

УДК 538.911, 536.7

PACS 77.22-d, 77.80-e

DOI: 10.24144/2415-8038.2018.43.15-20

Р.Р. Росул<sup>1</sup>, П.П. Гуранич<sup>1</sup>, О.О. Гомоннай<sup>1</sup>, О.Г. Сливка<sup>1</sup>,

Р. Huranych<sup>1</sup>, О.В. Гомоннай<sup>2</sup>, В.М. Рубіш<sup>3</sup>, Г.Т. Горват<sup>1</sup>

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

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

<sup>3</sup>Ужгородський науково-дослідний центр матеріалів для оптичних носіїв інформації в ІПРІ НАН України, вул. Замкові Сходи, 4а, Ужгород, 88000, Україна

## ФАЗОВІ ПЕРЕХОДИ В ПОЛІКРИСТАЛАХ $TlIn(S_{0.93}Se_{0.07})_2$

Досліджено діелектричні властивості кристалів  $TlIn(S_{0.93}Se_{0.07})_2$  в околі фазових переходів при гідростатичних тисках до 700 МПа. Збільшення гідростатичного тиску призводить до зсуву аномалій діелектричної проникності в область вищих температур та появи при тисках  $p > 540$  МПа складної полікритичної області. Побудована фазова  $p, T$ -діаграма.

**Ключові слова:** сегнетоелектрики, гідростатичний тиск, діелектрична проникність, фазові переходи.

### Вступ

Кристали  $TlIn(S_{0.93}Se_{0.07})_2$  відносяться до групи кристалів типу  $TlInS_2$  і є сегнетоелектриками – напівпровідниками з квазідвовимірною структурою [1]. Результати детальних досліджень властивостей кристалів типу  $TlInS_2$ , виконані авторами [2-9], свідчать про існування ряду фазових переходів, модель яких запропонована в роботі [3]. Згідно [3], дані кристали терплять складну послідовність фазових переходів параелектрична – неспіврозмірна 1 – неспіврозмірна 2 – невласна сегнетоелектрична – власна сегнетоелектрична фази. Дана робота присвячена вивченню фазових переходів в полікристалах  $TlIn(S_{0.93}Se_{0.07})_2$  в умовах високих гідростатичних тисків.

### Методика і техніка експерименту

Досліджувались зразки полікристалічного  $TlIn(S_{0.93}Se_{0.07})_2$ , отримано з розплаву стехіометричної суміші вихідних компонентів  $TlInS_2$  та  $TlInSe_2$ . Методика отримання та основні

параметри кристалів були описані в роботі [1].

Вимірювання діелектричної проникності виконано в автоматизованому режимі на частоті 1 МГц. Для вимірювань використовувалися зразки розмірами  $4 \times 5 \times 2$  мм. В якості контактів використовувалася срібна паста.

Гідростатичний тиск створювався за допомогою камери високого тиску і контролювався з точністю 1 МПа. Вимірювання температури зразків здійснювалося мідь-константовою термопарою з точністю 0,1 К.

Для контролю складу зразків були проведені дослідження скануючим електронним мікроскопом, комбіновані з рентгенівською спектроскопією розсіяння енергії (EDX) на основі мікроскопу SEM JEOL 7000F. Масове та атомне співвідношення компонентів визначено за результатами EDX (рис. 1) приведено в таблиці 1.

З наведеної таблиці 1. Видно, що числові значення співвідношення компонент Tl, In, S та Se корелюють з відповідними співвідношеннями у хімічній формулі.

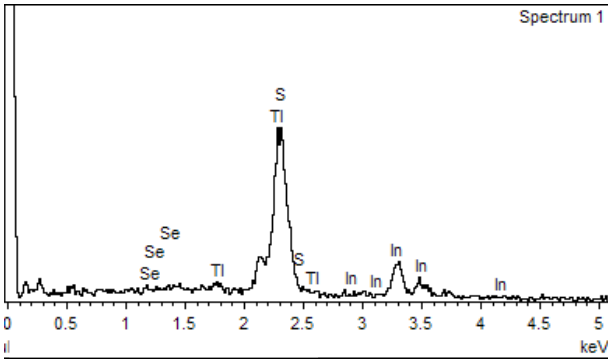


Рис.1. Спектр EDX для полікристала  $\text{TIIn}(\text{S}_{0.93}\text{Se}_{0.07})_2$

Таблиця 1. Атомний та масовий вміст компонентів полікристалічного  $\text{TIIn}(\text{S}_{0.93}\text{Se}_{0.07})_2$  визначений за результатами EDX.

Сполука	Елемент	Ваговий вміст, %	Атомний вміст, %
$\text{TIIn}(\text{S}_{0.93}\text{Se}_{0.07})_2$	S	18.77	50.07
	Se	2.93	3.17
	In	42.83	31.91
	TI	35.47	14.85

### Результати та їх обговорення

Температурні залежності  $\epsilon(T)$  та тангенса діелектричних втрат  $\text{tg}\delta(T)$  для  $\text{TIIn}(\text{S}_{0.93}\text{Se}_{0.07})_2$  при атмосферному тиску приведені на рис.2. На даних залежностях проявляється максимум та незначні аномалії, що відповідають фазовим

переходам при температурах  $T_i=198\text{ K}$ ,  $T_m=179\text{ K}$  та  $T_c=167\text{ K}$ . При цьому при температурі  $T_i$  реалізується фазовий перехід параелектрична – неспіврозмірна фази, при  $T_c$  реалізується фазовий перехід неспіврозмірна – сегнетоелектрична фази.

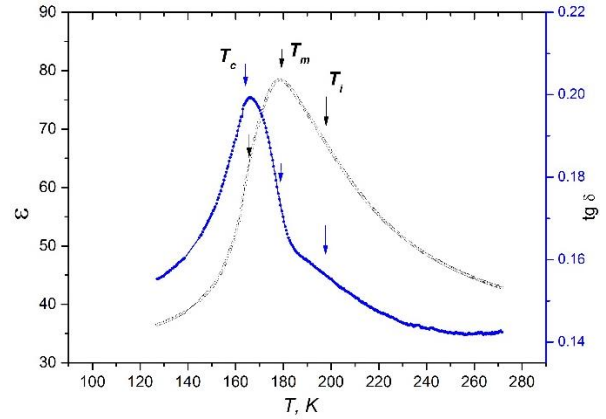


Рис. 2. Температурна залежність  $\epsilon'$  (нагрівання та охолодження) та  $\epsilon''$  (нагрівання) кристала  $\text{TIIn}(\text{S}_{0.93}\text{Se}_{0.07})_2$ . Вставка: Залежність  $\epsilon^{-1}(T)$ .

Максимум  $\epsilon(T)$  при  $T=T_m$  є результатом накладання та розмиття близько розташованих аномалій фазових перетворень неспіврозмірна 1 – неспіврозмірна 2 – невласна сегнетоелектрична, які спостерігаються для  $\text{TIInS}_2$  [2]. Температурні залежності  $\epsilon'$  та  $\epsilon''$  для полікристалів  $\text{TIIn}(\text{S}_{0.93}\text{Se}_{0.07})_2$  при різних значеннях гідростатичного тиску приведені на рис.3.

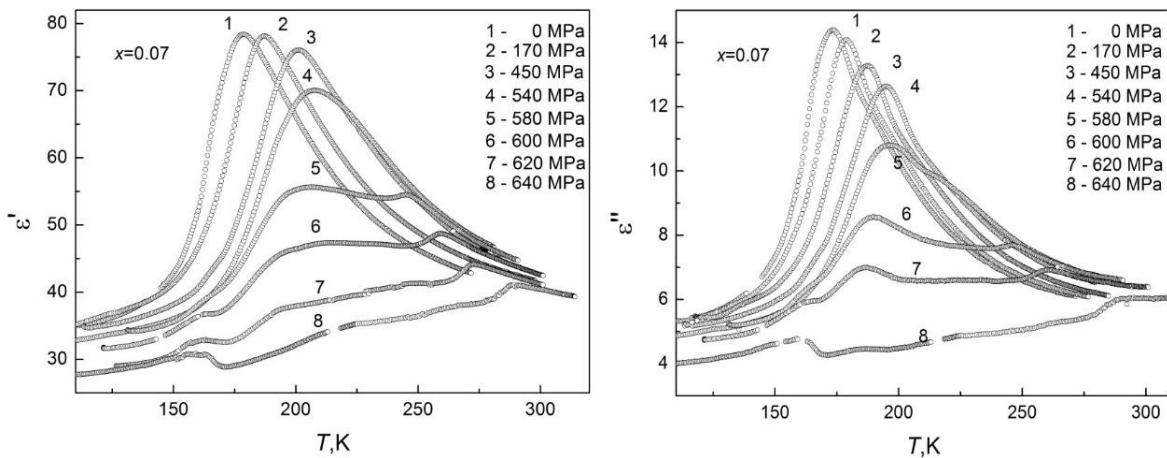


Рис. 3. Температурні залежності діелектричної проникності  $\epsilon'$  та  $\epsilon''$  полікристалів  $\text{TIIn}(\text{S}_{0.93}\text{Se}_{0.07})_2$  при різних значеннях гідростатичного тиску.

Всебічне стиснення до тисків 540 МПа лінійно зсуває температури  $T_i$ ,  $T_m$

та  $T_c$  в область високих температур. При цьому фіксується зменшення

максимальних значень діелектричної проникності, зростання постійної Кюрі-Вейса та збільшення температурної області існування неспіврозмірної фази.

При тисках  $p > 580$  МПа виявлено складну трансформацію залежності  $\epsilon'(T)$  та  $\epsilon''(T)$ , що пов'язано з існуванням на  $p, T$ -діаграмі стану даних кристалів полікритичної області, що є характерним і для кристалів  $\text{TlInS}_2$ . Ця трансформація залежностей  $\epsilon'(T)$  та  $\epsilon''(T)$  полягає в тому, що при тисках  $p = 580$  МПа (рис.3, крива 5) спостерігається поява аномалій  $\epsilon'(T)$  та  $\epsilon''(T)$  у вигляді стрибка, зв'язана з реалізацією фазового переходу першого роду при  $T = T_i$  у фазу високого тиску. Разом з появою даної аномалії спостерігається різке зменшення максимуму діелектричної проникності при  $T_i, T_m$  та  $T_c$ . Барична залежність значень діелектричної проникності  $\epsilon'_{\max}(p)$ , що відповідає максимуму при  $T = T_m$  приведена на рис 4.

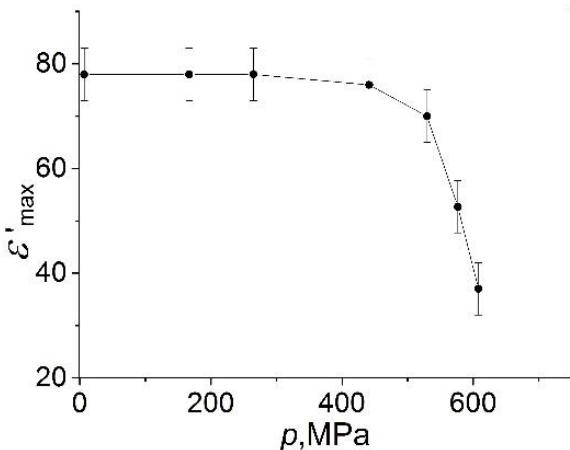


Рис. 4. Барична поведінка значень діелектричної проникності  $\epsilon'_{\max}(p)$ , що відповідає максимуму при  $T = T_m$ . проникності кристалів  $\text{TlIn}(\text{S}_{0.93}\text{Se}_{0.07})_2$  при різних значеннях температури.

Подальше наростання тиску призводить до реалізації ще одного фазового переходу першого роду при  $T = T_2$ . Таким чином при тисках  $p > 600$  МПа спостерігаються два фазові переходи першого роду при  $T_2$  та  $T_1$  (криві 6-8, рис.2). Аналогічні переходи досліджувались для кристалів  $\text{TlInS}_2$  в роботах [8, 9], де визначено, що вони відповідають фазовим переходам першого

роду у фазу високого тиску, яка є сегнетоеластичною фазою [8,9].

На основі досліджень температурних та баричних залежностей діелектричної проникності кристалів  $\text{TlIn}(\text{S}_{0.93}\text{Se}_{0.07})_2$  побудована їх фазова  $p-T$  діаграма стану (рис. 5).

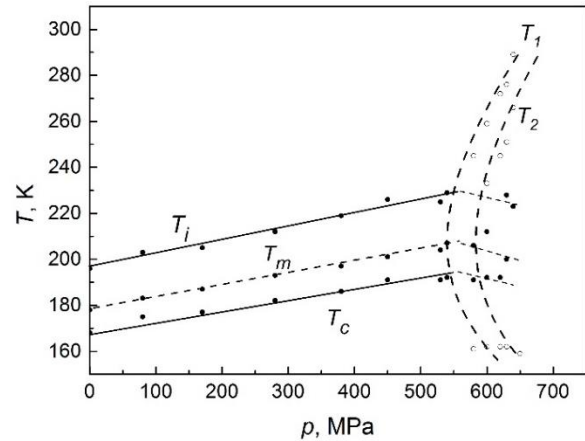


Рис. 5. Фазова  $p, T$ -діаграма полікристала  $\text{TlIn}(\text{S}_{0.93}\text{Se}_{0.07})_2$ .

На цій діаграмі область вище лінії фазових переходів при  $T = T_i$  є областю параелектричної фази. Область між лініями  $T_i$  та  $T_c$  – область існування неспіврозмірної фази, Нижче лінії  $T_c$  розташована область сегнетоелектричної фази. Області високих тисків, яка обмежена лінією  $T_1$  відповідає сегнетоеластичній фазі.

### Висновки

Досліджено діелектричні властивості полікристалів  $\text{TlIn}(\text{S}_{0.93}\text{Se}_{0.07})_2$  в околі фазових переходів при високих гідростатичних тисках. Збільшення гідростатичного тиску призводить до зсуву аномалій діелектричної проникності та тангенсу кута діелектричних втрат в область вищих температур, уширення неспіврозмірної фази та появи при тисках  $p > 540$  МПа складної полікритичної області. Побудована фазова  $p, T$ -діаграма кристалів  $\text{TlIn}(\text{S}_{0.93}\text{Se}_{0.07})_2$ . Визначені області існування неспіврозмірної, сегнетоелектричної та сегнетоеластичної фаз.

СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1. 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  $TlIn(S_{1-x}Se_x)_2$  single crystals// *Journal of Crystal Growth*. – 2013. – V.367. – P.35–41.
2. Panich A.M., Electronic properties and phase transition in low-dimensional semiconductors// *J. Phys.: Condens. Matter*. – 2008. – V.20, № 29. – 293202 (42 pp).
3. 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.
4. 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.
5. Gomonnai O.O., Rosul R.R., Guranich P.P., Slivka A.G., Roman I.Yu., Rigan M.Yu. Optical properties of  $TlInS_2$  layered crystal under pressure// *High Pressure Research*. – 2012. –Vol. 32, № 1. – P. 39-42.
6. Gomonnai O.O., Guranich P.P., Rigan M.Y., Roman I.Y., Slivka A.G. Effect of hydrostatic pressure on phase transitions in ferroelectric  $TlInS_2$ // *High Press. Research*. –2008. – Vol. 28, № 4. – P. 615-619.
7. Gomonnai A.A., Guranich P.P., Slivka A.G., Rigan M.Yu., Roman I.Yu. Pressure behaviour of pyroelectric coefficient in  $TlInS_2$  and  $TlGaSe_2$  layered crystals// *FTVD*. –2009. – Vol. 19, №1. – P. 151-156.
8. Guranich P.P., Rosul R.R., Gomonnai O.O., Slivka A.G., Roman I.Yu., Gomonnai A.V. Ferroelasticity of  $TlInS_2$  crystal// *Solid State Communication*. – 2014. –184. –P.21-24.
9. Guranich P.P., Rosul R.R., Gomonnai O.O., Slivka A.G., Gomonnai A.V., Roman I.Yu., Huranych P., Sarai Zh.M. Domain structure of crystals  $TlInS_2$  at high pressure// *Scientific Herald of Uzhhorod University. Series Physics*. Issue 2014. – 36. – P. 77–80.

Стаття надійшла до редакції 29.05.2018.

Р.Р. Росул<sup>1</sup>, П.П. Гуранич<sup>1</sup>, О.О. Гомоннай<sup>1</sup>, О.Г. Сливка<sup>1</sup>,  
Р. Huranych<sup>1</sup>, О.В. Гомоннай<sup>2</sup>, В.М. Рубиш<sup>3</sup>, Г.Т. Горват<sup>1</sup>

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

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

<sup>3</sup>Ужгородський науково-дослідницький центр матеріалів для оптичних носіїв інформації в ИПРИ НАН України, ул. Замкови Сходы, 4а, Ужгород, 88000, Україна

## ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ В ПОЛИКРИСТАЛЛАХ

### $TlIn(S_{0.93}Se_{0.07})_2$

Исследовано диелектрические свойства кристаллов  $TlIn(S_{0.93}Se_{0.07})_2$  в области фазовых переходов при гидростатическом давлении до 750 МПа. Увеличение давления приводит к сдвигу аномалий диелектрической проницаемости в область высоких температур, уширению несоизмерной фазы и возникновению при давлении  $p > 540$  МПа сложной поликритической области. Построена фазовая  $p, T$ -диаграмма.

**Ключевые слова:** сегнетоэлектрики, гидростатическое давление, диелектрическая проницаемость, фазовые переходы.

R.R. Rosul<sup>1</sup>, P.P. Guranich<sup>1</sup>, O.O. Gomonnai<sup>1</sup>, A.G. Slivka<sup>1</sup>,  
P. Huranych<sup>1</sup>, A.V. Gomonnai<sup>2</sup>, V.M. Rubish<sup>3</sup>, H.T. Horvat<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Uzhhorod National University, Voloshin Str., 54, Uzhhorod, 88000, Ukraine,  
e-mail: pguranich@gmail.com

<sup>2</sup>Institute of Electron Physics, Ukr. Nat. Acad. Sci., Universytets'ka Str., 21, Uzhhorod, 88017,  
Ukraine

<sup>3</sup>Uzhgorod R&D Center of Materials for Optical Information Carriers within Institute for  
Information Recording, NAS of Ukraine, 4-a Zamkovi Skhody St., Uzhhorod, 88000, Ukraine

## THE PHASE TRANSITION IN $\text{TlIn}(\text{S}_{0.93}\text{Se}_{0.07})_2$ POLYCRYSTALS

**Introduction.** The present paper is devoted to the studies of dielectric properties in the vicinity of the phase transition region of  $\text{TlIn}(\text{S}_{0.93}\text{Se}_{0.07})_2$  polycrystals and investigation of  $(p, T)$  phase diagrams.

**Methods.**  $\text{TlIn}(\text{S}_{1-x}\text{Se}_x)_2$  polycrystals under investigation were obtained from the melt of a stoichiometric mixture of the initial  $\text{TlInS}_2$  and  $\text{TlInSe}_2$  components. Dielectric permittivity studies of samples, in size  $4 \times 5 \times 2 \text{ mm}^3$  were carried out at the field frequency of 1 MHz using an automated setup with an AC bridge. The sample temperature was measured by a copper-constantan thermocouple. Pressure studies were performed in the hydrostatic pressure range up to 750 MPa. The pressure was measured with the accuracy of 1 MPa. A high-pressure chamber with petrol being used as the working liquid.

**Result.** According to XRD and EDX data as well as the Raman spectra of  $\text{TlIn}(\text{S}_{0.93}\text{Se}_{0.07})_2$  polycrystals, the sulfur and selenium concentration ratios are in agreement to the chalcogen content in the initial mixture and the polycrystalline samples under investigation correspond to the chemical composition. Anomalies on the temperature dependences of dielectric permittivity which are found, which are associated with phase transition: paraelectric – incommensurate phase and incommensurate – ferroelectric phase. With pressure increase up to 540 MPa, the anomalies of the dielectric permittivity shifts linearly toward higher temperatures with increasing region of the incommensurate phase existence. Pressure induced phase transitions to the ferroelastic phase at pressure  $p > 540$  MPa were obtained.  $(p, T)$  phase diagram of  $\text{TlIn}(\text{S}_{0.93}\text{Se}_{0.07})_2$  polycrystals was built.

**Resume.** The temperature dependences of the dielectric properties of  $\text{TlIn}(\text{S}_{0.93}\text{Se}_{0.07})_2$  polycrystals in the temperature region of phase transitions existence were studied under the influence of high pressure. Pressure increase leads to the shift of anomalies of dielectric constant and dielectric loss tangent towards higher temperatures. A complex polycritical region is shown to exist in the pressure range  $p > 540$  MPa. A  $(p, T)$  phase diagram was built.

**Keywords:** ferroelectrics, hydrostatic pressure, dielectric permeability, phase transitions.

**PACS:** 77.22-d, 77.80-e

### REFERENCES

1. 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.
2. Panich A.M., Electronic properties and phase transition in low-dimensional semiconductors// J. Phys.: Condens. Matter. – 2008. – V.20, № 29. – 293202 (42 pp).
3. 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.
4. Seyidov M.-H.Yu., Suleymanov R.A., Salehli F. Effect of the “negative

- chemical” pressure on the temperatures of phase transitions in the  $\text{TlInS}_2$  layered crystal. *Phys. Solid State* (2009), 51, pp. 2513-2519.
5. 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. –Vol. 32, № 1. – P. 39-42.
  6. 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*. –2008. – Vol. 28, № 4. – P. 615-619.
  7. 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.
  8. 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*. – 2014. –184. –P.21-24.
  9. Guranich P.P., Rosul R.R., Gomonnai O.O., Slivka A.G., Gomonnai A.V., Roman I.Yu., Huranych P., Sarai Zh.M. Domain structure of crystals  $\text{TlInS}_2$  at high pressure// *Scientific Herald of Uzhhorod University. Series Physics*. Issue 2014. – 36. – P. 77–80.

© Ужгородський національний університет