

Оптические спектры сульфата аммония в параэлектрической фазе

© Т.П. Мясникова, А.Э. Мясникова

Южный федеральный университет,
344090 Ростов-на-Дону, Россия
E-mail: rochal_s@voila.fr

(Поступила в Редакцию 23 января 2007 г.)

Исследованы оптические спектры сульфата аммония в видимой и ближней ИК-областях в параэлектрической фазе. В температурной зависимости параметра σ правила Урбаха и степени деполаризации спектра люминесценции имеет место минимум в области 120–140°C. Он может быть обусловлен перестройкой электронной подсистемы и соответствующим изоструктурным преобразованием решетки. В ближней ИК-области спектра поглощения наблюдались две полосы с максимумами 0.5 и 0.75 eV. Форма полос, а также температурная зависимость проводимости позволяют интерпретировать их как результат фотодиссоциации поляронов большого радиуса с энергией связи 0.12 и 0.17 eV.

PACS: 71.35.Cc, 71.38.Fp, 77.84.Fa

Интенсивно исследуемый кристалл сульфата аммония (СА) обнаруживает сегнетоэлектрический фазовый переход при -49°C . Однако некоторые авторы указывают на аномалии электрофизических характеристик в параэлектрической фазе в области 140°C , а именно максимум электропроводности, диэлектрической проницаемости и особенности в данных дилатометрических измерений [1–3], что позволяет предположить фазовый переход (ФП) при 140°C . Для выяснения возможности ФП в параэлектрической фазе СА и поляронного механизма электропроводности в настоящей работе исследованы оптические спектры СА в видимой и ИК-областях спектра.

Спектры поглощения снимались на спектрофотометре СФ-14 в видимой области (400–750 nm) и на ИК-спектрофотометре ИКС-14А в ближней ИК-области (3800–14 200 cm^{-1}). Спектры люминесценции были получены на дифракционном спектрофотометре ДФС-12. В качестве источника возбуждения использовалась ртутная лампа с фильтром УФС-3, выделяющим ультрафиолетовую часть спектра, и фильтром ЖС-3, который убирает возбуждающую линию.

В видимой области спектра для срезов ab и ac монокристаллов СА толщиной 0.224 и 0.199 см соответственно наблюдалась полоса поглощения с длиной волны в максимуме поглощения 450 nm (2.67 eV). Так как край поглощения СА лежит в ультрафиолетовой области спектра [4] и для СА наблюдается зеленая люминесценция, возможно, эту полосу поглощения можно отнести к вибронному экситону с переносом заряда [5]. Длинноволновый край этой полосы подчиняется правилу Урбаха. Как видно из рис. 1, параметр правила Урбаха σ , характеризующий наклон прямолинейной зависимости логарифма коэффициента поглощения K от энергии падающего света ($\sigma = (\Delta \ln K / \Delta \hbar\omega) / kT$), имеет резонансные минимумы при нагреве ac -среза при 100 и 130°C . В цикле охлаждения, не показанном на рис. 1, минимум σ имеет место при 140°C . Энергетическое положение длинноволнового края полосы при $\ln K = 1.6$ в области

100°C увеличивается на 0.05 eV, а в области 120°C уменьшается на 0.2 eV. Константа электрон-фононного взаимодействия ниже 100°C $g = 26.6$, а выше 100°C $g = 30.3$. Энергия эффективного фонона, наиболее сильно связанного с экситонным переходом, ниже 100°C составляет 423 cm^{-1} , а выше 100°C — 467 cm^{-1} , что согласуется с фононным спектром СА [6].

Для ab -среза СА минимумы σ в цикле нагрева наблюдались при 60 и 120°C , а в цикле охлаждения — при 135°C . Энергетическое положение длинноволнового края полосы при $\ln K = 0.25$ увеличивалось на 0.19 eV в области 60°C и уменьшалось на 0.15 eV в области 120°C . Константа экситон-фононного взаимодействия

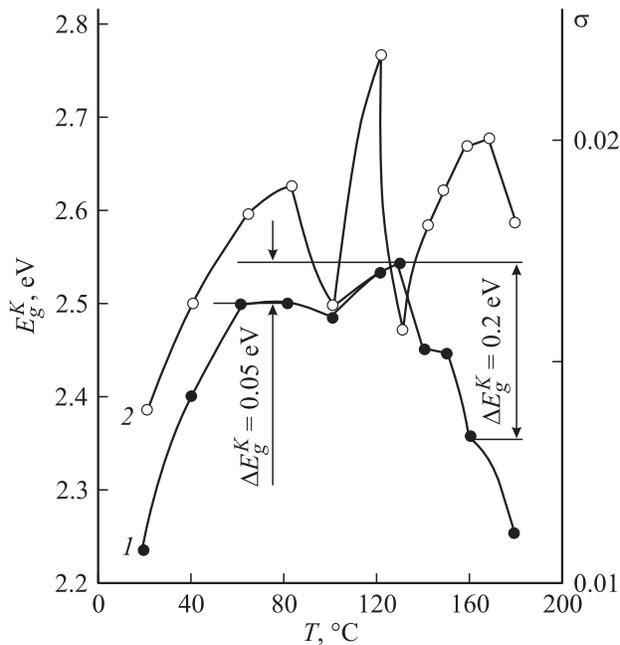


Рис. 1. Температурная зависимость энергетического положения длинноволновой части полосы поглощения E_g^K при $\ln K = 1.6$ (1) и параметра правила Урбаха σ (2) для ac -среза СА в цикле нагревания.

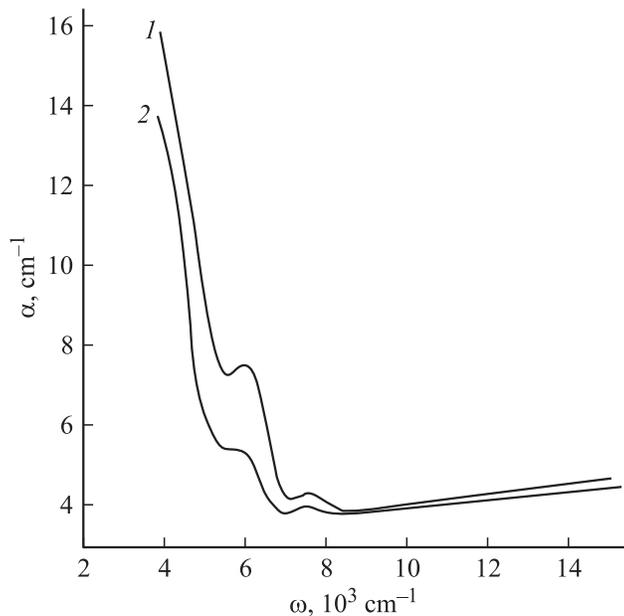


Рис. 2. Спектры поглощения СА *ac*-среза в ближней ИК-области. 1 — при 60°C, 2 — при 130°C.

ниже 60°C $g = 18.78$, а выше 60°C $g = 14.24$. Для *ab*-среза энергия эффективного фонона ниже 120°C равна 164 cm^{-1} , а выше 120°C — 357 cm^{-1} . Так как минимумы параметра σ соответствуют наиболее разупорядоченному состоянию вещества, можно предположить, что ФП происходит при 120–130°C.

В ближней ИК-области для монокристалла СА *ab*- и *ac*-срезов наблюдалось две полосы поглощения при 3950 и 5800 cm^{-1} (рис. 2). Поскольку ширина зоны проводимости велика (большие ширины полосы поглощения в средней ИК-области), естественно интерпретировать эти полосы поглощения как обусловленные фотодиссоциацией поляронов большого радиуса сильной связи (поляронов Ландау–Пекара). В соответствии с теорией фотодиссоциации поляронов Ландау–Пекара [7] энергию связи E_p полярона можно оценить по энергетическому положению максимума полосы $\hbar\omega_{\text{max}}$ как $E_p = \hbar\omega_{\text{max}}/4.2$. Тогда энергии связи поляронов, фотодиссоциация которых приводит к появлению полос в ближней ИК-области спектра поглощения СА, оказываются равными 0.12 и 0.17 eV соответственно.

Как видно из рис. 3, *a*, коэффициент поглощения в максимуме α_{max} полос с частотами 3950 и 5800 cm^{-1} *ab*-среза СА уменьшается при нагревании с небольшими максимумами при 120°. Для *ac*-среза СА α_{max} полос с частотами 3950 и 5800 cm^{-1} уменьшается при нагревании до 140°C, а выше 140°C возрастает с температурой. На этих же графиках приведена температурная зависимость проводимости, полученная в работе [1]. Из этой зависимости видно, что в области температур 40–200°C проводимость увеличивается с температурой. Вероятно, в этой области температур происходит разрушение поляронов большого радиуса вследствие того, что

тепловые скорости поляронов становятся больше минимальной фазовой скорости фононов, участвующих в их образовании [8]. При этом носители заряда постепенно с ростом температуры переходят из автолокализованного поляронного состояния в свободное состояние в зоне проводимости. Естественно, что этот процесс сопровождается ростом проводимости, поскольку эффективная масса свободного носителя заряда существенно меньше

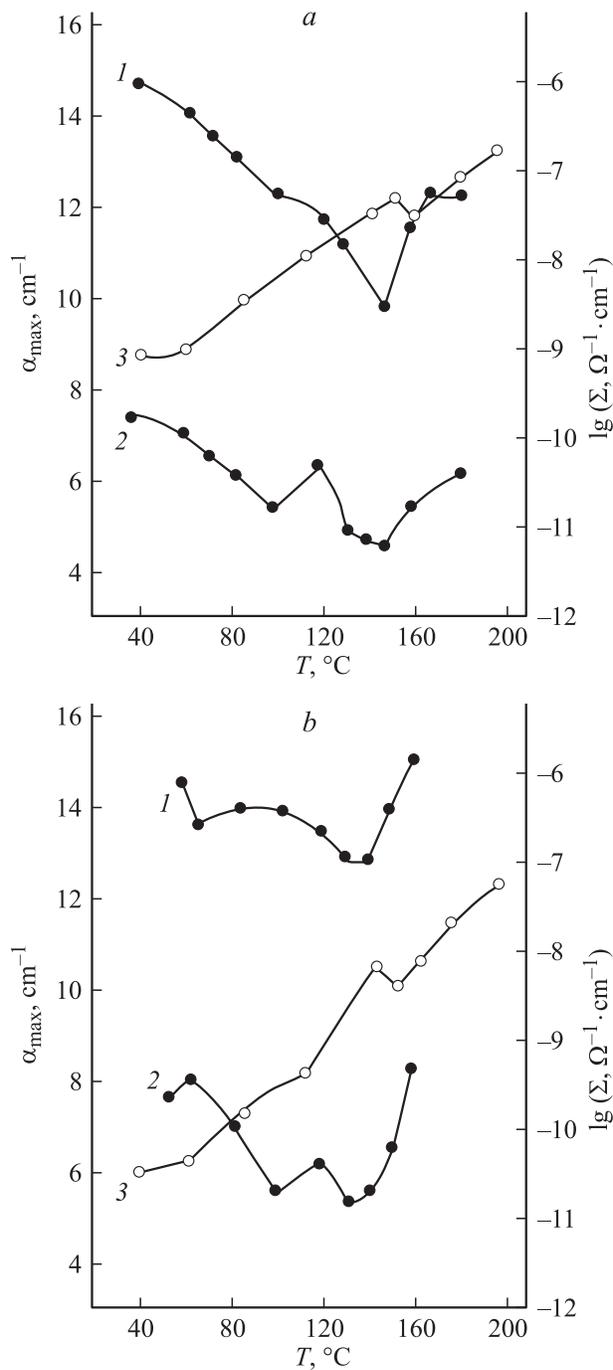


Рис. 3. Температурная зависимость коэффициентов поглощения в максимуме α_{max} полос с частотами 3950 (1) и 5800 cm^{-1} (2) и электропроводности Σ из [1] (3). *a* — для среза *ab*, *b* — для среза *ac*.

эффективной массы полярона [9]. В той же области температур должно иметь место уменьшения интегральной интенсивности полосы поглощения, обусловленной фотодиссоциацией поляронов. Но мы этого наблюдать не можем, поскольку часть полосы оказалась вне области измерений прибора.

В спектре люминесценции СА при 19°C для *ac*-среза наблюдалась полоса с длиной волны максимума 493 nm, а для *ab*-среза — 497 nm. Полуширина полос для обоих срезов 0.5 eV, и стоксов сдвиг составляет 1.28 eV при 19°C и 0.87 eV при 75°C. Величина силы экситон-фононного взаимодействия при 19°C для *ac*-среза имеет значение 0.19 eV/Å, а при 75°C — 0.25 eV/Å. Величина степени деполяризации полос минимальна при 120°C, что соответствует предполагаемому ФП, найденному в видимой области спектра.

Таким образом, в результате исследования спектров поглощения СА обнаружена в видимой области полоса с $\lambda_{\text{max}} = 450$ nm, соответствующая, по-видимому, вибронному экситону с переносом заряда. Особенности в оптических спектрах позволяют предположить существование ФП в области 120–130°C. В ближней ИК-области обнаружены поляроны большого радиуса с энергией связи 0.12 и 0.17 eV.

Список литературы

- [1] A.E. Korashy, G.A. Mohamed. *Ferroelectrics* **124**, 385 (1991).
- [2] U. Syamaprasad, C.P.G. Vallabhan. *Solid State Commun.* **38**, 555 (1981).
- [3] Л.П. Михайлова. Автореф. канд. дис. ВГТУ, Воронеж (2002).
- [4] A. El-Korashy, H. El-Zahed, M. Radwan. *J. Phys. Chem. Sol.* **64**, 2141 (2003).
- [5] V.S. Vikhnin, R.I. Eglitis, S.E. Kapphan, G. Borstel, E.A. Kotomin. *Phys. Rev. B* **65**, 104304 (2002).
- [6] Г.Н. Жижин, Т.П. Мясникова, В.Н. Роговой. *ФТТ* **17**, 1270 (1975).
- [7] Э.Н. Мясников, А.Э. Мясникова, З.П. Мастропас. *ЖЭТФ* **129**, 548 (2006).
- [8] Э.Н. Мясников, А.Э. Мясникова. *ЖЭТФ* **116**, 1386 (1999).
- [9] A.E. Myasnikova. *Phys. Lett. A* **291**, 439 (2001).