



УКРАЇНА

(19) UA

(11) 90688

(13) C2

(51) МПК (2009)

G01N 21/00

G01N 25/02

G01N 21/59

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ  
І НАУКИ УКРАЇНИДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ  
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ  
ВЛАСНОСТІОПИС  
ДО ПАТЕНТУ НА ВІНАХІД**(54) СПОСІБ ВИЗНАЧЕННЯ ЗМІНИ ВНЕСКІВ СТРУКТУРНОГО ТА ТЕМПЕРАТУРНОГО РОЗУПОРЯДКУ-  
ВАННЯ В УРБАХІВСЬКУ ЕНЕРГІЮ ТВЕРДОГО КРИСТАЛІЧНОГО ТІЛА ПРИ ФАЗОВОМУ ПЕРЕХОДІ  
ДРУГОГО РОДУ**

1

2

(21) а200704290

(22) 18.04.2007

(24) 25.05.2010

(46) 25.05.2010, Бюл. № 10, 2010 р.

(72) СТУДЕНЯК ІГОР ПЕТРОВИЧ

(73) ДЕРЖАВНИЙ ВИЩИЙ НАВЧАЛЬНИЙ ЗАКЛАД  
"УЖГОРОДСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИ-  
ТЕТ"(56) Kurik M.V. Urbach rule (Review) // Phys. Stat.  
Sol. (a) – 1971. – Vol. 8, № 1. – P. 9-30Cody G.D., Tiedje T., Abeles B., Brooks B., Goldstein  
Y. Disorder and the optical – absorption edge of  
hydrogenated amorphous silicon // Phys. Rev. Lett. –  
1981. – Vol. 47, № 20. – P. 1480-1483Yang Z., Homewood K.P., Finney M.S., Harry M.A.,  
Reeson K.J. Optical absorption study of ion beam  
synthesized polycrystalline conducting FeSi<sub>2</sub> // J.  
Appl. Phys. – 1995. – Vol. 78, №3 . P. 1958-1963.

UA 84438 C2; 27.10.2008

UA 78057 C2; 15.02.2007

Beaudoin M., DeVries A.J.G., Johnson S.R., Laman  
H. Tiedje T. Optical absorption edge of semi-  
insulating GaAs and InP at high temperatures // Appl.  
Phys. Lett. 1997. - 70 (26), P.3540-3542Urbach-Martienssen's tail in layered ternary  
semiconductor TiGaS<sub>2</sub> Abay B., Guder H.S., Efeoglu  
H., Yogurtcu Y.K. // Turk. J. Phys. 25 (2001), P. 543 -  
549(57) Спосіб визначення зміни внесків структурного  
та температурного розупорядкування в урбахівсь-  
ку енергію твердого кристалічного тіла при фазо-  
вому переході другого роду, який включає визна-  
чення внесків температурного та структурного  
розупорядкування шляхом температурних дослі-  
дженнь краю оптичного поглинання твердих тіл,  
який **відрізняється** тим, що додатково визнача-  
ють урбахівську енергію  $E_U$  та, виходячи з непе-  
реваності значень урбахівської енергії у низькоене-ргетичній фазі  $\epsilon_{U\downarrow}$  та високотемпературній фазі(E<sub>U</sub>)<sub>H</sub> при температурі фазового переходу другого  
роду T, яка дорівнює T<sub>c</sub>, знаходять зміни внесків  
температурного  $\Delta\epsilon_{U\downarrow}$  та структурного  $\Delta\epsilon_{U\downarrow}$   
розупорядкування за отриманими при описі тем-  
пературної залежності постійними для досліджу-  
ваного матеріалу в межах однієї фази параметра-  
ми E<sub>U0</sub>, E<sub>U1</sub> та температурою Ейнштейна  $\theta_E$ 

$$\Delta\epsilon_{U\downarrow} = -\Delta\epsilon_{U\uparrow},$$

$$\Delta\epsilon_{U\downarrow} = \frac{E_{U1}^H}{\exp(\theta_E^H/T_c) - 1} - \frac{E_{U1}^L}{\exp(\theta_E^L/T_c) - 1},$$

$$\Delta\epsilon_{U\downarrow} = E_{U0}^H - E_{U0}^L,$$

де E<sub>U1</sub><sup>H</sup> - значення параметра E<sub>U1</sub> у високотемпе-  
ратурній фазі;E<sub>U1</sub><sup>L</sup> - значення параметра E<sub>U1</sub> у низькотемпера-  
турній фазі;E<sub>U0</sub><sup>H</sup> - значення параметра E<sub>U0</sub> у високотемпера-  
турній фазі;E<sub>U0</sub><sup>L</sup> - значення параметра E<sub>U0</sub> у низькотемпера-  
турній фазі; $\theta_E^H$  - значення температури Ейнштейна  $\theta_E$  у висо-  
котемпературній фазі; $\theta_E^L$  - значення температури Ейнштейна  $\theta_E$  у низь-  
котемпературній фазі;T<sub>c</sub> - температура фазового переходу другого ро-  
ду;E<sub>U0</sub>, E<sub>U1</sub> - параметри, що описують температурну  
поведінку урбахівської енергії E<sub>U</sub>.Винахід відноситься до області фізики твердо-  
го тіла, зокрема до способів дослідження фазовихпереходів в твердих тілах, і може бути використа-  
ний як ефективний та надійний спосіб визначення

(13) C2

(11) 90688

(19) UA

зміни внесків структурного та температурного розупорядкування в урбахівську енергію твердого тіла при фазовому переході другого роду.

Відомо, що для багатьох твердих тіл поглинання поблизу краю оптичного поглинання зростає за експоненціальним законом, що пояснюється переходами між хвостами дозволених зон, форма й величина яких залежить від різних типів розупорядкування. Більше того, було встановлено, що температурна та спектральна залежність коефіцієнта поглинання а описується правилом Урбаха [1]:

$$\alpha(h\nu, T) = \alpha_0 \cdot \exp\left[\frac{h\nu - E_0}{E_U(T)}\right], \quad (1)$$

де  $E_U$  - урбахівська енергія, що є мірою розупорядкованості твердого тіла і характеризує ступінь розмиття краю оптичного поглинання;  $\alpha_0$  та  $E_0$  - координати точки збіжності урбахівського "віяла";  $h\nu$  - енергія кванта падаючого світла;  $T$  - температура. Енергетична ширина урбахівського краю оптичного поглинання твердих тіл, як відомо, визначається не тільки температурним, але й структурним розупорядкуванням [2]:

$$E_U(T, X) = K \left( \langle u^2 \rangle_T + \langle u^2 \rangle_X \right), \quad (2)$$

де  $K$  - константа,  $\langle u^2 \rangle_T$  та  $\langle u^2 \rangle_X$  - середньоквадратичні відхилення (зміщення) атомів від їх рівноважних позицій, викликані відповідно температурним та структурним розупорядкуванням кристалічної ґратки. Оскільки зміщення атомів від рівноважних позицій веде до зміни електричного потенціалу кристалічної ґратки, то формулу (2) записують як

$$E_U = k_0 (W_T^2 + W_X^2) = \epsilon_{U,T} + \epsilon_{U,X}, \quad (3)$$

де  $k_0$  - константа,  $W_T^2$  та  $W_X^2$  - середньоквадратичні відхилення від електричного потенціалу ідеально впорядкованої структури, викликані відповідно температурним та структурним розупорядкуванням, а внески температурного  $\epsilon_{U,T}$  та структурного  $\epsilon_{U,X}$  розупорядкування в урбахівську енергію вважаються незалежними, еквівалентними та адитивними. Температурне розупорядкування в твердих тілах виникає за рахунок теплових коливань ґратки, що веде до розмиття краю поглинання за рахунок електрон (екситон)-фононної взаємодії. Структурне розупорядкування за своєю природою може бути власним (викликаним внутрішніми дефектами структури, наприклад, вакансіями чи дислокаціями) та індукованим (викликаним такими зовнішніми чинниками, як відхилення від стехіометрії, легування, іонна імплантація, гідрогенізація і т.д.).

Найбільш близьким до запропонованого способу визначення зміни внесків структурного та температурного розупорядкування в урбахівську енергію твердого тіла при фазовому переході другого роду є метод, який полягає у визначенні внесків температурного та структурного розупорядкування шляхом температурних досліджень краю

оптичного поглинання та послідовного використання моделі Ейнштейна для опису температурної залежності  $E_U$  [3]. Згідно цього методу урбахівська енергія  $E_U$  в моделі Ейнштейна описується за допомогою співвідношення [3]:

$$E_U = E_{U0} + E_{U1} \left[ \frac{1}{\exp(\theta_E / T) - 1} \right], \quad (4)$$

де  $E_{U0}$  та  $E_{U1}$  - деякі постійні величини,  $\theta_E$  - температура Ейнштейна, яка відповідає усередненій частоті фононних збуджень системи невзаємодіючих осциляторів. За отриманими при описі експериментальної залежності  $E_U(T)$  параметрами  $E_{U0}$ ,  $E_{U1}$  та  $\theta_E$  за допомогою співвідношень (3) і (4) знаходять внески температурного  $\epsilon_{U,T}$  та структурного  $\epsilon_{U,X}$  розупорядкування в урбахівську енергію.

Недоліком цього методу є те, що він був розроблений для опису твердотільних систем, в яких не відбуваються фазові переходи, і в такому вигляді не може бути застосований для опису твердотільних кристалічних об'єктів, в яких реалізуються фазові переходи другого роду, що супроводжуються відповідними структурними змінами, а також неперервними змінами таких енергетичних параметрів як ширина забороненої зони та урбахівська енергія.

Завданням винаходу є створення способу визначення зміни внесків структурного та температурного розупорядкування в урбахівську енергію твердого тіла при фазовому переході другого роду, який дозволяв би ефективно та надійно визначати зміни внесків структурного та температурного розупорядкування в урбахівську енергію твердого тіла при фазовому переході другого роду.

Поставлене завдання досягається таким чином, що запропоновано спосіб визначення зміни внесків структурного та температурного розупорядкування в урбахівську енергію твердого кристалічного тіла при фазовому переході другого роду, який включає визначення внесків температурного та структурного розупорядкування шляхом температурних досліджень краю оптичного поглинання твердих тіл, який відрізняється тим, що додатково визначають урбахівську енергію  $E_U$  та, виходячи з неперервності значень урбахівської енергії у низькоенергетичній фазі  $\epsilon_{U,T}$  та високотемпературній фазі  $(E_U)_H$  при температурі фазового переходу другого роду  $T=T_c$ , знаходять зміни внесків температурного  $\Delta\epsilon_{U,T}$  та структурного  $\Delta\epsilon_{U,X}$  розупорядкування за отриманими при описі температурної залежності постійними для досліджуваного матеріалу в межах однієї фази параметрами  $E_{U0}$ ,  $E_{U1}$  та температурою Ейнштейна  $\theta_E$

$$\Delta \epsilon_{U \rightarrow X} = -\Delta \epsilon_{U \rightarrow X},$$

$$\Delta \epsilon_{U \rightarrow X} = \frac{E_{U1}^H}{\exp(E_E^H/T_C) - 1} - \frac{E_{U1}^L}{\exp(E_E^L/T_C) - 1}, \quad (5)$$

$$\Delta \epsilon_{U \rightarrow X} = E_{U0}^H - E_{U0}^L,$$

де  $E_{U1}^H$  - значення параметра  $E_{U1}$  у високотемпературній фазі;

$E_{U1}^L$  - значення параметра  $E_{U1}$  у низькотемпературній фазі;

$E_{U0}^H$  - значення параметра  $E_{U0}$  у високотемпературній фазі;

$E_{U0}^L$  - значення параметра  $E_{U0}$  у низькотемпературній фазі.

$\theta_E^H$  - значення температури Ейнштейна  $\theta_E$  у високотемпературній фазі;

$\theta_E^L$  - значення температури Ейнштейна  $\theta_E$  у низькотемпературній фазі.

Запропонований спосіб визначення зміни внесків структурного та температурного розупорядкування в урбахівську енергію твердого тіла при фазовому переході другого роду, у порівнянні зі способом-прототипом, дозволяє надійно та ефективно визначати зміни внесків структурного та температурного розупорядкування в урбахівську енергію твердого тіла при фазовому переході другого роду шляхом температурних досліджень краю оптичного поглинання.

Спосіб здійснюється наступним чином: спектрометричним методом досліджують спектральні залежності коефіцієнтів поглинання кристалічного твердого тіла при різних температурах. Потім розраховують урбахівську за допомогою формул (5) визначають зміни внесків температурного  $\Delta \epsilon_{U \rightarrow X}$  та структурного  $\Delta \epsilon_{U \rightarrow X}$  розупорядкування.

Приклад конкретного використання запропонованого способу.

За допомогою запропонованого способу визначено зміни внесків температурного  $\Delta \epsilon_{U \rightarrow X}$  та структурного  $\Delta \epsilon_{U \rightarrow X}$  розупорядкування в урбахівську енергію сегнетоелектричного кристала  $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$  при фазовому переході другого роду.

Спектральні залежності коефіцієнтів пропускання  $T$  та відбивної здатності  $g$  досліджувалися за допомогою ґраткового монохроматора МДР-3, а значення коефіцієнтів поглинання  $\alpha$  розраховувалися за формулою

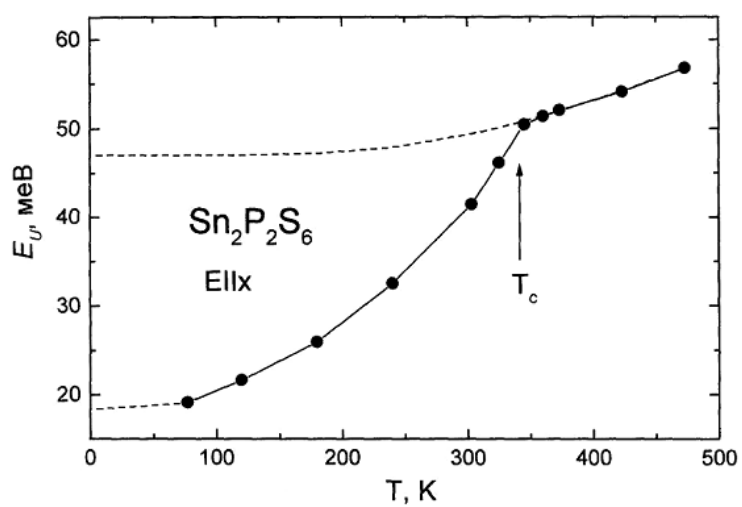
$$\alpha = \frac{1}{d} \ln \left[ \frac{(-r)^2 + \sqrt{(-r)^4 + 4T^2r^2}}{2T} \right], \quad (6)$$

де  $d$  - товщина зразка. Потім розраховувалися значення урбахівської енергії, температурну залежність якої наведено на Фіг.1. Видно, що при фазовому переході другого роду, який реалізується в кристалі  $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$  при  $T_c=337\text{K}$ , зазнають зміни параметри  $E_{U0}$ ,  $E_{U1}$  та  $\theta_E$ , що описують температурні залежності урбахівської енергії. Так, у низькотемпературній фазі ( $T < T_c$ ) вони мають такі значення  $E_{U0}^L = 18,4\text{meV}$ ,  $E_{U1}^L = 37,2\text{meV}$ ,  $\theta_E^L = 313\text{K}$ , тоді як у високотемпературній фазі ( $T > T_c$ ) -  $E_{U0}^H = 47,0\text{meV}$ ,  $E_{U1}^H = 94,0\text{meV}$ ,  $\theta_E^H = 1118\text{K}$ . Це, у свою чергу, приводить до зміни внесків температурного  $\Delta \epsilon_{U \rightarrow X}$  та структурного  $\Delta \epsilon_{U \rightarrow X}$  розупорядкування в урбахівську енергію при фазовому переході другого роду, які складають  $\Delta \epsilon_{U \rightarrow X} = \Delta \epsilon_{U \rightarrow X} = 28,6\text{meV}$ .

Винахід може бути використаний у науково-дослідних лабораторіях при оптичних дослідженнях фазових переходів в твердих тілах з метою їх використання у ролі функціональних елементів для оптоелектроніки.

Джерела інформації:

1. Kurik M.V. Urbach rule (Review) // Phys. Stat. Sol. (a). - 1971. - Vol.8, №1. - P.9-30.
2. Cody G.D., Tiedje T., Abeles B., Brooks B., Goldstein Y. Disorder and the optical-absorption edge of hydrogenated amorphous silicon // Phys. Rev. Lett. - 1981. - Vol.47, №20. - P.1480-1483.
3. Yang Z., Homewood K.P., Finney M.S., Harry M.A., Reeson K.J. Optical absorption study of ion beam synthesized polycrystalline semiconducting  $\text{FeSi}_2$  // J. Appl. Phys. - 1995. - Vol.78, №3. - P.1958-1963. - прототип.



Фиг. 1