

КРАЙ ОПТИЧНОГО ПОГЛИНАННЯ ТА ФАЗОВІ ПЕРЕХОДИ В КРИСТАЛАХ $CuInP_2Se_6$

І.П. Студеняк, В.В. Митровцій, Д.Ш. Ковач, О.А. Михайло,
М.І. Гурзан, Ю.М. Височанський

Інститут фізики і хімії твердого тіла, Ужгород, 88000, вул. Волошина, 54

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

Досліджена температурна поведінка спектрів краю оптичного поглинання для шаруватих монокристалів $CuInP_2Se_6$, вирощених методом, що поєднує рекристалізацію та транспорт у паровій фазі. Встановлена послідовність двох фазових переходів та їх природа. Температурні зміни параметрів краю поглинання свідчать про суттєві зміни динамічного розупорядкування структури кристалу $CuInP_2Se_6$ при фазових переходах. “Склоподібна” поведінка експоненціального краю поглинання у проміжковій фазі схожа на спостережувані у неспівмірних фазах сегнетоелектриків.

Вступ

Кристали $CuInP_2Se_6$ належать до шаруватих двомірних структур типу $MM^1P_2X_6$ ($M, M^1 - Cu, In, Cr; X - S, Se$) [1-3]. Найбільш широко дослідженими серед сполук цієї родини фосфоровмістких складних халькогенідів являються кристали $CuInP_2S_6$, які є незкомпенсованими сегнетоелектриками з двома підгратками катіонів - індію та міді [1-3]. В роботі [4] повідомлялося про досліджені на порошках властивості нової сполуки $CuInP_2Se_6$ та про фазовий перехід (ФП) першого роду в інтервалі 200 – 240К з тригональної ($P\bar{3}1c$) високо-температурної фази. В селенідній сполуці має місце така ж релаксаційна динаміка катіонів міді, яка схожа на описану для $CuInP_2S_6$ [2]. Важливою відмінністю селенідів є вища ступінь ковалентності їхніх хімічних зв'язків. Очевидно, по цій причині позиції іонів міді в низькотемпературній фазі $CuInP_2Se_6$ зміщені відносно середини шарів структури лише на 1.17\AA у порівнянні з відповідним зміщенням (1.58\AA) для $CuInP_2S_6$. Зміщення атомів індію в селенідній сполуці також значно менше від спостережуваного (0.2\AA) для

сульфідної. Вказані факти дозволяють припустити, що потенціальний рельєф для іонів міді в $CuInP_2Se_6$ більш мілкий, ніж у випадку сульфідного аналогу. Завдяки цьому структурний ФП в селенідній сполуці спостерігається при більш низькій температурі, ніж у сульфідній.

Метою даної роботи було вирощування монокристалів $CuInP_2Se_6$ та дослідження їх оптичних властивостей в області ФП. Крім того, інтерес представляють дослідження специфіки дипольного впорядкування в кристалах $CuInP_2Se_6$, що, можливо, являється прикладом домінуючої ролі підгратки катіонів міді в механізмі ФП.

Методика експерименту

Кристали $CuInP_2Se_6$ вирощувалися комбінованим методом, що поєднує рекристалізацію і транспорт у паровій фазі з використанням в якості мінералізатора йодиду міді (CuI) в кількості 4-5 мол. %. Процес росту проводили при температурі $520 - 550^\circ\text{C}$. Одержані пластинчаті монокристали темно-вишневого кольору з типовими розмірами $5 \times 7 \text{ мм}^2$ та з товщиною $10 \div 100 \text{ мкм}$.

При дослідженні оптичного краю поглинання світловий пучок поширювався вздовж нормалі до площини шарів. Падаюче світло було лінійно-поляризованим, причому вектор напруженості електричного поля світлової хвилі коливався у площині перпендикулярній до осі C_3 тригонального кристалу. Дослідження краю поглинання проводилися з використанням методики та на установці, які описані в [5].

Експериментальні результати та їх обговорення

З метою виявлення ФП у кристалах $CuInP_2Se_6$ були проведені ізоабсорбційні дослідження краю поглинання, які полягали у вимірюванні температурної залежності енергетичного положення краю поглинання при певному значенні коефіцієнта поглинання. Вони показали,

що на залежності $E_g^\alpha(T)$ при $\alpha=800\text{см}^{-1}$ (рис.1) спостерігаються характерні для переходів першого та другого роду особливості: стрибкоподібна поведінка в області ФП першого роду ($T_c=235.5\text{K}$) та зміна нахилу температурних залежностей в області ФП другого роду ($T_0=248.5\text{K}$). У зв'язку з цим на залежностях $E_g^\alpha(T)$ можна виділити три області: низькотемпературна (I) при $T < T_c$, проміжкова (II) при $T_c < T < T_0$ та високотемпературна (III) при $T > T_0$. Слід відзначити, що у низькотемпературній фазі температурна залежність E_g^α представлена тільки при $T \geq 180\text{K}$, тобто, починаючи з температури, коли повністю розмиваються смуги на краю поглинання (рис.2). Температурний гістерезис спостерігається не тільки в області ФП першого роду, але й у проміжковій фазі.

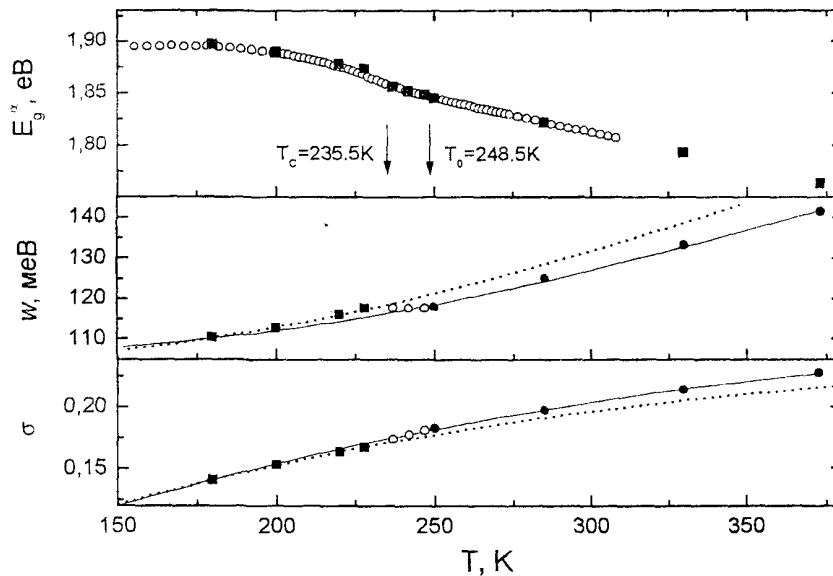


Рис.1. Температурні залежності параметрів експоненціального краю поглинання кристалу $CuInP_2Se_6$: енергетичного положення краю поглинання E_g^α (при $\alpha=800\text{см}^{-1}$), енергетичної ширини w та параметра $\sigma = kT/w$. Світлими кільцями представлені значення E_g^α , отримані в результаті ізоабсорбційних досліджень, а темними прямокутниками – по спектрам урбахівського краю поглинання. Експериментальні значення w та σ для $T < T_c$ представлені темними прямокутниками, для $T_c < T < T_0$ – світлими кільцями, а для $T > T_0$ – темними кільцями. Розрахункові залежності для w та σ , одержані за допомогою (2) і (3) для $T < T_c$ представлені штрихованими лініями, а для $T > T_0$ – суцільними лініями.

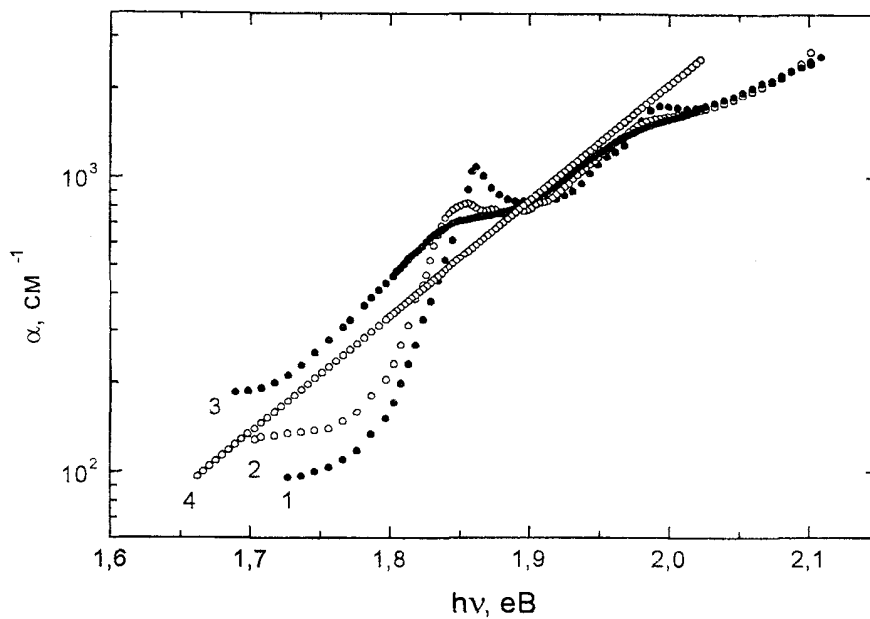


Рис.2. Спектральні залежності коефіцієнта поглинання кристалу $CuInP_2Se_6$ при різних температурах (К): 1-77, 2-110, 3-150, 4-180.

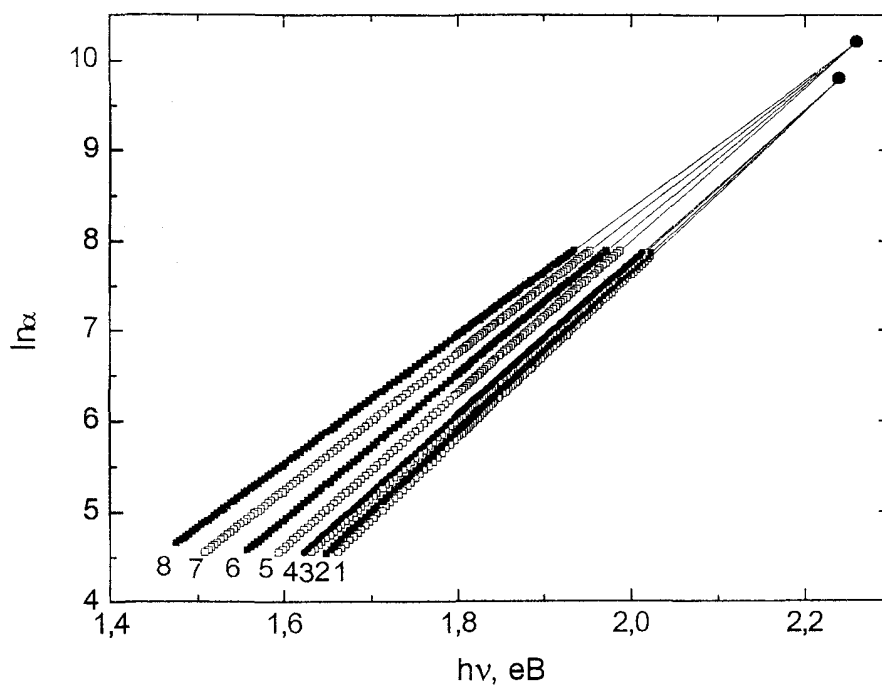


Рис.3. Спектральні залежності логарифма коефіцієнта поглинання кристалу $CuInP_2Se_6$ при різних температурах (К): 1-180, 2-200, 3-220, 4-230, 5-250, 6-285, 7-330, 8-373.

Спектри краю поглинання кристалів $CuInP_2Se_6$ в інтервалі температур 77-373 К представлені на рис.2 та рис.3. При низьких температурах в області прямих переходів спостерігаються дві смуги поглинання, які при 77К знаходяться при $E_1(77K)=1.862$ еВ та $E_2(77K)=1.994$ еВ. З підвищенням температури смуги поглинання розширюються, інтенсивність поглинання в максимумах зменшується і вони повністю розмиваються при $T \geq 180K$ (рис.2). Причини появи смуг поглинання можуть бути різними. Розрахунки в рамках водневоподібної моделі екситонів свідчать про те, що смуги не можуть належати одній серії "дозволених" або "заборонених" екситонів із-за великої енергетичної віддалі між ними. Однак, вони можуть належати різним серіям вільних екситонів, що є можливим при розщепленні валентної зони. Крім того, смуги можуть бути проявом зв'язаних екситонів, що представляють собою локалізацію екситонів Ванье-Мотта на зарядженій або нейтральній домішці, або комбінації зв'язаних та вільних екситонів. Слід відмітити, що такого роду особливості на краю поглинання, зокрема високоенергетична смуга, можуть також бути проявом міжзонних особливостей густин електронних станів, однак вони повинні би проявлятися при більш високих рівнях поглинання ($\sim 10^5$ см⁻¹). Поки що однозначно встановити природу смуг поглинання неможливо, оскільки для цього потрібні додаткові експериментальні дослідження. Однак, порівняння із спектрами екситонного поглинання для кристалу $In_4(P_2Se_6)_3$ [6] схиляє нас до думки, що спостережувані смуги можна віднести до поглинання світла з утворенням вільних або зв'язаних екситонів. Дослідження процесів екситонного поглинання в шаруватих кристалах (наприклад, [7]) показують, що в них збуджуються звичайні трьохмірні екситони типу Ванье-Мотта з радіусом, що охоплює декілька шарів структури кристалу. Однак, квазідвовірність структури приводить до специфічних

особливостей у температурному зміщенні та розширенні екситонних смуг. Тому, відсутність помітного температурного зміщення максимумів смуг поглинання, мабуть, може бути пов'язана із шаруватою структурою кристалів.

Розширення та розмиття смуг поглинання при $T \geq 180K$ приводить до появи експоненціальних ділянок на довгохвильовому боці краю поглинання (рис.3), причому їх температурно-спектральна поведінка описується емпіричним правилом Урбаха:

$$\alpha(h\nu) = \alpha_0 \cdot \exp\left[\frac{h\nu - E_0}{w}\right], \quad (1)$$

де w - енергетична ширина експоненціального краю поглинання або характерна урбахівська енергія; $h\nu$ - енергія падаючого фотона; α_0, E_0, σ - емпіричні параметри, що отримуються апроксимацією експериментальних даних співвідношенням (1). Встановлено, що у низькотемпературній (I) та у високотемпературній (III) фазах координати збіжності експоненціальних ділянок урбахівського краю поглинання α_0 та E_0 є різними (табл.1). У проміжковій фазі (II) точка збіжності відсутня і спостерігається паралельне зміщення експоненціального краю поглинання. Температурна залежність w в рамках відомої моделі Ейнштейна може бути описана як [8]:

$$w = w_0 + w_1 \left[\frac{1}{\exp(\theta_E/T) - 1} \right], \quad (2)$$

де w_0 та w_1 - деякі постійні величини в межах однієї фази, θ_E - температура Ейнштейна, яка відповідає усередненій частоті фононних збуджень системи невзаємодіючих гармонічних осциляторів. Значення параметрів w_0, w_1 та θ_E , отриманих при описі експериментальних температурних залежностей w (рис.1) співвідношенням (2), приведені в табл.1. В області ФІ спостерігається зміна енергетичної ширини краю поглинання w , причому в області проміжкової фази (II)

вона є температурно-незалежною (рис.1). Подібна поведінка краю поглинання раніше виявлена у неспівмірній фазі кристалів $(Pb_{0.05}Sn_{0.95})_2P_2Se_6$ [9].

Відомо [10], що урбахівську поведінку краю власного поглинання пов'язують з проявом екситон(електрон)-фононної взаємодії (ЕФВ). Енергетична ширина краю поглинання w зв'язана із іншим параметром $\sigma = kT/w$, який відображає нахил краю поглинання. Слід відзначити, що температурна залежність параметра σ для кристалів $CuInP_2Se_6$ (рис.1) у низькотемпературній (I) та у високотемпературній (III) фазах описується відомим співвідношенням [10]:

$$\sigma(T) = \sigma_0 \cdot \left(\frac{2kT}{\hbar\omega_p} \right) \cdot th \left(\frac{\hbar\omega_p}{2kT} \right), \quad (3)$$

де k - стала Больцмана, $\hbar\omega_p$ - енергія ефективного фонона в одноосциляторній моделі, що описує ЕФВ; σ_0 - параметр, зв'язаний з постійною ЕФВ g співвідношенням $\sigma_0 = 2/3g$ [10]. Отримані значення $\hbar\omega_p$ та σ_0 для низькотемпературної (I) та високотемпературної (III) фаз приведені в табл.1. В кристалах $CuInP_2Se_6$ $\sigma_0 < 1$, що свідчить про сильну ЕФВ [11].

Табл.1. Енергетичне положення краю поглинання E_g^α при $\alpha=800 \text{ см}^{-1}$ та енергетична ширина експоненціального краю поглинання w при $T=325\text{K}$; параметри урбахівського краю поглинання α_0 та E_0 , параметри ЕФВ $\hbar\omega_p$ та σ_0 , а також параметри θ_E , w_0 та w_1 , які отримані при описі експериментальних результатів співвідношеннями (1), (2), (3) для кристалів $CuInP_2S_6$ [12] та $CuInP_2Se_6$.

| Кристал | E_g^α (eV) | w (meV) | Темпер. інтервал (K) | α_0 (cm^{-1}) | E_0 (eV) | σ_0 | $\hbar\omega_p$ (meV) | θ_E (K) | w_0 (meV) | w_1 (meV) |
|---------------|----------------------|--------------|----------------------------|------------------------------------|---------------|------------|--------------------------|-------------------|----------------|----------------|
| $CuInP_2S_6$ | 2.623 | 107.5 | 315-573 | 1.66×10^5 | 3.195 | 0.269 | 17.5 | 203 | 32.3 | 65.1 |
| $CuInP_2Se_6$ | 1.795 | 131.8 | 180-235 | 1.8×10^4 | 2.240 | 0.266 | 55.5 | 644 | 104.2 | 207.5 |
| | | | 250-373 | 2.7×10^4 | 2.260 | 0.294 | 62.4 | 724 | 106.2 | 211.9 |

Порівняльний аналіз краю поглинання кристалів $CuInP_2Se_6$ та $CuInP_2S_6$ [12] показує, що при заміщенні $S \rightarrow Se$ спостерігається зміщення краю поглинання в $CuInP_2Se_6$ у порівнянні з $CuInP_2S_6$ у довгохвильову область (див. табл.1). Це може бути віднесене за рахунок зростання ковалентності хімічних зв'язків. Крім того, заміщення $S \rightarrow Se$ також приводить до збільшення енергетичної ширини краю поглинання w за рахунок зростання вкладу статичного структурного розупорядкування. Так, відносний вклад статичного структурного розупорядкування при $T=325\text{K}$ для $CuInP_2S_6$ складає 30%, а для $CuInP_2Se_6$ - 80%. Заміщення $S \rightarrow Se$ приводить також до послаблення ЕФВ у високотемпературній фазі (збільшення σ_0) та

збільшення енергії ефективного фонона $\hbar\omega_p$ (див.табл.1).

Висновки

Комбінованим методом, що поєднує рекристалізацію та транспорт у паровій фазі, вперше отримані монокристали $CuInP_2Se_6$. В результаті ізоабсорбційних досліджень встановлено, що в цих кристалах реалізуються два фазові переходи: першого роду при $T_c=235.5\text{K}$ та другого роду при $T_0=248.5\text{K}$. При низьких температурах ($T < 180\text{K}$) на краю поглинання спостерігаються смуги, які з підвищенням температури розмиваються, а при $T \geq 180\text{K}$ край поглинання має урбахівську форму. Поява експоненціальних урбахівських "хвостів" поглинання в кристалах $CuInP_2Se_6$, як і для $CuInP_2S_6$, може бути пов'язана із суттєвим впливом

динамічного структурного розупорядкування, що відбувається в катіонній підґратці міді. В області фазових переходів спостерігаються зміни параметрів урбахівського краю поглинання та екситон-фононої

взаємодії. Паралельне зміщення краю поглинання у проміжковій фазі при $T_c < T < T_0$ характерне для неспівмірних фаз сегнетоелектриків.

1. A.Simon, I.Raves, V.Maisonneuve, C.Payen, V.B.Cajipe, Chem. Mater. **6**, 1575 (1994).
2. V.Maisonneuve, V.B.Cajipe, A.Simon, R.Von Der Muhll, J. Ravez, Phys.Rev. B. **56**, 10,860 (1997).
3. V.Maisonneuve, M.Evain, C.Payen, V.B.Cajipe, P.Molinie, Journal of Alloys and Compounds. **218**, 157 (1995).
4. X. Bourdon, V.Maisonneuve, V.B.Cajipe, C.Payen, J.E. Fisher, Journal of Alloys and Compounds. **283**,123 (1999).
5. Ю.М.Височанський, Д.Ш.Ковач, В.В.Митровцій, О.А.Микайло, І.П.Студеняк, Вісник Ужгородського університету, сер. Фізика. **3**, 123 (1998).
6. M.Kranjcec, I.D.Desnica, I.P.Studenyak, Gy.Sh.Kovacs, M.V.Potory, Yu.V.Voroshilov, V.Yu.Gebesh, Mat. Res. Bull. (to be published).
7. М.С.Бродин,И.В.Блонский, Экситонные процессы в слоистых кристаллах, Наукова думка, Киев, (1986) 253с.
8. Z.Yang, K.P.Homewood, M.S.Finney, M.A.Harry, K.J.Reeson, J.Appl.Phys. **78**, 1958 (1995).
9. P.P.Guranich, E.I.Gerzanich, A.G.Slivka, V.S.Shusta, V.A.Bobela, Ferroelectrics. **132**, 173 (1992).
10. M.V.Kurik, Phys. Stat. Sol. (a). **8**, 9 (1971).
11. H.Sumii, A.Sumii, J. Phys. Soc. Japan. **56**, 2211 (1987).
12. I.P.Studenyak, V.V.Mytrovcij, Gy.Sh.Kovacs, M.I.Gurzan, O.A.Mykailo, Yu.M.Vysochanskii, V.B.Cajipe, Phys. Rev.B (to be published).

OPTICAL ABSORPTION EDGE AND PHASE TRANSITIONS IN $\text{CuInP}_2\text{Se}_6$ CRYSTALS

I.P.Studenyak, V.V.Mytrovcij, Gy.Sh.Kovacs, O.A.Mykajlo, M.I.Gurzan, Yu.M.Vysochanskii

Institute of Solid State Physics and Chemistry, Uzhgorod 88000, Voloshin st., 54

Uzhhorod State University, Uzhgorod 88000, Voloshin st., 54

Temperature behaviour of optical absorption edge of $\text{CuInP}_2\text{Se}_6$ single crystals grown by a technique combining recrystallization and vapour-phase transport, was investigated. The presence of two phase transitions and their nature were determined. The temperature variation of the absorption edge parameters gives the evidence for substantial changes in dynamic disordering of $\text{CuInP}_2\text{Se}_6$ crystal structure at the phase transitions. The "glassy" behaviour of the exponential absorption edge in the intermediate phase is similar to that observed in incommensurate phases of ferroelectrics.