

УДК 53.092;538.9; 538.935

О.В. Шуста¹, О.Г. Сливка¹, В.С. Шуста¹, Н.В. Локота²

¹Ужгородський національний університет, вул. Волошина, 54, Ужгород, 88000

²Лужанська ЗОШ І-ІІІ ст, с. Луг, 135 А, Закарпатська область, 90616

e-mail: sasha.shusta@gmail.com

ЕЛЕКТРИЧНА ПРОВІДНІСТЬ КРИСТАЛІВ CuInP_2S_6 , $\text{CuIn}_{1+\delta}\text{P}_2\text{S}_6$, $\text{Ag}_{0,05}\text{Cu}_{0,95}\text{InP}_2\text{S}_6$ ПРИ ВИСОКИХ ГІДРОСТАТИЧНИХ ТИСКАХ

Представлені результати баричних досліджень електричної провідності сегнетиелектричних кристалів CuInP_2S_6 , $\text{CuIn}_{1+\delta}\text{P}_2\text{S}_6$, $\text{Ag}_{0,05}\text{Cu}_{0,95}\text{InP}_2\text{S}_6$ в температурному інтервалі 293-450 К при прикладанні постійного електричного поля. Визначена величина енергії активації та встановлена її барична поведінка. Побудовані фазові p, T -діаграми досліджуваних кристалів та проаналізовані їх особливості.

Ключові слова: сегнетиелектрики, гідростатичний тиск, фазові переходи, фазові діаграми, енергія активації.

Вступ

При атмосферному тиску та температурі $T_c=313\text{K}$ в шаруватих кристалах CuInP_2S_6 [1-3] сегнетиелектрична поляризація виникає в результаті фазового переходу (ФП) першого роду типу “лад-безлад”, перпендикулярно шарам і обумовлена антиколінеарними вкладками за рахунок впорядкування іонів міді і зміщення іонів індію.

Результати досліджень діелектричних властивостей кристалів CuInP_2S_6 [4, 5, 8] виявили суттєву залежність температури сегнетиелектричного фазового переходу від складу вихідної шихти при вирощуванні кристалів CuInP_2S_6 . Для кристалів CuInP_2S_6 при наявності надлишку In понад стехіометричним складом температура фазового переходу T_c зсувається в область високих температур. Так в кристалах $\text{CuIn}_{1+\delta}\text{P}_2\text{S}_6$ ($\delta=0.1$, відповідає 10% надлишку In_2S_3) $T_c=330^\circ\text{C}$. І навпаки, ізоморфна заміна 10% атомів Cu на атоми Ag зменшує температуру фазового переходу до $T_c=285^\circ\text{C}$.

З метою встановлення фазової p, T -діаграми кристалів CuInP_2S_6 збагачених іонами In та при ізоморфній заміні атомів $\text{Cu} \rightarrow \text{In}$ в даній роботі проведені експериментальні дослідження впливу високого гідростатичного тиску на температурну поведінку

електропровідності кристалів CuInP_2S_6 , $\text{CuIn}_{1+\delta}\text{P}_2\text{S}_6$ та $\text{Ag}_{0,05}\text{Cu}_{0,95}\text{InP}_2\text{S}_6$.

Методика і техніка експерименту

Кристали CuInP_2S_6 та $\text{CuIn}_{1+\delta}\text{P}_2\text{S}_6$ для досліджень були вирощені методом газотранспортних реакцій. Кристали $\text{Ag}_{0,05}\text{Cu}_{0,95}\text{InP}_2\text{S}_6$ - вирощені методом Бріджмена. Електроди із срібної пасти наносилися на площини перпендикулярні шарам.

Досліджувані кристали розміщувалися в камері високого гідростатичного тиску, температура середовища якої контролювалася мідь-константановою термопарою, а тиск манганіновим манометром. До кристалу прикладалася постійна напруга від джерела живлення ВІП-10. Струм, що протікав через кристал вимірювався вольтметром-електрометром В7-30.

Експериментальні результати та їх обговорення

На рис. 1-3 наведені температурні залежності електропровідності для кристалів CuInP_2S_6 , $\text{CuIn}_{1+\delta}\text{P}_2\text{S}_6$ і $\text{Ag}_{0,05}\text{Cu}_{0,95}\text{InP}_2\text{S}_6$ одержані при різних значеннях гідростатичного тиску.

Як видно із рис. 1-3 електропровідність зростає із збільшенням температури і терпить злам при

температурі ФП. Визначена по температурним залежностям електропровідності температура ФП при атмосферному тиску в кристалах $\text{CuIn}_{1+\delta}\text{P}_2\text{S}_6$, CuInP_2S_6 і $\text{Ag}_{0,05}\text{Cu}_{0,95}\text{InP}_2\text{S}_6$ відповідно рівна $T_c=331\text{K}$, 315K та 300K , що добре узгоджується із літературними даними [1,4,5,7]. Так, припускаючи лінійну концентраційну залежність температури ФП при заміні іонів Cu на Ag, згідно даних [7] розрахована нами температура ФП в кристалах $\text{Ag}_{0,05}\text{Cu}_{0,95}\text{InP}_2\text{S}_6$ $T_c=299,7\text{K}$.

Використовуючи закон Арреніуса $\sigma = \sigma_0 \exp\left(\frac{-E_A}{kT}\right)$ за нахилом залежностей $\ln\sigma(T)$ від $1/T$ приведених на рис.1-3 можна визначити значення величини енергії активації E_A . Як видно із рис.1-3 в сегнетоелектричній фазі спостерігається відхилення від лінійної залежності температурної поведінки електропровідності побудованої в напівлогарифмічному масштабі, що вказує на неперервне зменшення енергії активації E_A із зменшенням температури. При атмосферному тиску ми отримали наступні значення параметрів, що характеризують провідність в різних фазах кристалів $\text{CuIn}_{1+\delta}\text{P}_2\text{S}_6$: в сегнетоелектричній фазі в околі температури ФП $E_A = 7509$ (К); в парафазі - $E_A = 12391$ (К). Ці дані непогано узгоджуються з результатами, приведеними в роботі [8]. Величина енергії активації E_A в кристалах $\text{CuIn}_{1+\delta}\text{P}_2\text{S}_6$ зменшується при зростанні тиску, як в сегнетоелектричній так і параелектричній фазі. Зміна енергії активації E_A з тиском визначена за результатами наведеними на рис. 1 підлягає закону $E_A(p)=7509- 62 \cdot p$ - в парафазі; $12931-1,04 \cdot p$ -в сегнетофазі (тут і в інших співвідношеннях тиск вимірюється в МПа).

Барична залежність величини $\ln\sigma_0$ в сегнети- та парафазі, відповідно описується законом $\ln\sigma_0(T)=25,5-0,035 \cdot p$ та $\ln\sigma_0(T)=9,93-0,0023 \cdot p$.

На рис.2 наведена залежність $\ln\sigma(T)$ від величини $1/T$ для кристалів CuInP_2S_6 при різних значеннях гідростатичного тиску p .

Зміна енергії активації E_A з тиском в сегнетофазі кристалів CuInP_2S_6 описується

законом $E_A=7809,9-2,5 \cdot p$; в парафазі- $E_A=15930-10,6 \cdot p$. Барична залежність величини $\ln\sigma_0(T)$ в сегнетофазі та парафазі, відповідно описується законом $\ln\sigma_0(T)=11,77-0,013 \cdot p$ та $\ln\sigma_0(T)=44,12 - 0,029 \cdot p$.

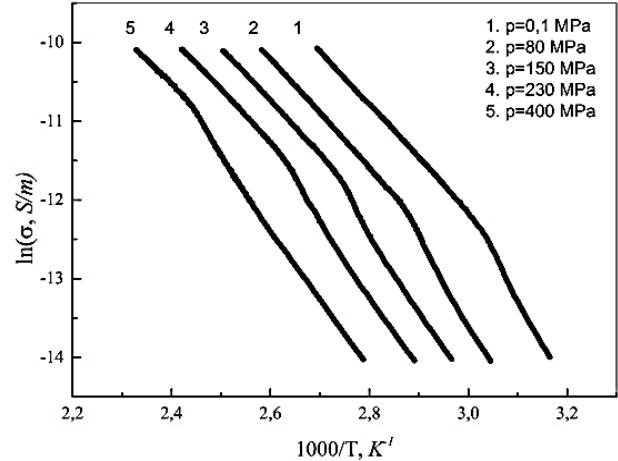


Рис. 1. Залежність $\ln\sigma$ від $1/T$ для кристалів $\text{CuIn}_{1+\delta}\text{P}_2\text{S}_6$ при різних значеннях гідростатичного тиску.

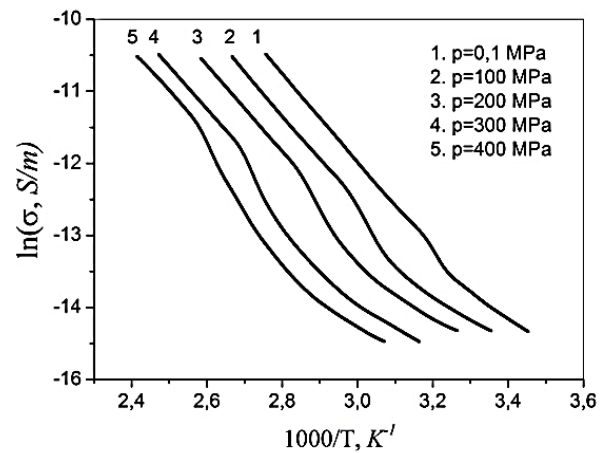


Рис. 2. Залежність $\ln\sigma$ від $1/T$ для кристалів CuInP_2S_6 при різних значеннях гідростатичного тиску.

Аналогічно із рис.3 визначена величина енергії активації та її барична поведінка для кристалів $\text{Ag}_{0,05}\text{Cu}_{0,95}\text{InP}_2\text{S}_6$. В кристалах $\text{Ag}_{0,05}\text{Cu}_{0,95}\text{InP}_2\text{S}_6$ на відміну від кристалів CuInP_2S_6 , і $\text{CuIn}_{1+\delta}\text{P}_2\text{S}_6$ зростання тиску приводить до зростання енергії активації по закону $E_A(p)=6710+3,5 \cdot p$ в парафазі та $E_A(p)=11278,5+8,5 \cdot p$ - в сегнетофазі. Це може свідчити про зміну механізму електропровідності від іонної (Cu^+) характерної для кристалів CuInP_2S_6 до іонної (Ag^+) провідності в кристалах $\text{Ag}_{0,05}\text{Cu}_{0,95}\text{InP}_2\text{S}_6$.

На основі температурних залежностей електричної провідності

одержаних при різних значеннях гідростатичного тиску нами побудовані фазові p, T -діаграми кристалів $\text{CuIn}_{1+\delta}\text{P}_2\text{S}_6$; CuInP_2S_6 ; $\text{Ag}_{0,05}\text{Cu}_{0,95}\text{InP}_2\text{S}_6$, які представлені на рис.4.

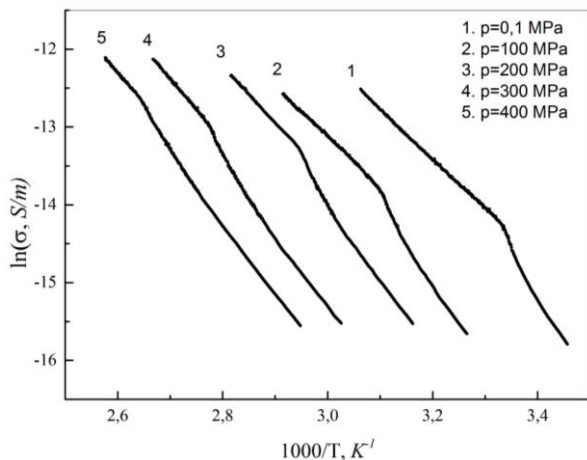


Рис. 3. Залежність $\ln\sigma$ від $1/T$ для кристалів $\text{Ag}_{0,05}\text{Cu}_{0,95}\text{InP}_2\text{S}_6$ при різних значеннях гідростатичного тиску.

Як видно із рис.4 в області температур $T > 340\text{K}$ для всіх досліджуваних кристалів спостерігається відхилення від лінійного закону зростання температури ФП при зростанні тиску p . Як слідує із наших попередніх результатів в цій області спостерігається зростання максимального значення дійсної та уявної частини діелектричної проникності при температурі ФП.

Таку поведінку діелектричних параметрів можна пояснити впливом високої іонної провідності. Зростання іонної провідності в області високих температур досліджуваних кристалів може привести до зменшення температури фазового переходу [6] і, таким чином зумовити нелінійність фазових p, T -діаграм.

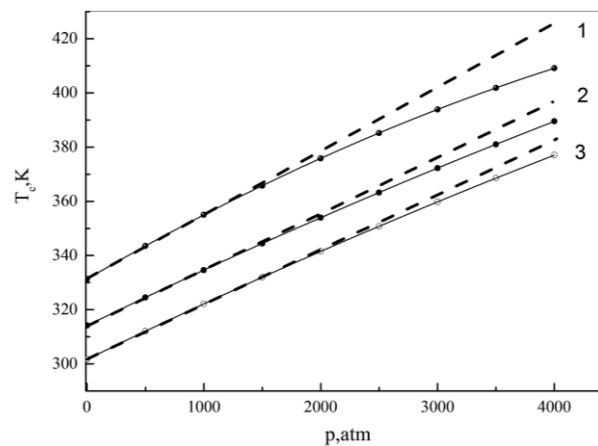


Рис. 4. Фазова p, T -діаграма кристалів $\text{CuIn}_{1+\delta}\text{P}_2\text{S}_6$ -1; CuInP_2S_6 -2; $\text{Ag}_{0,05}\text{Cu}_{0,95}\text{InP}_2\text{S}_6$ -3.

Для кристалів CuInP_2S_6 ; $\text{Ag}_{0,05}\text{Cu}_{0,95}\text{InP}_2\text{S}_6$ $\text{CuIn}_{1+\delta}\text{P}_2\text{S}_6$ барична залежність температури ФП описується законами $T_c(p) = 314,1 + 0,21 \cdot p - 5,50 \cdot 10^{-5} \cdot p^2$; $T_c(p) = 301,7 + 0,21 \cdot p - 5,3 \cdot 10^{-5} \cdot p^2$ та $T_c(p) = 331,3 + 0,25 \cdot p - 1,4 \cdot 10^{-4} \cdot p^2$, відповідно. Коефіцієнт, який характеризує нелінійність зростання температури ФП при зростанні гідростатичного тиску приймає найбільше значення для кристалів $\text{CuIn}_{1+\delta}\text{P}_2\text{S}_6$, які при атмосферному тиску мають найвищу температуру фазового переходу. Це може слугувати додатковим аргументом впливу провідності на величину температури ФП.

Висновки

Барична поведінка для всіх трьох досліджуваних кристалів є нелінійною і обумовлена наявністю високої іонної провідності в області високих температур. Зміна знаку баричної поведінки енергії активації може свідчити про зміну механізму провідності в кристалах $\text{Ag}_{0,05}\text{Cu}_{0,95}\text{InP}_2\text{S}_6$ по відношенню до кристалів $\text{CuIn}_{1+\delta}\text{P}_2\text{S}_6$; CuInP_2S_6 .

СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1. A. Simon, J. Ravez, V. Maisonneuve, C. Payen, and V. B. Cajipe. Paraelectric-Ferroelectric Transition in the Lamellar Thiophosphate CuInP_2S_6 // Chem. Mater.-1994.- 6.-P.1575-1580.
2. V. B. Cajipe, J. Ravez, V. Maisonneuve, A. Simon, C. Payen, E. Fischer. Copper ordering in lamellar CuMP_2S_6 (M= Cr, In): Transition to an antiferroelectric or ferroelectric phase // Ferroelectrics.- 1996, Vol. 185.- P. 135-138
3. V. Maisonneuve, V. B. Cajipe, A. Simon, R. Von Der Muhll, and J. Ravez. Ferrielectric ordering in lamellar CuInP_2S_6 // Physical Review B.-1997.- vol. 56, no. 17.- P. 10860

4. Andrius Dziaugys, Juras Banys and Yulian Vysochanskii. Broadband dielectric investigations of indium rich CuInP_2S_6 layered crystals //Z. Kristallogr.-2011.-vol. 226, №. 2.- P. 171-176.
5. A.Dziaugys, J.Banys, V. Samulionis and Yu. Vysochanskii . Investigation of CuInP_2S_6 family layered crystals for ultrasonic transducers // Applications of Ferroelectrics. ISAF 2009. 18th IEEE International Symposium.-23-27 aug.-2009p. P.1-5.
6. Hallers J.J., Caspers W.T. On the influence of conduction electrons on the ferroelectric Curie temperature //Phys.St.Sol.-1969.-V.36.№2.-P.587-592.
7. A. Džiaugys, J. Banys, V. Samulionis and Y. Vysochanskii. Dielectric and ultrasonic studies of new $\text{Ag}_{0.1}\text{Cu}_{0.9}\text{InP}_2\text{S}_6$ layered ferroelectric compound // ULTRAGARSAS (ULTRASOUND).-2008.- vol.63,№3.- P. 7-10.
8. A. Džiaugys. Influence of impurities on dielectric properties of ferroelectric and superionic crystals // Doctoral dissertation Physical science, Physics (02P).-2011.

Стаття надійшла до редакції 10.06.2015

O.V. Shusta¹, O.G. Slivka¹, V.S. Shusta¹, N.V. Lokota²

¹Uzhhorod National University, Voloshin Str., 54, Uzhhorod, 88000

²Luzhanska ZOSH I-III st, Transcarpathian region, 90616

ELECTRICAL CONDUCTIVITY OF CuInP_2S_6 , $\text{CuIn}_{1+\delta}\text{P}_2\text{S}_6$, $\text{Ag}_{0,05}\text{Cu}_{0,95}\text{InP}_2\text{S}_6$ CRYSTALS UNDER HIGH HYDROSTATIC PRESSURE

The results of the pressure investigations of electrical conductivity of CuInP_2S_6 , $\text{CuIn}_{1+\delta}\text{P}_2\text{S}_6$, $\text{Ag}_{0,05}\text{Cu}_{0,95}\text{InP}_2\text{S}_6$ ferroelectric crystals in temperature range 293-450 K at constant electrical field are presented. Values of activation energy and their pressure dependences have been determined. The phase p,T diagram has been built and their peculiarities have been analyzed.

Keywords: ferroelectrics, hydrostatic pressure, phase transitions, phase diagrams, activation energy.

О.В. Шуста¹, А.Г. Сливка¹, В.С. Шуста¹, Н.В. Локота²

¹Ужгородський національний університет, ул. Волошина 54, Ужгород, 88000

²Лужанская ООШ I-III ст, с. Луг, 135 А, Закарпатская область, 90616

ЭЛЕКТРИЧЕСКАЯ ПРОВОДИМОСТЬ КРИСТАЛЛОВ CuInP_2S_6 , $\text{CuIn}_{1+\delta}\text{P}_2\text{S}_6$, $\text{Ag}_{0,05}\text{Cu}_{0,95}\text{InP}_2\text{S}_6$ ПРИ ВЫСОКИХ ГИДРОСТАТИЧЕСКИХ ДАВЛЕНИЯХ

Представлены результаты барических исследований электрической проводимости сегнетиэлектрических кристаллов CuInP_2S_6 , $\text{CuIn}_{1+\delta}\text{P}_2\text{S}_6$, $\text{Ag}_{0,05}\text{Cu}_{0,95}\text{InP}_2\text{S}_6$ в температурном интервале 293-450 К при приложении постоянного электрического поля. Определена величина энергии активации и установлена ее барическая зависимость. Построены фазовые p,T -диаграммы исследованных кристаллов и проанализированы их особенности.

Ключевые слова: сегнетиэлектрики, гидростатическое давление, фазовые переходы, фазовые диаграммы, энергия активации.