

ПОЛУЧЕНИЕ МОНОКРИСТАЛЛОВ ГЕКСАТИОГИПОДИФОСФАТА $CuInP_2S_6$ МЕТОДАМИ ХТР И НАПРАВЛЕННОЙ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ ИХ РАСПЛАВА И ИХ СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

И.П.Приц, А.А.Молнар, М.М.Майор, Ю.М.Высочанский, М.И.Гурзан, Н.Ф.Корда
Ужгородский национальный университет, г.Ужгород, Украина

Впервые методом направленной кристаллизации расплава выращены монокристаллы $CuInP_2S_6$. Определены параметры ростового процесса. Проведено сравнение сегнетоэлектрических свойств кристаллов $CuInP_2S_6$, полученных методами химических транспортных реакций и Бриджмена.

В последнее десятилетие появилась серия публикаций по синтезу и исследованию свойств тернарных аналогов гексатиогиподифосфата олова $Sn_2P_2S_6$ со слоистой и цепочечной структурой. Среди обширного класса двумерных кристаллов $CuMP_2S_6$ (где М- металлы) $CuInP_2S_6$ занимает особое место. Это пока единственный материал из этого класса, в котором достоверно установлено, что в результате структурного упорядочения (фазовый переход первого рода при $T_c \approx 315$ К) возникает полярное состояние с вектором поляризации направленным вдоль оси c^* (перпендикулярно слоям) [1].

Впервые кристаллы $CuInP_2S_6$ получены Nitsche [2] методом химических транспортных реакций в виде тоненьких пластинок желтого цвета. Исследование физических свойств этого сегнетоэлектрика, выполненных в УжНУ до последнего времени проводилось на кристаллах, также выращенных методом ХТР. Рост проводили в вакуумированных кварцевых ампулах размером 15 см. В качестве транспортирующего агента использовался иодид меди - CuI . Оптимальные условия роста кристаллов были следующие: температура «горячей» зоны - 640-670 С; температура «холодной» зоны - 630-640 С; градиент температуры 20-40 С; концентрация транспортера 5-7 мг/см³. Полученные кристаллы в форме тоненьких пластинок имели лимонный цвет. Увеличение концентрации носителя до 15-20 мг/см³ приводит к увеличению массопереноса, и кристаллы приобретают оранжевую окраску.

Однако, значительный интерес представляет получение кристаллов $CuInP_2S_6$ методом направленной кристаллизации из расплава (Бриджмена), обеспечивающим изготовление образцов с достаточно большими размерами, что позволяет исследовать анизотропию свойств. В литературе отсутствуют сведения о диаграмме

состояния системы, в которой образуется соединение $CuInP_2S_6$. Имеются только данные о температуре плавления, согласно которым $CuInP_2S_6$ плавится при 1095К [3] или при 1092 ± 5 К [4].

Нами впервые было получено монокристалл $CuInP_2S_6$ методом направленной кристаллизацией из расплава. Выращивание кристаллов $CuInP_2S_6$ из расплава проводили по методике, разработанной ранее для $CdGa_2S$ [5]. Процесс осуществляли в двухзонных печах, температура зон регулировалась автономно с помощью приборов РИФ-101. Основные технологические параметры процесса роста приведены в таблице1

Таблица 1. Параметры процесса роста монокристаллов $CuInP_2S_6$ методом направленной кристаллизации из расплава

Температура зоны расплава	1150 К
Температура зоны отжига	870 К
Градиент температуры в зоне кристаллизации	3 К/мм
Скорость перемещения фронта кристаллизации	2,5 мм/сутки
Скорость охлаждения выращенной «були»	200 К/сутки

Синтез исходного материала осуществляли двухтемпературным методом из элементарных компонентов высокой чистоты, взятых в стехиометрических количествах непосредственно в ростовых кварцевых ампулах, вакуумированных до 0,013 Па. Ампула имела цилиндрический «носик» длиной 20 мм и внутренним диаметром 4 мм для формирования монокристаллической затравки.

В результате были получены монолитные «були» CuInP_2S_6 диаметром 14 мм и длиной 20-25 мм (цилиндрическая часть) с хорошо развитой спайностью, что позволяет легко изготавливать образцы различной толщины (рис.1)

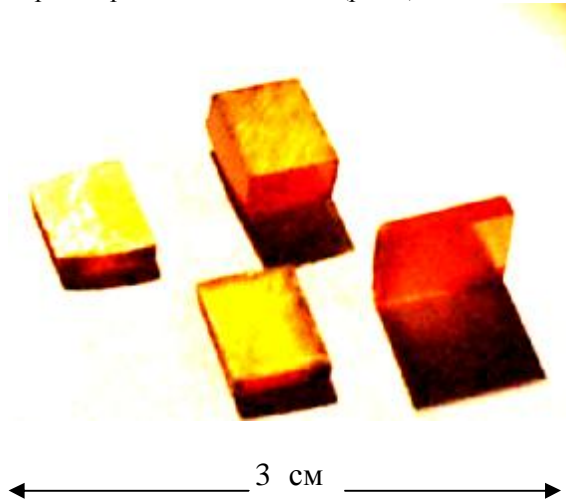


Рис.1. Исследуемые образцы, изготовленные из монокристаллов CuInP_2S_6 , полученных методом направленной кристаллизации расплава

Следует отметить, что оптические характеристики полученных кристаллов несколько изменялись по длине «були». Устранение этого недостатка требует дальнейших исследований.

При исследовании диэлектрических свойств кристаллов CuInP_2S_6 было установлено, что как температура фазового перехода, так и некоторые свойства кристаллов, полученных методом ХТР, существенно меняются от партии к партии. Это очевидно обусловлено отклонением от стехиометрии, происходящим в. Наиболее вероятной причиной отклонения от стехиометрии, с нашей точки зрения, может быть существенное различие в скорости процесса массопереноса меди и индия. Поэтому, с целью оптимизации свойств этих кристаллов нами исследовались образцы выращенные методом ХТР, как из шихты стехиометрического состава, так и состава $0.9\text{CuInP}_2\text{S}_6-0.1\text{Cu}_2\text{S}$ с отклонением от стехиометрии в сторону Cu_2S и $0.9\text{CuInP}_2\text{S}_6-0.1\text{In}_2\text{S}_3$ в сторону In_2S_3 , что предполагает обогащение получаемых кристаллов медью и индием, соответственно. По форме и пиковым значениям диэлектрической диэлектрической аномалии при сегнетоэлектрическом фазовом переходе можно судить о степени совершенства исследуемых кристаллов. Нами проведены исследования диэлектрических свойств кристаллов, полученных методом Бриджмена в сравнении с кристаллами полученными ХТР из шихты выше упоминаемых составов

Исследуемые образцы имели форму тонких пластин толщиной от 0,05 мм до 0,3 мм и площадью $\sim 3 \times 3 \text{ мм}^2$ для кристаллов, выращенных методом ХТР и толщиной порядка 1 мм и площадью $\sim 5 \times 5 \text{ мм}^2$ для кристаллов, полученных направленно кристаллизацией из расплава. Для диэлектрических измерений электроды с индий-галлиевой амальгамы наносились на большие плоскости образцов (перпендикулярно слоям), получаемые путем механического скалывания. В частотном диапазоне 100 Hz - 10 kHz измерения выполнены с помощью измерителя иммитанса E7-14. Для измерений при частотах от 50 kHz до 1000 kHz использовался измеритель добротности VM 560.

Резкий скачок ϵ' при нагреве, соответствующий фазовому переходу первого рода, в кристалле, полученном методом ХТР из шихты стехиометрического состава, имеет место при температуре 311,3 К. что очень близко к величине T_c , полученной таким путем в кристалле выращенном метод Бриджмена- 312,0 К. (рис.1). Хотя пики $\epsilon'(T)$ практически совпадают по температуре в обоих типах кристаллов. Температурный гистерезис фазового перехода составляет для обоих образцов составлял $\sim 1 \text{ К}$. Эта величина значительно меньше чем измеренная в кристаллах CuInP_2S_6 в работе [1].

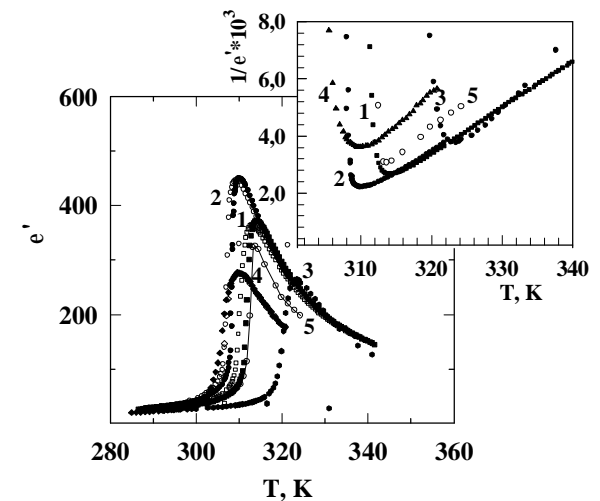


Рис.2 Температурные зависимости ϵ' и $1/\epsilon'$ для кристаллов выращенных: 1 - из шихты стехиометрического состава, ν - нагрев; \square - охлаждение; 2 - из шихты состава $0.9\text{CuInP}_2\text{S}_6-0.1\text{Cu}_2\text{S}$; λ - нагрев; μ - охлаждение; 3 - из шихты состава $0.9\text{CuInP}_2\text{S}_6-0.1\text{In}_2\text{S}_3$; 4 - из шихты стехиометрического состава при концентрации транспортного агента $\text{CuJ } 20 \text{ мг/см}^3$; 5 - методом направленной кристаллизации (нагрев).

Аналогично как и в работе [1] во всем исследованном температурном интервале, наблюдается диэлектрическая дисперсия, простирающаяся в очень широком частотном диапазоне - от 10^5 Hz до самых низких измеряемых частот. Очевидно эта дисперсия продолжается и при более низких частотах, поскольку имеется устойчивая тенденция к увеличению ϵ' и ϵ'' с понижением частоты. С приложением к «свежему» образцу измерительного поля его емкость и диэлектрические потери испытывают долговременную релаксацию. Кроме того, при температурах выше скачка $\epsilon'(T)$ измеряемые диэлектрические параметры на частотах ниже 1kHz заметно зависят от величины измерительного поля: увеличиваются с увеличением измерительного поля. При этом скачкообразное увеличение измерительного поля сопровождается долговременным нарастанием измеряемых значений емкости и $\text{tg}\delta$ образца. Эти факты свидетельствуют о вкладе в низкочастотный диэлектрический отклик, объемнозарядного механизма поляризации, обусловленного наличием электродов или макроскопических неоднородностей образца

Температурные зависимости действительной ϵ' и мнимой ϵ'' части диэлектрической проницаемости для кристаллов, полученных из шихты с различной степенью стехиометричности, изображены на рис.1. Измерения выполнены на частоте 100 kHz, при которой уже практически на результаты измерений в окрестности фазового перехода не оказывает влияния низкочастотный диэлектрический отклик, связанный с проводимостью. В кристаллах, полученных из шихты обогащенной сульфидом индия, фазовый переход сдвинут в область более высоких температур ($T_c = 319,8$ K - определенное по положению середины скачка) по отношению к кристаллу, выращенному из шихты стехиометрического состава. В то же время как в кристалле, выращенном из шихты с избытком сульфида меди фазовый переход происходит при более низких температурах $T_c = 305,3$ K. Максимум диэлектрической проницаемости в этом кристалле значительно выше и более острый. В образце полученном при высокой концентрации носителя CuJ фазовый переход происходит практически при той же температуре, что и в кристаллах, выращенных из шихты обогащенной Cu_2S . Однако, следует отметить, что пик $\epsilon'(T)$ в этом образце более размыт.

Более отчетливо степень размытия диэлектрической аномалии видна из температурных зависимостей $1/\epsilon'(T)$ (вставка на рис.1). Для образцов, полученных из

стехиометрической шихты и обогащенной Cu_2S , зависимость $1/\epsilon'(T)$ в широком температурном интервале подчиняется линейному закону с постоянной Кюри-Вейса $C \approx 6,6 \cdot 10^3$ K⁻¹. Отклонение от закона Кюри-Вейса имеет место в интервале в несколько градусов выше T_c . В образце, полученном из шихты с избытком сульфида индия, постоянная Кюри-Вейса составит $\approx 4,5 \cdot 10^3$ K⁻¹. Это значение близко к величине $C = 4,7 \cdot 10^3$ K⁻¹, полученному для данных кристаллов, в работе [1]. Судя по степени размытия диэлектрической аномалии, его температурному положению и пиковым значениям ϵ в кристалле CuInP_2S_6 , выращенном из расплава, можно заключить, что эти кристаллы сравнимы по качеству с кристаллами, полученными из газовой фазы из шихты стехиометрического состава.

На основании выше приведенных результатов качественно объяснить зависимость температуры фазового перехода в кристаллах CuInP_2S_6 от степени их стехиометричности можно следующим образом. Тот факт, что фазовый переход становится резче и диэлектрическая аномалия выше в кристаллах выращенных с избытком Cu_2S , свидетельствует, что, по-видимому, в кристаллах выращенных из стехиометрического состава имеются вакансии меди. В кристаллах полученных из шихты с избытком In_2S_3 , видимо, степень нестехиометричности по меди еще больше возрастает. Таким образом, можно полагать, что при избытке сульфида меди в исходном для роста кристаллов сырье, получаемые кристаллы обладают более совершенной структурой. И наоборот, увеличение содержания сульфида индия в шихте приводит к увеличению концентрации дефектов кристаллической решетки - а именно вакансий меди. Что касается случая кристаллов, выращенных при высоких концентрациях транспортного агента (кривые 4 на рис.1), то по-видимому, здесь ситуация такая же как и в случае образцов полученных из шихты обогащенной Cu_2S : за счет избыточной меди, содержащейся в транспортном агенте, происходит «залечивание» вакансий меди. Наблюдающееся размытие фазового перехода, вероятно, связано с внедрением йода в междуслоевые пространства. В результате этого кристаллы принимают оранжевую окраску.

Исходя из того факта, что возникновение сегнетоэлектрической поляризации в CuInP_2S_6 преимущественно обусловлено разностью в заселенностях ионами меди двух неэквивалентных нецентральных позиций в кристаллической решетке [2], вакансии меди могут рассматриваться как мягкие переориентируемые дефекты, которые как известно [6], сдвигают фазовый переход в

область более высоких температур. Такое качественное заключение согласуется с экспериментально наблюдаемой ситуацией.

ЛИТЕРАТУРА

1. A. Simon, J.Ravez, V. Maisonneuve, C.Payen, and V.B. Cajipe. *Chemical Mater.*, 6, 9, 1575, (1994).
2. V. V. Maisonneuve, C.Payen, V.B. Cajipe, P.Molinie. *Journal of Alloys and Compounds*, 218, 1, 157, (1995).
3. M.Sayer, A. Mansingh, A.K. Arora and A. Lo, *Integrated ferroelectrics*, 1, 129, (1992)
4. Ш.Б. Молнар. Кандидатская диссерт. Ужгород, 1993, 222 с.
5. V. V. Maisonneuve, V.B. Cajipe, A. Simon, R.Von Der Muhll and J.Ravez. *Phys.Rev.B.* 56, 17, 10860 (1997)

6. А.Брус, Р.Каули. Структурные фазовые переходы, Мир, М. (1984), 407 с.

ANNOTATION

I.P.Prits, A.A.Molnar, M.M.Major, Yu.M.Vysochanskiy, M.I.Gurzan, N.F.Korda
Single crystals of CuInP_2S_6 were grown by Bridgmann method. The process parameters of growing were described. The dielectric properties of the crystals prepared by Bridgmann technique were investigated in comparison with single crystal grown by vapor transport technique.

АННОТАЦИЯ

Определены технологические условия получения монокристаллов CuInP_2S_6 методом направленной кристаллизации из расплава.