

ВПЛИВ ТЕХНОЛОГІЧНИХ УМОВ ВИРОЩУВАННЯ НА ФАЗОВИЙ ПЕРЕХІД ТА КРАЙ ОПТИЧНОГО ПОГЛИНАННЯ КРИСТАЛІВ $CuInP_2S_6$

І.П. Студеняк, Д.Ш. Ковач, В.В. Митровцій, М.І. Гурзан,
О.А. Михайло, Ю.М. Височанський

Ужгородський державний університет, 294000, Ужгород, вул.Волошина, 54

Досліджено температурні зміни краю оптичного поглинання кристалів $CuInP_2S_6$ в залежності від технологічних умов вирощування. Вивчено вплив статичного структурного розупорядкування на температуру фазового переходу, форму та параметри краю поглинання досліджуваних кристалів.

Вступ

Шаруваті кристали $CuInP_2S_6$ є незкомпенсованими двомірними сегнетоелектриками з двома підгратками катіонів (індію та міді) [1-3]. Шари в цих кристалах формуються каркасом із атомів S , в якому атоми Cu , In та P - P пари заповнюють октаедричні пустоти. Основною особливістю кристалічної будови є наявність трьох типів позицій $Cu1$, $Cu2$ та $Cu3$ для атомів міді, які частково заповнені, причому ступінь заповненості сильно змінюється з температурою. В свою чергу, квазітригональні позиції $Cu1$ бувають двох типів: $Cu1^u$, які зміщені “вверх” від середини шару (центрів октаєдрів), та $Cu1^d$, які зміщені “вниз” від середини шару. Полярність сегнетоелектричної фази визначається полярністю підграток міді та індію, тобто зміщенням “вверх” від центрів октаєдрів атомів міді та зміщенням “вниз” атомів індію. При низьких температурах ($T < 243K$) атоми міді повністю займають позиції $Cu1^u$ і, знаходячись в них, здійснюють майже гармонічні коливання. При нагріванні заселеність позицій $Cu1^u$ зменшується від 94% при $T=243K$ до 85% при $T=305K$ [1]. Одночасно починають заповнюватися “нижні” позиції $Cu1^d$.

В області фазового переходу (ФП) сегнетоелектрик-параелектрик ($T_c=315K$)

позиції $Cu1^u$ та $Cu1^d$ стають еквівалентними і полярність обох підграток зникає. З підвищенням температури при $T > T_c$ починають заповнюватися позиції $Cu2$ та $Cu3$. Результати рентгеноструктурних досліджень показують, що при $T=393K$ “верхні” та “нижні” позиції $Cu1$ заповнені порівну на 43%, $Cu2$ – на 3% та $Cu3$ – на 3% [1]. При високих температурах стають можливими стрибки типу $Cu1$ - $Cu3$, внаслідок чого іони міді можуть проникати у міжшаровий ван-дер-ваальсівський простір. Все це приводить до реалізації ФП типу порядок-безпорядок, який є переходом I роду. При охолодженні перехід супроводжується зміною симетрії $C2/c \rightarrow Cc$. Спонтанна поляризація при $T < T_c$ є перпендикулярною площинам шарів.

В даній роботі досліджується вплив технологічних умов вирощування на температуру ФП, положення, форму і параметри краю поглинання, що є важливим для оптимізації фізико-хімічних характеристик матеріалу.

Методика експерименту

Кристали $CuInP_2S_6$ отримані методом хімічних транспортних реакцій у вакуумованих кварцових ампулах. В якості транспортного агента (ТА)

використовувався йодид міді – CuI . Підбір оптимальних умов росту кристалів $CuInP_2S_6(I)$ здійснювався емпірично. Основні технологічні параметри процесу мали такі значення: температура “гарячої” зони – $640-670^\circ C$, температура “холодної” зони – $610-630^\circ C$, градієнт температури – $20-40^\circ C$, концентрація транспортера – $5-7 \text{ мг/см}^3$, ампули довжиною 160 мм і внутрішнім діаметром $18-20 \text{ мм}$. Кристали $CuInP_2S_6(I)$ отримані у вигляді тонких пластинок з площею $5 \times 6 \text{ мм}^2$, а деякі навіть біля $10 \times 10 \text{ мм}^2$, лимонного кольору. Збільшення концентрації ТА до $15-20 \text{ мг/см}^3$ в кристалах $CuInP_2S_6(II)$ приводить до зростання масопереносу, а пластинки міняють колір на оранжевий. З метою вивчення впливу відхилення від стехіометрії на оптичні властивості та ФП також були вирощені кристали $CuInP_2S_6(III)$ із надлишком In_2S_3 (10 мол.%) та $CuInP_2S_6(IV)$ із надлишком Cu_2S (10 мол.%).

Дослідження проводилися на кристалах різної товщини ($d = 24 \div 100 \text{ мкм}$) в широкій області температур ($77 - 573 \text{ К}$). Світловий пучок поширювався вздовж нормалі до площини шарів. Падаюче світло було лінійно поляризованим, причому вектор напруженості електричного поля світлової хвилі коливався у площині паралельній до кристалографічної осі $Y(E||Y)$. Для оптичних досліджень використовувався дифракційний монохроматор МДР-3. Виділюваний енергетичний інтервал складав близько $5 \times 10^{-4} \text{ еВ}$. Для низькотемпературних досліджень застосовувався кріостат "Утрекс". Значення коефіцієнтів поглинання розраховувалися на основі експериментальних значень коефіцієнтів пропускання та відбивної здатності [4]. Відносна похибка у визначенні коефіцієнта поглинання $\Delta\alpha/\alpha$ не перевищувала 10% при $0.3 \leq \alpha d \leq 3$ [5]. Температурні ізоабсорбційні дослідження полягали у вимірюванні енергетичного положення краю поглинання при різних температурах і фіксованих значеннях коефіцієнта поглинання α .

Експериментальні результати та їх обговорення

Спектри краю поглинання $\alpha(h\nu)$ кристалу $CuInP_2S_6(I)$ в інтервалі температур $77-373 \text{ К}$ досліджувалися в роботі [6]. Форма краю поглинання у сегнетоелектричній фазі відповідає прямим дозволяним міжзонним переходам. Це значить, що на залежностях $[\alpha(h\nu) \cdot h\nu]^2 = f(h\nu)$ виявлені прямолінійні ділянки, екстраполяція яких до осі енергій дає можливість визначити при нульовому поглинанні ширину прямої забороненої зони E_g^d . Додаткові дослідження в інтервалі температур $373-573 \text{ К}$ показали, що в параелектричній фазі край поглинання має експоненціальну урбахівську форму. Найбільш імовірно, що формування краю поглинання відбувається за рахунок електронних переходів між $(P-P)_p$ зв'язаними та незв'язаними станами [7]. Розмиття краю поглинання, що спостерігається при $T \geq 250 \text{ К}$, викликане інтенсивними температурно-залежними стрибками іонів міді між двома потенціальними ямами, що відповідають позиціям $Cu1^u$ та $Cu1^d$, а також за рахунок проникнення цих іонів у міжшаровий ван-дер-ваальсівський простір при високих температурах. Релаксаційна динаміка катіонів Cu^+ зумовлює суттєвий ангармонізм внутрішніх коливань аніонів $(P_2S_6)^{4-}$ [8], який шляхом електрон-фононої взаємодії модифікує $(P-P)_p$ зв'язані та незв'язані стани, які беруть участь у формуванні вершини валентної зони та дна зони провідності.

Дослідження кристалів, одержаних при різних технологічних умовах, показали, що температурні зміни форми краю поглинання та його енергетичного положення подібні. Збільшення концентрації ТА при вирощуванні кристалів $CuInP_2S_6(II)$ приводить до незначного зміщення краю поглинання у довгохвильову область при низьких температурах (рис.1, табл.1). У параелектричній фазі, як і для $CuInP_2S_6(I)$, спостерігається урбахівський край поглинання, однак координати збіжності α_0 та E_0 помітно змінюються, особливо E_0 . Крім

того, при $T > T_c$ суттєво зростає енергетична ширина краю поглинання w , завдяки чому ширина оптичної псевдощілини E_g^* (E_g^* - енергетичне положення краю поглинання при $\alpha = 10^3 \text{ см}^{-1}$) при $T = 325\text{K}$ виявляється більшою, ніж для $\text{CuInP}_2\text{S}_6(\text{I})$ (рис.2, табл.1). Відхилення від стехіометрії внаслідок збільшення концентрації In_2S_3 - кристали $\text{CuInP}_2\text{S}_6(\text{III})$ - приводить до зміщення краю поглинання при $T = 77\text{K}$ у короткохвильову область у порівнянні з

$\text{CuInP}_2\text{S}_6(\text{I})$, а при $T = 325\text{K}$ значення E_g^* практично однакові (рис.1,2; табл.1). Навпаки, відхилення від стехіометрії в бік Cu_2S в кристалах $\text{CuInP}_2\text{S}_6(\text{IV})$ приводить до зміщення краю поглинання у довгохвильову область у порівнянні з $\text{CuInP}_2\text{S}_6(\text{I})$ (рис.1,2; табл.1). Координати збіжності урбахівського краю поглинання α_0 та E_0 в кристалах з відхиленням від стехіометрії відрізняються від координат збіжності для кристалів стехіометричного складу $\text{CuInP}_2\text{S}_6(\text{I})$ (табл.1).

Таблиця 1. Температури ФП; параметри урбахівського краю поглинання α_0 та E_0 ; параметри ЕФВ $\hbar\omega_p$ та σ_0 , а також параметри $w_0, w_1, \theta_E, E_g(0)$ та S_g , отримані при описі експериментальних результатів співвідношеннями (1), (2) та (4); ширина прямої забороненої зони E_g^d при $T = 77\text{K}$, ширина оптичної псевдощілини E_g^* при $T = 325\text{K}$ та енергетична ширина краю поглинання w при $T = 325\text{K}$ для кристалів CuInP_2S_6 , отриманих при різних технологічних умовах.

Кристали	$\text{CuInP}_2\text{S}_6(\text{I})$		$\text{CuInP}_2\text{S}_6(\text{II})$		$\text{CuInP}_2\text{S}_6(\text{III})$		$\text{CuInP}_2\text{S}_6(\text{IV})$	
	$T < T_c$	$T > T_c$	$T < T_c$	$T > T_c$	$T < T_c$	$T > T_c$	$T < T_c$	$T > T_c$
T_c (К)	315		305		318		312	
Область температур	$T < T_c$	$T > T_c$	$T < T_c$	$T > T_c$	$T < T_c$	$T > T_c$	$T < T_c$	$T > T_c$
α_0 (см ⁻¹)	-	1.66×10^5	-	5.87×10^4	-	1.57×10^4	-	6.8×10^5
E_0 (eВ)	-	3.195	-	3.480	-	3.225	-	3.261
$\hbar\omega_p$ (meВ)	-	17.5	-	32.5	-	12.5	-	33.9
σ_0	-	0.269	-	0.157	-	0.134	-	0.296
θ_E (К)	371	203	422	377	294	145	444	393
w_0 (meВ)	-	32.3	-	104.0	-	46.6	-	57.4
w_1 (meВ)	-	65.1	-	205.0	-	93.4	-	114.1
$E_g(0)$ (eВ)	2.928	3.024	2.914	3.040	2.939	3.123	2.884	2.867
S_g	17.9	21.0	19.3	27.1	11.8	20.8	20.4	22.9
$E_g^d(77\text{K})(\text{eВ})$	2.923		2.917		2.933		2.878	
$w(325\text{K})(\text{meВ})$	107.5		197.6		211.4		104.9	
$E_g^*(325\text{K})(\text{eВ})$	2.652		2.682		2.649		2.583	

Експоненціальну форму та урбахівську поведінку довгохвильового краю оптичного поглинання, як правило, пов'язують з проявом екситон (електрон)-фононої

взаємодії (ЕФВ) [9]. Слід відзначити, що температурні залежності урбахівського параметра краю поглинання σ для досліджуваних кристалів (рис.3) у параелект-

ричній фазі ($T > T_c$) описуються відомим співвідношенням:

$$\sigma(T) = \sigma_0 \cdot \left(\frac{2kT}{\hbar\omega_p} \right) \cdot th \left(\frac{\hbar\omega_p}{2kT} \right), \quad (1)$$

де $\hbar\omega_p$ - енергія ефективного фонона в одноосциляторній моделі, що описує ЕФВ; σ_0 - параметр, зв'язаний з постійною ЕФВ g співвідношенням $\sigma_0 = 2/3g$ [9]. Отримані значення $\hbar\omega_p$ та σ_0 приведені в табл.1. У всіх досліджуваних

кристалах $\sigma_0 < 1$, що свідчить про сильну ЕФВ [10]. Збільшення концентрації ТА (кристали $CuInP_2S_6$ (II)) приводить до посилення ЕФВ (зменшення σ_0) та збільшення енергії ефективного фонона $\hbar\omega_p$, відхилення від стехіометрії в бік In_2S_3 приводить до ще більшого посилення ЕФВ та зменшення $\hbar\omega_p$, а відхилення від стехіометрії в бік Cu_2S – послаблює ЕФВ та збільшує $\hbar\omega_p$ (табл.1).

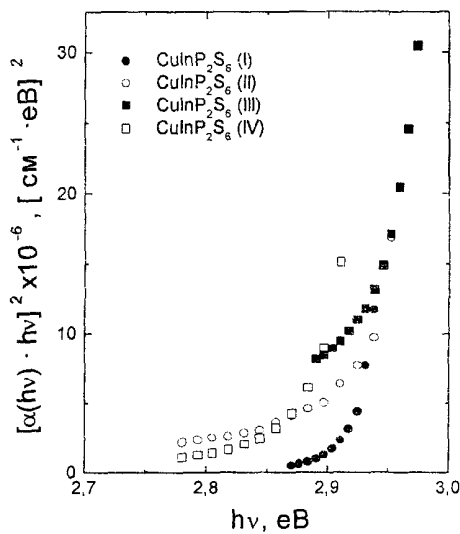


Рис.1.Залежності $[\alpha(h\nu) \cdot h\nu]^2 = f(h\nu)$ при $T=77K$ для кристалів $CuInP_2S_6$, отриманих при різних технологічних умовах.

Відомо, що температурні залежності енергетичного положення (E_g) та енергетичної ширини (w) експоненціального краю поглинання відображають вплив різних типів розупорядкування на довгохвильовий край власного поглинання [11]. У низькотемпературній частині сегнетоелектричної фази ($77K \leq T < 250K$) кристалів $CuInP_2S_6$ (I) температура поведінка краю поглинання визначається впливом температурного та статичного

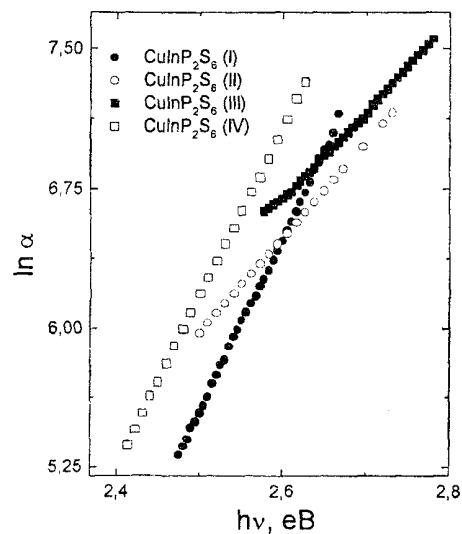


Рис.2.Спектральні залежності логарифма коефіцієнта поглинання при $T=325K$ для кристалів $CuInP_2S_6$, отриманих при різних технологічних умовах

структурного розупорядкувань. В інтервалі температур $250K \leq T < T_c$ до вказаних типів розупорядкувань додається динамічне структурне розупорядкування, пов'язане із змінами у катіонній підгратці міді. Крім того, температурне розупорядкування визначається вже не тільки ЕФВ, але із збільшенням об'єму елементарної комірки. При $T > T_c$ температурні зміни краю поглинання відбуваються за рахунок всіх типів розупорядкувань: а) температу-

рного розупорядкування, зумовленого сильним фононним ангармонізмом; б) динамічного структурного розупорядкування, викликаного стрибковим рухом іонів між як всередині шарів, так і у міжшаровому просторі; в) статичного структурного розупорядкування. На рис.4 представлені температурні залежності енергетичної ширини краю поглинання кристалів, одержаних при різних технологічних умовах. Енергетична ширина урбахівського краю поглинання в моделі Ейнштейна може бути записана як [12] :

$$w = w_0 + w_1 \left[\frac{1}{\exp(\theta_E / T) - 1} \right], \quad (2)$$

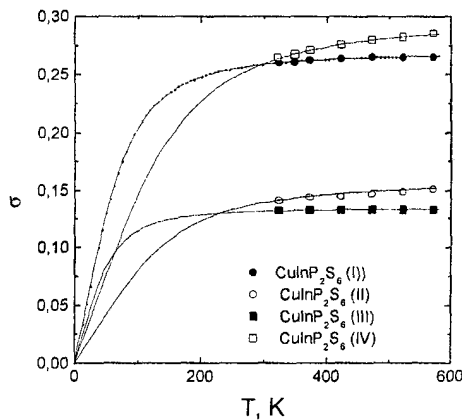


Рис.3. Температурні залежності параметра краю поглинання $\sigma = kT/w$ кристалів $CuInP_2S_6$, отриманих при різних технологічних умовах. Суцільними лініями представлені залежності $\sigma(T)$, які розраховані за допомогою (1).

де $w(X)$ представляє статичне структурне розупорядкування, а $w(T)$ - температурно-залежні типи розупорядкування. Слід відмітити, що вклад в $w(T)$ вносять як теплові коливання ґратки, так і динамічне структурне розупорядкування. Із табл.1 видно, що збільшення концентрації ТА при вирощуванні кристалів ($CuInP_2S_6(II)$) у порівнянні з $CuInP_2S_6(I)$

де w_0 та w_1 - деякі постійні величини в межах однієї фази, θ_E - температура Ейнштейна, яка відповідає усередненій частоті фононних збуджень системи невзаємодіючих гармонічних осциляторів. Значення параметрів w_0 і w_1 , отриманих при описі експериментальних температурних залежностей w (рис.4) співвідношенням (2), приведені в табл.1. Вважаючи, що w містить вклади різних типів розупорядкувань та розділяючи їх, можемо записати:

$$w(X, T) = w(X) + w(T), \quad (3)$$

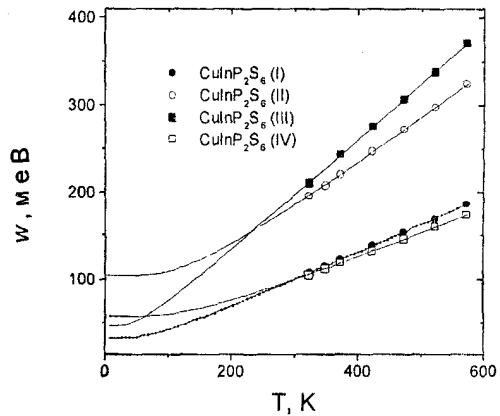


Рис.4. Температурні залежності енергетичної ширини експоненціального краю поглинання w кристалів $CuInP_2S_6$, отриманих при різних технологічних умовах. Суцільними лініями представлені залежності $w(T)$, які розраховані за допомогою (2).

приводить до значного збільшення енергетичної ширини краю поглинання $w(X, T)$ внаслідок впливу різних типів розупорядкування. При цьому вклад статичного структурного розупорядкування при $T=325K$ зростає від 30% для $CuInP_2S_6(I)$ до 53% для $CuInP_2S_6(II)$. Відхилення від стехіометрії в бік In_2S_3 (кристали $CuInP_2S_6(III)$) також приводить

до суттєвого зростання розупорядкування (збільшення $w(X, T)$), однак при меншому вкладі статичного структурного розупорядкування (22%). Нарешті, відхилення від стехіометрії в бік Cu_2S (кристали $CuInP_2S_6(IV)$) навпаки приводить до деякого зменшення $w(X, T)$ при збільшенні вкладу статичного структурного розупорядкування до 55%.

В області ФП досліджуваних кристалів спостерігається розмитий стрибок температурної залежності ширини забороненої зони (рис.5). Слід відмітити, що в інтервалі температур $77K \leq T < 250K$ визначається ширина прямої забороненої зони

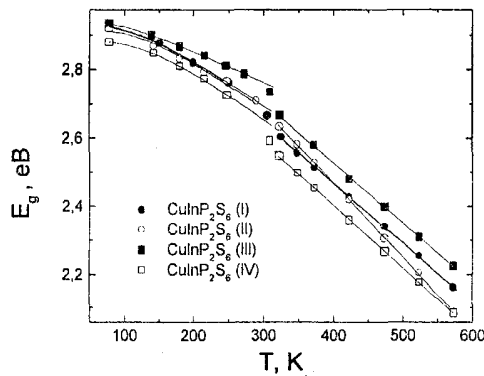


Рис.5. Температурні залежності ширини забороненої зони кристалів $CuInP_2S_6$, отриманих при різних технологічних умовах. Суцільними лініями представлені температурні залежності, які розраховані за допомогою (4). Температурні залежності одержані в режимі нагрівання.

Температурні зміни E_g за рахунок ЕФВ (за виключенням температурної області ФП, де температурна зміна E_g визначається не тільки вкладом ЕФВ, але й впливом теплового розширення ґратки [6]) можуть бути описані за допомогою співвідношення [13]:

$$E_g(T) = E_g(0) - S_g k \theta_E \left[\frac{1}{\exp(\theta_E / T) - 1} \right], \quad (4)$$

E_g^d , а при $T \geq 250K$ – енергетичне положення краю поглинання E_g^a при такому рівні поглинання, який відповідав енергіям $h\nu = E_g^d(T)$ в низькотемпературному інтервалі. Встановлено, що температура ФП змінюється в залежності від технологічних умов вирощування кристалів $CuInP_2S_6$ (табл.1). Відсутність чітких стрибків на залежностях $E_g(T)$, які характерні для ФП I роду, також свідчить про вплив згаданих вище типів розупорядкування.

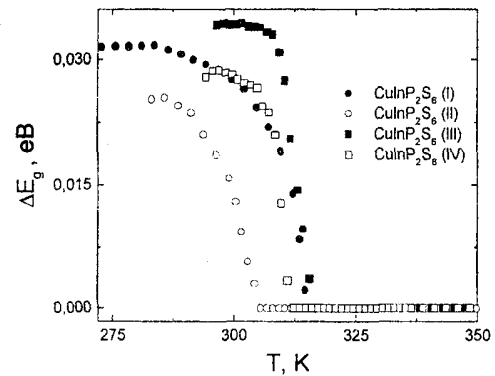


Рис.6. Температурні залежності ΔE_g кристалів $CuInP_2S_6$, отриманих при різних технологічних умовах. Температурні залежності одержані в режимі нагрівання.

де $E_g(0)$ - ширина забороненої зони при $T=0 K$, S_g - безрозмірна постійна. Проведені розрахунки показують, що у сегнето- та параелектричній фазах експериментальні значення E_g^d та E_g^a добре описуються за допомогою співвідношення (4). Отримані при цьому параметри $E_g(0)$ та S_g для обох фаз приведені в табл.1, а розраховані за допомогою (4) температурні залежності ширини забороненої зони представлені на рис.5.

На рис.6 представлена температурна залежність зміни $\Delta E_g(T)$ при переході із параелектричної у сегнетоелектричну фазу. Значення $\Delta E_g(T)$ в полярній фазі розраховувалися як приріст $E_g^\alpha(T)$ в сегнетоелектричній фазі відносно параелектричної фази:

$$\Delta E_g(T) = E_{g,f}^\alpha(T) - E_{g,p}^\alpha(T), \quad (5)$$

де $E_{g,f}^\alpha(T)$ - значення енергетичного положення краю поглинання в сегнетоелектричній фазі, отримані в результаті детальних ізоабсорбційних досліджень, $E_{g,p}^\alpha(T)$ - значення, розраховані по експериментальних значеннях для параелектричної фази за допомогою формули (4). Для розрахунків $E_{g,p}^\alpha(T)$ при $T < T_c$ по формулі (4) використовувалися параметри, отримані для параелектричної фази (див. табл.1). В неполярній параелектричній фазі $\Delta E_g(T) = 0$. Згідно [14] зміна ЕФВ при ФП приводить до зміни ширини забороненої зони, яку можна представити у вигляді розкладу в ряд по ступеням параметру порядку фазового переходу η :

$$\Delta E_g = a\eta^2 + b\eta^4, \quad (6)$$

де a і b – коефіцієнти розкладу. Параметру порядку в досліджуваних кристалах пропорційна спонтанна поляризація P_s , яка виникає при $T < T_c$, а її температурна зміна, в основному, зумовлена відносною заселеністю позицій $Cu1^u$ та $Cu1^d$ [1]. Таким чином, обмежуючись першим членом розкладу [14], по температурній поведінці ΔE_g (рис.6) можна судити про температурну зміну квадрата параметра порядку в досліджуваних кристалах.

Висновки

В інтервалі температур 77-573 К досліджено край оптичного поглинання кристалів $CuInP_2S_6$, отриманих при різних технологічних умовах. В залежності від умов вирощування кристалів змінюються значення температури фазового переходу, параметрів урбахівського краю поглинання та параметрів електрон-фононної взаємодії. Спостережувані зміни можуть бути пов'язані із різним ступенем статичного структурного розупорядкування в досліджуваних кристалах.

1. V.Maisonneuve, V.B.Cajipe, A.Simon, R. Von Der Mull, J. Ravez, Phys.Rev. B. **56**, 10860 (1997).
2. A.Simon, I.Raves, V.Maisonneuve, C.Payen, V.B.Cajipe, Chem. Mater. **6**, 1575 (1994).
3. V.Maisonneuve, M.Evain, C.Payen, V.B.Cajipe, P.Molinie, Journal of Alloys and Compounds. **218**, 157 (1995).
4. И.П.Студеняк, Д.Ш.Ковач, В.В.Панько, Е.Т.Ковач, А.Н.Борец, ФТТ. **26**, 2598 (1984).
5. F.Oswald, Optic. **16**, 527 (1959).
6. Ю.М.Височанський, Д.Ш.Ковач, В.В.Митровічій, О.А.Микайло, І.П. Студеняк, Вісник Ужгородського університету, сер. Фізика. **3**, 123 (1998).
7. C.Calareso, V.Grasso, F.Neri, L.Silipigni, J.Phys.Condens. Matter. **9**, 4791 (1997).
8. Yu.M.Vysochanskii, V.A.Stephanovich, A.A.Molnar, V.B.Cajipe, X.Bourdon, Phys. Rev.B **58**, 9119 (1998).
9. M.V.Kurik, Phys. Stat. Sol. (a). **8**, 9 (1971).
10. H.Sumii, A.Sumii, J. Phys. Soc. Japan. **56**, 2211 (1987).
11. G.D.Cody, T.Tiedje, B.Abeles, B.Brooks, Y.Goldstein, Phys. Rev. Letters. **47**, 20, 1480 (1982).

12. Z. Yang, K.P.Homewood, M.S.Finney, M.A.Harry, K.J.Reeson, J.Appl.Phys. **78**, 1958 (1995).
13. M.Beaudoin, A.J.G.Devries, S.R.Johnson, H.Laman, T.Tiedje, Appl.Phys.Lett. **70**, 26,3540 (1997).
14. В.И.Заметин, М.А.Якубовский, Л.М.Рабкин, ФТТ. **21**, 491 (1979).

EFFECT OF GROWTH CONDITIONS UPON THE PHASE TRANSITION AND OPTICAL ABSORPTION EDGE IN CuInP_2S_6 CRYSTALS

**I.P.Studenyak, Gy.Sh.Kovacs, V.V.Mytrovcij, M.I.Gurzan,
O.A.Mykajlo, Yu.M.Vysochanskii**

Uzhgorod State University, 294000, Uzhgorod, Voloshin st., 54

The temperature variation of CuInP_2S_6 crystals optical absorption edge is investigated depending on the growth conditions. The effect of statical structural disordering upon the phase transition temperature, absorption edge shape and parameters is studied.