

УДК 535.343.2, 538.911

Р.Р. Росул¹, П.П. Гуранич¹, О.О. Гомоннай¹, О.Г. Сливка¹,
О.М. Хмара¹, О.В. Гомоннай², І.Ю. Роман²

¹Ужгородський національний університет, 88000, Ужгород, вул. Підгірна, 46

²Інститут електронної фізики НАН України, 88017, Ужгород, вул. Університетська, 21
e-mail: : rosul.r@gmail.com

ТЕМПЕРАТУРНА ТА БАРИЧНА ПОВЕДІНКА КРАЮ ФУНДАМЕНТАЛЬНОГО ПОГЛИНАННЯ МОНОКРИСТАЛІВ $TlIn(S_{0.98}Se_{0.02})_2$.

Досліджено спектри оптичного поглинання монокристалів $TlIn(S_{0.98}Se_{0.02})_2$ в температурному інтервалі 160-300 К та під дією гідростатичного тиску до 310 МПа. Виявлено, що край фундаментального поглинання має експоненціальний характер і підкоряється правилу Урбаха. Визначено основні параметри правила Урбаха, досліджено їх поведінку при фазових переходах паралельно – неспіврозмірна – сегнетоелектрична фази.

Ключові слова: сегнетоелектрики, фазові переходи, неспівмірна фаза, спектри поглинання.

Вступ

Монокристали $TlInS_2$ відносяться до моноклінної сингонії і при нормальних умовах належать до просторової групи C_2^6 [1, 2]. Результати детальних досліджень діелектричної проникності ϵ та спонтанної поляризації в широкому інтервалі температур, виконані кількома групами авторів [3-9], свідчать про існування ряду аномалій $\epsilon(T)$ в кристалах $TlInS_2$ при температурах 216-195 К. Для їх опису використовувалися кілька теоретичних моделей. Згідно [7], в кристалах $TlInS_2$ аномальна поведінка $\epsilon(T)$ в температурному інтервалі 190-195 К пояснюється як результат співіснування полярних співмірних областей, які з'являються при температурах $T_{c1}=204$ К та $T_{c2}=201$ К, і ФП при цих температурах відповідають переходам із неспівмірної у невласну і власну сегнетоелектричну фазу. ФП при температурах $T_i=216$ К та $T_{i2}=206$ К пояснюються як переходи в неспівмірну фазу типу I та II, відповідно [7].

В роботі [10] також виявлено, що при заміщенні сірки на селен в $TlIn(S_{1-x}Se_x)_2$

температурний інтервал неспіврозмірної фази зменшується і при $x=0.05$ на фазовій (x, T) діаграмі очікується реалізація полікритичної точки типу Ліфшица.

Дана робота присвячена вивченню температурних залежностей спектрів оптичного поглинання монокристалів $TlIn(S_{0.98}Se_{0.02})_2$ в околі структурних фазових переходів.

Методика і техніка експерименту

Монокристали $TlIn(S_{0.98}Se_{0.02})_2$ вирощені методом Бріджмена. Для вимірювань використовувалися зразки розмірами $5 \times 5 \times 0.1$ мм, відколоті від вирощеного зразку перпендикулярно до осі c . Температура зразка контролювалась мідь-константановою термопарою з точністю 0,1 К. Гідростатичний тиск створювався за допомогою камери високого тиску і контролювався з точністю 1 МПа. Спектр поглинання досліджувалися за допомогою дифракційного монохроматора МДР-2 та спектрометра "Ocean optics USB4000" з діапазо-

ном реєстрації довжини хвиль 190-1100нм.

Результати та їх обговорення

Спектральні залежності коефіцієнта поглинання наведені на рис. 1. Виявлено, що у досліджуваному інтервалі температур край поглинання має експоненціальну форму. При цьому, на температурній залежності енергетичного положення краю поглинання, яка приведена на вставці до рис. 1 та на рис. 2, можна виділити ряд аномалій у вигляді зломів при температурах: 209 К, 193 К, 175 К. Дані значення температур відповідають структурним фазовим переходам в кристалах $\text{TlIn}(\text{S}_{0.98}\text{Se}_{0.02})_2$ і узгоджуються з результатами досліджень діелектричних властивостей [12], де: $T_{i1}=209$ К – фазовий перехід параелектрична- неспіврозмірна типу I фази; $T_{i2}=193$ К – перехід неспіврозмірна типу I – неспіврозмірна типу II фази; $T_c=175$ К – фазовий перехід у сегнетоелектричну фазу.

Відповідно до існування в досліджуваних кристалах параелектричної, неспіврозмірних та сегнетоелектричної фаз в досліджуваному температурному інтервалі можна виділити декілька областей, в яких

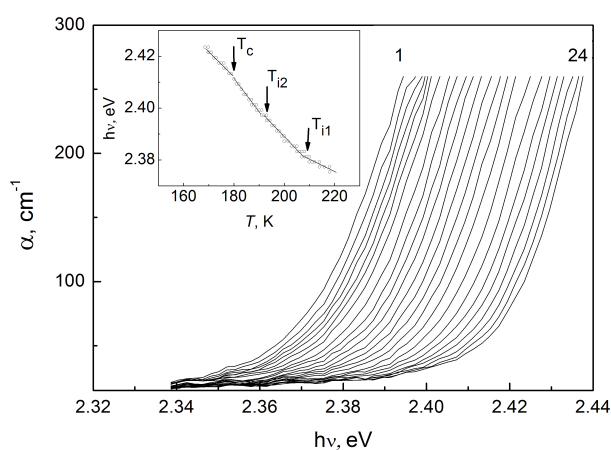


Рис. 1. Спектральні залежності коефіцієнта поглинання кристала $\text{TlIn}(\text{S}_{0.98}\text{Se}_{0.02})_2$ при різних температурах від 166 К (1) до 218 К (24) з інтервалом 2 К. Вставка: ізоабсорбційна залежність при $\alpha=150$ cm^{-1} .

температурна поведінка краю поглинання описуються правилом Урбаха, з різними значеннями параметрів.

Спектральні залежності коефіцієнта поглинання, в напівлогарифмічному масштабі для різних температурних областей наведені на рис. 3, 4.

Правило Урбаха можна записати у вигляді:

$$\alpha(E, T) = \alpha_0 \exp \left[\frac{\sigma(T)}{k_B T} (h\nu - E_0) \right] \quad (1)$$

де α_0 і E_0 параметри, що характеризують матеріал і які визначаються координатами точки перетину екстрапольованих лінійних

відрізків кривих $\ln\alpha(h\nu)$, $\frac{k_B T}{\sigma(T)} = W$ –

величина, що характеризує нахил краю поглинання, тобто його спектральне розмиття при температурі T .

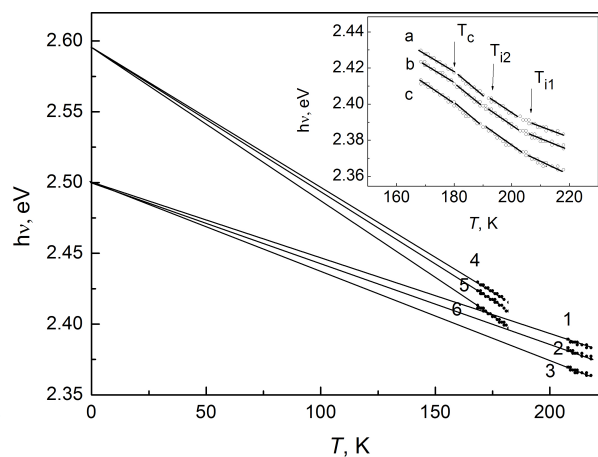


Рис. 2. Ізоабсорбційні залежності для кристала $\text{TlIn}(\text{S}_{0.98}\text{Se}_{0.02})_2$ для трьох рівнів поглинання α : а, 1, 4 - 200 cm^{-1} ; б, 2, 5 - 150 cm^{-1} ; в, 3, 6 - 50 cm^{-1} та їх екстраполяція до $T=0$ К для параелектричної (криві 1-3) та сегнетоелектричної (криві 4-6) фаз.

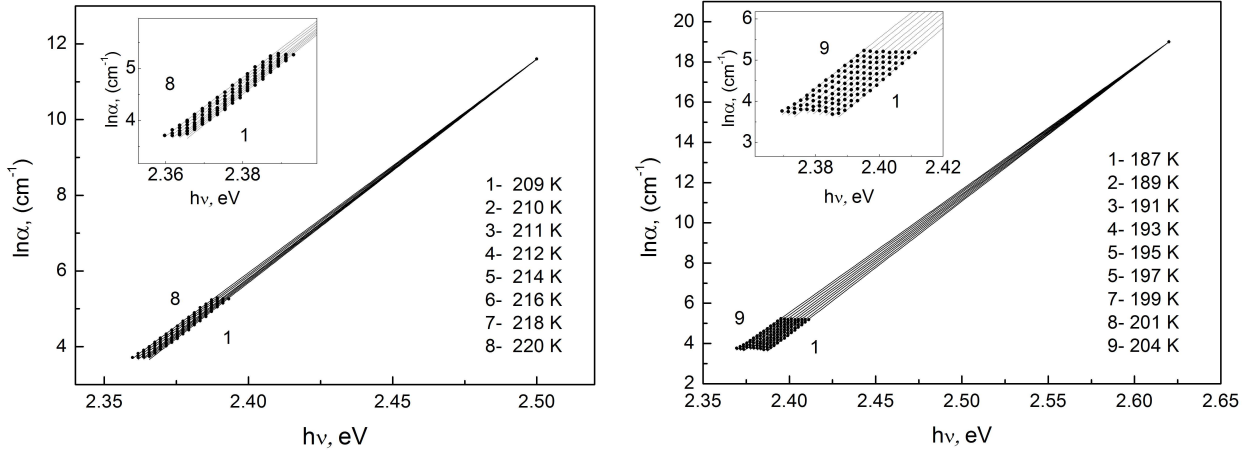


Рис. 3. Спектральні залежності коефіцієнта поглинання кристала $TlIn(S_{0.98}Se_{0.02})_2$ в параелектричній (ліворуч) та неспіврозмірній типу I фазах (праворуч).

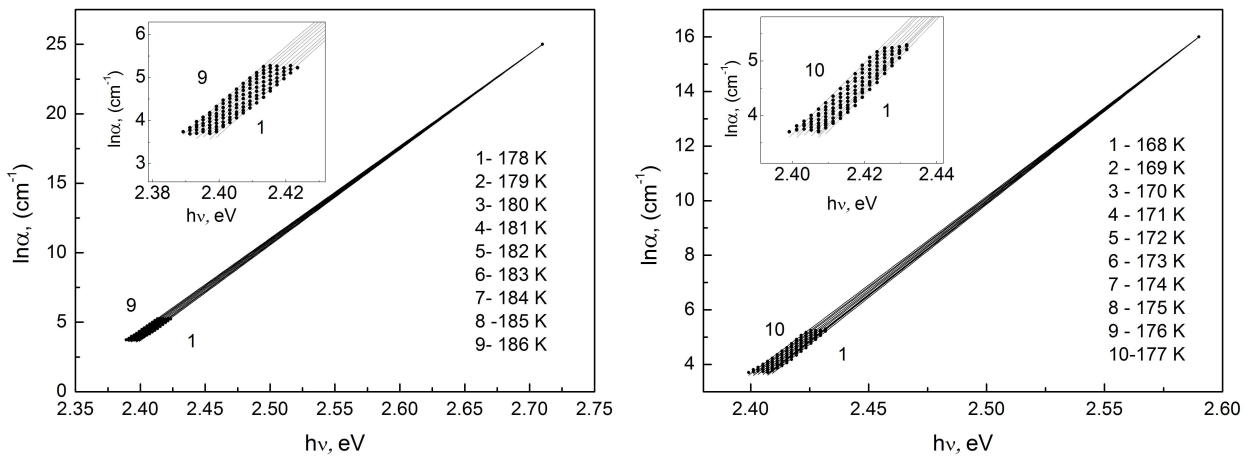


Рис. 4. Спектральні залежності коефіцієнта поглинання кристала $TlIn(S_{0.98}Se_{0.02})_2$ в неспіврозмірній типу II (ліворуч) та сегнетоелектричній(праворуч) фазах.

При цьому $\sigma(T)$ описується відомим співвідношенням:

$$\sigma(T) = \sigma_0 \left(\frac{2kT}{hv_p} \right) \text{th} \left(\frac{hv_p}{2kT} \right),$$

де σ_0 – постійна, що характеризує величи

ну електрон (екситон)-фононої взаємодії, hv_p – енергія ефективного фонона, який приймає участь у формуванні краю фундаментального поглинання світла.

Визначені величини α_0 , E_0 , σ_0 та hv_p для відповідних областей приведені в таблиці 1.

Таблиця 1

| фаза | Температурний діапазон, К | α_0 , cm^{-1} | E_0 , eV | σ_0 | $hv_{p,1}$, cm^{-1} | $\frac{dhv^\alpha}{dT}$, 10^{-4} eV/K | $\frac{dhv^\alpha}{dp}$, 10^{-5} eV/МПа |
|-------|---------------------------|------------------------|------------|------------|------------------------|--|--|
| ПЕ | 270-209 | 10^5 | 2.50 | 1.18 | 164 | -5.5 | -9,3 |
| НС I | 209-187 | 10^8 | 2.71 | 1.15 | 121 | -11.9 | -8,0 |
| НС II | 187-177 | 10^{11} | 2.62 | 1.009 | 138 | -16.5 | -5,9 |
| СЕ | 177-165 | 10^7 | 2.59 | 1.024 | 68 | -10.2 | -4,0 |

Значення параметрів правила Урбаха, для досліджуваних кристалів добре узгоджуються із значеннями отриманими в роботі [11] для кристала $TlInS_2$.

На рис. 5 приведено спектральні залежності коефіцієнта поглинання кристала $TlIn(S_{0.98}Se_{0.02})_2$ при температурі 293 К та різних значеннях гідростатичного тиску.

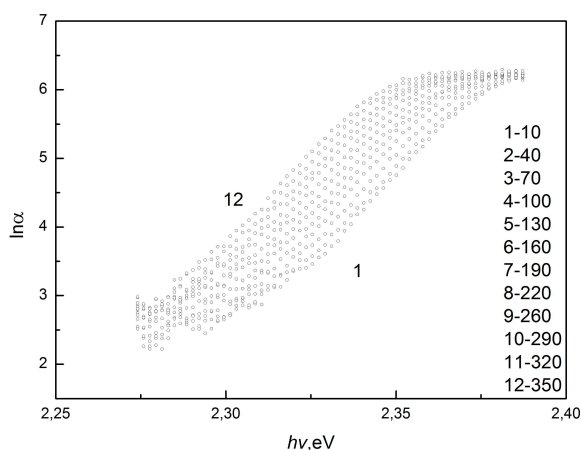


Рис. 5. Спектральні залежності коефіцієнта поглинання кристала $TlIn(S_{0.98}Se_{0.02})_2$ при температурі 293 К та різних значеннях гідростатичного тиску.

З рис. 5 видно, що із збільшенням тиску край поглинання зсувається в область менших енергій. При цьому баричний зсув проходить без зміни нахилу краю поглинання. Коефіцієнти баричного зсуву для кристалів $TlIn(S_{0.98}Se_{0.02})_2$ для різних фаз приведені в таблиці 1. Як видно, дані коефіцієнти суттєво відрізняються, що є наслідком додатного коефіцієнта зсуву температур фазових переходів.

Висновки

Досліджено спектри оптичного поглинання монокристалів $TlIn(S_{0.98}Se_{0.02})_2$ в області фазових переходів в температурному інтервалі 160-300К та при дії гідростатичного тиску до 310 МПа. Виявлено, що край фундаментального поглинання

має експоненціальний характер і підкоряється правилу Урбаха.

Визначено основні параметри правила Урбаха в парелектричній, неспіврозмірних та сегнетоелектричній фазах.

Дослідження частково виконані в рамках проекту № 5208 УНТЦ.

СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1. Kashida S., Kobayashi Y. X-ray study of the incommensurate phase of $TlInS_2$ // *S. Journal of Physics-Condensed Matter*. – 1999. – V. 11, № 4. – P.1027-1035.
2. Panich A.M. Electronic properties and phase transition in low-dimensional semiconductors // *J. Phys.: Condens. Matter*. – 2008. – V. 20, № 29. – P.293202-1–293202-42.
3. Mamedov K.K., Abdullaev A.M., Kerimova E.M. Heat capacities of $TlInS_2$ and $TlInSe_2$ crystals at low temperatures // *Physics State Sol. (a)*. – 1986. – V. 94, № 1.– P.115-119
4. Гаджиев Б.Р., Мир-Гасан Ю. Сеидов, Абдурахманов В.Р. Несоизмеримо-несоизмеримый фазовый переход в последовательности структурных фазовых превращений в слоистом кристалле $TlInS_2$ // *ФТТ*. – 1996. – Т. 38, №1. – С. 3-13.
5. Allakhverdiev K.R., Akhmedzade N.D., Mamedov T.G. et al. Behavior of the layered crystals $TlInS_2$ and $TlGaSe_2$ near phase transitions in a static electric field // *Low temperature physics*. – 2000. – V. 26, № 1. – P.56-61.
6. Raman Studies of Layer $TlGaS_2$, β - $TlInS_2$ and $TlGaSe_2$ Crystals / N.M. Gasanly, B.N. Mavrin, K.E. Sterin, V.I. Tagirov, Z.D. Khalafov // *Physica Status Solidi (b)*. – 1978. – V. 86. – P. K49-K53.

7. Mikailov F.A., Basaran E., Mammadov T.G., Seyidov M.Y., Senturk E., Currat R. Dielectric susceptibility behaviour in the incommensurate phase of TlInS_2 // *Physica B. Condensed Matter*. – 2003. – V. 334, № (1-2). – P. 13-20.
8. Effect of hydrostatic pressure on phase transitions in ferroelectric TlInS_2 / O.O. Gomonnai, P.P. Guranich, M.Y. Rigan, I.Y. Roman, A.G. Slivka // *High Pressure Research*. – 2008. – V. 28, №4. – P. 615-619.
9. Гомоннай О.О., Гуранич П.П., Сливка О.Г., Риган М.Ю., Роман І.Ю. Залежність діелектричних властивостей кристалів TlInS_2 . від температури та гідростатичного тиску // Науковий вісник Ужгородського університету. Серія Фізика. – 2009. – № 23. – С. 126-129.
10. Seyidov M.-H.Yu., Suleymanov R.A., Salehli F. Влияние „отрицательного химического” давления на температуры фазовых переходов в слоистом кристалле TlInS_2 // *ФТТ*. – 2009. – Т.51. – №12. – С. 2365 – 2370.
11. Abay B., Guder H.S., Efeoglu H., Yogurtcu Y.K. Influence of temperature and phase transitions on the Urbach’s tails of absorption spectra for TlInS_2 single crystals // *Journal of Applied Physics*. – 1998. – 84, 7. – P. 3872-3879.

Стаття надійшла до редакції 15.02.2012

R.R. Rosul¹, P.P. Guranich¹, O.O. Gomonnai¹, A.G. Slivka¹,
O.M.Khmara¹, A.V.Gomonnai², I.Yu.Roman²

¹Department of Optics, Uzhhorod National University, Uzhhorod, Pidhirna Str., 46, Ukraine

²Institute of Electron Physics, Ukr. Nat. Acad. Sci., Uzhhorod, Ukraine

e-mail: rosul.r@gmail.com

TEMPERATURE AND PRESSURE BEHAVIOR OF ABSORPTION EDGE OF $\text{TlIn}(\text{S}_{0.98}\text{Se}_{0.02})_2$ SINGLE CRYSTALS

Optical absorption spectra of $\text{TlIn}(\text{S}_{0.98}\text{Se}_{0.02})_2$ single crystals under hydrostatic pressure were investigated in the temperature range of 160–340 K. Founded, that the absorption edge is increasing exponentially, it were explained using Urbach rule. Values and behavior of characteristic Urbach’s parameters in the regions of phase transitions paraelectric-incommensurate-ferroelectric were obtained.

Key words: ferroelectrics, phase transitions, incommensurate phase, absorption spectra.

Р.Р. Росул¹, П.П. Гуранич¹, О.О.Гомоннай¹, О.Г. Сливка¹,
О.М. Хмара¹, О.В. Гомоннай², И.Ю. Роман²

¹ Ужгородский национальный университет, 88000, Ужгород, ул. Пидгирна, 46

² Институт электронной физики НАН Украины, 88000, Ужгород, ул. Университетская, 21

e-mail: rosul.r@gmail.com

ТЕМПЕРАТУРНОЕ И БАРИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ КРАЯ ФУНДАМЕНТАЛЬНОГО ПОГЛОЩЕНИЯ МОНОКРИСТАЛЛОВ $TlIn(S_{0.98}Se_{0.02})_2$.

Исследовано спектры оптического поглощения монокристаллов $TlIn(S_{0.98}Se_{0.02})_2$ в температурном интервале 160-300К и воздействием гидростатического давления до 310 МПа. Выявлено, что край фундаментального поглощения имеет экспоненциальный характер и подчиняется правилу Урбаха. Определены основные параметры Урбаха, исследовано их поведение при фазовых переходах параэлектрическая – несоизмерная – сегнетоэлектрическая фазы.

Ключевые слова: сегнетоэлектрики, фазовые переходы, несоизмерная фаза, спектры поглощения.