. УДК 621.315.592

Липавичюс Й.Б., Чияускас Э.Э., Аудзионис А.Й. Край фундаментального поглинання кристаллов $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ // Литовский физический сборник. 1988. Т.28, №4. С.460-464.

Измерен край фундаментального поглинання (КП) в поляризованном свете относительно \mathbf{a} в кристаллах $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ в интервале температур 100-420 К. Установлено, что КП подчиняется правилу Урбаха. В парафазе урбаховские параметры (УП) не зависят от температуры, так как все кривые $\ln K(E)$ пересекаются в одной точке. Показано, что в сегнетофазе параметр E_0 зависит от P_g^2 . Получена линейная зависимость ΔE_g , измеренного при $K=1000 \text{ см}^{-1}$, от двулучепреломления (ДП) $\Delta n'$.

3. Свирская С.Н., Нестеров А.А., Проценко Н.П., Рогач Е.Д. Синтез гипотиофосфатов и свойства пленочных материалов на их основе // Тез. докл. УП Всесоюз. конф. "Химия, физика и техническое применение халькогенидов". Ужгород, 1988. С.356.

Поливалентные свойства фосфора сделали возможным существование в системе Me-P-S различных типов соединений, состав

которых меняется от смешанных анионных соединений с P^{-3} до тиофосфатов с P^{+5} . Было обнаружено, что некоторые из исследованных соединений характеризуются важными с точки зрения практического применения физико-химическими свойствами: была обнаружена сверхпроводимость в $NbPS$, установлено существование пьезоэффекта в соединениях $InPS_4$ и $Sn_2P_2S_6$. До настоящего времени синтез соединений системы $Me-P-S$ проводился путем сплавления или методом газотранспортных реакций из простых веществ или сульфидов металлов и фосфора в вакуумированных кварцевых ампулах при температурах выше $600^\circ C$. Такие синтезы требуют высоких температур, длительны по времени, взрывоопасны, объем синтезируемого вещества ограничен.

Нами разработан способ синтеза орто- и гипотиофосфатов, который осуществляется на воздухе.

Таким способом были синтезированы $InPS_4$, $Sn_2P_2S_6$ и $Ge_2P_2S_6$. Полученную шихту $Sn_2P_2S_6$ мы использовали для напыления сегнетоэлектрических пленок этого соединения методом вакуумного термического испарения в квазизамкнутом объеме. Морфологическое и рентгенофазовое исследование пленок показало их идентичность пленкам $Sn_2P_2S_6$ из шихты гипотиофосфата слова, синтезированной в вакуумированных кварцевых ампулах методом газотранспортных реакций. Пленки $Sn_2P_2S_6$ текстурированы, полярная ось перпендикулярна плоскости подложки или расположена под значительным углом к ней в зависимости от режимов напыления. Сегнетоэлектрический фазовый переход этих пленок ($\sim 65^\circ C$) близок к фазовому переходу монокристаллов $Sn_2P_2S_6$, величина диэлектрической проницаемости при $20^\circ C$ на образцах типа "сэндвич" составляет 150-200, объемный пьезомодуль $d_v \sim 100 \cdot 10^{-12}$ Кл/Н, тангенс угла диэлектрических потерь $tg \delta \sim 1,7 \pm 0,5\%$, т.е. величины этих свойств близки к

свойствам ранее полученных пленок $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ [1].

1. Рогач Е.Д., Родин А.И., Савенко Ф.И., Санджиев Д.Н. Применение пьезоактивных материалов в промышленности. Ленинград. 1955. 77-80с.

4. Тягур Ю.И., Фирцак Ю.Ю. Исследование некоторых свойств сегнетоэлектрических кристаллов $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ вдоль р-Т диаграммы // Тез. докл. У Всесоюз. школы-семинара по физике сегнетоэластиков. 1991.

Проведены температурные и барические исследования физических свойств $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ вдоль р-Т диаграммы. Результаты измерений изображены на рисунке.

Установлено, что:

- изменение температуры T_0 (кр. 1, 0) с давлением, сегнетоэлектрического фазового перехода (СЭФ) II рода, а после $p > (0,23 \pm 0,05)$ ГПа температуры T_c (кр. 1, c), СЭФ I рода, описывается соотношением: $T_{0,c} = (339 \pm 3) \cdot A^{0,82}$, где $A = (1 - p/1,25)$ ГПа;

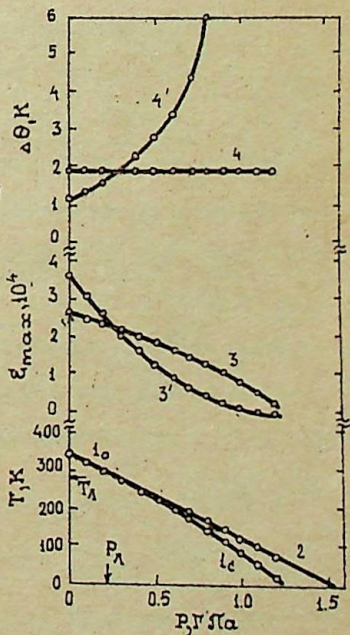
- температура T (кр. 2), фазового перехода в несоразмерную фазу уменьшается с давлением линейно:

$$T_i = (287 \pm 3) - 216(p/0,23 \text{ ГПа});$$

- изменение максимума диэлектрической проницаемости ϵ_m и величины $\Delta\theta$, характеризующей разность температур Кюри T_c и

Кюри-Вейсса θ при нагревании (кр. 3, 4) и охлаждении (кр. 3', 4')

для фиксированных давлений вдоль р-Т диаграммы, описывается



уравнениями: $\epsilon_M^H = 26482 \cdot A^{0,74}$; $\epsilon_M^O = 36256 \cdot A^{1,96}$; $\Delta\theta^H = 1,88 \cdot A^{0,01}$; $\Delta\theta^O = 1,18 \cdot A^{-1,58}$. Таким образом, впервые установлено, что на р-Т диаграмме $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ зависимости $\epsilon_M^H(p)$ кр.3 и $\epsilon_M^O(p)$ кр.3 а также $\Delta\theta^H(p)$ кр.4 и $\Delta\theta^O(p)$ кр.4' пересекаются вблизи $p = (0,23 \text{ } 0,05) \text{ ГПа}$ (см. рисунок).

5. УДК 539.213

Тягур Ю.И., Пинзеник В.П., Шипов В.Я., Шек А.А., Богдасhevская Н.Н. Некоторые физические свойства стекол системы Sn-P-S(Se) // Изв.Вузov. Физика. 1991. Т.34, вып.1. С.81-84.

Проведено исследование стекол системы Sn-P-S(Se) . Установлено, что халькогенидное стекло состава $\text{Sn}_7\text{P}_9,3\text{Se}_{83,7}$ прозрачно в интервале длин волн 0,87-19,1 мкм. Обнаружено, что для свежеприготовленных образцов проводимость σ (Т), диэлектрическая проницаемость ϵ (Т), тангенс угла диэлектрических потерь $\text{tg}\delta$ (Т) и ширина запрещенной зоны E_g^α (Т) в диапазоне температур 260-320 К претерпевает аномалию, которая, по видимому, связана с сегнетоэлектрическим состоянием в халькогенидном стекле. Для отожженных образцов (время отжига 2 часа при $T=373 \text{ К}$) характерны плавные температурные зависимости σ , ϵ , $\text{tg}\delta$.

6. Гурзан М.И., Мыщик Б.Г., Осыка И.П., Скаб И.П., Тягур Ю.И. Модулятор оптического излучения // А.с. 1563443 СССР.

7. Герзанич Е.И., Сливка А.Г., Гуранич П.П., Шуста В.С. Фазовые р,Т,х-диаграммы и особенности физических свойств сегнето-полупроводниковых кристаллов $(\text{Pb}_x\text{Sn}_{1-x})_2\text{P}_2(\text{Se}_x\text{S}_{1-x})_6$ с несо-

размерной фазой // Тез. докл. Междунар. конф. по физике и технике высоких давлений к 80-летию со дня рождения академика Л. Л. Верещагина. М., Троицк ИВВД, 1989. С. 35.

8. Gerzanich E. I., Slivka A. G., Guranich P. P., Shusta V. S.

Phase diagrams and physical properties peculiarities of $A_{2}^{IV}B_{2}^{V}C_{6}^{VI}$ group crystals under high pressures // High Pressure Science and Technology. Kiev; Naukova Dumka, 1989. 6. P. 212-217.

9. Gerzanich E. I., Slivka A. G., Guranich P. P., Shusta V. S. Phase diagrams group crystals under high pressures // In: Proc. XI th AIRAPT International Conference on pressure science and technology. Kiev, 1987. P. 60.

10. Гуранич П. П., Шуста В. С., Сливка А. Г., Герзанич Е. И. Диэлектрические свойства кристаллов группы $A_{2}^{IV}B_{2}^{V}C_{6}^{VI}$ при высоких давлениях // Сегнетоэлектрики и пьезоэлектрики. Калинин, 1988. С. 127-131.

11. Гуранич П. П. Особенности физических свойств кристаллов $(Pb_{x}Sn_{1-x})_{2}P_{2}Se_{6}$ в области фазовых переходов соразмерная-несоразмерная фазы // Тез. докл. IV научной конф. молодых ученых. Ужгород, 1989. С. 6.

12. Гуранич П. П. Оптические и фотоэлектрические свойства кристаллов $(Pb_{x}Sn_{1-x})_{2}P_{2}Se_{6}$ // Тез. докл. IV научной конф. молодых ученых. Ужгород, 1989. С. 6.

13. Post B., Krämer V. Preparation and structural characterisation of lead thiophosphate $Pb_{3}(PS_{4})_{2}$ // Mat. Res. Bull. 1984. V. 19, N 12. P. 1607-1612.

14. Поторий М.В., Мотря С.Ф., Галаговец И.В., Переш Е.Ю., Семрад Е.Е., Ворошилов Ю.В. Получение и некоторые свойства гексатио(селено)гиподифосфатов элементов подгруппы титана// IV семинар "Новое в получении фосфидов и фосфорсодержащих сплавов (фосфиды-86)".

Среди сложных халькогенидов особую группу составляют гексатио(селено)гиподифосфаты различных металлов, отдельные представители которых ($\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ и др.) обладают ценными физическими свойствами.

Задачей настоящего исследования явилось получение и исследование гексатио(селено)гиподифосфатов титана, циркония и гафния.

В качестве исходных веществ для синтеза соединений использовали титан, цирконий и гафний марки "х.ч.", селен марки В4, фосфор, серу марки "ос.ч.". Синтез проводили в толстостенных вакуумированных до 0,013 Па ампулах длиной 140 мм и диаметром 18 мм. Температура синтеза для титановых соединений составляла 770, для циркониевых - 1070 и для гафниевых - 690 К. При этом вдоль ампулы поддерживался градиент температур около 50-60 К. Продолжительность синтеза различных соединений 2-3 недели. Полученный в холодной зоне продукт подвергался физико-химическим исследованиям, основные результаты которых приведены в таблице.

Соединение:	: телор.	: Параметры элементарной ячейки, Å												
		: литер.			: наши данные									
		: группа	: а	: b	: c	: а	: b	: c						
1	:	2	:	3	:	4	:	5	:	6	:	7	:	8
$\text{Ti P}_2\text{S}_6$		Fdd2		10,84		7,44		21,54		10,83(1)		7,433(7)		21,57(2)

	I	2	3	4	5	6	7	8
ZrP ₂ S ₆	P4 ₂ /m	6,68	-	9,49	6,66	-	9,52	
ZrP ₂ Se ₆	P4 ₂ /m	-	-	-	7,53	-	10,53	
HfP ₂ S ₆	Fdd2	11,00	7,47	22,00	11,02(1)	7,473(9)	22,00(3)	
HfP ₂ Se ₆	P4 ₂ /m	-	-	-	7,80	-	10,23	

Плотность пикнометрическая и рентгеновская соответственно:
2,20 и 2,28; 2,83 и 2,68; - и 3,40; - и 3,14; 3,90 и 3,76
г·см⁻³.

Литература

1. M.Z.Jandali, G.Eulenberger, H.Hahn. *Z.anorg.allg.Chem.* 1980. 470. 39-44.
2. A.Simon, K.Peters, E.M.Peters. *Z.anorg.allg.Chem.* 1982. 491, 295-300.
3. A.Simon, H.Hahn, K.Peters. *Z.Naturforsch.* 1985. B40, N 6. 730.
15. Slivka A.G., Gerzanich E.I., Guranich P.P., Shusta V.S. Phase p, T, x-diagram and peculiarities of physical properties of Sn₂P₂(Se_xS_{1-x})₆ ferroelectric crystals near Lifschitz point // *Ferroelectrics*. 1990. V.103. P.71-82.
16. Аль-луфи И., Ризак В.М., Ризак И.М., Сейковская Л.А. Температурное поведение теплопроводности монокристаллов Sn₂P₂S₆ со структурным фазовым переходом // Тез. докл. У Всесоюз. школы-семинара по физике сегнетоэластиков. Ужгород, 1991. С.115.

Близость структурных фазовых переходов в кристаллах к трикритической точке, а также к трикритической точке Лифшица на ди-

аграмме состояния определяется решеточным ангармонизмом. Одним из информативных методов изучения механизмов рассеяния фононов является исследование теплопроводности кристаллов.

В настоящей работе приведены исследования температурного поведения коэффициента теплопроводности кристаллов $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ в интервале температур 0–300 К. Измерения проводились методом стационарного теплового потока на образцовой установке, разработанной в ИГО ВНИИТРИ [1]. В качестве образца использовался монокристалл $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ размерами 6х6х6 мм с полированными гранями. Для уменьшения теплового сопротивления контактов образца с теплостоком и корпусом нагревателя использовалась смазка из силиконового каучука в комбинации с индиевыми прокладками. Дрейф температуры не превышал 2–3 мК/ч, градиенты температуры составляли в большинстве опытов 0,2–1,2 К. Воспроизводимость результатов при разных градиентах температуры 2–3%. Установлено, что при $T > 90$ К величина коэффициента теплопроводности практически линейно спадает с ростом температуры. С увеличением температуры в области низких температур спад теплопроводности идет по экспоненциальному закону $\lambda \sim \exp(-E/T)$, где $E = \text{const}$. С использованием значений удельной теплоемкости [2] определена температурная зависимость коэффициента температуропроводности. Результаты сопоставлены с данными о температурном изменении электропроводности кристаллов $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$. Анализируются вклады различных механизмов переноса в исследованных образцах.

Литература

1. Свириденко В.И., Медведев В.А., Рыбкин Н.Г., Горбунова В.Г. Измерит. техника. 1987. №5. С.34–36.
2. Бьсочанский П.М., Майор М.М., Ризак В.М., Сливка В.Э., Хома М.М. ЖЭТФ. 1989. Т.95, №4. С.1355–1365.

17. Балтрунас Д., Височанский Ю.М., Михайлис Р., Сливка В.Д. Наблюдение сегнетоэлектрического фазового перехода в системе $\text{Sn}_2\text{P}_2(\text{Se}_x\text{S}_{1-x})_6$ с помощью эффекта Мессбауэра // Тездокл. У Всесоюз. школы-семинара по физике сегнетоэластиков. Ужгород, 1991. С. 62.

С помощью эффекта Мессбауэра при температуре 300 ± 50 К исследована система твердых растворов $\text{Sn}_2\text{P}_2(\text{Se}_x\text{S}_{1-x})_6$ при $x = 0,0; 0,1; 0,2; 0,3; 0,4; 0,6; 0,8; 1,0$. Известно, что в данной системе при изменении состава или температуры происходит сегнетоэлектрический фазовый переход. При комнатной температуре образцы с $x > 0,28$ находятся в парафазе, а при $x \leq 0,28$ — в сегнетофазе. В эксперименте измерялись величина эффекта, ширина линии и изомерный сдвиг. Были рассчитаны эффективные температуры Дебая, среднеквадратичные отклонения атомов олова от положения равновесия. Наиболее ярко фазовый переход отражается на концентрационной зависимости площади спектра: при $x=0$ площадь почти вдвое больше чем при $x=1+0,4$. В эксперименте получено, что мессбауэровская линия уже уширена в парафазе, хотя в ней решетка centrosymmetric. При переходе в сегнетофазу, в которой решетка становится ацентричной, линия уширяется дополнительно из-за квадрупольного взаимодействия на величину $\Delta = 0,15$ мм/с. Измеренный сдвиг в параэлектрической фазе увеличивается с увеличением содержания серы, а в сегнетофазе от состава не зависит. Наблюдаются изломы на концентрационных зависимостях всех рассчитанных параметров в точке фазового перехода. Все параметры, полученные при температуре жидкого азота изменяются с изменением x , но изломов, характерных для фазовых переходов, не наблюдается. В работе дается объяснение наблюдавшимся концентрационным изменениям измеренных и рассчитанных параметров.

18. Василькевич А.А., Высочанский Ю.М., Иваницкий П.Г., Ризак В.М., Ризак И.М., Слисенко В.И. Средневзвешенная плотность фононных состояний и теплоемкость кристаллов типа $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ // Гез. докл. У Всесоюз. школы-семинара по физике сегнетоэластиков. Ужгород, 1991. С.116.

Для выяснения взаимосвязи особенностей динамики параметра порядка с характером структурного фазового перехода важно определение всего спектра колебательных частот. Сведения о плотности фононных состояний позволяют судить о роли ангармоничных процессов при подходе к критическим точкам высшего порядка в конкретных системах, рассчитывать температурные изменения термодинамических функций. Такой анализ выполнен для кристаллов $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ и $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$.

Исследования температурной зависимости теплоемкости проводились методом адиабатического калориметра с помощью дифференциально-сканирующего калориметра. В качестве образца использовалась сыпь монокристаллов весом до $\approx 1,5$ г.

Поскольку элементарная ячейка кристаллов $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}(\text{Se})_6$ содержит несколько разных атомов, то из эксперимента непосредственно определялись функции $C_i(\epsilon)$. $C_i(\epsilon)$ представляет собой произведение функции плотности состояний фононов $C(\omega)$ и функции $K(\omega)$, зависящей от амплитуд когерентного рассеяния, масс и векторов поляризации атомов, входящих в элементарную ячейку. Полученная зависимость $C_i(\epsilon)$ находится в согласии с результатами исследования комбинацион-

ного рассеяния света и расчетами дисперсии фононных ветвей в модели жестких ионов [1]. На основании $\epsilon_1(\epsilon)$ проведен расчет температурной зависимости удельной теплоемкости. Получено хорошее согласие между рассчитанным и экспериментально определенным регулярным ходом зависимости $C_p(T)$ для $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ и $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$.

Литература

1. Ризак В.М., Высочанский Ю.М., Грабар А.А., Сливка В.Ю.

ЖТТ. 1989. Т.31, №7. С.154-160.

19. Вихнин В.С. Критическое поведение сегнетоэластиков и сегнетоэлектриков вблизи трикритической точки и точки Лифшица// Тез. докл. У Всесоюз. школы-семинара по физике сегнетоэластиков. Ужгород, 1991. С.4.

Проведено теоретическое рассмотрение сегнетоэластических и сегнетоэлектрических фазовых переходов вблизи трикритической точки (ТТ) и точки Лифшица (ТЛ). Показано, что вблизи ТТ может качественно измениться характер флуктуаций параметра порядка. Здесь за счет критической зависимости эффективного параметра ангармонизма четвертого порядка, приводящей к изменению его знака, появляется возможность сосуществования высокосимметричного и низкосимметричного состояний, близких по свободной энергии и разделенных относительно низким барьером. Это приводит к эффективным ангармоническим флуктуациям, связанным с надбарьерными и тунельными переходами. Возникающая релаксационная динамика параметра порядка ведет к возможности центрального пика. Такая модель позволяет интерпретировать фазу хаоса, эффекты сосуществования фаз, критическое поведение рентгеновских рефлексов и релаксационные аномалии в области фазового перехода в несобственном сегнетоэласти-

ке каломель, который рассматривается в качестве примера. С учетом взаимодействия подобных флуктуаций находит объяснение и существование длиннопериодической сверхструктуры в каломели. Вблизи же ТЛ вследствие критической зависимости эффективного параметра дисперсии мягкой моды, проводящей к изменению его знака при изменении температуры, происходит переход в несоразмерную фазу с необычными температурными зависимостями критического волнового вектора и законов дисперсии фазонов и амплитудонов. Последнее приводит к существенному ускорению спин-решеточной релаксации в несоразмерной фазе и усилению эффектов косвенного взаимодействия через поле фазонов и амплитудонов. В качестве примера системы вблизи ТЛ рассмотрен собственный сегнетоэлектрик $\text{Sn}_2\text{P}_2(\text{Se}_x\text{S}_{1-x})_6$.

20. Высочанский Д.М. Нестандартное критическое поведение при структурных фазовых переходах // Тез. докл. У Всесоюз. школы-семинара по физике сегнетоэластиков. Ужгород, 1991. С. 42.

Критическое поведение в окрестности структурных фазовых переходов в некоторых кристаллах отличается от предсказываемого для соответствующих классов универсальности, то есть является нестандартным. При этом прослеживается корреляция между степенью отличия наблюдаемых величин критических индексов для термодинамических функций от их стандартных значений и анизотропией дисперсии жесткости для флуктуаций параметра порядка. Известными примерами такой ситуации является вид критических аномалий в кристаллах семейств BaMnF_4 и NH_4Cl , а также в PbO_2 . Характер квазикритического поведения в этих соединениях полагается обусловленным близостью к трикритической точке Лифшица (ТКЛ).

Исследование температурных зависимостей эффективных зна-

чений критических индексов выполнены [1] для сегнетоэлектриков $\text{Sn}_2\text{P}_2(\text{Se}_x\text{S}_{1-x})_6$, на диаграмме состояния которых установлено существование ТКП. Вид аномалий термодинамических характеристик для кристаллов этой системы определяется наличием ряда последовательных кроссоверов между различными типами критического поведения: изинговским - лифшицовским - трикритическим - гейзэнберговским.

Проявление анизотропии системы в особенностях трикритического Лифшицовского поведения прослеживается при понижении симметрии исходной фазы путем сопоставления данных для кристаллов различных сингоний: кубическая (BaMnF_4) - тетрагональная (относительно сжатый BaMnF_4) - ромбическая (NaNO_2) - моноклинная ($\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6(\text{Se})_6$). Определяющим фактором при этом является соотношение числа компонент параметра порядка и количества осей модуляции в несоразмерной фазе. Например, для одноосных сегнетоэлектриков подавление флуктуаций дальнедействующими кулоновскими силами "компенсируется" мягкостью системы относительно неоднородных флуктуаций с волновым вектором вдоль направления модуляции структуры.

Литература

1. Височанский Ю.М., Грабар А.А., Довка Н.Д., Перечинский С.А., Ризак В.М., Сливка В.Д. - Изв.АН СССР. Сер. физ., 1991. Т.55, №3. С.606-611.

21. Гейдман И.Н., Головина И.С., Михайло С.А., Мотря С.Д. ЭПР Mn^{2+} в монокристалле $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ // У Всесоюз. школа-семинар по физике сегнетоэластиков. Ужгород, 1991. С.33.

В данной работе в 8-см диапазоне длин волн в интервале температур 110-600 К впервые зарегистрирован и исследован ЭПР Mn^{2+} в монокристалле $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$, полученном методом

ЭПР из газовой фазы.

Обнаружены две группы линий ЭПР с минимальным резонансным магнитным полем в интервале 800-1250 Э и 1400-1800 Э. В каждой группе можно выделить две шестерки, что свидетельствует о наличии в монокристалле $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ двух типов парамагнитных центров. Расщепление каждой линии тонкой структуры на шесть линий вызвано сверхтонким взаимодействием электронов с собственным ядром $Mn^{2+}/S=5/2, I=5/2$.

Расчитаны и построены угловые зависимости резонансных магнитных полей, которые могут быть описаны спин-гамильтонианом $\hat{H} = g\beta H \hat{S} + \beta_2^0 O_2^0 + \beta_2^2 O_2^2 + A \hat{S} \hat{J}$, где $g = 2,00 \pm \pm 0,01$, $A = 6,8 \cdot 10^{-3} \text{ см}^{-1}$. Расчитано соотношение констант кристаллического поля β_2^2/β_2^0 . Установлено, что магнитная ось Z парамагнитного центра составляет угол 20° с кристаллографическим направлением $[100]$.

Исследование температурной зависимости спектра ЭПР Mn^{2+} в монокристалле $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ обнаружило увеличение величины константы β_2^0 кристаллического поля с увеличением температуры от $T = 110 \text{ К}$ до $T = 198 \text{ К}$. К настоящему времени не удалось получить спектр ЭПР Mn^{2+} в $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ при температурах выше 198 К .

22. Грабар А.А., Мужикаш Р.И., Приц И.П., Ворошилов Е.В., Сливка В.Е. Исследование переключения доменной структуры методом динамической голографии // Тез. докл. У Всесоюз. школы-семинара по физике сегнетоэластиков. Ужгород, 1991. С.143.

Оптические методы исследования процессов переключения доменной структуры обладают рядом преимуществ по сравнению с электрофизическими. В тоже время их использование весьма затруднено в одноосных сегнетоэлектриках с 180° -ными доменами.

В работе предложен и апробирован на $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ метод исследования динамики процессов переполаризации одноосных сегнетоэлектриков, обладающих фоторефрактивным эффектом. Метод основан на эффекте стационарного энергообмена в двухлучковой голографической схеме, когда направление энергообмена изменяется при переполаризации образца. При этом состояние поляризации образца может быть определено путем регистрации интенсивности одного из взаимодействующих пучков. В данной методике реализованы режимы измерений, аналогичные известным методам Сайера-Тауэра и Мерца. Получены оптические петли гистерезиса при различных температурах и частотах, а также температурные и после-вые зависимости времени переключения в слабых электрических полях. Показано, что зависимость времени переключения от амплитуды импульса переполаризации при комнатной температуре описывается зависимостью $\tau = \tau_0 \exp(A/E)$; $A = 630$ В/см. Определена величина униполярности образца. Полученные данные сравниваются с результатами измерений, проводимыми параллельно на основе традиционных методов. Обсуждаются преимущества и ограничения использования предложенного метода.

23. Майор М.М., Молнар Ш.В., Гебеш В.Е., Потерий М.Б., Дриц И.И., Сейковская Д.А. // Тез. докл. У Всесоюз. школы-семинара по физике сегнетоэластиков. Ужгород, 1991. С. 74.

Сегнетоэлектрик-полупроводник $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ обладает высокими пьезоэлектрическими и пьезоэлектрическими параметрами, что делает его перспективным для использования в качестве рабочего тела в пьезоэлектрических и пьезоэлектрических устройствах. Знание процессов, связанных с электронной подсистемой в этих кристаллах и возможность ими управлять представляется весьма актуальными, поскольку некоторые полупроводниковые эффекты (низкое удельное сопротивление, большие диэлектрические поте-

ри, релаксация объемных зарядов) характерные для сегнетоэлектриков-полупроводников иногда затрудняют их практическое применение.

В настоящем сообщении представлены результаты исследования влияния отклонения от стехиометрии в соединении $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ на электрофизические и диэлектрические свойства.

Путем исследования кристаллов, выращенных методом Бриджмена с отклонением от стехиометрии по Sn , S (с избытком SnS_2 и недостатком SnS) показано, что наиболее высокоомные кристаллы, в которых отсутствуют эффекты временной релаксации диэлектрических параметров, являются кристаллы с избытком SnS_2 . Тогда как недостаток содержания SnS приводит к нежелательным эффектам понижения удельного сопротивления кристалла, увеличивая ϵ , временной нестабильности параметров.

На основании измерений электропроводности на переменном и постоянном токе, токов термостимулированной деполаризации в кристаллах, выращенных с отклонением от стехиометрии, анализируется природа центров, ответственных за повышение электропроводности в кристалле $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$. Временные релаксации диэлектрических параметров, наблюдаемые в кристалле с недостатком SnS , по-видимому обусловлены неравновесными процессами, связанными с существованием поверхностных слоев.

Таким образом, на основании проведенных исследований определены оптимальные условия получения кристаллов с необходимыми диэлектрическими параметрами.

24. Парсамян Т.К., Шехтман В.Ш. Инвариантный эффект и поляризация волны атомных смещений в несоизмеримой фазе // Тез. докл. У Всесоюз. школы-семинара по физике сегнетоэластиков. Ужгород, 1991. С. 40.

Методами низкотемпературной дифрактометрии изучались монокристаллы $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ пр. гр. , $a=0,83$; $b=11,72$; $c=11,72$; $\beta=124,5^\circ$. В широком температурном интервале, включающем переход в несоизмеримую фазу $T=221$ К и в сегнетофазу $T_c=193$ К, измерена температурная зависимость межплоскостных расстояний рефлексов (000), (008), (0012), (080), в диапазоне дифракционных углов $2\theta \approx 120 - 148^\circ$.

Используя экспериментальные значения коэффициентов термических расширений в нормальной и несоизмеримой фазах были построены указательные поверхности теплового расширения в плоскости $(a, 0, c)$.

Определение атомных смещений, образующих волну модуляции, проводилось на основе анализа дифракционной картины на плоскости $(a^*, 0, c^*)$ обратного пространства в несоизмеримой фазе. Из анализа условий погасания сателлитных рефлексов вдоль \vec{b}^* было установлено, что волна модуляции образуется синфазными смещениями эквивалентных атомов олова, связанных плоскостью скользящего отражения.

Рассмотренные качественные особенности модулированной структуры подтверждаются модельными расчетами структурных факторов, например, при 200 К амплитуда смещения составляет $\sim 0,11$ А.

Существенно, что инвариант эффект на $h001$ (\vec{b}^*) в несоизмеримой фазе возникает в направлении смещения атомов олова, которое соответствует большой оси тензора теплового расширения симметричной фазы, т.е. в направлении (101).

Литература: Парсамян Т. К., Шехтман В. Ш. ФТТ. 1989. Т. 31. С. 69.

25. Перечинский С. И., Ризак В. М., Ризак И. М., Высочанский Д. М., Мотря С. Ф. Влияние одноосного сжатия на несоизмеримую фазу

кристаллов $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ //Тез.докл.У Всесоюз.школы-семинара по физике сегнетоэластиков. Ужгород, 1991. С.117.

При фазовых переходах (ФП) вблизи точки Лифшица существенную роль играет связь параметра порядка с упругими деформациями. Сведения о такой связи могут быть получены путем сопоставления влияния анизотропных механических напряжений на переходы, ограничивающие несоизмерную (НС) фазу, а также на непосредственный ФП пара- в соизмерную фазу. В докладе приведены данные о влиянии одноосного сжатия на аномалии температурных зависимостей двулучепреломления, пропускания света в области края поглощения и диэлектрической проницаемости при сегнетоэлектрическом ФП второго рода (T_0) в $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ и при несоизмерных ФП второго (T_i) и первого (T_c) рода в $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$. Для барических скоростей $\partial T_0/\partial \sigma_{ii}$ характерна большая анизотропия - при сжатии по направлениям $[100]$, $[010]$, и $[001]$ они равны 19,6 и < 1 К/кбар, соответственно. Сжатие $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ также понижает T_i и T_c , при этом температурный интервал НС фазы увеличивается. Максимальный эффект достигается при сжатии вдоль оси $[010]$. При сжатии вдоль $[001]$ эффект не наблюдается для T_i . С величиной $\partial T_0/\partial \sigma_{ii}$ коррелирует степень уменьшения сжатия диэлектрической проницаемости на низкотемпературной границе НС фазы. Величины $\partial T_0/\partial \sigma_{ii}$ и $\partial T_c/\partial \sigma_{ii}$ согласуются с данными [1] исследований воздействий гидростатического сжатия на ФП в $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ и $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$. Однако, одноосное сжатие эффективнее гидростатического понижает температуру ФП из несоизмерной в сегнетоэлектрическую фазу. Экспериментальные данные анализируются с учетом особенностей структуры исследуемых кристаллов.

Литература

1. Слизва А.Г., Герзанич Е.И., Тягун В.И., Липович И.И.
УМН. 1986. Т.31, №9. С.1372-1374.

23. Тербан В.П., Грабар А.А., Семан А.Д., Хорда И.В. Характер движения носителей заряда в сегнетополупроводнике //Тез.докл.У Всесоюз.школы-семинара по физике сегнетоэластиков. С.76.

В докладе анализируются результаты экспериментальных исследований темновой проводимости, спектров фотопроводимости (ФП) и фотолюминесценции (ФЛ), края поглощения и фоторефрактивного эффекта в сегнетополупроводнике $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ (температура фазового перехода $T_0=339$ К, ширина запрещенной зоны 2,3 эВ) в широком температурном интервале.

На спектральных зависимостях ФП обнаружены два максимума (2,16 и 2,34 эВ), которые проявляются при повышении температуры вплоть до $T \sim 500$ К. Локс-амперные характеристики (ЛАХ) при облучении светом с $\hbar\nu_1=2,16$ эВ и $\hbar\nu_2=2,34$ эВ имеют принципиальные различия: в первом случае показатель зависимости $\sigma_{\Phi} = A\Phi^{\alpha}$ $\alpha=0,53$, во втором - $\alpha=1,0$. Температурные зависимости темновой проводимости σ_T в координатах $\lg(\sigma_T) - 1/T$ имеет излом при $T \sim T_0$, причем для $T < T_0$ энергия активации $E_{a1} \sim 1,98$ эВ, для $T > T_0$ $E_{a2} \sim 0,79$ эВ. Величина ФП возрастает с ростом температуры.

Обнаружено стоковское смещение спектров ФЛ при $T=77$ К и длинноволновый "хвост" края поглощения при $T=300$ К и выше.

Совокупность приведенных экспериментальных результатов находит объяснение в рамках модели движения носителей заряда в моно- и биполярном состояниях. В области $T > T_0$ токперенос осуществляется монополяронами в прыжковом режиме, при $T < T_0$ происходит вымораживание монополяронов (образование биполяронов). Энергия Хаббарда для биполярного спаривания, рассчитанная из зависимости $\lg(\sigma_T) = f(1/T)$, равна $U = 2,30$ эВ и удовлетворительно коррелирует с низкочастотным "хвостом" края поглощения и спектром ФЛ, а также максимумом ФЛ.

Указанные особенности качественно согласуются с резуль-

кристаллов $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ //Тез. докл. У Всесоюз. школы-семинара по физике сегнетоэластиков. Ужгород, 1991. С.117.

При фазовых переходах (ФП) вблизи точки Лифшица существенную роль играет связь параметра порядка с упругими деформациями. Сведения о такой связи могут быть получены путем сопоставления влияния анизотропных механических напряжений на переходы, ограничивающие несоизмерную (НС) фазу, а также на непосредственный ФП пара- в соизмерную фазу. В докладе приведены данные о влиянии одноосного сжатия на аномалии температурных зависимостей двулучепреломления, пропускания света в области края поглощения и диэлектрической проницаемости при сегнетоэлектрическом ФП второго рода (T_0) в $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ и при несоизмерных ФП второго (T_i) и первого (T_c) рода в $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$. Для барических скоростей $\partial T_0 / \partial \beta_{ii}$ характерна большая анизотропия - при сжатии по направлениям $[100]$, $[010]$, и $[001]$ они равны 19,6 и < 1 К/кбар, соответственно. Сжатие $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ также понижает T_i и T_c , при этом температурный интервал НС фазы увеличивается. Максимальный эффект достигается при сжатии вдоль оси $[010]$. При сжатии вдоль $[001]$ эффект не наблюдается для T_i . С величиной $\partial T_0 / \partial \beta_{ii}$ коррелирует степень уменьшения сжатия диэлектрической проницаемости на низкотемпературной границе НС фазы. Величины $\partial T_0 / \partial \beta_{ii}$ и $\partial T_c / \partial \beta_{ii}$ согласуются с данными [1] исследований воздействий гидростатического сжатия на ФП в $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ и $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$. Однако, одноосное сжатие эффективнее гидростатического понижает температуру ФП из несоизмерной в сегнетоэлектрическую фазу. Экспериментальные данные анализируются с учетом особенностей структуры исследуемых кристаллов.

Литература

1. Слизка А.Г., Герзанич Е.И., Тягун В.А., Липович И.И.
УМН. 1988. Т.31, №9. С.1372-1374.

20. Тербан В.П., Грабар А.А., Семан А.Д., Корда И.ч. Характер движения носителей заряда в сегнетополупроводнике //Тез. докл. У Всесоюз. школы-семинара по физике сегнетоэластиков. С.76.

В докладе анализируются результаты экспериментальных исследований темновой проводимости, спектров фотопроводимости (ФП) и фотолюминисценции (ФЛ), края поглощения и фоторефрактивного эффекта в сегнетополупроводнике $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ (температура фазового перехода $T_0 = 339$ К, ширина запрещенной зоны 2,3 эВ) в широком температурном интервале.

На спектральных зависимостях ФП обнаружены два максимума (2,16 и 2,34 эВ), которые проявляются при повышении температуры вплоть до $T \sim 500$ К. Люкс-амперные характеристики (ЛАХ) при облучении светом с $h\nu_1 = 2,16$ эВ и $h\nu_2 = 2,34$ эВ имеют принципиальные различия: в первом случае показатель зависимости $\beta_{\Phi} = A\Phi^{\alpha}$ $\alpha = 0,53$, во втором $\alpha = 1,0$. Температурные зависимости темновой проводимости β_T в координатах $\lg(\beta_T) - 1/T$ имеет излом при $T \sim T_0$, причем для $T < T_0$ энергия активации $E_{a1} \sim 1,98$ эВ, для $T > T_0$ $E_{a2} \sim 0,79$ эВ. Величина ФП возрастает с ростом температуры.

Обнаружено стоковское смещение спектров ФЛ при $T = 77$ К и длинноволновый "хвост" края поглощения при $T = 300$ К и выше.

Совокупность приведенных экспериментальных результатов находит объяснение в рамках модели движения носителей заряда в моно- и биполярном состояниях. В области $T > T_0$ ток перенос осуществляется монополяронами в прыжковом режиме, при $T < T_0$ происходит вымораживание монополяронов (образование биполяронов). Энергия Хаббарда для биполярного спаривания, рассчитанная из зависимости $\lg(\beta_T) = f(1/T)$, равна $U = 2,30$ эВ и удовлетворительно коррелирует с низкочастотным "хвостом" края поглощения и спектром ФЛ, а также максимумом ФЛ.

Указанные особенности качественно согласуются с резуль-

татами экспериментов по динамике и пространственным характеристикам фоторефрактивной записи в $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$.

27. Фурцев В.Г., Сливка В.Ю, Малоугловое рассеяние света при фазовом переходе в $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ //Тез.докл.У Всесоюз.школы-семинара по физике сегнетоэластиков.Ужгород,1991. С.142.

Рассеяние света при фазовых (ФП) является весьма информативным средством: для изучения флуктуаций параметра порядка, так как вклад их в рассеяние в этой температурной области может стать доминирующим.

Исследование спектра флуктуаций параметра порядка в $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ в области частот комбинационного рассеяния показали, что он сохраняет сложный континуальный характер вплоть до 20 К ниже точки ФП. Предполагаемые результаты касаются более низкочастотных флуктуаций в непосредственной окрестности ФП второго рода в кристалле $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$.

Исследовались температурные зависимости интенсивности рассеяния излучения He-Ne лазера на несоразмерной частоте. При этом реализовалась геометрия малоуглового рассеяния.

Установлено, что максимальный рост интенсивности достигается в отсутствие электрических полей после отжига в параллельной электрической фазе.

Предполагается, что ансмальный всплеск рассеяния обусловлен зарождением \dots ниже точки ФП мелкодоменной структуры. В связи с этим находят объяснения и поляризационные особенности наблюдаемого рассеяния.

Т а б л и ц а I

Оптимальные условия выращивания монокристаллов
гексатео (селено) гиподифосфата олова и свинца
[68.247a]

Соединение :	T _I , К :	T ₂ , К :	T, К :	Концентрация иода, кг/м ³ · 10 ⁻³
Sn ₂ P ₂ S ₆	860-900	830-870	30	4-8
Pb ₂ P ₂ S ₆	900-920	870-900	20-30	4-5
Sn ₂ P ₂ Se ₆	850-870	830-850	20	4-10
Pb ₂ P ₂ Se ₆	890-900	870-890	10-20	4-8

Т а б л и ц а 2

Кристаллографические данные соединений семейства Sn₂P₂S₆
[68.247a]

	: Sn ₂ P ₂ S ₆	: Pb ₂ P ₂ S ₆	: Sn ₂ P ₂ Se ₆	: Pb ₂ P ₂ Se ₆
a, Å	6,529/2/	6,606/2/	6,827/2/	6,910/2/
b, Å	7,485/2/	7,464/2/	7,700/2/	7,670/2/
c, Å	11,317/3/	11,346/3/	11,719/3/	11,816/3/
	124,11/3/	124,10/3/	124,53/3/	124,35/3/
v, Å ³	457,9/4/	463,2/4/	507,5/4/	517,0/4/
Федоровская группа	Pc	P2 ₁ /c	P2 ₁ /c	P2 ₁ /c
Z	2	2	2	2
эксп. (рент)	3,56/3,57/	4,66/4,79/	4,99/5,06/	5,98/6,10/
10 ⁻³ , кг/м ³				
T _{пл} , К	1048	1187	943	1048
Край пог- лощения, нм	(295K) 530 (77K) 497	485 447	694 586	591 555

Т а б л и ц а 3

Параметры решетки соединений $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ и его аналогов
L68.247a1

Соединение	Федорова группа: IC^4 к/м ³	Параметры решетки, Å					β град	γ ° Å ³
		a	b	c	β			
$\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$	$\text{P2}_1/\text{c}$	5,08	6,810	3/7,679	3/11,706	6/124,47	4/504,7	
$\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$	Pc	3,60	6,516	3/7,497	3/11,24	1/123,99	5/454,2	
$\text{Pb}_2\text{P}_2\text{S}_6$	$\text{P2}_1/\text{c}$	4,81	6,600	2/7,445	3/11,622	6/126,19	4/461,3	
$\text{Pb}_2\text{P}_2\text{Se}_6$	$\text{P2}_1/\text{c}$	6,14	6,894	7/7,649	1/12,08	1/126,27	6/513,5	

Т а б л и ц а 4

Сравнение параметров кристаллов различных пьезоэлектриков [9.16]

Параметр	Материал					
(при 293 К)	$\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$	LiNbO_3	LiTaO_3	$\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{TiO}_3$	BaNb_2O_9	TTC
$\gamma \cdot \text{IC}^4$, Кл/м ² ·К	0,9/2(7)	0,6	2	II	3	
$\mu \cdot \text{IC}^{\text{IC}}$, А·м/Вт	0,5/1(4,3)	0,2	0,5	5	1,2	
$\mu_2 \cdot \text{IC}^{\text{IC}^2}$, Кл·м/Дж	0,15/0,3 (1,25)	0,7	1,2	3	4,8	
ϵ	350/330 (310)	40	50	1700	25	
$\text{tg } \delta$	0,02	0,0005	0,001	0,005	0,01	

Примечание: Для кристаллов $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ в числителе - данные для естественно-поляризованных образцов, в знаменателе - для образцов после поляризации и релаксации, в скобках - для образцов после поляризации; $\text{tg } \delta$ $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ приведен после поляризации.

Приведены параметры кристаллов TTC с 10% добавкой аланина.

Т а б л и ц а 5

Тепловые, диэлектрические и пьезоэлектрические характеристики кристаллов

типа $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$, Ag_3AsS_3 [68,247a]

Материал	: T_c , : T, K		: $\gamma \cdot 10^4$: $\rho \cdot 10^{-3}$: C_p , : $\text{Дж/моль} \cdot \text{К}$: $\text{tg} \delta \cdot 10^2$: $M_1 \cdot 10^{10}$: $M_2 \cdot 10^{12}$: $M_3 \cdot 10^{10}$: ϵ
	: K	: (изм.): Кл/м ²	: Кг/м ²	: Дж/моль · К			: Кл · м/Дж	: Кл · м/Дж	: Кл · м/Дж	
$\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$	340	290	8,7	3,54	230	2	5,31	1,27	2,0	310
		330	32	-	260	2,5	17,2	0,69	1,8	2100
$\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$	193	100	5	4,99	165	3	4,7	1,57	1,6	300
$(\text{Pb}_{0,4}\text{Sn}_{0,6})_2\text{P}_2\text{S}_6$	161	100	5,8	-	-	1	-	-	-	320
Ag_3AsS_3	7	24	0,15	-	-	-	1,7	6,0	-	-

Примечание: Данные для $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ приведены для кристалла, поляризованного в поле фотоэлектриета.

Т а б л и ц а 6

Кристаллохимические таблицы [17.73]

Соединение	Гедоров-ская группа (номер)	Параметры элементарной ячейки		Плотность: г/см ³	Координатные параметры атомов (x · 10 ⁻⁴)			КЧ (координационный полиэдр)	Структурный тип		
		а, б, с	Число атомов		Сорт атомов	Позиция	Х			У	З
		α, β, γ	формульных единиц		MA				межатомные расстояния, Å		
I	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
<chem>Od2P2S6</chem>	R	6,21 19,61	3	3,63							<chem>Fe2P2Se6</chem>
	$C2/m$	6,17 10,67 6,82 107,1	2	3,68							<chem>Fe2P2S6</chem>
<chem>Cd2P2Se6</chem>	R	6,49 19,97	3	5,17							<chem>Fe2P2Se6</chem>
<chem>Hg2P2S6</chem>	$\bar{P}1$	6,252 6,262 7,126 96,21	1	4,84	Hg	21	3822	2511	6610	Hg - 4(тетр.)	
	2				P	21	4546	4375	3312	2,44-2,82	
					S ¹	21	0761	3345	1901	P - 3(пир.)	
					S ²	21	2883	2543	7368	2,03; 2,04	

I	2	3	4	5	6	7	8	9	10	II	12
$Hg_2P_2S_6$		105,69 119,15			S^3	21	5024	1401	2804		
$Hg_2P_2Se_6$	02/0 15	6,545 11,337 13,610 98,47	4	6,20	Hg	8f	3231	0957	0701	Hg - 4(тетр.)	
					P	8f	2076	2669	4128	2,58-2,79	
					Se^1	8f	3841	4190	3782	P - 3(пир.)	
					Se^2	8f	2161	6077	1564	2,17-2,22	
$In_4(P_2S_6)_3$	$P_2^1/0$ 14	6,842 10,528 18,266 107,67	2	3,24	In^1	4e	0024	3199	0120	$In - 6(окт.)$	$Fe_2P_2S_6$
					In^2	4e	0017	3495	3237	2,55-2,77	
					P^1	4e	1706	0023	0161		
					P^2	4e	1697	5129	1851	$P_2 - 6$	
					P^3	4e	1702	0080	3538	2,01-2,23	
					S^1	4e	2462	5104	4180		
					S^2	4e	2622	1550	0847		
					S^3	4e	2523	0173	2567		
					S^5	4e	7412	1740	2543		
					S^6	4e	2610	3510	2445		
					S^7	4e	2454	5045	0837		
					S^8	4e	7482	3426	4186		
					S^9	4e	2476	1735	4162		
$In_4(P_2Se_6)_3$	$Pba2$ 32	19,197 11,090	6	4,82							$Fe_2P_2Se_6$ (деф.)

	I	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
		-	20,067									
$\text{In}_4(\text{P}_2\text{Se}_6)_3$	$R\bar{3}$	6,37		4,91								
	148	19,86										
$\text{Tl}_2\text{P}_2\text{S}_6$	$I\text{mmm}$	7,932	2	4,47	Tl	4e	7351				P - 4(тетр.)	свой
	71	6,892			P	4i			3373		1,97-2,13	
		9,019			S^1	4f	3052	5000			TlS_{10} -(тетр.пр.)	
					S^2	8l		2427	2220		3,35-3,59	
$\text{Tl}_3\text{P}_2\text{S}_6$		6,40	1	2,05								
		19,89										
$\alpha\text{-Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$	Pc	6,516	2	3,60	Sn^1	2a		8858			Sn - 7(8)	свой
	7	7,479			Sn^2	2a	5652	3743	9939		2,76-3,26	
		11,24			P^1	2a	6762	8557	2092		P-S ₃	
		123,99			P^2	2a	9312	6389	3423		2,01-2,03	
					S^1	2a	4390	7556	0119		P-P	
					S^2	2a	5182	9371	3118		2,20	
					S^3	2a	9016	0526	2222			
					S^4	2a	7001	4477	3322			
					S^5	2a	1635	7495	5369			
					S^6	2a	0992	5539	2477			
$\beta\text{-Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$	$\text{P}2_1/\text{o}$	6,518	2	3,66	Sn	4e	7016	6309	7426			
(> 339K)	14	7,463			P	4e	9931	1087	9326			$\beta\text{-Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$

I : 2 : 3 : 4 : 5 : 6 : 7 : 8 : 9 : 10 : II : 12

		11,475	2		S ¹	4e	8383	0021	7370		
		125,72			S ²	4e	3554	1913	0325		
					S ³	4e	7871	3023	9431		
α -Sn ₂ P ₂ Se ₆	Po	6,789			Sn ¹	2a	8470	1313	6140		α -Sn ₂ P ₂ S ₆
(<192 K)	7	7,690			Sn ²	2a	2902	3788	1175		
		11,651			P ¹	2a	9674	3539	3301	Sn - 8	
		124,47			P ²	2a	2174	1430	4600	2,91-4,11	
					Se ¹	2a	1938	5598	3421	P-P	
					Se ²	2a	8158	4450	4400	2,21	
					Se ³	2a	7123	2446	1259		
					Se ⁴	2a	4663	2597	6650		
					Se ⁵	2a	3840	0512	3597		
					Se ⁶	2a	9763	9441	4512		
β -Sn ₂ P ₂ Se ₆	P _{21/0}	6,810		5,08	Sn	4e	7158	3749	7540	Sn - 8	свой
	14	7,679			P	4e	3751	1062	4351	3,00-3,31	
		11,706			Se ¹	4e	8787	0075	7693	P-Se ₃	
		124,47			Se ²	4e	3917	8084	0560	2,18-2,19	
					Se ³	4e	7862	6979	9585	P-P	
										2,22	
Pb ₂ P ₂ S ₆	P _{21/0}	6,600	2	4,81	Pb	4e	7101	8829	7494	Pb - 8	β -Sn ₂ P ₂ Se ₆
		7,445			P	4e	0039	6091	0654	3,01-3,19	
		11,632			S ¹	4e	8398	4946	7391	P-S ₃	

I	:	2	:	3	:	4	:	5	:	6	:	7	:	8	:	9	:	10	:	II	:	12
				126,19						S ²	4e	3553	3061	0360						2,02-2,04		
										S ³	4e	7888	1974	9444						P-P		
																					2,21	
Pb ₃ (P ₄ S ₂) ₂		P _{2,3}		10,9393		4		4,79		Pb	12b	4578	2570	6376						P - 4(тетр.)		
Pb ₃ P ₂ S ₈		198								P ¹	4a	5743									2,05	
										P ²	4a	8499								P - 8(тр.пр.)		
										S ¹	4a	4653									2,88-3,47	
										S ²	4a	9571										
										S ³	12b	0922	0052	2583								
										S ⁴	12b	7847	0476	2684								
Pb ₂ P ₂ Se ₆		Pn		9,742		2		6,13		Pb ¹	2a	2562	3613	7319						[PbSe ₈]		Pb ₂ P ₂ S ₆
				7,662						Pb ²	2a	0295	1358	8086							3,03-3,38	
				6,898						P ¹	2a	7146	8494	8356								
				91,44						P ²	2a	8419	6348	7165							[P ₂ Se ₆](окт.)	
										Se ¹	2a	5127	7433	8919							P-P=2,23	
										Se ²	2a	8231	9529	0957							P-Se ₃ =2,13-2,24	
										Se ³	2a	7251	0605	6128								
										Se ⁴	2a	5450	2492	1763								
										Se ⁵	2a	7387	5487	4486								
										Se ⁶	2a	3342	5542	4449								

I	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
$Pb_2P_2Se_6$	$P2_1/c$	6,894	6,14	Pb	4e	7109	3869	7488	Pb - 8	$\beta-Sn_2P_2Se_6$	
		7,649		P	4e	0040	1074	0639	3,11-3,32		
		12,08		Se ¹	4e	8393	0026	7331	P-Se ₃		
		126,27		Se ²	4e	3651	7980	0421	2,19-2,28		
				Se ³	4e	7791	6924	9455	P-P		
										2,23	

Условные сокращения:

- деф. - деформированный
- окт. - октаэдр
- пир. - пирамида
- пр. - призма
- тетр. - тетраэдр
- тр. - тригональный

Условия получения гексатио- и гексаселеногиподифосфатов
[36.136]Соединение : Исходные : Температура : Продолжитель- : Температура
: компоненты : реакции, °С : ность реакции : возгонки, °С

$Mg_2P_2S_6$	Mg, P, S	550 - 800	3 месяца	670
$Ca_2P_2S_6$	Ca, P, S	700 - 800	2 месяца	800
$V_2P_2S_6$	V, P, S	400 - 470	2 месяца	840
$Mn_2P_2S_6$	Mn, P, S	600 - 750	2 месяца	700
$Fe_2P_2S_6$	Fe, P, S	600 - 780	2 месяца	700
	FeS, P, S			
$Co_2P_2S_6$	Co, P, S	400 - 650	3 месяца	600
$Ni_2P_2S_6$	Ni, P, S	570 - 710	3 месяца	680
$Pd_2P_2S_6$	Pd, P, S	450 - 500	1 неделя	500
$Zn_2P_2S_6$	Zn, P, S	450 - 490	1 неделя	490
	ZnS, P, S			
$Cd_2P_2S_6$	Cd, P, S	600 - 670	1 неделя	630
$Hg_2P_2S_6$	Hg, P, S	320 - 500	3 дня	350
$Sn_2P_2S_6$	Sn, P, S	350 - 450	8 дней	400
		400 - 500		450
$Pb_2P_2S_6$	PbS, P, S	500 - 650	1 месяц	590
$Mg_2P_2Se_6$	Mg, P, Se	480 - 690	3 месяца	620
$MgCaP_2Se_6$	Mg, Ca, P, Se	450 - 500	1 месяц	500
$Mn_2P_2Se_6$	Mn, P, Se	600 - 720	2 месяца	690
$Fe_2P_2Se_6$	Fe, P, Se	550 - 700	2 месяца	680
	FeSe, P, Se			
$Ni_2P_2Se_6$	Ni, P, Se	500 - 560	3 месяца	530
$Cd_2P_2Se_6$	Cd, P, Se	550 - 650	1 месяц	610
$Hg_2P_2Se_6$	Hg, P, Se	340 - 500	3 дня	460
	HgS, P, Se			
$Sn_2P_2Se_6$	SnSe, P, Se	450 - 550	6 месяцев	550
$Pb_2P_2Se_6$	PbSe, P, Se	500 - 600	1 месяц	540

Параметры решетки и плотность гексатиогиподифосфатов
и гексаселеногиподифосфатов [36.136]

Соединение	Симметрия	Параметры решетки, Å				d_{40}^{25}	d_{10}	Z	ρ , г/см ³
		a	b	c	β°				
$Mg_2P_2S_6$	монокл. (I)	6,07	10,53	6,80	107,0	2,41	2	2,42	
$Ca_2P_2S_6$	монокл. (II)	6,53	7,29	11,13	124,5	2,50	2	2,52	
$V_2P_2S_6$	монокл. (I)	5,85	10,13	6,66	107,1	3,10	2	3,14	
$Mg_2P_2S_6$	монокл. (I)	6,07	10,55	6,80	107,1	2,89	2	2,91	
$Fe_2P_2S_6$	монокл. (I)	5,93	10,28	6,72	107,1	3,08	2	3,10	
$Co_2P_2S_6$	монокл. (I)	5,91	10,24	6,68	107,1	3,19	2	3,20	
$Ni_2P_2S_6$	монокл. (I)	5,83	10,10	6,63	107,1	3,29	2	3,31	
$Pd_2P_2S_6$	монокл. (I)	5,97	10,32	6,73	107,1	3,89	2	3,92	
$Zn_2P_2S_6$	монокл. (I)	5,96	10,28	6,73	107,1	3,18	2	3,24	
$Cd_2P_2S_6$	монокл. (I)	6,17	10,67	6,82	107,1	3,49	2	3,71	
$Sn_2P_2S_6$	ром- бюэдрич.	5,98		19,32		4,01	3	4,09	
	монокл. (I)	5,99	10,36	6,80	107,1	4,00	2	4,05	
	монокл. (II)	6,43	7,47	11,03	122,2	3,32	2	3,64	
$Pb_2P_2S_6$	монокл. (II)	6,62	7,46	11,37	124,5	4,78	2	4,83	
						4,02	3	4,09	
$Mg_2P_2Se_6$	ромбо- эдрич.	6,39		20,12				3 4,20	
$MgCaP_2Se_6$	ромбо- эдрич.	6,39		20,12				4,49 3 4:56	
$Mn_2P_2Se_6$	ромбо- эдрич.	6,38		19,19				4,74 3 4,79	
$Fe_2P_2Se_6$	ромбо- эдрич.	6,27		19,80				5,01 2 5,04	
$Ni_2P_2Se_6$	монокл. (I)	6,16	10,66	6,86	107,1	5,12	3	5,20	
$Cd_2P_2Se_6$	ромбо- эдрич.	6,49		19,97				99,1 6,05 4 6,15	
$Hg_2P_2Se_6$	монокл.	6,52	11,52	13,64	99,1	6,05	4	6,15	
$Sn_2P_2Se_6$	монокл. (II)	6,97	7,65	11,68	124,5	5,11	2	5,14	
$Pb_2P_2Se_6$	монокл. (II)	6,90	7,65	11,84	124,5	6,08	2	6,13	

Условия получения гексатио- и гексаселеногиподифосфатов
[36-136]Соединение : Исходные : Температура : Продолжитель- : Температура
: компоненты : реакции, °С : ность реакции : возгонки, °С

$Mg_2P_2S_6$	Mg, P, S	550 - 800	3 месяца	670
$Ca_2P_2S_6$	Ca, P, S	700 - 800	2 месяца	800
$V_2P_2S_6$	V, P, S	400 - 470	2 месяца	840
$Mn_2P_2S_6$	Mn, P, S	600 - 750	2 месяца	700
$Fe_2P_2S_6$	Fe, P, S FeS, P, S	600 - 780	2 месяца	700
$Co_2P_2S_6$	Co, P, S	400 - 650	3 месяца	600
$Ni_2P_2S_6$	Ni, P, S	570 - 710	3 месяца	680
$Pd_2P_2S_6$	Pd, P, S	450 - 500	1 неделя	500
$Zn_2P_2S_6$	Zn, P, S ZnS, P, S	450 - 490	1 неделя	490
$Cd_2P_2S_6$	Cd, P, S	600 - 670	1 неделя	630
$Hg_2P_2S_6$	Hg, P, S	320 - 500	3 дня	350
$Sn_2P_2S_6$	Sn, P, S	350 - 450 400 - 500	8 дней	400 450
$Pb_2P_2S_6$	PbS, P, S	500 - 650	1 месяц	590
$Mg_2P_2Se_6$	Mg, P, Se	480 - 690	3 месяца	620
$MgCaP_2Se_6$	Mg, Ca, P, Se	450 - 500	1 меслц	500
$Mn_2P_2Se_6$	Mn, P, Se	600 - 720	2 месяца	690
$Fe_2P_2Se_6$	Fe, P, Se FeSe, P, Se	550 - 700	2 месяца	680
$Ni_2P_2Se_6$	Ni, P, Se	500 - 560	3 месяца	530
$Cd_2P_2Se_6$	Cd, P, Se	550 - 650	1 месяц	610
$Hg_2P_2Se_6$	Hg, P, Se HgS, P, Se	340 - 500	3 дня	460
$Sn_2P_2Se_6$	SnSe, P, Se	450 - 550	6 месяцев	550
$Pb_2P_2Se_6$	PbSe, P, Se	500 - 600	1 месяц	540

Параметры решетки и плотность гексатиогиподифосфатов
и гексаселеногиподифосфатов [36-136]

Соединение	Симметрия	Параметры решетки, Å			d_{40}^{25}	d_r	Z	ρ , г/см ³
		a	b	c				
$Mg_2P_2S_6$	монокл. (I)	6,07	10,53	6,80	107,0	2,41	2	2,42
$Ca_2P_2S_6$	монокл. (II)	6,53	7,29	11,13	124,5	2,50	2	2,52
$V_2P_2S_6$	монокл. (I)	5,85	10,13	6,66	107,1	3,10	2	3,14
$Mg_2P_2S_6$	монокл. (I)	6,07	10,55	6,80	107,1	2,89	2	2,91
$Fe_2P_2S_6$	монокл. (I)	5,93	10,28	6,72	107,1	3,08	2	3,10
$Co_2P_2S_6$	монокл. (I)	5,91	10,24	6,68	107,1	3,19	2	3,20
$Ni_2P_2S_6$	монокл. (I)	5,83	10,10	6,63	107,1	3,29	2	3,31
$Pd_2P_2S_6$	монокл. (I)	5,97	10,32	6,73	107,1	3,89	2	3,92
$Zn_2P_2S_6$	монокл. (I)	5,96	10,28	6,73	107,1	3,18	2	3,24
$Cd_2P_2S_6$	монокл. (I)	6,17	10,57	6,82	107,1	3,49	2	3,71
$Sn_2P_2S_6$	ром- бюэдрич.	5,98	19,32			4,01	3	4,09
	монокл. (I)	5,99	10,36	6,80	107,1	4,00	2	4,05
	монокл. (II)	6,43	7,47	11,03	122,2	3,32	2	3,64
$Pb_2P_2S_6$	монокл. (II)	6,62	7,46	11,37	124,5	4,78	2	4,83
$Mg_2P_2Se_6$	ромбо- эдрич.	6,39	20,12			4,02	3	4,09
$MgCaP_2Se_6$	ромбо- эдрич.	6,39	20,12				3	4,20
$Mn_2P_2Se_6$	ромбо- эдрич.	6,38	19,19			4,49	3	4:56
$Fe_2P_2Se_6$	ромбо- эдрич.	6,27	19,80			4,74	3	4,79
$Ni_2P_2Se_6$	монокл. (I)	6,16	10,63	6,86	107,1	5,01	2	5,04
$Cd_2P_2Se_6$	ромбо- эдрич.	6,49	19,97			5,12	3	5,20
$Hg_2P_2Se_6$	монокл.	6,52	11,52	13,64	99,1	6,05	4	6,15
$Sn_2P_2Se_6$	монокл. (II)	6,97	7,65	11,68	124,5	5,11	2	5,14
$Pb_2P_2Se_6$	Монокл. (II)	6,90	7,65	11,84	124,5	6,08	2	6,13

Значения параметров решетки ($A = 0,01$) для образцов системы $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6 - \text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ [65.225]

Параметр	Содержание $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$, мол. %									
	0	10	20	30	40	50	60	70	80	100
a	6,52	6,55	6,56	6,58	6,62	6,68	6,73	6,81		
b	7,48	7,53	7,54	7,55	7,56	7,61	7,64	7,68		
c	11,24	11,26	11,35	11,41	11,54	11,43	11,59	11,71		
β°	123,99	125,6	125,0	124,6	124,5	125,7	125,4	124,47		
$V \text{ \AA}^3$	456	452	460	467	472	472	486	505		

298

Таблица 10

Значения параметров решетки ($A = 0,01$) для образцов системы $\text{Pb}_2\text{P}_2\text{S}_6 - \text{Pb}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ [65.225]

Параметр	Содержание $\text{Pb}_2\text{P}_2\text{S}_6$, мол. %									
	0	10	20	30	40	50	60	70	80	100
a	6,89	6,81	6,80	6,79	6,77	6,76	6,73	6,72	6,61	6,60
b	7,65	7,57	7,56	7,57	7,56	7,56	7,57	7,55	7,48	7,45
c	12,08	12,01	11,95	12,03	11,95	11,86	11,81	11,83	11,67	11,63
β°	126,27	126,1	126,6	125,5	125,8	126,5	126,6	125,2	125,6	126,19
$V \text{ \AA}^3$	513	500	493	503	496	487	483	490	469	462

299

Таблица 11

Значения микротвердости кристаллов и твердых растворов в системах $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6 - \text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ и $\text{Pb}_2\text{P}_2\text{S}_6 - \text{Pb}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ ($\text{кг/м}^2 \cdot 10^6$) [65.225]

Соединение:	Состав селеновой фазы, мол. %							
	$\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$	20	30	40	60	70	80	90
	94	93	92	89	86	84	83	
$\text{Pb}_2\text{P}_2\text{S}_6$	10	20	40	50	60	70	80	90
	III	108	105	104	103	101	100	99

Таблица 12

Плотность образцов твердых растворов в системах

 $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6 - \text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ (1); $\text{Pb}_2\text{P}_2\text{S}_6 - \text{Pb}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ (2); $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6 - \text{Pb}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ (3), $\text{кг/м}^3 \cdot 10^3$ [65.225]

Система	Состав образцов в мол. % второго компонента									
	0	10	20	40	50	60	70	80	90	100
1	3,55	-	3,95	4,08	4,15	4,23	4,29	4,39	4,58	5,05
2	4,80	4,93	5,14	5,30	5,50	5,63	5,66	5,76	5,81	5,96
3	5,05	-	5,09	5,29	-	5,41	-	5,66	-	5,90

В табл. температура повышалась.

Значения параметров решетки ($A - 0,01$) для образцов системы $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6 - \text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ [65.225]

Параметр	Содержание $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$, мол. %							
	0	10	20	30	40	60	80	100
a	6,52	6,55	6,56	6,58	6,62	6,68	6,73	6,81
b	7,48	7,53	7,54	7,55	7,56	7,61	7,64	7,68
c	11,24	11,26	11,35	11,41	11,54	11,43	11,59	11,71
β°	123,99	125,6	125,0	124,6	124,5	125,7	125,4	124,47
$V \text{ \AA}^3$	456	452	460	457	472	472	486	505

Т а б л и ц а 10

Значения параметров решетки ($A - 0,01$) для образцов системы $\text{Pb}_2\text{P}_2\text{S}_6 - \text{Pb}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ [65.225]

Параметр	Содержание $\text{Pb}_2\text{P}_2\text{S}_6$, мол. %										
	0	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100
a	6,89	6,81	6,80	6,79	6,77	6,76	6,73	6,72	6,61	6,60	
b	7,65	7,57	7,56	7,57	7,56	7,56	7,57	7,55	7,48	7,45	
c	12,08	12,01	11,95	12,03	11,95	11,86	11,81	11,83	11,67	11,53	
β°	126,27	126,1	126,6	125,5	125,8	126,5	126,6	125,2	125,6	126,19	
$V \text{ \AA}^3$	513	500	493	503	496	487	483	480	469	462	

Т а б л и ц а 11

Значения микротвердости кристаллов и твердых растворов в системах $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6 - \text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ и $\text{Pb}_2\text{P}_2\text{S}_6 - \text{Pb}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ ($\text{кг/м}^2 \cdot 10^6$) [65.225]

Соединение:	Состав селеновой фазы, мол. %							
	$\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$	20	30	40	60	70	80	90
		94	93	92	89	86	84	83
$\text{Pb}_2\text{P}_2\text{S}_6$	10	20	40	50	60	70	80	90
	III	108	105	104	103	101	100	99

Т а б л и ц а 12

Плотность образцов твердых растворов в системах

$\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6 - \text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ (1); $\text{Pb}_2\text{P}_2\text{S}_6 - \text{Pb}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ (2);

$\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6 - \text{Pb}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ (3), $\text{кг/м}^3 \cdot 10^3$ [65.225]

Система	Состав образцов в мол. % второго компонента									
	0	10	20	40	50	60	70	80	90	100
1	3,55	-	3,95	4,08	4,15	4,23	4,29	4,39	4,58	5,05
2	4,80	4,93	5,14	5,30	5,50	5,63	5,66	5,76	5,81	5,98
3	5,05	-	5,09	5,29	-	5,41	-	5,68	-	5,90

В табл. температуры плавления.

Т а б л и ц а 13

Некоторые характеристики фазовых p, T-диаграмм СЭТР $\text{Sn}_2\text{P}_2(\text{Se}_x\text{S}_{1-x})_6$ [69.263]

№	x, %	p = p _{атм}			dT ₀ / dp,	dT _c / dp,	dT / dp,		
		T ₀	T _c	T	К/ГПа	К/ГПа	К/ГПа	T _л , К	p _л , ГПа
1	0	339,0	-	-	220	238	216	295	0,200
2	4	326,0	-	-	230	238	228,6	298	0,140
3	10	319,5	-	-	224,8	240	221,3	294	0,110
4	20	299,0	-	-	225,7	240,4	222,4	293	0,024
5	30	280,2	280,0	281,0	242,4	256,7	239,2	294	- 0,058
6	60	224,9	222,0	225,5	271	302,5	263,8	292	- 0,256
7	80	214,9	210,0	216,0	222,3	287,5	207,5	293	- 0,371
8	100	216,6	193,0	222,0	177	245	163	293	- 0,435

Таблица 14

Сравнительные характеристики датчиков давления на основе
кристаллов $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ и $\text{Vl}_x\text{Sb}_{1-x}\text{SJ}$ [12,26]

№ п/п	Материал датчика	Диапазон измерения p ,		Диапазон линейности барической характерис- тики		$\frac{1}{C_0} \frac{\partial C}{\partial p} \times$ 10^{-10} , Па	$\frac{1}{C_0} \frac{\partial C_0}{\partial p}$ $\times 10^{-5}$, К ⁻¹	Точность измерения Δp , 10^5 , Па
		10^8 , Па		10^{-8} , Па				
1.	$\text{Vl}_{0,01}\text{Sb}_{0,99}\text{SJ}$	0	-14,0	0	-14,0	-0,43	не более	11,0
2.	$\text{Vl}_{0,02}\text{Sb}_{0,98}\text{SJ}$	0	-4,0	1,5	-4,0	-9,2		8,2
3.	$\text{Vl}_{0,03}\text{Sb}_{0,97}\text{SJ}$	0,8	-4,0	0,9	-4,0	-5,14	450	10,9
4.	$\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$	2,1	-6,0	3,0	-6,0	-3,4		4,8

Т а б л и ц а 15

Параметры конденсации пленок
при дискретном испарении [78.285]

Соединение	$T_{\text{исп.}}, \text{K}$	$T_{\text{п}}, \text{K}$	$v_{\text{к}}, \text{Å} / \text{с}$	Размер частиц, мкм
$\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$	1470	450	20	100
$\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$	1600	510	30	120
$\text{Sn}_{0,2}\text{P}_{0,2}\text{S}_{0,12}\text{Se}_{0,48}$	1520	470	20	100
$\text{Sn}_{0,2}\text{P}_{0,2}\text{S}_{0,36}\text{Se}_{0,24}$	1500	490	20	120

Оптимальные характеристики сегнетоэлектрических конденсаторов типа $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ [*]

СОЕДИНЕНИЕ	МЕТОД ПРЕ- ЦЕЛИКОВАНИЯ	ρ , Ом·см (293 К)	$E_{\text{спт}}$, эВ	$dE_g/dT \cdot 10^4$, эВ/К	$E_{\text{факт}}$, эВ	T_1 , К	ϵ_{max}	P_B , $\frac{\text{мк Кул}}{\text{см}^2}$	$\chi \cdot 10^7$, $\frac{\text{Кул}}{\text{см}^2 \cdot \text{К}}$	$\text{tg } \delta$	E_C , кВ/см	P_0 , $\frac{\text{мк Кул}}{\text{см}^2}$	
$\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$	ДИСКРЕТНОЕ ИСПАРЕНИЕ	$10^7 - 10^8$	2,32	$-16 \left\{ \begin{array}{l} \text{(с)} \\ \text{(н)} \end{array} \right.$	$\begin{array}{l} 1,20 \\ \text{С}, 80 \\ \text{С}, 50 \end{array}$	343	1200	3,0-4,2	1,2	0,3	37,1	2,60	
$\text{Sn}_2\text{P}_2(\text{S}_{0,9}\text{Se}_{0,1})_6$		$10^7 - 10^8$	-	-	-	$\begin{array}{l} 0,80 \\ 0,44 \end{array}$	327	750	2,60	0,8	0,4	39,0	1,90
$\text{Sn}_2\text{P}_2(\text{S}_{0,8}\text{Se}_{0,2})_6$			-	-	-	-	309	700	1,6-1,8	0,6	-	-	-
$\text{Sn}_2\text{P}_2(\text{S}_{0,6}\text{Se}_{0,4})_6$			-	-	-	-	268	650	1,05	-	-	39,3	-
$\text{Sn}_2\text{P}_2(\text{S}_{0,2}\text{Se}_{0,8})_6$			-	-	-	-	212	400	0,64	-	-	-	-
$\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$	10^7	-	-	-	-	198	650	0,90	-	0,3	49,6	0,65	
$\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$	МАКРИНОЕ НАЛИЧЕ	10^8	2,35	$-18 \left\{ \begin{array}{l} \text{(с)} \\ \text{(н)} \end{array} \right.$	$\begin{array}{l} 0,80 \\ \text{С}, 50 \end{array}$	340	1500	3,10	1,5	0,1-0,3	28,4	2,50	
$\text{Sn}_2\text{P}_2(\text{S}_{0,8}\text{Se}_{0,2})_6$		$10^7 - 10^8$	-	-	-	-	309	450	1,50	0,7	0,1-0,3	-	-
$\text{Sn}_2\text{P}_2(\text{S}_{0,6}\text{Se}_{0,4})_6$		$10^7 - 10^8$	-	-	-	-	267	450	1,48	-	0,4	30,6	-
$\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$		10^7	-	-	-	-	200	650	0,75	-	0,3	40,1	0,58

[*] - Фирцак Ю.Ю. Докторская диссертация. Ужгород, 1987.

Таблица 17

Основные параметры сегнетоэлектрических пленочных материалов типа SbS_2 [*]

СОЕДИНЕНИЕ	МЕТОД ПРЕПАРИ- РОВАНИИ	ρ , Ом·см (293 К)	n , В/см	$E_0^{\text{терм}}$, эВ	$E_1^{\text{факт}}$, эВ	R_T/R_0 (500 лк)	$E_{\text{полг}}$, эВ	$dE_g/dT \cdot 10^4$, эВ/К	$dE_g/dP \cdot 10^4$, эВ/Па
SbS_2	ДИСКРЕТНОЕ ИСПАРЕНИЕ	10^9	10^7	1,84	0,92	-	2,03	-8,8(с) -8,0(п)	-4,0 (п)
$SbS_{0,9}Se_{0,1}J$				0,44	0,57				
$SbS_{0,5}Se_{0,5}J$				0,45	0,36				
$SbSeJ$				0,88	0,40				
SbS_2	ВЧ-ПЛАЗ- МЕННОЕ РАСПА- ДЕНИЕ	10^9-10^{10}	10^7	1,87	-	-	2,07	-	-
$SbSeJ$		10^7-10^8		-	-	10^2	1,82	-8,0	-
SbS_2	ЛАЗЕР- НОЕ НА- ПЕЧЕНИЕ	10^8-10^9	$3 \cdot 10^7$	1,90	0,20 0,40	-	2,05	-	-
$SbSeJ$		10^8		1,65	-	10^2	-	-	-

[*] - Фирцак Ю.Д. Докторская диссертация. Ужгород, 1987.

Т а б л и ц а 17 (продолжение)
 Основные параметры сегнетоэлектрических пленочных материалов типа SbS_2 [*]

СОЕДИНЕНИЕ	n	$\frac{dn}{dT} \cdot 10^4$, 1 / К	$\frac{dn}{dT} \cdot 10^{12}$, 1 / Па	T_p , К	ϵ_{max}	$\frac{MK \text{ КуЛ}}{P_B, \text{ см}^2}$	$\frac{КуЛ}{\gamma \cdot 10^7, \text{ см}^2 \text{ К}}$	$t_{св} \text{ б}$	E_C , кВ/см
SbS_2			4	297-299	2000	4,0-6,0	1,7	0,3-0,4	6,3
$SbS_{0,9}Se_{0,1}J$	3,95		-	269-268	750	0,7	0,9	0,4	-
$SbS_{0,5}Se_{0,5}J$	3,80 - 3,95	1,5 - 3,0	-	-	-	-	-	-	-
$SbSeJ$			-	-	-	-	-	-	-
SbS_2	3,80	-	-	296-297	1500	0,8	1,2	-	-
$SbSeJ$	-	-	-	-	-	-	-	-	-
SbS_2	3,80	2	-5	298	5000	1,5-2,0	2,0	0,3	6φ0
$SbSeJ$	-	-	-	-	-	-	-	-	-

305

[*] — Фирцак Ю.Ю. Докторская диссертация. Ужгород, 1987.

5. АЛФАВИТНЫЙ СПИСОК АВТОРОВ

№ п/п	Ф.И.О.	стр.	К-во публикаций
1.	Агемян В.Ф.	45	1
2.	Акопов Д.Р.	200	1
3.	Аль-шуфи К.	273	1
4.	Аудзионис А.	159,160,160,161,267	5
5.	Афанасьева Н.И.	88,88,117	3
6.	Балецкий Д.Ю.	45	1
7.	Балог Л.С.	130	1
8.	Балтрунас Д.	273	1
9.	Батори К.А.	46,47,121	3
10.	Беляев А.Д.	50,111,112	3
11.	Берча Д.М.	50	1
12.	Биляк В.М.	51,154	2
13.	Бобела В.А.	106,107,265	3
14.	Бовтун В.П.	169,171	2
15.	Богдашевская Н.Н.	270	1
16.	Боднар Ф.В.	52	1
17.	Бочков О.Е.	157,241	2
18.	Бравина С.Л.	52,53,54,55,56,56	6
19.	Брилингас А.	126	1
20.	Бурлаков В.М.	117,175,177	3
21.	Бурцев Е.В.	58,58,200	3
22.	Бутурлакин А.П.	59,59,59,62,103,104,104,129, 222,223,230,230	12
23.	Валявичюс В.Д.	60,61,62,125,202.	5
24.	Василькевич А.А.	276	1

25. Вихнин В.С.	277	I
26. Влох Р.О.	84,86,87,266	4
27. Волков А.А.	88,88,89	3
28. Ворошилов Ю.В.	50,63,64,69,90,90,92,93,94,96, 97,98,98,100,100,101,191,191, 192,193,205,208,221,228,229, 272,280	27
29. Вусивкер Ю.А.	196	I
30. Высочанский Д.М.	54,55,62,62,63,63,64,65,65, 66,67,67,69,69,70,70,71,73,74, 75,76,77,78,80,81,82,83,83,84, 85,86,88,88,92,100,110,112,112, 113,113,113,115,117,118,118,119, 119,125,131,133,170,170,171,172, 172,174,174,177,184,184,196,197, 197,222,223,223,224,225,226,242, 242,248,266,273,276,278,283	77
31. Галаговец И.В.	272	I
32. Гам Н.С.	102	I
33. Гебеш В.Ю.	281	I
34. Гейдман И.Н.	279	I
35. Герасименко В.С.	129	I
36. Герзанич Е.И.	45,59,59,69,103,104,104,105,107, 128,128,129,209,211,212,213,213, 213,218,219,219,220,221,222,230, 230,231,232,232,232,233,233,233, 234,236,238,264,264,265,270,271, 271,273	44

37. Гершанов В.Д.	I09	I
38. Гиваргизов Е.И.	I83	I
39. Головина И.С.	279	I
40. Гомоннай А.В.	50,67,II0,III,III,II2,II2,II3, II3,II3,II5,	II
41. Горват А.А.	II4,II4	2
42. Грабар А.А.	46,47,67,67,69,73,74,78,84,86, 87,88,88,I00,II2,II2,II3,II5, II7,II7,II8,II9,II9,I20,I2I,I22, I97,I97,266,280,285	32
43. Греков А.А.	I23,200	2
44. Григас Я.	I24,I25,I26	3
45. Грошик И.И.	III,I67	2
46. Гуранич П.П.	I06,I07,I28,I28,I29,2II,2I3,220, 222,23I,236,238,263,264,264,265, 270,27I,27I,27I,27I,27I,27I,273	24
47. Гурзан М.И.	54,55,59,59,6I,62,62,63,63,64, 65,65,66,69,70,70,74,82,83,92, I03,I04,III,II2,II3,II3,II5,II9, I29,I30,I3I,I32,I33,I34,I35,I36, I46,I67,I69,I70,I72,I72,I74,I77, I96,202,209,22I,222,222,223,223, 224,225,23I,233,233,234,237,239, 249,252,259,270,27I	66
48. Гутич Д.И.	204	I
49. Довгошей Н.И.	I36,I37,I37,I38,I39,I49,I49,I64, 249,250,252,254,256	I3
50. Дубров В.Д.	259	I

51. Евстигнеева Т.Л.	100	I
52. Житов А.	137, 137	2
53. Мухарев В.Н.	186, 187, 188, 189	4
54. Задара Д.В.	180	I
55. Задорожная Л.А.	183, 196	2
56. Заячковский М.П.	140	I
57. Золотун Н.Я.	256	I
58. Иваницкий В.П.	149, 151, 154, 154, 163, 165, 240, 276	8
59. Исавердиев А.А.	140, 141	2
60. Калесинская В.	124, 126	2
61. Качер И.Э.	232, 232, 236, 261	4
62. Кикенши А.А.	46, 47, 121	3
63. Китык И.В.	84, 86	2
64. Кладкевич М.Д.	54	I
65. Ковач Д.М.	219	I
66. Козлов Г.В.	88, 89	2
67. Коломейский Е.Б.	145, 146	2
68. Комаровский Э.П.	178	I
69. Коперлес Б.Н.	63, 65, 65, 66, III, 166, 167, 167, 167, 169, 170, 172	12
70. Корда Н.Ф.	110, 111, 120, 129, 130, 131, 133, 135, 167, 219, 285	11
71. Косоногов Н.А.	203	I
72. Котиш С.В.	104, 230	2
73. Кременчугский Л.С.	52, 54, 55, 56	4
74. Крохмаль Д.Д.	155, 155, 156, 157, 157, 180, 241	7
75. Крышеник В.М.	137, 137, 146, 148, 148, 149, 151, 152, 154, 154, 154, 165, 177, 236, 240	15

76. Крыштоп В.Г.	199	I
77. Кудзин А.В.	152, 157, 157, 241	4
78. Кудинов А.П.	196, 196	2
79. Лада Л.В.	136	I
80. Лазарев В.Г.	58, 58, 200	3
81. Лапинскас С.	124	I
82. Лебедев С.П.	88, 140, 141	3
83. Леванюк А.П.	140, 141, 145, 146	4
84. Левин Д.Э.	158	I
85. Лендъел А.И.	237, 239	2
86. Литвиненко В.Д.	162	I
87. Липавичус Й.	159, 160, 160, 161, 267	5
88. Лукша О.В.	149, 154, 154, 163, 164, 164, 165, 239, 240, 250, 261	II
89. Майор М.М.	54, 62, 65, 69, 69, 70, 73, 74, 76, 77, 80, 82, 83, 131, 132, 133, 134, 140, 166, 167, 167, 167, 169, 169, 170, 170, 171, 172, 172, 174, 174, 175, 176, 176, 177, 196, 248, 281	38
90. Макауз И.И.	102	I
91. Мацулин В.Ф.	50, III, II2	3
92. Мельник Н.Н.	118	I
93. Меринова Е.Г.	109	I
94. Миголинец И.М.	154	I
95. Михайло О.А.	181, 279	2
96. Михайтис П.	275	I
97. Микуланинец С.В.	136, 152, 177, 252	4
98. Миронос А.В.	164	I

99. Миселюк Е.Г.	50	I
100. Моисеенко В.И.	155, 155, 180, 180	4
101. Мольнар В.Г.	239	I
102. Мольнар Ш.Б.	281	I
103. Морозова О.В.	167	I
104. Морозовский Н.В.	52, 54, 55, 56	4
105. Мотря С.Ф.	69, 92, 170, 272, 279, 283	6
106. Мужикаш Р.И.	280	I
107. Музыка Л.Н.	45	I
108. Мыщик Б.Г.	178, 270	2
109. Наконечный Ю.С.	114, 114	2
110. Некрасов И.Я.	100	I
111. Нестеров А.А.	237	I
112. Нечипоренко А.В.	51, 250, 256	3
113. Новиков М.С.	158, 162	2
114. Оношко В.В.	252	I
115. Осыка И.П.	270	I
116. Панкрашов А.И.	183	I
117. Панфилов В.В.	118	I
118. Панченко Л.П.	196	I
119. Паныко В.В.	98	I
120. Парсамян Т.К.	184, 184, 185, 185, 257, 282	66
121. Парфенов В.В.	253	I
122. Патаридзе З.Г.	162	I
123. Перечинский С.И.	66, 67, 69, 69, 73, 74, 76, 80, 81, 83, 119, 134, 204, 246, 283	I5
124. Переш Е.Ю.	272	I
125. Петцелт Я.	89	I

126. Пинзеник В.П.	270	I
127. Попик Д.В.	186, 187, 187, 188, 189, 209	6
128. Поплавко Ю.М.	169, 171	2
129. Попов С.А.	157	I
130. Поторий М.В.	69, 92, 93, 94, 96, 98, 98, 100, 101, 170, 174, 175, 177, 189, 191, 191, 192, 193, 205, 208, 272, 281	22
131. Приц И.П.	93, 96, 98, 98, 100, 191, 191, 192, 192, 193, 280, 281	I2
132. Проценко Н.П.	58, 158, 162, 194, 195, 196, 196, 198, 199, 199, 203, 267	I4
133. Прырив Я.В.	178	I
134. Ризак В.М.	73, 74, 77, 78, 80, 82, 83, 100, 119, 120, 122, 133, 134, 172, 174, 177, 196, 242, 276, 283	20
135. Ризак И.М.	273, 276, 283	3
136. Ритус А.И.	197	I
137. Рогач Е.Д.	83, 109, 123, 194, 195, 196, 196, 198, 198, 199, 203, 203, 267	I3
138. Родин А.И.	58, 58, 198, 198, 199, 200	6
139. Рослик Н.С.	197	I
140. Рубиш И.Д.	258, 259, 259, 259	4
141. Савенко Ф.И.	83, 194, 196, 198	4
142. Савченко Н.Д.	123, 137, 137, 256	4
143. Савченко Э.А.	167, 194, 195, 199, 199, 203, 203	7
144. Сало Л.А.	67, 69, 76, 115, 119, 170, 174, 175, 176, 177, 204, 225, 242, 245	I5
145. Санджиев Д.Н.	123, 194, 194, 195, 196, 196, 198, 198, 199, 199, 203, 203	I2

I46. Самойлов В.Б.	54	I
I47. Самуленис В.И.	60,61,62,125,202	5
I48. Свирская О.Н.	267	I
I49. Сейковская Л.А.	94,96,98,100,101,120,189,191, 205,207,208,219,242,273,281	I5
I50. Сейковский И.Д.	186,187,187,188,189	5
I51. Семак А.Д.	285	I
I52. Семрад Е.Е.	272	I
I53. Сепко С.Д.	200	I
I54. Сигов А.С.	140,141,145,146	4
I55. Скаб И.П.	270	I
I56. Сливка А.Г.	45,69,106,107,128,128,129,209, 211,212,212,213,213,213,218, 219,219,220,221,222,233,234, 236,238,263,264,264,265,270, 271,271,271,273	33
I57. Сливка В.Д.	47,50,50,55,55,59,62,63,64, 65,66,67,69,70,70,71,73,74,75, 76,77,82,83,83,85,88,88,92,97, 100,110,111,112,112,113,113,113, 115,117,118,118,119,119,121, 129,135,170,172,172,174,174, 175,177,184,184,196,197,197, 209,222,223,223,224,225,225, 226,228,229,242,242,245,246, 247,248,266,275,280,286	77
I58. Слисенко В.И.	276	I
I59. Средин В.Г.	I54	I

160. Строкач А.А.	56	I
161. Студеняк И.П.	219, 259	2
162. Субботин С.И.	118	I
163. Сухинский А.Н.	155, 156	2
164. Тарнай А.А.	251	I
165. Татаренко Л.Н.	162	I
166. Ткаченко В.И.	192	I
167. Троцюк А.Б.	261	I
168. Туряница И.Д.	50	I
169. Тягур Ю.И.	45, 59, 59, 69, 103, 104, 104, 105, 128, 178, 209, 211, 212, 213, 213, 218, 219, 221, 230, 230, 231, 231, 232, 232, 232, 233, 233, 233, 233, 234, 236, 237, 238, 239, 261, 262, 269, 270, 270	40
170. Фабиан В.А.	67, 204	2
171. Феннич П.А.	149, 163, 164	3
172. Фирцак Ю.Ю.	51, 136, 149, 154, 154, 163, 164, 165, 236, 237, 239, 240, 249, 250, 252, 256, 261, 262, 269	19
173. Флерова С.А.	157, 157, 241	3
174. Фураев Е.И.	194	I
175. Фурцев В.Г.	67, 67, 70, 70, 73, 74, 85, 117, 119, 132, 242, 242, 245, 246, 247, 286	16
176. Хасанов С.С.	184, 185, 257	3
177. Хома М.М.	69, 69, 70, 70, 73, 74, 77, 78, 80, 81, 83, 132, 174, 242, 248	15
178. Чепур Д.В.	59, 62, 63, 63, 64, 65, 65, 66, 67,	

f - ла, яка виражає коеф.
 ст. сивд ϵ , χ - к. лодви. β - к. м. ж.
 $(1 - e^{-\alpha \cdot t}) / (1 + e^{-\beta \cdot t}) = k.c.e.(f);$

	104, 105, 113, 114, 222, 223, 223,	
	224, 226, 228, 230	20
179. Чияускас Э.Э.	160, 161, 267	3
180. Шаркань И.П.	136, 137, 137, 146, 149, 149, 151,	
	152, 154, 164, 177, 249, 250, 251,	
	252, 252, 253, 254, 256	19
181. Шек А.А.	261, 262, 270	3
182. Шехтман В.Ш.	184, 184, 184, 185, 185, 257, 282	7
183. Шимон Н.Ю.	258, 259, 259, 260	4
184. Шипош В.Я.	261, 262, 270	3
185. Шуста В.С.	106, 107, 128, 129, 213, 220, 222,	
	263, 264, 264, 265, 270, 271, 271,	
	271, 273	16
186. Щетинкин В.С.	155, 155	2
187. Яценко А.В.	96, 100	2
188. Яцкович И.И.	92, 101, 212, 221, 265	5
189. Becker R.	48, 49, 50, 57, 248	5
190. Brockner W.	48, 49, 57, 182, 248	5
191. Carpentier C.D.	142	1
192. Cyvin B.N.	248	1
193. Cyvin S.J.	248	1
194. Diamant H.	135	1
195. Dittmar G.	136	1
196. Drenk K.	135	1
197. Kisenmann B.	57	1
198. Eulenberger G.	143, 144	2
199. Folk R.	241	1
200. Hahn H.	143, 144, 145	3

201. Kliche G.	143
202. Kligen W.	143,144,145
203. Krämer V.	262,271
204. Mitra S.S.	179
205. Moser G.	241
206. Nipan G.D.	181
207. Nitsche R.	142,182
208. Ohse L.	182
209. Ott R.	145
210. Parnsen M.	248
211. Pepinsky R.	135
212. Post E.	271
213. Rafadelf R.	140
214. Schäfer H.	48,49,50
215. Schulte- Hellingshands M.	262
216. Silberstein A.A.	140
217. Weiss U.	140
218. Wibbelman C.	48,49,248

Автора, стр. 89;

*от чего-то берется индекс атомарности
в уравнении крив. сферической:*

$$\frac{d^3}{r} = \frac{M}{2 \cdot N_H}; \quad \rho = \frac{M}{2 N_H \cdot d^3}$$

$$[d^3 \sim V], \quad V = V_0 (1 - \lambda \cdot P);$$

M.

491,5 \cdot 10^{-23}

$$\rho = \frac{M}{2 \cdot N_H \cdot V_0 (1 + \lambda P)} = \frac{2 \cdot 6,023 \cdot 10^{23}}{...}$$

$\text{Sm}_2\text{P}_2\text{S}_6: (1048 \div 1051) \text{K}$

$\text{Sm}_2\text{P}_2\text{Se}_6: (943 - 947) \text{K}$

$\text{Pb}_2\text{P}_2\text{S}_6: (1187 - 1198) \text{K}$

$\text{Pb}_2\text{P}_2\text{Se}_6: (1048 - 1057) \text{K},$

Nitsche 34.130 (с.142).

стр. 38 Ю.В. Ворошилов

Юрий Ильич ТЯГУР

В.Ю. Сивка

кандидат физико-математических наук

Юрий Юрьевич ФИРЦАК

доктор технических наук, профессор

Людмила Васильевна ЛАДА

инженер-технолог I категории

РЕФЕРАТИВНО-ИНФОРМАЦИОННЫЙ ОБЗОР

ПО МАТЕРИАЛАМ $\text{A}_2\text{B}_2\text{C}_6$

(1957 - 1991 г.г.)

Ужгородский госуниверситет

294000, г.Ужгород

ул. Горького, 46

Цена договорная

УПКИ "Патент", Зак. 1961-800, 1991 г.

$$V_0 = (2,84 \cdot 10^{-10})^3 \text{ м}^3$$

$$22,9063 \cdot \text{Е}^{-30}$$

3560 $\frac{\text{кг}}{\text{м}^3}$
356 $\frac{\text{г}}{\text{см}^3}$
35640⁻³
1-6