

УДК 538.958;53.097

PACS 77.80.b

DOI: <https://doi.org/10.24144/2415-8038.2016.39.23-27>

О.В. Шуста, О.Г. Сливка, В.М. Кедюлич, В.С. Шуста

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

e-mail: vshusta@ukr.net

## ВПЛИВ ЗОВНІШНЬОГО ЕЛЕКТРИЧНОГО ПОЛЯ НА АНОМАЛІЮ ДІЕЛЕКТРИЧНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ КРИСТАЛІВ $\text{CuInP}_2\text{S}_6$ ТА $\text{Ag}_{0,05}\text{Cu}_{0,95}\text{P}_2\text{S}_6$ В ОКОЛІ ТЕМПЕРАТУРИ ФАЗОВОГО ПЕРЕХОДУ

Наведено результати досліджень температурних залежностей діелектричної проникності шаруватих кристалів  $\text{CuInP}_2\text{S}_6$  та  $\text{Ag}_{0,05}\text{Cu}_{0,95}\text{P}_2\text{S}_6$  при дії зовнішнього електричного поля. Встановлено, що електричне поле приводить до зміни роду фазового переходу і реалізації критичної точки на  $E, T_m$ -діаграмі досліджуваних кристалів.

**Ключові слова:** сегнетоелектрики, фазові переходи, електричне поле, діелектричні властивості, критичне поле

### Вступ

Шаруваті кристали сімейства  $\text{CuInP}_2\text{S}_6$  володіють сегнетоелектричними і п'єзоелектричними властивостями, мають змішану електронно – іонну провідність [1-2], і тому являються перспективними матеріалами для функціональної електроніки. Електричне поле, що спряжене до спонтанної поляризації, приводить до зсуву точок фазового переходу (ФП) та зміни роду ФП. Таким чином, за видом польових залежностей температури максимума діелектричної проникності  $T_m(E)$  та величини цього максимуму  $\epsilon_m(E)$  можна визначити характер фазового переходу, критичне поле для матеріалів з фазовим переходом 1-го роду.

Відомо [1], що при атмосферному тиску в сегнетоелектричних кристалах  $\text{CuInP}_2\text{S}_6$  при  $T_c=315$  К реалізується ФП першого роду типу “порядок-безпорядок” за рахунок антиколінеарного зміщення атомів міді та індію в підгратках міді  $\text{Cu}^+$  та індію  $\text{In}^{3+}$ . Причому, в полярній фазі  $\text{CuInP}_2\text{S}_6$  володіє нецентросиметричною структурою моноклінної сингонії (просторова група  $C_s$  з центрованими основами). В неполярній фазі вище температури фазового переходу має місце

центросиметрична просторова група  $C2/c$ . В обох випадках кристалографічна елементарна комірка містить чотири формульні одиниці ( $Z=4$ ).

Дослідження температурних залежностей статичної діелектричної проникності в кристалах  $\text{Ag}_{0,1}\text{Cu}_{0,9}\text{InP}_2\text{S}_6$  дозволили виявити сегнетоелектричний фазовий перехід першого роду, схожий до ФП кристалів  $\text{CuInP}_2\text{S}_6$ , який реалізується при температурі  $T_c=288$  К [3]. При цьому, часткове заміщення іонів міді на іони срібла в обмеженому ряді твердих розчинів  $\text{Ag}_x\text{Cu}_{1-x}\text{InP}_2\text{S}_6$  (максимальні значення  $x$  обмежуються  $x=0.1$ ) не призводять до суттєвого розмиття діелектричних аномалій. Більше того, порівняно з вихідною сполукою, максимум низькочастотної діелектричної проникності в околі ФП помітно збільшується у твердих розчинах [4]. Це дає підставу припустити, що сегнетоелектричний фазовий перехід першого роду в кристалах  $\text{CuInP}_2\text{S}_6$  може наближатися до трикритичної точки при заміщенні сегнетоактивних катіонів міді на несегнетоактивні катіони срібла.

### Методика експерименту

Досліджувані кристали  $\text{CuInP}_2\text{S}_6$  були отримані методом газотранспортних реакцій, а кристали  $\text{Ag}_{0,05}\text{Cu}_{0,95}\text{InP}_2\text{S}_6$  -

методом Бріджмена. Електроємність  $C$  і тангенс кута діелектричних втрат  $\operatorname{tg}\delta$  досліджуваних кристалів вимірювалися за допомогою LCR METER HP4262A на частоті 1 МГц. Залежності  $\varepsilon(T)$  і  $\operatorname{tg}\delta(T)$  отримані в динамічному режимі охолодження та нагріву зі швидкістю зміни температури 0,5 К/мін. Температура зразка контролювалась мідь-константановою термопарою з точністю 0,05 К. В якості електричних контактів використовувалась срібна паста типу “Дегуса-200”. Контакти наносились перпендикулярно до шарів кристалу. Постійна напруга прикладалась вздовж напрямку спонтанної поляризації за допомогою джерела живлення постійного струму ВИП-010.

### Експериментальні результати

На рис. 1 наведено температурні залежності дійсної частини діелектричної проникності  $\varepsilon$  кристалів  $\text{Ag}_{0.05}\text{Cu}_{0.95}\text{InP}_2\text{S}_6$  при різних величинах зовнішнього зміщуючого електричного поля.

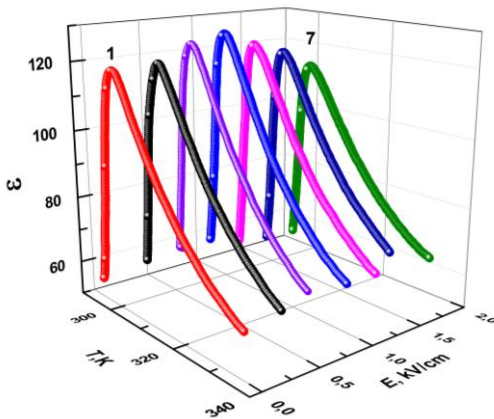


Рис.1. Температурні залежності дійсної частини діелектричної проникності кристалів  $\text{Ag}_{0.05}\text{Cu}_{0.95}\text{InP}_2\text{S}_6$  при різних напруженостях електричного поля  $E$ , kV/cm: 1-0; 2-0,3; 3-0,6; 4-0,9; 5-1,2; 6-1,5; 7-1,8.

Як видно, в області малих зовнішніх полів  $E < 0,9$  kV/cm спостерігається зростання величини максимуму діелектричної проникності  $\varepsilon_m$ . Подальше збільшення поля приводить до зменшення  $\varepsilon_m$ . Аналогічна поведінка температурних залежностей дійсної частини діелектричної проникності  $\varepsilon$  при

різних величинах зовнішнього зміщуючого електричного поля спостерігається і в кристалах  $\text{CuInP}_2\text{S}_6$ , однак зростання величини  $\varepsilon_m$  відбувається в області полів  $E < 0,4$  kV/cm.

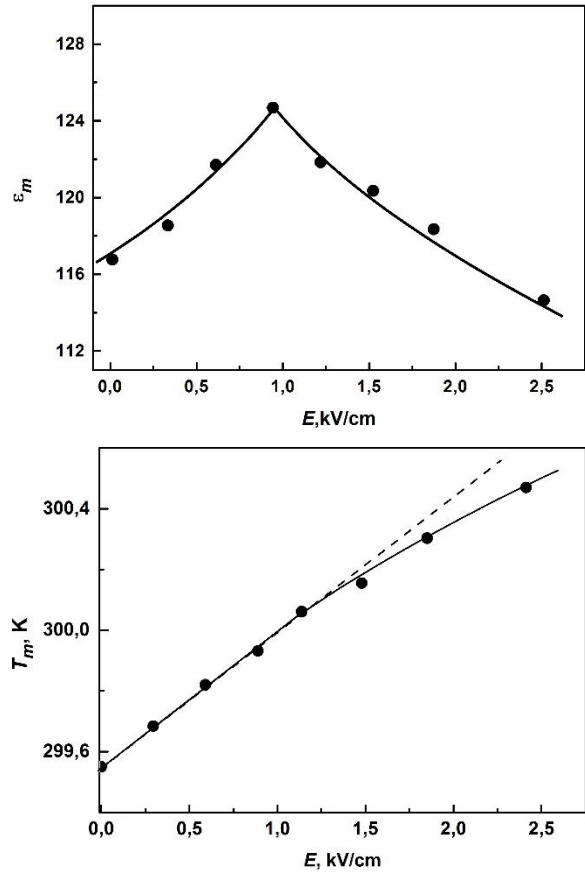


Рис.2. Польова залежність температури максимуму діелектричної проникності для кристалів  $\text{Ag}_{0.05}\text{Cu}_{0.95}\text{InP}_2\text{S}_6$  та  $E, T_m$ -діаграма кристалів  $\text{Ag}_{0.05}\text{Cu}_{0.95}\text{InP}_2\text{S}_6$ .

На основі отриманих температурних залежностей діелектричної проникності кристалів  $\text{CuInP}_2\text{S}_6$  та  $\text{Ag}_{0.05}\text{Cu}_{0.95}\text{InP}_2\text{S}_6$  при різних величинах зовнішнього поля, побудовано польові залежності температури максимуму діелектричної проникності та величини цього максимуму (рис. 2 та рис. 3, відповідно). Як видно з рис. 2, залежність  $T_m(E)$  в інтервалі  $0 < E < 0,8$  kV/cm для кристалів  $\text{CuInP}_2\text{S}_6$  в межах похибки експерименту є лінійною з коефіцієнтом  $dT_m/dE = 1,0$  Ксм/kV. При більших полях вона стає нелінійною. Для кристалів  $\text{Ag}_{0.05}\text{Cu}_{0.95}\text{InP}_2\text{S}_6$  нелінійність залежності  $T_m(E)$  починає проявлятися при більших полях  $E > 1,25$  kV/cm. Величина лінійного коефіцієнту зміщення температури

максимуму діелектричної проникності для кристалів  $\text{Ag}_{0.05}\text{Cu}_{0.95}\text{InP}_2\text{S}_6$  становить  $dT_m/dE=0,45 \text{ Kcm/kV}$ .

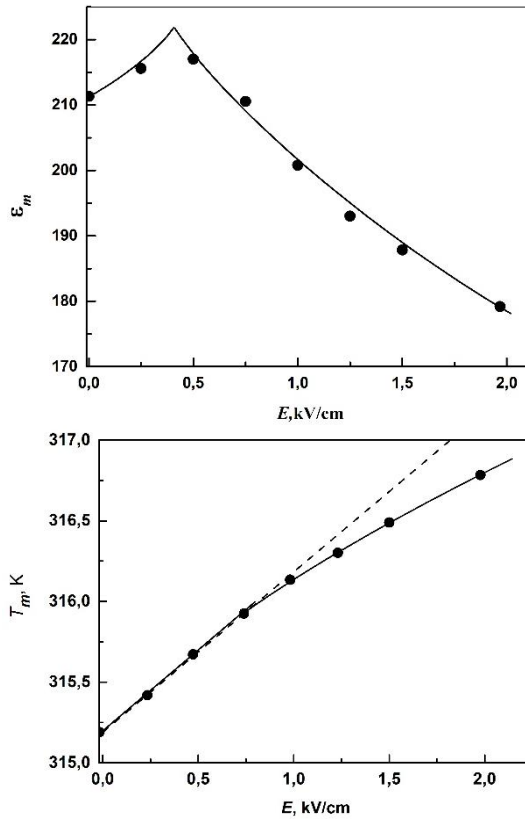


Рис.3. Польова залежність температури максимуму діелектричної проникності для кристалів  $\text{CuInP}_2\text{S}_6$  та  $E, T_m$ -діаграма кристалів  $\text{CuInP}_2\text{S}_6$ .

### Обговорення результатів

Згідно термодинамічної теорії, для ФП 1-го роду при накладанні електричного поля вздовж напрямку спонтанної поляризації спостерігається зменшення величини стрибка на температурній залежності спонтанної поляризації в області ФП, зростання максимального значення величини діелектричної проникності та лінійне збільшення температури максимуму діелектричної проникності (рис. 4). При деякому критичному полі  $E_{CR}$  стрибок спонтанної поляризації зникає і в полях  $E > E_{CR}$  температурна залежність спонтанної поляризації неперервна. При цьому, польова залежність температури максимуму діелектричної проникності стає нелінійною, що характерно для кристалів з фазовим переходом другого роду. Таким

чином, при критичному полі відбувається зміна роду ФП.

Експериментально отримана залежність максимуму діелектричної проникності  $\epsilon_m(E)$  та вид  $E, T_m$ -діаграми для кристалів  $\text{CuInP}_2\text{S}_6$  та  $\text{Ag}_{0.05}\text{Cu}_{0.95}\text{InP}_2\text{S}_6$  підтверджують першорідність фазових переходів в даних об'єктах.

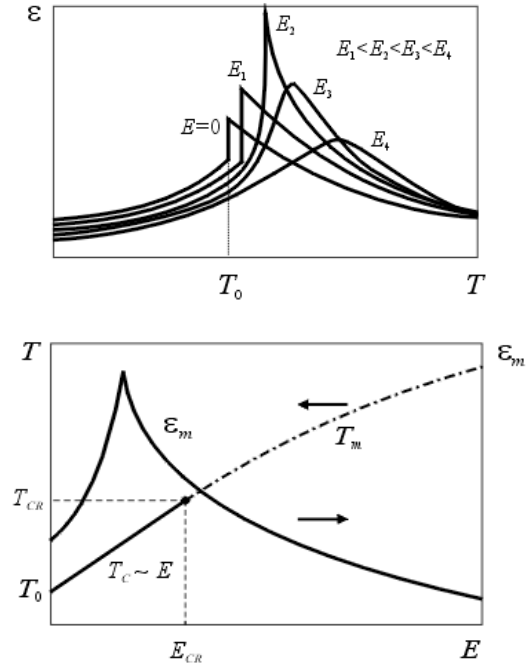


Рис.4. Температурні залежності діелектричної проникності сегнето-електриків з фазовим переходом 1-го роду при різних величинах зміщуючого електричного поля та польові залежності  $T_m$  та  $\epsilon_m$ .

Значення електричного поля, при якому реалізується критична точка, для кристалів  $\text{CuInP}_2\text{S}_6$  та  $\text{Ag}_{0.05}\text{Cu}_{0.95}\text{InP}_2\text{S}_6$  лежить в околі  $E_{CR}=0,8 \text{ kV/cm}$  та  $E=1,25 \text{ kV/cm}$ , відповідно. Тобто, критична точка в кристалах  $\text{CuInP}_2\text{S}_6$  реалізується при менших значеннях електричного поля. Даний експериментальний факт свідчить про підсилення другорідності ФП в кристалах  $\text{Ag}_{0.05}\text{Cu}_{0.95}\text{InP}_2\text{S}_6$ , у порівнянні з  $\text{CuInP}_2\text{S}_6$ , тобто про віддалення від можливої трикритичної точки на концентраційній фазовій  $x, T$ -діаграмі твердих розчинів  $\text{Ag}_x\text{Cu}_{1-x}\text{InP}_2\text{S}_6$ .

### Висновок

Проведені експериментальні дослідження впливу зовнішнього

електричного поля на температурну поведінку дійсної частини діелектричної проникності підтверджують першорідність ФП в кристалах  $\text{CuInP}_2\text{S}_6$  та  $\text{Ag}_{0.05}\text{Cu}_{0.95}\text{InP}_2\text{S}_6$ .

Ізоморфна заміна іонів міді на іони

срібла в твердих розчинах  $\text{Ag}_x\text{Cu}_{1-x}\text{InP}_2\text{S}_6$  приводить до підсилення другорідності фазового переходу та віддалення від віртуальної трікритичної точки на концентраційній фазовій  $x, T$ -діаграмі твердих розчинів  $\text{Ag}_x\text{Cu}_{1-x}\text{InP}_2\text{S}_6$ .

#### СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1. Maisonneuve V., Cajipe V.B., Simon A., VonderMuhl R. and Ravez J. Ferrielectric ordering in lamellar  $\text{CuInP}_2\text{S}_6$  // *Phys.Rev.*-1997.- vol. 56.-P. 10860-10867.
2. 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.
3. Dziaugys A., Banys J., Macutkevicius J., Sobiestianskas R., and Vysochanskii Y.

Dipolar glass phase in ferrielectrics:  $\text{CuInP}_2\text{S}_6$  and  $\text{Ag}_{0.1}\text{Cu}_{0.9}\text{InP}_2\text{S}_6$  crystals // *Phys. Status Solidi.*-2010.- V.207.-N. 8.-P.1960–1967

4. Особливості діелектричної поведінки при фазовому переході в шаруватих сегнетоелектриках  $\text{CuInP}_2\text{S}(\text{Se})_6$  / М.М. Медулич, М.М. Майор, А.А. Когутич, С.Ф. Мотря // *Науковий вісник Ужгородського університету. Серія Фізика.*-2014.- № 36. – С.62-68.

Стаття поступила до редакції 20.05.2016

А.В. Шуста, А.Г. Сливка, В.М. Кедюлич, В.С. Шуста

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

## ВЛИЯНИЕ ВНЕШНЕГО ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ПОЛЯ НА АНОМАЛИЮ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИХ СВОЙСТВ КРИСТАЛЛОВ $\text{CuInP}_2\text{S}_6$ и $\text{Ag}_{0,05}\text{Cu}_{0,95}\text{P}_2\text{S}_6$ В ОКРЕСТНОСТИ ТЕМПЕРАТУРЫ ФАЗОВОГО ПРЕВРАЩЕНИЯ

Приведены результаты исследований температурных зависимостей диэлектрической проницаемости слоистых кристаллов  $\text{CuInP}_2\text{S}_6$  и  $\text{Ag}_{0,05}\text{Cu}_{0,95}\text{P}_2\text{S}_6$  под действием внешнего электрического поля. Установлено, что электрическое поле приводит к изменению рода фазового перехода и реализации критической точки на  $E, T_m$ -диаграмме исследуемых кристаллов.

**Ключевые слова:** сегнетоелектрики, фазовые переходы, электрическое поле, диэлектрические свойства, критическое поле

PACS 77.80.b

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

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

## THE INFLUENCE OF EXTERNAL ELECTRIC FIELD ON THE ANOMALIES OF THE DIELECTRIC PROPERTIES OF $\text{CuInP}_2\text{S}_6$ AND $\text{Ag}_{0.05}\text{Cu}_{0.95}\text{P}_2\text{S}_6$ CRYSTALS IN THE VICINITY OF THE PHASE TRANSITION TEMPERATURE

**Purpose:** The electric field is conjugated to the spontaneous polarization and leads to a shift of the phase transition point (PT) and change the type of phase transition. Thus, we can determine type of phase transition, value of critical field for materials with first order phase transition by the dependence of temperature of maximum of dielectric permittivity  $T_m(E)$  and its value  $\varepsilon_m(E)$ .

**Methods:** Studied  $\text{CuInP}_2\text{S}_6$  crystals were made by the chemical transport reactions, and  $\text{Ag}_{0.05}\text{Cu}_{0.95}\text{InP}_2\text{S}_6$  crystals by Bridgman technique. Dependencies of real part of the dielectric permittivity  $\varepsilon(T)$  were obtained in the dynamic cooling mode with a temperature rate of 0.5 K/min at the measurement field frequency of 1 MHz.

**Results:** Studies of real part of dielectric permittivity  $\varepsilon$  of  $\text{CuInP}_2\text{S}_6$  and  $\text{Ag}_{0.05}\text{Cu}_{0.95}\text{InP}_2\text{S}_6$  crystals with different values of external electric field were performed. In the region of small values of field intensity  $E < 0.4$  kV/cm and  $E < 0.9$  kV/cm for  $\text{CuInP}_2\text{S}_6$  and  $\text{Ag}_{0.05}\text{Cu}_{0.95}\text{InP}_2\text{S}_6$  respectively increase maximum of dielectric permittivity  $\varepsilon_m(E)$  is observed. With increase of field intensity up to  $0 < E < 0.8$  kV/cm and  $0 < E < 1.25$  kV/cm for  $\text{CuInP}_2\text{S}_6$  and  $\text{Ag}_{0.05}\text{Cu}_{0.95}\text{InP}_2\text{S}_6$  respectively a linear dependence of field value dependence  $T_m(E)$  of maximums on temperature dependences is observed with coefficients  $dT_m/dE = 1.0$  Kcm/kV and  $dT_m/dE = 0.45$  Kcm/kV. Note, that with higher field intensity values it is not linear.

**Discussions:** Behaviour of the maximum of dielectric permittivity on temperature dependences  $\varepsilon(T)$  and temperature behavior  $T_m(E)$  of  $\text{CuInP}_2\text{S}_6$  and  $\text{Ag}_{0.05}\text{Cu}_{0.95}\text{InP}_2\text{S}_6$  crystals are typical for first order phase transitions with observation of the critical point. The critical point is realized in  $\text{CuInP}_2\text{S}_6$  and  $\text{Ag}_{0.05}\text{Cu}_{0.95}\text{InP}_2\text{S}_6$  with the field intensities  $E = 0.8$  Kcm/kV and  $E = 1.25$  Kcm/kV respectively.

**Conclusions:** Studies of influence of external electric field on temperature behavior of real part of dielectric permittivity confirms first order phase transition type of  $\text{CuInP}_2\text{S}_6$  and  $\text{Ag}_{0.05}\text{Cu}_{0.95}\text{InP}_2\text{S}_6$  crystals. Isomorphic substitution of copper ions to silver in  $\text{Ag}_x\text{Cu}_{1-x}\text{InP}_2\text{S}_6$  solid solutions leads to strengthening of characteristics of second order PT and increase of distance from virtual tricritical point on  $x, T$ - diagram.

**Keywords:** ferrielectrics, phase transitions, electric field, dielectric properties, critical field  
PACS NUMBER: 77.80.b

### 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. 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.
3. Dziaugys, A., Banys, J., Macutkevicius, J., Sobiestianskas, R., and Vysochanskii Y. (2010), "Dipolar glass phase in ferrielectrics:  $\text{CuInP}_2\text{S}_6$  and  $\text{Ag}_{0.1}\text{Cu}_{0.9}\text{InP}_2\text{S}_6$  crystals.", *Phys. Status Solidi* ., a 207, no.8, pp.1960–1967
4. Medulich, M.M., Major, M.M., Kogutich, A.A., Motrja, S.F. (2014) "Features of dielectric behavior in phase transitions in ferroelectrics layered  $\text{CuInP}_2\text{S}(\text{Se})_6$ " ["Osoblivosti dielectrichnoi povedinki pri fazovomu perehodi v sharuvatih segnetoelectrichah  $\text{CuInP}_2\text{S}(\text{Se})_6$ "], *Naukovyy visnyk Uzhhorods'koho universytetu. Seriya Fyzyka.*, № 36, pp.62-68.

© Ужгородський національний університет