

УДК 537.226+53.092

В.Ю. Біганич, І.Ю. Куриця, Е.І. Герзанич

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

ВПЛИВ ГІДРОСТАТИЧНОГО ТИСКУ НА ДІЕЛЕКТРИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ СЕГНЕТИЕЛЕКТРИКА $\text{CuInP}_2(\text{Se}_{0,5}\text{S}_{0,5})_6$

Досліджено вплив температури та гідростатичного тиску на аномалії діелектричної проникності ϵ , тангенса кута діелектричних втрат $\text{tg}\delta$ і температуру Кюрі T_c при фазовому переході в кристалі $\text{CuInP}_2(\text{Se}_{0,5}\text{S}_{0,5})_6$. Показано, що з підвищенням тиску залежності $\epsilon(T)$, $\text{tg}\delta(T)$ і T_c зсуваються в область високих температур з коефіцієнтом $dT_c/dp = 34,2 \text{ K/ГПа}$.

Ключові слова: сегнетиелектрик, фазовий перехід, гідростатичний тиск.

Вступ

Кристали $\text{CuInP}_2(\text{Se}_{0,5}\text{S}_{0,5})_6$ належать до сегнетиелектричних твердих розчинів $\text{CuInP}_2(\text{Se}_x\text{S}_{1-x})_6$, які утворюються шляхом ізовалентної заміни атомів халькогену в сполуках CuInP_2S_6 та $\text{CuInP}_2\text{Se}_6$ і мають кристалічні ґратки з шаруватою структурою. Шари формуються із атомів S(Se), в якому атоми Cu, In та P-P пари заповнюють октаедричні пустоти. Між шарами діють сили Ван-дер-Ваальса.

У кристалах CuInP_2S_6 має місце при $T=315 \text{ K}$ сегнетиелектричний фазовий перехід (ФП) першого роду, який супроводжується зміною симетрії $C2/c$ (парафаза) на Cc (сегнетифаза). В кристалах $\text{CuInP}_2\text{Se}_6$ при $T=225 \text{ K}$ також реалізується сегнетиелектричний ФП першого роду із зміною симетрії $P\bar{3}1c$ (парафаза) на $P31c$ (сегнетифаза). Для обох кристалів ФП являються переходами типу лад-безлад і відбуваються в основному за рахунок впорядкування катіонів міді в багатоямному потенціалі, який формується атомами халькогену в аніонній підґратці $[\text{P}_2\text{S}(\text{Se})_6]^{4-}$ [1, 2]. Ізовалентна заміна атомів $\text{S} \rightarrow \text{Se}$ в розглянутих твердих розчинах призводить до пониження температури Кюрі, як зі сторони CuInP_2S_6 , так і $\text{CuInP}_2\text{Se}_6$. Для кристала $\text{CuInP}_2(\text{Se}_{0,5}\text{S}_{0,5})_6$ при $p=p_{\text{атм}}$ вона є рівною $T_c=124 \text{ K}$.

Згідно з даними рентгеноструктурних досліджень, в області концентрацій $0 \leq x \leq 0,3$ структура кристалів

$\text{CuInP}_2(\text{Se}_x\text{S}_{1-x})_6$ є моноклинною, а в області $0,4 \leq x \leq 1,0$ – тригональною. При зростанні x параметри елементарної комірки в обох випадках зростають. Характерною особливістю цієї залежності є те, що в тригональній фазі поблизу $x=0,75$ має місце структурне впорядкування, в результаті якого стрибком міняється параметр решітки a , і, відповідно, об'єм елементарної комірки.

На межі існування моноклинної і тригональної фаз стрибком змінюються всі параметри елементарної комірки, що обумовлено морфотропним ФП першого роду. При цьому в неполярній фазі симетрія кристалу міняється із $C2/c$ на $P\bar{3}1c$, а в полярній із Cc на $P31c$ [3]. В області концентрацій $0,4 \leq x \leq 0,8$ існує певна надструктура – квазітригональна фаза, яка містить локальні моноклинні деформації різного знаку. Зміна симетрії кристалеві решітки із тригональної до моноклинної при морфотропному ФП пов'язана з протифазним поворотом структурних груп $\text{PS}(\text{Se})_3$ в шарах структури. При цьому має місце подвоєння об'єму елементарної комірки. З структурним ФП пов'язана нестійкість коливань B_g (м'яка мода) тригональної фази кристалів у високо-симетричній точці М на межі зони Бріллюена. В моноклинній парафазі м'яка мода симетрії A_g локалізується уже в центрі зони Бріллюена [4, 5].

Дослідження ФП в кристалах $\text{CuInP}_2(\text{Se}_x\text{S}_{1-x})_6$ при високих тисках

показали, що в тригональній фазі при $0,8 \leq x \leq 1,0$ баричні коефіцієнти зсуву температури Кюрі є від'ємними, а в моноклінній фазі при $0 \leq x \leq 0,3$ – додатними. При $x \approx 0,75$ має місце інверсія знаку коефіцієнта dT_c/dp [6, 7]. Слід було чекати, що в кристалах із області квазітригональної фази температура Кюрі буде зростати з підвищенням тиску. Для встановлення залежності $T_c(p)$ в даній роботі досліджено вплив температури та гідростатичного тиску на аномалії ϵ і $\text{tg}\delta$ при сегнетоелектричному ФП $\text{CuInP}_2(\text{Se}_{0,5}\text{S}_{0,5})_6$ – одного із кристалів твердих розчинів квазітригональної фази.

Методика експерименту

Досліджувані кристали вирощені методом хімічних транспортних реакцій і мали вигляд пластинок розміром $5 \times 5 \times 0,1$ мм. Для визначення ϵ на поверхню кристалу наносились електричні контакти за допомогою срібної пасти. Величина ϵ розраховувалась за формулою плоского конденсатора. Електроємність визначалась цифровим вимірювачем LCR E7-12 на частоті 1 МГц з точністю $1 \cdot 10^{-3}$ пФ. Зразок кристалу знаходився в термостатованій камері, у середовищі технічного бензину. Камера за допомогою капіляра з'єднана з генератором високого тиску. Температура в камері вимірювалась мідь-константановою термопарою з точністю 0,1 К, а величина тиску фіксувалась пружинним манометром на 10^4 атм. класу точності 1.0 [8].

Експериментальні результати та їх обговорення

На рис. 1 представлені температурні залежності діелектричної проникності кристалу $\text{CuInP}_2(\text{Se}_{0,5}\text{S}_{0,5})_6$ при різних величинах гідростатичного тиску. Видно, що аномалії в залежностях $\epsilon(T)$ в області ФП є сильно розмитими, а величина ϵ_{max} значно менша за відповідні значення для CuInP_2S_6 та $\text{CuInP}_2\text{Se}_6$, для яких $\epsilon_{\text{max}} \approx 3 \cdot 10^2$. Такий характер залежності $\epsilon(T)$ свідчить, що дефекти, індуковані заміщенням атомів халькогену в аніонній підґратці, а також

дефекти структури квазітригональної фази, яка містить локальні моноклінні області, суттєво впливають на багатоямний потенціал для сегнетивних іонів і значно руйнують дальній сегнетоелектричний порядок. З рис. 1 також слідує, що з підвищенням гідростатичного тиску аномалія ϵ

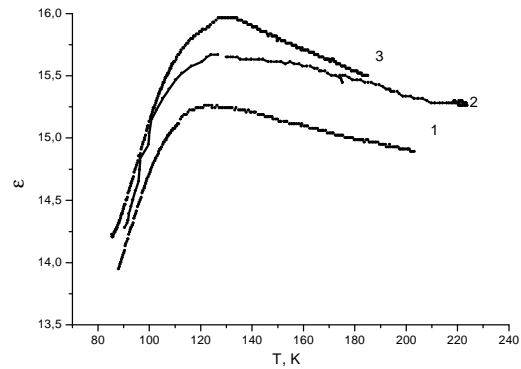


Рис. 1. Залежність $\epsilon(T)$ кристалу $\text{CuInP}_2(\text{Se}_{0,5}\text{S}_{0,5})_6$ при різних величинах гідростатичного тиску. р, ГПа: 1 - 0,0001; 2 - 0,1; 3 - 0,22.

при ФП зсувається в область високих температур, а величина ϵ_{max} при цьому зростає.

На рис. 2 приведені температурні залежності діелектричних втрат $\text{tg}\delta(T)$ при

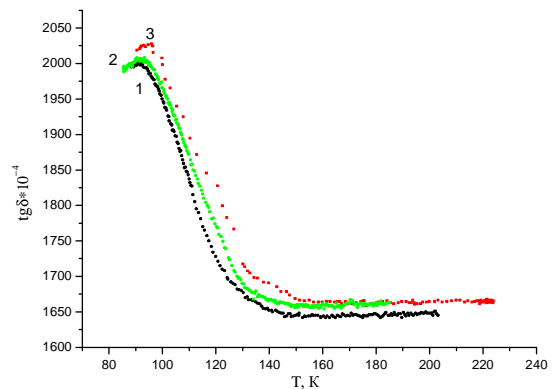


Рис. 2. Температурні залежності $\text{tg}\delta$ кристалів $\text{CuInP}_2(\text{Se}_{0,5}\text{S}_{0,5})_6$ при різних величинах гідростатичного тиску. р, ГПа: 1 - 0,0001; 2 - 0,1; 3 - 0,22.

фіксованих тисках. Видно, що максимум $\text{tg}\delta$ знаходиться дещо нижче за температуру Кюрі, а в сегнетоелектричній фазі його значення більше, ніж в парафазі. Величину діелектричних втрат, як відомо, характеризують відношенням активної складової струму, який тече через зразок, до реактив-

ної складової. В сегнетоелектриків діелектричні втрати в значній мірі обумовлені втратами на гістерезис і визначаються добутком коерцитивної сили на орієнтаційну поляризацію. Положення максимуму $\text{tg}\delta$ нижче T_c пояснюється ростом поляризації і коерцитивної сили. При пониженні температури коерцитивна сила зростає і орієнтаційна частина поляризації зменшується, що веде, як видно із рис. 2, до зменшення втрат. Із рис. 2 також слідує, що вище T_c при зростанні температури значення $\text{tg}\delta$ не змінюється. На відміну від цього в кристалах $\text{CuInP}_2(\text{Se}_x\text{S}_{1-x})_6$ в діапазонах $0 \leq x \leq 0,3$ та $0,7 \leq x \leq 1,0$ величина $\text{tg}\delta$ зростає вище T_c при підвищенні температури, що пояснюється зростанням провідності із-за проникнення іонів Cu^+ у міжшаровий простір [6, 7]. Провідність зменшується в середині концентраційного інтервалу твердих розчинів $\text{CuInP}_2(\text{Se}_x\text{S}_{1-x})_6$ і сягає при $x=0,5$ мінімального значення [9]. Останнє, як слідує із результатів хіманалізу [10], зв'язано з відхиленням від стехіометрії в бік збіднення на атоми міді.

На рис. 3, представлена p, T – діаграма сегнетоелектрика $\text{CuInP}_2(\text{Se}_{0,5}\text{S}_{0,5})_6$.

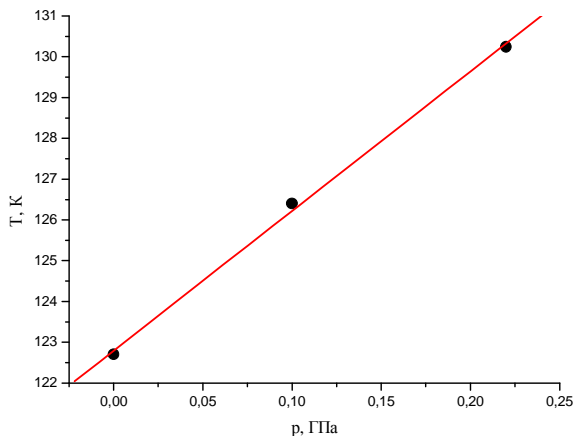


Рис. 3. p, T –діаграма кристалу $\text{CuInP}_2(\text{Se}_{0,5}\text{S}_{0,5})_6$.

Видно, що з підвищенням тиску температура Кюрі зростає з коефіцієнтом $dT_c/dp = 34,2 \text{ K/ГПа}$. Це зростання можна пояснити наступним чином. Відомо, що в сегнетоелектриках і антисегнетоелектриках температура Кюрі може зростати або зменшуватись з тиском в залежності від механізму впорядкування при ФП. В сегнетоелектричних кристалах $\text{CuInP}_2(\text{Se}_x\text{S}_{1-x})_6$, як було вказано в [7], ФП

являються переходами змішаного типу: зміщення та лад-безлад. Спусковим механізмом ФП є впорядкування іонів міді, які вище T_c рухаються в багатоявному потенціалі перпендикулярно шарам кристалу. Заморожування руху іонів міді призводить до зміщення більш важких атомів індію вздовж полярної осі. Про такий механізм ФП в кристалах $\text{CuInP}_2(\text{Se}_{0,5}\text{S}_{0,5})_6$ свідчать зокрема результати вимірювань діелектричної проникності. Була розрахована константа Кюрі-Вейса, яка при $p=p_{\text{атм}}$ рівна $C_w=4,3 \cdot 10^4 \text{ K}$, що за порядком величини є характерною для ФП із змішаним механізмом впорядкування. Зростання тиску призводить до зменшення величини C_w , яка при $p=0,22 \text{ ГПа}$ складає $2,6 \cdot 10^4 \text{ K}$.

Для кристалів з ФП типу зміщення як з конденсацією м'якої моди в центрі зони Бріллюена ($\vec{q}=0, \vec{q}$ – хвильовий вектор фонона), так і на її межі ($\vec{q} \neq 0$), характерною ознакою є аномальна температурна залежність розм'якшення «критичного» решіткового коливання, частота ω_M якого визначається співвідношенням

$$\omega_M^2 = K(T - T_c), \quad (1)$$

де K – константа. Із (1) слідує, що при $T \rightarrow T_c$ $\omega_M^2 \rightarrow 0$. З другої сторони на іони в сегнетоелектрику діють дві сили: близькодії $F_{\text{бл}}$ і далекодії $F_{\text{дал}}$. Перші є повертаючими, а другі – силами диполь-дипольної взаємодії, які створюють поляризаційний стан. Обидві ці сили направлені в протилежні сторони і електростатична взаємодія призводить до зменшення частот, пом'якшення коливань [11]. Тому можна записати

$$\omega_M^2 \sim F_{\text{бл}} - F_{\text{дал}}. \quad (2)$$

Із (2) слідує, що при $F_{\text{бл}}=F_{\text{дал}}$, $\omega_M^2 \rightarrow 0$.

Під впливом гідростатичного тиску, коли змінюються міжатомні відстані r в кристалі, $F_{\text{бл}} \sim r^{-3}$ зростає швидше, ніж $F_{\text{дал}} \sim r^{-10}$. Тому для сегнетоелектриків типу зміщення з конденсацією м'якої моди в центрі зони Бріллюена, наприклад в BaTiO_3 , температура Кюрі знижується при підвищенні тиску. Для кристалів, у

яких ФП зв'язані з конденсацією м'якої моди на межі зони Бріллюена, переходів із зміною числа атомів в елементарній комірці, наприклад в антисегнетоелектрику SrTiO_3 , розрахунки в рамках динаміки кристалічної решітки показали, що в цьому випадку роль сил далеко- і близькодії міняється місцями, і тому під впливом тиску T_c зсувається в область високих температур [12].

Враховуючи вищесказане, а також те, що кристали $\text{CuInP}_2(\text{Se}_{0,5}\text{S}_{0,5})_6$ є із області квазітригональної фази, де м'яка мода конденсується на межі зони Бріллюена і має місце зміна числа атомів в елементарній комірці, зростання з тиском температури Кюрі якісно можна пояснити пом'якшенням «критичного» решіткового коливання частоти ω_M при зменшенні між-атомних відстаней в кристалі.

Для сегнетоелектриків з ФП типу лад-безлад, у яких має місце впорядкування частинок між кількома положеннями рівноваги, залежність температури Кюрі від тиску пояснюється дещо по іншому. За наявності в кристалах ефекту тунелювання, що є конкуруючим до процесів випадкових перескоків частинок через потенціальний бар'єр із-за теплових флуктуацій енергії, температура Кюрі визначається співвідношенням двох констант в гамільтоніані ізингового типу [13]

$$T_c = \frac{2J_0}{k_A} \frac{\frac{Q}{J_0}}{\ln \frac{\frac{Q}{J_0} - 1}{\frac{Q}{J_0} + 1}}, \quad (3)$$

де Q – константа тунелювання, J_0 – Ізіногова константа взаємодії частинок, k_B – постійна Больцмана. З формули (3) слідує, що при зростанні тунелювання T_c зменшується, а при $\frac{Q}{J_0} \rightarrow 1$ $T_c \rightarrow 0$.

Як приклад використання описаного підходу для пояснення баричного зсуву температури Кюрі в сегнетоелектриках з ФП типу лад-безлад, наведемо відомі результати для кристалів KN_2PO_4 [11]. Основним механізмом, який призводить до появи спонтанної поляризації в цих

кристалах є впорядкування протонів на водневих зв'язках в двоїмому потенціалі. Високий тиск спотворює форму потенціального рельєфу, зменшуючи відстані між мінімумами. Останнє призводить до зростання константи тунелювання Q , і, відповідно, зменшення константи взаємодії J_0 , що спричинює пониження температури Кюрі.

Якщо в сегнетоелектрику є постійні дипольні моменти, як, наприклад, в тригліцинселенаті, і ФП зв'язаний з їх впорядкуванням, то баричний коефіцієнт зсуву температури Кюрі є додатний [14]. В цих кристалах тунелювання незначне, і високий тиск призводить до збільшення ізингових констант і, відповідно, до зростання впорядковуючого поля диполь-дипольної взаємодії.

В кристалах з іонною провідністю, таких, як сегнетоелектрики $\text{CuInP}_2\text{Se}(\text{S})_6$, в парафазі немає «готових» диполів і основним механізмом ФП являється впорядкування іонів міді в багатоявному потенціалі та зміщення атомів фосфору вздовж полярної осі. Ефект тунелювання тут є незначний. Тому додатний коефіцієнт $\frac{dT_c}{dp}$ в кристалах $\text{CuInP}_2(\text{Se}_{0,5}\text{S}_{0,5})_6$ можна очевидно пояснити тим, що основну роль в механізмі впорядкування при ФП грає зростаюче з тиском впорядковуюче поле диполь-дипольної взаємодії.

Разом з тим слід підкреслити, що характер залежностей $\varepsilon(T)$, які приведені на рис. 1, є типовим для релаксорів, тобто сегнетоелектриків з сильно розмитими ФП, у яких при деякій температурі нижче T_c виникає фаза дипольного скла.

Висновки

Сегнетоелектричний ФП в кристалах $\text{CuInP}_2(\text{Se}_{0,5}\text{S}_{0,5})_6$ являється сильно розмитий із-за суттєвого впливу на багатоямний потенціал для сегнетіактивних іонів дефектів, що утворюються внаслідок ізо-валентної заміни атомів халькогену в аніонній підгратці та дефектів структури квазітригональної фази, яка містить моноклінні області. Під впливом гідростатичного тиску ε_{max} зростає і зміщується в область високих температур. Тангенс кута

діелектричних втрат має максимальне значення нижче температури ФП і зсувається з тиском в область високих температур. В параелектричній фазі вище T_c величина $\text{tg}\delta$ не змінюється. Константа Кюрі-Вейса при $p=p_{\text{атм}}$ рівна $C_w=4,3 \cdot 10^4$ К, що за порядком величини є характерною для ФП змішаного типу: зміщення та лад-безлад. Під впливом гідростатичного тиску значення C_w зменшується і має при $p=0,22$ ГПа величину $2,6 \cdot 10^4$ К. Коефіцієнт

зсуву температури Кюрі з тиском складає

$$\frac{dT_c}{dp} = 34,2 \text{ K/ГПа}.$$

Баричний зсув температури Кюрі в область високих температур якісно пояснюється пом'якшенням «критичного» решіткового коливання частоти ω_M та ростом диполь-дипольної взаємодії при зменшенні міжатомних відстаней в кристалі.

СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1. Maisonneuve V., Evain M., Payen C., Cajipe V.B., Molinie P. Room-temperature crystal structure of the layered $\text{Cu}^{\text{I}}\text{In}^{\text{III}}\text{P}_2\text{S}_6$ // *J.Alloys and Compounds*. – 1995. – Vol.218. – P. 157-164.
2. Bourdon X., Maisonneuve V., Cajipe V.B., Payen C., Ravez J., Fischer J.E. Copper sublattice ordering in layered CuMP_2Se_6 (M=Cr, In) // *J.Alloys Compounds*. – 1999. – Vol.283. – P. 122-127.
3. Vysochanskii Yu, Beley L., Perechinskij S., Gurzan M.I., Molnar A.A., Mykajlo O., Tovt V., Stephanovich V. Phase transition and disordering effect in $\text{CuInP}_2\text{S}(\text{Se})_6$ layered ferrielectrics // *Ferroelectrics*. – 2004. – Vol.298. – P. 361-366.
4. Белей Л.М., Стефанович В.О., Гурзан М.І., Приц І.П., Височанський Ю.М. Фонові спектри кристалів $\text{CuInP}_2\text{S}(\text{Se})_6$ // *Науковий вісник УжНУ. Сер. Фізика*. – 2006. – №19. – С. 37-43.
5. Beley L., Mykajlo O., Stephanovich V., Studenyak I., Gurzan M., Vysochanskii Yu. Dipole glassy state evidence for $\text{CuInP}_2(\text{Se}_x\text{S}_{1-x})_6$ ferrielectric mixed crystals on raman scattering and optical absorption data // *Ukr. J. Phys. Opt.* – 2007. – Vol.8, №1. – P. 13-24.
6. Біганич В.Ю., Куриця І.Ю., Шуста В.С., Герзанич О.І. Фазові переходи в кристалах $\text{CuInP}_2(\text{Se}_x\text{S}_{1-x})_6$ в області $0 \leq x \leq 0.3$ при всебічному стисненні та p, T, x -діаграма // *Науковий вісник УжНУ. Сер.Фізика*. – 2010. – №27. – С. 21-28.
7. Біганич В.Ю., Герзанич О.І. Вплив гідростатичного тиску на сегнетоелектричний фазовий перехід в кристалах $\text{CuInP}_2(\text{Se}_x\text{S}_{1-x})_6$ в діапазоні $0,7 \leq x \leq 1,0$ та фазова p, T, x -діаграма // *Науковий вісник УжНУ. Сер.Фізика*. – 2012. – №32 – С. 7-13.
8. Герзанич О.І. Сегнетоелектрики групи $A_2^{\text{IV}}B_2^{\text{V}}C_6^{\text{VI}}$ під впливом високого тиску. – Львів: Видавець Сорока Т.Б., 2008. – 124 с.
9. Майор М.М., Врабель В.Т., Приц І.П., Корда Н.Ф., Гурзан М.И., Височанський Ю.М. Диелектрические свойства твердых растворов $\text{CuInP}_2(\text{Se}_x\text{S}_{1-x})_6$ // *Фізика твердого тела*. – 2005. – Т.47, №9. – С. 1670-1675.
10. Мотря С.Ф., Приц І.П., Ворошилов Ю.В., Поторий М.В., Балог Й.С., Товт В.В. Физико-химическое взаимодействие в системах CuInP_2S_6 - $\text{CuInP}_2\text{Se}_6$ // *Журнал неорганической химии РАН*. – 2004. – Т.49. – С. 533-536.
11. Блинц Р., Жекш Б. Сегнетоэлектрики и антисегнетоэлектрики. Динамика решетки: Перев. с англ. / Под ред. Л.А. Шувалова. – Москва: Мир, 1975. – 398 с.
12. Samara G.A. Vanishing of the ferroelectricity in displacive and hydrogen-bond ferroelectrics at high pressure // *Ferroelectrics*. – 1974. – Vol.7, №1-4. – P. 221-224.
13. Струков Б.А., Леванюк А.П. Физические основы сегнетоэлектрических явлений в кристаллах. – Москва: Наука, 1983. – 240 с.

14. Александрова И.П., Репета В.С.,
Чекмасова Т.И., Константинова В.П.
Механизмы сегнетоэлектрического и
индуцированного давлением фазовых

переходов в дейтерированом тригли-
цинсульфате // Физика твердого тела. –
1976. – Т.18. – С. 1311-1319.

Стаття надійшла до редакції 06.11.2013

V.Yu. Bihanych, I.Yu. Kuritsa, E.I. Gerzanych

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

INFLUENCE OF HYDROSTATIC PRESSURE ON THE DIELECTRIC PROPERTIES OF FERRIELECTRIC $\text{CuInP}_2(\text{Se}_{0,5}\text{S}_{0,5})_6$

The influence of temperature and hydrostatic pressure on anomalies of permittivity ε , dielectric loss tangent $\text{tg}\delta$ and Curie temperature T_c at the phase transition in the crystal $\text{CuInP}_2(\text{Se}_{0,5}\text{S}_{0,5})_6$ are investigated. It is shown that with increasing pressure dependence $\varepsilon(T)$, $\text{tg}\delta(T)$ and T_c is shifted into the region of high temperature with a coefficient $dT_c/dp = 34,2 \text{ K/GPa}$.

Keywords: ferrielectric, phase transition, hydrostatic pressure.

В.Ю. Биганич, И.Ю. Курица, Е.И. Герзанич

Ужгородский национальный университет, ул. Волошина, 54, 88000, Ужгород

ВЛИЯНИЕ ГИДРОСТАТИЧЕСКОГО ДАВЛЕНИЯ НА ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СЕГНЕТИЭЛЕКТРИКА $\text{CuInP}_2(\text{Se}_{0,5}\text{S}_{0,5})_6$

Исследовано влияния температуры та гидростатического давления на аномалии диэлектрической проницаемости ε , тангенса угла диэлектрических потерь $\text{tg}\delta$ и температуры Кюри T_c при фазовом переходе в кристалле $\text{CuInP}_2(\text{Se}_{0,5}\text{S}_{0,5})_6$. Показано, что с повышением давления зависимости $\varepsilon(T)$, $\text{tg}\delta(T)$ и T_c сдвигаются в область высоких температур с коэффициентом $dT_c/dp = 34,2 \text{ K/ГПа}$.

Ключевые слова: сегнетиэлектрик, фазовый переход, гидростатическое давление.