

Получение, кристаллическая структура и электрофизические свойства моносulfида таллия в окрестности высокотемпературных фазовых переходов

© В.П. Алыев*, Ш.Г. Гасымов*, Т.Г. Мамедов*, Т.С. Мамедов*.,*, А.И. Наджафов*, Мир-Гасан Ю. Сеидов*.,***

* Институт физики Национальной академии наук Азербайджана, AZ-1143 Баку, Азербайджан

** Physics Department, Gazi University, Beşevler, 06500 Ankara, Turkey

*** Department of Physics, Gebze Institute of Technology, Gebze, 41400 Kocaeli, Turkey

E-mail: mamedov-tofig@azdata.net

(Поступила в Редакцию 25 октября 2005 г.)

В окончательной редакции 3 апреля 2006 г.)

Выращены монокристаллы TlS с избытком серы в количестве 4 at.%. Методом рентгенофазового анализа выявлены области существования их моноклинной (типа TlGaSe₂), тетрагональной упорядоченной (типа TlSe) и субтетрагональной фаз. На основе анализа температурных зависимостей электропроводности и диэлектрической проницаемости сделано предположение не о том, что в температурном интервале 401–411 К полученные кристаллы претерпевают фазовый переход в состояние с суперионной проводимостью.

PACS: 64.70.Kb, 72.80.-i, 77.22.-d

1. Введение

Моносulfид таллия TlS — полупроводниковое соединение класса A³B⁶ может кристаллизоваться в различных кристаллических структурах. Наиболее распространен тип моносulfида таллия, кристаллизующийся в тетрагональной сингонии с пространственной группой симметрии (пр.гр.) 14/*mcm* (структурный аналог TlSe) и образующий цепочечную структуру с параметрами решетки: $a = b = 7.77 \pm 0.01 \text{ \AA}$, $c = 6.79 \pm 0.01 \text{ \AA}$, $Z = 8$ [1]. Характерным для данной структуры является положение атомов Tl в одно- и трехвалентном состояниях соответственно с координационными числами восемь и четыре (полиэдр: кубоктаэдр Tl⁺, тетраэдр Tl³⁺ [1,2]).

TlS является инконгруэнтным соединением. Согласно диаграмме соединения Tl-S [2–5] перитектический распад происходит при температуре 460 К. Имеется ряд аргументов, обуславливающих неустойчивость соединения TlS. Среди монохалькогенидов таллия моносulfид выделяется самым низким значением фактора геометрической устойчивости ($r_a/r_c = 1.82 \text{ \AA} : 1.05 \text{ \AA} = 1.73$, здесь r_a, r_c — радиусы аниона и катиона соответственно). По сравнению с халькогенидами таллия и индия, где в ряду сульфиды–селениды–теллуриды первые имеют наибольшую теплоту образования, TlS по сравнению с TlSe и TlTe имеет среднее значение теплоты образования $\Delta H_{298.15}^0 = 12.34 \pm 0.1 \text{ cal/mol}$. Кроме того, расположение атомов Tl в различных координациях создает в структуре напряжение, поскольку расстояние Tl⁺–Tl⁺ $\approx 3.8 \text{ \AA} \approx$ Tl⁺–Tl³⁺ является энергетически невыгодным при ионных радиусах Tl⁺ = 1.36 Å, Tl³⁺ = 1.05 Å [2]. Совокупность указанных факторов, по всей видимости, является причиной неустойчивости структуры TlS.

В настоящее время кроме кристаллов с цепочечной структурой (пр.гр. 14/*mcm*) [1] известны и слоистые кристаллы TlS с тетрагональной структурой (пр.гр. P4₁2₁2) с параметрами элементарной ячейки $a = b = 7.803 \text{ \AA}$, $c = 29.55 \text{ \AA}$, $Z = 32$ и моноклинной структурой (структурный аналог кристаллов TlGaSe₂) (пр.гр. C2/*c*) с параметрами $a = 11.018 \text{ \AA}$, $b = 11.039 \text{ \AA}$, $c = 15.039 \text{ \AA}$, $\beta = 100.77^\circ$ и политипы с параметром $c \approx 15n$ ($n = 2, 4, 6, \dots$) [6–9].

Как и в кристаллах типа TlGaSe₂, в слоистом TlS моноклинной структуры при атмосферном давлении были обнаружены фазовые переходы (ФП): из высокотемпературной фазы в несоразмерную фазу при $T_i = 341.1 \text{ K}$ с вектором модуляции $\mathbf{k}_i = (\delta; 0; 1/4)$ ($\delta = 0.04$ — параметр несоразмерности) и далее несобственный сегнетоэлектрический ФП при $T_c = 318.6 \text{ K}$ с увеличением параметра c элементарной ячейки в 4 раза [9,10]. Данные дифференциально-термического анализа (ДТА) и исследования температурной зависимости диэлектрической проницаемости (ϵ) моноклинного TlS свидетельствуют о том, что ФП при T_i является ФП II рода, а при T_c — ФП I рода [6,9,10]. Проведенные исследования T - x -диаграммы системы Tl-S в области образования соединения TlS [2] обнаружили участок, где в сплавах с избытком серы наблюдались твердофазные переходы при температурах ~ 290 и 325 K . Анализ результатов рентгеноструктурных данных сплавов до и после указанных температур показал, что переход при $T = 352 \text{ K}$ является ФП I рода и соответствует структурному переходу TlS из моноклинной в тетрагональную фазу.

Цель настоящей работы — выращивание монокристаллических образцов моноклинного TlS, исследование их структуры, электрических и диэлектрических свойств в окрестности ФП.

2. Методики получения образцов и проведения экспериментов

Монокристаллы TIS темно-серого цвета выращены методом медленного охлаждения при постоянном градиенте температур из расплава с 4 ат.% избытка серы. Значение температурного градиента на концах кварцевой эвакуированной ампулы длиной 8 см не превышало 5 К. Температура расплава снижалась со скоростью 2 К в день до температуры 423 К с помощью регулятора температуры РИФ-101.

Образцы TlSe были подвергнуты рентгенографическим исследованиям. Эксперименты были проведены на установке ДРОН-2,0 ($\text{CuK}\alpha$ -излучение, $U = 30 \text{ kV}$, $I = 20 \text{ mA}$). Дифрактограммы снимались в пределах углов $05 < 2\theta < 70^\circ$ после последовательного отжига образца TIS в вакууме при температурах 258 ± 3 , 323 ± 2 , 373 ± 1 и $423 \pm 1 \text{ K}$ в течение двух недель. Полученные экспериментальные результаты сравнивались с результатами расчета межплоскостных расстояний TIS моноклинной и тетрагональной структур.

Монокристаллические образцы общей массой $\sim 2.0 \text{ g}$ были помещены в сосуд Степанова, вакуумированы и после двухнедельной выдержки при температуре $258 \pm 1 \text{ K}$ исследованы методом ДТА на низкочастотном термографическом регистраторе марки НТР-70. Скорость нагрева составляла в среднем $3\text{--}5 \text{ K/min}$, образец нагревался до температуры 433 К.

На монокристаллических образцах TIS были исследованы температурные зависимости электропроводности σ , диэлектрической проницаемости ϵ и тангенса угла диэлектрических потерь $\text{tg}\delta$ в интервале температур $250\text{--}440 \text{ K}$ вдоль плоскости слоев. Для исследований использовались сколотые из монокристаллического слитка специально отобранные образцы в форме плоскопараллельных пластин с линейным размером $4 \times 1.8 \times 1.2 \text{ mm}$. Для измерения диэлектрических характеристик TIS в качестве электрических контактов использовалась серебряная паста, а при исследованиях температурной зависимости электропроводности — электроды из индия. Перед нанесением электродов соответствующие поверхности образцов были подвергнуты шлифовке и полировке, а затем тщательной промывке этиловым спиртом. С целью предотвращения возможности окисления образцов TIS во время их измерений образцы находились в вакууме внутри термостатируемой камеры. Температура образца контролировалась медь-константановой термопарой с точностью $\pm 0.1 \text{ K}$. Измерения проводились в квазистатическом температурном режиме, при этом скорость изменения температуры составляла $\sim 0.1 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$. Вследствие высокой электропроводности образцов TIS в исследуемом температурном диапазоне измерения $\epsilon(T)$ и $\text{tg}(\delta)$ осуществлялись в помощью моста переменного тока на частоте 9.8 Hz . Измерения σ проводились на постоянном токе по стандартной методике.

3. Экспериментальные результаты и их обсуждение

Результаты анализа дифрактограмм TIS, отожженного при различных температурах, свидетельствуют о том, что характер дифракции образца после отжига при $T = 258 \pm 3 \text{ K}$ является сложным и соответствует моноклинной фазе. Согласно экспериментальным данным и проведенным расчетам, после отжига при $T = 258 \pm 3 \text{ K}$ образец TIS кристаллизуется в моноклинной структуре (пр.гр. $C_{2h}^6 = C2/c$) с параметрами $a = 10.90 \text{ \AA}$, $b = 10.94 \text{ \AA}$, $c = 15.18 \text{ \AA}$, $\alpha = \gamma = 90^\circ$, $\beta = 100.2^\circ$.

Иная, более простая дифракционная картина наблюдается от образца TIS, отожженного при температурах 323 ± 2 , 373 ± 1 и $423 \pm 1 \text{ K}$. Дифракционные картины от образца, отожженного при температурах 323 и 373 K , идентичны. В них в отличие от предыдущего случая отсутствуют отражения при малых углах и слабые рефлексы. Наблюдается некоторое увеличение межплоскостных расстояний с ростом температуры, обусловленное тепловым расширением решетки. Расчет межплоскостных расстояний и их индентификация показали, что при температурах 323 и 373 K исследуемый кристалл имеет тетрагональную структуру типа TIS с пр.гр. $P4_12_12$ и параметрами элементарной ячейки $a = b = 7.80 \text{ \AA}$, $c = 29.55 \text{ \AA}$, $Z = 32$.

Дифракционная картина образца после выдержки при $T = 423 \text{ K}$ существенно упрощается благодаря сокращению ряда отражений при малых углах. Анализ рефлексов показал, что при $T = 423 \text{ K}$ структура TIS соответствует тетрагональной с пр.гр. $14/mcm$ с параметрами $a = b = 7.77 \text{ \AA}$, $c = 6.79 \text{ \AA}$, $Z = 8$.

Таким образом, принимая во внимание результаты рентгеновского анализа, можно утверждать, что кристалл TIS в исследованном интервале температур $258\text{--}423 \text{ K}$ претерпевает два структурных ФП моноклинной ($C2/c$) \rightarrow тетрагональный упорядоченный ($P4_12_12$) \rightarrow субтетрагональный $14/mcm$.

Согласно данным ДТА на кривых нагрева образца TIS, выдержанного при $T = 253 \text{ K}$ в течение 45 дней, имеется три эндотермических эффекта при температурах 303 , 348 и 413 K . Небольшой эффект при $T = 303 \pm 1 \text{ K}$ можно отнести к моноклинной фазе. Он может быть связан с переходом однопакетного политипа ($c = 15 \text{ \AA}$) к двух- или четырехпакетному политипу ($c \cdot 4 \approx 60 \text{ \AA}$). Четкий и значительный по величине эффект при $T = 348 \pm 1 \text{ K}$, по нашему мнению, связан со структурным переходом моноклинной \rightarrow упорядоченный тетрагональный.

На рис. 1 приведена температурная зависимость электропроводности образцов TIS, измеренная в режимах нагрева и охлаждения. Следует отметить, что электрофизические характеристики образцов, измеренные в перпендикулярном направлении, имеют практически такие же температурные зависимости, однако сильно отличаются по величине. Электропроводность образцов, измеренная в двух взаимно-перпендикулярных направ-

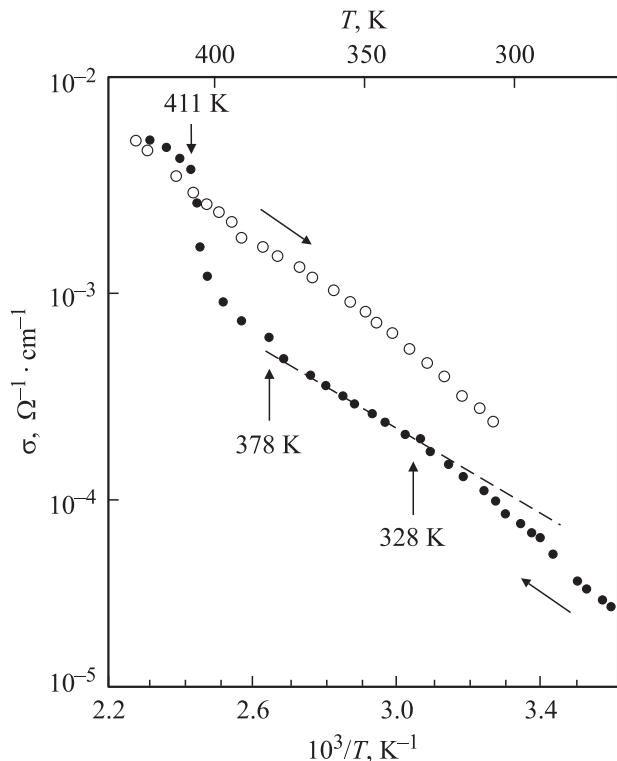


Рис. 1. Температурные зависимости электропроводности TIS, измеренные в режимах нагрева и охлаждения образца.

лениях отличается по величине примерно в 7 раз. Так, например, при комнатной температуре величины электропроводности исследуемых образцов TIS, измеренные во взаимно-перпендикулярных направлениях, равны $3.57 \cdot 10^{-4}$ и $5.11 \cdot 10^{-5} \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$. Это более чем на порядок превышает значение σ цепочечного TIS [11] и на 3–4 порядка значение σ слоистого TIS моноклинной модификации [8]. В температурном интервале 255–401 К зависимость σ от обратной температуры в режиме нагрева носит линейный характер (рис. 1). Более детальный анализ температурной зависимости σ TIS обнаруживает наличие ряда следующих аномалий.

1. Изменение наклона зависимости электропроводности σ от обратной температуры при $T = 328$ К в режиме нагрева. Аномалия аналогичного вида обнаруживается и на кривой нагрева $\sigma(1/T)$, измеренной в направлении, перпендикулярном слоям, при $T = 316$ К.

2. Небольшие аномалии в виде отклонения от линейной зависимости наблюдаются на кривых нагрева и охлаждения $\sigma(1/T)$ в окрестности $T \sim 379$ К.

3. Резкое возрастание σ в температурном интервале 401–411 К. Относительное изменение σ в отмеченном температурном регионе составляет 3.36. Выше 411 К зависимость σ от обратной температуры также носит линейный характер. Измерения σ , выполненные в режиме охлаждения образцов TIS после их нагрева до $T = 438$ К, показали отсутствие какой-либо аномалии в поведении величины σ в температурном интервале

401–411 К. Кривая охлаждения $\sigma(1/T)$ носит линейный (но не скачкообразный) характер в отмеченном температурном регионе.

Существенной особенностью выращенных образцов TIS является частичное восстановление их исходных электрических (а также диэлектрических) свойств после трехдневной термической выдержки (отжига) при температуре 250 К. На рис. 2 приведены зависимости σ TIS от обратной температуры после повторного непрерывного термоцикла нагрев–охлаждение и затем термической выдержки образца при $T = 250$ К в течение трех суток.

Как видно из рис. 2 на кривой $\sigma(1/T)$ аномальное поведение электропроводности в температурном интервале 401–411 К не воспроизводится ни при охлаждении образца, ни при его нагреве. Вместе с тем особенности в поведении $\sigma(1/T)$ в окрестности температуры 328 К прослеживаются отчетливо.

На рис. 3 представлена температурная зависимость ϵ образцов TIS в температурном интервале 270–425 К, измеренная в режимах нагрева и охлаждения. Как видно из рис. 3, $\epsilon(T)$ в режиме нагрева образца характеризуется аномалиями в виде максимумов, при температурах 377.6 и 411 К. При измерениях в режиме охлаждения образца максимумы на кривой $\epsilon(T)$ не воспроизводятся. Полное восстановление исходных зависимостей $\epsilon(T)$ в режиме нагрева наблюдается после недельной термической вы-

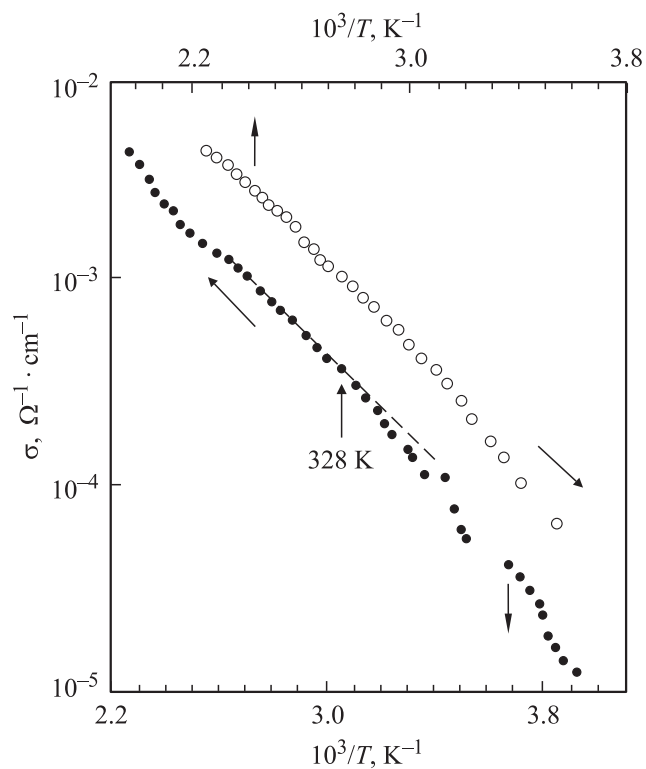


Рис. 2. Температурные зависимости электропроводности TIS в режимах нагрева и охлаждения после непрерывного термоцикла нагрев–охлаждение и последующей термической выдержки образца при $T = 250$ К в течение трех суток.

держки образцов TIS при температуре 250 К. Следует добавить, что при нагреве образца на кривой $\varepsilon(T)$ некоторых образцов наблюдается небольшая аномалия и в окрестности $T = 328$ К (вставка на рис. 3), которая также не воспроизводится при измерении $\varepsilon(T)$ в режиме охлаждения.

На рис. 4 представлена температурная зависимость $\text{tg } \delta$ TIS, полученная в режимах нагрева и охлаждения образца. Как видно из рис. 4, существенное изменение $\text{tg } \delta$ TIS имеет место в температурном интервале 380–410 К. Повышенная электропроводность образцов TIS при температурах, больших 410 К, затрудняет изучение $\text{tg } \delta$ при $T > 410$ К. Поэтому не удалось зарегистрировать максимум в поведении $\text{tg } \delta(T)$ в окрестности $T = 411$ К.

Суммируя изложенные выше данные о температурных зависимостях электрических и диэлектрических характеристик исследуемого кристалла TIS в температурном интервале 250–440 К, можно сделать определенные выводы о природе обнаруженных аномалий. Как было указано во введении, слоистые кристаллы TIS моноклинной модификации сочетают в себе одновременно сегнетоэлектрические и полупроводниковые свойства [9,10]. С другой стороны, согласно термодинамической теории, в сегнетоэлектриках-полупроводниках [12] в области структурных ФП должны наблюдаться характерные особенности на температурной зависимости ширины запрещенной зоны: скачок ширины запрещенной зоны при ФП I рода и изменение ее температурного коэффициента — при ФП II рода. Известно также [12], что температурный ход электропроводности таких соединений вблизи ФП должен соответствовать характе-

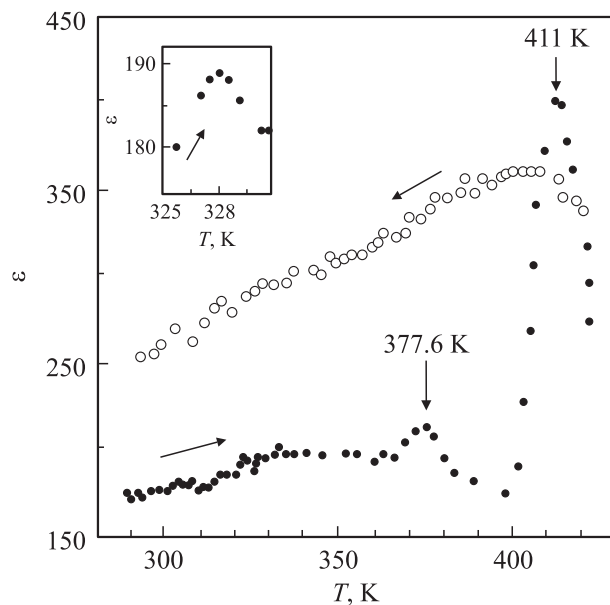


Рис. 3. Температурные зависимости диэлектрической проницаемости TIS, измеренные в режимах нагрева и охлаждения образца. На вставке: аномальное поведение $\varepsilon(T)$ в окрестности $T = 328$ К, обнаруженное при исследовании некоторых образцов.

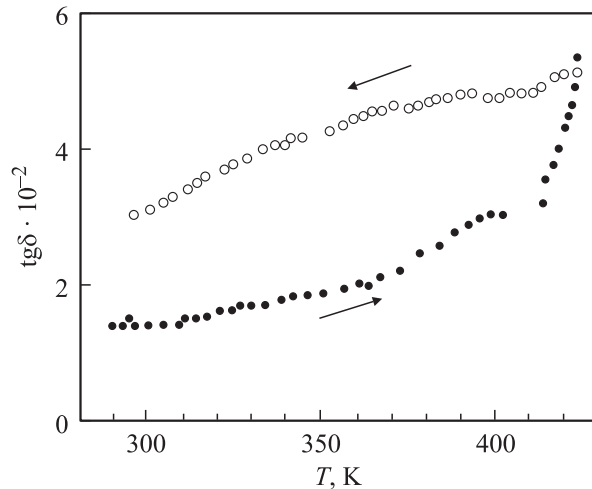


Рис. 4. Температурные зависимости $\text{tg } \delta$ TIS, измеренные в режимах нагрева и охлаждения образца.

ру температурной зависимости ширины запрещенной зоны. Зарегистрированное изменение наклона на кривой $\sigma(1/T)$ и наличие небольшой аномалии на зависимости $\varepsilon(T)$ некоторых образцов TIS при $T = 328$ К можно было бы связать с обнаруженным в [6,9,10] ФП II рода при $T_i = 341.1$ К. Несоответствие температуры ФП II рода, зарегистрированного в настоящей работе, с опубликованными ранее данными [9,10], а также отсутствие характерных аномалий на зависимостях $\varepsilon(T)$ и $\text{tg } \delta(T)$ при этой температуре, вероятнее всего, связано с тем, что выращенный нами слоистый кристалл TIS моноклинной модификации при комнатной температуре существенно отличается по своим физическим свойствам от слоистого TIS моноклинной сингонии, исследованного в [6,8–10]. Как показано выше, при $T = 323$ К структура выращенного нами слоистого TIS является тетрагональной. Поэтому можно предположить, что обнаруженные особенности электрофизических свойств исследованного монокристалла TIS в окрестностях температур 328 и 378 К связаны со структурными ФП между различными полиморфными модификациями TIS.

Рассмотрим более подробно возможную природу аномалии при $T = 411$ К. Совокупность полученных экспериментальных результатов позволяет считать, что вблизи $T = 411$ К TIS претерпевает ФП, обладающий характерными чертами ФП I рода. При этом фаза, возникающая при $T > 411$ К, является метастабильной со временем релаксации, необходимым для полного восстановления первоначальных физических свойств образца TIS (при условии, что образец подвергается термическому отжигу при 250 К), 160–170 часов.

Полагаем, что в полученных кристаллах TIS в температурном интервале 401–411 К происходит ФП в состояние с суперионной проводимостью. Аргументом в пользу такой интерпретации перечисленных выше экспериментальных результатов является очевидная аналогия

между особенностями электрических и диэлектрических свойств TIS в отмеченном температурном интервале со свойствами суперионных проводников [13,14].

Как известно [14–16], ионные токи в суперионных проводниках (твердых электролитах) обусловлены наличием в их структуре дефектов, таких, как вакансии и междоузельные атомы внедрения (френкелевские дефекты и дефекты Шоттки). При этом температурная зависимость ионной проводимости подчиняется термоактивационному закону аррениусовского типа [14–16]

$$\sigma(T) = \frac{\sigma_0}{T} \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{kT}\right), \quad (1)$$

где σ_0 — предэкспоненциальный множитель, E_a — энергия активации, определяемая энергией образования дефекта и энергией активации его движения; k — постоянная Больцмана.

Выполнимость уравнения (1) в отношении наших кристаллов TIS подтверждается приведенной на рис. 1 зависимостью $\sigma(1/T)$ в режиме нагрева. При этом ее характерной особенностью является наличие трех температурных участков с разными наклонами.

1) Наклон прямолинейной части зависимости $\sigma(1/T)$ в режиме нагрева в температурном интервале 330–401 К соответствует энергии активации $E_a = 0.224$ eV. В этом температурном интервале по аналогии с [13,14] ионная проводимость TIS возникает из-за дефектов, вызванных присутствующими в кристалле примесями. Энергия активации определяется только энергией активации движения дефектов по кристаллу.

2) Наклон прямолинейного участка зависимости $\sigma(1/T)$ в температурном интервале 401–411 К соответствует $E_a = 2.66$ eV. Указанный температурный интервал, так называемый участок собственной проводимости [14], представляет собой тот температурный регион, где возникает суперионная проводимость. Ионная проводимость на этом температурном участке определяется дефектами, рождающимися в кристаллической решетке за счет тепла [14,15]. Величина энергии активации на этом участке больше по величине, чем в температурном интервале 330–401 К, поскольку E_a определяется суммой энергий, необходимых как для создания дефекта, так и для его движения по кристаллу. Во многих суперионных проводниках это участок заканчивается ФП типа порядок–беспорядок. Обнаруженная значительная аномалия зависимости $\varepsilon(T)$ TIS при 411 К (рис. 3), по-видимому, связана с проявлением этого ФП.

3) Наклон прямолинейного участка зависимости $\sigma(1/T)$ в режиме нагрева в температурном интервале 411–440 К соответствует энергии активации $E_a = 0.226$ eV. По аналогии с классическими суперионными проводниками [14] указанный температурный интервал соответствует проводимости в сильно разупорядоченной кристаллической структуре.

Отметим также, что в [11] при исследовании температурной зависимости электропроводности и коэффициента Холла цепочечного TIS тетрагональной модификации (структурный аналог TISe) в несколько ином температурном интервале (300–350 К) были обнаружены особенности, подобные изложенным выше. По знаку постоянной Холла в [11] установлено, что основной вклад в электропроводность цепочечного TIS вносят положительно заряженные частицы (дырки, согласно [11]). Кроме того, авторами [11] установлено, что в температурном интервале 300–350 К холловская подвижность (μ_H) подчиняется закону $\mu_H \sim T^{8.33}$, в то время как в 215–300 К температурная зависимость $\mu_H \sim T^{6.78}$. В [11] подчеркнута, что такое температурное поведение холловской подвижности цепочечного TIS не согласуется ни с одним из известных механизмов рассеяния носителей в полупроводниках [17]. По нашему мнению, авторы [11] не рассматривали возможности ФП в состоянии с суперионной проводимостью, которое, по-видимому, имеет место в структуре цепочечного TIS тетрагональной модификации. Опираясь на данные о знаке коэффициента Холла [11], можно было бы предложить, что в структуре TIS переход в состояние с суперионной проводимостью обусловлен разупорядочением в таллиевой подрешетке из-за понижения потенциального барьера между разрешенными позициями катионов таллия в температурном интервале 401–411 К. Тем не менее авторы настоящей работы полагают, что перечисленные выше экспериментальные факты связаны с разупорядочением в анионной подрешетке исследуемого TIS. Как было указано выше, технология выращивания слоистого TIS моноклинной модификации связана с кристаллизацией из расплава с избытком серы (4 at.%). По-видимому, анионы серы, располагаясь в междоузлиях тетрагональной элементарной ячейки TIS, способствуют моноклинному искажению первоначальной элементарной ячейки TIS. При достижении температур, соответствующих энергии активации анионных дефектов, происходит обширное разупорядочение анионной подрешетки и как следствие появление особенностей в температурном поведении электрофизических свойств TIS в температурном интервале $T > 401$ К.

4. Выводы

Таким образом, в настоящей работе на основе проведенных рентгеноструктурных, электрофизических и диэлектрических исследований в окрестности $T = 411$ К в кристалле TIS + 4 at.% S обнаружен ФП I рода. Сделано предположение о том, что природа этого ФП связана с возникновением в кристалле состояния с суперионной проводимостью.

Авторы благодарны Г.Г. Гусейнову за помощь в проведении рентгеноструктурных исследований.

Список литературы

- [1] H. Hahn, W. Klinger. *Z. Anorg. Allg. Chemie.* **260**, 110 (1949).
- [2] Р.М. Сардарлы, П. Абдуллаев, Г.Г. Гусейнов, А.И. Наджафов, Н.А. Эюбова. *Кристаллография* **45**, 606 (2000).
- [3] М. Хаксен, К. Андерко. *Структуры двойных сплавов.* Металлургиздат, М. (1962). Т. 2. 1488 с.
- [4] S. Kabre, M. Guittard, C. Flahaut. *C.r. Acad. sci.* **278**, 1043 (1974).
- [5] П.И. Федоров, М.В. Мохосоев, Ф.П. Алексеев. *Химия галлия, индия и таллия.* Наука, Новосибирск (1977). 213 с.
- [6] K. Nakamura, S. Kashida. *J. Phys. Soc. Japan* **62**, 3155 (1993).
- [7] S. Kashida, K. Nakamura. *J. Sol. Stat. Chem.* **110**, 264 (1994).
- [8] S. Kashida, T. Saito, M. Mori, Y. Tezuka, S. Shin. *J. Phys.: Condens. Matter* **9**, 10271 (1977).
- [9] S. Kashida, K. Nakamura, S. Katayama. *J. Phys.: Condens. Matter* **5**, 4243 (1993).
- [10] S. Kashida, K. Nakamura, S. Katayama. *Sol. State Commun.* **82**, 127 (1992).
- [11] A.T. Nagat. *J. Phys.: Condens. Mater* **1**, 7921 (1989).
- [12] В.М. Фридкин. *Сегнетоэлектрики-полупроводники.* Наука, М. (1976). 408 с.
- [13] M. Dammak, H. Khemakhem, T. Mhiri. *J. Phys. Chem. Sol.* **62**, 2069 (2001).
- [14] *Light Scattering in Solids III. Recent Results / Eds M. Cordona, G. Guntherodt.* Springer-Verlag (1982). 311 p.
- [15] Ch.B. Lushchik, A.Jh. Lushchik. *Decay of electronic excitations with defect formation in solids.* Nauka, Moscow (1989). 262 p.
- [16] А.Ф. Иоффе. *Физика полупроводников.* Изд. АН СССР, М. (1957). 491 с.
- [17] R.A. Smith. *Semiconductors.* Cambridge (1978). 558 p.