

УДК 539.9; 532.11

О.В. Шуста, О.Г. Сливка, П.П. Гуранич, В.С. Шуста

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

e-mail optics@univ.uzhgorod.ua

## АНИЗОТРОПІЯ ДІЕЛЕКТРИЧНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ КРИСТАЛІВ $\text{CuInP}_2\text{S}_6$

Досліджені діелектричні властивості кристалів  $\text{CuInP}_2\text{S}_6$  в різних кристалографічних напрямках. Показано, що аномалії діелектричних властивостей при фазовому переході та низькотемпературній релаксаційній області проявляються в усіх трьох кристалографічних напрямках

**Ключові слова:** сегнетоелектрик, дипольне скло, анізотропія, діелектрична проникність, гідростатичний тиск.

### Вступ

Кристали  $\text{CuInP}_2\text{S}_6$  при атмосферному тиску і кімнатній температурі володіють нецентросиметричною структурою моноклінної сингонії (просторова група  $Cc$  з центрованими основами). Вище температури фазового переходу має місце центросиметрична просторова група  $C2/c$ . У обох випадках кристалографічна елементарна комірка містить чотири формульні одиниці ( $Z = 4$ ). Кристалічна структура утворюється шарами ( $\text{SCu}^{\text{I}}_{1/3}\text{In}^{\text{III}}_{1/3}(\text{P}_2)_{1/3}\text{S}$ ), розділеними проміжками, і між ними діють сили Ван-дер-Ваальса [1]. Шари в цих кристалах формуються каркасом із атомів S, в якому атоми Cu, In та P–P пари заповнюють октаедричні пустоти. Параметри комірки  $a = 6.096 \text{ \AA}$ ,  $b = 10.564 \text{ \AA}$ ,  $c = 13.623 \text{ \AA}$ ,  $\beta = 107.101^\circ$  [1].

Діелектричні властивості кристалів  $\text{CuInP}_2\text{S}_6$  при атмосферному тиску детально вивчалися в [1-3]. Результати впливу високого гідростатичного тиску на діелектричні властивості даних кристалів приведені в [4-5]. Результати цих досліджень вказують, що в кристалах  $\text{CuInP}_2\text{S}_6$  при атмосферному тиску при температурі  $T_c \approx 312 \text{ K}$  реалізується сегнетоелектричний фазовий перехід першого роду типу “порядок-безпорядок”. При зростанні тиску він зміщується в сторону високих температур із баричним коефіцієнтом  $dT_c/dp = 0,220 \text{ K/MPa}$  [4].

Також, в твердих розчинах кристалів  $\text{CuInP}_2\text{S}_6$  при заміщені  $\text{S} \rightarrow \text{Se}$ ,  $\text{In} \rightarrow \text{Cr}$  при

низьких температурах виявлено релаксаційну поведінку діелектричних властивостей, притаманну для сегнетоелектриків в стані дипольного скла [3, 6]. Причому в чистих кристалах  $\text{CuInP}_2\text{S}_6$  інформація про релаксаційну поведінку є недостатньою.

Наявність шаруватої будови кристалів  $\text{CuInP}_2\text{S}_6$  передбачає значну анізотропію фізичних властивостей, включаючи діелектричні властивості. В даній роботі вперше проведені дослідження анізотропії діелектричної поведінки в широкому температурному інтервалі  $77\text{K} < T < 400\text{K}$  при різних гідростатичних тисках.

### Методика і техніка експерименту

Кристали для досліджень були вирощені методом Бріджмена. Електроди із срібної пасти наносилися на різні кристалографічні площини орієнтованого рентгенівським методом кристалу. Досліджуваний кристал представляв собою паралелепіпед розмірами  $4,1 \times 3,9 \times 0,86 \text{ мм}$ . Вимірювання комплексної діелектричної проникності проводилось за допомогою мосту змінного струму E7-12 на частоті вимірювального поля  $1\text{МГц}$ .

### Результати та їх обговорення

На рис. 1 представлені результати температурних залежностей діелектричної проникності кристалів  $\text{CuInP}_2\text{S}_6$  в різних кристалографічних напрямках.

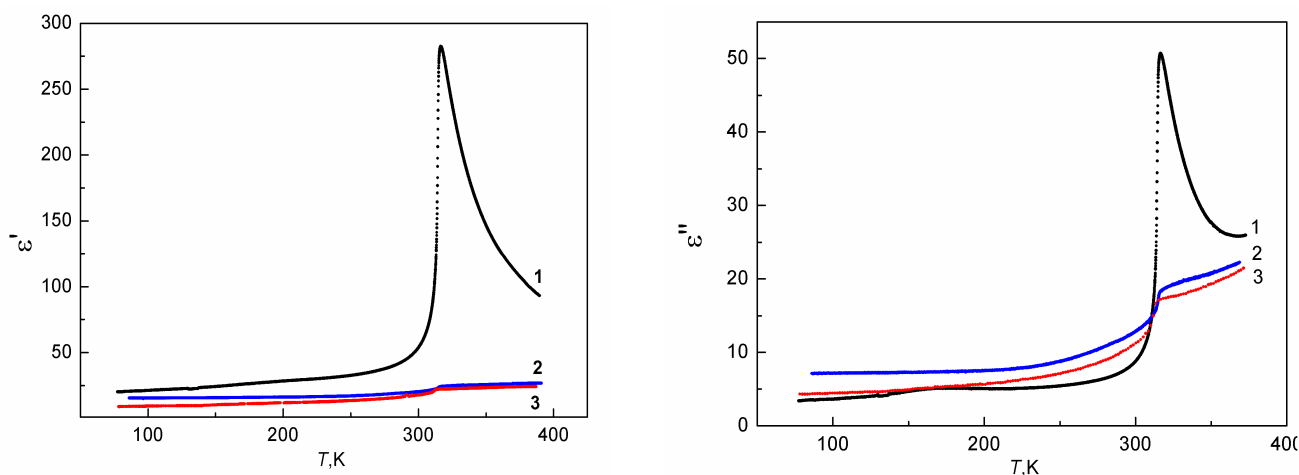


Рис. 1. Температурні залежності дійсної та уявної частини діелектричної проникності  $\epsilon'$  та  $\epsilon''$  кристалів  $\text{CuInP}_2\text{S}_6$  в різних кристалографічних напрямках при атмосферному тиску: 1 - кристалографічна вісь  $c^*$ ; 2 - вісь  $a$  (кристалографічний напрям  $[100]$ ); 3 -  $b$  ( $[010]$ ); перпендикулярна шарам вісь  $c^*$  розміщена під кутом близьким  $17^\circ$  до кристалографічного напрямку  $[001]$ .

Як видно із рис. 1 при температурі фазового переходу  $T_c=313\text{K}$  у всіх трьох кристалографічних напрямках спостерігається аномальна поведінка дійсної та уявної частини діелектричної проникності. Причому в кристалографічному напрямі  $[010]$  та  $[100]$  температурні залежності  $\epsilon'$  та  $\epsilon''$  проявляють стрибкоподібний характер у формі плеча. Значення величини  $\epsilon'$  та  $\epsilon''$  в кристалографічному напрямку  $[100]$  та  $[010]$  суттєво не відрізняються в усьому досліджуваному інтервалі температур.

В області  $T < 180\text{K}$  нами виявлено додаткові аномалії в поведінці діелектричних властивостей. Спостережувана трансформація діелектричних властивостей досліджуваних кристалів, очевидно, свідчить про релаксаційну поведінку діелектричних властивостей, подібну тій, що спостерігається в твердих розчинах  $\text{CuInP}_2(\text{Se}_x\text{S}_{1-x})_6$  та  $\text{CuCr}_x\text{In}_{1-x}\text{P}_2\text{S}_6$  [3, 6]. Зауважимо, що релаксаційна поведінка проявляється в усіх кристалографічних напрямках, хоча в кристалографічному напрямі  $[010]$  вона є найменш вираженою. З рис. 1 також видно, що на температурних залежностях величини  $\epsilon''$  спостерігається аномалія у формі максимуму, характерного для релаксаційної поведінки діелектричної проникності кристалів в стані дипольного скла. При атмосферному тиску максимум величини  $\epsilon''$  знаходиться при температурі  $T_m=162\text{K}$ . Причому для

кристалографічного напрямку  $[010]$  дана аномалія є сильно розмитою. Гідростатичний тиск зсуває температуру максимуму величини  $\epsilon''$  в сторону менших температур із швидкістю  $dT_R/dp = 41\text{K/ГПа}$ . При цьому діелектричні аномалії дійсної частини діелектричної проникності  $\epsilon'$ , пов'язані із релаксаційною поведінкою стають більш вираженими.

Відомо, що температурна поведінка дійсної та уявної частини діелектричної проникності для релаксаційної механізму теплової поляризації, виходячи із дисперсійної формули Дебая при врахуванні слабкої взаємодії електричних диполів, може бути записана у виді [7]:

$$\epsilon'(T) = \frac{N\bar{p}^2}{\epsilon_0 kT} \frac{1}{1 + \omega^2 \tau^2} \quad (1)$$

і

$$\epsilon''(T) = \frac{N\bar{p}^2}{\epsilon_0 kT} \frac{\omega\tau}{1 + \omega^2 \tau^2} \quad (2)$$

Тут  $N$  - кількість диполів в одиничному об'ємі;  $\bar{p}$  - величина ефективного дипольного моменту,  $\omega$  - кутова частота вимірювання,  $\tau (= 1/\nu)$  - час релаксації. В найпростішому випадку для термічної активації диполів температурна залежність часу релаксації  $\tau$  визначається із співвідношення Арреніуса:

$$\tau = \tau_0 \exp\left(\frac{E_a}{kT}\right) \quad (3)$$

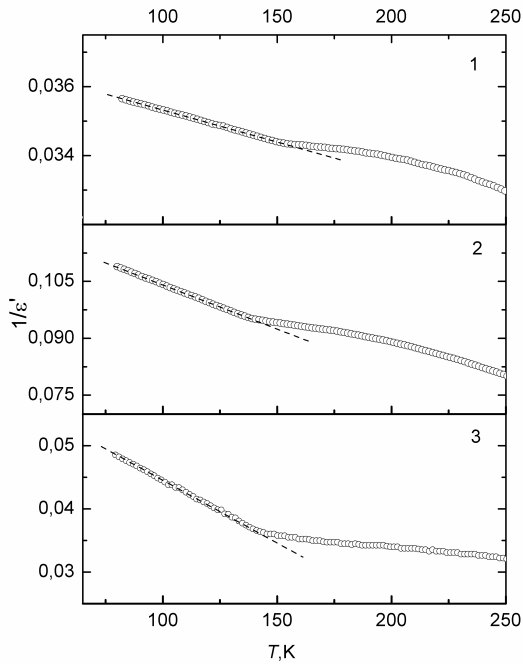


Рис. 2 Температурна залежність оберненої діелектричної проникності кристалів  $\text{CuInP}_2\text{S}_6$  в низькотемпературній області вздовж різних кристалографічних напрямків: 1 - а; 2 - b; 3 -  $c^*$  при тиску  $p=300\text{МПа}$ .

Аналіз приведених співвідношень (1-3) вказує, що виявлений низькотемпературний баричний зсув температури максимуму  $\epsilon''$  свідчить про баричне зростання часу життя та зменшення енергії активації диполів, пов'язаних з термоактиваційною динамікою незкорельованих іонів міді.

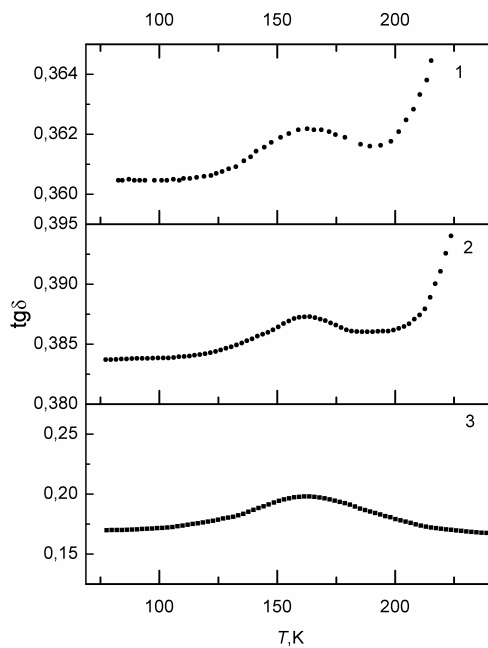


Рис. 3. Температурна залежність тангенса кута діелектричних втрат кристалів  $\text{CuInP}_2\text{S}_6$  в низькотемпературній області вздовж різних кристалографічних напрямків: 1 - а; 2 - b; 3 -  $c^*$  при атмосферному тиску.

Відмітимо, що згідно з формулами (1) і (2)  $\epsilon'$  і  $\epsilon''$  пропорційні  $1/T$ , тобто підкоряються закону Кюрі. На рис. 2 представлені обернені температурні залежності дійсної частини діелектричної проникності кристалів  $\text{CuInP}_2\text{S}_6$ . Як видно із рис. 2, в релаксаційній області температурна поведінка оберненої діелектричної проникності в усіх трьох кристалографічних напрямках є лінійною і задовольняє закон Кюрі. Встановлено, що величина константи Кюрі  $C_R$  (температурний нахил оберненої діелектричної проникності) суттєво змінюється при зростанні гідростатичного тиску (див. табл. 1).

Таблиця 1  
Значення константи Кюрі  $C_R$  для трьох кристалографічних напрямків кристалів  $\text{CuInP}_2\text{S}_6$  при різних величинах гідростатичного тиску

Кристалографічна вісь	$C_R, 10^5 \text{K}$	
	$p_{\text{atm}}$	$p=300\text{МПа}$
a	-5,9	-3,6
b	-1,75	-0,96
$c^*$	-0,89	-0,63

Додатковим підтвердженням прояву релаксаційної поведінки кристалів  $\text{CuInP}_2\text{S}_6$  в усіх трьох кристалографічних напрямках є температурна поведінка тангенса кута діелектричних втрат, приведена на рис. 3, яка проявляє типову, у вигляді максимуму поведінку діелектричних втрат.

### Висновки

В області температур  $T < 180\text{K}$  в усіх трьох кристалографічних напрямках кристалів  $\text{CuInP}_2\text{S}_6$  виявлена релаксаційна діелектрична поведінка. При дії гідростатичного тиску аномалії діелектричних властивостей в релаксаційній області зсуваються в сторону менших температур, що свідчить про баричне зростання часу релаксації та зменшення енергії активації. Аномалії діелектричних властивостей при фазовому переході, які зсуваються в сторону високих температур із коефіцієнтом  $dT/dp=220\text{ К/ГПа}$ , також, характерні для всіх кристалографічних напрямків.

СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1. Maisonneuve V., Cajipe V.B., Simon A., Von Der Muhll R., Ravez J. Ferrielectric ordering in lamellar  $\text{CuInP}_2\text{S}_6$  // *Phys. Rev.* - 1997. – Vol.56, №9. – P. 10860-10868.
2. Simon A., Raves I., Maisonneuve V., Payen C., Cajipe V.B. Paraelectric-ferroelectric transition in the lamellar thiophosphate  $\text{CuInP}_2\text{S}_6$  // *Chem. Mater.* – 1994. – Vol. 6, № 9. – P. 1575 -1580.
3. Vysochanskii Yu.M., Molnar A.A., Gurzan M.I. and Cajipe V.B. Phase transitions in  $\text{CuInP}_2(\text{Se}_x\text{S}_{1-x})_6$  layered crystals // *Ferroelectrics.* – 2001. – Vol. 257, P. 147-154.
4. Shusta V.S., Prits I.P., Guranich P.P., Gerzanich E.I. and Slivka A.G. Dielectric properties of  $\text{CuInP}_2\text{S}_6$  crystals under high pressure // *Condensed Matter Physics.* - 2007. - v.10, №1(49). P. 91-94.
5. Guranich P.P., Slivka A.G., Shusta V.S., Gomonnai O.O., Prits I.P. Optical and dielectric properties of  $\text{CuInP}_2\text{S}_6$  layered crystals at high hydrostatic pressure // *Journal of Physics: Conference Series* 121 (2008) P. 1-4. 022015.
6. Maior M.M., Motrja S.F., Gurzan M.I., Prits I.P., Vysochanskii Yu.M. Dipole Glassy State in Layered Mixed Crystals of  $\text{Cu}(\text{In,Cr})\text{P}_2(\text{S,Se})_6$  System // *Ferroelectrics.* - 2008. - V. 376. - P. 9-16.
7. Samara G.A. Glasslike behavior and Novel pressure effects in  $\text{KTa}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_3$  // *Physical Review Letters.* – 1984. – Vol. 53, №3. – P. 298-301.

Стаття надійшла до редакції 14.02.2012

O.V. Shusta, O.G. Slivka, P.P. Guranich, V.S. Shusta

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

e-mail: optics@univ.uzhgorod.ua

## ANISOTROPY OF DIELECTRIC PROPERTIES OF $\text{CuInP}_2\text{S}_6$ CRYSTALS

Dielectric properties of  $\text{CuInP}_2\text{S}_6$  crystals were investigated in different crystallographic directions. It is shown that anomalies of dielectric properties at phase transition and at low-temperature relaxation area appear in all three crystallographic directions.

**Key words:** ferrielectric, dipole glass, anisotropy, dielectric permittivity, hydrostatic pressure.

А.В. Шуста, А.Г. Сливка, П.П. Гуранич, В.С. Шуста

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

e-mail: optics@univ.uzhgorod.ua

## АНИЗОТРОПИЯ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИХ СВОЙСТВ КРИСТАЛЛОВ $\text{CuInP}_2\text{S}_6$

Исследованы диэлектрические свойства кристаллов  $\text{CuInP}_2\text{S}_6$  в разных кристаллографических направлениях. Показано, что аномалии диэлектрических свойств при фазовом переходе и низкотемпературной релаксационной области проявляются во всех трех кристаллографических направлениях.

**Ключевые слова:** сегнетиэлектрик, дипольное стекло, анизотропия, диэлектрическая проницаемость, гидростатическое давление.