

УДК 538.911, 536.7

П.П. Гуранич<sup>1</sup>, Р.Р. Росул<sup>1</sup>, О.О. Гомоннай<sup>1</sup>, О.Г. Сливка<sup>1</sup>,  
О.В. Гомоннай<sup>2</sup>, І.Ю. Роман<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Ужгородський національний університет, 88000, Ужгород, вул. Волошина, 54  
e-mail: pguranich@gmail.com

<sup>2</sup>Інститут електронної фізики НАН України, 88017, Ужгород, вул. Університетська, 21

## ПРОЕЛЕКТРИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ КРИСТАЛІВ TlIn(S<sub>0.99</sub>Se<sub>0.01</sub>)<sub>2</sub> ПРИ ВИСОКИХ ТИСКАХ

Досліджено температурну поведінку пірокоефіцієнта кристалів TlIn(S<sub>0.99</sub>Se<sub>0.01</sub>)<sub>2</sub> в околі фазових переходів під дією гідростатичного тиску до 600 МПа. Виявлено, ряд аномалій на температурній залежності піроелектричного коефіцієнта, що пов'язуються з сегнетоелектричним фазовим переходом та переходами у фазу високого тиску. Вивчено поведінку спонтанної поляризації на фазових переходах неспіврозмірна – сегнетоелектрична фази.

**Ключові слова:** сегнетоелектрики, піроелектрики, фазові переходи.

### Вступ

Монокристали TlIn(S<sub>0.99</sub>Se<sub>0.01</sub>)<sub>2</sub> відносяться до групи кристалів типу TlInS<sub>2</sub>, являються сегнетоелектриками – напівпровідниками з квазідвумірною структурою і при нормальних умовах належать до просторової групи C<sub>2h</sub><sup>6</sup> [1]. Результати детальних досліджень властивостей кристалів типу TlInS<sub>2</sub>, виконані авторами [2-9], свідчать про існування ряду фазових переходів, модель яких запропонована в роботі [7]. Згідно [7], в дані кристали терплять складну послідовність фазових переходів параелектрична – неспіврозмірна 1 – неспіврозмірна 2 - невласна сегнетоелектрична – власна сегнетоелектрична фази. Дослідження при високих тисках [8-10] виявили існування в кристалах TlInS<sub>2</sub> та твердих розчинах на їх основі TlIn(S<sub>1-x</sub>Se<sub>x</sub>)<sub>2</sub> з x<0.15 фази високого тиску, і значної полікритичної області на p,T – діаграмах стану. Дана полі критична область зумовлена перетином ліній сегнетоелектричних фазових переходів з лініями фазових переходів, що обмежують фазу високого тиску.

Дана робота присвячена вивченню піроелектричних властивостей кристалів TlIn(S<sub>0.99</sub>Se<sub>0.01</sub>)<sub>2</sub> в околі структурних фазових переходів в умовах високих гідростатичних тисків.

### Методика і техніка експерименту

Монокристали TlIn(S<sub>0.99</sub>Se<sub>0.01</sub>)<sub>2</sub> вирощені з розплаву стехіометричної суміші вихідних компонентів за допомогою методу Бріджмена. Методику, технологічні параметри та характеристику монокристалів було детально описано в роботі [12]. Вимірювання піроелектричного струму виконано в режимі нагрівання зі швидкістю 0,18 К/с з попередньою поляризацією зразка зовнішнім електричним полем напруженістю E = 50 В/мм. Для вимірювань використовувалися зразки розмірами 4×4×2 мм. В якості контактів використовувалася срібна паста. Контакти наносились перпендикулярно до шарів кристалу. Температура зразка контролювалася мідь-константовою термопарою з точністю 0,1 К. Гідростатичний тиск створювався за допомогою камери високого тиску і контролювався з точністю 1 МПа.

### Результати та їх обговорення

Температурні залежності піроелектричного коефіцієнта для кристала TlIn(S<sub>0.99</sub>Se<sub>0.01</sub>)<sub>2</sub> при різних значеннях гідростатичного тиску приведено на рис. 1. Як видно з рисунку, спостерігаються два максимуми піроелектричного коефіцієнта при 187 К та 181 К, що відповідають фазовим переходам неспіврозмірна –

сегнетоелектрична 1 фаза та переходу в сегнетоелектричну 2 фазу. Дані максимуми піроелектричного коефіцієнта, при збільшенні тиску до 400 МПа, зміщуються в область вищих температур з коефіцієнтом 43 К/ГПа. При цьому величина максимумів і форма кривої суттєво не міняється. За даними кривими побудовано температурні залежності спонтанної поляризації  $P_s(T)$  кристалів  $\text{TlIn}(\text{S}_{0.99}\text{Se}_{0.01})_2$  при різних значеннях гідростатичного тиску, які приведені на рис. 2. Збільшення тиску в діапазоні до 500 МПа призводить до зміщення залежностей  $P_s(T)$  в область вищих температур у відповідності до зсуву температури фазового переходу у сегнетоелектричну фазу. При цьому спостерігається зменшення величини насичення спонтанної поляризації в області сегнетоелектричної фази із значень  $0.8 \text{ мКл/м}^2$  при атмосферному тиску до  $0.54 \text{ мКл/м}^2$ . Необхідно відмітити плавність зміни  $P_s(T)$ , що є характерним для кристалів з неспіврозмірними фазами. Аналогічна температурна поведінка спонтанної поляризації спостерігалось і для кристалів  $\text{TlInS}_2$  [6, 8] та  $\text{TlGaSe}_2$  [8]. Одержані залежності  $P_s(T)$  добре узгоджуються зі значеннями  $P_s$ , які визначено із досліджень петель діелектричного гістерезису, а також одержаними для чистого  $\text{TlInS}_2$  [6].

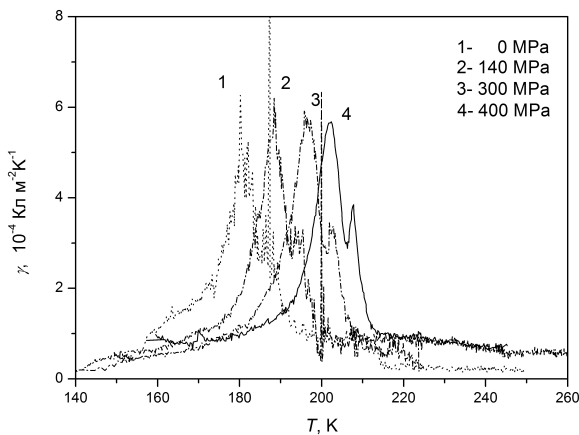


Рис. 1. Температурні залежності піроелектричного коефіцієнта  $\gamma(T)$  кристала  $\text{TlIn}(\text{S}_{0.99}\text{Se}_{0.01})_2$  при різних гідростатичних тисках.

При збільшенні тиску до значень що відповідають переходу у фазу високого тиску ( $p \approx 500 \text{ МПа}$ ) на температурних залежностях піроелектричного коефіцієнта спостерігаються додаткові піки в області

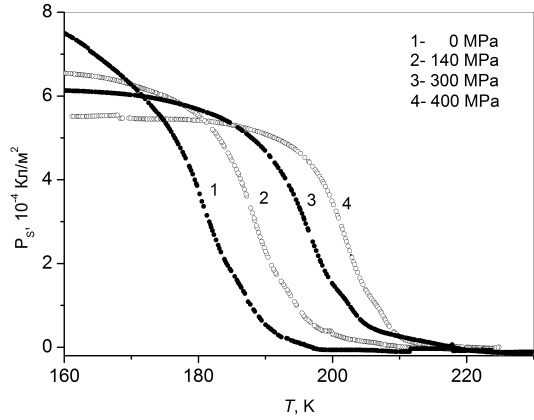


Рис. 2. Температурні залежності спонтанної поляризації кристала  $\text{TlIn}(\text{S}_{0.99}\text{Se}_{0.01})_2$  при різних гідростатичних тисках.

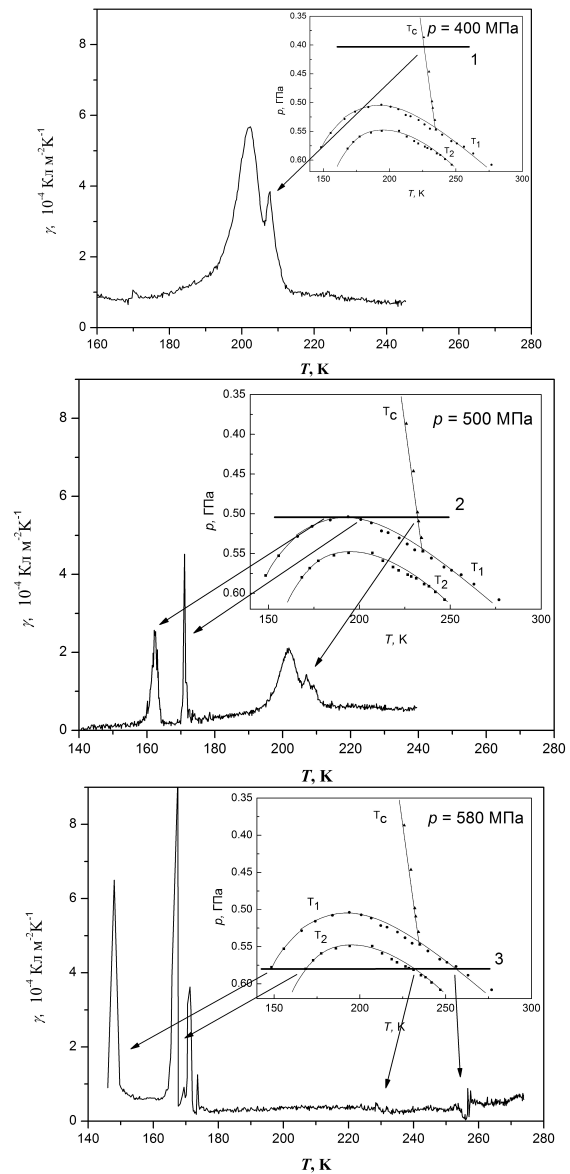


Рис. 3. Температурні залежності піроелектричного коефіцієнта  $\gamma(T)$  кристала  $\text{TlIn}(\text{S}_{0.99}\text{Se}_{0.01})_2$  при різних значеннях гідростатичного тиску, виміряні вздовж ліній 1, 2, 3 – на фазовій  $p$ - $T$  діаграмі (вставки).

температур 160 - 175 К та 250 - 260 К (рис. 3), які відповідають двом фазовим переходам при температурах  $T_1$  та  $T_2$  у фази високого тиску [9,10]. При цьому основні аномалії  $\gamma(T)$ , що відповідають переходам при  $T_{c1}$  та  $T_{c2}$  зменшуються за величиною і при тисках 580 МПа (рис. 3) майже не проявляються.

Для пояснення появи низькотемпературних піків на залежностях  $\gamma(T)$ , на вставках до рис. 3 представлено область фазової діаграми кристала  $\text{TlIn}(\text{S}_{0.99}\text{Se}_{0.01})_2$  у координатах тиск (вісь -Y) – температура (вісь - X). Суцільними лініями 1, 2, 3 – показано термодинамічний шлях, вздовж якого проводилися вимірювання піроелектричного коефіцієнта, стрілками показані аномалії  $\gamma(T)$ , що відповідають точкам фазової діаграми на лініях  $T_c$ ,  $T_1$  та  $T_2$ . Як видно з рис. 3, при тисках  $p = 580$  МПа зі зростанням температури кристал послідовно проходить два фазові переходи першого роду при  $T_1' = 148$  К та  $T_2' = 166$  К у фазу високого тиску. Як показано в роботі [10] для кристала  $\text{TlInS}_2$  фаза високого тиску є сегнетоеластичною фазою, перехід у яку, при збільшенні тиску, відбувається через два фазові переходи першого роду з утворенням проміжкової фази. При подальшому зростанні температури відбувається зворотна послідовність фазо-

вих переходів: спочатку реалізується перехід при  $T_2'' = 230$  К а потім при  $T_1'' = 258$  К. Необхідно відзначити, що в області низьких температур величина аномалій на порядок більша за величину аномалій  $\gamma(T)$  в високотемпературній області, це можна пояснити тим, що дані переходи обмежують різні типи фаз. Так послідовність переходів при  $T_1'$  та  $T_2'$  розділяє сегнетоелектричну та сегнетоеластичну фази, а послідовність переходів  $T_1''$  та  $T_2''$  - області існування сегнетоеластичної та симетричної (пара) фази. Крім того, при переході у фазу високого тиску (при  $T_1'$  та  $T_2'$ ) відбувається часткова деполяризація зразка.

### Висновки

Досліджено температурну поведінку пірокоефіцієнта кристалів  $\text{TlIn}(\text{S}_{0.99}\text{Se}_{0.01})_2$  в околі фазових переходів під дією гідростатичного тиску до 600 МПа. Виявлено ряд аномалій на температурній залежності пірокоефіцієнта, що пов'язуються з сегнетоелектричним фазовим переходом та переходами у фазу високого тиску. Вивчено поведінку спонтанної поляризації на фазових переходах неспіврозмірна – сегнетоелектрична фази.

### СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

- Gomonnai A.V., Petryshynets I., Azhniuk Yu.M., Gomonnai O.O., Roman I.Yu., Turok I.I., Solomon A.M., Rosul R.R., Zahn D.R.T. Growth and characterisation of sulphur-rich  $\text{TlIn}(\text{S}_{1-x}\text{Se}_x)_2$  single crystals // *Journal of Crystal Growth*.-2013.- V.367, - P.35–41.
- Panich A.M. Electronic properties and phase transition in low-dimensional semiconductors // *J. Phys.: Condens. Matter*. – 2008. – V.20, № 29. - 293202 (42 pp).
- Гаджиев Б.Р., Сеидов М.-Г.Ю., Абдурахманов В.Р. Несоизмеримо – несоизмеримый фазовый переход в последовательности структурных фазовых превращений в слоистом кристалле  $\text{TlInS}_2$  // *ФТТ*. – 1996. – Т. 38, №1. – С. 3-13.
- Seyidov M.-H.Yu., Suleymanov R.A., Salehli F. Влияние „отрицательного химического“ давления на температуры фазовых переходов в слоистом кристалле  $\text{TlInS}_2$  // *ФТТ*. – 2009. – Т.51. – №12. – С. 2365 – 2370.
- Gomonnai O.O., Rosul R.R., Guranich P.P., Slivka A.G., Roman I.Yu., Rigan M.Yu. Optical properties of  $\text{TlInS}_2$  layered crystal under pressure // *High Pressure Research*. – 2012. – V. 32. – No 1. – P. 39-42.
- Gomonnai O.O., Guranich P.P., Rigan M.Y., Roman I.Y., Slivka A.G. Effect of hydrostatic pressure on phase

- transitions in ferroelectric  $\text{TlInS}_2$  // High Press. Research. -2003.- 28, P. 615-619.
7. Mikailov F.A., Basaran E., Mammadov T.G., Seyidov M.Y., Senturk E., Currat R., Dielectric susceptibility behaviour in the incommensurate phase of  $\text{TlInS}_2$  // Physica B. Condensed Matter. – 2003. – V. 334, № 1-2. – P. 13-20.
  8. Gomonnai A.A., Guranich P.P., Slivka A.G., Rigan M.Yu., Roman I.Yu. Pressure behaviour of pyroelectric coefficient in  $\text{TlInS}_2$  and  $\text{TlGaSe}_2$  layered crystals // FTVD.-2009, Vol. 19, №1. - P. 151-156.
  9. Гомоннай О.О., Гуранич П.П., Сливка О.Г., Риган М.Ю., Роман І.Ю. Залежність діелектричних властивостей кристалів  $\text{TlInS}_2$ . від температури та гідростатичного тиску // Науковий вісник Ужгородського університету. Серія Фізика. – 2009. – №23. – С. 126-129.
  10. Guranich P.P., Rosul R.R., Gomonnai O.O., Slivka A.G., Roman I.Yu., Gomonnai A.V. Ferroelasticity of  $\text{TlInS}_2$  crystal // Solid State Communication (in press).

Стаття надійшла до редакції 30.12.2013

P.P. Guranich<sup>1</sup>, R.R. Rosul<sup>1</sup>, O.O. Gomonnai<sup>1</sup>, A.G. Slivka<sup>1</sup>,  
A.V. Gomonnai<sup>2</sup>, I.Yu. Roman<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Department of Optics, Uzhhorod National University, Uzhhorod, Ukraine

<sup>2</sup>Institute of Electron Physics, Ukr. Nat. Acad. Sci., Uzhhorod, Ukraine

## PYROELECTRIC PROPERTIES OF $\text{TlIn}(\text{S}_{0.99}\text{Se}_{0.01})_2$ CRYSTALS AT HIGH PRESSURE

The temperature behavior of pyroelectric properties of  $\text{TlIn}(\text{S}_{0.99}\text{Se}_{0.01})_2$  crystals in the vicinity of phase transitions under hydrostatic pressure up to 600 MPa were studied. A number of anomalies on the temperature dependences of pyroelectric coefficient that are associated with the ferroelectric phase transition and the high pressure phase transitions are revealed. The behavior of the spontaneous polarization on phase transition incommensurate - ferroelectric phase were studied.

**Keywords:** ferroelectrics, pyroelectrics, phase transitions.

П.П. Гуранич<sup>1</sup>, Р.Р. Росул<sup>1</sup>, О.О. Гомоннай<sup>1</sup>, О.Г. Сливка<sup>1</sup>,  
О.В. Гомоннай<sup>2</sup>, І.Ю. Роман<sup>2</sup>,

<sup>1</sup>Ужгородський національний університет, 88000, Ужгород, ул. Волошина 54

<sup>2</sup>Інститут електронної фізики НАН України, 88000, Ужгород, ул. Университетская, 21

## ПИРОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КРИСТАЛЛОВ $\text{TlIn}(\text{S}_{0.99}\text{Se}_{0.01})_2$ ПРИ ВЫСОКИХ ДАВЛЕНИЯХ

Исследовано температурное поведение пироэлектрических свойств кристаллов  $\text{TlIn}(\text{S}_{0.99}\text{Se}_{0.01})_2$  в окрестности фазовых переходов под действием гидростатического давления до 600 МПа. Обнаружено, ряд аномалий на температурной зависимости пироэлектрического коэффициента, что связывается с сегнетоэлектрическим фазовым переходом и переходами в фазу высокого давления. Изучено поведение спонтанной поляризации на фазовых переходах несоизмерная – сегнетоэлектрическая фазы.

**Ключевые слова:** сегнетоэлектрики, пироэлектрики, фазовые переходы.