

КРАЙ ПОГЛИНАННЯ ТА ФАЗОВА p, T -ДІАГРАМА СЕГНЕТИЕЛЕКТРИКА $\text{CuInP}_2(\text{Se}_{0.1}\text{S}_{0.9})_6$

В.Ю. Біганич, І.Ю. Куриця, В.С. Шуста, О.І. Герзанич

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

Досліджено вплив температури та гідростатичного тиску на край оптичного поглинання кристалів-сегнетиелектриків $\text{CuInP}_2(\text{Se}_{0.1}\text{S}_{0.9})_6$. Показано, що край поглинання формується у високоенергетичній частині за правилом Урбаха, а в низькоенергетичній – непрямими оптичними переходами. Визначені енергії фононів, які приймають участь у формуванні краю поглинання. За виявленими аномаліями краю поглинання поблизу фазового переходу при різних тисках і температурах побудована p, T -діаграма кристалу $\text{CuInP}_2(\text{Se}_{0.1}\text{S}_{0.9})_6$. Вона свідчить про належність фазового переходу до переходів типу лад-безлад.

Вступ

У двопідграткових сегнетиелектричних кристалах CuInP_2S_6 має місце при $T=T_c=315\text{K}$ фазовий перехід (ФП) першого роду типу «лад-безлад» [1]. В сегнетиелектричній фазі при $T=295\text{K}$ кристалічна структура є нецентросиметричною моноклінної сингонії (просторова група Cc з центрованими основами). Вище T_c має місце центросиметрична просторова група $C2/c$. В обох випадках кристалографічна елементарна комірка містить чотири формульних одиниці $Z=4$. У кристалічній структурі CuInP_2S_6 шари $\text{SCu}^{1/3}\text{In}^{\text{III}}1/3(\text{P}_2)1/3\text{S}$ розділені проміжками, між якими діють сили Ван-дер-Ваальса [2]. Кристалічна структура селенідів також утворюється шарами $\text{SeCu}^{1/3}\text{M}^{\text{III}}1/3(\text{P}_2)1/3\text{Se}$, які розділені проміжками. В $\text{CuInP}_2\text{Se}_6$ спостерігається фазовий перехід першого роду при $T=T_c=235\text{K}$ [3]. При кімнатній температурі в $\text{CuInP}_2\text{Se}_6$ реалізується примітивна тригональна сингонія з просторовою групою симетрії $P\bar{3}1c$ а при низьких температурах в сегнетиелектричній фазі – $P31c$. Кристалічна елементарна комірка містить дві формульні одиниці $Z=2$.

Причиною виникнення спонтанної поляризації P_s в розглянутих кристалах є антиколінеарне впорядкування іонів Cu в багатоямному локальному потенціалі

сформованому атомами халькогену в аніонній підрешітці $[\text{P}_2\text{S}(\text{Se})_6]^{4-}$, а також зміщення іонів In^{3+} . Вектор P_s напрямлений перпендикулярно шарам кристалічної структури [1-4].

Тверді сегнетиелектричні розчини $\text{CuInP}_2(\text{Se}_x\text{S}_{1-x})_6$ також мають шарувату кристалічну структуру. Заміна сірки на селен в CuInP_2S_6 і Se на S в сполучі $\text{CuInP}_2\text{Se}_6$ понижує температуру ФП [5]. Особливістю x, T -діаграми є те, що в межах $x=0,3-0,75$ відсутній полярний стан, де згідно [5, 6], реалізується стан дипольного скла. За межами вказаного інтервалу x при заміні $\text{S} \rightarrow \text{Se}$ з боку CuInP_2S_6 та $\text{Se} \rightarrow \text{S}$ з боку $\text{CuInP}_2\text{Se}_6$ фазовий перехід сильно розмивається, і чітка аномалія діелектричної проникності трансформується в широкий дзвінокоподібний максимум, що свідчить про відсутність вкладу доменів у діелектричний відгук із-за сильного подавлення дефектами сегнетиелектричного впорядкування [7].

Важливу інформацію про ФП в сегнетинапівпровіднику можна одержати із температурних досліджень краю оптичного поглинання (КП) світла. Структура КП, як відомо, відбиває структуру валентної - і зони провідності в тій області квазіімпульсу електрона, де вони близькі одна до одної. Для сегнетонапівпровідників також характерною є аномальна поведінка КП при фазових переходах.

Методика експериментальних досліджень

Температурні і баричні дослідження КП виконувались згідно з методикою описаною в [8]. В основі цієї методики лежить установка високих тисків, яка забезпечена двохвіконною оптичною камерою на виносному капілярі. Конструкція камери дає можливість змінювати її температуру від 77 до 400К. Оптичні вікна, на одному з яких закріплюється досліджуваний зразок, виготовлені із штучного сапфіру. Сапфір забезпечує проходження світла в широкому діапазоні довжин хвиль від близького ультрафіолету до 4мкм. Він також є стійким до високих тисків і може витримувати без руйнування до 1,5ГПа.

Особливістю вимірювань спектрів поглинання кристалу в умовах високих тисків є те, що досліджуваний зразок знаходиться в середовищі яке передає тиск, в нашому випадку прозорий технічний бензин, показник заломлення якого $n=1,5$. Останнє призводить до значного зменшення відбивання світла від поверхні кристалу, яке при розрахунку коефіцієнта поглинання світла потрібно враховувати, особливо в області сильного поглинання.

Коефіцієнт поглинання α кристалу $\text{CuInP}_2(\text{Se}_{0,1}\text{S}_{0,9})_6$ визначався за результатами вимірювань коефіцієнтів пропускання T і відбивання R згідно формули [9]

$$\alpha = \frac{1}{d} \ln \frac{(1-R)^2 + \sqrt{(1-R)^4 + 4T^2 R^2}}{2T}, \quad (1)$$

в якій d - товщина зразка.

Джерелом світла при цьому була лампа СИ-200У. Розділення спектральної установки на базі МДР-2 складало $\approx 1 \cdot 10^{-3} \text{ eV}$. Відносна похибка у визначенні α не перевищувала 10% при $0.3 \leq \alpha d \leq 3$.

Результати та їх обговорення

Метою даної роботи було дослідити КП світла в кристалах $\text{CuInP}_2(\text{Se}_{0,1}\text{S}_{0,9})_6$ та вплив на нього температури і гідростатичного тиску. За аномаліями КП при ФП – побудувати p, T -діаграму кристалу

$\text{CuInP}_2(\text{Se}_{0,1}\text{S}_{0,9})_6$.

На рис. 1 представлені спектральні залежності коефіцієнта поглинання кристалу $\text{CuInP}_2(\text{Se}_{0,1}\text{S}_{0,9})_6$ при тиску $p=0,2\text{ГПа}$ і різних температурах. Видно, що у високоенергетичній частині спектру залежності $\ln \alpha(h\nu, T)$ екстраполюються в фокальну точку, що свідчить про виконання правила Урбаха. Згідно з цим правилом спектральна залежність коефіцієнта поглинання описується формулою [10]

$$\alpha(h\nu, T) = \alpha_0 \exp \frac{\sigma(T)}{kT} (h\nu - E_0), \quad (2)$$

де $\sigma(T)$ має вид [11]

$$\sigma(T) = \sigma_0 \frac{2kT}{h\nu_0} \text{th} \left(\frac{h\nu_0}{2kT} \right). \quad (3)$$

Параметр $\sigma(T)$ характеризує температурно залежний нахил спектральної залежності коефіцієнта поглинання, який обумовлений електрон (екситон)-фононою взаємодією, σ_0 - силу електрон (екситон)-фононової взаємодії, $h\nu_0$ - ефективну енергію фононів, які приймають участь у формуванні КП. Параметри α_0 і E_0 являються координатами точки збіжності залежностей $\ln \alpha(h\nu)$ виміряних при різних температурах. Ширина урбахівського

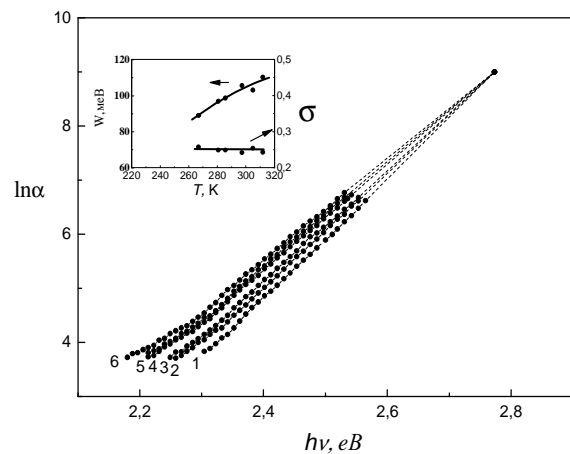


Рис. 1. Спектральні залежності коефіцієнта поглинання $\ln \alpha$ кристалу $\text{CuInP}_2(\text{Se}_{0,1}\text{S}_{0,9})_6$ при $p = 0,2\text{ГПа}$ і різних температурах. T , К: 1-266,8; 2-280,6; 3-285,6; 4-297,2; 5-304,8; 6-311,8. На вставці - температурні залежності W та σ .

"хвоста", що визначається енергетичною шириною КП $W = \frac{kT}{\sigma}$, є мірою розупорядкування.

На вставці до рис. 1 приведені температурні залежності σ та W . Видно, що величина σ в досліджуваному діапазоні температур змінюється мало, а значення W зростає.

Такий характер зміни КП і, відповідно σ та W , очевидно обумовлений залежними від температури стрибками іонів міді в багатоямному потенціалі кристалу та переходами їх у міжшаровий простір. Певний вклад у ступінь розмиття КП та зростання ширини урбахівського хвоста також дає композиційне розпорядкування кристалу твердого розчину $\text{CuInP}_2(\text{Se}_x\text{S}_{1-x})_6$ внаслідок ізоморфної заміни іонів $S \rightarrow Se$. Дійсно, згідно [12] величину характерної енергії W можна визначити як

$$W = W_T + W_X = D_g \left[\langle U^2 \rangle_T + \langle U^2 \rangle_X \right], \quad (4)$$

де W_T - величина температурного розупорядкування, W_X - структурного (топологічного) розупорядкування кристалеві гратки, D_g - деформаційний потенціал характерної енергії. У формулі (4) $\langle U^2 \rangle_T$ - середньоквадратичне відхилення атомів відносно їх ідеального розміщення в кристалевій гратці, обумовлене температурним розупорядкуванням, $\langle U^2 \rangle_X$ - аналогічно для структурного розупорядкування.

Для визначення частоти оптичного фонона, який приймає участь у формуванні урбахівського КП, скористаємось формулою (3). Розклавши в ряд $th\left(\frac{h\nu_0}{2kT}\right)$, та обмежившись першими двома членами розкладу, маємо

$$\sigma(T) = \sigma_0 \left[1 - \frac{1}{3} \left(\frac{h\nu_0}{2kT} \right)^2 \right]. \quad (5)$$

$$\text{Побудувавши залежності } \sigma = \sigma \left(\frac{10^4}{T^2} \right),$$

шляхом екстраполяції в область високих

температур, знайдемо величину σ_0 . Для кристалу $\text{CuInP}_2(\text{Se}_{0.1}\text{S}_{0.9})_6$ при $p=0,2$ та $0,3 \text{ ГПа}$ вона складає $0,33$ і $0,26$ відповідно. Той факт, що з підвищенням тиску значення σ_0 зменшується, свідчить про зростання з тиском константи електрон-фононої взаємодії g , яка згідно [13], зв'язана із σ_0 співвідношенням $\sigma_0^{-1} = \frac{3g}{2}$.

Знаючи σ та σ_0 легко за допомогою (5) знайти частоту оптичного фонона ν_0 , який відповідає за урбахівську поведінку КП. Для $p=0,2 \text{ ГПа}$ і $T=295 \text{ K}$ розрахунок дає при $\sigma = 0,25$ $\nu_0 = 350,2 \text{ см}^{-1}$. Це значення ν_0 є близьким до виявленої в КРС кристалу $\text{CuInP}_2(\text{Se}_{0.1}\text{S}_{0.9})_6$ частоти коливання із області валентних Р-Р коливань, яка при $T=295 \text{ K}$ і $p=p_{атм}$ складає 350 см^{-1} [14]. Якщо врахувати баричний зсув відповідної частоти в КРС для кристалу CuInP_2S_6 , який згідно [15] складає $2,35 \text{ см}^{-1}/\text{ГПа}$, і вважати його близьким за величиною для $\text{CuInP}_2(\text{Se}_{0.1}\text{S}_{0.9})_6$, то видно добре співпадіння розрахованого значення ν_0 і знайденого в КРС.

Розрахунок за формулою (5) при $T=295 \text{ K}$ і $p=0,3 \text{ ГПа}$ для $\sigma = 0,19$ дає $\nu_0 = 370 \text{ см}^{-1}$. Ця величина ν_0 є близькою за значенням до частоти $\nu_0 = 375 \text{ см}^{-1}$ коливання, яке спостерігалось в КРС кристалу $\text{CuInP}_2(\text{Se}_{0.1}\text{S}_{0.9})_6$ при $T=295 \text{ K}$ і $p=p_{атм}$ [14]. Різні значення частот ν_0 при $p=0,2$ і $0,3 \text{ ГПа}$, очевидно, зв'язані із зміною енергії фонона внаслідок ФП, так як згідно p, T -діаграми досліджуваний кристал при $T=295 \text{ K}$ і $p=0,2 \text{ ГПа}$ знаходиться у парафазі, а при цій же температурі і $p=0,3 \text{ ГПа}$ – сегнетифазі.

Із рис. 1 також слідує, що в низькоенергетичній частині спектру крайового поглинання має місце відступ від правила Урбаха, що, очевидно, обумовлено непрямыми оптичними переходами. Для підтвердження цієї тези на рис. 2 представлені залежності $\alpha^{1/2}(h\nu)$ досліджуваних кристалів при $p=0,2 \text{ ГПа}$ і різних температурах.

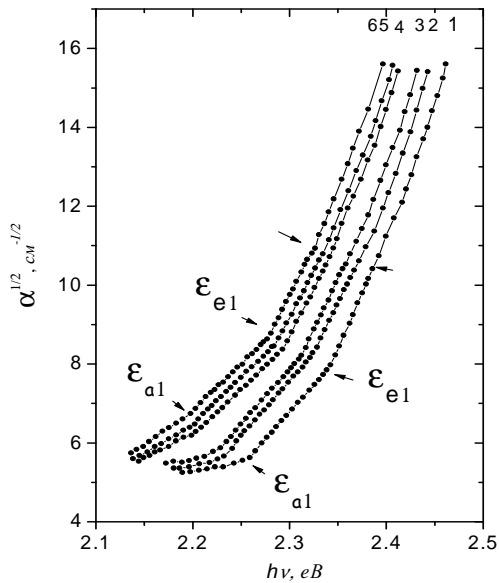


Рис. 2. Спектральні залежності коефіцієнта поглинання $\alpha^{1/2}$ кристалу $\text{CuInP}_2(\text{Se}_{0.1}\text{S}_{0.9})_6$ при $p=0,2\text{ГПа}$ і різних температурах. $T, \text{К}$: 1-266,8К; 2-280,6; 3-285,6; 4-297,2; 5-304,8; 6-311,8.

Видно злами (показано стрілками) в залежностях $\alpha^{1/2}(h\nu)$, які за теорією поглинання світла в напівпровідниках, свідчать про непрямі оптичні переходи.

Для визначення ширини забороненої зони E_{gi} та енергії фононів $k\theta_n$, $n=1,2,3,\dots$, які приймають участь у непрямих оптичних переходах, зазвичай користуються методом екстраполяції до нуля прямолінійних ділянок залежностей $\alpha^{1/2}(h\nu)$. Однак за наявності фазових переходів в напівпровіднику поблизу T_c може змінюватися нахил залежностей $\alpha^{1/2}(h\nu)$, що призводить до похибок у визначенні E_{gi} та $k\theta_n$. Щоб уникнути цих похибок часто користуються методом Мак-Ліна [17].

Згідно методу Мак-Ліна на температурних залежностях $\alpha^{1/2}(h\nu)$ знаходять основні ділянки непрямих переходів $\epsilon_{a1} \leq h\nu \leq \epsilon_{e1}$ і визначають абсциси їх зломів, які пов'язані із поглинанням фононів (позначено a_n) або їх випусканням (позначено e_n). За допомогою формул

$$E_{gi} = \frac{\epsilon_{en} + \epsilon_{an}}{2}; k\theta = \frac{\epsilon_{en} - \epsilon_{an}}{2}, \quad (6)$$

знаходять E_{gi} і $k\theta_n$ при різних температурах. В даному випадку ми вибрали основну ділянку так, як показано на рис. 2 стрілками.

Розрахунок за формулою (6) при $T=295\text{К}$ і $p=0,2\text{ГПа}$ дає $k\theta = 0,035\text{eV}$, що відповідає частоті $\nu^* = 282\text{см}^{-1}$. Таке коливання з урахуванням баричного ефекту [15] є близьким за частотою до спостережуваного в КРС кристалу $\text{CuInP}_2(\text{Se}_{0.1}\text{S}_{0.9})_6$ при $T=295\text{К}$ і $p=p_{атм}$, що складає $\nu = 283\text{см}^{-1}$. Ця мода згідно [14] зв'язана із внутрішніми коливаннями аніонів $[\text{P}_2\text{S}(\text{Se})_6]^{4-}$. Таким чином, як форма спектральних залежностей коефіцієнта поглинання $\ln(h\nu, T)$ і $\alpha^{1/2}(h\nu, T)$, так і розраховані значення частот фононів ν_0 і ν^* , які приймають участь у формуванні КП і співпадіння їх з частотами валентних Р-Р коливань і внутрішніх коливань аніонів $[\text{P}_2\text{S}(\text{Se})_6]^{4-}$ виявлених в КРС, свідчать про те, що низькоенергетична частина крайового поглинання в кристалах $\text{CuInP}_2(\text{Se}_{0.1}\text{S}_{0.9})_6$ формується непрямими оптичними переходами, а високоенергетична - за правилом Урбаха.

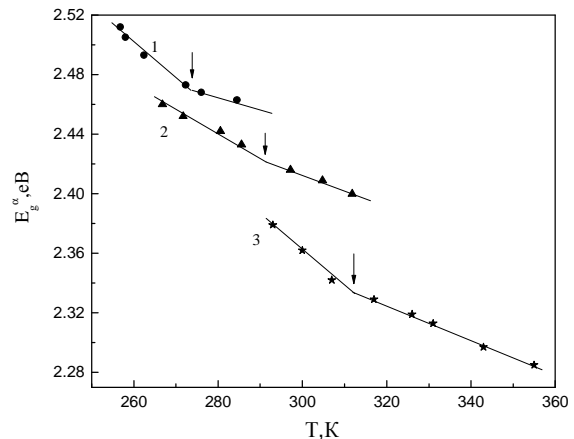


Рис. 3. Температурна залежність енергетичного положення КП E_g^α ($\alpha = 250\text{см}^{-1}$) кристалу $\text{CuInP}_2(\text{Se}_{0.1}\text{S}_{0.9})_6$ при різних тисках. $p, \text{ГПа}$: 1-0.1; 2-0.2; 3-0.3. Стрілками показана температура ФП.

На рис. 3 представлені температурні залежності енергетичного положення КП E_g^α ($\alpha = 250\text{см}^{-1}$) для кристалу $\text{CuInP}_2(\text{Se}_{0.1}\text{S}_{0.9})_6$ при різних тисках. Видно, що вони є лінійними по обидві сторони

ФП, поблизу якого терплять аномалію у виді зломів, що є характерним для ФП другого роду. Аномалії в залежностях $E_g^\alpha(T)$ при T_c , як видно із рис. 3, зсуваються на температурній шкалі із зростанням тиску в область високих температур. Аналогічно ведуть себе

залежності $E_{gi}(T)$, які отримані із аналізу непрямих переходів.

В таблиці приведені температурні коефіцієнти зміни E_g^α та E_{gi} при різних тисках.

Таблиця

Коефіцієнти $\frac{dE_g^\alpha}{dT}$ та $\frac{dE_{gi}}{dT}$ кристалу $\text{CuInP}_2(\text{Se}_{0,1}\text{S}_{0,9})_6$ в сегнети- і парафазах при різних тисках

р, ГПа	0,1		0,2		0,3	
Фази	ПФ	СФ	ПФ	СФ	ПФ	СФ
$-\frac{dE_g^\alpha}{dT} \cdot 10^4, \frac{eB}{K}$	16,4	24,5	12,3	15,4	11,0	20,5
$-\frac{dE_{gi}}{dT} \cdot 10^4, \frac{eB}{K}$	8,0	17,0	12,0	14,2	7,0	15,8

Із таблиці видно, що коефіцієнти $\frac{dE_g^\alpha}{dT}$ і $\frac{dE_{gi}}{dT}$ в парафазі менші, ніж у сегнетифазі, що, очевидно, пов'язано із наявністю спонтанної поляризації. Разом з тим в області непрямих переходів температурні коефіцієнти зміни E_{gi} менші за відповідні коефіцієнти для прямих «урбахівських» переходів E_g^α , хоча близькі за величиною. Останнє дозволяє припустити, що в даному кристалі має місце формування КП спочатку дозволеними непрямыми переходами в екситонну зону, а при зростанні енергії кванта світла $h\nu$ -переходами, які підкоряються правилу Урбаха. Із-за взаємозв'язку обидвох оптичних переходів величина коефіцієнта поглинання α при якому міняється форма КП залишається незмінною при зміні температури, що і спостерігалось в експерименті. Такий механізм формування КП раніше був розглянутий в [18] на прикладі кристалів LiNbO_3 .

На рис. 4 представлені результати досліджень КП кристалу $\text{CuInP}_2(\text{Se}_{0,1}\text{S}_{0,9})_6$ при $T=T_{\text{кімн}}$ і різних гідростатичних тисках. Видно, що залежності $\ln \alpha(h\nu)$ зсувається

паралельно з тиском в область менших енергій. Коефіцієнт баричного зсуву КП для даного випадку складає

$$\frac{dE_g^\alpha}{dp} \approx -14,2 \cdot 10^{-2} \frac{eB}{\text{ГПа}}$$

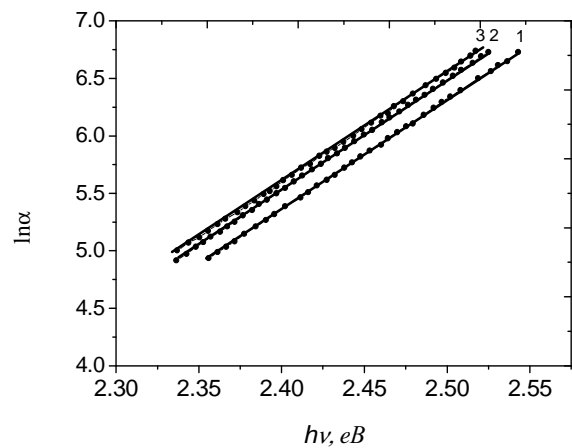


Рис. 4. Спектральна залежність коефіцієнта поглинання кристалу $\text{CuInP}_2(\text{Se}_{0,1}\text{S}_{0,9})_6$ при температурі 298К і різних величинах гідростатичного тиску p , ГПа: 1 - 0,2; 2 - 0,3; 3 - 0,4.

На основі результатів досліджень E_g^α та E_{gi} при різних T і p та наявності аномалій цих величин при ФП побудована p, T -діаграма кристалу $\text{CuInP}_2(\text{Se}_{0,1}\text{S}_{0,9})_6$, яка представлена на рис. 5.

Видно, що при підвищенні тиску температура ФП зростає. Останнє є

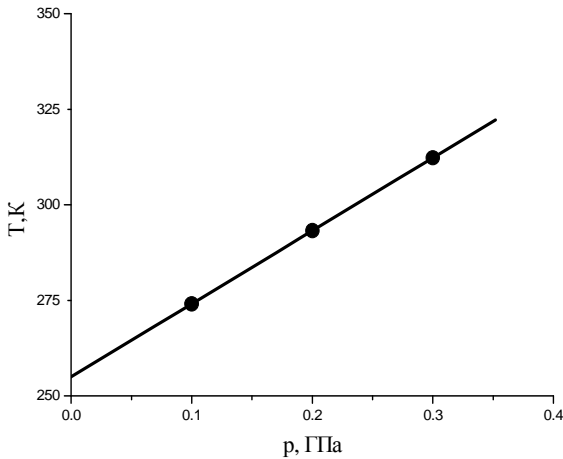


Рис. 5. p, T -діаграма кристалу $\text{CuInP}_2(\text{Se}_{0.1}\text{S}_{0.9})_6$.

свідченням того, що ФП в кристали $\text{CuInP}_2(\text{Se}_{0.1}\text{S}_{0.9})_6$ являється переходом типу лад-безлад. Коефіцієнт зростання T_c з тиском складає $\frac{dT_c}{dp} = 191 \frac{\text{K}}{\text{ГПа}}$. Для CuInP_2S_6 величина баричного коефіцієнту зсуву температури ФП рівна $\frac{dT_c}{dp} = 210 \frac{\text{K}}{\text{ГПа}}$ [19].

Висновки

Результати експериментальних досліджень по впливу тиску і температури на край фундаментального поглинання кристалів $\text{CuInP}_2(\text{Se}_{0.1}\text{S}_{0.9})_6$ показали, що КП у високоенергетичній його частині спектру формується за правилом Урбаха, а в низькоенергетичній частині – непрямыми оптичними переходами в екситонну зону. Знайдені енергії фононів, які приймають участь у формуванні краю фундаментального поглинання. Вони добре узгоджуються із частотами валентних Р-Р коливань та внутрішніх коливань аніонів $[\text{P}_2\text{S}(\text{Se})_6]^{4-}$, які спостерігаються в КРС кристалу. Визначені баричний і температурний коефіцієнти зсуву ширини забороненої зони. Побудована p, T -діаграма сегнетоелектрика $\text{CuInP}_2(\text{Se}_{0.1}\text{S}_{0.9})_6$. Баричний коефіцієнт зсуву T_c складає $\frac{dT_c}{dp} = 191 \frac{\text{K}}{\text{ГПа}}$.

Література

1. Maisonneuve V., Cajipe V.B., Simon A., Von Der Muhll R., Ravez J. Ferrielectric ordering in lamellar CuInP_2S_6 // Phys. Rev. -1997. – Vol.56, №9, P. 10860-10868.
2. Maisonneuve V., Evain M., Pazen C., Cajipe V.B., Molinie P. Room-temperature crystal structure of the layered $\text{Cu}^{\text{I}}\text{In}^{\text{III}}\text{P}_2\text{S}_6$ // Alloys and Compounds. - 1995.-Vol.218, P. 157-164.
3. Bourdon X., Maisonneuve V. Cajipe V.B., Payen C., Fisher J.E. Copper sublattice ordering in layered CuMP_2Se_6 (M=In,Cr) // J. Alloys Com-pounds. - 1999. - Vol.283, P. 122-127.
4. Cajipe V.B., Ravez J., Maisonneuve V., Simon A., Payen C., Von Der Muhll R., Fischer J.E. Copper ordering in lamellar CuMP_2S_6 (M=Cr,In). Transition to an antiferroelectric or ferroelectric phase II Ferroelectrics.-1996.-Vol.185, P. 135-138.
5. Vysochanskij Yu.M., Molnar A.A., Gurzan M.I. and Cajipe V.B. Phase transition in $\text{CuInP}_2(\text{Se}_x\text{S}_{1-x})_6$ layered crystals // Ferroelectrics. - 2001. - Vol.257, P. 147-154.
6. Vysochanskij Yu., Beley L., Perechynskij S., Gurzan M., Molnar A., Mykailo O., Tovt V., Stephanovich V. Phase transitions and disordering effect in $\text{CuInP}_2\text{S}(\text{Se})_6$ layered ferrielectrics // Ferroelectrics. - 2004. - Vol.298, P. 361-366.
7. Майор М.М., Вrabель В.Т., Приц И.П., Корда Н.Ф., Гурзан М.М., Высочанский Ю.М. Диэлектрические свойства твердых растворов $\text{CuInP}_2(\text{Se}_x\text{S}_{1-x})_6$ // Физика твердого тела. - 2005. - Том47, №9, С. 1670-1675.
8. Герзанич О.І. Сегнетоелектрики групи $A_2^{\text{IV}}B_2^{\text{V}}C_6^{\text{VI}}$ під впливом високого тиску. - Львів: Видавець Сорока Т.Б., 2008. - 124 с.
9. Уханов Ю.И. Оптические свойства полупроводников. - М.: Наука, 1977. – 356 с.
10. Urbach F. The long-wavelength edge of photographic sensitivity and of the electronic absorption of solids // Phys. Rev. - 1953. - Vol.92. – P. 1324.

11. Mahr H. Ultraviolet absorption of KJ Diluted in KCl crystals // Phys.Rev.-1962. - Vol.125, P. 1510-1516.
12. Cody G.D., Tiedje T., Abeles B.et.al. Disorder and the Optical-Absorption Edge of Hydrogenated Amorphous Silicon // Phys.Rev.Lett. - 1981. - Vol.47. - P. 1480-1483.
13. Kurik M.V. Urbach rule // Phys.Stat.Sol.(a). - 1971. - V.8, №1, P. 9-41.
14. Vysochanskij Yu., Stephanovich V., Mytrovcy V., Mykailo O., Yevych R., Gurzan M. Phonon spectra and phase transition in $\text{CuInP}_2(\text{Se}_{0.1}\text{S}_{0.9})_6$ and $\text{CuInP}_2(\text{Se}_x\text{S}_{1-x})_6$ ferrielectrics // Ferroelectrics. - 2002. - Vol. 267, P. 397-402.
15. Crehnic A., Cajipe V.B., Payen C., McMillan P.F. Pressure induced phase transitions in ferrielectric CuInP_2S_6 // Solid State Commun. - 1998. - Vol.8, P. 43-47.
16. Шалимова К.В. Физика полупроводников. – М.: Энергия, 1971. – 311 с.
17. Mc Lean T.P. The absorption edge spectrum of semiconductors // Progress in Semiconductors. - 1960. - Vol. 5, P. 53-102.
18. Якубовский М.А., Заметин В.И., Рабкин Л.М., Фесенко Е.Г. Край поглощения титаната кальция // Физика твердого тела. - 1980. - Том 22, №12, С. 3523-3528.
19. Shusta V.S., Prits I.P., Guranich P.P., Gerzanich E.I., Slivka A.G. Dielectric properties of CuInP_2S_6 crystals under high pressure // Condens. Matter Phys. - 2007. Vol.10, №1 (49), P. 91-94.

ABSORPTION EDGE AND PHASE p, T -DIAGRAM OF FERRIELECTRICS $\text{CuInP}_2(\text{Se}_{0.1}\text{S}_{0.9})_6$

V.Y. Biganych, I.Y. Kuritsya, V.S. Shusta, O.I. Gerzanych

Uzhhorod National University 88000 Uzhhorod, Voloshina St., 54, Uzhhorod

Influence of temperature and hydrostatic pressure upon the edge of optical absorption of ferrielectric crystals $\text{CuInP}_2(\text{Se}_{0.1}\text{S}_{0.9})_6$ have been under investigation in the present research. It is registered that absorption edge is formed in high-energetic part according to the rule of Urbach, and in low-energetic – indirect optical transitions. The energy of phonons are determined that participate in formation of absorption edge. In accordance with detected anomalies absorption edge near the phase transition at different pressures and temperatures p, T -diagram of crystal $\text{CuInP}_2(\text{Se}_{0.1}\text{S}_{0.9})_6$ is built. It testifies about appliance of phase transition to transition of order-disorder-type.

КРАЙ ПОГЛОЩЕНИЯ И ФАЗОВАЯ p, T - ДИАГРАММА СЕГНЕТИЭЛЕКТРИКА $\text{CuInP}_2(\text{Se}_{0.1}\text{S}_{0.9})_6$

В.Ю. Биганич, И.Ю. Курица, В.С. Шуста, Е.И. Герзанич

Ужгородский национальный университет ул. Волошина, 54, 88000, Ужгород

Исследовано влияние температуры и гидростатического давления на край оптического поглощения кристаллов-сегнетиэлектриков $\text{CuInP}_2(\text{Se}_{0.1}\text{S}_{0.9})_6$. Показано, что край поглощения формируется в высокоэнергетической части по правилу Урбаха, а в низкоэнергетической – непрямыми оптическими переходами. Определенные энергии фононов, которые принимают участие в формировании края поглощения. За обнаруженными аномалиями края поглощения вблизи фазового перехода при различных давлениях и температурах построенная p, T -диаграмма кристалла $\text{CuInP}_2(\text{Se}_{0.1}\text{S}_{0.9})_6$. Она свидетельствует о принадлежности фазового перехода к переходам типа порядок-беспорядок.