

УДК 535.34, 538.91

PACS: 78.20.Ci, 77.80.-e

DOI:10.24144/2415-8038.2017.42.80-84

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

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

e-mail: pavlo.guranich@uzhnu.edu.ua

## КРАЙ ФУНДАМЕНТАЛЬНОГО ПОГЛИНАННЯ ШАРУВАТИХ КРИСТАЛІВ $Ag_{0.05}Cu_{0.95}InP_2S_6$

Досліджено спектри оптичного поглинання шаруватих кристалів  $Ag_{0.05}Cu_{0.95}InP_2S_6$  в температурному інтервалі 200-400 К та під дією гідростатичного тиску до 350 МПа. Виявлено, що край фундаментального поглинання має експоненціальний характер та не підкоряється правилу Урбаха. Встановлено, що край оптичного поглинання формується непрямыми міжзонними переходами. Визначено температурні та баричні коефіцієнти зсуву енергетичного положення КП в досліджуваних кристалах.

**Ключові слова:** сегнетоелектрики, фазові переходи, спектри поглинання, гідростатичний тиск.

### Вступ

Кристали  $Ag_xCu_{1-x}InP_2S_6$  належать до сімейства шаруватих кристалів  $CuInP_2S_6$ , які характеризуються наявністю сегнетоелектричних і пієзоелектричних властивостей та змішаної електронно-іонної провідності, що обумовлює перспективність їх використання в якості матеріалів для функціональної електроніки [1]. Крім того 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 антисегнето-, сегнето-, фази та фази дипольного скла [1,2].

Сегнетоелектрична поляризація при атмосферному тиску та температурі  $T_c=313K$  в кристалах  $CuInP_2S_6$  [2] 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. Все-бічне стиснення призводить до зміщення температури ФП в сторону високих температур із баричним коефіцієнтом  $dT_c/dp=0,21 K/MPa$ . Навпаки, ізовалентне заміщення атомів Cu на Ag в твердих розчинах  $Ag_xCu_{1-x}InP_2S_6$  зменшує температуру ФП до значення  $T_c=300K$  та  $T_c=283K$  відповідно для кристалів  $Ag_{0.05}Cu_{0.95}InP_2S_6$  та  $Ag_{0.10}Cu_{0.90}InP_2S_6$ . При цьому в кристалах  $Ag_{0.05}Cu_{0.95}InP_2S_6$  та

$Ag_{0.10}Cu_{0.90}InP_2S_6$  спостерігається ФП аналогічний за характером ФП в  $CuInP_2S_6$ . Важливу інформацію про ФП в кристалах можна одержати із температурних досліджень краю оптичного поглинання (КП) світла. Вперше КП в кристалах  $CuInP_2S_6$  було досліджено в роботі [3], де встановлено, що в сегнетоелектричній фазі КП кристалів  $CuInP_2S_6$  формується прямими міжзонними переходами, а в парафазі – виконується правило Урбаха. Розрахована зонна енергетична структура сегнетоелектрика-напівпровідника [4]  $CuInP_2S_6$  в обох фазах показала, що даний кристал є непрямозонним матеріалом. Теоретичні розрахунки про непрямозонний характер енергетичної структури  $CuInP_2S_6$  підтверджені шляхом температурних досліджень краю оптичного поглинання світла сегнетоелектрика-напівпровідника  $CuInP_2(Se_{0.1}S_{0.9})_6$ , який є ізоструктурним  $CuInP_2S_6$  [4]. Метою даної роботи було дослідження КП в шаруватих кристалах  $Ag_{0.05}Cu_{0.95}InP_2S_6$ .

### Методика експерименту

Кристали  $Ag_{0.05}Cu_{0.95}InP_2S_6$  вирощені за допомогою методу Бріджмена. Для вимірювань використовувалися зразки розмірами  $4 \times 4 \times 0,06$  мм, відколоті від вирощеного зразка 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. Спектри поглинання досліджувались за допомогою дифракційного монохроматора МДР-2 та спектрометра USB400 фірми “Ocean optics”. з діапазоном реєстрації довжини хвиль 190-1100 нм. Для проведення оптичних досліджень нами використано оптичну тривіконну камера з неперервною зміною тиску.

### Експериментальні результати

Спектральні залежності коефіцієнта поглинання кристалів  $Ag_{0.05}Cu_{0.95}InP_2S_6$  для різних температур наведені на рис.1. 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. 2.

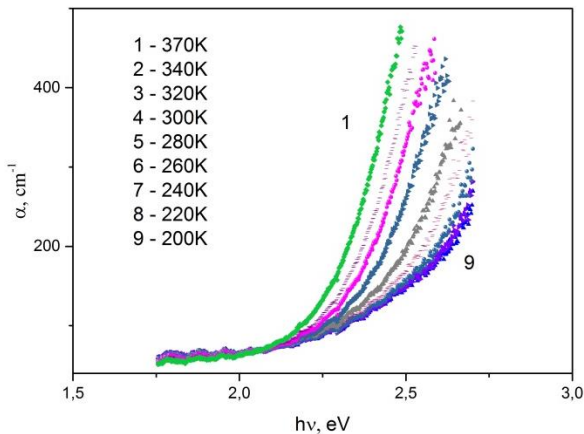


Рис. 1. Спектральні залежності коефіцієнта поглинання кристала  $Ag_{0.05}Cu_{0.95}InP_2S_6$  при різних температурах.

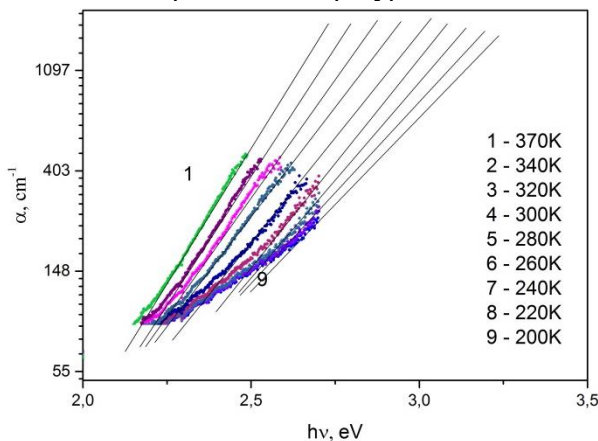


Рис. 2. Спектральні залежності коефіцієнта поглинання кристала  $Ag_{0.05}Cu_{0.95}InP_2S_6$ , в напівлогарифмічному масштабі для різних температур.

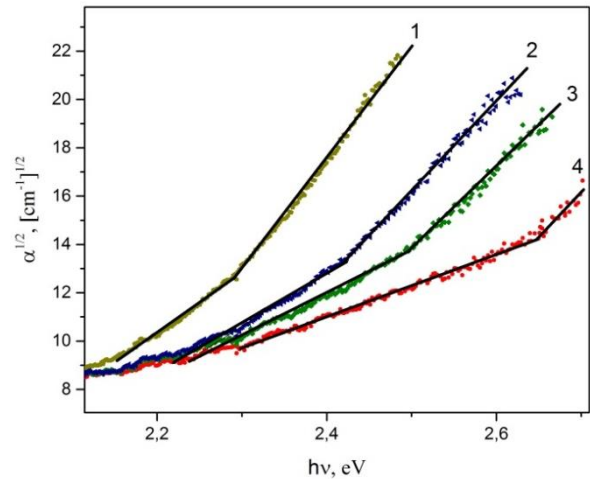


Рис. 3. Залежності  $\alpha^{1/2}(hv)$  кристалів  $Ag_{0.05}Cu_{0.95}InP_2S_6$  при атмосферному тиску і різних температурах  $T, K$ : 1-370; 2-300; 3-280; 4-211.

Як видно із рис. 3 в досліджуваній області температур правило Урбаха, характерне для кристалів  $CuInP_2S_6$  не виконується.

На рис. 3 представлені залежності  $\alpha^{1/2}(hv)$  кристалів  $Ag_{0.05}Cu_{0.95}InP_2S_6$  при атмосферному тиску і різних температурах. Видно злами в залежностях  $\alpha^{1/2}(hv)$ , які за теорією поглинання світла в напівпровідниках свідчать про непрямі оптичні переходи.

На основі проведених досліджень краю поглинання в кристалах  $Ag_{0.05}Cu_{0.95}InP_2S_6$  визначена температурна поведінка енергетичного положення краю поглинання кристалів  $Ag_{0.05}Cu_{0.95}InP_2S_6$  при атмосферному тиску та тиску  $p=330MPa$  приведена на рис. 4 та рис.5, відповідно.

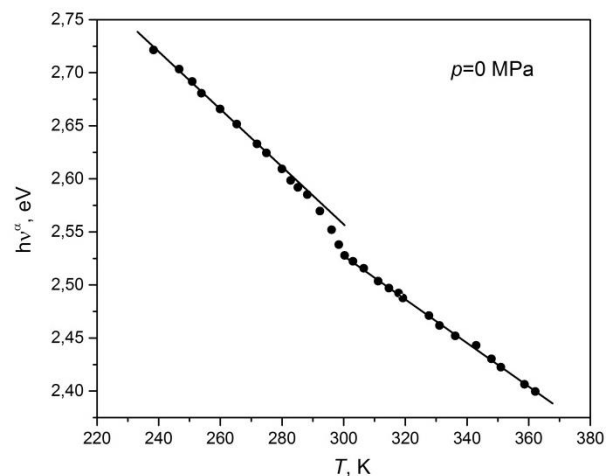


Рис. 4. Енергетичне положення  $hv^\alpha$  ( $\alpha = 300 \text{ cm}^{-1}$ ) КП кристалів  $Ag_{0.05}Cu_{0.95}InP_2S_6$  при атмосферному тиску.

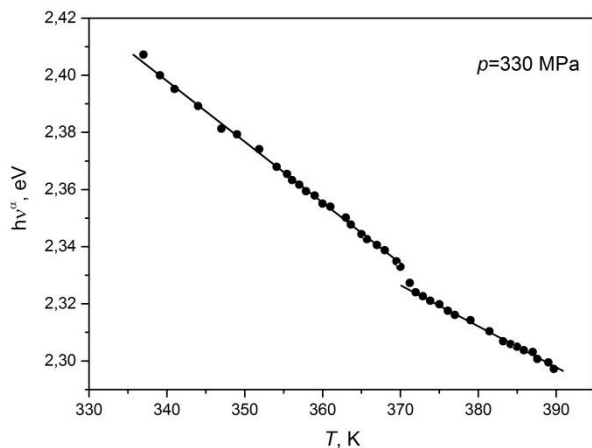


Рис. 5. Енергетичне положення  $h\nu^\alpha$  ( $\alpha=300\text{ см}^{-1}$ ) КП кристалів  $\text{Ag}_{0.05}\text{Cu}_{0.95}\text{InP}_2\text{S}_6$  при тиску  $p=330\text{ МПа}$ .

Видно, що при температурі  $T=300\text{ К}$  та  $T=370\text{ К}$  відповідно для тиску  $p=0\text{ МПа}$  та  $p=330\text{ МПа}$  має місце стрибок  $h\nu^\alpha(T)$ , який відповідає фазовому переходу першого роду, що реалізується в цих кристалах. Температурні коефіцієнти зсуву енергетичного положення КП  $d(h\nu^\alpha)/dT$  приведені в таблиці 1.

На рис. 6 представлена барична поведінка енергетичного положення КП кристалів  $\text{Ag}_{0.05}\text{Cu}_{0.95}\text{InP}_2\text{S}_6$  при температурі  $T=330\text{ К}$ . При тиску  $p=150\text{ МПа}$  спостерігається аномалія енергетичного положення КП, яка відповідає ФП 1-го роду. Знайдені координати ФП з рис.4-6 добре узгоджуються із встановленою нами фазовою  $p, T$ -діаграмою кристалів  $\text{Ag}_{0.05}\text{Cu}_{0.95}\text{InP}_2\text{S}_6$  [5]. Баричний зсув температури фазового переходу для кристалів  $\text{Ag}_{0.05}\text{Cu}_{0.95}\text{InP}_2\text{S}_6$  описується співвідношенням:

$$T_c(p) = 300\text{K} + 0,21\text{K/МПа} \cdot p - 5,3 \cdot 10^{-5}\text{K/МПа}^2 \cdot p^2.$$

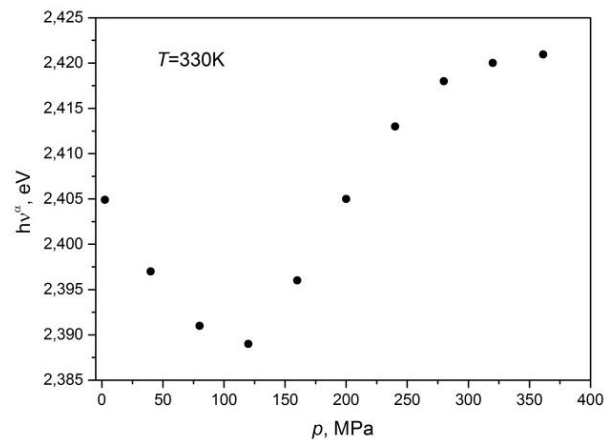


Рис. 6. Барична поведінка енергетичного положення  $h\nu^\alpha$  ( $\alpha=300\text{ см}^{-1}$ ) КП кристалів  $\text{Ag}_{0.05}\text{Cu}_{0.95}\text{InP}_2\text{S}_6$  при температурі  $T=300\text{ К}$ .

Таблиця 1. Температурні коефіцієнти зсуву енергетичного положення КП.

Фаза	$d(h\nu^\alpha)/dT$ , eВ/К (при $p=0\text{МПа}$ )	$d(h\nu^\alpha)/dT$ , eВ/К (при $p=330\text{МПа}$ )
Сегнето-електрична	-0,0027	-0,0021
Пара-електрична	-0,0020	-0,0014

### Висновки

Досліджено спектри оптичного поглинання кристалів  $\text{Ag}_{0.05}\text{Cu}_{0.95}\text{InP}_2\text{S}_6$  в області фазових переходів в температурному інтервалі  $200\text{-}400\text{ К}$  та при дії гідростатичного тиску до  $350\text{ МПа}$ . Виявлено, що край фундаментального поглинання має експоненціальний характер і не підкоряється правилу Урбаха. В даних кристалах КП формується непрямыми оптичними переходами.

На основі досліджень спектральних залежностей коефіцієнта поглинання в кристалах  $\text{Ag}_{0.05}\text{Cu}_{0.95}\text{InP}_2\text{S}_6$  визначено температурні та баричні коефіцієнти зсуву енергетичного положення КП.

### СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1. Maisonneuve V., Cajipe V. B., Simon A., VonderMuhl R. and Ravez J. Ferrielectric ordering in lamellar  $\text{CuInP}_2\text{S}_6$ //Phys.Rev B.-1997.-v.56.-P. 10860-10867.
2. Simon A., Ravez J., Maisonneuve V., Payen C., and Cajipe V.B. Paraelectric-Ferroelectric Transition in the LamellaThiophosphate  $\text{CuInP}_2\text{S}_6$  // Chem. Mater. -1994. - 6. - P. 1575-1580.
3. Studenyak I. P., Mitrovcij V. V., Kovacs Gy. S., Gurzan M. I., Mykajlo O. A., Vysochanskii Yu. M., Cajipe V. B. Disordering effect on optical absorption processes in  $\text{CuInP}_2\text{S}_6$  layered ferrielectrics//

- Phys. stat. sol. (b).- 2003. - No. 3. - P. 678-686.
4. K.E. Glukhov, V.Yu. Bihanych, E.I. Gerzanych. The band energy structure of  $\text{CuInP}_2\text{S}_6$  ferrielectric–semiconductor and indirect optical transitions in  $\text{CuInP}_2(\text{Se}_{0.1}\text{S}_{0.9})_6$  // Uzhhorod University Scientific Herald. Series Physics. Issue 33. – 2013.-P.50-57.
5. O.V.Shusta, O.G.Slivka, V.S.Shusta, N.V.Lokota. Electrical conductivity of  $\text{CuInP}_2\text{S}_6$ ,  $\text{CuIn}_{1+\delta}\text{P}_2\text{S}_6$ ,  $\text{Ag}_{0.05}\text{Cu}_{0.95}\text{InP}_2\text{S}_6$  crystals under high hydrostatic pressure// Uzhhorod University Scientific Herald. Series Physics. Issue 37. – 2015.-P.79-82.

Стаття поступила до редакції 20.10.2017.

П.П.Гуранич, О.В.Шуста, О.Г.Сливка, В.С.Шуста, Р.Нуранич  
Ужгородский национальный университет, ул.Волошина, 54, 88000, Ужгород

## КРАЙ ФУНДАМЕНТАЛЬНОГО ПОГЛОЩЕНИЯ СЛОИСТЫХ КРИСТАЛЛОВ $\text{Ag}_{0.05}\text{Cu}_{0.95}\text{InP}_2\text{S}_6$

Исследовано спектры оптического поглощения слоистых кристаллов  $\text{Ag}_{0.05}\text{Cu}_{0.95}\text{InP}_2\text{S}_6$  в температурном интервале 200-400 К при действии гидростатического давления до 350 МПа. Обнаружено, что край фундаментального поглощения имеет экспоненциальный характер и не подчиняется правилу Урбаха. Установлено, что оптический край поглощения формируется непрямыми межзонными переходами. Определены температурные и барические коэффициенты сдвига энергетического положения КП в исследованных кристаллах.

**Ключевые слова:** сегнетиеlectricчество, фазовые переходы, спектры поглощения, гидростатическое давление.

P.P.Guranich, A.V.Shusta, A.G.Slivka, V.S.Shusta, P.Huranich  
Uzhhorod National University, 88000, Uzhhorod, Ukraine.

## THE OPTICAL ABSORPTION EDGE OF $\text{Ag}_{0.05}\text{Cu}_{0.95}\text{InP}_2\text{S}_6$ LAYERED CRYSTALS

**Purpose:**  $\text{Ag}_x\text{Cu}_{1-x}\text{InP}_2\text{S}_6$  crystals belong to the family of  $\text{CuInP}_2\text{S}_6$  layered crystals characterized by the presence of ferrielectric and piezoelectric properties and mixed electron-ion conductivity, which determines the prospect of their use as materials for functional electronics.

**Methods:** Crystals of  $\text{Ag}_{0.05}\text{Cu}_{0.95}\text{InP}_2\text{S}_6$  were grown using the Bridgman technique. For measurements, samples of size of  $4\times 4\times 0.06$  mm were used, splitted from the grown sample perpendicular to the axis c. The sample temperature was controlled by a copper-constantan thermocouple with an accuracy of 0.1 K. The hydrostatic pressure was created using a high pressure chamber and controlled with an accuracy of 1 MPa. Absorption spectra were investigated using the diffraction monochromator MDR-2 and the USB400 spectrometer “Ocean optics” in the interval of wavelength 190-1100 nm. For optical measurements we used an optical three-window chamber with a continuous change in pressure.

**Results:** The spectral dependences of the absorption coefficient of  $\text{Ag}_{0.05}\text{Cu}_{0.95}\text{InP}_2\text{S}_6$  crystals for different temperatures were studied in the range of hydrostatic pressures up to 350 MPa. It was found that in the investigated temperature range the absorption edge has an exponential shape. In the studied region of temperature and pressure for  $\text{Ag}_{0.05}\text{Cu}_{0.95}\text{InP}_2\text{S}_6$  crystals the Urbach's rule is not fulfilled. The dependences of  $\alpha^{1/2}(h\nu)$  at atmospheric pressure and at different temperatures for  $\text{Ag}_{0.05}\text{Cu}_{0.95}\text{InP}_2\text{S}_6$

crystals were built. Breaks on the dependencies  $\alpha^{1/2}(h\nu)$  correspond indirect interband transitions. Based on the performed studies of the absorption edge of  $\text{Ag}_{0.05}\text{Cu}_{0.95}\text{InP}_2\text{S}_6$  crystals, the temperature and pressure behavior of the energy position of the absorption edge of  $\text{Ag}_{0.05}\text{Cu}_{0.95}\text{InP}_2\text{S}_6$  crystals were studied.

**Conclusions:** Optical absorption spectra of  $\text{Ag}_{0.05}\text{Cu}_{0.95}\text{InP}_2\text{S}_6$  layered crystals under hydrostatic pressure up 350 MPa were investigated in the temperature range of 200–400 K. It was found, that the absorption edge is increasing exponentially and is not explained using Urbach rule. The optical absorption edge of layered crystals of  $\text{Ag}_{0.05}\text{Cu}_{0.95}\text{InP}_2\text{S}_6$  is formed by indirect allowed interband transitions. Pressure and temperature behavior of the characteristic parameters of the optical absorption edge in the phase transition regions of the paraelectric-ferrilelectric phases were obtained.

**Keywords:** ferrielectrics, phase transitions, absorption spectra, hydrostatic pressure, PACS NUMBER: 78.20.Ci, 77.80.-e

## REFERENCES

1. Maisonneuve V., Cajipe V. B., Simon A., VonderMuhl R. and Ravez J. Ferrielectric ordering in lamellar  $\text{CuInP}_2\text{S}_6$ //Phys.Rev B.-1997.-v.56.-P. 10860-10867.
2. Simon A., Ravez J., Maisonneuve V., Payen C., and Cajipe V.B. Paraelectric-Ferroelectric Transition in the LamellaThiophosphate  $\text{CuInP}_2\text{S}_6$ // Chem. Mater. -1994. - 6. - P. 1575-1580.
3. Studenyak I.P., Mitrovciij V.V., Kovacs Gy. S., Gurzan M.I., Mykajlo O.A., Vysochanskii Yu.M, Cajipe V.B. Disorder effect on optical absorption processes in  $\text{CuInP}_2\text{S}_6$  layered ferrielectrics// Phys. stat. sol. (b).- 2003. - No. 3. - P. 678-686.
4. Glukhov K.E., Bihanych V.Yu., Gerzanych E.I.. The band energy structure of  $\text{CuInP}_2\text{S}_6$  ferrielectric–semiconductor and indirect optical transitions in  $\text{CuInP}_2(\text{Se}_{0.1}\text{S}_{0.9})_6$  // Uzhhorod University Scientific Herald. Series Physics. Issue 33. – 2013.-P.50-57.
5. Shusta O.V., Slivka O.G., Shusta V.S., Lokota N.V. Electrical conductivity of  $\text{CuInP}_2\text{S}_6$ ,  $\text{CuIn}_{1+\delta}\text{P}_2\text{S}_6$ ,  $\text{Ag}_{0.05}\text{Cu}_{0.95}\text{InP}_2\text{S}_6$  crystals under high hydrostatic pressure//Uzhhorod University Scientific Herald. Series Physics. Issue 37. – 2015.-P.79-82.

© Ужгородський національний університет