

ВІГУН МИХАЙЛО ІВАНОВИЧ

Вплив фазових структурних переходів на оптичні властивості потрійних халькогенідів металів.

01.04.07 - фізика твердого тіла

А В Т О Р Е Ф Е Р А Т

дисертації на здобуття вченого ступеня

кандидата фізико-математичних наук

Робота виконана в Інституті Фізики АН України

Наукові керівники:

доктор Фізико-математичних наук, професор Блонський І.В.

кандидат Фізико-математичних наук Колендрицький Д.Д.

Офіційні опоненти:

доктор Фізико-математичних наук, професор Савчук А.М.;

Чернівецький державний університет;

кандидат Фізико-математичних наук, доцент Крушельниць-

ка Т.Д.; державний університет "Львівська політехніка".

Ведуча організація - Ужгородський державний університет.

Захист відбудеться "20" *листопада* 1993 р. о ____ год.
на засіданні Спеціалізованої Ради Д 068.26.05 із захисту
дисертації на здобуття вченого ступеня кандидата Фізико-мате-
матичних наук при Львівському державному університеті ім.
Івана Франка за адресою:

290005, м. Львів, вул. Ломоносова, 8, Велика фізична ау-
диторія.

З дисертацією можна ознайомитися в науковій бібліотеці
Львівського держуніверситету (вул. Драгоманова, 5).

Автореферат розісланий "19" *вересня* 1993 р.

ЛННБ України ім.В.Стефаника



00802735 (P)

Вчений секретар

Спеціалізованої Ради

доктор Фізико-математичних

наук професор

А.Є.Носенко

ім. В. Стефаника
АН України

43-28, 172

Актуальність теми. Вивчення особливостей оптичних властивостей сильно анізотропних кристалів, зумовлених фазовими структурними переходами, є однією з актуальних задач фізики твердого тіла.

Як модельні об'єкти для розв'язання цієї задачі можуть бути використані монокристали структурного типу пруститу і шаруваті кристали типу $TiCoSe_2$. Дослідження цих сполук представляє інтерес як в науковому, так і в практичному аспектах. Вони характеризуються поєднанням різних фізичних властивостей: одночасно є напівпровідниками і сегнетоелектриками, володіють значною фотопровідністю і фото-в.р.с. Завдяки наявності груп атомів або шарів, внутрішні зв'язки яких сильніші, ніж зовнішні, кристалічна ґратка цих кристалів при певних умовах стає настійкою, що веде до виникнення структурних фазових переходів (ФП), а, як наслідок, і аномалій оптичних та інших властивостей.

Крім чисто наукового інтересу, дослідження були стимульовані використанням цих кристалів в акустооптиці і оптоелектроніці як модуляторів і дефлекторів лазерного випромінювання, середовищ для оптичного запису інформації.

Незважаючи на досить значні відмінності в кристалічній структурі кристалів типу пруститу і типу $TiCoSe_2$, в них реалізується досить подібна послідовність низькотемпературних ФП: фазовому переходу в низькосиметричну фазу (як правило I роду) передують ФП другого роду (інколи декілька таких переходів) з утворенням неспівмірної фази.

Слід відзначити, що літературні дані про структурні ФП в монокристалах типу $TiCoSe_2$ мають неповний, фрагментарний, іноді протирічливий характер і вимагають суттєвого доповнення. Наявність сегнетоелектричних ФП, фазових переходів в неспівмірну фазу і схильність таких структур до утворення політипних модифікацій повинні приводити до ряду особливостей в їх фізичних властивостях. Дослідження таких особливостей представляють інтерес для встановлення фундаментальних закономірностей фаз-

них структурних переходів, впливу різних зовнішніх факторів на характер ФП, можливості здійснення міжполітичних переходів, а також сприяють створенню матеріалів та наперед заданими властивостями, що є важливим для науки і техніки.

На даний час значний інтерес викликають дослідження особливостей оптичних властивостей модульованих фаз, які утворюються при структурних перетвореннях в анізотропних нелінійних кристалах, зокрема в пруститі. Досліджуючи поширення електромагнітних хвиль в таких середовищах, ми одержуємо інформацію про механізми взаємодії світла з речовиною, поглиблюємо і розширяємо наші уявлення про характер фазових перетворень, природу міжатомних сил взаємодії. З іншого боку, одержані фізичні результати дозволяють дати рекомендації по розробці пристроїв управління просторовими і часовими параметрами оптичних променів, систем оптичного зв'язку, електрооптичних пристроїв.

Мета роботи. Основною метою даної роботи є вивчення особливостей оптичних властивостей потрійних халькогенідів, обумовлених низькотемпературними фазовими структурними переходами, включаючи вивчення впливу різних зовнішніх факторів (лазерне опромінення, інтеркалювання, включення домішок і т.п.) на оптичні властивості цих матеріалів і характер структурних ФП в них.

Сформульована мета визначила постановку наступних задач дисертаційної роботи:

- вивчити характер зміни зонної структури кристалу пруститу при фазових переходах;

- провести дослідження явища дифракції електромагнітних хвиль на періодичній надструктурі в монокристалі х пруститу;

- провести детальне вивчення кристалооптичних властивостей кристалів TiCoSe_2 в області низьких температур;

- вивчити можливість ініціювання структурних ФП в монокристалах TiCoSe_2 за допомогою зовнішніх факторів (інтеркалювання, зміна хімічного складу) і дослідити вплив цих факторів на оптичні і пружні властивості кристалів;

- дослідити можливість запису і збереження інформації на поверхні зразків шаруватих кристалів;

- вивчити вплив поверхневої лазерної обробки на оптичні

власливості і характер ФП в шаруватих кристалах типу TiGaSe_2 ;
- дослідити вплив політипізму на характер ФП в кристалах
типу TiGaSe_2 і можливість міжполітипних перетворень в них.

Науковий потенціал.

1. Явище зномальної дифракції електромагнітних хвиль на періодичній надструктурі в монокристалах пруститу зумовлене наступними причинами: при структурному ФП I-го роду в кристалі утворюються періодичні надструктури (пошаровий перерозподіл неконтрольованої домішки, дефектів, атомів срібла, які являються ловушками для носіїв заряду). При освітленні кристалу світлом утворюються заряди, які неоднорідно розподіляються в кристалі, утворюючи ґратки електричного поля. Останні, в свою чергу, внаслідок електрооптичного ефекту модулюють показник заломлення світла, що і приводить до дифракції світла.

2. Низькотемпературні фазові переходи суттєво не впливають на збереження записаної оптичним методом на поверхні кристалів інформації.

3. Структурні ФП в монокристалах пруститу легко ідентифікуються спектральними методами, зокрема, при дослідженні зонної структури. ФП I-го роду супроводжується розщепленням зони провідності на дві підзони.

4. Існує можливість змінювати температуру структурних ФП в кристалах TiGaSe_2 , піддаючи їх поверхневій лазерній обробці з довжиною хвилі, що відповідає області власного поглинання матеріалу; в цих кристалах реалізується індукований лазерним випромінюванням міжполітипний перехід.

5. Інтеркалювання, а також заміщення частини іонів Ti^{4+} іонами Ag^+ із значно меншим іонним радіусом не приводить до появи низькотемпературних ФП в кристалах TiGaSe_2 . В то ж час такі фактори досить сильно впливають на їх пружні і оптичні властивості.

6. Екситонний дублет в області краю поглинання кристалів TiGaSe_2 зумовлений вільними екситонами двох різних політипів, що входять до складу досліджуваних зразків.

Практична цінність. Результати досліджень оптичних властивостей пруститу і кристалів типу TiGaSe_2 в області стру-

ктурних фазових переходів, а також впливу зовнішніх факторів на критичні параметри ФП і фізичні властивості досліджуваних матеріалів можуть використовуватися при розробці пристроїв на основі цих матеріалів. Зокрема, інформація про вплив фазових переходів на збереження записаної оптичними методами на поверхні шаруватих кристалів інформації необхідна при використанні цих матеріалів як носіїв інформації, а результати досліджень явища аномальної дифракції електромагнітних хвиль при ФП I-го роду в пруститі повинні враховуватись при розробці оптичних модуляторів і дефлекторів на основі цього матеріалу.

Основні положення, які виносяться на захист:

1. Спостережуване явище дифракції світла в кристалах пруститу при температурах, нижчих температури ФП I роду, є наслідком утворення періодичної надструктури в процесі ФП.

2. Спектральним проявом ФП першого роду в пруститі є стрибкоподібна зміна ширини забороненої зони і розщеплення зони провідності на дві підзони.

3. Метод низькотемпературної екситонної спектроскопії для дослідження фазових структурних, включаючи і міжполітипні, переходів в шаруватих кристалах типу $TiGaSe_2$.

4. Легування, інтеркалювання, лазерна обробка – як способи модифікації властивостей і впливу на критичні параметри ФП в напіпровідниках-сегнетоелектриках типу $TiGaSe_2$.

Апробація роботи. Основні результати дисертаційної роботи доповідалися і обговорювалися на XII Всесоюзній конференції по сегнетоелектриках (Ростов-на-Дону, 1989), 10 Міжнародній конференції з фізики конденсованих середовищ (Лісабон, 1990), X Міжнародному семінарі "Спектроскопія молекул і кристалів" (Суми, 1991), XXII науково-технічній конференції молодих дослідників (Харків, 1991), XX Європейському конгресі з молекулярної спектроскопії (Загреб, 1991), IV Всесоюзній конференції "Застосування лазерів в технології і системах передачі і обробки інформації" (Київ, 1991).

Публікації. За результатами досліджень опубліковано 9 робіт.

Структура і об'єм дисертації. Дисертація складається з вступу, чотирьох розділів, висновків і списку цитованої

літератури. Вона містить 135 сторінок машинописного тексту, включаючи 39 рисунків і бібліографію з 130 позицій.

З М І С Т Р О Б О Т И.

Вступ. У вступі обгрунтована актуальність вибраної теми, мета і задачі досліджень, показані одержані результати, основні положення, що виносяться на захист, а також коротко викладений зміст розділів дисертації.

Перший розділ - огляд літератури на тему: "Структурні фазові переходи в кристалах потрійних халькогенідів і їх прояви в оптиці і спектроскопії". На початку розділу описана кристалічна структура кристалів Ag_3AsS_3 і $TlGaSe_2$, як найбільш характерних представників досліджуваних класів матеріалів. Далше розглядаються основні характеристики низькотемпературних фазових переходів, одержані на основі різних методів дослідження, в тому числі, кристалооптики і екситонної спектроскопії. Проаналізовані механізми нестійкості кристалічної ґратки в досліджуваних матеріалах. Показані протиріччя в результатах, одержаних різними авторами при дослідженні фазових переходів в шаруватих кристалах типу $TlGaSe_2$, і аналізуються можливі причини виникнення таких протиріч.

Другий розділ містить опис автоматизованого спектрально-го комплексу, який використовувався при вирішенні окремих задач, представлених в роботі, а також методики оптичних і спектральних досліджень. Розглянуто різні способи приготування зразків і їх лазерної обробки.

Третій розділ присвячений кристалооптичним дослідженням структурних ФП в кристалах пруститу і $TlGaSe_2$. Приводяться результати досліджень еволюції коноскопічних фігур $TlGaSe_2$ в широкій температурній області аж до гелійових температур, включаючи і область існування структурних ФП. На основі цих досліджень одержані температурні залежності кута $2V$ між оптичними осями. Аналізуючи залежність кута $2V$ від температури, насамперед слід звернути увагу на наявність критичної температури $T_1 = 106$ К, при якій спостерігається стрибкоподібна зміна $2V$, і яка відповідає фазовому переходу в сегнетоелектричну

фазу. Очевидно, що якісно такий самий вигляд очікується і для температурної залежності величини коефіцієнта двозаломлення Δn , який пропорційний куту між оптичними осями. Залежність $\Delta n(T)$ показує, що фазовому переходу в СФ відповідає різка зміна даного параметра, аналогічно як і величини $2V$. Наявність стрибка Δn (як і кута $2V$) дозволяє віднести даний ФП до переходів I-го роду. Однак, не зважаючи на досить високу точність температурних вимірювань (не більше 0,1 К) в околі ФП, не вдалося виявити температурного гістерезису, який повинен мати місце для фазових переходів I-го роду. На основі наведених фактів ми пропонуємо структурний ФП при $T_1 = 106$ К в кристалах 11CoSe_2 , кваліфікувати як фазовий перехід першого роду близький до другого (в літературі цей ФП вважається переходом I-го роду).

Значна увага приділена вивченню дифракції світла на періодичній надструктурі, яка утворюється внаслідок фазового переходу I-го роду в пруститі. Суть спостережуваного нами явища полягає в наступному: якщо на пластинку монокристалу пруститу x - або y -різів нормально до його поверхні падає пучок білого неполяризованого світла IO (рис. 1), то при температурах $T > 25$ К за кристалом спостерігається тільки один пучок світла OP - так само поляризований і білий (за винятком поглинутої кристалом частини спектру). Однак при охолодженні монокристалічної пластинки нижче 25 К, крім основного пучка OP , стрибкоподібно випливають ще два додаткові пучки OD^0 і OD^90 , відхилені від основного в протилежні сторони асиметрично на різні кути Φ^0 і Φ^{90} (рис. 1). При цьому інтенсивність основного пучка OP зменшується на 25-30%.

Якщо основний пучок OP при цьому залишається білим і неполяризованим, то відхилені пучки розкладаються в спектр від червоного до зеленого світла (світло з більш короткими довжинами хвиль поглинається кристалом) і поляризовані у взаємно перпендикулярних площинах.

Виявлено, що існує порогове значення напруженості зовнішнього електричного поля ($E_n \sim 8 \cdot 10^4 + 10^5$ В/м), при якому відхилені пучки зникають, а інтенсивність пучка OP збільшується на 25 - 30%.

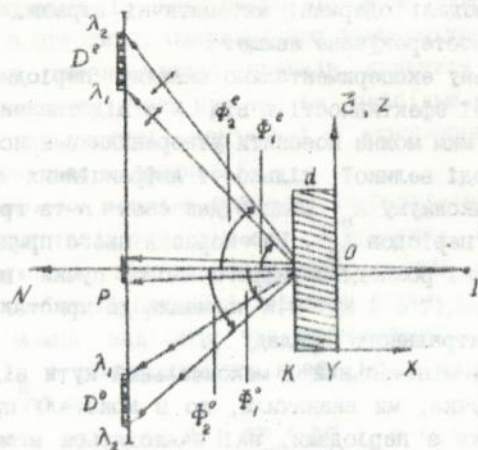


Рис. 1. Схема експерименту для дослідження аномальної дифракції електромагнітних хвиль в монокристалах пруститу.

На основі детальних досліджень цього явища запропонована теоретична модель, яка ґрунтується на припущенні про утворення періодичної надструктури при ФП I-го роду в кристалах пруститу внаслідок пошарового перерозподілу неконтрольованої домішки, дефектів чи атомів срібла. На основі запропонованої моделі одержані математичні вирази, що задовільно описують спостережуване явище.

Одержану експериментально складну періодичну залежність дифракційної ефективності η від λ з відстанями між максимумами $\sim 0,003$ мкм можна пояснити утворенням в кристалі при фазовому переході великої кількості дифракційних ґраток, причому кожному максимуму λ_n відповідає своя n -та ґратка з амплітудою Δn_n і періодом Λ_n . На користь цього припущення свідчать і спектральні розподіли дифрагованого пучка в залежності від кута рєвстрації ϕ (кут між нормаллю до кристалу і напрямом на щілину спектрального приладу).

Знаючи мінімальний і максимальний кути відхилення дифрагованого пучка, ми визначили, що в кристалі пруститу утворюються ґратки з періодами, які знаходяться в межах 0,7 - 2,5 мкм. Із дисперсійної залежності дифрагованого пучка для трьох максимумів $\lambda_n = 573,7$; 575,0; 578,0 нм були визначені періоди ґраток, рівні 0,975; 0,990; 1,030 нм відповідно.

В ізотропному випадку для дифракційної ґратки з періодом Λ_n , амплітудою модуляції ґратки Δn_n і кутом Брегга θ_0 спектральну селективність можна записати у вигляді

$$\eta_n = \sin^2 \left(\frac{\pi d \Delta n_n}{\lambda_n \cos \theta_0} \sqrt{1 + \frac{(\lambda - \lambda_n)^2 \sin^2 \theta_0}{\Lambda_n^2 \Delta n_n^2}} \right) / \left(1 + \frac{(\lambda - \lambda_n)^2 \sin^2 \theta_0}{\Lambda_n^2 \Delta n_n^2} \right)$$

де $d = 270$ мкм - товщина кристалу; $\theta_0 = \alpha = 24,8$. Ми перерахували спектральну селективність дифракції для трьох ґраток з періодами $\Lambda_n = 0,975$; 0,990; 1,030 мкм. Найкраще співпадання розрахованих кривих із експериментом має місце при амплітудах модуляції $\Delta n_n = 3,4 \cdot 10^{-4}$; $2,8 \cdot 10^{-4}$; $3,5 \cdot 10^{-4}$ відповідно.

Досліджена також температурна залежність показника двошломлєччя пруститу в області структурних ФП. Виявлено цілий

ряд особливостей в області температур 50 + 60 К. Раніше повідомлялось, що в даній температурній області відбувається не один, а три фазові переходи, причому в проміжній області реалізується стан неспівмірної фази. Виявлені нами особливості залежності $\Delta n(T)$ при $T = 50$ К, $T = 56$ К, $T = 58$ К добре узгоджуються із саме такою картиною протікання фазових перетворень в пруститі. Одержані при температурних дослідженнях показники двоазаломлення зразків пруститу різної орієнтації результати свідчать про те, що найбільш відчутні структурні зміни в кристалі, пов'язані з утворенням неспівмірної фази, відбуваються в площині YZ.

В четвертому розділі приводяться результати спектральних досліджень кристалів типу 11GeS_2 і пруститу. На початку розділу аналізуються спектри поглинання зразків пруститу різної орієнтації в області прямих і непрямих переходів. На основі цих досліджень можна виділити три температурні області з різною поведінкою E_g і температурного коефіцієнта ширини забороненої зони ($\partial E_g / \partial T$).

В області 300 - 56 К ($\partial E_g / \partial T$)_x $\approx 0,4 \cdot 10^{-3}$ еВ/К (для x-зрізу) і ($\partial E_g / \partial T$)_z $\approx 0,16 \cdot 10^{-3}$ еВ/К (для z-зрізу), а при $T = 56 - 22$ К відповідно ($\partial E_g / \partial T$)_x $\approx 0,1 \cdot 10^{-3}$ еВ/К і ($\partial E_g / \partial T$)_z $\approx 0,85 \cdot 10^{-3}$ еВ/К. Видно, що при $T \sim 56$ К температурний коефіцієнт ширини забороненої зони терпить стрибок $\Delta(\partial E_g / \partial T)$ _x $= 0,3 \cdot 10^{-3}$ еВ/К (відповідно $\Delta(\partial E_g / \partial T)$ _z $= -0,75 \cdot 10^{-3}$ еВ/К), в той час як $\Delta E_g \approx 0$, причому для різної орієнтації зразка відносно світлової хвилі знаки $\Delta(\partial E_g / \partial T)$ протилежні. Ці факти підтверджують результати доповнюючих досліджень, які теж свідчать, що при $T = 56$ К в пруститі має місце ФП другого роду.

Слід відмітити також, що форма краю як для прямих, так і для непрямих переходів при цьому не змінюється. Однак, при охолодженні кристалу нижче $T \sim 49$ К у випадку прямих переходів для $E \parallel C$ на краю поглинання з'являється структура, інтенсивність якої збільшується при зниженні температури до 22 К. Можна припустити, що в результаті структурного ФП в кристалі утворюються дефекти, включення старої фази, які і проявляються як максимуми на краю поглинання. Поява структури не зразу

після фазового переходу II-го роду, а при більш низькій $T \sim 49$ К може бути підтвердженням існування в температурному інтервалі 56 ± 49 К неспівмірної фази.

Експериментально виявлено, що при $T \sim 22$ К E_g збільшується стрибкоподібно, причому величина стрибка в середньому рівня $\Delta E_g \approx 0,04$ еВ незалежно від орієнтації осі С відносно напрямку поширення світлової хвилі. Правда, для з-зр'язу $Ag_{0,96}As_{0,04}S_2$ при $T < 20$ К має місце поляризаційне розщеплення забороненої зони, причому $A_{PE} \approx 7 \cdot 10^{-3}$ еВ. Стрибокподібна зміна E_g проходить з гістерезисом величиною $4,0 \pm 0,5$ К. Всі ці результати підтверджують існування в пруститі при $T \sim 22$ К структурного фазового переходу I-го роду.

Значне місце в цьому розділі відведено вивченню можливості ініціювання фазових переходів в кристалах $TiGaS_2$, де такі перетворення, на відміну від інших шаруватих кристалів цього класу, не виявлені. З цієї метою проводились низькотемпературні дослідження краю фундаментального поглинання кристалів $TiGaS_2$, інтеркальованих графітом, а також твердого розчину заміщення складу $Ti_{0,96}Ag_{0,04}GaS_2$.

Одержано спектри поглинання досконалих за структурою і інтеркальованих графітом зразків $TiGaS_2$ при різних температурах. Видно, що в результаті інтеркалювання в спектрі поглинання поряд зі смугою крайового екситона А ($\lambda = 475$ нм) появляється нова широка смуга гаусової форми І ($\lambda \approx 600$ нм), в якій і слід зв'язувати зміну забарвлення кристалу, що спостерігається візуально.

Вдалося встановити роль інтеркалювання в зміні пружних властивостей кристалу. Зокрема, з факту збільшення у випадку інтеркальованих кристалів коефіцієнта dE_A/dT можна достатньо обгрунтовано стверджувати, що міжшаровий зв'язок ослаблений. Причина цього – екранування інтеркалянтном ван-дер-ваальсівської міжшарової взаємодії.

Оскільки виявити екситонні стани в оптичних спектрах нам не вдалося, то для пошуку можливих ФП в $Ti_{0,96}Ag_{0,04}GaS_2$ використовувались методи побудови ізобсорбційних кривих і дослідження аномалій правила Урбаха (для $\alpha < 1000$ см⁻¹ край оптичного поглинання добре описується правилом Урбаха).

Вважається, що край оптичного поглинання описується правилом Урбаха, якщо має місце залежність:

$$\alpha = \alpha_0 \exp \left\{ - \frac{\sigma(T)}{kT} (\hbar\nu - E_0) \right\}$$

де, α - коефіцієнт поглинання, $\sigma(T)$ - параметр, який характеризує розмиття краю, причому

$$\sigma(T) = \sigma_0 \frac{2kT}{\hbar\nu_0} \operatorname{th} \left(\frac{\hbar\nu_0}{2kT} \right)$$

Тут σ_0 - константа, яка характеризує електрон(екситон)-фононну взаємодію, $\hbar\nu_0$ - енергія ефективного фонона. При відсутності структурн х перетворень в кристалах прямі $\ln \alpha(E)$ для різних температур мають одну точку збіжності з координатами α_0 і E_0 , а крива $\sigma(T)$ має монотонний характер.

Проведені дослідження краю Урбаха показали нескінченність ТР $\text{Ti}_{0,99}\text{As}_{0,04}\text{GaS}_2$ до низькотемпературних структурних перетворень.

Виявлено особливість залежності $\sigma(T)$, а саме низьке значення $\sigma_0 \approx 0,65$. Оскільки цей параметр визначається силою електрон-фононної взаємодії ($\sigma_0 = \frac{2}{3} \Lambda$), то таке низьке значення як би засвідчувало про поляризованість електронних збуджень. Подібна закономірність спостерігалася раніше і для іншого ТР $\text{Ti}_x\text{In}_{1-x}\text{I}$ і аргументовано пов'язувалась із статичним розупорядкуванням ґратки, а не динамічними ґратковими ефектами. Подібність одержаних результатів дає нам підстави говорити про вплив на формування довгохвильового хвоста оптичного поглинання ТР $\text{Ti}_{0,99}\text{As}_{0,04}\text{GaS}_2$ статичного розупорядкування ґратки, зв'язаного із нерегулярним розподілом іонів домішки.

Показано, що досліджувані впливи на структуру (інтеркалювання, вклучення домішкової компоненти) не приводять до появи ФП.

Досліджувались особливості екситонних спектрів поглинання кристалів TiGaSe_2 і TiInS_2 . Доказано, що складна структура спектрів крайового поглинання TiGaSe_2 , як і в багатьох інших шаруватих кристалах, зумовлена політипізмом.

Спектри поглинання кристалів TiGaSe_2 , одержані при дослідженні різних типів зразків, суттєво різняться між собою – у випадку одного типу зразків обидві смуги неполяризовані, в другому – поляризовані у взаємно перпендикулярних напрямках. Відповідні спектри екситонного поглинання зразків першої і другої групи представлені на рис. 2 (відповідно криві 1 і 3). Основна відмінність між цими спектрами, крім різної реакції цих смуг на зміну поляризації світла, полягає в співвідношенні інтенсивностей довгохвильової ($\lambda_2 \approx 582 \text{ нм}$) і короткохвильової ($\lambda_1 \approx 575 \text{ нм}$) смуг.

Якщо природу спостережуваного екситонного дублета 575 і 582 нм зв'язувати з політипізмом, то при цьому необхідно відмітити можливість існування двох різних варіантів природи екситонних збуджень: а) вільних екситонів різних політипів, які незначно ($\sim 10 \text{ меВ}$) відрізняються по енергії, і б) вільних екситонів і екситонів, локалізованих на наведених політипізмом дефектах ґратки (межі розділу різних політипів, порушення послідовності чергування різних шарів вздовж основної кристалографічної осі і подібних). Враховуючи, що енергія локалізації значно менша енергії зв'язку вільних екситонів, відмічені два типи екситонних збуджень легко розділити за характером їх температурного загасання. Звідси – однаковий темп температурного загасання смуг 575 і 582 нм, що спостерігається експериментально (рис. 2, спектри 2' і 2''), дає підставу пов'язувати їх природу з вільними екситонами різних політипів TiGaSe_2 . При цьому відносна інтенсивність екситонних смуг безпосередньо інформує про співвідношення мас різних політипів в напрямі поширення світлового променя.

Спектральні дослідження кристалів TiInS_2 показали некоректність застосування правила Урбах для ідентифікації структурних ФП в кристалах, які мають різний політипний склад. Для таких матеріалів температурний хід параметра нахилу край поглинання, зокрема його монотонний спад з температурою в областях існування певної фази, вступає в протиріччя з виразом, який описує залежність $\sigma(T)$ в моделі, запропонованій Урбахом. Таку аномальну поведінку параметра σ можна пояснити тим, що край оптичного поглинання TiInS_2 формується смугами погли-

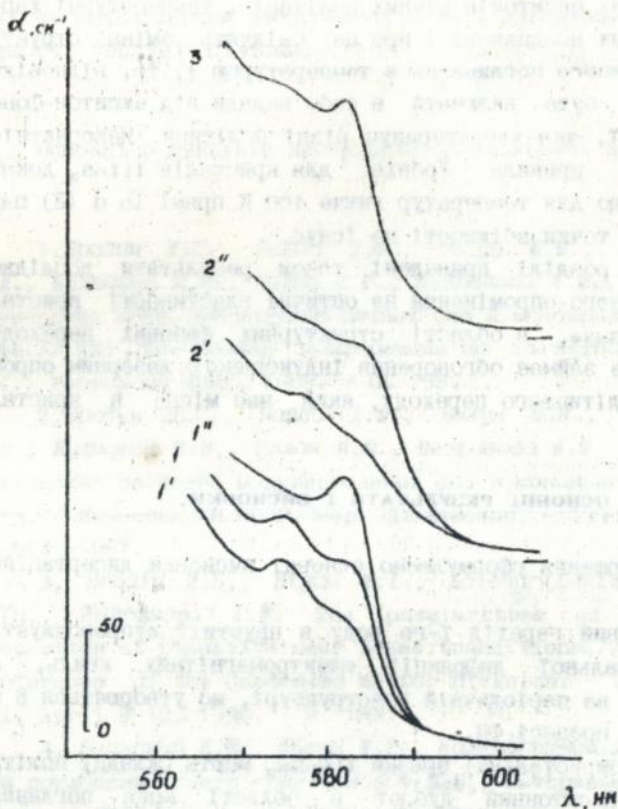


Рис. 2. Спектри крайового екситонного поглинання різних типів зразків TiGaSe_2 .

Спектр 1- зразки групи I при $T=10\text{ K}$, 1' і 1''- те ж у двох ортогональних поляризаціях; спектри 2' і 2''- зразки групи I при $T=80\text{ K}$; спектр 3- зразки групи II при $T=10\text{ K}$.

нання крайових екситонів різних політипів, температурні характеристики яких неоднакові (про це свідчить зміна структури смуги екситонного поглинання з температурою), то, відповідно, і параметр σ буде включати в себе вклади від екситон-фононої взаємодії, яка характеризує різні політипи. Некоректність використання правила Урбая для кристалів TiInS_2 доказує і той факт, що для температур нижче 100 К прямі $\ln \alpha(E)$ паралельні, тобто точки збіжності не існують.

В цьому розділі приведені також результати досліджень впливу лазерного опромінення на оптичні властивості кристалів TiInS_2 і TiGaSe_2 в області структурних фазових переходів. Важливе місце займає обговорення індукованого лазерним опроміненням міжполітипного переходу, який має місце в кристалах TiGaSe_2 .

ОСНОВНІ РЕЗУЛЬТАТИ І ВИСНОВКИ.

На завершення сформулюємо основні висновки дисертаційної роботи:

1. Фазовий перехід I-го роду в пруститі супроводжується явищем аномальної дифракції електромагнітних хвиль, яка відбувається на періодичній надструктурі, що утворюється в монокристалі в процесі ФП.
2. Монокристалічні зразки TiGaSe_2 мають складну політипну структуру. Екситонний дублет в області краю поглинання зумовлений вільними екситонами двох різних політипів, що входять до складу зразків.
3. Поверхнева лазерна обробка монокристалічних зразків TiGaSe_2 може змінювати критичні параметри фазових переходів, а також індукувати міжполітипний перехід в цих кристалах.
4. Низькотемпературні фазові переходи суттєво не впливають на збереження записаної оптичним методом на поверхні кристалів інформації.
5. Явище політипізму відіграє важливу роль у формуванні оптичних властивостей шаруватих кристалів типу TiGaSe_2 , а також впливає на характер і критичні параметри структурних ФП в цих матеріалах.

6. Спектральним проявом ФН I-го роду в $\text{Ag}_2\text{As}_2\text{S}_7$ є стрибко-подібна зміна ширини заборонової зони і розщеплення зони провідності на дві підзони.

Основні результати дисертації опубліковані в 8 роботах.

1. Бродін М.С., Байса Д.Ф., Вигун М.И., Колендріцкай Д.Д., Кузтарев Н.В., Роман И.Ю., Некрасова И.М., Личиба П.И. Оптические свойства модулированных фаз в монокристаллах прустита. // XXII Всесоюзная конференция по сегнетовластивостям, т. I. - Ростов-на-Дону, 1989. - С. 152.

2. Бродін М.С., Байса Д.Ф., Вигун М.И., Колендріцкай Д.Д., Кузтарев Н.В., Роман И.Ю., Некрасова И.М., Личиба П.И. Оптические свойства модулированных фаз в монокристаллах прустита. // Известия АН СССР, сер. физическая. - 1990. - 54, № 4. - С. 664 - 667.

3. Brodina M.S., Vigung M.I., Kolendritskai D.D., Roman I.Yu., Nekrasova I.M. The peculiarities of the optical properties of proustite near phase transitions. // 10th General Conference of the Condensed Matter Division. - Lisbon, Portugal, April 9-12, 1990. - P. 182.

4. Блонский И.В., Вигун М.И., Колендріцкай Д.Д. Особенности поглощения света кристаллов TiCoS_2 , интеркалированных графитом. // XXII Научно-техническая конференция молодых исследователей. - Харьков, 20 - 24 мая, 1991. - С. 9-10.

5. Вигун М.И., Блонский И.В., Гусейнов Р.Д., Колендріцкай Д.Д. Влияние интеркалирования на спектры поглощения кристаллов TiCoS_2 . // УДЖ. - 1991. - 36, №9. - С. 1325-1328.

6. Блонский И.В., Вигун М.И., Бобицкий Я.В. Влияние лазерного облучения на оптические свойства слоисто-цепочечных полупроводников. // IV Всесоюзная конференция "Применение лазеров в технологии и системах передачи и обработки информации" - Киев, 22-24 октября, 1991. С. 95 - 96.

7. Blonskii I.V., Vigung M.I., Kolendritskai D.D. Phase transitions in spectroscopy of intercalated crystals with Van-

В. Блонський І.В., Вігун М.І., Бобицький Я.В., Колендриський Д.Д., Некрасова І.М., Роман І.О. Вплив лазерного опромінення на оптичні характеристики TiCaSe_2 .// УФЖ. - 1992. - 37, №. - С. 909 - 913.

М. Вігун

БІГУН МИХАЙЛО ІВАНОВИЧ

**Вплив фазових структурних переходів на оптичні влас-
тивості потрійних халькогенідів металів.**

01.04.07. - фізика твердого тіла

А В Т О Р Е Ф Е Р А Т

дисертації на здобуття вченого ступеня
кандидата фізико-математичних наук

Нідписано до друку 6.09.93. Формат 60x84/16. Папір друк. №1.
Друк. офсет. Умовн. друк. арк. 1,2. Умовн. фарб. відб. 1,3.
Обл.-вид. арк. 1,2. Тираж 100. Зам. 333.
Машинно-офсетна лабораторія Львівського державного універ-
ситету Ім. І. Франка. 290602. Львів, вул. Університетська, 1.

163656

AB 28.142

AB 28.142

STATE OF TEXAS

County of _____
