

# 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  $\sigma$  правила Урбаха и степени деполаризации спектра люминесценции имеет место минимум в области  $120\text{--}140^\circ\text{C}$ . 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

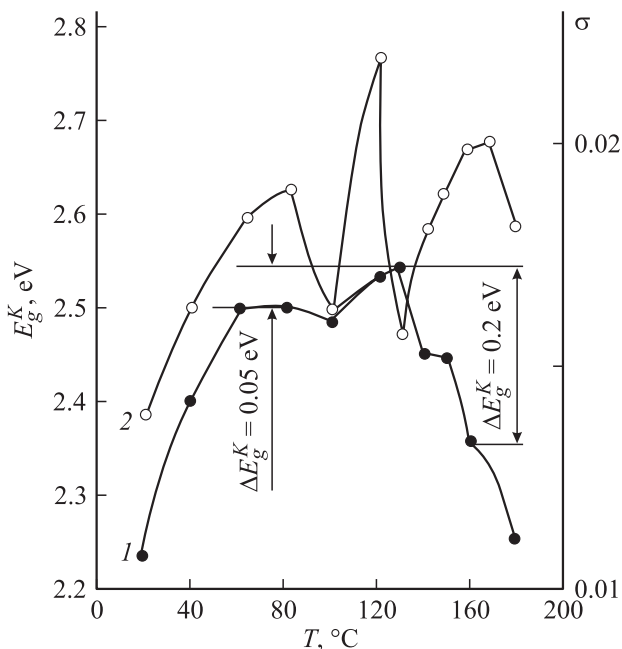
Интенсивно исследуемый кристалл сульфата аммония (СА) обнаруживает сегнетоэлектрический фазовый переход при  $-49^\circ\text{C}$ . Однако некоторые авторы указывают на аномалии электрофизических характеристик в параэлектрической фазе в области  $140^\circ\text{C}$ , а именно максимум электропроводности, диэлектрической проницаемости и особенности в данных дилатометрических измерений [1–3], что позволяет предположить фазовый переход (ФП) при  $140^\circ\text{C}$ . 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 ( $400\text{--}750$  nm) и на ИК-спектрофотометре ИКС-14А в ближней ИК-области ( $3800\text{--}14\,200$   $\text{cm}^{-1}$ ). 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.

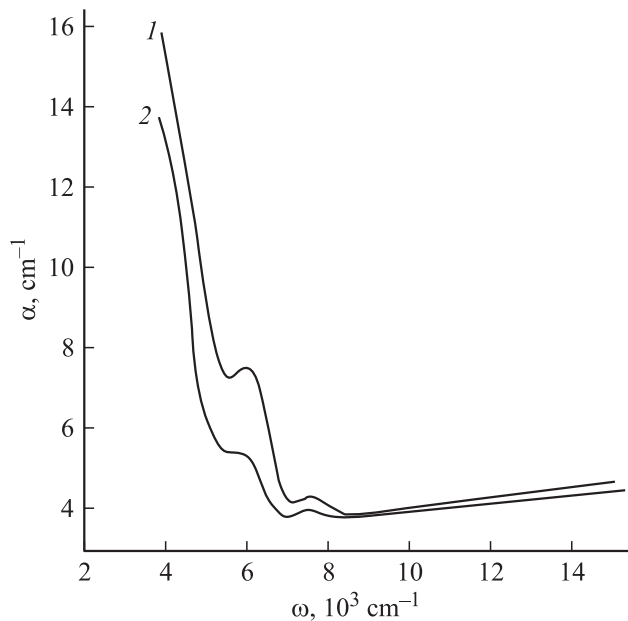
В видимой области спектра для срезов  $ab$  и  $ac$  монокристаллов СА толщиной  $0.224$  и  $0.199$  cm соответственно наблюдалась полоса поглощения с длиной волны в максимуме поглощения  $450$  nm ( $2.67$  eV). Так как край поглощения СА лежит в ультрафиолетовой области спектра [4] и для СА наблюдается 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  $\sigma$ , 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  $130^\circ\text{C}$ . В цикле охлаждения, не показанном на рис. 1, минимум  $\sigma$  имеет место при  $140^\circ\text{C}$ . Энергетическое положение длинноволнового края полосы при  $\ln K = 1.6$  в области

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

Для  $ab$ -среза СА минимумы  $\sigma$  в цикле нагрева наблюдались при  $60$  и  $120^\circ\text{C}$ , а в цикле охлаждения — при  $135^\circ\text{C}$ . Энергетическое положение длинноволнового края полосы при  $\ln K = 0.25$  увеличивалось на  $0.19$  eV в области  $60^\circ\text{C}$  и уменьшалось на  $0.15$  eV в области  $120^\circ\text{C}$ . 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  $\sigma$  (2) для  $ac$ -среза СА в цикле нагревания.



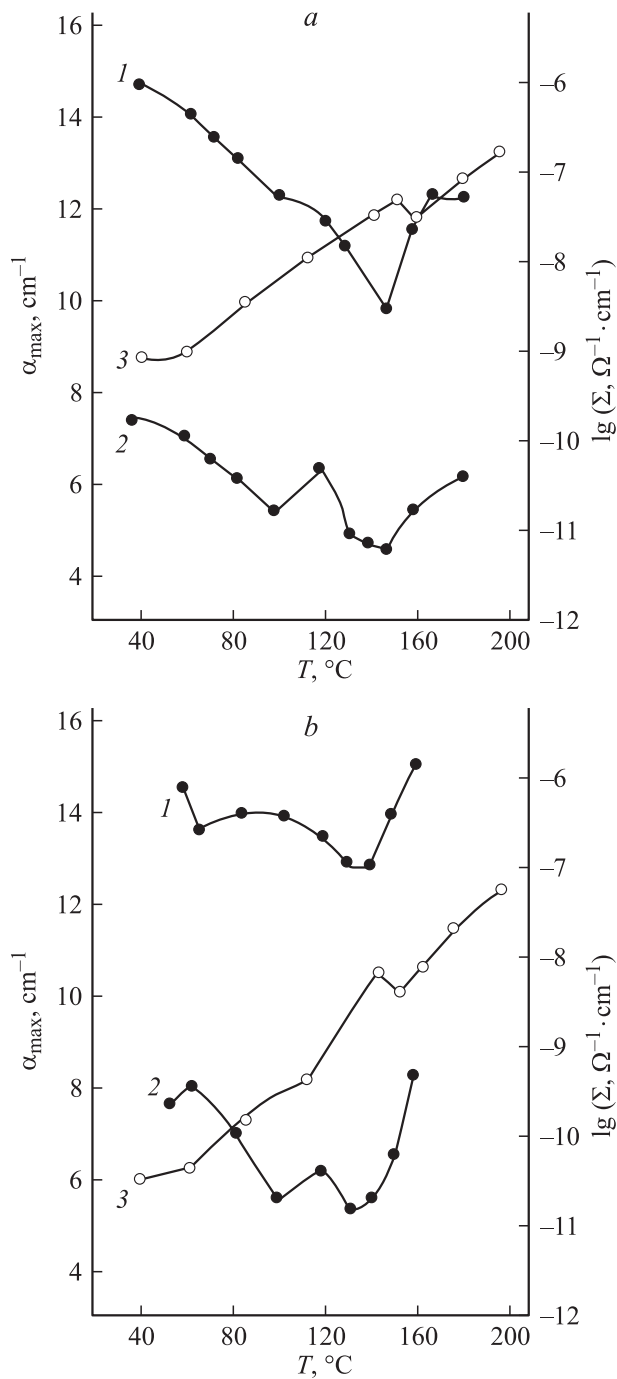
**Рис. 2.** Спектры поглощения СА *ac*-среза в ближней ИК-области. 1 — при 60°C, 2 — при 130°C.

ниже 60°C  $g = 18.78$ , а выше 60°C  $g = 14.24$ . Для *ab*-среза энергия эффективного фонона ниже 120°C равна  $164 \text{ cm}^{-1}$ , а выше 120°C —  $357 \text{ cm}^{-1}$ . Так как минимумы параметра  $\sigma$  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  $5800 \text{ cm}^{-1}$  (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  $0.17 \text{ eV}$  соответственно.

Как видно из рис. 3, *a*, коэффициент поглощения в максимуме  $\alpha_{\text{max}}$  полос с частотами  $3950$  и  $5800 \text{ cm}^{-1}$  *ab*-среза СА уменьшается при нагревании с небольшими максимумами при 120°. Для *ac*-среза СА  $\alpha_{\text{max}}$  полос с частотами  $3950$  и  $5800 \text{ cm}^{-1}$  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  $\alpha_{\text{max}}$  полос с частотами  $3950$  (1) и  $5800 \text{ cm}^{-1}$  (2) и электропроводности  $\Sigma$  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).