

# НЕПРЯМІ ОПТИЧНІ ПЕРЕХОДИ В КРИСТАЛАХ ( $\text{Sn}_{0.95}\text{Zn}_{0.05}$ ) $_2\text{P}_2\text{S}_6$

О.І. Герзанич, В.С. Шуста, О.Г. Сливка, П.П. Гуранич,

І.Ю. Куриця, В.Ю. Біганич

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

В роботі експериментально показано, що в кристалах ( $\text{Sn}_{0.95}\text{Zn}_{0.05}$ ) $_2\text{P}_2\text{S}_6$  низькоенергетична частина краю оптичного поглинання формується непрямыми міжзонними переходами, а високоенергетична - згідно з правилом Урбаха. Знайдено ширину прямої забороненої зони та енергію фононів, які приймають участь у непрямих оптичних переходах. Із оптичних вимірювань знайдено баричний коефіцієнт зсуву температури фазового переходу, який складає

$$\frac{dT_c}{dp} = -220 \frac{K}{GPa}.$$

## Вступ

Кристали ( $\text{Sn}_{0.95}\text{Zn}_{0.05}$ ) $_2\text{P}_2\text{S}_6$  являються сегнетонапівпровідниками з температурою фазового переходу (ФП) другого роду  $T_0=341\text{ K}$ , що вище на  $2\text{ K}$  відносно  $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$  [1]. Дослідження  $p, T$ - діаграми показали, що при  $p \approx 0,1\text{ ГПа}$  і  $T=310\text{ K}$  має місце точка Ліфшиця, яка розділяє переходи в полярну, неспівмірну та неполярну фази. Також було встановлено, що край поглинання (КП) в сегнето- і парафазі має експоненціальну форму і підкоряється правилу Урбаха. Разом з тим при малих коефіцієнтах поглинання  $\alpha$ , як впливає з експерименту, спостерігались на деяких зразках відхилення залежності  $\ln \alpha(h\nu)$  від прямої лінії. В зв'язку з тим було зроблено припущення, що цей ефект обумовлений непрямыми міжзонними переходами. Слід відзначити, що раніше на прикладі сегнетоелектриків  $\text{SbSJ}$  [2],  $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$  [3],  $\text{CaTiO}_3$  та деяких інших перовскітів [4] також спостерігались непрямі оптичні переходи при формуванні КП, поряд із експоненціальною його залежністю.

## Експериментальні результати та їх аналіз.

З метою підтвердження існування в кристалах ( $\text{Sn}_{0.95}\text{Zn}_{0.05}$ ) $_2\text{P}_2\text{S}_6$  непрямих оп-

тичних переходів нами досліджено вплив температури і гідростатичного тиску на КП. Спектральні залежності  $\alpha$  одержані на основі вимірювань пропускання  $T$  та відбивної здатності  $r$  даних кристалів у природньому світлі. Величина  $\alpha$  визначалась за відомою формулою

$$\alpha = \frac{1}{d} \ln \frac{(1-r)^2 + \sqrt{(1-r)^4 + 4\pi^2 r^2}}{2T}, \quad (1)$$

у якій  $d$  – товщина зразка ( $d=0,18 \cdot 10^{-3}\text{ м}$ ). Спектральне розділення оптичної установки на базі МДР-2 складало  $1 \cdot 10^{-3}\text{ eV}$ . На рис. 1 представлені експериментальні залежності  $\alpha^{1/2}(h\nu)$  при тиску  $p=0,25\text{ ГПа}$  і різних температурах. Видно, що в залежностях  $\alpha^{1/2}(h\nu)$  мають місце зломи, які, згідно з теорією, свідчать про наявність непрямих оптичних переходів. Позначки  $a_1$  і  $e_1$  відповідають зломам, що обумовлені відповідно поглинанням і випромінюванням фононів на основній ділянці КП. Із рис.1 добре видно, що при пониженні температури нахил залежностей  $\alpha^{1/2}(h\nu)$  до осі абсцис на цій ділянці зменшується. Останнє обумовлено „виморожуванням” фононів, які приймають участь у непрямих переходах.

При наявності ФП в кристалах, для запобігання похибок при визначенні фор-

ми КП, часто користуються методом Макліна [5]. Згідно з методом Макліна, знаходять на КП основну ділянку, абциси зломів  $\varepsilon_{a_1}$  та  $\varepsilon_{a_2}$  і за допомогою формул

$$E_g^n = \frac{\varepsilon_{e_n} + \varepsilon_{a_n}}{2} \text{ та } k\Theta_n = \frac{\varepsilon_{e_n} - \varepsilon_{a_n}}{2} \quad (2)$$

визначають ширину непрямой забороненої зони  $E_g^n$  та енергію фононів  $k\Theta_n$ , які приймають участь в непрямих оптичних переходах.

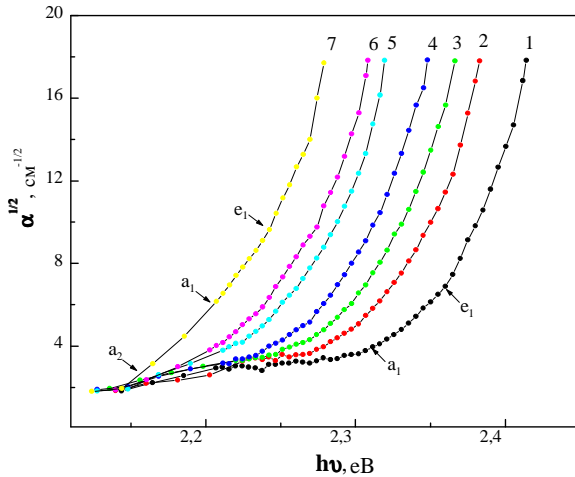


Рис.1 Спектральні залежності  $\alpha^{1/2}$  при різних температурах і  $p=0.25$  ГПа для кристалів  $(Zn_{0.05}Sn_{0.95})_2P_2S_6$ . T, K: 1-231,1; 2-245,3; 3-254,2; 4-265,4; 5-274,4; 6-278,4; 7-324,4.

Величина енергії фононів  $k\Theta_1$  і  $k\Theta_2$ , як слідує із аналізу, складає при  $T=231$  K і  $p=0,25$  ГПа  $0,01$  і  $0,52$  eV відповідно. Порівняно велике значення енергії  $k\Theta_2$  може бути обумовлено сумарними фононними процесами або складністю енергетичної структури кристала, коли на непрямі переходи з одною ділянкою накладаються переходи з іншою ділянкою. Для  $T=231$  K і  $p=p_{амм}$  знайдено:  $k\Theta_1=8 \cdot 10^{-3} \pm 1 \cdot 10^{-3}$  eV. Цей результат є очікуваним, так як при стисненні речовини частота коливань фононів повинна зростати, а їх амплітуда зменшуватись.

На рис. 2 (крива 1) приведена залежність  $E_g^n(T)$  при  $p=0,25$  ГПа. Видно, що при переході із пара- в сегнетофазу ( $T_c=279$ K) має місце аномалія, яка свідчить про ФП сегнето-неспівмірна-

параелектрична фази. Температурні коефіцієнти зсуву  $E_g^n$  складають: в парафазі

$$\left(\frac{dE_g^n}{dT}\right)^n = -3,7 \cdot 10^{-4} \frac{eB}{K}, \text{ а в сегнетофазі}$$

$$\text{поблизу } T_c - \left(\frac{dE_g^n}{dT}\right)^c = -26,0 \cdot 10^{-4} \frac{eB}{K}.$$

Таким чином стрибок температурного коефіцієнта зміни  $E_g^n$  при ФП рівний

$$\left|\Delta\left(\frac{dE_g^n}{dT}\right)\right| = 22,3 \cdot 10^{-4} \frac{eB}{K}.$$

Із рис. 2 також видно, що в сегнетофазі поблизу  $T=265$ K має місце ще одна аномалія в залежності  $E_g^n(T)$  у вигляді злому. Природа її може бути пов'язана із взаємодією доменних стінок із дефектами кристалеві ґратки. Аналогічний ефект раніше спостерігався в SbSJ [6]. Із збільшенням гідростатичного тиску положення вказаної аномалії на шкалі температур змінювалось.

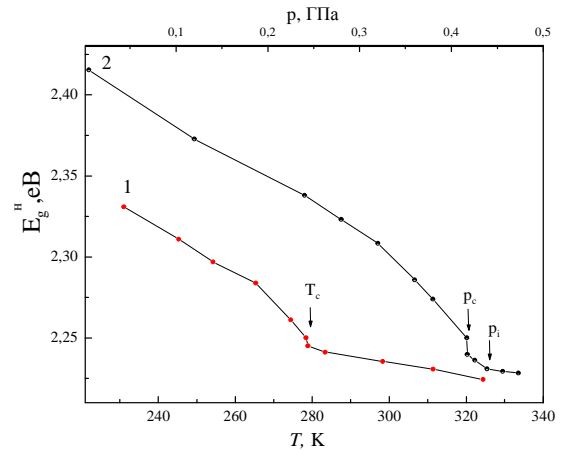


Рис.2 Залежність  $E_g^n$  від температури (1) при  $p=0,25$  ГПа і тиску (2) при  $T=244$  K.

На рис.3 представлені залежності  $\alpha^{1/2}(h\nu)$  при  $T=244$ K і різних тисках. На всіх кривих видно зломи, які свідчать про непрямі оптичні переходи. При зростанні тиску дані залежності паралельно зміщуються в сторону менших енергій. Значення  $E_g^n$  при різних тисках розраховані за допомогою формули (2) приведені на рис.2 (крива 2). Із рис.2 видно, що поблизу  $p=0.42$  ГПа має місце аномалія  $E_g^n$ , яка

обумовлена ФП полярна-неспівмірна-параелектрична фази. При  $p \approx 0,3 \text{ ГПа}$  в залежності  $E_g''(p)$  спостерігається злом, як і на кривій 1, при  $T=265 \text{ К}$ . Баричні коефіцієнти зміни  $E_g''$  складають: в парафазі

$$\left(\frac{dE_g''}{dp}\right)^n = -0,07 \frac{eB}{\text{ГПа}}, \text{ а в сегнетоелектричній фазі поблизу } p_c \text{ (} p_c \text{ - величина тиску переходу із сегнето- в неспівмірну фазу) -}$$

$$\left(\frac{dE_g''}{dp}\right)^c = -0,56 \frac{eB}{\text{ГПа}}. \text{ Стрибок цього коефіцієнта при ФП рівний}$$

$$\left|\Delta\left(\frac{dE_g''}{dT}\right)\right| = 0,49 \frac{eB}{\text{ГПа}}.$$

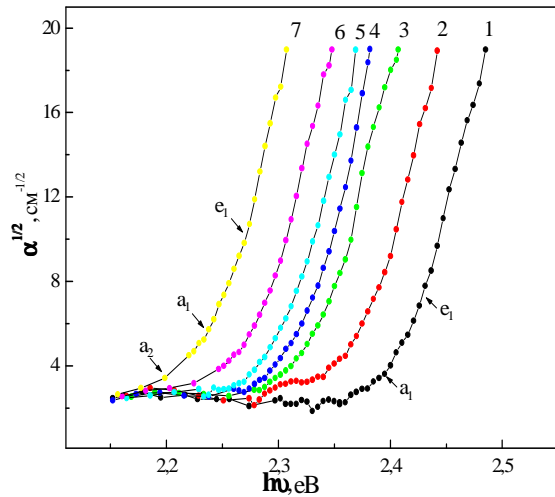


Рис.3 Спектральні залежності  $\alpha^{1/2}$  при різних тисках і  $T=244 \text{ К}$ .  
 $p, \text{ ГПа: 1-0.05; 2-0.12; 3-0.24; 4-0.28; 5-0.32; 6-0.36; 7-0.42}$ .

При сегнетоелектричному ФП за відомими коефіцієнтами  $\left(\frac{\partial E_g''}{\partial T}\right)_p$  і  $\left(\frac{\partial E_g''}{\partial p}\right)_T$  можна знайти зсув з тиском температури фазового переходу  $\frac{dT_c}{dp}$ . Як відомо із теорії [6], співвідношення між цими коефіцієнтами задається формулою

$$\frac{dT_c}{dp} = \frac{\Delta\left(\frac{\partial E_g''}{\partial p}\right)_T}{\Delta\left(\frac{\partial E_g''}{\partial T}\right)_p}. \quad (3)$$

Підставляючи в (3) експериментальні значення, знаходимо:  $\frac{dT_c}{dp} = -220 \frac{\text{К}}{\text{ГПа}}$ .

Одержана величина близька до відповідного коефіцієнта для  $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$   $\left(\frac{dT_c}{dp} = -240 \frac{\text{К}}{\text{ГПа}}\right)$  [3].

Знаючи коефіцієнти  $\left(\frac{\partial E_g''}{\partial T}\right)_p$  і

$\left(\frac{\partial E_g''}{\partial p}\right)_T$ , за відомими величинами термічного розширення  $\beta$  та стисливості  $\chi$

кристала можна оцінити роль електрон-фононної взаємодії при температурній зміні ширини забороненої зони. Для цього скористаємось відомим співвідношенням

$$\frac{dE_g}{dT} = \left(\frac{\partial E_g}{\partial T}\right)_V - \frac{\beta}{\chi} \left(\frac{\partial E_g}{\partial p}\right)_T. \quad (4)$$

Перший член правої частини (4) визначає зміну  $E_g$  за рахунок електрон-фононної взаємодії, а другий – зміну  $E_g$  при зміні геометричних розмірів кристала.

Розрахунок дає  $\left|\left(\frac{\partial E_g}{\partial T}\right)_V\right| = 1,4 \cdot 10^{-3} \frac{eB}{\text{К}}$ , а

$$\left|\frac{\beta}{\chi} \left(\frac{\partial E_g}{\partial p}\right)_T\right| = 1,03 \cdot 10^{-3} \frac{eB}{\text{К}}. \text{ Для розрахунку}$$

ми скористались відомими для  $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$  значеннями  $\beta = 5,0 \cdot 10^{-5} \text{ К}^{-1}$  [7] і  $\chi = 3,39 \cdot 10^{-11} \text{ Па}^{-1}$  [8], через відсутність їх для досліджуваних кристалів. З врахуванням цього можна зробити висновок, що основну роль в температурній зміні ширини забороненої зони кристалів  $(\text{Sn}_{0,95}\text{Zn}_{0,05})_2\text{P}_2\text{S}_6$ , як і для більшості напівпровідникових кристалів, грає електрон-фононна взаємодія.

Знаючи баричний коефіцієнт зміни ширини забороненої зони, а також  $E_g(0)$

при  $p = p_{ам}$ , легко знайти величину тиску  $p^*$ , при якому даний напівпровідник перетвориться в метал. У випадку лінійної зміни  $E_g$  з тиском можна записати

$$p^* = \frac{E_g(0)}{\frac{dE_g}{dp}}. \quad (5)$$

Підставляючи в (5)  $E_g(0) = 2,23 \text{ eV}$  ( $T = 340\text{K}$ ) і  $\left(\frac{\partial E_g}{\partial p}\right)_T = -0,07 \frac{\text{eV}}{\text{ГПа}}$ , отримуємо  $p^* \approx 30 \text{ ГПа}$ .

### Висновки

В даній роботі експериментально показано, що в кристалах  $(\text{Sn}_{0,95}\text{Zn}_{0,05})_2\text{P}_2\text{S}_6$  низькоенергетична частина краю оптичного поглинання утворюється непрямыми міжзонним переходом

### Література

1. Temperature and pressure effect on absorption edge in  $(\text{Sn}_{0,95}\text{Zn}_{0,05})_2\text{P}_2\text{S}_6$  crystal / V.S.Shusta, V.V. Tovt, A.G.Slivka., et.all // Ferroelectrics.-2005.- V.317.- P. 83-87.
2. Герзанич Е.И. О форме края собственного поглощения в сегнетоэлектрике-полупроводнике  $\text{SbSJ}$  // ФТТ.- 1967.- Т.9.- С. 2995-2996.
3. Исследование полупроводниковых свойств сегнетоэлектрических кристаллов  $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$  вдоль р,Т-диаграммы/ Герзанич Е.И., Бутурлакин А.П., Тягур Ю.И., и др.// Изв. вузов.сер.физика.-1980.- №9.- С. 93-96.
4. Край поглощения титаната кальция/ М.А. Якубовський, В.И.Заметин, и др. //

ми, а високоенергетична - згідно з правилом Урбаха. Знайдено ширину непрямой забороненої зони  $E_g^n$  та енергію фононів, які приймають участь у непрямих оптичних переходах. Показано, що в сегнетофазі має місце аномалія в залежностях  $E_g^n(T, p)$ , природа якої пов'язується із взаємодією спонтанної поляризації з дефектами кристалевіої ґратки. Із даних вимірювань  $E_g^n$ , при зміні  $T$  і  $p$ , знайдено коефіцієнт зсуву з тиском температури фазового переходу, який складає  $\frac{dT_c}{dp} = -220 \text{ K/ГПа}$ . Встановлено, що основну роль в температурній зміні ширини забороненої зони кристалу  $(\text{Sn}_{0,95}\text{Zn}_{0,05})_2\text{P}_2\text{S}_6$  відіграє електрон-фононна взаємодія.

Фізика твердого тела.- 1980.- Т.22, №.12. С. 3523-3528.

5. Т.Р. McJean. The absorption edge spectrum of semiconductors. -Progress in Semiconductors.- 1960. Vol.5.- P. 53-102.

6. Герзанич Е.И., Фридкин В.М. Сегнетоэлектрики типа  $A^V B^{VI} C^{VII}$ . -М.: Наука, 1982.- 228 с.

7. Ю.М. Височанский, В.Ю.Сливка. Сегнетоэлектрики семейства  $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ . Свойства в окрестности точки Лифшица. - Львов: Научное издание, 1994.- 264 с.

8. Дослідження об'ємної стисливості сегнетоелектричних кристалів групи  $A_2^V B_2^V C_6^{VI}$  / В.С.Шуста, П.П.Гуранич., О.І. Герзанич., та ін. // УФЖ.- 1995.- Т.40, №9. С. 959-962.

# INDIRECT OPTICAL TRANSITIONS IN $(\text{Sn}_{0.95}\text{Zn}_{0.05})_2\text{P}_2\text{S}_6$ CRYSTAL

**E.I. Gerzanich, V.S. Shusta, A.G. Slivka, P.P. Guranich,**

**I.Yu. Kursya, V.Yu. Biganich**

Uzhgorod National University, Voloshin Str., 54, 88000, Uzhgorod, Ukraine

It was experimentally showed that in  $(\text{Sn}_{0.95}\text{Zn}_{0.05})_2\text{P}_2\text{S}_6$  crystal low-power part the edge of optical absorption is formed by indirect transitions between bands, and high-power - according to Urbah rule. Indirect band gap width and phonons energy, that take part in indirect optical transitions, were found. From the optical measuring the coefficient of change of temperature of phase transition which makes

$$\frac{dT_c}{dp} = -220 \frac{K}{GPa} \text{ were found.}$$