

УДК 535.343.2, 538.911
PACS 78.20.Ci, 77.80.-e
DOI 10.24144/2415-8038.2019.45.14-18

О.В. Шуста, П.П. Гуранич, О.Г. Сливка, В.С. Шуста, Р. Huranych

Ужгородський національний університет, 88000, Ужгород, вул. Волошина, 54, Україна,
 e-mail: pavlo.guranich@uzhnu.edu.ua

ТЕМПЕРАТУРНА ПОВЕДІНКА КРАЮ ФУНДАМЕНТАЛЬНОГО ПОГЛИНАННЯ КРИСТАЛІВ $\text{CuCr}_{0.3}\text{In}_{0.7}\text{P}_2\text{S}_6$

Досліджено спектри оптичного поглинання шаруватих кристалів $\text{CuCr}_{0.3}\text{In}_{0.7}\text{P}_2\text{S}_6$ в температурному інтервалі 150 – 350 К. Виявлено, що край фундаментального поглинання має експоненціальний характер і підкоряється правилу Урбаха. Визначено параметри правила Урбаха та температурний коефіцієнти зсуву енергетичного положення краю поглинання в досліджуваних кристалах.

Ключові слова: сегнетоелектрики, фазові переходи, спектри поглинання.

Вступ

Шаруваті кристали типу CuInP_2S_6 являються цікавими об'єктами для експериментальних досліджень так як володіють різними типами дипольного впорядкування і на фазових діаграмах яких реалізуються фазові переходи в сегнето-, сегнети-, антисегнети-, неспівмірні фази та фази дипольного скла.

Крім того, зростання інтересу до них викликано результатами робіт [1, 2], де було показано, що шаруваті ультратонкі зразки кристалів CuInP_2S_6 та CuCrP_2S_6 можна використати в якості наступного покоління енергонезалежних запам'ятовуючих пристроїв пам'яті та різних vdW гетероструктур, заснованих на 2D-сегнетоелектриках.

В роботах [3, 4] показано, що сегнетоелектрична поляризація при атмосферному тиску та температурі $T_c = 313$ К в кристалах CuInP_2S_6 виникає в результаті фазового переходу (ФП) першого роду типу «лад – безлад», перпендикулярно шарам і обумовлена антиколінеарними вкладками за рахунок впорядкування іонів міді і зміщення іонів індію. При зміні хімічного складу твердих розчинів $\text{CuCr}_x\text{In}_{1-x}\text{P}_2\text{S}_6$ можна спостерігати трансформацію від дипольного упорядкування з

дальнім порядком в сегнетоелектричне для кристалів CuInP_2S_6 чи антисегнетоелектричне для кристалів CuCrP_2S_6 до стану дипольного скла з відповідною релаксаційною поведінкою, обумовленою «заморожуванням» сегнетоактивних іонів в кристалічній ґратці. Ізоморфна заміна атомів In на атоми Cr суттєво знижує температуру сегнетоелектричного фазового переходу. Згідно фазової x, T_c діаграми для кристалів $\text{CuCr}_x\text{In}_{1-x}\text{P}_2\text{S}_6$ вона виявилася рівною $T_c = 220$ К та $T_c = 245$ К відповідно для $x = 0,3$ та $0,2$ мол. дол. [5]. При цьому в даних кристалах спостерігається суттєве розмиття фазового переходу. Інформацію про ФП та ефекти розупорядкування в кристалах можна одержати із температурних досліджень краю оптичного поглинання світла. Метою даної роботи було дослідження краю фундаментального поглинання в кристалах $\text{CuCr}_{0.3}\text{In}_{0.7}\text{P}_2\text{S}_6$.

Методика експерименту

Кристали $\text{CuCr}_{0.3}\text{In}_{0.7}\text{P}_2\text{S}_6$ вирощені за допомогою методу хімічних транспортних реакцій. Для вимірювань використовувалися зразки товщиною 40 – 80 мкм. Температура зразка контролювалася мідь-

константовою термопарою з точністю 0,1 К. Спектр поглинання досліджували за допомогою спектрометра USB400 фірми «Ocean optics» з діапазоном реєстрації довжини хвиль 190 – 1100 нм.

Експериментальні результати

На рис. 1 наведені зображення поверхні квазидвовимірних монокристалів $\text{CuCr}_{0.3}\text{In}_{0.7}\text{P}_2\text{S}_6$ отримані за допомогою скануючого електронного мікроскопі JSM-7001FSEM і проведено їх точковий аналіз методом енергодисперсійної рентгенофлуоресцентної спектроскопії. Отриманий хімічний аналіз кристалів показав, що їх склад складає: Cu – 15,36 моль. %; In 19,46 моль. %; Cr – 3,72 моль. %; P – 15,95 моль. %; S – 46,51 моль. %, що дуже добре узгоджується із теоретичними розрахунками.

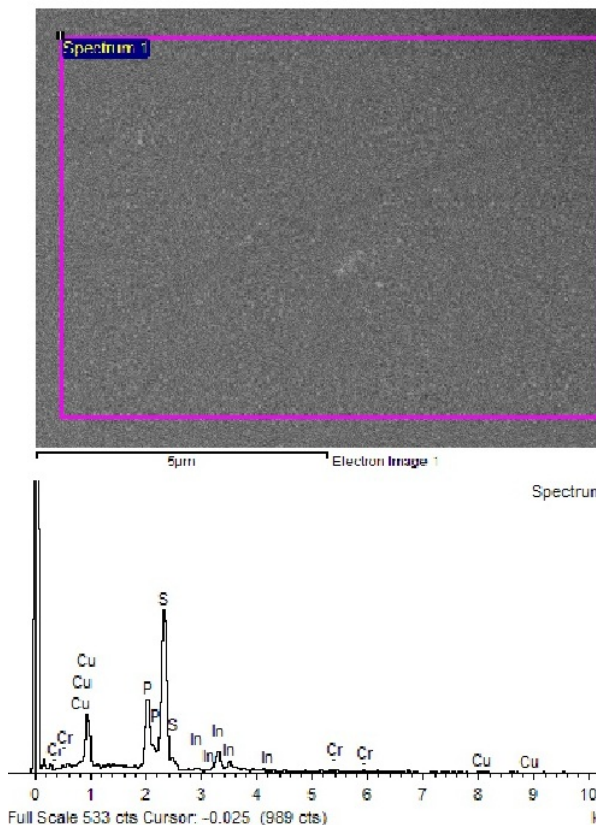


Рис. 1: Зображення поверхні та рентгенофлуоресцентний EDX-спектр шаруватих кристалів $\text{CuCr}_{0.3}\text{In}_{0.7}\text{P}_2\text{S}_6$.

Спектральні залежності коефіцієнта поглинання кристалів $\text{CuCr}_{0.3}\text{In}_{0.7}\text{P}_2\text{S}_6$ для

різних температур наведені на рис. 2. Виявлено, що у досліджуваному інтервалі температур край поглинання має експоненціальну форму.

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

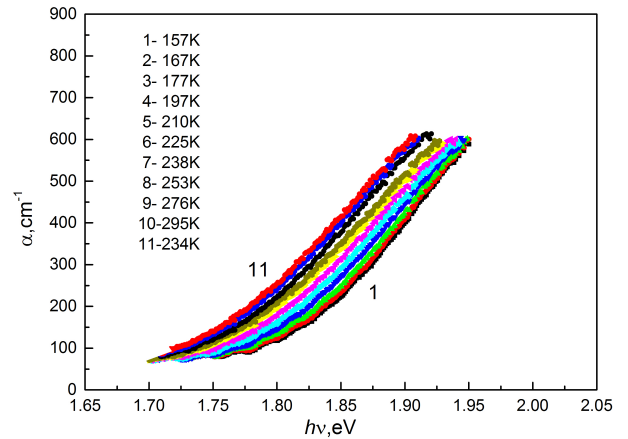


Рис. 2: Спектральні залежності коефіцієнта поглинання кристала $\text{Cu}(\text{Cr}_{0.3}\text{In}_{0.7})\text{P}_2\text{S}_6$ при різних температурах.

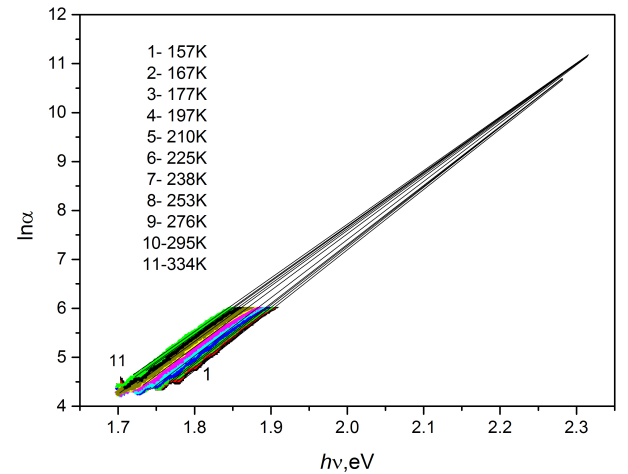


Рис. 3: Спектральні залежності коефіцієнта поглинання кристала $\text{Cu}(\text{Cr}_{0.3}\text{In}_{0.7})\text{P}_2\text{S}_6$, в напівлогарифмічному масштабі для різних температур.

Як видно із рис. 3 в досліджуваній області температур виконується правило Урбаха. Правило Урбаха можна записати у вигляді:

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

де α_0 і E_0 параметри, що характеризують матеріал і які визначаються координатами

точки перетину екстрапольованих лінійних участків кривих $\ln \alpha(h\nu)$, $\frac{k_B T}{\sigma(T)} = W$ – величина, що характеризує нахил краю поглинання, тобто його спектральне розмиття при температурі. При цьому $\sigma(T)$ описується відомим співвідношенням:

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

де σ_0 – постійна, що характеризує величину електрон (екситон)-фононої взаємодії, $h\nu_p$ – енергія ефективного фонона, який приймає участь у формуванні краю фундаментального поглинання світла.

Визначені величини α_0 , E_0 , σ_0 для кристалів $\text{CuCr}_{0.3}\text{In}_{0.7}\text{P}_2\text{S}_6$ в параелектричній області відповідно рівні: $E_0 = 2,28$ еВ, $\alpha_0 = 7,3 \times 10^5$, $\sigma_0 = 0,4$ та сегнетоелектричній – $E_0 = 2,32$ еВ, $\alpha_0 = 4,2 \times 10^5$, $\sigma_0 = 0,27$.

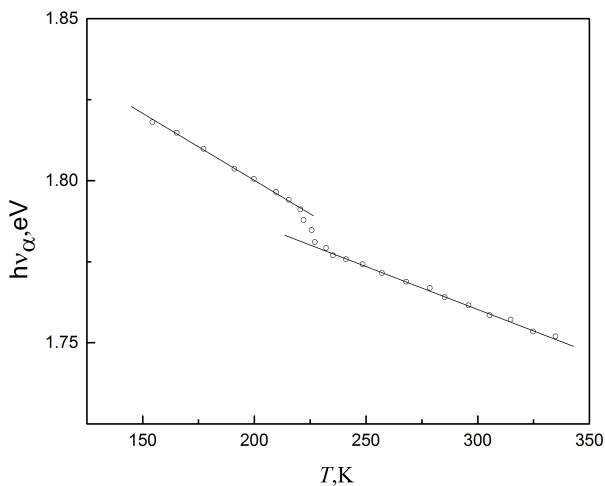


Рис. 4: Енергетичне положення краю поглинання кристалів $\text{Cu}(\text{Cr}_{0.3}\text{In}_{0.7})\text{P}_2\text{S}_6$ визначеного для рівні $\alpha=700 \text{ см}^{-1}$.

На основі проведених досліджень краю поглинання в кристалах $\text{CuCr}_{0.3}\text{In}_{0.7}\text{P}_2\text{S}_6$ визначена температурна поведінка енергетичного положення краю поглинання кристалів $\text{CuCr}_{0.3}\text{In}_{0.7}\text{P}_2\text{S}_6$ приведена на рис. 4.

Стрибок, який відповідає фазовому переходу першого роду в цих кристалах, реалізується при температурі $T = 222$ К, що добре узгоджується із результатами роботи [4]. Із рис. 4 видно, що величини температурного зсуву енергетичного положення в парафазі та сегнетофазі суттєво не відрізняються і становлять відповідно $dE_g^{\text{II}}/dT = -2,7 \times 10^{-4}$ еВ/К та $dE_g^c/dT = -4,3 \times 10^{-4}$ еВ/К відповідно для парафазі та сегнетоелектричної фази. Ці значення майже на порядок менші аналогічних значень для кристалів CuInP_2S_6 [6].

Висновки

Досліджено спектри оптичного поглинання кристалів $\text{CuCr}_{0.3}\text{In}_{0.7}\text{P}_2\text{S}_6$ в області фазових переходів в температурному інтервалі 150–350 К. Виявлено, що край фундаментального поглинання має експоненціальний характер і підкоряється правилу Урбаха. Визначено основні параметри правила Урбаха. Фазовий перехід 1-го роду в кристалах $\text{CuCr}_{0.3}\text{In}_{0.7}\text{P}_2\text{S}_6$ реалізується при температурі $T_c = 222$ К.

СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

- [1] Liu F. Room-temperature ferroelectricity in CuInP_2S_6 ultrathin flakes / F. Liu, L. You, K.L. Seyler, X. Li, P. Yu, J. Lin, X. Wang, J. Zhou, H. Wang, H. He, S.T. Pantelides, W. Zhou, P. Sharma, X. Xu // Nature Communications – 2016. – V. 7. – P. 12357–12368.
- [2] Lai Y. Two-Dimensional Ferromagnetism and Driven Ferroelectricity in van der Waals CuCrP_2S_6 / Y. Lai, Z. Song, Y. Wan, M. Xue, Ch. Wang, Y. Ye, L. Dai, Z. Zhang, W. Yang, H. Du, J. Yang // Nanoscale – 2019. – V. 12. – P. 1–15.
- [3] Maisonneuve V. Ferrielectric ordering in lamellar CuInP_2S_6 / V. Maisonneuve, V.B. Cajipe, A. Simon, R. Von Der Muhll, J. Ravez // Phys. Rev. B. – 1997. – V. 56. – P. 10860–10867.

- [4] Simon A. Paraelectric-Ferroelectric Transition in the Lamella Thiophosphate CuInP_2S_6 / A. Simon, J. Ravez, V. Maisonneuve, C. Payen, V.B. Cajipe // Chem. Mater. – 1994. – V. 6. – P. 1575–1580.
- [5] Shusta A.V. Baric transformations of anomalies of dielectric permeability of $\text{CuCr}_{0,5}\text{In}_{0,5}\text{P}_2\text{S}_6$ layered crystals / A.V. Shusta, A.G. Slivka, V.S. Shusta // Uzhhorod University Scientific Herald. Series Physics. – 2017. – Iss. 41 – P. 79–84.
- [6] Guranich P.P. The optical absorption edge of $\text{Ag}_{0,05}\text{Cu}_{0,95}\text{InP}_2\text{S}_6$ layered crystals / P.P.Guranich, A.V. Shusta, A.G. Slivka, V.S. Shusta, P. Huranych // Uzhhorod University Scientific Herald. Series Physics – 2017. – Iss. 42 – P. 80–84.

Стаття надійшла до редакції 24.05.2019

О.В. Шуста, П.П. Гуранич, О.Г. Сливка, В.С. Шуста, Р. Huranych

Ужгородський національний університет, 88000, Ужгород, ул. Волошина, 54, Україна,
e-mail: pavlo.guranich@uzhnu.edu.ua

ТЕМПЕРАТУРНОЕ ПОВЕДЕНИЕ КРАЯ ФУНДАМЕНТАЛЬНОГО ПОГЛОЩЕНИЯ КРИСТАЛЛОВ $\text{CuCr}_{0.3}\text{In}_{0.7}\text{P}_2\text{S}_6$

Исследовано спектры оптического поглощения слоистых кристаллов $\text{CuCr}_{0.3}\text{In}_{0.7}\text{P}_2\text{S}_6$ в температурном интервале 150 – 350 К. Обнаружено, что край фундаментального поглощения имеет экспоненциальный характер и подчиняется правилу Урбаха. Определены параметры правила Урбаха и температурный коэффициент сдвига энергетического положения края поглощения в исследованных кристаллах.

Ключевые слова: сегнетоэлектричество, фазовые переходы, спектры поглощения.

A.V. Shusta, P.P. Guranich, A.G. Slivka, V.S. Shusta, P. Huranych

Department of Optics, Uzhhorod National University, 88000, Uzhhorod, Voshyna Str., 54, Ukraine,
e-mail: pavlo.guranich@uzhnu.edu.ua

TEMPERATURE BEHAVIOR OF ABSORPTION EDGE OF $\text{CuCr}_{0.3}\text{In}_{0.7}\text{P}_2\text{S}_6$ LAYERED CRYSTALS

Purpose. After authors of [1, 2] have shown that CuInP_2S_6 and CuCrP_2S_6 crystals can be used as a next generation, energy independent memory storage and different vdW heterostructures - we can observe a significant growth of interest in these crystals. Besides, they are interesting objects for experimental investigations because they show different types of dipole order and you can observe ferro-, ferri-, antiferro-, incommensurate and dipole glass state on the phase diagrams of these crystals.

Methods. Studied $\text{CuCr}_{0.3}\text{In}_{0.7}\text{P}_2\text{S}_6$ crystals were grown by the gas transport reaction method. For the measurements we have been using samples of 40-80 μm size. Temperature of the sample has been controlled by a cuprum-constantan thermocouple with an accuracy of 0,1 K. The absorption spectrum has been investigated using an «Ocean

optics» USB 400 spectrometer with an 190 – 1000 nm wave length recording range.

Results. Spectral dependencies of the absorption coefficient of the $\text{CuCr}_{0.3}\text{In}_{0.7}\text{P}_2\text{S}_6$ Crystals have been investigated for different temperatures. It has been determined that in the investigated temperatures range the absorption edge has exponential form. Based on the investigations of the absorption edge the temperature behavior of the energy positioning of the absorption edge of the $\text{CuCr}_{0.3}\text{In}_{0.7}\text{P}_2\text{S}_6$ crystals has been established. The absorption edge energy jump is related to the phase transition in this crystals occurs at the temperature $T = 222$ K.

Conclusions. Optical absorption spectrums of $\text{CuCr}_{0.3}\text{In}_{0.7}\text{P}_2\text{S}_6$ crystals in the temperature ranges of 150 - 350 K have been investigated. It has been found that the absorption edge has an exponential nature and obeys the Urbach rule. All the main parameters of the Urbach law have been determined. First order phase transition of $\text{CuCr}_{0.3}\text{In}_{0.7}\text{P}_2\text{S}_6$ crystals occurs at the temperature $T_c = 222$ K.

Keywords: ferroelectrics, phase transitions, absorption spectra.

REFERENCE

- [1] Liu, F., You, L., Seyler, K.L., Li, X., Yu, P., Lin, J., Wang, X., Zhou, J., Wang, H., He, H., Pantelides, S.T., Zhou, W., Sharma, P., Xu, X. (2016), «Room-temperature ferroelectricity in CuInP_2S_6 ultrathin flakes», *Nature Communications*, V. 7, pp. 12357–12368.
- [2] Lai, Y., Song, Z., Wan, Y., Xue, M., Wang, Ch., Ye, Y., Dai, L., Zhang, Z., Yang, W., Du, H., Yang, J. (2019), «Two-Dimensional Ferromagnetism and Driven Ferroelectricity in van der Waals CuCrP_2S_6 », *Nanoscale*, V. 12, pp. 1–15.
- [3] Maisonneuve, V., Cajipe, V. B., Simon, A., Von Der Muhll, R., Ravez, J. (1997), «Ferroelectric ordering in lamellar CuInP_2S_6 », *Phys. Rev. B*, V. 56, pp. 10860–10867.
- [4] Simon, A., Ravez, J., Maisonneuve, V., Payen, C., Cajipe, V.B. . (1994), «Paraelectric-Ferroelectric Transition in the Lamella Thiophosphate CuInP_2S_6 », *Chem. Mater*, V. 6, pp. 1575–1580.
- [5] Shusta, A.V., Slivka, A.G., Shusta, V.S. (2017), «Baric transformations of anomalies of dielectric permeability of $\text{CuCr}_{0.5}\text{In}_{0.5}\text{P}_2\text{S}_6$ layered crystals» [«Barychna transformatsiya anomalii dielektrychnoyi pronyknosti sharuvatykh krystaliv $\text{CuCr}_{0.5}\text{In}_{0.5}\text{P}_2\text{S}_6$ »], *Uzhhorod University Scientific Herald. Series Physics [Nauk. Visn. Uzhhorod. Univ. Ser. Fiz.]*, Iss. 41, pp. 79–84.
- [6] Guranich, P.P., Shusta A.V., Slivka A.G., Shusta, V.S., Huranych, P. (2017), «The optical absorption edge of $\text{Ag}_{0.05}\text{Cu}_{0.95}\text{InP}_2\text{S}_6$ layered crystals» [«Kray fundamental'noho pohlynnannya sharuvatykh krystaliv $\text{Ag}_{0.05}\text{Cu}_{0.95}\text{InP}_2\text{S}_6$ »], *Uzhhorod University Scientific Herald. Series Physics [Nauk. Visn. Uzhhorod. Univ. Ser. Fiz.]*, Iss. 42, pp. 80–84.

©Ужгородський національний університет