

УДК 538.956;53.092

PACS 77.80.b , 62.20.Fe

DOI 10.24144/2415-8038.2016.40.68-71

О.В. Шуста, О.Г. Сливка, В.С. Шуста

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

e-mail: [vshusta@ukr.net](mailto:vshusta@ukr.net)

## ДИЕЛЕКТРИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ТА ФАЗОВА $p, T$ - ДІАГРАМА ШАРУВАТИХ КРИСТАЛІВ $\text{CuBiP}_2\text{Se}_6$

Наведено результати досліджень температурних залежностей діелектричної проникності шаруватих кристалів  $\text{CuBiP}_2\text{Se}_6$  при дії зовнішнього гідростатичного тиску. Встановлено, що дія гідростатичного тиску приводить до зменшення температури антисегнетоелектричного фазового переходу з коефіцієнтом  $dT_c / dp = -0,049 \text{ K / MPa}$ .

**Ключові слова:** антисегнетоелектрики, фазові переходи, діелектричні властивості, гідростатичний тиск, фазова діаграма

### Вступ

Особливістю фосфоровмісних халькогенідних шаруватих сполук  $\text{AMP}_2(\text{S,Se})_6$  ( $A=\text{Cu, Ag}$ ;  $M=\text{Cr, In, Bi}$ ) є наявність у них різних типів спонтанного дипольного упорядкування, що зумовлює реалізацію фазових переходів в сегнето-, сегнети-, антисегнетоелектричні та неспівмірні фази [1,2]. Структури цих кристалів дуже схожі, оскільки шари в них формуються каркасом із атомів S або Se, а атоми металу та P–P пари заповнюють октаедричні пустоти [3].

Рентгеноструктурні дослідження кристалів  $\text{CuBiP}_2\text{Se}_6$  показали наявність в кристалевій ґратці температурно залежного антисегнетоелектричного впорядкування іонів  $\text{Cu}^+$  та  $\text{Bi}^{3+}$  [2].

Сполука  $\text{CuBiP}_2\text{Se}_6$  при кімнатній температурі володіє тригональною сингонією  $R\bar{3}c$ . Антисегнетоелектрична фаза характеризується ромбічною сингонією  $R\bar{3}$  [2].

Діелектричні властивості та їх частотні залежності вперше досліджені в роботі [4]. Антисегнетоелектричний фазовий перехід першого роду типу зміщення в кристалах  $\text{CuBiP}_2\text{Se}_6$  спостерігається при температурі  $T_c=136\text{K}$ . Однак, в антисегнетоелектричній фазі немає повного впорядкування іонів міді, що

зумовлює утворення склоподібної фази при низьких температурах.

У високотемпературній фазі, катіони вісмуту мають високу мобільність і можуть мігрувати по кристалевій ґратці, що зумовлює високу іонну провідність і накладає суттєвий вплив на діелектричні властивості [5].

На сьогоднішній день в літературі відсутні дані про вплив гідростатичного тиску на діелектричні властивості та антисегнетоелектричний фазовий в кристалах  $\text{CuBiP}_2\text{Se}_6$ . Тому метою даної роботи було проведення баричних досліджень діелектричних властивостей шаруватих кристалів  $\text{CuBiP}_2\text{Se}_6$  з метою встановлення виду та особливостей їх фазової  $p, T$ -діаграми.

### Методика експерименту

Досліджувані кристали  $\text{CuBiP}_2\text{Se}_6$  були отримані методом газотранспортних реакцій. Електроємність  $C$  і тангенс кута діелектричних втрат  $\text{tg}\delta$  досліджуваних кристалів вимірювалися за допомогою LCR METER HP4262A на частоті 1 МГц. Залежності  $\epsilon(T)$  і  $\text{tg}\delta(T)$  отримані в динамічному режимі охолодження та нагріву зі швидкістю зміни температури 0,5 K/min. Температура зразка контролювалась мідь-константовою термопарою з точністю 0,1 K. В якості

електричних контактів використовувалась срібна паста типу “Дегуса-200”. Контакти наносились перпендикулярно до шарів кристалу. Зразок для вимірювань розташовувався в камері високого тиску з капіляром із робочою рідиною - бензин “Галоша”. Тиск в камері високого тиску визначався механічним манометром з точністю  $\pm 50$  атм.

### Експериментальні результати

На рис. 1 наведено температурні

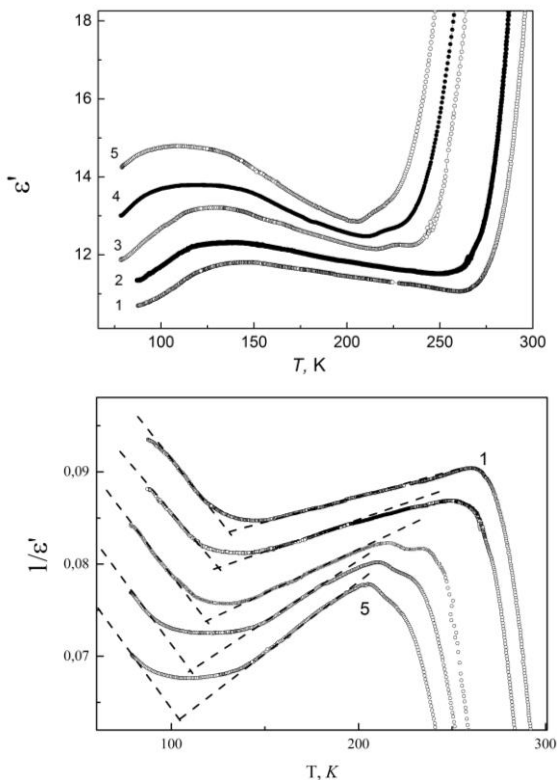


Рис.1. Температурні залежності дійсної та оберненої дійсної частини діелектричної проникності кристалів  $\text{CuBiP}_2\text{Se}_6$  при різних значеннях гідростатичного тиску  $p$ , МПа: 1-0; 2-140; 3-400; 4-500; 5-600.

залежності дійсної та оберненої дійсної частини діелектричної проникності  $\epsilon$  кристалів  $\text{CuBiP}_2\text{Se}_6$  при різних величинах зовнішнього гідростатичного тиску. При атмосферному тиску максимум діелектричної проникності, що відповідає фазовому переходу в антисегнетоелектричну фазу для кристалів  $\text{CuBiP}_2\text{Se}_6$  спостерігався при температурі  $T_c=145\text{K}$ , що на 9K більше аналогічного значення  $T_c=136\text{K}$  отриманого в роботі [2].

На рис.2 наведено температурні залежності тангенса кута діелектричних

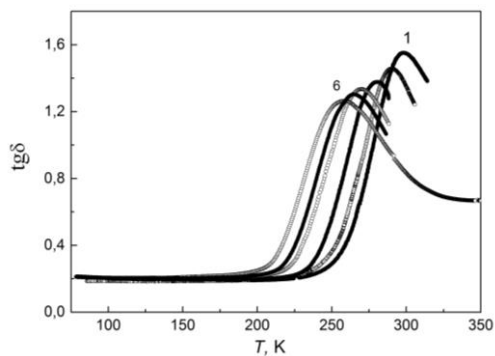


Рис.2. Температурна залежність тангенса діелектричних втрат кристалів  $\text{CuBiP}_2\text{Se}_6$  при різних значеннях гідростатичного тиску  $p$ , МПа: 1-0; 2-140; 3-320; 4-400; 5-500; 6-600

втрат кристалів  $\text{CuBiP}_2\text{Se}_6$  при різних значеннях гідростатичного тиску  $p$ . Зростання величини втрат в області температур  $T > 260\text{K}$  при атмосферному тиску (крива 1, рис.2) пов'язане із наявністю суперіонної провідності. Зростання тиску приводить до зсуву кривих  $\text{tg}\delta(T)$  в область менших температур. Це обумовлює зменшення температури початку іонного переносу, що може бути корисним для створення нових джерел струму з використанням суперіонних провідників. Величина коефіцієнту баричного зсуву температури початку високої іонної провідності  $dT_c/dp = -0,064\text{K/GPa}$ .

### Обговорення результатів

Як видно із рис.1 в інтервалі температур  $120\text{K} < T < 200\text{K}$  виконується закон Кюрі-Вейсса:

$$\epsilon = \epsilon_0 + \frac{C_w}{T - T_{CW}}$$

В параелектричній фазі та антисегнетоелектричній фазі константа Кюрі-Вейсса  $C_w$  та температура Кюрі-Вейсса  $T_{CW}$  відповідно рівні:  $C_w^p = 30941\text{K}$ ,  $T_{CW}^p = -2507$ , та  $C_w^{af} = 3762\text{K}$ ,  $T_{CW}^{af} = 414$ .

Ці значення непогано узгоджуються із відповідними величинами визначеними в роботі [2] при атмосферному тиску. Коефіцієнти баричного зсуву величин  $C_w$  та  $T_{CW}$  із даних нашого дослідження виявились рівними  $dC_w^p/dp = -34\text{K/MPa}$ ,  $dT_{CW}^p/dp = 3,7\text{K/MPa}$  та  $dC_w^{af}/dp = 1,5\text{K/MPa}$ ,  $dT_{CW}^{af}/dp = -0,05\text{K/MPa}$ , відповідно для параелектричної та антисегнетоелектричної фази. Відмітимо суттєве зменшення

константи Кюри-Вейсса в параелектричній фазі при зростанні гідростатичного тиску, що приводить до зменшення коефіцієнту відношення величини константи Кюри-Вейсса в пара – та антисегнетоелектричній фазі із  $C_W^p / C_W^{af} = 8,2$  при атмосферному тиску до величини  $C_W^p / C_W^{af} = 2,3$  при тиску  $p=600$  МПа. Це свідчить про тенденцію зміни роду фазового переходу при зростанні тиску із першого на другий рід із можливістю реалізації трикритичної точки на фазовій  $p, T$ -діаграмі кристалів  $\text{CuBiP}_2\text{Se}_6$ . За даними досліджень впливу високого гідростатичного тиску на діелектричні властивості вперше побудована фазова  $p, T$ -діаграма кристалів  $\text{CuBiP}_2\text{Se}_6$ . Зростання тиску приводить до зменшення температури фазового переходу в антисегнетоелектричну фазу із баричним коефіцієнтом  $dT_c / dp = -0,049 \text{ K / MPa}$ . Цей коефіцієнт майже втричі більший від величини баричного зсуву температури антисегнетоелектричного ФП  $dT_c / dp = -0,016 \text{ K / MPa}$  визначеного нами із температурних досліджень діелектричної проникності для кристалів  $\text{CuCrP}_2\text{S}_6$ .

### Висновок

На основі проведених експериментальних досліджень впливу

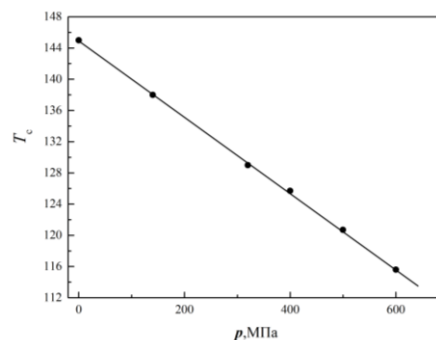


Рис.3. Фазова  $p, T$ -діаграма кристалів  $\text{CuBiP}_2\text{Se}_6$ .

високого гідростатичного тиску на температурну поведінку дійсної та уявної частини діелектричної проникності вперше встановлена фазова  $p, T$  діаграма кристалів  $\text{CuBiP}_2\text{Se}_6$ . Величина баричного коефіцієнту зменшення температури антисегнетоелектричного ФП становить  $dT_c / dp = -0,049 \text{ K / GPa}$ .

Характер баричної поведінки констант Кюри-Вейсса в пара- та антисегнетоелектричній фазі свідчить про тенденцію зміни характеру ФП із першого роду на другий рід з можливістю реалізації трикритичної точки на фазовій  $p, T$ -діаграмі досліджуваних кристалів.

Гідростатичний тиск зсуває температуру початку іонного переносу в сторону низьких температур із баричним коефіцієнтом  $dT_c / dp = -0,064 \text{ K / GPa}$ .

### СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1. Maisonneuve V., Cajipe V.B., Simon A., VonderMuhl R. and Ravez J. Ferroelectric ordering in lamellar  $\text{CuInP}_2\text{S}_6$  // Phys.Rev.- 1997.- vol. 56.-P. 10860-10867.
2. On the Lamellar Compounds  $\text{CuBiP}_2\text{Se}_6$ ,  $\text{AgBiP}_2\text{Se}_6$  and  $\text{AgBiP}_2\text{S}_6$ . Antiferroelectric Phase Transitions Due to Cooperative  $\text{Cu}^+$  and  $\text{Bi}^{3+}$  Ion Motion / Matthew A. Gave, Daniel Bilc, S. D. Mahanti, Jean D. Breshears, and Merc G. Kanatzidis // Inorg. Chem.- 2005.- v.44.No15. -P.5293-5303.
3. Maisonneuve V., Evain M., Payen C., Cajipe V.B. and Molinie P. Room temperature crystal structure of the layered phase  $\text{CuInP}_2\text{S}_6$  // J. Alloys and Compounds.-1995.-vol.218.-P. 1574-1580.
4. Phase transitions in  $\text{CuBiP}_2\text{Se}_6$  crystals Dziaugys A., Banys J., Macutkevicius J., Vysochanskii Yu., Pritz I. and Gurzan M. // Phase Transitions.- 2011.-vol.84, No.2.- P.147–156
5. Dielectric spectroscopy of  $\text{CuBiP}_2\text{Se}_6$  crystals. Dziaugys A., Banys J., Macutkevicius J., Samulionis V., and Vysochanskii Yu. // Phys.Status.Solidi C.-2009.- vol.6, No12.- P.2734-2736.

Стаття поступила до редакції 20.10.2016

А.В. Шуста, А.Г. Сливка, В.С. Шуста

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

## ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И ФАЗОВАЯ $p, T$ - ДИАГРАММА СЛОИСТЫХ КРИСТАЛЛОВ $\text{CuBiP}_2\text{Se}_6$

Приведены результаты исследований температурных зависимостей диэлектрической проницаемости слоистых кристаллов при действии внешнего гидростатического давления. Установлено, что действие гидростатического давления приводит к уменьшению температуры антисегнетоэлектрического фазового перехода с коэффициентом  $dT_c / dp = -0,049 \text{ K / MPa}$ .

**Ключевые слова:** антисегнетоэлектричество, фазовые переходы, диэлектрические свойства, гидростатическое давление, фазовая диаграмма

A.V. Shusta, A.G. Slivka, V.S. Shusta

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

## DIELECTRIC PROPERTIES AND PHASE $p, T$ -DIAGRAM OF $\text{CuBiP}_2\text{Se}_6$ LAYERED CRYSTALS

**Purpose:**  $\text{CuBiP}_2\text{Se}_6$  layered crystals exhibit a temperature-dependent antiferroelectric ordering of the  $\text{Cu}^+$  and  $\text{Bi}^{3+}$  ions in the lattice. The temperature dependence of the static dielectric permittivity reveals the first-order "displacive" antiferroelectric phase transition at  $T_c=136 \text{ K}$ . At this time no literature data on the effect of hydrostatic pressure on the dielectric properties and antiferroelectric phase crystals  $\text{CuBiP}_2\text{Se}_6$ . The aim of this paper is to investigate the  $p, T$ -phase diagram  $\text{CuBiP}_2\text{Se}_6$  layered crystals via broadband dielectric measurement.

**Methods:** Studied  $\text{CuBiP}_2\text{Se}_6$  crystals were grown by the gas transport reaction method. For the dielectric measurements polished platelike crystals were used. All measurements were performed in a direction perpendicular to the layers. The complex dielectric permittivity  $\epsilon^*$  was measured using an HP4262A capacitance bridge at the frequency 1 MHz. All measurements have been performed on cooling and heating mode with a temperature rate 0.5 K/min. Silver paste has been used for contacting. Hydrostatic pressure was applied a high-pressure chamber, its value being controlled within  $\pm 1 \text{ MPa}$ .

**Results:** Studies of complex dielectric permittivity  $\epsilon^*$  of  $\text{CuBiP}_2\text{Se}_6$  crystals with different values hydrostatic pressure in a wide temperature range  $77 \text{ K} < T < 400 \text{ K}$  and pressure of  $0 \text{ MPa} < p < 600 \text{ MPa}$  were performed. In the temperature range  $120 \text{ K} < T < 200 \text{ K}$  for  $\text{CuBiP}_2\text{Se}_6$  crystals the law of Curie-Weiss. In the paraelectric phase and antiferroelectric phase Curie-Weiss constant and Curie-Weiss temperature respectively are:  $\chi_0$ ,  $T_0$ . The coefficient  $\chi_0$ ,  $T_0$ , for the paraelectric phase and antiferroelectric phase respectively. The transition temperature linearly decreases with increasing pressure with the ratio of  $-0,049 \text{ K/MPa}$ .

**Conclusions:** Based on the studies of temperature dependences of dielectric permittivity of  $\text{CuBiP}_2\text{Se}_6$  layered crystals at high hydrostatic pressure, a  $p, T$  phase diagram was built, and pressure coefficients for the phase transition temperature shift were determined. Hydrostatic pressure shifts beginning superionic temperature ion transport in the low temperatures region.

**Keywords:** antiferroelectrics, phase transitions, dielectric properties, hydrostatic pressure, phase diagram

### REFERENCES

1. Maisonneuve, V., Cajipe, V.B., Simon, A., VonderMuhl, R. and Ravez, J.(1997), "Ferrielectric ordering in lamellar  $\text{CuInP}_2\text{S}_6$ ", *Phys.Rev.*, vol.B 56, pp. 10860-10867.
2. Matthew A. Gave, Daniel Bilc, S. D. Mahanti, Jean D. Breshears, and Merc G. Kanatzidis. (2005), " Antiferroelectric Phase Transitions Due to Cooperative  $\text{Cu}^+$  and  $\text{Bi}^{3+}$  Ion Motion ", *Inorg. Chem.*, vol.44, No15, pp5293-5303.
3. Maisonneuve, V., Evain, M., Payen, C., Cajipe, V.B. and Molinie, P.(1995), "Room temperature crystal structure of the layered phase  $\text{CuInP}_2\text{S}_6$ ", *J. Alloys and Compounds.*, vol.218, pp. 1574-1580.
4. Dziaugys A., Banys J., Macutkevicius J., Vysochanskii Yu., Pritz I. and Gurzan M.( 2011), "Phase transitions in  $\text{CuBiP}_2\text{Se}_6$  crystals" , *Phase Transitions.*, vol.84, No.2, pp.147–156.
5. Dziaugys A., Banys J., Macutkevicius J., Samulionis V., and Vysochanskii Yu.,(2009), "Dielectric spectroscopy of  $\text{CuBiP}_2\text{Se}_6$  crystals", *Phys.Status.Solidi C.* vol.6, No12, pp.2734-2736