

## МАТЕРІАЛИ ДЛЯ СЕНСОРІВ

## SENSOR MATERIALS

---

---

УДК 537.226, 538.936, 621.315

### БАРИЧНА ПОВЕДІНКА ДІЕЛЕКТРИЧНОЇ ПРОНИКНОСТІ В КРИСТАЛАХ $\text{TlGaSe}_2$

*О. О. Гомоннай<sup>1</sup>, М. Ю. Риган<sup>2</sup>, І. Ю. Роман<sup>3</sup>, П. П. Гуранич<sup>1</sup>, О. Г. Сливка<sup>1</sup>*

<sup>1</sup> Ужгородський національний університет, 88000, Ужгород, вул. Підгірна, 46,  
тел. +380-3122-34408, e-mail: optics@univ.uzhgorod.ua

<sup>2</sup> Ужгородський НТЦ МОНІ Інституту проблем реєстрації інформації НАН України, 88000,  
Ужгород, вул. Замкові сходи, 4

<sup>3</sup> Інститут електронної фізики НАН України, 88000, Ужгород, вул. Університетська, 21

### БАРИЧНА ПОВЕДІНКА ДІЕЛЕКТРИЧНОЇ ПРОНИКНОСТІ В КРИСТАЛАХ $\text{TlGaSe}_2$

*О. О. Гомоннай, М. Ю. Риган, І. Ю. Роман, П. П. Гуранич, О. Г. Сливка*

**Анотація.** Досліджено шаруваті сегнетоелектрики  $\text{TlGaSe}_2$  з неспівмірною фазою при високих гідростатичних тисках ( $p_{\text{амм}} \leq p \leq 660$  МПа). Встановлено, що при збільшенні тиску спостерігається зміщення аномалій діелектричної проникності в область вищих температур, зміна температур характерних аномалій має лінійний характер і визначено їх баричні коефіцієнти у досліджуваному інтервалі тисків. За результатами досліджень баричних залежностей діелектричної проникності, піроелектричного коефіцієнта та петель гістерезису побудована ( $p, T$ )– діаграма кристалів  $\text{TlGaSe}_2$ .

**Ключові слова:** шаруватий кристал, фазовий перехід, гідростатичний тиск

### PRESSURE BEHAVIOUR OF DIELECTRIC PERMEABILITY IN $\text{TlGaSe}_2$ CRYSTALS

*О. О. Gomonnai, M. Yu. Rigan, I. Yu. Roman, P. P. Guranich, A. G. Slivka*

**Abstract.** Layered  $\text{TlGaSe}_2$  ferroelectrics with an incommensurate phase are studied at high hydrostatic pressures ( $p_{\text{амм}} \leq p \leq 660$  MPa). With the pressure increase a shift of anomalies of dielectric permeability towards higher temperatures is observed. The variation of temperatures of the characteristic anomalies is linear, the pressure coefficients are determined. Based on the studies of pressure dependences of dielectric permeability, pyroelectric coefficient and hysteresis loops, a ( $p, T$ ) phase diagram of  $\text{TlGaSe}_2$  crystals is built.

**Keywords:** layered crystal, phase transition, hydrostatic pressure

## БАРИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ ПРОНИЦАЕМОСТИ В КРИСТАЛЛАХ $\text{TlGaSe}_2$

*А. А. Гомоннай, М. Ю. Риган, И. Ю. Роман, П. П. Гуранич, А. Г. Сливка,*

**Аннотация.** Исследованы слоистые сегнетоэлектрики  $\text{TlGaSe}_2$  с несоизмеримой фазой под действием высоких гидростатических давлений ( $p_{амм} \leq p \leq 660$  МПа). Установлено, что при увеличении давления наблюдается смещение аномалий диэлектрической проницаемости в область более высоких температур, изменение температур характерных аномалий имеет линейный характер и определены их барические коэффициенты в исследованном интервале давлений. По результатам исследований барических зависимостей диэлектрической проницаемости, пьроэлектрического коэффициента и петель гистерезиса построена  $(p, T)$ - диаграмма кристаллов  $\text{TlGaSe}_2$ .

**Ключевые слова:** слоистый кристалл, фазовый переход, гидростатическое давление

### 1. Вступ

Дослідження індукованих тиском фізичних ефектів у складних фероїках різної вимірності дають можливість глибше проникнути в природу виникнення неспівмірно-модульованих структур і появи на їх діаграмах стану полікритичних точок та дозволяють цілеспрямовано проводити пошук матеріалів для розробки на їх основі функціональних елементів для вимірювачів тиску, температури, піроелектричних приймачів електромагнітного випромінювання. До такого класу матеріалів належать і шаруваті кристали  $\text{TlGaSe}_2$ , в яких існує неспівмірна фаза у інтервалі температур 107–116 К [1-4].

Монокристали  $\text{TlGaSe}_2$  відносяться до моноклінної сингонії і при нормальних умовах належать до просторової групи  $C_{2h}^6$  [5]. Зі зниженням температури в кристалах спостерігаються структурні фазові переходи (ФП): при температурі  $T_i \sim 120$  К перехід із параелектричної в неспівмірну, і при  $T_c \sim 110$  К — в співмірну сегнетоелектричну фазу, в якій вектор спонтанної поляризації лежить в площині шару [6].

Дослідженню впливу гідростатичного тиску на властивості кристалів  $\text{TlGaSe}_2$  присвячено незначну кількість робіт [7-9].

### 2. Методика експерименту

Кристали  $\text{TlGaSe}_2$  вирощено у кварцевих ампулах методом Бріджмена. Для досліджень використовувалися зразки розміром  $7 \times 1 \times 3.5$  мм. Вимірювання діелектричної проникності виконано на частотах 1 кГц та 1 МГц зі швидкістю зміни температури в межах 0.03–0.1 К/сек. Дослідження петель гистерезиса проводилися по

традиційній методиці за допомогою модифікованої схеми Соєра-Тауера, а піроелектричного струму — квазістатичним методом. В якості контактів використовувалася срібна паста. Вимірювання температури зразків здійснювалося мідь-константановою термопарою.

Гідростатичний тиск створювався за допомогою камери високого тиску з робочим об'ємом  $5 \text{ см}^3$  і контролювався з точністю 5 МПа. В якості середовища, що передає тиск, використовувалася гас [10].

### 3. Експериментальні результати

При атмосферному тиску в кристалах  $\text{TlGaSe}_2$  на температурних залежностях діелектричної проникності  $\varepsilon(T)$  (рис. 1) спостерігаються аномалії при  $T_i = 116$  К і  $T_c = 107$  К, які відповідають ФП в неспівмірну та сегнетоелектричну фазу. При збільшенні гідростатичного тиску до 660 МПа відбувається зміщення вказаних аномалій діелектричної проникності в область вищих температур. Визначено баричні коефіцієнти зміщення аномалій  $\varepsilon(T)$ , які складають:  $\partial T_i / \partial p = 5$  К/ГПа,  $\partial T_c / \partial p = 0.9$  К/ГПа. Як видно з рис. 1, а і б, для кристалів  $\text{TlGaSe}_2$  є характерною слабка дисперсія  $\varepsilon$  в області ФП. Додатний знак баричного зсуву температур аномалій  $\varepsilon$  вказує на те, що сегнетоелектричний ФП є типу лад-безлад.

В інтервалі тисків  $p_{амм} \leq p < 0.65$  ГПа в параелектричній фазі виконується закон Кюрі — Вейса  $\varepsilon = C / (T - T_c)$ , де  $C$  і  $T_c$  — константа і температура Кюрі — Вейса відповідно. Як видно з рис. 2, зі зростанням тиску величина константи Кюрі — Вейса збільшується від  $7.43 \times 10^3$  К при атмосферному тиску ( $p = p_{амм}$ ) до  $8.0 \times 10^3$  К при

$p = 660$  МПа, а баричний коефіцієнт цієї зміни складає  $dC/dP = (0.86 \pm 0.10) \times 10^3$  К/ГПа.

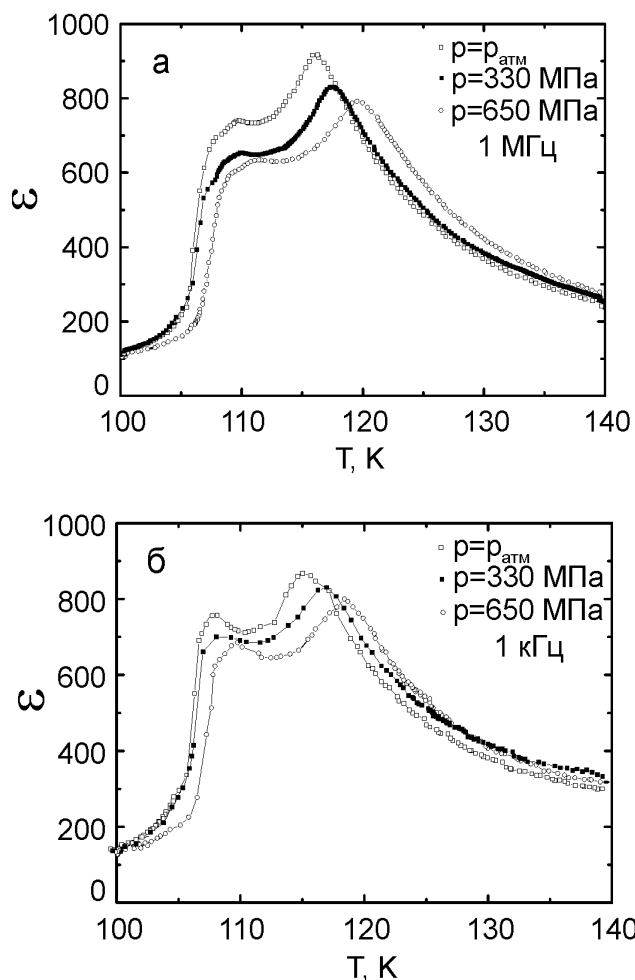


Рис. 1. Температурні залежності діелектричної проникності кристалів  $\text{TiGaSe}_2$  в режимі охолодження на частоті 1 МГц (а) та на частоті 1 кГц (б) при різних значеннях тиску.

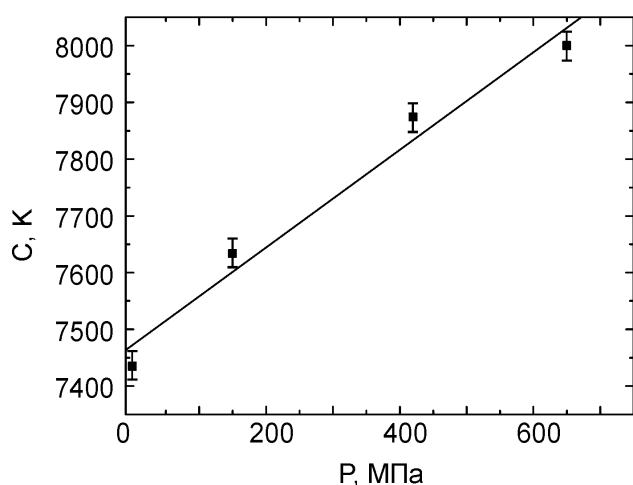


Рис. 2. Барична залежність константи Кюрі–Вейса кристалів  $\text{TiGaSe}_2$ .

Відомо [11,12], що в сегнетоелектричній фазі зміна величини спонтанної поляризації кристала зі зміною температури при закорочених гранях, які перпендикулярні полярній осі, викликає у зовнішньому колі електричний струм (піроелектричний ефект). Величина піроелектричного струму визначається швидкістю зміни спонтанної поляризації зі зміною температури та швидкістю зміни температури з часом [11]:

$$I_n = S \frac{dP_s}{dT} \frac{dT}{dt}, \quad (1)$$

де  $S$  — площа поперечного перерізу кристала;  $\gamma = dP_s/dT$  — піроелектричний коефіцієнт;  $dT/dt$  — швидкість зміни температури.

На рис.3 наведено температурні залежності піроелектричного коефіцієнта при різних тисках, які отримано в режимі нагрівання зі швидкістю 0.15–0.25 К/сек, з попереднім заполяризуванням зразка  $\text{TiGaSe}_2$  зовнішнім електричним полем напруженістю  $E = 100$  В/мм. На залежностях  $\gamma(T)$  спостерігається максимум, який відповідає ФП в співмірну сегнетоелектричну фазу, а також розмитий максимум в інтервалі температур 80–100 К, який можливо пов'язаний зі зміною доменної структури та її взаємодією з дефектами кристалічної ґратки.

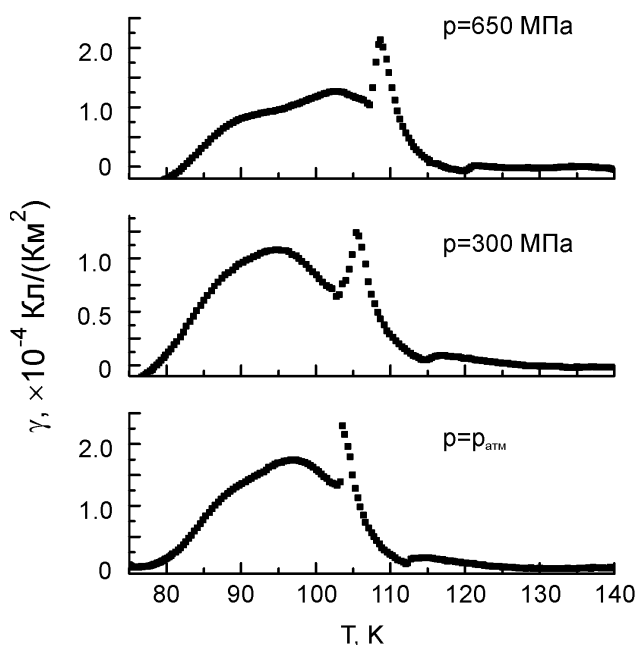


Рис. 3. Температурні залежності піроелектричного коефіцієнта  $\gamma$  для кристалів  $\text{TiGaSe}_2$  при різних тисках.

На основі отриманих даних  $\gamma(T)$  кристалів  $\text{TiGaSe}_2$  при різних тисках було розраховано те-

температурні залежності спонтанної поляризації  $P_s(T)$  за співвідношенням:

$$P_s(T) = \frac{1}{v_T S} \int I_n(T) dT. \quad (2)$$

Значимо, що одержані залежності  $P_s(T)$  для різних величин гідростатичних тисків (рис.4.) узгоджуються зі значеннями  $P_s$ , які визначено із петель діелектричного гістерезису.

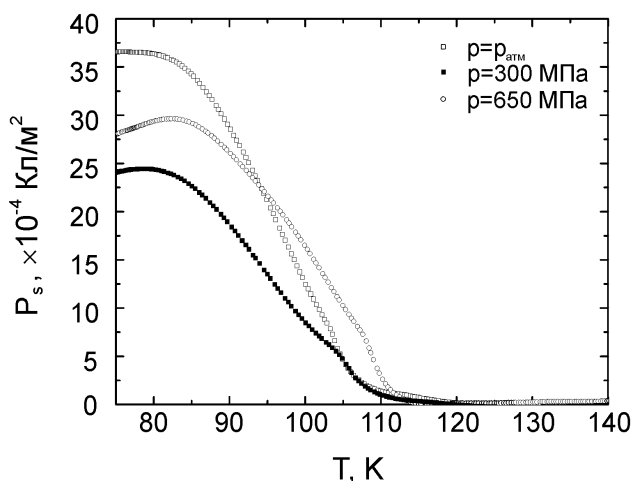


Рис. 4. Температурні залежності спонтанної поляризації в  $\text{TiGaSe}_2$  при різних тисках.

На основі експериментальних досліджень баричних залежностей діелектричної проникності, піроелектричного коефіцієнта та петель гістерезису побудована  $(p, T)$ -діаграма кристалів  $\text{TiGaSe}_2$  (рис.5).

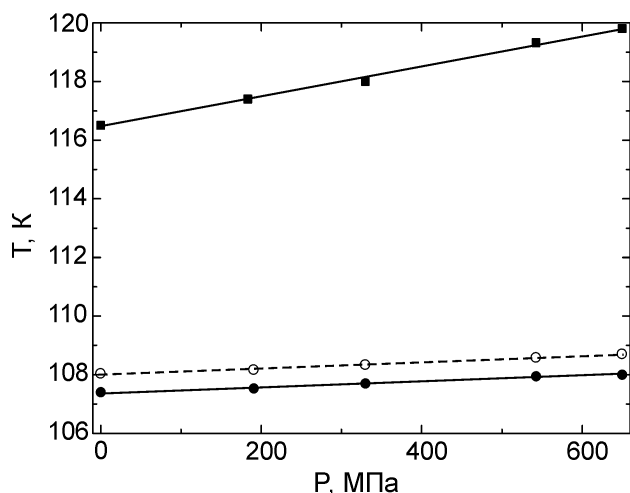


Рис. 5.  $p, T$ - фазова діаграма кристалів  $\text{TiGaSe}_2$ .

#### 4. Висновки

Досліджено шаруваті сегнетоелектрики  $\text{TiGaSe}_2$  з неспівмірною фазою при високих гідростатичних тисках ( $p_{\text{амм}} \leq p \leq 660$  МПа). Встановлено, що при збільшенні тиску спостерігається зміщення аномалій діелектричної проникності в область вищих температур, зміна температур характерних аномалій має лінійний характер і визначено їх баричні коефіцієнти у досліджуваному інтервалі тисків. Для кристалів  $\text{TiGaSe}_2$  є характерною слабка дисперсія  $\epsilon$  в області ФП. Додатний знак баричного зсуву температур аномалій  $\epsilon$  вказує на те, що сегнетоелектричний ФП є типу лад-безлад.

#### Література

1. Seyidov M. — H. Yu., Suleymanov R.A., Babaev S.S., Mamedov T.G., and Sharifov G.M. Effect of External Fields on the Memory Effect of the Incommensurate Phase in the Ferroelectric–Semiconductor  $\text{TiGaSe}_2$  // *Physics of the Solid State*. — 2008. — V. 50, №1. — P. 108–117.
2. Senturk E, Mikailov F.A. Some special dielectric characteristics of  $\text{TiGaSe}_2$  layered crystals // *Crystal Research and Technology*. — 2006. — V. 41, №11. — P. 1131–1135.
3. Mikailov F.A., Basaran E., Tumbek L., Senturk E., Mammadov T.G. Thermal history and dielectric behavior in the incommensurate phase of  $\text{TiGaSe}_2$  // *Journal of Non-Crystalline Solids*. — 2005. — V. 351. — P. 2809–2812.
4. Senturk E., Tumbek L., Salehli F., Mikailov F.A., Incommensurate phase properties of  $\text{TiGaSe}_2$  layered crystals // *Crystal Research and Technology*. — 2005. — V. 40, №3. — P. 248–252.
5. Muller D., Hahn H. Zur struktur des  $\text{TiGaSe}_2$  // *Z. Anorg. Allg. Chem.* — 1978. — V. 438, №1. — P. 258–272.
6. McMorrow D.F., Cowley R.A., Hatton P.D., Banys J. The structure of the paraelectric and incommensurate phases of  $\text{TiGaSe}_2$  // *J. Phys.: Cond. Matter*. — 1990. — V.2. — P. 3699–3712.
7. Henkel W., Hochheimer H.D., Carlone C., Werner A., Ves S. and Schnering H.G. High-pressure Raman study of the ternary chalcogenides  $\text{TiGaS}_2$ ,  $\text{TiGaSe}_2$ ,  $\text{TiInS}_2$  and  $\text{TiInSe}_2$  // *Phys. Rev. B*. — 1982. — V. 26, №6. — P. 3211–3221.
8. Allakhverdiev K.R., Mamedov T.G., Peresada G.I.,

- Ponатовски E.G., Sharifov Ya.N. Phase diagrams of  $\text{TlInS}_2$ ,  $\text{TlGaS}_2$ , и  $\text{TlGaSe}_2$  layered semiconductors under hydrostatic pressure up to 1.2 GPa // *Sov.Phys. Solid State*. — 1985. — V. 27, №3. — P. 927 — 928.
9. Ves S. Effects of hydrostatic pressure on the fundamental absorption edge of  $\text{TlGaSe}_2$  // *Phys. Rev. B*. — 1989. — V. 40, №11. — P. 7892–7897.
10. Guranich P., Shusta V., Gerzanich E., Slivka A., Kuritsa I., Gomonnai O. Influence of hydrostatic pressure on dielectric properties of  $\text{CuInP}_2\text{S}_6$  and  $\text{CuInP}_2\text{Se}_6$  layered crystals // *J. Phys.: Conf. Ser.* — 2007. — V. 79. — P. 012009-1–012009-4.
11. Byer R.L., Rundy C.B. Pyroelectric coefficient direct measurement technique and application sec response time detector // *Ferroelectrics*. — 1972. — V. 3, №2–4. — P. 333–338.
12. Shaulov A., Bell M.I., Smith W.A. Direct measurement of piroelectric figures of merit of proper and improper ferroelectrics // *J. Appl. Phys.* — 1979. — V. 50, №7. — P. 4913–4919.