УДК 537.226+53.092 В.Ю. Біганич, Е.І. Герзанич, І.Ю. Куриця Ужгородський національний університет, вул. Волошина, 54, Ужгород, 88000

ВПЛИВ ГІДРОСТАТИЧНОГО ТИСКУ НА ФАЗОВИЙ ПЕРЕХІД В СЕГНЕТИЕЛЕКТРИКУ CuInP₂(Se_{0,6}S_{0,4})₆

Досліджено вплив гідростатичного тиску на діелектричну проникність ε і тангенс кута діелектричних втрат tg δ в області співіснування полярного стану і дипольного скла при сегнетиелектричному фазовому переході в кристалі CuInP₂(Se_{0.6}S_{0.4})₆. Показано, що баричний коефіцієнт зсуву температури Кюрі додатний і складає dT_c/dp=18,6K/ГПа.

Ключові слова: сегнетиелектрик, фазовий перехід, дипольне скло, гідростатичний тиск.

Вступ

 $CuInP_2(Se_{0.6}S_{0.4})_6$ Кристали вілносяться до колінеарних двопідграткових сполук типу $MM'P_2X_6(M,M'=Sn,Cu,In,Cr;$ X=S,Se), які утворюють кристалічні решітки з шаруватою структурою. Вони одержуються шляхом ізовалентної заміни атомів халькогену В сполуках $CuInP_2S(Se)_6$. При вказаній заміні кристалів утворюється ряд твердих розчинів $CuInP_2Se_x$ $(Se_{1-x})_{6}$, яких В спостерігається сегнетиелектричне та антисегнето-електричне розташування диполів.

В моноклінних кристалах $CuInP_2S_6$ здійснюється *Т*=315 К сегнетипри електричний фазовий перехід $(\Phi\Pi)$ першого роду, який супроводжується зміною симетрії С2/с (неполярна фаза) на Cc (полярна фаза). В тригональних кристалах CuInP₂Se₆ також реалізується *Т*=225 К сегнетиелектричний ФП при першого роду зі зміною симетрії Р 31с (неполярна фаза) на Р31с (полярна фаза). Полярність сегнетиелектричної фази визначається полярністю двох підграток катіонів – впорядкування Си⁺ та зміщення In³⁺. Для обох кристалів ФП являються переходами типу лад-безлад відбуваються в основному за рахунок впорядкування катіонів мілі R багатоямному локальному потенціалі, який формується атомами халькогену в аніонній підгратці [P₂S(Se)₆]⁴⁻ [1, 2]. Ізовалентна заміна атомів S->Se в розглядуваних розчинах призводить твердих ЛО пониження температури Кюрі, зi ЯК

сторони CuInP₂S₆, так і CuInP₂Se₆. Для кристала CuInP₂(Se_{0,6}S_{0,4})₆ при $p=p_{\text{атм}}$ вона є рівною 121 К.

За рентгеноструктурних даними області концентрацій досліджень, В $0 \le x \le 0.35$ структура кристалів CuInP₂(Se_xS₁- $_{x}_{6}$ є моноклінною, а в інтервалі $0,35 \le x \le 1,0$ зростанні тригональною. При x збільшуються параметри, і, відповідно об'єм, елементарної комірки V_к в обох випадках. Характерною особливістю цієї зміни є те, що в тригональній фазі в області 0,35 < x < 0,8 лінійна залежність $V_{\kappa}(x)$ відрізняється за нахилом до осі х від відповідної залежності з області 0,8<*x*<1,0. Цей факт, а також результати інших досліджень, свідчать, що при 0,35<x<0,8 існує певна надструктура – квазітригональна фаза, яка містить локальні деформації. $x \simeq 0.75$ моноклінні При спостерігається структурне впорядкування шару, результаті вздовж В якого змінюється a об'єм параметр та елементарної комірки.

На межі існування моноклінної і тригональної стрибком структур змінюються параметри елементарної комірки, що викликано морфотропним ФП першого роду. Цей перехід зв'язаний зі зміною структури шарів із-за протифазного повороту структурних груп PS(Se)₃. Він супроводжується подвоєнням об'єму елементарної комірки і нестійкістю коливань решітки у високосиметричній точці М на межі зони Бріллюена тригональної фази. В моноклінній фазі CuInP₂S₆ м'яка мода локалізується уже в центрі зони Бріллюена [3 - 5].

В роботі [6] було встановлено, що в ліапазоні *x*=0,7÷0,8 твердих розчинів CuInP₂(Se_xS_{1-x})₆ утворюється релаксорний характеризується стан, який дiелектричними спектрами з розмитою релаксаційною дебаївською дисперсією. Розмитість ФП із-за заміни Se→S в кристалах $CuInP_2Se_6$ i трансформація сегнетиелектричної фази через релаксорний стан, призводять при *х*≤0,6 до утворення дипольного скла. Якщо $x \rightarrow 0$, то співіснують нижче температури ΦП першого роду полярний стан і дипольне скло при *Т*=100÷120 К.

Експериментальні дослідження ФП в кристалах $CuInP_2(Se_xS_{1-x})_6$ при високих тисках засвідчили, що в тригональній фазі при $0,8 \le x \le 1,0$ коефіцієнти зсуву температури Кюрі є від'ємними, ав моноклінній фазі при 0<*x*<0.35 додатними. При $x \approx 0.75$ спостерігається інверсія знаку коефіцієнта dT_c/dp . В [7,8] встановлено, ЩО В було ліапазоні 0,8≤x≤1,0 значення є_{тах} в області ФП зменшується, а при $0 \le x \le 0,3$ і $p = p_{atm}$ – зростає. Разом з тим на прикладі кристалів $CuInP_2(Se_{0.1}S_{0.9})_6$ було показано, що залежність $\varepsilon(T)$ В області ΦП, яка характерна для релаксорів змінюється з тиском і стає дзвінкоподібною, як при сегнетоелектричному переході в кристалах з x<0,1 і вищою T_c. Представляло інтерес дослідити баричну поведінку залежностей $\varepsilon(T)$ i tg $\delta(T)$ в околі ФП кристалів $CuInP_2(Se_{0.6}S_{0.4})_6$, які області £ 3 квазітригональної фази, де співіснують полярний стан і дипольне скло.

Методика експерименту

Кристали CuInP₂(Se_{0,6}S_{0,4})₆, які вирощено методом хімічних транспортних реакцій, мали вигляд пластинок розміром 5x5x0,1 мм. Для визначення ε і tg δ на поверхню пластинок наносились електричні контакти зі срібної пасти. Величина ε розраховувалась за формулою електроємності плоского конденсатора, яка визначалась цифровим вимірювачем LCR E7-12 на частоті 1 МГц з точністю $1\cdot10^{-3}$ пФ. Досліджуваний зразок кристалу знаходився в середовищі технічного бензину в термостатованій камері, яка за допомогою капіляра була з'єднана з генератором високого тиску. Температура мідькамері вимірювалась в константановою термопарою з точністю 0.1K. Величина тиску фіксувалась пружинним манометром на 10^4 атм. класу точності 1.0 [9].

Експериментальні результати та їх обговорення

На рис.1 представлені температурні залежності діелектричної проникності кристалу CuInP₂(Se_{0,6}S_{0,4})₆ при різних величинах гідростатичного тиску.



Рис.1. Залежності $\varepsilon(T)$ та $\varepsilon^{-1}(T)$ кристалу CuInP₂(Se_{0.6}S_{0.4})₆ при різних величинах гідростатичного тиску. р, ГПа: 1,1'-1·10⁻⁴; 2,2'-0,15; 3,3'-0,28.

Видно, що в області ФП вони є сильно розмитими, a $\varepsilon_{\rm max}$ має малі значення на відміну від кристалів CuInP₂S₆ та CuInP₂Se₆, у яких при частоті поля 1 ΜГц $\varepsilon_{\rm max} \simeq 3 \cdot 10^2$. Такий характер залежності $\varepsilon(T)$ свідчить про наявність кристалічної дефектів структури, які заміщенні виникають при атомів халькогену в аніонній підгратці. Певний вклад в розмиття ФП також вносять флуктуації складу зразків та локальні моноклінні деформації в квазітригональній фазі. Ці фактори суттєво впливають на багатоямний локальний потенціал сегнетиактивних іонів і значно руйнують далекосяжний сегнетиелектричний порядок, що призводить до утворення липольного скла. 3 підвишенням гідростатичного тиску залежності $\varepsilon(T)$ зсуваються в область високих температур, а величина ε_{\max} зменшується.

В межах експериментальних похибок та відносно невеликих тисках характер залежностей $\varepsilon(T)$ майже не змінюється. Вони є подібними до спостережуваних у релаксорів. Зменшення з тиском є згідно з лисперсійним рівнянням Лебая лля релаксаційної поляризації може бути зумовлено зростанням часу релаксації. Останній, який визначається як 1/2 ли, де и - частота частота вимірювального поля при температурі, що відповідає піку залежності tg $\delta(T)$ (рис. 2), складає при $p=p_{\text{атм}}$ величину $\tau=1,6\cdot10^{-7}$ с. Зростання τ під дією тиску у відповідності з законом Арреніуса $\tau = \tau_0 \exp U/kT$, пов'язано з ростом U – енергетичного бар'єру в термоактивній динаміці при зменшенні міжатомних вілстаней.



Рис.2. Температурні залежності tg δ кристалів CuInP₂(Se_{0,6}S_{0,4})₆ при різних величинах гідростатичного тиску. *р*, ГПа: 1 -1·10⁻⁴; 2-0,15.

3 рис.1 також слідує, що В залежностях $\varepsilon^{-1}(T)$ при різних тисках в пара - і сегнетифазі є прямолінійні ділянки, які свідчать про виконання закону Кюрі-Вейса. Це дало можливість розрахувати константу Кюрі-Вейса, яка в парафазі складає: 32,9; 32,1; 31,2·10³ К відповідно при p=1·10⁻⁴, 0,15 та 0,28 ГПа. Зміна з тиском константи Кюрі-Вейса рівна: $dC_{m}^{n}/dp=-5,6\cdot10^{3}$ К/ГПа. Порядок величини $\Phi\Pi$ C_w свідчить, шо в кристалі $CuInP_2(Se_{0.6}S_{0.4})_6$ ймовірно є переходом змішаного типу: зміщення/лад-безлад.

На рис.2 наведено температурні залежності тангенса кута діелектричних

втрат $tg\delta(T)$ при фіксованих тисках. Видно, максимум залежності $tg\delta(T)$ ЩО знаходиться нижче за температуру Кюрі, а в сегнетиелектричній фазі його значення парафазі. Величину більше, ніж v діелектричних втрат, як відомо, характеризують відношенням активної складової струму, який тече через зразок, реактивної складової. B ло сегнетоелектриків діелектричні втрати в значній мірі обумовлені втратами на гістерезис визначаються добутком i коерцитивної сили на орієнтаційну поляризацію. Наявність максимуму tgð нижче Т_с пояснюється ростом поляризації і коерцитивної сили, що веде до зростання втрат на гістерезис. При пониженні температури коерцитивна сила зростає і орієнтаційна частина поляризації зменшується, шо призводить ЛО зменшення втрат. З рис.2 також слідує, що в парафазі при зростанні температури значення tg δ практично не змінюється. Це очевидно обумовлено тим, що в середині концентраційного інтервалу твердих розчинів $CuInP_2(Se_xS_{1-x})_6$ провідність значно зменшується [10]. Останнє, як відомо з результатів хіманалізу, зв'язано з відхиленням від стехіометрії в бік збіднення на атоми міді[11]. В кристалах $CuInP_2S_6$ та $CuInP_2Se_6$ величина tg δ зростає в парафазі при підвищенні температури, що пояснюється зростанням провідності ізза проникнення іонів Си⁺ у міжшаровий простір.

На рис.3, представлена p, T – діаграма сегнетоелектрика CuInP₂(Se_{0,6}S_{0,4})₆, яка побудована за максимумами залежностей $\varepsilon(T)$.

Видно, що з підвищенням тиску температура Кюрі зростає з коефіцієнтом $dT_c/dp=18,6K/\Gamma\Pi a$. Це зростання якісно пояснити наступним можна чином. Відомо, що в сегнетоелектричних та антисегнетоелектричних кристалах темпера-Кюрі може зростати або тура зменшуватись з тиском в залежності від механізму впорядкування при ФП. Вже відзначалось, що ФП в досліджуваних кристалах € очевидно переходом змішаного типу: зміщення/лад-безлад. Він викликаний кооперативним заморожуванням коливного руху атомів міді та зміщенням атомів індію.



Рис.3. *p*,*T* – діаграма кристалу CuInP₂(Se_{0,6}S_{0,4})₆.

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

$$\omega_M^2 \sim (T - T_c). \tag{1}$$

3 (1) слідує, що при $T \rightarrow T_c \ \omega_M^2 \rightarrow 0$. На іони, що зміщуються з положення рівноваги в сегнетоелектрику діють дві сили: близькодії $F_{6\pi}$. та далекодії $F_{дал}$. Перша з цих сил є повертаючою, а друга – силою дипольної взаємодії, яка створює полярний стан. Ці сили направлені в протилежні сторони і електростатична взаємодія призводить до зменшення частот, "пом'якшення" коливань [12]. Так як

$$\omega_M^2 \sim F_{\text{бл.}} - F_{\partial an.}, \qquad (2)$$

то поблизу $\Phi\Pi$, коли $F_{\delta n} \simeq F_{\text{дал.}} \omega_M^2 \rightarrow 0$.

Під впливом гідростатичного тиску, в кристалі змінюються міжатомні відстані г. Оскільки $F_{6\pi}$ -r⁻³, а $F_{дал}$ -r⁻¹⁰, то з (1) і (2) виходить, що під дією тиску ω_M стає більш «жорсткою» і температура Кюрі понижується. Цей ефект спостерігався, зокрема, в кристалах ВаТіО₃, у яких реалізується сегнетоелектричний ФП типу зміщення з конденсацією м'якої моди в центрі зони Брілюена. Для кристалів типу зміщення, де ФП зв'язані з конденсацією м'якої моди на межі зони Брілюена, переходів зі зміною числа атомів в елементарній комірці, як, наприклад, в антисегнетоелектрику SrTiO₃, розрахунки в рамках динаміки кристалічної решітки показали, що роль сил далеко- і близькодії міняється місцями. В цьому випадку під відбувається впливом тиску "пом'якшення" ω_{M} і T_{c} зсувається в область високих температур [13].

Так як кристали CuInP₂(Se_{0.6}S_{0.4})₆ с з області квазітригональної фази, де м'яка мода конденсується на межі зони Бріллюена, то зростання 3 тиском Кюрі температури можна пояснити "пом'якшенням" при всебічному стисненні критичного решіткового коливання.

Для сегнетоелектриків з ФП типу лад-безлад, y яких спостерігається впорядкування частинок між кількома положеннями рівноваги, залежність температури Кюрі від тиску пояснюється дещо по - іншому. За наявності ефекту тунелювання, який є конкуруючим до процесів випадкових стрибків частинок через потенціальний бар'єр із-за теплових флуктуацій енергії, температура Кюрі сегнетоелектрика визначається співвідношенням констант двох в гамільтоніані ізингового типу [14]

$$H = -Q\sum_{R} \sigma_{R}^{x} - \frac{1}{2} \sum_{R,R'} J(R - R') \sigma_{R}^{z} \sigma_{R'}^{z}, \quad (3)$$

де Q – константа тунелювання, J – ізингова взаємодії диполів, константа які точках радіусами-В знаходяться 3 векторами R та R'; $\sigma_R^x, \sigma_R^Z, \sigma_{R'}^Z$ – спінові змінні. Якщо тунелювання незначне, то ΦП виникає при досить низькій температурі. Коли Q зростає, температура Кюрі зменшується і при $Q/J \rightarrow 1 T_c \rightarrow 0$.

Такий підхід для пояснення баричного зсуву температури Кюрі в сегнетоелектриках з ФП типу лад-безлад, був використаний в експериментах з кристалами КН₂PO₄ [12]. Основним

механізмом ФП, який призводить до появи спонтанної поляризації в даних кристалах є впорядкування протонів на водневих двоямному зв'язках В локальному потенціалі. Під впливом високого тиску спотворюється форма потенціального рельєфу із-за зменшення відстані між його мінімумами. Це призводить до зростання розупорядковуючого поля константи тунелювання Q, i, відповідно, зменшення впорядковуючого поля константи взаємодії J, що спричинює пониження температури Кюрі.

Так як в кристалах CuInP₂(Se_{0.6}S_{0.4})₆ ефект тунелювання малоймовірний, то додатний коефіцієнт dTc/dp можна зростанням під дією тиску пояснити дипольної впорядковуючого поля взаємодії. Останнє знаходить підтвердження 3 вище приведених результатів досліджень константи Кюрі-Вейса, яка зменшується під дією тиску. З теорії відомо, що для ФП типу лад-безлад *C_w* обернено пропорційна константі J, що визначає в (3) дипольну взаємодію[14]. Зростання Ј при всебічному стисненні може бути викликане як зміною числа диполів в одиниці об'єму, так і величини елементарних диполів i3-3a значної анізотропії стисливості. Кристал легко деформується під тиском в напрямку полярної осі, що перпендикулярна шарам кристалу, між якими діють слабкі сили Ван-дер-Ваальса.

Висновки

В кристалах $CuInP_2(Se_{0,6}S_{0,4})_6$ реалізується при T=121 К розмитий сегнетоелектричний ФП, який співіснує зі дипольного скла. Головною станом причиною розмиття ФП є лефекти кристалічної структури, які викликані ізовалентною заміною атомів халькогену в твердих розчинах CuInP₂(Se_xS_{1-x})₆. Під впливом гідростатичного тиску аномалії діелектричної проникності й тангенса кута діелектричних втрат В околі ΦП зсуваються в область високих температур, а величина єтах при цьому зменшується. Останнє, пов'язується зі зростанням з тиском часу релаксації. Константа Кюрі-Вейса в парафазі при *p*=*p*_{атм} рівна $C_{w}^{n} = 32,9.103$ К і за порядком величини є характерною для ФП змішаного типу: зміщення/лад-безлад. Під впливом високого тиску значення C_w^n зменшується з $dC_{w}^{n}/dp=-6,1.103$ K/ГПа. коефіцієнтом Коефіцієнт баричного зсуву температури

Кюрі додатний i рівний € dTc/dp=18,6К/ГПа.

Зсув точки Кюрі в область високих температур пояснюється "пом'якшенням" під дією тиску критичного решіткового коливання частоти ω_{M} , також а зростанням дипольної взаємодії.

СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

- 1. Maisonneuve V., Evain M., Payen C.,Cajipe V.B.,Molinie Room-Ρ. temperature crystal structure of the layered Cu^IIn^{III}P₂S₆ // J.Alloys and Compounds. - 1995. - Vol.218. -P.157-164.
- Bourdon X., Maisonneuve V., Cajipe 2. V.B., Payen C., Ravez J., Fischer J.E. Cupper sublattice ordering in layered CuMP₂Se₆ (M=Cr, In) // J.Alloys and Compounds. - 1999. - Vol.283. -P.122-127.
- 3. Vysochanskii Yu, Beley L.. Perechinskii S., Gurzan M.I., Molnar Mykajlo A.A., O., Tovt V.. Stephanovich V. Phase transition and disordering effect in $CuInP_2S(Se)_6$ layered ferrielectrics// Ferroelectrics. -2004. - Vol.298. - P.361-366.
- Белей Л.М., Стефанович В.О., Гурзан 4. М.І., Пріц І.П., Височанський Ю.М.

Фононні спектри кристалів $CuInP_2S(Se)_6$ // Науковий вісник УжНУ. Сер. Фізика. – 2006. – №19.– C.37-43.

- 5. Beley L., Mykajlo O., Stephanovich V., Studenyak I., Gurzan M., Vysochanskii Yu., Dipole glassy state evidense for $CuInP_2(Se_xS_{1-x})_6$ ferrielectric wixed crystals on raman scattering and optical absorption data //Ukr. J. Phys. Opt. -2007. -Vol.8, №1. -P.13-24.
- 6. Vysochanskii Yu.M., Molnar A.A., Gurzan M.I., Cajipe V.B. Phase transition in $CuInP_2(Se_xS_{1-x})_6$ layered Ferroelectrics.-2001. crystals// Vol.257. - P.147-154.
- Біганич В.Ю., Куриця І.Ю., Шуста 7. В.С., Герзанич О.І. Фазові переходи в кристалах $CuInP_2(Se_xS_{1-x})_6$ в області $0 \le x \le 0.3$ при всебічному стисненні

11.

12.

13.

14.

Товт

536.

- 398c.

Samara

Струков

Физические

ferroelectricity

Мотря С.Ф., Пріц И.П., Ворошилов

Ю.В., Поторий М.В., Балог Й.С.,

взаимодействие в системах CuInP₂S₆

- CuInP₂Se₆ //Журнал неорганической

химии РАН. - 2004. - Т.49. - С.533-

Блинц Р, Жекш Б. Сегнетоэлектрики

и антисегнетоэлектрики. Динамика

решетки: Перев. с англ./ Под ред.

Л.А. Шувалова.-Москва: Мир, 1975.

in

hydrogen-bond ferroelectrics at high

pressure. // Ferroelectrics. - 1974. -

электрических явлений в кристаллах.

основы

Москва: Наука, 1983. – 240с.

Vanishing

displacive

Леванюк

of

the

and

А.П.

сегнето-

Физико-химическое

B.B.

G.A.

Vol.7, №1-4. – P.221-224.

Б.А..

та *p*,*T*,*x*-діаграма. // Науковий вісник УжНУ. Сер.Фізика. – 2010. – №27. – С.21-28.

- Біганич В.Ю., Герзанич О.І. Вплив гідростатичного тиску на сегнетиелектричний фазовий перехід в кристалах CuInP₂(Se_xS_{1-x})₆ в діапазоні 0,7 ≤ x ≤ 1,0 та фазова р,Т,х-діаграма // Науковий вісник УжНУ. Сер.Фізика. 2012. №32. С.7-13.
- Герзанич О.І. Сегнетоелектрики групи A₂^{IV} B₂^V C₆^{VI} під впливом високого тиску.-Львів: Видавець Сорока Т.Б., 2008. –124с.
- Майор М.М., Врабель В.Т., Приц И.П., Корда М.Ф., Гурзан М.И., Высочанський Ю.М. Диэлектрические свойства твердых растворов CuInP₂(Se_xS_{1-x})₆ // Физика твердого тела. -2005. - Т.47. - №9. -С.1670-1675.

Стаття надійшла до редакції 19.03.2015.

V.Yu. Bihanich, E.I. Gerzanich, I.Yu. Kuritsa Uzhgorod National University, Voloshin Str., 54, Uzhgorod, 88000

INFLUENCE OF HYDROSTATIC PRESSURE ON THE PHASE TRANSITION IN FERRIELECTRIC CuInP₂(Se_{0,6}S_{0,4})₆

The influence of hydrostatic pressure on dielectric permittivity ε , dielectric loss tangent tg δ and Curie temperature T_c at the ferrielectric phase transition in the crystal CuInP₂(Se_{0.6}S_{0.4})₆ in the region of coexistence of polar state and dipole glass a studied. Shown that the baric coefficient shift the Curie temperature is positive and d*Tc*/d*p*=18,6K/GPa.

Keywords: ferrielectric, phase transition, dipole glass, hydrostatic pressure.

В.Ю. Биганич, Е.И. Герзанич, И.Ю. Курица Ужгородский национальный университет, ул. Волошина, 54, Ужгород, 88000

ВЛИЯНИЕ ГИДРОСТАТИЧЕСКОГО ДАВЛЕНИЯ НА ФАЗОВЫЙ ПЕРЕХОД В СЕГНЕТИЭЛЕКТРИКЕ CuInP₂(Se_{0,6}S_{0,4})₆

Исследовано влияние гидростатического давления на диэлектрическую проницаемость є и тангенс угла диэлектрических потерь tgδ в области сосуществования полярного состояния и дипольного стекла при сегнетоэлектрическом фазовом переходе в кристалле CuInP₂(Se_{0,6}S_{0,4})₆. Показано, что барический коэффициент сдвига температуры Кюри положителен и составляет dTc/dp=18,6K/ГПа.

Ключевые слова: сегнетоэлектрик, фазовый переход, дипольное стекло, гидростатическое давление.