

# ДОСЛІДЖЕННЯ ПРИРОДИ ПРОМІЖКОВОЇ КВАЗІ-АНТИПОЛЯРНОЇ ФАЗИ В КРИСТАЛАХ $CuCrP_2S_6$

Ю.М. Височанський, І.П. Студеняк, В.В. Митровцій,  
О.О.Молнар, Д.Ш. Ковач, О.А. Михайло, В. Кажіпе\*

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

\*Інститут матеріалів, Нант, 44072, Франція

Досліджено температурні зміни діелектричної проникності та краю оптичного поглинання кристалів  $CuCrP_2S_6$  в області фазових переходів (ФП). Температурна залежність діелектричної проникності характеризується наявністю злому при ФП другого роду з параелектричної в проміжкову фазу ( $T_{c1} \sim 190K$ ), стрибком при ФП першого роду із проміжкової в антисегнетоелектричну фазу ( $T_{c2} \sim 150K$ ) та температурним гістерезисом у всьому інтервалі проміжкової фази. Виявлено, що край поглинання в антисегнетоелектричній та параелектричній фазах має урбахівську форму з різними точками збіжності. У проміжковій фазі точка збіжності відсутня і має місце паралельний зсув експоненціального краю поглинання. Проаналізовано вплив катіонного заміщення  $In^{3+}/Cr$  на параметри урбахівського краю поглинання. Особливості температурної залежності діелектричної проникності та температурної поведінки краю поглинання у проміжковій фазі інтерпретуються на основі припущення, що проміжкова фаза в кристалах  $CuCrP_2S_6$  є неспівмірною (НС) фазою.

## Вступ

Кристали  $CuCrP_2S_6$  належать до шаруватих квазидвовірних структур  $CuMP_2S_6$  ( $M=Cr, In$ ) [1-4]. Вони формуються шарами, утвореними каркасами з атомів сірки, в яких катіони металів та  $P-P$  пари заповнюють октаедричні пустоти. Іони  $Cu^{2+}$  можуть перебувати в двох позиціях, заповненість яких змінюється з температурою: нецентральні (зміщені від центру октаедрів) позиції  $Cu1$  та близькі до центральних позиції  $Cu2$ . В свою чергу, розрізняють два типи позицій для  $Cu1$ :  $Cu1^u$ , які зміщені “вверх” від середини шару (центрів октаедрів), та  $Cu1^d$ , які зміщені “вниз” від середини шару.

По даним калориметричних, діелектричних та рентгеноструктурних досліджень [3] в кристалах  $CuCrP_2S_6$  мають місце два ФП – при  $T_{c1} \approx 190$  К та  $T_{c2} \approx 150$  К, які розділяють три фази: неполярну параелектричну [1,3] ( $T > T_{c1}$ ),

антиполярну антисегнетоелектричну [2] ( $T < T_{c2}$ ) та проміжкову квазі-антиполярну в інтервалі температур  $T_{c2} < T < T_{c1}$  [4]. Рентгеноструктурні дослідження свідчать [3], що симетрія параелектричної фази становить  $C2/c$ , а симетрія антисегнетоелектричної  $Pc$ . Іони  $Cu^{2+}$ , які при  $T > T_{c1}$  розподілені рівномірно серед різних позицій, “заморожуються” в проміжковій фазі таким чином, що “верхні”  $Cu1^u$  та “нижні”  $Cu1^d$  позиції заповнені у співвідношенні 71%-29%. При  $T < T_{c2}$  відбувається “заморожування” стрибків іонів  $Cu^{2+}$  в одній із нецентральних позицій, що приводить до появи статичних диполів та антиполярного упорядкування в підгратці міді. Крім згаданих ФП, у кристалах  $CuCrP_2S_6$  виявлено антиферромагнітну структуру магнітних іонів  $Cr^{3+}$  при  $T < T_N \sim 30K$  [3,5].

Таким чином, проміжкова фаза в кристалах  $CuCrP_2S_6$  характеризується

неповним антиполярним упорядкуванням підґратки атомів міді і розглядається як певний вид дипольного скла [3,4]. Метою даної роботи є вивчення природи проміжкової фази шляхом температурних досліджень діелектричної проникності та краю власного поглинання.

### Експериментальна частина

Кристали  $CuCrP_2S_6$  отримані методом хімічних транспортних реакцій [1]. Температурні залежності діелектричної проникності досліджувалися методом вимірювання комплексних опорів [6]. Для нанесення електродів на природні поверхні пластинчатих зразків використовувався аквадаг. Відносна похибка вимірювання діелектричних параметрів складала біля 0.2% для  $\epsilon'$  та 0.5% для  $\epsilon''$ . Швидкість зміни температури була рівна  $0.1 \text{ K} \times \text{хв}^{-1}$ . Температура зразка, що знаходився в парах азоту, визначалася з точністю 0.1 К.

Дослідження краю поглинання проводилися на кристалах різної товщини ( $d = 60\text{-}150 \text{ мкм}$ ) в широкій області температур (77 – 325 К). Світловий пучок поширювався вздовж нормалі до площини шарів. Падаюче світло було лінійно-поляризованим, вектор напруженості електричного поля коливався у площині паралельній до кристалографічної осі  $Y$  ( $E \parallel Y$ ). Використовувалася кристалографічна установка [7], при якій вісь  $Y$  у кристалах моноклінної сингонії співпадає з віссю другого порядку (для просторової групи параелектричної фази  $C2/c$ ) або з нормаллю до площини симетрії (для просторової групи антисегнетоелектричної фази  $Rc$ ). Для вимірювання коефіцієнтів пропускання та відбивання використовувався дифракційний монохроматор МДР-3.

Виділюваний спектральний інтервал складав близько 1 Å. Застосовувався кріостат типу "Утрекс", що забезпечувало стабілізацію температури з точністю 0.1К. Значення коефіцієнта поглинання розраховувалися за відомою формулою [8], причому відносна похибка  $\Delta\alpha/\alpha$  не перевищувала 10% при  $0.3 \leq \alpha d \leq 3$  [9].

### Результати та їх обговорення

#### 1. Діелектричні властивості кристалів $CuCrP_2S_6$

Температурна поведінка діелектричних властивостей досліджена в діапазоні частот  $10^2\text{-}10^4$  Гц. Вивчено вплив величини напруженості вимірювального поля і підсвітки на температурні аномалії діелектричної проникності та діелектричних втрат в околі ФП. В області ФП першого роду при  $T_{c2} \approx 150 \text{ K}$  спостерігається розмита стрибкоподібна температурна поведінка дійсної частини діелектричної проникності  $\epsilon'(T)$  з температурним гістерезисом близько 5К (рис.1). При цій же температурі має місце стрибок на температурній залежності діелектричних втрат  $\epsilon''(T)$  (рис.2). У проміжковій фазі зафіксований аномальний температурний гістерезис залежностей  $\epsilon'(T)$ , що є характерним для неспівмірних фаз. В околі ФП при  $T_{c1} \approx 190 \text{ K}$  спостерігається розмитий злом температурної залежності  $\epsilon'(T)$ . Відсутність помітного температурного гістерезису підтверджує, що ФП при  $T_{c1}$  є переходом другого роду. При зменшенні частоти зростає діелектрична проникність в параелектричній фазі (рис.1). Освітлення зразка приводить до появи слабого максимуму  $\epsilon''(T)$  при  $T_{c1}$  (рис.2).

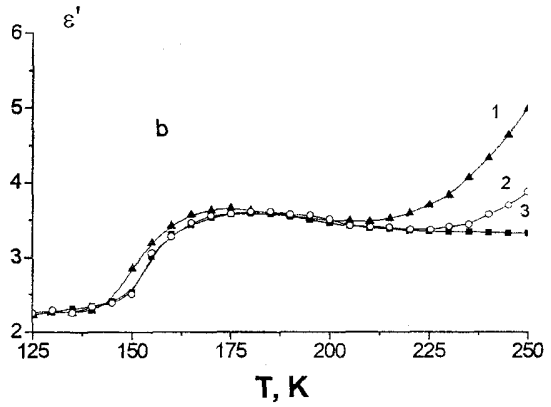
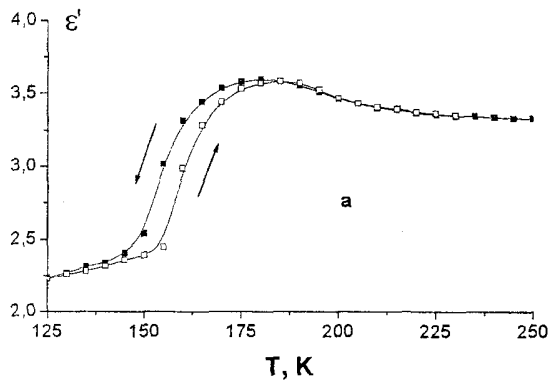


Рис.1. Температурна залежність діелектричної проникності кристалу  $CuCrP_2S_6$ : а – на частоті  $10^4$  Гц, при охолодженні та нагріванні; б – при охолодженні на частоті  $10^2$  Гц (1),  $10^4$  Гц (2) та  $10^6$  Гц (3).

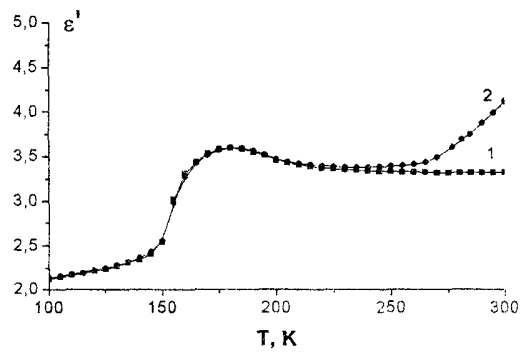
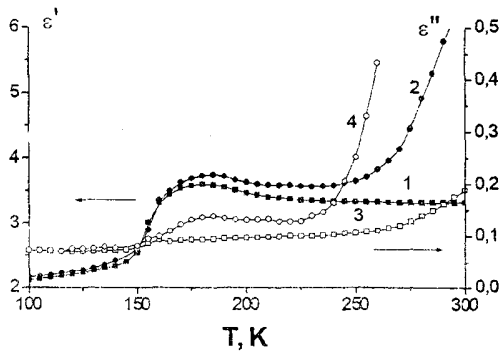


Рис.2. Температурна залежність дійсної частини діелектричної проникності  $\epsilon'$  та уявної частини  $\epsilon''$  діелектричної проникності кристалу  $CuCrP_2S_6$  на частоті  $10^4$  Гц в режимі охолодження зразка в темноті (1, 3) та при освітленні (2, 4).

Рис.3. Температурна залежність діелектричної проникності кристалу  $CuCrP_2S_6$  на частоті  $10^4$  Гц при напруженості вимірного поля 12 В/см та 600 В/см.

При цьому помітно зростають діелектричні втрати при нагріванні зразка в параелектричній фазі. Підвищення напруженості вимірного поля суттєво впливає на температурну залежність діелектричних параметрів лише при  $T > T_{c2}$  (рис.3). Загалом, діелектричні дослідження при освітленні зразка та при підвищенні напруги вимірного поля дозволяють спостерігати відмінність впливу зміни провідності кристалу  $CuCrP_2S_6$  на його діелектричні властивості. Як бачимо, такий вплив добре проявляється в параелектричній фазі та непомітний в проміжковій фазі.

Злом на температурній залежності  $\epsilon'(T)$  при ФП другого роду з параелектричної фази в проміжкову фазу ( $T_{c1}$ ) характерний для ФП у невластних сегнетоелектриках, або для переходів у НС фазу, з якими пов'язана динамічна нестійкість кристалічної ґратки біля границі зони Бріллюена (приклад – сегнетоелектрики сімейства  $K_2SeO_4$ ). Таким чином, температурна залежність діелектричної проникності кристалів  $CuCrP_2S_6$  дозволяє припустити, що проміжкова фаза, ідентифікована в [4] як квазі-антиполярна фаза, очевидно являється НС фазою.

Для отримання додаткової інформації про природу проміжкової фази в  $CuCrP_2S_6$  досліджено оптичні властивості цих кристалів.

### 2. Край власного поглинання кристалів $CuCrP_2S_6$

Спектри краю поглинання кристалів  $CuCrP_2S_6$ , отримані в інтервалі температур 77—325 К, представлені на рис.4. На відміну від кристалів  $CuInP_2S_6$  [10] та  $CuInP_2Se_6$  [11], в яких при низьких температурах спостерігаються відповідно прямі дозволені оптичні переходи та екситонні смуги поглинання, в кристалах  $CuCrP_2S_6$  край поглинання в досліджуваному інтервалі температур має експоненціальну форму і описується емпіричним правилом Урбаха:

$$\alpha(h\nu) = \alpha_0 \cdot \exp\left[\frac{h\nu - E_0}{w}\right], \quad (1)$$

де  $w$  - енергетична ширина експоненціального краю поглинання;  $\alpha_0$  та  $E_0$  - емпіричні параметри. Встановлено, що для антисегнето-

електричної ( $T < T_{c2}$ ) та параелектричної ( $T > T_{c1}$ ) фаз координати збіжності експоненціальних ділянок урбахівського краю поглинання  $\alpha_0$  та  $E_0$  відрізняються (табл.1). У проміжковій фазі ( $T_{c2} < T < T_{c1}$ ) точка збіжності відсутня і спостерігається паралельне зміщення експоненціального краю поглинання. Температурні залежності енергетичної ширини краю поглинання  $w$  для антисегнето-електричної та параелектричної фаз в моделі Ейнштейна можуть бути описані за допомогою співвідношення [12]

$$w = w_0 + w_1 \left[ \frac{1}{\exp(\theta_E/T) - 1} \right], \quad (2)$$

де  $w_0$  та  $w_1$  - деякі постійні величини в межах однієї фази,  $\theta_E$  - температура Ейнштейна, яка відповідає усередненій частоті фононних збуджень. Значення параметрів  $w_0$  і  $w_1$ , отриманих при описі експериментальних температурних залежностей  $w$  (рис.5) співвідношенням (2), приведені в табл.1.

Таблиця 1. Енергетичне положення краю поглинання  $E_g^\alpha$  при  $\alpha = 800 \text{ см}^{-1}$  та енергетична ширина експоненціального краю поглинання  $w$  при  $T = 325 \text{ K}$ ; параметри урбахівського краю поглинання  $\alpha_0$  та  $E_0$ , параметри ЕФВ  $\hbar\omega_p$  та  $\sigma_0$ , а також параметри  $\theta_E$ ,  $w_0$  та  $w_1$ , які отримані при описі експериментальних результатів співвідношеннями (1), (2), (3) для кристалів  $CuInP_2S_6$  [10] та  $CuCrP_2S_6$ .

Кристал	$CuInP_2S_6$	$CuCrP_2S_6$	
$E_g^\alpha$ (eВ)	2.623	1.239*	
$w$ (meВ)	107.5	55.2	
Темпер. інтервал (К)	315-573	77-150	190-273
$\alpha_0$ ( $\text{см}^{-1}$ )	$1.66 \times 10^5$	$2.55 \times 10^5$	$1.25 \times 10^6$
$E_0$ (eВ)	3.195	1.702	1.641
$\sigma_0$	0.269	0.380	0.625
$\hbar\omega_p$ (meВ)	17.5	38.4	47.7
$\theta_E$ (К)	203	446	554
$w_0$ (meВ)	32.3	50.6	38.3
$w_1$ (meВ)	65.1	104.2	76.3

\* Для кристалу  $CuCrP_2S_6$  значення  $E_g^\alpha$  при  $\alpha = 800 \text{ см}^{-1}$  визначене лінійною екстраполяцією залежності  $\ln \alpha(h\nu)$  в область високих рівнів поглинання.

В околі ФІ спостерігаються зміни температурної залежності енергетичної ширини краю поглинання  $w$ , причому в області проміжкової фази вона є температурно-незалежною. На рис.5 також зображена температурна поведінка параметра  $\sigma = kT/w$ , залежність якого в антисегнетоелектричній та параелектричній фазах описується відомим [13] співвідношенням:

$$\sigma(T) = \sigma_0 \cdot \left( \frac{2kT}{\hbar\omega_p} \right) \cdot th \left( \frac{\hbar\omega_p}{2kT} \right), \quad (3)$$

де  $\hbar\omega_p$  - енергія ефективного фонона в одноосциляторній моделі, що описує електрон(екситон)-фононну взаємодію (ЕФВ);  $\sigma_0$  - параметр, зв'язаний з постійною ЕФВ  $g$  співвідношенням  $\sigma_0 = 2/3g$  [13]. Отримані значення  $\hbar\omega_p$  та  $\sigma_0$  приведені в табл.1. В кристалах  $CuCrP_2S_6$   $\sigma_0 < 1$ , що свідчить про сильну ЕФВ [14].

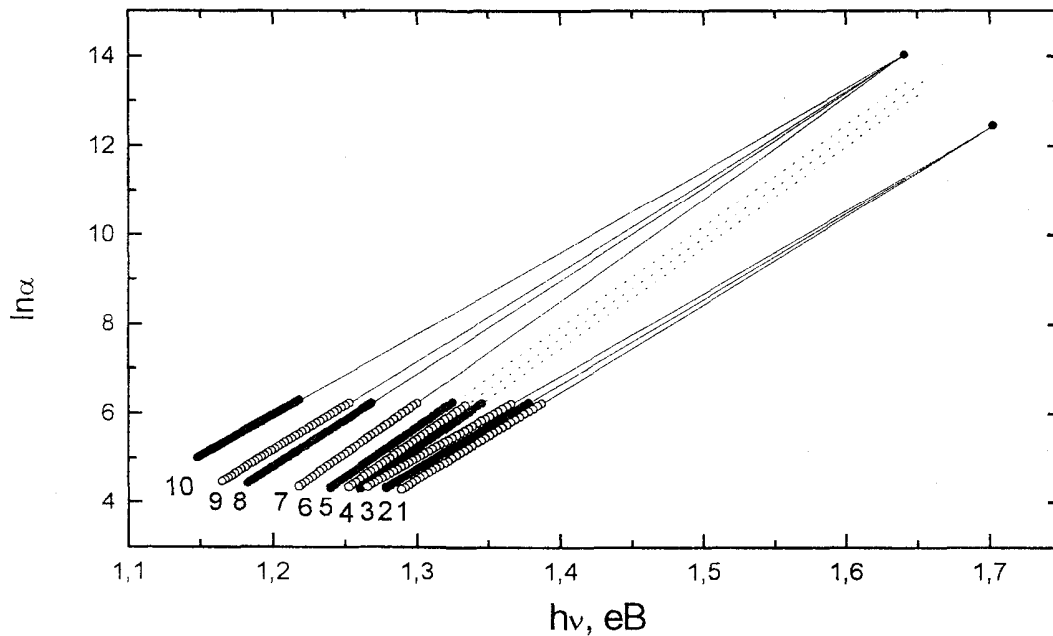


Рис.4. Спектральні залежності логарифма коефіцієнта поглинання кристалу  $CuCrP_2S_6$  при різних температурах (К): 1-77, 2-100, 3-130, 4-150, 5-160, 6-178, 7-205, 8-250, 9-273, 10-325.

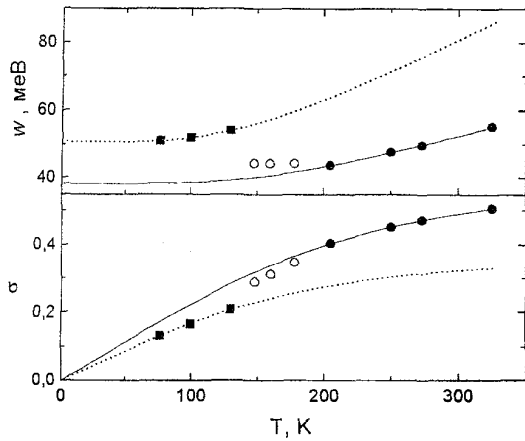


Рис.5. Температурні залежності характеристик експоненціального краю поглинання кристалу  $CuCrP_2S_6$ : енергетичної ширини  $w$  та параметра  $\sigma = kT/w$ . Експериментальні значення для  $T < T_{c2}$  представлені темними прямокутниками, для  $T_{c2} < T < T_{c1}$  - світлими кільцями, а для  $T > T_{c1}$  - темними кільцями. Розрахункові залежності, одержані за допомогою (2) і (3), для  $T < T_{c2}$  представлені штрихованими лініями, а для  $T > T_{c1}$  - суцільними лініями.

Згідно роботи [15] аномалії у температурній поведінці параметрів урбахівського краю поглинання  $\alpha_0, E_0, \sigma$  (або  $w$ ) визначають зміну ширини забороненої зони при ФП. Оскільки для кристалів  $CuCrP_2S_6$  прямі дозволені переходи замасковані експоненціальними "хвостами" поглинання, то ширину прямої забороненої зони визначити неможливо. У зв'язку з цим, для опису температурного зміщення краю поглинання доводилося користуватися так званим енергетичним положенням краю поглинання  $E_g^\alpha$ , визначеним при фіксованому значенні коефіцієнта поглинання  $\alpha$ . На температурній залежності  $E_g^\alpha$  (при  $\alpha = 400 \text{ см}^{-1}$ ) спостерігаються слабкий розмитий стрибок в області ФП першого роду при  $T_{c2} \approx 150 \text{ K}$  та зміна нахилу температурної залежності в області ФП другого роду при  $T_{c1} \approx 190 \text{ K}$  (рис.6).

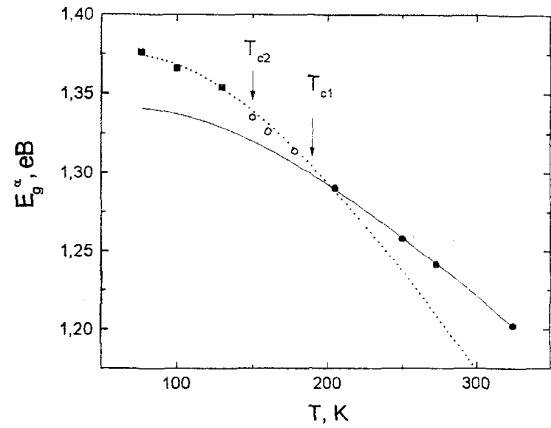


Рис.6. Температурна залежність енергетичного положення краю поглинання  $E_g^\alpha$  (при  $\alpha = 400 \text{ см}^{-1}$ ) отримана в режимі нагрівання. Штрихованою та суцільною лініями представлено залежності розраховані за допомогою співвідношення  $E_g^\alpha(T) = E_g^\alpha(0) - S_g \cdot k\theta_E \cdot [\exp(\theta_E/T) - 1]^{-1}$  [10] для  $T < T_{c2}$   $E_g^\alpha(0) = 1.376 \text{ eV}$ , безрозмірна постійна  $S_g = 18.0$ ; для  $T > T_{c1}$  -  $E_g^\alpha(0) = 1.33 \text{ eV}$ ,  $S_g = 12.2$ .

Відомо [15], що зміну ширини забороненої зони можна представити у вигляді розкладу в ряд по парним ступеням параметра порядку фазового переходу  $\eta$ . Обмежуючись першим членом розкладу, можна записати:

$$\Delta E_g = a\eta^2, \quad (4)$$

де  $a$  - коефіцієнт. Зміна ширини забороненої зони при ФП визначається як приріст  $E_g^\alpha$  у низькотемпературній фазі відносно високотемпературної:

$$\Delta E_g^\alpha(T) = E_{g,l}^\alpha(T) - E_{g,h}^\alpha(T), \quad (5)$$

де  $E_{g,l}^\alpha(T)$  - значення енергетичного положення краю поглинання у низькотемпературній фазі,  $E_{g,h}^\alpha(T)$  - отримується екстраполяцією експериментальних значень для

високотемпературної фази у низькотемпературну область. Використовуючи співвідношення (1), енергетичне положення краю поглинання в низькотемпературній фазі можна записати як:

$$E_{g,i}^{\alpha} = E_0 - \frac{kT}{\sigma(T)} \ln\left(\frac{\alpha_0}{\alpha}\right) + a\eta^2. \quad (6)$$

Якщо в зміну  $\Delta E_g^{\alpha}$  вносять вклад зміни всіх параметрів  $\alpha_0$ ,  $E_0$ ,  $\sigma$ , то (6) запишеться як:

$$E_{g,i}^{\alpha} = E_{0,i} - \frac{kT}{\sigma_i(T)} \ln\left(\frac{\alpha_{0,i}}{\alpha}\right), \quad (7)$$

де

$$\begin{aligned} E_{0,i} &= E_0 + \beta\eta^2, \\ \ln \alpha_{0,i} &= \ln \alpha_0 - \frac{\sigma(T)}{kT} \gamma\eta^2, \\ \sigma_i(T) &= \frac{\sigma(T)}{1 - \frac{\sigma(T)}{kT} \delta\eta^2}, \end{aligned} \quad (8)$$

$\beta$ ,  $\gamma$ ,  $\delta$  - деякі постійні коефіцієнти.

Таким чином, зміну  $\Delta E_g^{\alpha}$  при ФП можна записати як [15]

$$\Delta E_g^{\alpha} = \beta\eta^2 + \gamma\eta^2 + \ln(\alpha_0/\alpha)\delta\eta^2, \quad (9)$$

де  $\beta\eta^2$  - вклад від зміни  $E_0$ ,  $\gamma\eta^2$  - вклад від зміни  $\alpha_0$ ,  $\ln(\alpha_0/\alpha)\delta\eta^2$  - вклад від зміни  $\sigma$ . Ситуація, коли вклад в  $\Delta E_g^{\alpha}$  вносять всі три параметри у співвідношенні Урбаха чітко спостерігається в кристалах з сильним ФП першого роду [15,16]. В області ФП другого роду параметри  $\sigma$ ,  $\alpha_0$  та  $E_0$  повинні неперервно змінюватися, що може привести до відсутності точки збіжності в низькотемпературній фазі. Така ситуація реалізується в кристалах  $\text{CuCrP}_2\text{S}_6$  при  $T_{c2} < T < T_{c1}$ .

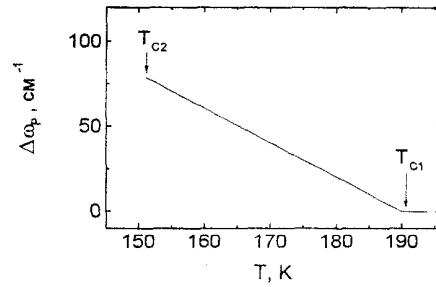


Рис.7. Температурна залежність зміни "ефективної" частоти  $\Delta\omega_p$  для кристалу  $\text{CuCrP}_2\text{S}_6$  в області проміжкової фази.

Важливо відзначити, що збіжність залежностей  $\ln\alpha(h\nu)$  відсутня у всьому інтервалі проміжкової фази  $T_{c2} < T < T_{c1}$ . Причиною цього може бути наявність модуляції просторового розподілу спонтанної поляризації. Така модуляція зумовлює зміну правил відбору по хвильовому вектору, що в певній мірі подібне на прояв розупорядкування, характерного для стекел. При  $T < T_{c2}$  модуляція структури зникає і знову має місце точка збіжності. Іншою цікавою особливістю проміжкової фази є температурна незалежність енергетичної ширини краю поглинання  $w$  ( $w = \text{const}$ ). Згідно (2) це можливе тільки в тому випадку, коли  $(\theta_E/T) = \text{const}$ . Звідси впливає температурна залежність  $\theta_E(T)$  або "ефективної" (усередненої) частоти фононів  $\omega_p = k\theta_E/\hbar$ . Якщо усереднену частоту фононів у параелектричній фазі позначити як  $\omega_{p,p}$ , то її температурну залежність у проміжковій неспівмірній фазі можна представити як

$$\omega_{p,i}(T) = \omega_{p,p} - \Delta\omega_p(T), \quad (10)$$

де  $\Delta\omega_p(T)$  - характеризує зміну фононного спектру внаслідок модуляції структури. Розрахунки показують, що  $\Delta\omega_p$  у проміжковій фазі  $\text{CuCrP}_2\text{S}_6$  лінійно зростає із зменшенням температури (рис.7).

Розглянемо температурну поведінку краю поглинання, користуючись даними рентгеноструктурних досліджень [3] та з позиції процесів розупорядкування, що відбуваються в кристалічній структурі  $CuCrP_2S_6$ . Відомо [17], що температурні залежності  $E_g$  та  $w$  відображають вплив різних типів розупорядкування на край оптичного поглинання: температурного (квазігармонічні теплові коливання атомів) та структурного (динамічного та статичного) розупорядкування. В антисегнетоелектричній фазі підгратка міді в кристалах  $CuCrP_2S_6$  є результатом повного почергового заповнення “верхніх”  $Cu1^u$  та “нижніх”  $Cu1^d$  позицій. Атоми міді формують упорядковану структуру із протилежно направлених диполів із сумарною нульовою поляризацією. Перебуваючи у згаданих позиціях, атоми міді здійснюють майже гармонічні коливання. Отже, температурна поведінка урбахівського краю поглинання в цій фазі визначається температурним розупорядкуванням за рахунок теплових коливань атомів ґратки та статичним структурним розупорядкуванням за рахунок різного роду дефектів. У проміжковій фазі спостерігається зміна ступеня заповненості позицій  $Cu1$ , яка приводить до перерозподілу імовірностей знаходження атомів міді в позиціях  $Cu1^u$  та  $Cu1^d$  у кожній елементарній комірці. В результаті цього у сусідніх комірках почергово має місце така ступінь заповнення позицій:  $Cu1^u$  – 59% та  $Cu1^d$  – 41%;  $Cu1^d$  – 79% та  $Cu1^u$  – 21%. Така квазі-антиполярність підгратки міді у проміжковій фазі очевидно є наслідком виникнення модуляції структури, характерної для неспівмірних фаз. У параелектричній фазі в усіх елементарних комірках заповнення позицій  $Cu1$  однакове. Крім того, відбувається поступове заповнення позицій  $Cu2$ . Стрибки  $Cu1$ -  $Cu2$  приводять до виникнення динамічного структурного розупорядкування у катіонній підгратці

міді. Слід відмітити, що стрибковий рух є причиною виникнення іонної провідності [18].

При порівнянні краю поглинання кристалів  $CuInP_2S_6$  та  $CuCrP_2S_6$  помічено, що заміщення  $In$  ?  $Cr$  приводить до суттєвого зменшення ширини забороненої зони  $E_g^a$  ( $\sim 1.38$ eV) та енергетичної ширини краю поглинання  $w$  ( $\sim 52$ meV). На відміну від  $CuInP_2S_6$  [8], в якому урбахівська форма краю поглинання спостерігається тільки в парафазі (нагадаємо, що в сегнетофазі наявні прямі оптичні переходи), в  $CuCrP_2S_6$  урбахівський край спостерігається в антисегнетоелектричній та параелектричній фазах, причому з різними координатами точки збіжності. Заміщення  $In$  ?  $Cr$  приводить до послаблення ЕФВ (збільшення  $\sigma_0$ ) та збільшення енергії ефективного фонуна  $\hbar\omega_p$ . Майже у два рази більше значення  $w$  в параелектричній фазі у кристалі  $CuInP_2S_6$  ймовірно пов'язано з тим, що розупорядкування в них додатково здійснюється за рахунок стрибкового руху іонів  $Cu^+$  з позицій  $Cu1$  в позиції  $Cu3$ . Позиції  $Cu3$  сприяють проникненню іонів  $Cu^+$  у міжшаровий ван-дер-ваальсівський простір [19].

### Висновки

Характерними особливостями температурної залежності діелектричної проникності кристалів  $CuCrP_2S_6$  є злом при ФП другого роду із параелектричної в проміжкову фазу ( $T_{c1} \sim 190$ K) та стрибок при ФП першого роду із проміжкової в антисегнетоелектричну фазу ( $T_{c2} \sim 150$ K). Спостерігається температурний гістерезис залежностей  $\varepsilon''(T)$  у всьому інтервалі проміжкової фази. В антисегнетоелектричній ( $T < T_{c2}$ ) та в параелектричній ( $T > T_{c1}$ ) фазах край поглинання має експоненціальну урбахівську форму. У проміжковій фазі ( $T_{c2} < T < T_{c1}$ ) точка збіжності відсутня, відбувається паралельне зміщення експоненціального краю поглинання, а енергетична ширина краю поглинання є



температурно-незалежною. В області ФП спостерігається зміна параметрів урбахівського краю поглинання, що визначається впливом різних типів розупорядкування: в антисегнетоелектричній фазі – температурним (за рахунок теплових коливань ґратки) та статичним структурним, а в проміжковій та параелектричній фазах – температурним, статичним та динамічним структурним розупорядкуваннями.

З порівняння спектрів оптичного поглинання в кристалах  $CuInP_2S_6$  та  $CuCrP_2S_6$  слідує, що катіонне заміщення  $In \rightarrow Cr$  приводить до зменшення ширини забороненої зони та енергетичної ширини

краю, до послаблення електрон(екситон)-фононної взаємодії та збільшення ефективної енергії фонона  $\hbar\omega_p$ .

Особливості температурної залежності діелектричної проникності (злом при ФП другого роду, наявність аномального температурного гістерезису в інтервалі  $T_{c2} < T < T_{c1}$ ) та оптичного поглинання (паралельне зміщення експоненціального краю поглинання при зміні температури в інтервалі  $T_{c2} < T < T_{c1}$ ) дозволяють припустити, що проміжкова фаза в кристалах  $CuCrP_2S_6$  є неспівмірною фазою.

1. I.P.Colombet, A.Lebanc, M.Dannot, J.Rouxel, J. Solid State Chem. 41, 174 (1982).
2. V.Maisonneuve, V.B.Cajipe, C.Payen, Chem.Mater. 5, 758 (1993).
3. V.Maisonneuve, C.Payen, V.B.Cajipe, J. Solid State Chem. 116, 208 (1995).
4. V.B.Cajipe, J.Ravez, V.Maisonneuve, A.Simon, C.Payen, R. Von Der Muhll, J.E.Fischer, Ferroelectrics. 185, 135 (1996).
5. X.Bourdon, V.Maisonneuve, V.B.Cajipe, C.Payen, J.E.Fischer, J. Alloys Compounds. 283, 122 (1999).
6. A.A. Molnar, Yu.M.Vysochanskii, A.A. Gorvat, Yu.S. Nakonechnii, Ferroelectrics. 192, 137 (1997)
7. Ю.И.Сиротин, М.П.Шаскольская, Основы кристаллофизики, Наука, Москва, (1979) 639с.
8. И.П.Студеняк, Д.Ш.Ковач, В.В.Панько, Е.Т.Ковач, А.Н.Борец, ФТТ. 26, 2598 (1984).
9. F.Oswald, Optic. 16, 527 (1959).
10. I.P.Studenyak, V.V.Mytrovcij, Gy.Sh.Kovacs, M.I.Gurzan, O.A.Мykailo, Yu.M.Vysochanskii, V.B.Cajipe, Phys. Rev.B (to be published).
11. Yu.M.Vysochanskii, I.P. Studenyak, A.A. Molnar, V.V.Mitrovcij, Gy.Sh. Kovacs, O.A. Mykajlo, M.I. Gurzan, V.B.Cajipe, (to be published).
12. Z.Yang, K.P.Homewood, M.S.Finney, M.A.Harry, K.J.Reeson, J.Appl.Phys. 78, 1958 (1995).
13. M.V.Kurik, Phys. Stat. Sol. (a). 8, 9 (1971).
14. H.Sumii, A.Sumii, J. Phys. Soc. Japan. 56, 2211 (1987).
15. В.И.Заметин, М.А.Якубовский, Л.М.Рабкин, ФТТ. 21, 491 (1979).
16. А.Г.Сливка, Е.И.Герзанич, И.П.Студеняк, Д.Ш.Ковач, Л.А.Сейковская, УФЖ. 32, 1819 (1987).
17. G.D.Cody, T.Tiedje, B.Abeles, B.Brooks, Y.Goldstein, Phys. Rev. Letters. 47, 20, 1480 (1982).
18. V.Maisonneuve, J.M.Reau, M.Dong, V.B.Cajipe, C.Payen, J.Ravez, Ferroelectrics. 196, 257 (1997).
19. V.Maisonneuve, V.B.Cajipe, A.Simon, R. Von Der Muhll, J. Ravez, Phys.Rev. B. 56, 10 860 (1997).

## THE NATURE OF INTERMEDIATE QUASI-ANTIPOLAR PHASE IN $\text{CuCrP}_2\text{S}_6$ CRYSTALS

Yu.M.Vysochanskii, I.P.Studenyak, V.V.Mytrovcij, A.A.Molnar,  
Gy.Sh.Kovacs, O.A.Mykajlo, V.Cajipe\*

Uzhgorod State University, 88000, Uzhgorod, Voloshin st., 54

Institut des Materiaux de Nantes, 44322 Nantes, France

Temperature behaviour of dielectric permeability and optical absorption edge in the range of phase transitions (PT) for  $\text{CuCrP}_2\text{S}_6$  crystals is studied. The dielectric permeability temperature dependence exhibits a knee at the second-order PT from paraelectric to intermediate phase ( $T_{c1} \sim 190\text{K}$ ), a step at the first-order PT from the intermediate to antiferroelectric phase ( $T_{c2} \sim 150\text{K}$ ) and temperature hysteresis in the whole intermediate phase range. The absorption edge is shown to be described by Urbach rule with different convergence point coordinates in antiferroelectric and paraelectric phases. In the intermediate phase there is no convergence point and parallel shift of the exponential absorption edge is observed. The influence of  $\text{In}^{3+}/\text{Cr}^{3+}$  cationic substitution on the Urbach absorption edge is analyzed. The specific features of the temperature behaviour of the dielectric permeability and the absorption edge are treated assuming the intermediate phase in  $\text{CuCrP}_2\text{S}_6$  crystals to be an incommensurate