

ДВОПРОМЕНЕЗАЛОМЛЕННЯ ТА ДІЕЛЕКТРИЧНА ПРОНИКНІСТЬ ШАРУВАТИХ КРИСТАЛІВ CuInP_2S_6 ПРИ ВИСОКИХ ГІДРОСТАТИЧНИХ ТИСКАХ

П.П. Гуранич¹, О.Г. Сливка¹, О.О. Гомоннай¹, О.В. Шуста¹,
І.П. Приц²

¹Кафедра оптики, Ужгородський національний університет

²Інститут фізики і хімії твердого тіла, Ужгородський національний університет
88000, Ужгород, вул. Волошина, 54

Досліджено вплив гідростатичного тиску на двоприменезаломлення та діелектричні властивості шаруватих кристалів CuInP_2S_6 . Характер баричної поведінки температури фазового переходу в досліджуваних кристалах підтверджує, що фазовий перехід в них відноситься до типу лад-безлад. В сегнетіелектричній фазі виявлено додаткову лінію аномалій двоприменезаломлення. На основі досліджень оптичних та діелектричних властивостей кристалів CuInP_2S_6 побудована їх фазова p, T -діаграма

Вступ

Відомо, що в шаруватих кристалах CuInP_2S_6 сегнетіелектрична поляризація виникає перпендикулярно шарам і обумовлена антиколінеарними вкладками за рахунок впорядкування іонів міді і зміщення іонів індію [1, 2]. Фазовий перехід 1-го роду при атмосферному тиску в даних кристалах реалізується при $T=315\text{K}$ і відноситься до типу лад-безлад. В параелектричній фазі кристалева структура CuInP_2S_6 належить моноклінній сингонії – $C2/c$, в сегнетіелектричній фазі – Cc [1].

В даній роботі проведені дослідження діелектричної проникності та двоприменезаломлення кристалів CuInP_2S_6 при різних гідростатичних тисках ($p_{\text{атм}} < p < 250$ МПа) в температурному інтервалі $77\text{K} < T < 400\text{K}$.

Техніка експерименту

Кристали для досліджень були вирощені методом Бріджмена. Вони представляли собою пластини товщиною 0.2-2 мм, з нанесеними на великі площини електродами із срібної пасти або аквадагу. Вимірювання комплексної діелектричної проникності проводилось на частоті вимірювального поля 1 кГц та 1 МГц.

Двоприменезаломлення досліджувалось за допомогою методу Сенармона на довжині хвилі лазерного випромінювання $\lambda = 0,63$ мкм. Світловий промінь поширювався вздовж кристалографічного напрямку [010]. Вимірювання проводилось в тривіконній оптичній камері високого гідростатичного тиску. В якості робочої рідини використовувався технічний бензин.

Експериментальні результати та їх обговорення

На рис.1 приведені температурні залежності діелектричної проникності кристалів CuInP_2S_6 при різних величинах гідростатичного тиску, одержані для частоти вимірювального поля $f=1$ кГц. При атмосферному тиску максимум діелектричної проникності, що відповідає температурі фазового переходу в досліджуваних кристалах, реалізується при температурі $T_c=315\text{K}$. Зростання величини діелектричної проникності (рис.1 крива 1) в області $T > 330$ К обумовлено іонною провідністю атомів Cu [1]. Слід відмітити, що для досліджуваних зразків спостерігається температурний гістерезис фазового переходу $\Delta T \approx 1.7$ К. Ця величина суттєво менша ніж спостерігалася в цих

кристалах в роботі [1] і співпадає з результатами роботи [3]. Як видно із рис.1 із зростанням гідростатичного тиску аномалія $\epsilon(T)$, що супроводжує фазовий перехід, зсувається в область високих температур.

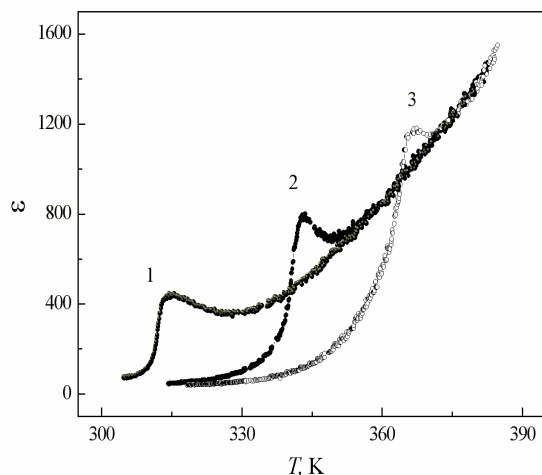


Рис.1. Температурні залежності діелектричної проникності, при частоті вимірювального поля 1 kHz, кристалів CuInP_2S_6 при різних значеннях гідростатичного тиску p , МПа: 1- $p=p_{\text{atm}}$; 2-128; 3-248.

При цьому, зростання тиску практично не впливає на характер температурної залежності іонної провідності в параелектричній фазі і супроводжується зростанням величини стрибка величини ϵ при фазовому переході. Очевидно, це зумовлено відсутністю вкладу іонної провідності в діелектричну проникність в сегнетоелектричній фазі. Подальше зростання тиску до $p=400$ МПа, очевидно, призведе до повного маскування максимуму діелектричної проникності провідністю іонів Cu .

На рис.2 приведені результати досліджень впливу гідростатичного тиску на температурні залежності діелектричної проникності кристалів CuInP_2S_6 для частоти вимірювального поля $f=1$ МГц.

Зсув аномалій діелектричної проникності ϵ супроводжується зменшенням її максимального значення при постійній величині температурного гістерезису фазового переходу, що свідчить про незмінність характеру фазового переходу при зростанні тиску.

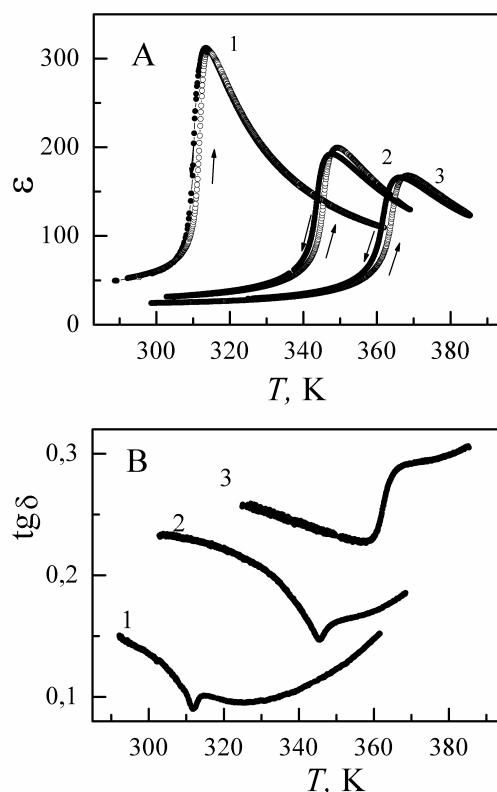


Рис.2. Температурні залежності діелектричної проникності (А) (нагрівання - відкриті точки, охолодження - закриті) та тангенса кута діелектричних втрат (В), при частоті вимірювального поля 1 МГц, кристалів CuInP_2S_6 при різних значеннях гідростатичного тиску p , МПа: 1- $p=p_{\text{atm}}$; 2-152; 3-249.

Величина константи Кюри-Вейсса, яка в параелектричній фазі при атмосферному тиску рівна $C_W=7.5 \cdot 10^3 \text{K}$, зменшується із зростанням тиску. Значення коефіцієнта $\frac{dC_W}{dp} = -2.8 \cdot \text{K/MPa}$. Фазовий перехід,

супроводжується максимумом величини $\text{tg}\delta$, який практично співпадає з температурою максимуму діелектричної проникності. Зростання втрат в високотемпературній області теж обумовлено іонною провідністю атомів Cu .

Температурні залежності двоприменезаломлення кристалів CuInP_2S_6 при різних значеннях гідростатичного тиску, представлені на рис.3.4. Зростання тиску призводить до незначної зміни двоприменезаломлення в високотемпературній фазі та суттєвого зростання в сегнетоелектричній фазі. При цьому на температурних залежностях аномальної

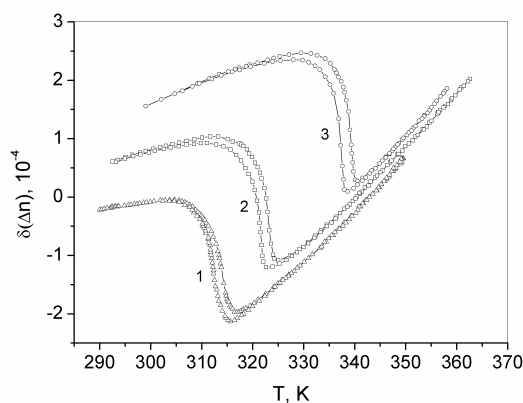


Рис.3. Температурні залежності двоприменезаломлення кристалів CuInP_2S_6 при різних значеннях гідростатичного тиску p , МПа: 1- $p=p_{\text{atm}}$; 2-40; 3-120.

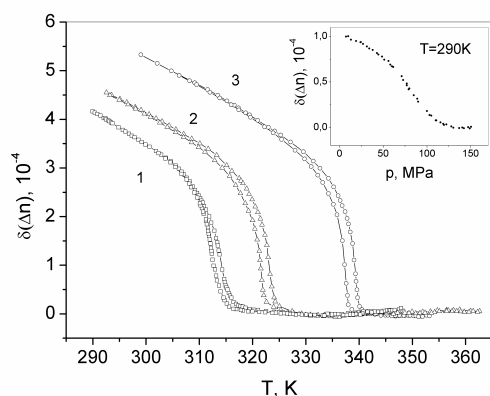


Рис.4. Температурні залежності аномальної частини двоприменезаломлення кристалів CuInP_2S_6 при різних значеннях гідростатичного тиску p , МПа: 1- $p=p_{\text{atm}}$; 2-40; 3-120.

На вставці: барична залежність аномальної частини двоприменезаломлення при постійній температурі $T=290\text{K}$.

частини двоприменезаломлення, спостерігається скачок та температурний гістерезис $\sim 2\text{K}$, що підтверджує першорідність характеру фазового переходу.

Враховуючи пропорційність аномальної частини двоприменезаломлення сегнетоелектриків квадрату спонтанної поляризації P_s^2 : $\Delta n = MP_s^2$, і приймаючи, що значення спонтанної поляризації при нормальних умовах для кристалів CuInP_2S_6 рівне $P_s = 2.6 \text{ мкКл/см}^2$ [2], можна оцінити коефіцієнт пропорційності $M = 0.59 \text{ м}^4/\text{Кл}^2$. В області сегнетоелектричної фази дослідження ізотермічних залежностей двоприменезаломлення виявили додаткову

аномалію у вигляді (розмитого) стрибка (вставка до рис.4). Положення цієї аномалії в p, T – просторі екстраполюється до температури $T \approx 340\text{K}$ при атмосферному тиску.

На основі досліджень температурних та баричних залежностей діелектричних властивостей та двоприменезаломлення кристалів CuInP_2S_6 побудована їх фазова p, T - діаграма, представлена на рис.5. В досліджуваному інтервалі тисків зростання величини p приводить до лінійного зростання значень температури сегнетоелектричного фазового переходу з коефіцієнтом $\frac{dT_c}{dp} = 210 \frac{\text{K}}{\text{GPa}}$. Величина цього коефіцієнту є додатною, що типowo для фазових переходів лад-безлад і є достатньо високою в порівнянні з іншими матеріалами з даним типом фазових переходів. Для вивчення природи виявлених аномалій двоприменезаломлення в сегнетоелектричній фазі при високих тисках необхідні додаткові дослідження.

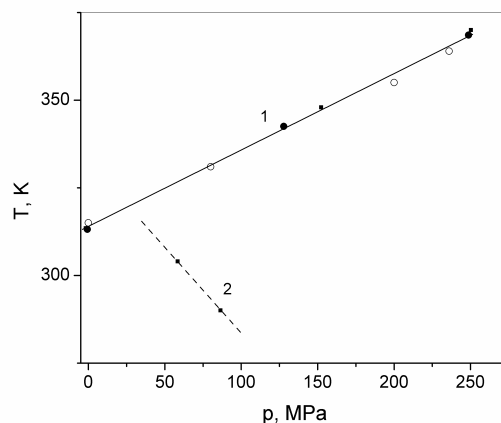


Рис.5. Фазова p, T -діаграма кристалів CuInP_2S_6 : 1- лінія сегнетоелектричних фазових переходів (відкриті кружки – дані двоприменезаломлення; закриті – діелектричні дослідження на частоті- $f=1 \text{ kHz}$ - кружки ; $f=1 \text{ MHz}$ - квадрати); 2 – лінія аномалій двоприменезаломлення в сегнетоелектричній фазі.

Висновок

Досліджено діелектричні властивості та двоприменезаломлення кристалів CuInP_2S_6 при високих гідростатичних тисках. Барична поведінка температури фазового переходу підтверджує, що фазовий перехід

в даних кристалах відноситься до типу лад-безлад. Виявлено додаткову лінію аномалій двопронезаломлення в

сегнетиелектричній фазі. Побудована фазова p, T -діаграма кристалів CuInP_2S_6 .

Література

1. A Simon., J Ravez, V Maisonneive, C.Payen, V.Cajipe, "Paraelectric – ferroelectric transitsons in the lamellar thiophosphate CuInP_2S_6 ", Chem.Mater. 6,1575 (1994).
2. V.Maisonneuve, V.Cajipe, A.Simon, V.Muhll, J.Ravez, "Ferrielectric ordering' in lamellar CuInP_2S_6 ", Phys. Rev. B. 56, 10860 (1997).
3. Yu.M. Vysochanskii., A.A. Molnar., M.I. Gurzan, V.Cajipe "Phase transitions in $\text{CuInP}_2(\text{Se}_x\text{Si}_{1-x})$ 6 layered crystals", Ferroelectrics. 257, 147 (2001).

BIREFRINGENCE AND DIELECTRIC PROPERTIES OF CuInP_2S_6 LAYERED CRYSTALS AT HIGH HYDROSTATIC PRESSURE

P.P. Guranich¹, O.G. Slivka¹, O.V. Shusta¹, O.O.Gomonnai¹, I.P.Prits²

¹Optics department, Uzhhorod National University

²Institute of Physics and Chemistry of Solid State, Uzhhorod National University, 88000, Uzhhorod, Voloshin str., 54

Effect of hydrostatic pressure on the birefringence and dielectric properties of crystals is studied. The pressure behaviour of the phase transition temperature confirms that the phase transition in these crystals belongs to the order disorder type. An additional line of birefringence anomalies in the ferrielectric phase is revealed. Based on the studies of the optical and dielectric properties of CuInP_2S_6 crystals their p, T - diagram was constructed.