

УДК 538.9; 538.89; 538.956

О.В. Шуста, О.Г. Сливка, В.С. Шуста

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

e-mail: sasha.shusta@gmail.com

ФАЗОВА p, T -ДІАГРАМА КРИСТАЛІВ $\text{CuIn}_{1+\delta}\text{P}_2\text{S}_6$

Представлені результати діелектричних досліджень сегнетоелектричних кристалів $\text{CuIn}_{1+\delta}\text{P}_2\text{S}_6$ в температурному інтервалі 293-450 К на частоті 1 МГц при дії гідростатичних тисків до $p=300$ МПа. Побудована фазова p, T -діаграма та проаналізовано її особливості. Встановлено, що відхилення фазової діаграми від лінійного закону, може бути пов'язано з впливом вільних носіїв заряду на температуру фазового переходу.

Ключові слова: сегнетоелектрики, гідростатичний тиск, фазові переходи, фазові діаграми

Вступ

Дослідження сегнетоелектричних фазових переходів в шаруватих кристалах CuInP_2S_6 при атмосферному тиску [1, 3, 4] показали, що сегнетоелектрична поляризація в даних кристалах виникає в результаті фазового переходу (ФП) першого роду типу “лад-безлад”, перпендикулярно шарам і обумовлена антиколінеарними вкладками за рахунок впорядкування іонів міді і зміщення іонів індію. При атмосферному тиску температура фазового переходу в кристалах CuInP_2S_6 $T_c=313$ К. При кімнатній температурі кристали CuInP_2S_6 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 CuInP_2S_6 утворюється шарами $(\text{SCu}^{I}_{1/3}\text{In}^{\text{III}}_{1/3}(\text{P}_2)_{1/3}\text{S})$, розділеними проміжками, і між ними діють сили Ван-дер-Ваальса [2].

Результати досліджень п'єзоелектричних і діелектричних властивостей шаруватих кристалів CuInP_2S_6 різного складу та стехіометрії вказують на суттєву зміну температури фазового переходу в них [6]. Так було встановлено, що найбільше значення температури фазового переходу $T_c \approx 330$ К спостерігалось у кристалах $\text{CuIn}_{1+\delta}\text{P}_2\text{S}_6$ збагачених індієм. Також

відмічено, що в параелектричній фазі на діелектричні властивості сильно впливає висока електрична провідність спричинена іонами Cu.

З метою встановлення фазової p, T -діаграми кристалів CuInP_2S_6 збагачених іонами In в даній роботі проведені експериментальні дослідження впливу високого гідростатичного тиску на температурну поведінку діелектричних властивостей кристалів $\text{CuIn}_{1+\delta}\text{P}_2\text{S}_6$.

Методика і техніка експерименту

Досліджувані кристали отримані методом Бріджмена, де $\delta = 0.1$ відповідає 10% сполуки In_2S_6 , що додавалася в розплав при вирошуванні кристалів. Залежності $\epsilon'(T)$ та $\epsilon''(T)$ визначались із результатів вимірювань електроємності C та тангенса кута діелектричних втрат $\text{tg} \delta$ кристалів, виміряних за допомогою моста змінного струму Е7-12 на частоті 1 МГц. Зразки знаходилися в камері високого гідростатичного тиску, в якій у якості робочої рідини був гас. Залежності $\epsilon(T)$ та $\text{tg} \delta(T)$ при фіксованих тисках отримані в динамічному режимі охолодження та нагріву зі швидкістю зміни температури 0.05–0.1 К/сек. Температура зразка контролювалась мідь-константановою термопарою з точністю 0,1 К. В якості електричних контактів використовувалась срібна паста типу “Дегуса-200”. Контакти наносились перпендикулярно до шарів кристалу.

Експериментальні результати та їх обговорення

На рис. 1, представлені температурні залежності діелектричної проникності кристалів $\text{CuIn}_{1+\delta}\text{P}_2\text{S}_6$ при високих гідростатичних тисках. Як показали вимірювання при атмосферному тиску максимум діелектричної проникності, що відповідає температурі фазового переходу в досліджуваних кристалах спостерігається при температурі $T_c \approx 331$ К, що добре узгоджується із

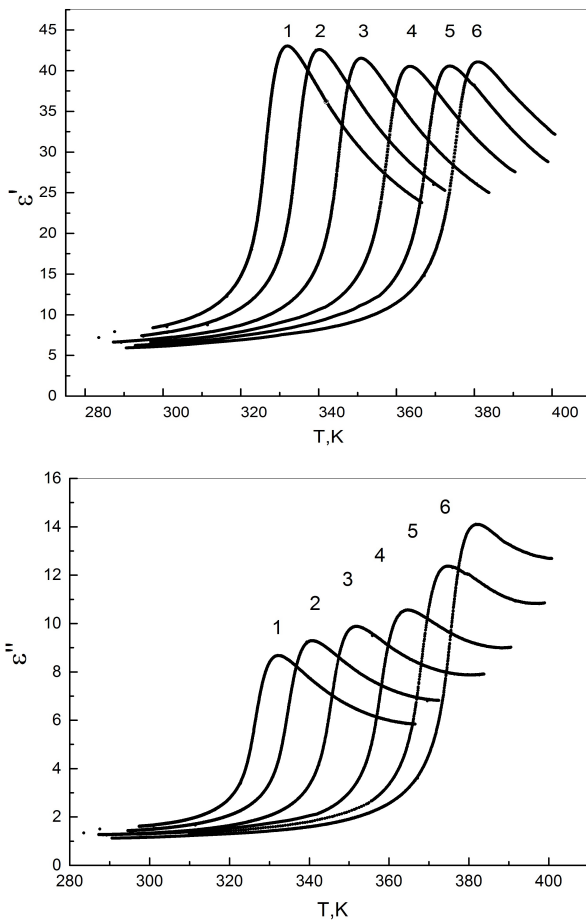


Рис. 1. Температурні залежності дійсної і уявної частини комплексної діелектричної проникності кристалів $\text{CuIn}_{1+\delta}\text{P}_2\text{S}_6$ при різних значеннях гідростатичного тиску p , МПа: 1-0,1; 2-50; 3-100; 4-180; 5-250; 6- $p=300$.

результатами роботи [5]. Поблизу ФП в інтервалі температур 320-370 К залежність $\epsilon(T)$ можна описати законом Кюрі-Вейсса:

$$\epsilon = \frac{C_{p,f}}{(T - T_{p,f})},$$

де C_p, C_f константи Кюрі-Вейсса, T_p, T_f температура Кюрі-Вейсса, відповідно в пара та сегнетоелектричній фазі. При атмосферному тиску ми отримали наступні значення параметрів: $C_p = 1670$ К, $T_p = 295$ К, $C_f = 159$ К, $T_f = 331$ К. Величина відношення $C_p / C_f = 10,5$ і різниці $T_f - T_p = 36$ К вказує на першорідність характеру фазового переходу. Відношення $C_p / T_p \approx 5,7$ і $C_f / T_f \approx 0,48$ та значення констант Кюрі-Вейсса характерні для фазового переходу “лад-безлад”. Зростання гідростатичного тиску приводить до зсуву аномалій діелектричної проникності в область високих температур, що характерно для фазових переходів типу “лад-безлад”. Крім того, збільшення гідростатичного тиску приводить до зростання величини C_p / C_f з швидкістю $0,003 \text{ МПа}^{-1}$, $T_f - T_p$ з швидкістю $0,067 \text{ МПа}^{-1}$. Їхня барична поведінка свідчить про підсилення характерних рис фазового переходу першого роду при зростанні тиску. Барична поведінка величини константи Кюрі-Вейсса в досліджуваній області тисків добре описується лінійним законом $C_p(p) = 1662 \text{ К} + 2(\text{К} / \text{МПа}) * p$. Величина відношення C_p / T_p та C_f / T_f , також зростає при підвищенні тиску із коефіцієнтом лінійного нахилу $0,004 \text{ МПа}^{-1}$ і $0,0002 \text{ МПа}^{-1}$, відповідно.

Відмітимо, що в області тисків $p < 120$ МПа значення максимальної величини діелектричної проникності ϵ при ФП зменшується. В області вищих тисків максимум діелектричної проникності при ФП зростає. Максимум уявної частини діелектричної проникності цієї області зростає швидше ніж при $p < 120$ МПа. Дана поведінка згаданих діелектричних параметрів може бути пояснена високотемпературним зсувом ФП під дією гідростатичного тиску і переходом в область температур де суттєвим стає електрична провідність пов'язана з іонами Cu [5, 6].

Вплив високої провідності на сегнетоелектричні властивості давно знаходиться в полі зору дослідників фазових

переходів. Одним із перших звернув на це увагу Хелерс із співавторами [7]. Далі дані дослідження проведені Фрідкіним В.М. [8]. Вплив провідності на температуру ФП пояснюється макроскопічним та мікроскопічним підходом. З точки макроскопічної теорії вплив провідності на сегнетоелектричні властивості зводиться до екранування спонтанної поляризації. Мікроскопічний аспект даної проблеми найбільш повно описаний в [8]. В рамках феноменологічної теорії Ландау-Гінзбурга врахування додаткової енергії $nE_g(P)$, де E_g -ширина забороненої зони, пов'язаної із появою нерівноважних носіїв заряду з концентрацією n у виразі для вільної енергії приводить до зсуву температури переходу на величину, $\Delta T_c = n\Delta E_g C / \pi P_s^2$, де ΔE_g зміна ширини забороненої зони при ФП, C -константа Кюри-Вейсса. Так як скачок ширини забороненої зони при ФП в кристалах CuInP_2S_6 є від'ємним з величиною близькою до 0,06 eV [11], то зростання концентрації повинно зміщувати температуру фазового переходу в сторону менших температур. Слід відмітити, що як макроскопічний так і мікроскопічний підхід приводять до одного результату – зменшення температури ФП при зростанні концентрації вільних носіїв заряду.

На рис. 2 представлена фазова p, T -діаграма кристалів $\text{CuIn}_{1+\delta}\text{P}_2\text{S}_6$. Величина початкового коефіцієнту зсуву температури ФП визначеного із рис. 2 $dT_c / dp = 238$ К/ГПа, що більше аналогічної величини $dT_c / dp = 210$ К/ГПа для кристалів CuInP_2S_6 отриманої нами в роботі [9]. В області тисків $p > 120$ МПа спостерігається відхилення від лінійного закону зростання температури ФП при зростанні тиску. Як

слідє із результатів [6] та результатів даної роботи, в цій області може мати місце вплив іонної провідності на діелектричні параметри, зокрема на зростання максимального

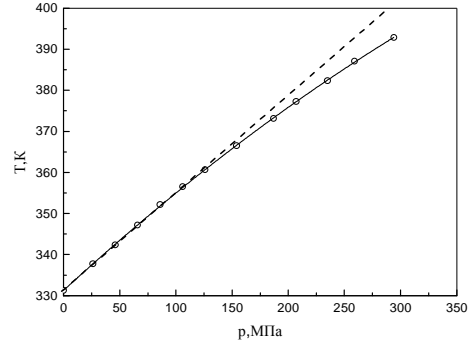


Рис. 2 Фазова p, T -діаграма кристалів $\text{CuIn}_{1+\delta}\text{P}_2\text{S}_6$.

значення дійсної та уявної частини діелектричної проникності при ФП. Отже, нелінійне відхилення температури ФП на фазовій p, T -діаграмі може бути пояснене зменшенням температури ФП при зростанні іонної провідності в області високих температур. Так при $p = 300$ МПа таке відхилення складає 8 К.

Висновки

Наявність іонної провідності в області високих температур знижує температуру ФП і є основною причиною нелінійності фазової p, T -діаграми. Величина баричного коефіцієнта зсуву температури фазового переходу для кристалів $\text{CuIn}_{1+\delta}\text{P}_2\text{S}_6$ в початковій області фазової p, T -діаграми є на 28 К/ГПа більшою за аналогічну величину для стехеометричних кристалів CuInP_2S_6 і практично на порядок вищою від величини dT_c / dp відомих кристалів з ФП типу “лад-безлад” [10].

СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1. Simon A., Ravez J., Maisonneuve V., Payen C., and Cajipe V.B. Paraelectric-Ferroelectric Transition in the Lamellar Thiophosphate CuInP_2S_6 // Chem. Mater. - 1994. - 6. - P. 1575-1580.
2. Maisonneuve V., Evain M., Payen C., Cajipe V.B., Molinie P. Room-temperature crystal structure of the layered phase CuInP_2S_6 // Journal of Alloys and Compounds. - 1995. - 218. - P. 157-164.

3. Cajipe V.B., Ravez J., Maisonneuve V., Simon A., Payen C., Fischer E. Copper ordering in lamellar CuMP_2S_6 (M= Cr, In): Transition to an antiferroelectric or ferroelectric phase // *Ferroelectrics*. - 1996, Vol. 185. - P. 135-138.
4. Maisonneuve V., Cajipe V.B., Simon A., Von Der Muhll R. and Ravez J. Ferrielectric ordering in lamellar CuInP_2S_6 // *Physical Review B*. - 1997. - Vol. 56, No. 17. - P. 10860.
5. Andrius Dziaugys, Juras Banys and Yulian Vysochanskii. Broadband dielectric investigations of indium rich CuInP_2S_6 layered crystals // *Z. Kristallogr.* - 2011. - Vol. 226, №. 2. - P. 171-176.
6. A.Dziaugys, J.Banys, V. Samulionis and Yu. Vysochanskii. Investigation of CuInP_2S_6 family layered crystals for ultrasonic transducers // *Applications of Ferroelectrics. ISAF 2009. 18th IEEE International Symposium*. - 23-27 aug. - 2009. - P. 1-5.
7. Hallers J.J., Caspers W.T. On the influence of conduction electrons on the ferroelectric Curie temperature // *Phys.St.Sol.* - 1969. - V.36. №2. - P. 587-592.
8. Фридкин В.М. Фотосегнетоэлектрики. М.: Наука, 1979. – 464 с.
9. Optical and dielectric properties of CuInP_2S_6 layered crystals at high hydrostatic pressure / P.P. Guranich, A.G. Slivka, V.S. Shusta, O.O. Gomonnai, I.P. Prits. *Journal of Physics: Conference Series* 121, 2008. - P. 1-4. 022015
10. Стасюк І.В., Левицький Р.Р., Моїна А.П., Сливка О.Г., Величко О.В. Польові та деформаційні ефекти у складних сегнетоактивних сполуках. - Ужгород: Гражда, 2009. – 403 с.
11. Disordering effect on optical absorption processes in CuInP_2S_6 layered ferrielectrics / Studenyk I.P., Mitrovicij V.V., Kovacs Gy.S. et.all. // *Phys.stat.sol.(b)*. - 2003. - 236, №3. - P. 678-86.

Стаття надійшла до редакції 04.12.2013

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

Department of Optics, Uzhhorod National University, Uzhhorod, Ukraine

PHASE p, T -DIAGRAM OF $\text{CuIn}_{1+\delta}\text{P}_2\text{S}_6$ CRYSTALS

The results of dielectric studies of ferroelectric $\text{CuIn}_{1+\delta}\text{P}_2\text{S}_6$ crystal are presented. The results were measured in the temperature range 293-450 K at a frequency of 1 MHz and under hydrostatic pressure up to $p=300\text{MPa}$. The p, T phase diagram was built and its peculiarities were defined. It was established that the deviation of the phase diagram of the linear law may be related with influence of free charge carriers at the phase transition temperature.

Keywords: ferrielectric, hydrostatic pressure, phase transitions, phase diagram.

О.В. Шуста, О.Г. Сливка, В.С. Шуста

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

ФАЗОВАЯ p, T -ДИАГРАММА КРИСТАЛЛОВ $\text{CuIn}_{1+\delta}\text{P}_2\text{S}_6$

Представлены результаты диэлектрических исследований сегнетиэлектричных кристаллов $\text{CuIn}_{1+\delta}\text{P}_2\text{S}_6$ в температурном интервале 293-450 К на частоте 1 МГц при действии гидростатических давлений до $p = 300\text{MPa}$. Построена фазовая p, T -диаграмма и проанализированы ее особенности. Установлено, что отклонение фазовой диаграммы от линейного закона, может быть связано с воздействием свободных носителей заряда на температуру фазового перехода.

Ключевые слова: сегнетиэлектрики, гидростатическое давление, фазовые переходы, фазовая диаграмма.