

УДК 538.911, 536.7

Р.Р. Росул<sup>1</sup>, П.П. Гуранич<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>, П.П. Гуранич<sup>1</sup>

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

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

e-mail: pguaranich@gmail.com

## БАРИЧНА ПОВЕДІНКА ДІЕЛЕКТРИЧНОЇ ПРОНИКНОСТІ КРИСТАЛІВ $TlIn(S_{0.99}Se_{0.01})_2$

Досліджено діелектричні властивості кристалів  $TlIn(S_{0.99}Se_{0.01})_2$  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  $p > 500$  МПа складної полікритичної області. Побудована фазова  $p, T$ -діаграма.

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

### Вступ

Монокристали  $TlIn(S_{0.99}Se_{0.01})_2$  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 [2-10], свідчать про існування ряду фазових переходів, модель яких запропонована в роботі [2]. Згідно [2], дані кристали терплять складну послідовність фазових переходів параелектрична – неспіврозмірна 1 – неспіврозмірна 2 – невласна сегнетоелектрична – власна сегнетоелектрична фази.

Дана робота присвячена вивченню діелектричних властивостей кристалів  $TlIn(S_{0.99}Se_{0.01})_2$  в околі структурних фазових переходів в умовах високих гідростатичних тисків.

### Методика і техніка експерименту

Досліджувались зразки монокристалічного  $TlIn(S_{0.99}Se_{0.01})_2$ , отримані з розплаву методом Бріджмена. Методика отримання та основні параметри кристалів були описані в роботі [1].

Вимірювання діелектричної проникності виконано в автоматизованому режимі на частоті 1 МГц з використанням мосту змінного струму Е7-12 зі швидкістю зміни температури в межах 0.01–0.02 К/с. Для вимірювань використовувалися зразки

розмірами  $4 \times 4 \times 2$  мм. В якості контактів використовувалася срібна паста.

Дослідження проведені в діапазоні гідростатичних тисків до 750 МПа. Гідростатичний тиск створювався за допомогою камери високого тиску з робочим об'ємом  $5 \text{ см}^3$  і контролювався з точністю 1 МПа. Робочою рідиною камери служив бензин. Вимірювання температури зразків здійснювалося мідь-константановою термопарою з точністю 0,1 К.

### Результати та їх обговорення

Температурні залежності  $\epsilon'(T)$  та  $\epsilon''(T)$  для  $TlIn(S_{0.99}Se_{0.01})_2$  при атмосферному тиску приведені на рис.1. На даних залежностях проявляються два максимуми, що відповідають фазовим переходам при температурах  $T_i = 207 \text{ К}$  та  $T_{c2} = 188,6 \text{ К}$  (нагрівання). При цьому фазовий перехід при  $T_{c2}$  реалізується з температурним гістерезисом рівним близько 4 К. На відміну від кристалу  $TlInS_2$ , аномалії в області неспіврозмірної фази при  $T_{i2}$ ,  $T_{c1}$ ,  $T_{c3}$  при атмосферному тиску не виділяються. Однак, всебічне стиснення кристалу призводить до появи в неспіврозмірній фазі аномалії при  $T = T_m$ , значення якої екстрапольоване до атмосферного тиску рівне 194 К. Дана аномалія, як і у випадку полікристалічного  $TlInS_2$  є результатом накладання близько розташованих аномалій при  $T_{i2}$  та  $T_{c1}$ .

Температурні залежності  $\epsilon'$  та  $\epsilon''$  для монокристалів  $\text{TlIn}(\text{S}_{0.99}\text{Se}_{0.01})_2$  при різних значеннях гідростатичного тиску приведені на рис.2.

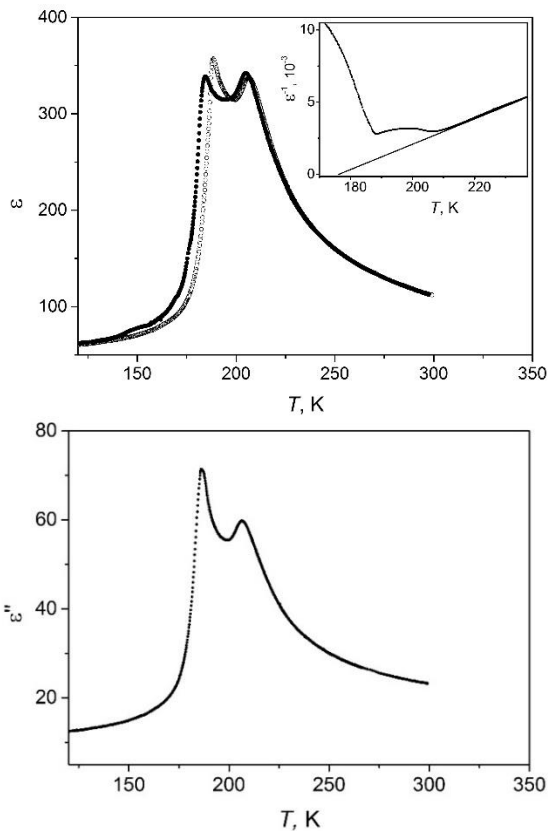


Рис. 1. Температурна залежність  $\epsilon'$  (нагрівання та охолодження) та  $\epsilon''$  (нагрівання) кристала  $\text{TlIn}(\text{S}_{0.99}\text{Se}_{0.01})_2$ . Вставка: Залежність  $\epsilon^{-1}(T)$ .

Зростання тиску (при  $p < 500$  МПа) призводить до появи крім максимумів при  $T_i$  та  $T_c$  додаткової аномалії діелектричної проникності в області неспіврозмірної фази при температурі  $T = T_m$ . Дана аномалія є характерною для кристалів  $\text{TlIn}(\text{S}_{1-x}\text{Se}_x)_2$  з концентрацією Se більше  $x > 0,01$ , і проявляється як основний максимум. 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  $p > 540$  МПа виявлено складну трансформацію залежностей  $\epsilon'(T)$  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  $p = 540$  МПа (рис.2 / крива 3) спостерігається поява аномалій  $\epsilon'(T)$  та  $\epsilon''(T)$  у вигляді стрибка, зв'язана з реалізацією фазового переходу першого роду при  $T = T_1$  у фазу високого тиску. Разом з появою даної аномалії спостерігається різке зменшення максимуму діелектричної проникності при  $T_i$ ,  $T_m$  та  $T_c$ . При цьому, подальше наростання тиску призводить до реалізації ще одного фазового переходу першого роду при  $T = T_2$ . Таким чином при тисках  $p = 610$  МПа спостерігаються два фазові переходи першого роду при  $T_2 = 260$  К та  $T_1 = 275$  К (крива 7. рис.2). Для кристалів  $\text{TlIn}(\text{S}_{0.99}\text{Se}_{0.01})_2$  проведено також дослідження баричних залежностей діелектричної проникності в області переходів при  $T_1$  та  $T_2$  при фіксованих температурах, які приведено на рис.3.

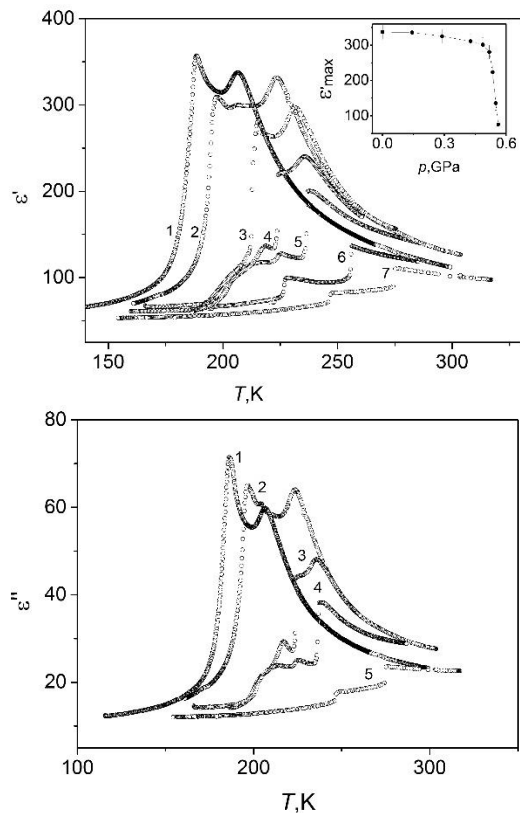


Рис. 2. Температурні залежності діелектричної проникності  $\epsilon'$  та  $\epsilon''$  кристалів  $\text{TlIn}(\text{S}_{0.99}\text{Se}_{0.01})_2$  при різних значеннях гідростатичного тиску: 1 –  $p_{\text{atm}}$ ; 2 – 0,34 ГПа; 3 – 0,54 ГПа; 4 – 0,55 ГПа; 5 – 0,57 ГПа; 6 – 0,59 ГПа; 7 – 0,61 ГПа. (Вставка: барична поведінка максимальних значень  $\epsilon'$  високотемпературної аномалії).

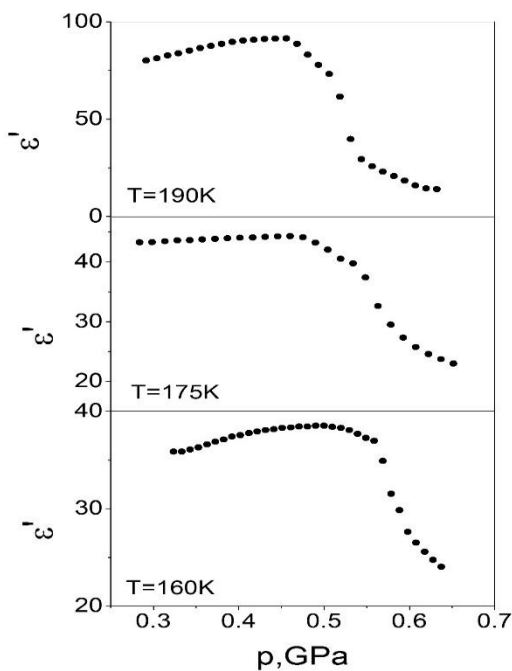


Рис. 3. Баричні залежності діелектричної проникності кристалів  $\text{TIIn}(\text{S}_{0.99}\text{Se}_{0.01})_2$  при різних значеннях температури.

На даних залежностях спостерігаються дві аномалії  $\epsilon'(p)$ , що відповідають фазовим переходам при  $T_1$  та  $T_2$  сегнетоелектрична – сегнетоеластична фази. На основі досліджень температурних та баричних залежностей діелектричної проникності кристалів  $\text{TIIn}(\text{S}_{0.99}\text{Se}_{0.01})_2$  побудована їх фазова  $p$ - $T$  діаграма стану (рис. 4).

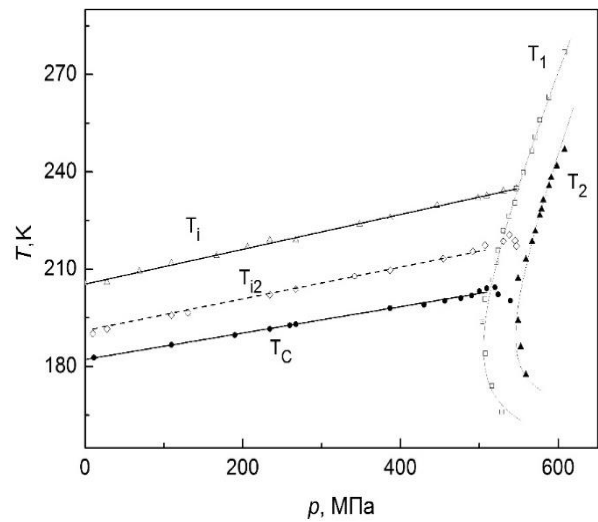


Рис. 4. Фазова  $p$ , $T$ -діаграма кристалів  $\text{TIIn}(\text{S}_{0.99}\text{Se}_{0.01})_2$ .

### Висновки

Досліджено діелектричні властивості кристалів  $\text{TIIn}(\text{S}_{0.99}\text{Se}_{0.01})_2$  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 та появи при тисках  $p > 500$  МПа складної полікритичної області. Побудована фазова  $p$ , $T$ -діаграма.

### 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  $\text{TIIn}(\text{S}_{1-x}\text{Se}_x)_2$  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).
- Mikhailov F.A., Basaran E., Mammadov T.G., Seyidov M.Y., Senturk E., Currat R., Dielectric susceptibility behaviour in the incommensurate phase of  $\text{TIInS}_2$  // *Physica B. Condensed Matter*. – 2003. – V. 334, № (1-2). – P.13-20.
- Seyidov M.-H.Yu., Suleymanov R.A., Salehli F. Влияние „отрицательного химического“ давления на температуры фазовых переходов в слоистом кристалле  $\text{TIInS}_2$ //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  $\text{TIInS}_2$  layered crystal under pressure// *High Pressure Research*. – 2012. –Vol. 32, № 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  $\text{TIInS}_2$ // *High Press. Research*. –2008. – Vol. 28, № 4. – P. 615-619.
- Gomonnai A.A., Guranich P.P., Slivka A.G., Rigan M.Yu., Roman I.Yu. Pressure behaviour of pyroelectric coefficient in  $\text{TIInS}_2$  and  $\text{TlGaSe}_2$

layered crystals// FTVD. –2009. – Vol. 19, №1. – P. 151-156.

8. 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.

9. 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. – April 2014. –184. –P.21-24.

Стаття надійшла до редакції 19.05.2015.

R.R. Rosul<sup>1</sup>, P.P. Guranich<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>, P.P. Guranich<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Uzhhorod National University, Voloshin Str., 54, Uzhhorod, 88000

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

## THE PRESSURE BEHAVIOUR OF DIELECTRIC PERMEABILITY OF CRYSTALS $TlIn(S_{0.99}Se_{0.01})_2$

The temperature dependences of dielectric properties of  $TlIn(S_{0.99}Se_{0.01})_2$  polycrystals in the region of phase transitions by the influence of high pressure was studied. Pressure increase leads to the shifting of dielectric constant and dielectric loss tangent towards higher temperatures. A complex polycritical region is shown to exist in the range  $p > 500$  MPa. Phase pT diagram was built.

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

Р.Р. Росул<sup>1</sup>, П.П. Гуранич<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>, П.П. Гуранич<sup>1</sup>

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

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

## БАРИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ ПРОНИЦАЕМОСТИ КРИСТАЛЛОВ $TlIn(S_{0.99}Se_{0.01})_2$

Исследовано диэлектрические свойства кристаллов  $TlIn(S_{0.99}Se_{0.01})_2$  в области фазовых переходов при гидростатическом давлении до 700 МПа. Увеличение давления приводит к сдвигу аномалий диэлектрической проницаемости в область высоких температур и возникновению при давлении  $p > 500$  МПа сложной поликритической области. Построена фазовая  $p, T$ -диаграмма.

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