

УДК 536.42; 537.226.4; 537.226.8

М.М. Медулич, М.М. Майор, А.А. Когутич, С.Ф. Мотря
Ужгородський національний університет, 88000, Ужгород, вул. Волошина, 54
e-mail: mihail-mayor@rambler.ru

ОСОБЛИВОСТІ ДІЕЛЕКТРИЧНОЇ ПОВЕДІНКИ ПРИ ФАЗОВОМУ ПЕРЕХОДІ В ШАРУВАТИХ СЕГНЕТОЕЛЕКТРИКАХ $\text{CuInP}_2\text{S}(\text{Se})_6$

Проведені дослідження особливостей сегнетоелектричного упорядкування в кристалах $\text{CuInP}_2\text{Se}_6$ діелектричними методами. Встановлено, що в околі фазового переходу значний вклад в діелектричний відгук має кластерну природу. Аналізується вплив розупорядкування, індукованого заміщенням в аніонній і катіонній підгратках, на дипольне упорядкування в досліджуваних кристалах.

Ключові слова: діелектрична проникність, сегнетоелектрики, фазовий перехід, діелектричний відгук, гістерезис, час релаксації.

Вступ

Дослідженню фазових переходів (ФП) діелектричними методами в шаруватих сегнетоелектриках $\text{CuInP}_2\text{S}(\text{Se})_6$ присвячено в літературі кілька робіт [1, 2]. Діелектрична спектроскопія, виконана в широкому частотному інтервалі в кристалі CuInP_2S_6 , виявила релаксаційну м'яку моду, яка лежить в МГц-вому частотному діапазоні відповідно до концепції ФП типу «порядок-безпорядок». Встановлено, що діелектрична релаксація з наближенням до ФП з боку параелектричної фази набуває полідисперсного характеру. Коефіцієнт розподілу часів релаксації α у формулі Коул-Коула поблизу температури фазового переходу T_c досягає значень ~ 0.20 . Слід зазначити, що релаксаційний внесок у діелектричний відгук у точці ФП складає ~ 100 од. [1]. Дещо інша ситуація була виявлена в кристалі $\text{CuInP}_2\text{Se}_6$. Полідисперсний характер релаксації з $\alpha=0.14$ має місце далеко від ФП – 20-25 К вище T_c . З наближенням до ФП α збільшується і досягає значення 0.40 при T_c [2]. При цьому слід зазначити, що діелектрична проникність в цьому кристалі в області ФП значно вища в порівнянні з CuInP_2S_6 . У відібраних зразках ϵ' в максимумі досягає значень ~ 3000 од.

Структурні дослідження CuInP_2S_6 свідчать про те, що сегнетоелектричний параметр порядку в цих кристалах є

результатом різниці в заселеності іонами міді станів з утворенням в елементарній комірниці негативного і позитивного дипольних моментів [3]. Ці дослідження також стверджують, що певна частина іонів міді в температурному інтервалі $\sim 16\text{K}$ нижче T_c залишається в центросиметричних положеннях. Виникає питання: таке співіснування фаз – це фундаментальна властивість, пов'язана з дипольним упорядкуванням у кристалах цього типу, чи воно зумовлене дефектами кристалічної ґратки.

Як впливає з результатів структурних досліджень, потенціал для сегнетоактивних іонів міді при ФП, очевидно, має більш складну форму, ніж двохямний, зазвичай розглядуваний у випадку ФП типу порядок-безпорядок. Тому, через наявність складного рельєфу в динаміці сегнетоактивних іонів, слід чекати деяких особливостей в поведінці фізичних властивостей при ФП.

Нами в цій роботі зроблена спроба з'ясувати прояв цих особливостей шляхом дослідження діелектричних властивостей, беручи до уваги відомі в літературі результати.

Методика експерименту

У зв'язку з тим, що в процесі росту методом хімічних транспортних реакцій важко забезпечити умови стехіометричності для кристалів $\text{CuInP}_2\text{S}(\text{Se})_6$ (навіть кристали з одної ростової ампули трохи

відрізняються за властивостями) [4], нами спеціально відбиралися зразки, що задовольняють наступним критеріям: низькі діелектричні втрати в параелектричній фазі, максимальні значення ϵ' в точці ФП, мінімальне розмиття діелектричної аномалії. Для порівняння наводяться результати, отримані для номінально чистих зразків (зразок типу 2).

Діелектричні вимірювання виконані з використанням LC-метра Е7-14 при частоті вимірювального поля 10 кГц. Зразки у формі тонких пластинок 20-50 мкм з нанесеними на великі площини (перпендикулярно полярному напрямку) електродами з срібної пасти поміщалися в кріостат. Температурні вимірювання виконані в квазістатичному режимі зі швидкістю зміни температури 0.2-0.3 К/хв.

Результати і їх обговорення

На рис. 1 наведені температурні залежності ϵ' , ϵ'' і $1/(\epsilon' - 28)$ для зразка $\text{CuInP}_2\text{Se}_6$, який демонструє дуже вузький діелектричний максимум при ФП з максимальними значеннями $\epsilon' \sim 3000$ од. і низьким рівнем діелектричних втрат у параелектричній фазі (зразок типу 1). У параелектричній фазі температурна залежність ϵ' добре описується формулою Кюри-Вейса при значенні $\epsilon_\infty = 28$, що відповідає фоновому вкладу і вкладу електронної поляризації. Це значення узгоджується з ϵ_∞ , отриманим з підгонки частотних залежностей діелектричної проникності формулою Коула-Коула [2]. Привертає до себе увагу той факт, що незважаючи на те, що вимірювальна частота в експерименті 10 кГц знаходиться далеко за межами частотного інтервалу, в якому спостерігається фундаментальна діелектрична дисперсія, пов'язана з процесами упорядкування (10^8 - 10^{10} Гц), з наближенням до ФП з боку параелектричної фази спостерігається збільшення діелектричних втрат від температур $\sim T_c + 7$ К. При цьому в такого типу зразках максимум ϵ'' , як видно з рис. 1, має майже симетричну форму.

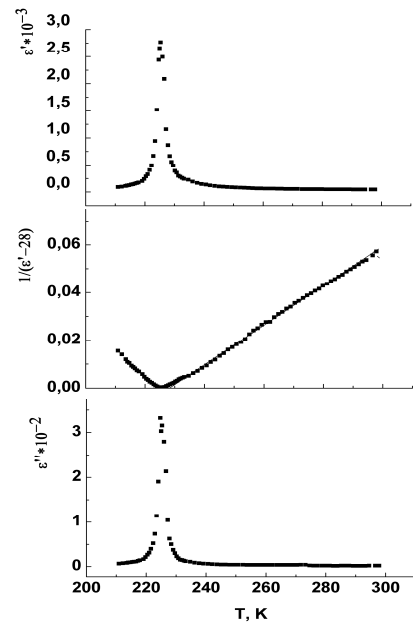


Рис. 1. Температурні залежності ϵ' , $1/(\epsilon' - 28)$ і ϵ'' для кристалу $\text{CuInP}_2\text{Se}_6$ на частоті вимірювального поля 10 кГц.

У зразках типу 2 поведінка ϵ' і ϵ'' з боку параелектричної фази якісно подібна, як в зразках типу 1, за винятком того факту, що ϵ' в максимумі досягає менших значень і сам максимум при вимірюванні в режимі охолодження більш розмитий.

Слід зазначити, що незважаючи на те, що ФП у $\text{CuInP}_2\text{Se}_6$ другого роду, температурні залежності ϵ' при зміні режиму вимірювання з охолодження на нагрів демонструють помітний гістерезис (рис. 2). Крива нагріву лежить нижче кривої охолодження і температура максимуму в режимі охолодження лежить нижче температури максимуму при режимі нагріву.

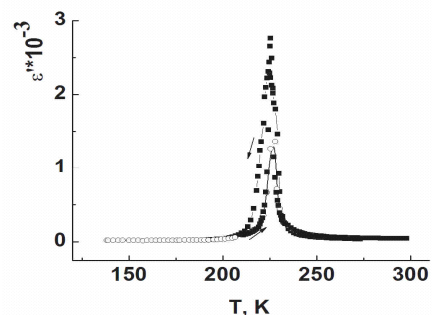


Рис. 2. Температурні залежності ϵ' , для кристалу $\text{CuInP}_2\text{Se}_6$ на частоті 10 МГц при нагріві і охолодженні.

Тобто, в околі ФП діелектричний відгук демонструє нерівноважну поведінку. Необхідно підкреслити, що гістерезис має місце в обох типах зразків, тільки в зразках типу 2 цей гістерезис за значеннями ϵ' більший, ніж у зразках типу 1. Зрозуміти природу цієї нерівноважності і механізми поляризації, що дають внесок у діелектричний відгук в околі ФП, ми спробували з використанням методики діелектричних вимірювань в постійному електричному полі.

Температурні залежності ϵ' і $1/(\epsilon'-28)$ при різних зміщуючих електричних полях зображені на рис. 3. Зі збільшенням напруженості зміщуючого поля максимум $\epsilon'(T)$ зменшується і зсувається вгору по температурі. Зсув температури максимуму, як видно з рис. 4а, добре описується степенною залежністю від напруженості поля з показником $2/3$, що характерно для сегнетоелектричних ФП другого роду.

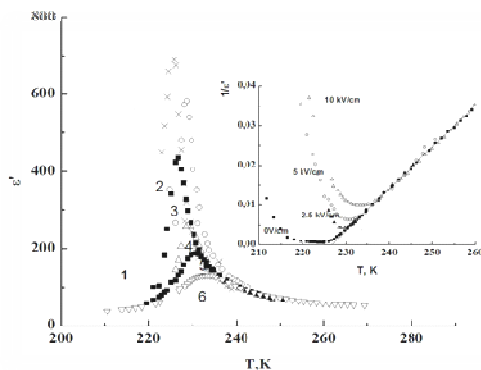


Рис. 3. Температурні залежності ϵ' і $1/(\epsilon'-28)$ при різних напругах зміщуючого електричного поля в кристали $\text{CuInP}_2\text{Se}_6$ (кВ/см): 1 - 0; 2 - 0,5; 3 - 1,0; 4 - 2,5; 5 - 5,0; 6 - 10,0.

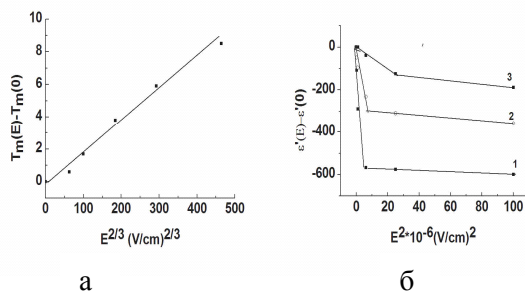


Рис. 4: а) залежність $T_m - T_0 \sim E^{2/3}$ для кристалу $\text{CuInP}_2\text{Se}_6$; б) залежність $\epsilon'(E) - \epsilon'(0) \sim E^2$ для кристалу $\text{CuInP}_2\text{Se}_6$ при різних температурах в околі T_c .

Для кристалів з центром симетрії в параелектричній фазі нелінійний діелектричний внесок у зміщуючому електричному полі повинен залежати від напруженості по квадратичному закону. Побудувавши залежності в координатах $\epsilon'(E) - \epsilon'(0)$ від E^2 при різних температурах (рис. 4б), можна відзначити наступні особливості. У температурному інтервалі $T_c < T < T_c + 3$ К $\Delta\epsilon$ при невеликих полях спочатку різко зменшується, з подальшим виходом на квадратичну залежність при великих полях. Це, ймовірно, свідчить про те, що поряд з вкладом параелектричної матриці в безпосередній близькості до ФП (2-3 К) має місце додатковий діелектричний вклад, який легко пригнічується електричним полем. Нерівноважна поведінка діелектричної проникності в околі T_c , збільшення низькочастотних діелектричних втрат з наближенням до T_c з боку параелектричної фази і спостережувана діелектрична поведінка в зміщуючих електричних полях дозволяє припустити, що перехід у сегнетоелектричну фазу в досліджуваних кристалах відбувається шляхом утворення полярних кластерів, які вносять вклад у діелектричний відгук у безпосередній близькості до ФП. Екстраполяція залежності $\Delta\epsilon(E^2)$ при температурі, відповідній максимуму $\epsilon'(T)$ до нуля напруженості електричного поля дає значення ~ 550 . Це значення можна віднести до кластерного вкладу. Зі збільшенням температури, як видно з рис. 4б, цей вклад в інтервалі 2,5-3,0 К зникає.

На користь припущення про утворення передперехідних кластерів може служити той факт, що починаючи від температур $T_c + 5$ К параметр розподілу часів релаксації α починає збільшуватися практично від нуля до 0.40 при T_c [2]. Це вказує на те, що діелектрична релаксація, починаючи від цих температур, стає полідисперсною завдяки посиленню кореляційного взаємодії в динаміці мобільних іонів.

Очевидно, в кристалах $\text{CuInP}_2\text{Se}_6$ кластерний внесок у діелектричний відгук значно менший або повністю відсутній. Цей висновок напрошується з тих експери-

ментальних фактів, що температурний гістерезис діелектричної проникності пов'язаний тільки з першим родом ФП, значення ϵ' в максимумі при охолодженні і нагріванні, практично однакові, параметр розподілу часів релаксації збільшується від 0.12 до 0.2 при T_c [1].

Кластерний вклад у діелектричний відгук у CuInP_2S_6 проявляється у досить вузькому температурному інтервалі 2-3 К вище T_c . У більш досконалих зразках (типу 1) цей внесок в даному температурному інтервалі стає домінуючим. Можна припускати, що в цих кристалах реалізується ситуація, подібна релаксорам. Зкорельована динаміка ансамблю диполів, який може розглядатися як флуктуація або доменна стінка, ймовірно, є причиною вкладу, який ми ідентифікували як кластерний. Додаток зовнішнього змішуючого електричного поля змінює рівноважний розподіл диполів, при якому дипольні моменти прагнуть орієнтуватися уздовж поля, утворюючи ненульову макроскопічну поляризацію. У результаті цього кластерний вклад пригнічується. Як показують результати дослідження твердих розчинів на основі CuInP_2S_6 [5], а також порівняння діелектричного поведінки в зразках типу 1 і типу 2, дефекти кристалічної ґратки перешкоджають динамічним флуктуаціям ансамблю диполів, в результаті чого кластерний вклад пригнічується частково (як у випадку зразків типу 2) або повністю (як у випадку твердих розчинів) [5].

Спробуємо зрозуміти роль дефектів кристалічної ґратки, аналізуючи діелектричну поведінку у твердих розчинах із заміщенням у катіонній або аніонній підґратках. Як відомо [5], заміщення в аніонній підґратці сірки на селен в CuInP_2S_6 і селену на сірку в $\text{CuInP}_2\text{Se}_6$ призводить до руйнування далекого сегнетоелектричного порядку і утворення на фазовій діаграмі в системі твердих розчинів $\text{CuInP}_2(\text{Se}_x\text{S}_{1-x})_6$ при $0.05 < x < 0.75$ стану дипольного скла.

З іншого боку, часткове заміщення міді на срібло в обмеженому ряді твердих розчинів $\text{Ag}_x\text{Cu}_{1-x}\text{InP}_2\text{S}_6$ (максимальні значення x обмежуються 0.1) не призво-

дять до суттєвого розмиття діелектричних аномалій. Більше того, максимум низькочастотної діелектричної проникності помітно збільшується у твердих розчинах (рис. 5) порівняно з вихідною сполукою.

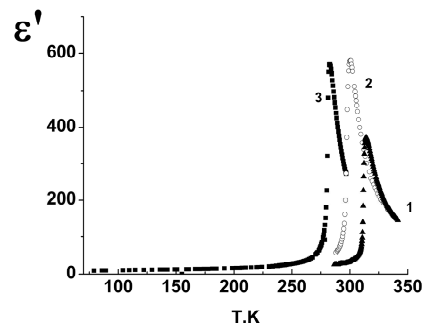


Рис. 5. Температурні залежності діелектричної проникливості в кристалах твердих розчинів $\text{Cu}_{1-x}\text{Ag}_x\text{InP}_2\text{S}_6$: 1 - $x=0$; 2 - $x=0,05$; 3 - $x=0,1$.

Були отримані кристали твердих розчинів у системі $\text{CuInP}_2\text{S}_6 - \text{In}_{4/3}\text{P}_2\text{S}_6$. Як показали фізико-хімічні дослідження, тверді розчини в цій системі обмежуються максимальним вмістом 10% - $\text{In}_{4/3}\text{P}_2\text{S}_6$. ФП в цих твердих розчинах, на відміну від твердих розчинів $\text{Ag}_x\text{Cu}_{1-x}\text{InP}_2\text{S}_6$, зсувається в область більш високих температур (рис. 6). Слід зазначити, що в параелектричній фазі зразки володіють досить високою іонною провідністю, що виражається в різкому збільшенні діелектричних втрат при високих температурах. З іншого боку, ФП, як і у випадку твердих розчинів зі сріблом, залишається досить чітким.

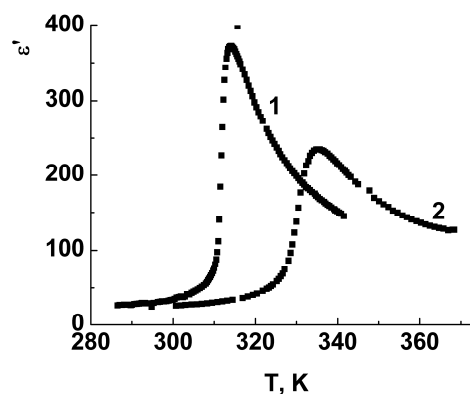


Рис. 6. Температурні залежності ϵ' для кристалів CuInP_2S_6 : 1 - вирощеного із стехіометричної шахти, 2 - із шахти $\text{CuInP}_2\text{S}_6 + 10\% \text{In}_{4/3}\text{P}_2\text{S}_6$.

Таким чином, можна з упевненістю сказати, що дефекти, індуковані заміщеннями у катіонній підгратці, не призводять до руйнування далекого сегнетоелектричного порядку, як це має місце у випадку твердих розчинів $\text{CuInP}_2(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_6$. З цього випливає, що динаміка сегнетоактивних іонів в основному визначається потенціальним рельєфом, створюваним аніонною підграткою.

Збільшення параметра розподілу часів релаксації α від 0 (монодисперсний режим) з пониженням температури від температур ~ 300 К [6] навіть у кристалах, в яких повністю відсутнє сегнетоелектричне впорядкування і які демонструють склоподібну релаксаційну поведінку, а також поведінка цього параметра в $\text{CuInP}_2\text{S}(\text{Se})_6$ з домінуючим сегнетоелектричним упорядкуванням свідчать про те, що релаксаційні ефекти в останніх, пов'язані з сегнетоелектричним упорядкуванням, і склоподібна поведінка відбуваються практично незалежно. Відсутність впливу зовнішнього зміщуючого електричного поля на діелектричний вклад, пов'язаний з склоподібною поведінкою в твердому розчині $\text{CuInP}_2(\text{Se}_{0.05}\text{S}_{0.95})_6$, в якому обидва механізми поляризації чітко видно, є тому підтвердженням (рис. 7).

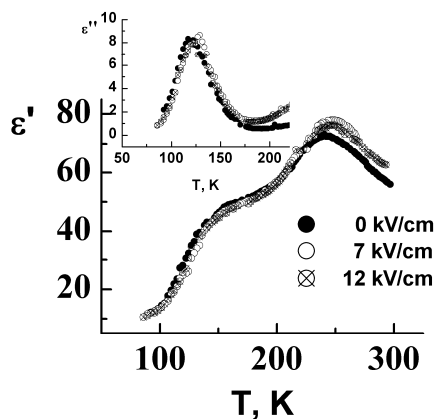


Рис. 7. Температурні залежності діелектричної проникності в кристалі $\text{CuInP}_2(\text{Se}_{0.05}\text{S}_{0.95})_6$ при різних напругах постійного електричного поля.

Коефіцієнт розподілу часів релаксації як у $\text{CuInP}_2\text{Se}_6$, так і CuInP_2S_6 починає збільшуватися від температур 10-20 К вище T_c . В обох сполуках α демонструє

максимум при ФП з подальшим його збільшенням при зниженні температури в сегнетоелектричній фазі. При цьому час релаксації τ при ФП відчуває слабку аномалію, продовжуючи збільшуватися в сегнетоелектричній фазі. Це говорить про факт появи на тлі релаксаційного процесу, що розпочався в параелектричній фазі і який «виморожується» при низьких температурах, поблизу ФП в параелектричній фазі додаткової релаксаційної компоненти, пов'язаної з ФП. Тому, мабуть, необхідно говорити про два релаксаційні процеси. Далекі в параелектричній фазі діелектрична релаксація має майже монодисперсний характер. З пониженням температури вона монотонно набуває полідисперсного характеру. Збільшення часу релаксації з пониженням температури в сегнетоелектричній фазі, що супроводжується збільшенням коефіцієнта розподілу часів релаксації, свідчить про ефект виморожування релаксаційної динаміки, яка не пов'язана з сегнетоелектричним впорядкуванням. Очевидно цей релаксаційний процес слід пов'язати з динамікою окремих іонів в потенційному рельєфі, які мають складний характер. Цей релаксаційний механізм поляризації присутній у твердих розчинах $\text{CuInP}_2(\text{Se}_x\text{S}_{1-x})_6$ з $0.05 < x < 0.75$, в яких полярна фаза відсутня зовсім і він пов'язується з склоподібною динамікою окремих іонів міді. Другий релаксаційний механізм поляризації пов'язаний з колективною динамікою сегнетоактивних іонів і відповідальний за сегнетоелектричне впорядкування.

Висновок

Виходячи з цих фактів, ми припускаємо, що як полідисперсна релаксація в параелектричній фазі, так і спостережувані «хвости» на аномаліях інших фізичних властивостей мають дефектну природу. Тобто, можна припустити, що дефекти кристалічної ґратки при наявності багатоямного потенціалу, у якому рухаються мобільні сегнетоактивні іони міді, служать пастками. Захоплені в такі пастки іони міді утворюють статичні полярні області. Наявність цих неоднорідностей передбачає існування, так званого, універсального

діелектричного відгуку, характерного для розупорядкованих матеріалів, який відчуває ступеневу частотну залежність в дуже широкому частотному діапазоні, включаючи низькі радіочастоти [7]. Тому цілком імовірно, що спостережуваний «хвіст» діелектричних втрат вище T_c , при низьких частотах (далеко за межами діелектричної дисперсії, пов'язаної з сегнетоелектричним

упорядкуванням) обумовлений проявом універсального діелектричного відгуку.

З аналізу експериментальних результатів можна зробити висновок, що поряд з сегнетоелектричним упорядкуванням в кристалах $\text{CuInP}_2\text{S}(\text{Se})_6$, як наслідок структурного розу порядкування, з'являються стани, що демонструють релаксаційну динаміку, характерну для дипольних стекло.

СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1. Banys J., Macutkevicius J., Samulionis V., Brilingas A. and Vysochanskii Yu. Dielectric and ultrasonic investigation of phase transition in CuInP_2S_6 crystals // *Phase Transitions*. – 2004. – 77. – P. 345-358.
2. Macutkevicius J., Vysochanskii Yu., Banys J. Broadband dielectric spectroscopy of $\text{CuInP}_2\text{Se}_6$ crystals // *Phys. Status Solidi(a)*. – 2009. – V.206. – P. 167-172.
3. Maisonneuve V., Von Der Muhll R., Cajipe V.B., Simon A., Ravez J. Ferroelectric ordering in lamellar CuInP_2S_6 // *Phys. Rev. B*. – 1997. – 56. – P. 10860-10868.
4. Мотря С.Ф., Приц И.П., Поторий М.В., Ворошилов В., Балог Й.С., Товт В.В. Физико-химическое взаимодействие в системе CuInP_2S_6 - $\text{CuInP}_2\text{Se}_6$ // *Журнал неорганической химии*. – 2004. – Т.49. – №3. – С. 533-536.
5. Maior M.M., Beley L.M., Gurzan M.I., Vysochanskii Yu.M. Peculiarities of the Dipole Ordering in $\text{CuInP}_2(\text{Se}_x\text{S}_{1-x})_6$ // *Ferroelectrics*. – 2007. – V. 349. – P. 71-81.
6. Banys J., Macutkevicius J., Grigalaitis R., Vysochanskii Yu. Influence of small amount of $\text{CuInP}_2\text{Se}_6$ to conductivity of CuInP_2S_6 crystals // *Solid State Ionics*. – 2008. – V.79. – N.1-6. – P. 79-81.
7. Lunkenheimer P., Ritus A.I., Bobnar V., Pronin A.V., Volkov A.A. and Loidl L. Origin of apparent colossal dielectric constants // *Phys. Rev. B*. – 2002. – V.66. – P. 052105-052108.

Стаття надійшла до редакції 18.02.2014

M.M. Medulych, M.M. Mayor, A.A. Kohutych, S.F. Motrya
Uzhhorod National University, 88000, Uzhhorod, Voloshin Str., 54

THE PECULIARITIES OF DIALECTRIC BEHAVIOR IN PHASE TRANSITION IN THE LAMELLAR $\text{CuInP}_2\text{S}(\text{Se})_6$ FERROELECTRICS

The investigation of the peculiarities of ferroelectric ordering in $\text{CuInP}_2\text{Se}_6$ crystals by dielectric methods has been carried out. It has been shown that in the vicinity of the phase transition, a dominant contribution to the dielectric response has a cluster nature. The influence of the disorder, inducted by a substitution in anion and cation sublattices on the dipole ordering in the crystals studied is analyzed.

Keywords: permittivity, ferroelectrics, phase transition, dielectric response, hysteresis, relaxation time.

М.М. Медулич, М.М. Майор, А.А. Когутич, С.Ф. Мотря
Ужгородский национальный университет, 88000, Ужгород, ул. Волошина, 54

ОСОБЕННОСТИ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ПОВЕДЕНИЯ ПРИ ФАЗОВОМ ПЕРЕХОДЕ В СЛОИСТЫХ СЕГНЕТОЭЛЕКТРИКАХ $\text{CuInP}_2\text{S}(\text{Se})_6$

Проведены исследования особенностей сегнетоэлектрического упорядочения в кристаллах $\text{CuInP}_2\text{Se}_6$ диэлектрическими методами. Установлено, что в окрестности фазового перехода значительный вклад в диэлектрический отклик имеет кластерную природу. Анализируется влияние разупорядочения, индуцированного замещением в анионной и катионной подрешетках, на дипольное упорядочение в исследуемых кристаллах.

Ключевые слова: диэлектрическая проницаемость, сегнетоэлектрики, фазовый переход, диэлектрический отклик, гистерезис, время релаксации.