

УДК 538.956;53.092

PACS 77.80.b, 62.20.Fe

DOI: 10.24144/2415-8038.2017.41.79-84

О.В. Шуста, О.Г. Сливка, В.С. Шуста

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

e-mail: vshusta@ukr.net

## БАРИЧНА ТРАНСФОРМАЦІЯ АНОМАЛІЙ ДІЕЛЕКТРИЧНОЇ ПРОНИКНОСТІ ШАРУВАТИХ КРИСТАЛІВ $\text{CuCr}_{0,5}\text{In}_{0,5}\text{P}_2\text{S}_6$

Наведено результати досліджень температурних залежностей аномалій діелектричної проникності шаруватих кристалів  $\text{CuCr}_{0,5}\text{In}_{0,5}\text{P}_2\text{S}_6$  при дії зовнішнього гідростатичного тиску. Встановлено, що дія гідростатичного тиску індукує аномалію діелектричної проникності в кристалах  $\text{CuCr}_{0,5}\text{In}_{0,5}\text{P}_2\text{S}_6$ , яка відповідає сегнетоелектричному фазовому переходу. Побудована фазова  $x, T$ -діаграма твердих розчинів  $\text{CuIn}_x\text{Cr}_{1-x}\text{P}_2\text{S}_6$

**Ключові слова:** сегнетоелектрики, антисегнетоелектрики, фазові переходи, діелектричні властивості, гідростатичний тиск, фазова діаграма, дипольні скла.

### Вступ

Дослідження природи стану дипольного скла в сегнетоелектриках стало в останні роки однією із найбільш цікавих і важливих напрямів в фізиці твердого тіла. Шаруваті кристали твердих розчинів на основі сполук  $\text{CuCrP}_2\text{S}_6$  та  $\text{CuInP}_2\text{S}_6$  є зручними матеріалами для дослідження ефектів заморожування релаксаційної динаміки, обумовленої дипольним розупорядкуванням [1,2,4]. При зміні хімічного складу твердих розчинів  $\text{Cu}(\text{In}_x\text{Cr}_{1-x})\text{P}_2\text{S}_6$  можна спостерігати трансформацію від дипольного упорядкування з дальнім порядком, сегнетоелектричне в  $\text{CuInP}_2\text{S}_6$  чи антисегнетоелектричне в  $\text{CuCrP}_2\text{S}_6$  до стану дипольного скла з відповідною релаксаційною поведінкою, обумовленою “заморожуванням” сегнетоактивних іонів в кристалевій ґратці. На основі досліджень [1] за допомогою діелектричної спектроскопії (10 mHz–3 GHz) в змішаних кристалах  $\text{Cu}(\text{In}_x\text{Cr}_{1-x})\text{P}_2\text{S}_6$  сегнетоелектрика  $\text{CuInP}_2\text{S}_6$  і антисегнетоелектрика  $\text{CuCrP}_2\text{S}_6$  було встановлено, що фазова границя між сегнетифазою і фазою дипольного скла лежить між  $x=0,5$  і  $0,7$ , і відповідно границя між станом дипольного скла і антисегнетоелектричною фазою знаходиться між

$x=0,4$  і  $0,2$ . Таким чином ізоморфна заміна атомів In на атоми Cr в катіонній підґратці кристалів  $\text{CuInP}_2\text{S}_6$  приводить до руйнування дальнього сегнетоелектричного впорядкування з утворенням стану дипольного скла із релаксаційною поведінкою діелектричних властивостей. Метою нашого дослідження є вивчення впливу високого гідростатичного тиску на температурні залежності діелектричних властивостей кристалів  $\text{CuCr}_{0,5}\text{In}_{0,5}\text{P}_2\text{S}_6$ , в яких, згідно фазової  $x, T$ -діаграми, при атмосферному тиску існує стан дипольного скла [1].

### Методика експерименту

Досліджувані кристали  $\text{CuCr}_{0,5}\text{In}_{0,5}\text{P}_2\text{S}_6$  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  $\varepsilon(T)$  і  $\text{tg}\delta(T)$  отримані в динамічному режимі охолодження та нагріву зі швидкістю зміни температури 0,5 K/min. Температура зразка контролювалась мідь-константановою термомпарою з точністю 0,1 К. В якості електричних контактів використовувалась срібна паста типу “Дегуса-200”. Контакти наносились перпендикулярно до шарів кристалу. Зра-

зок 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. Інформацію про топографію поверхні та композиційний склад досліджуваних кристалів отримано за допомогою скануючого електронного мікроскопа (SEM).

### Експериментальні результати

На рис. 1 наведені зображення поверхні квазидвовимірних монокристалів  $\text{Cu}(\text{In}_{0,5}\text{Cr}_{0,5})\text{P}_2\text{S}_6$  отримані за допомогою скануючого електронного мікроскопа JSM-7001FSEM і проведено їх точковий аналіз методом енергодисперсійної рентгено-

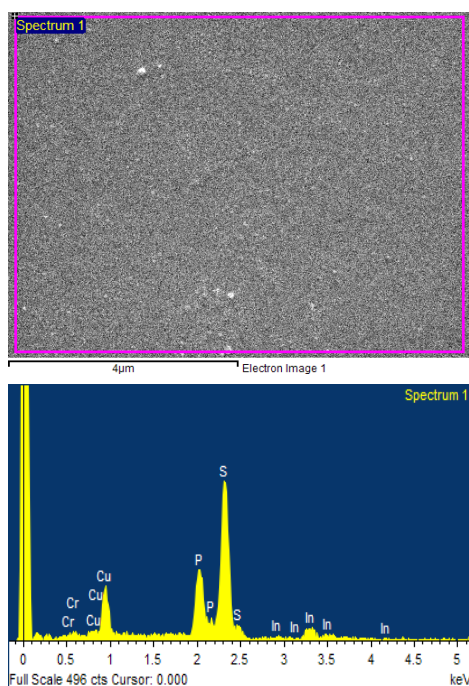


Рис.1. Зображення поверхні та рентгенофлуоресцентний EDX-спектр шаруватих кристалів  $\text{CuIn}_{50}\text{Cr}_{50}\text{P}_2\text{S}_6$ .

флуоресцентної спектроскопії. Отриманий хімічний аналіз кристалів показав, що їх склад складає: Cu - 15,89 моль. %; In 14,11 моль. %; Cr - 6,54 моль. %; P - 15,49 моль. %; S - 47,97 моль. %, що дуже добре узгоджується із теоретичними розрахунками. Температурні залежності діелектричних властивостей в твердих розчинах  $\text{Cu}(\text{In}_x\text{Cr}_{1-x})\text{P}_2\text{S}_6$  з  $x = 0.5$  при різних значеннях гідростатичного тиску зображені на рис. 2. При атмосферному тиску на температурних залежностях  $\epsilon'$  (крива 1) спосте-

рігається аномалія у формі плеча, яка зсувається в область високих температур при збільшенні гідростатичного тиску. Відмі-

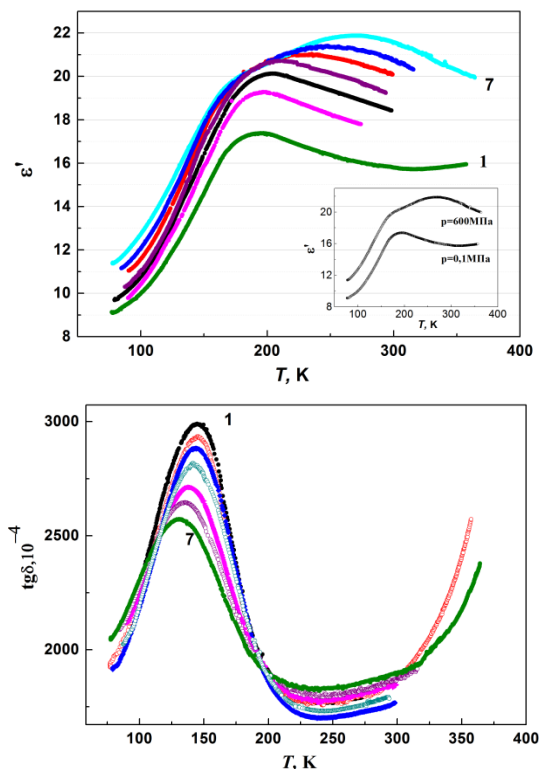


Рис.2 Температурна залежність дійсної частини діелектричної проникності та тангенса кута діелектричних втрат кристалу  $\text{CuCr}_{0,5}\text{In}_{0,5}\text{P}_2\text{S}_6$  на частоті 1 МГц під дією різних тисків  $p$ , МПа: 1-0,1; 2-100; 2-200; 3- 320; 4-4100; 5-500; 6- 600. На вставці  $\epsilon'(T)$  при тиску  $p=0,1$  та 600МПа відповідно.

тимо, що спостережуваний максимум діелектричної проникності при атмосферному тиску не пов'язаний із фазовим переходом (ФП) в цих кристалах. Температурне положення цього максимуму в кристалах  $\text{Cu}(\text{In}_{0,5}\text{Cr}_{0,5})\text{P}_2\text{S}_6$  суттєво залежить від частоти вимірювального поля [1]. Частотно-залежна поведінка температури максимуму діелектричної проникності характерна для фази дипольного скла. Максимуми, що мають місце на температурних залежностях тангенса кута діелектричних втрат підтверджують релаксаційну поведінку в кристалах  $\text{Cu}(\text{In}_{0,5}\text{Cr}_{0,5})\text{P}_2\text{S}_6$ , характерну для стану дипольного скла.

В області тисків  $p < 300$  МПа (криві 1-4) характер температурної поведінки діелектричних властивостей в порівнянні із атмосферним тиском суттєво не змінюється.

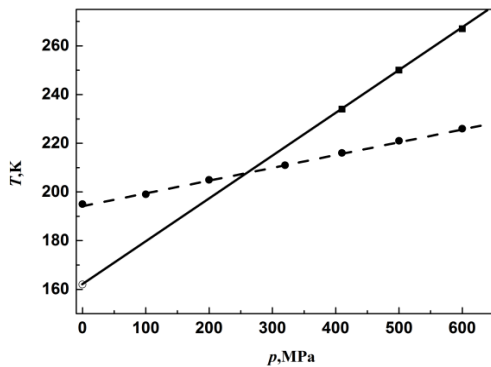


Рис.3 Барична залежність температури аномалій дійсної частини діелектричної проникності кристалів  $\text{CuCr}_{0,5}\text{In}_{0,5}\text{P}_2\text{S}_6$ . Темні квадрати і суцільна лінія-аномалії, відповідні сегнетоелектричному фазовому переходу. Темні кружки і штрихова лінія-аномалії відповідні переходу в стан дипольного скла. Пустий кружок-екстрапольована температура сегнетоелектричного фазового переходу при атмосферному тиску.

Зростання гідростатичного тиску приводить до зростання величини дійсної частини діелектричної проникності в усьому досліджуваному інтервалі температур. При цьому максимум діелектричних втрат нелінійно зсувається в область низьких температур.

При тисках  $p > 300$  МПа (криві 5-7) відбувається суттєва трансформація температурної поведінки дійсної частини діелектричної проникності для кристалів  $\text{Cu}(\text{In}_{0,5}\text{Cr}_{0,5})\text{P}_2\text{S}_6$  (див.вставку до рис.2). В цій області тисків мають місце дві аномалії діелектричної проникності. Одна, при нижчих температурах, відповідає переходу в стан дипольного скла, інша - при вищих температурах, сегнетоелектричному ФП, індукованому гідростатичним тиском.

### Обговорення результатів

На основі дослідження температурних залежностей діелектричних властивостей кристалів  $\text{CuCr}_{0,5}\text{In}_{0,5}\text{P}_2\text{S}_6$  нами побудована барична залежність температури аномалій дійсної частини діелектричної проникності кристалів  $\text{CuCr}_{0,5}\text{In}_{0,5}\text{P}_2\text{S}_6$ , представлена на рис.3. Величина баричного зсуву температури сегнетоелектричного ФП індукованого високим гідростатичним тиском (темні квадрати) визначена із рис.3 для кристалів  $\text{CuCr}_{0,5}\text{In}_{0,5}\text{P}_2\text{S}_6$  виявилась рівною

$dT_c/dp=0,18$  К/МПа. Значення цього коефіцієнту, близьке до значення коефіцієнту баричного зсуву температури сегнетоелектричного ФП  $dT_c/dp=0,21$  К/МПа та  $dT_c/dp=0,29$  К/МПа для кристалів  $\text{CuInP}_2\text{S}_6$  та  $\text{CuCr}_{0,3}\text{In}_{0,7}\text{P}_2\text{S}_6$  [3], відповідно. Це однозначно підтверджує індукування високим гідростатичним тиском сегнетоелектричного ФП в кристалах  $\text{CuCr}_{0,5}\text{In}_{0,5}\text{P}_2\text{S}_6$ . Екстраполяція баричної залежності температури ФП до атмосферного тиску дало нам змогу обчислити температуру віртуального ФП в полярну фазу для кристалів  $\text{CuCr}_{0,5}\text{In}_{0,5}\text{P}_2\text{S}_6$  при атмосферному тиску(пустий кружок на рис.3). Величина цієї температури виявилась рівною  $T_c=162\text{K}$ . Використовуючи це значення температури ФП та літературні дані раніше проведених досліджень в кристалах твердих розчинів  $\text{Cu}(\text{In}_x\text{Cr}_{1-x})\text{P}_2\text{S}_6$  [1-4] нами побудована концентраційна фазова діаграма, наведена на рис.4. Концентраційний зсув температури сегнетоелектричного ФП для твердих розчинів  $\text{Cu}(\text{In}_x\text{Cr}_{1-x})\text{P}_2\text{S}_6$  добре описується співвідношенням  $T_c(x)=314,6-3,5 \cdot x+0,009 \cdot x^2$  ( $x$ , мол. %).

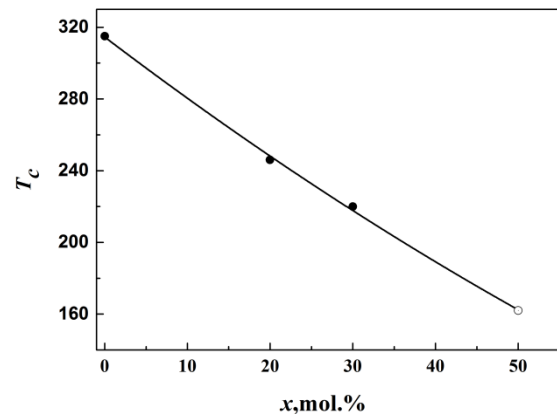


Рис.4. Фазова діаграма кристалів  $\text{Cu}(\text{Cr}_x\text{In}_{1-x})\text{P}_2\text{S}_6$

### Висновки

На основі досліджень температурних залежностей діелектричних властивостей кристалів  $\text{CuCr}_{0,5}\text{In}_{0,5}\text{P}_2\text{S}_6$  встановлена барична поведінка температур аномалій діелектричної проникності. Гідростатичний тиск індукує появу аномалії діелектричної проникності, що відповідає сегнетоелектричному ФП в кристалах  $\text{CuCr}_{0,5}\text{In}_{0,5}\text{P}_2\text{S}_6$ . Для даних кристалів побудована фазова  $p, T$ -діаграма. Температура віртуального

ФП в кристалах  $\text{CuCr}_{0,5}\text{In}_{0,5}\text{P}_2\text{S}_6$  рівна  $T_c=162\text{K}$ . Побудована фазова  $x, T$ -діаграма твердих розчинів  $\text{Cu}(\text{In}_x\text{Cr}_{1-x})\text{P}_2\text{S}_6$ . Концентраційний зсув температури сегнетоелек-

тричного фазового переходу для твердих розчинів  $\text{Cu}(\text{In}_x\text{Cr}_{1-x})\text{P}_2\text{S}_6$  описується залежністю  $T_c(x)=314,54-0,09x+12\cdot x^2$ .

#### СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1. Dziaugys A, Shvartsman V. V., Macutkevicius J., Banys J., Vysochanskii Yu., and Kleemann W. Phase diagram of mixed  $\text{Cu}(\text{In}_x\text{Cr}_{1-x})\text{P}_2\text{S}_6$  crystals // Physical Review B. – 2012. – V. 85. – P. 134105\_1-134105\_6.
2. Cajipe V. B., Ravez J., Maisonneuve V., Simon A., Payen C., Von Der Muhll R. and Fischer J. E. Copper ordering in lamellar  $\text{CuMP}_2\text{S}_6$  (M= Cr, In): Transition to an antiferroelectric or ferroelectric phase // Ferroelectrics. – 1996. – V. 185. – P. 135-138.
3. Shusta O., Slivka A., Shusta V., Petryshenets I. Dielectric properties of  $\text{Cu}(\text{In}_{0,7}\text{Cr}_{0,3})\text{P}_2\text{S}_6$  crystals under high hydrostatic pressure // Ferroelectrics. – 2008. – V. 376. – P. 9-16.
4. Maior M.M., Motrja S.F., Gurzan M.I., Prits I.P., Vysochanskii Yu.M. Dipole Glassy State in Layered Mixed Crystals of  $\text{Cu}(\text{In},\text{Cr})\text{P}_2(\text{S}, \text{Se})_6$  System // Ferroelectrics. – 2008. – V. 376. – P. 9-16.

Стаття поступила до редакції 20.10.2017

А.В. Шуста, А.Г. Сливка, В.С. Шуста

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

## БАРИЧЕСКАЯ ТРАНСФОРМАЦИЯ АНОМАЛИЙ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ ПРОНИЦАЕМОСТИ СЛОИСТЫХ КРИСТАЛЛОВ $\text{CuCr}_{0,5}\text{In}_{0,5}\text{P}_2\text{S}_6$

Приведены результаты исследований температурных зависимостей аномалий диэлектрической проницаемости слоистых кристаллов  $\text{CuCr}_{0,5}\text{In}_{0,5}\text{P}_2\text{S}_6$  при действии внешнего гидростатического давления. Установлено, что действие гидростатического давления индуцирует аномалию диэлектрической проницаемости в кристаллах  $\text{CuCr}_{0,5}\text{In}_{0,5}\text{P}_2\text{S}_6$ , которая соответствует сегнетоелектрическому фазовому переходу. Установлен вид фазовой  $x, T$ -диаграммы кристаллов  $\text{CuCr}_{1-x}\text{In}_{1-x}\text{P}_2\text{S}_6$ .

**Ключевые слова:** сегнетоелектричество, антисегнетоэлектричество, фазовые переходы, диэлектрические свойства, гидростатическое давление, фазовая диаграмма, дипольные стекла.

PACS 77.80.b, 62.20.Fe

DOI: 10.24144/2415-8038.2017.41.79-84

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

Uzhhorod National University, Uzhgorod, 88000, Voloshina st., 54

## BARIC TRANSFORMATIONS OF ANOMALIES OF DIELECTRIC PERMEABILITY OF $\text{CuCr}_{0,5}\text{In}_{0,5}\text{P}_2\text{S}_6$ LAYERED CRYSTALS

**Purpose:** The investigation of the nature of the dipole glass state in ferroelectrics has become one of the most interesting and important areas in solid state physics in recent years. Layered crystals of solid solutions based on  $\text{CuCrP}_2\text{S}_6$  and compounds are very convenient materials for studying the effects of freezing relaxation dynamics caused by dipole disordering. With the change of the chemical composition of solid solutions, we can observe a transformation from dipole ordering with a long-range order, (a ferroelectric  $\text{CuInP}_2\text{S}_6$  in and an anti-ferroelectric in  $\text{CuCrP}_2\text{S}_6$ ) to a state of dipole glass with a relaxation behavior caused by the "freezing" of ferroactive ions in the crystal lattice. Based on the investigations of dielectric spectroscopy (10 MHz-3 GHz) in mixed  $\text{Cu}(\text{In}_x\text{Cr}_{1-x})\text{P}_2\text{S}_6$  crystals, it was found that the phase changing point between the ferroelectric phase and the dipole glass phase lies between  $x=0.5$  and  $0.7$ , and the corresponding point between the state of the dipole glass and the anti-ferroelectric phase is between  $x=0.4$  and  $0.2$ . The main aim of this study is to investigate the effect of high hydrostatic pressure on the temperature dependences of dielectric properties of  $\text{CuCr}_{0,5}\text{In}_{0,5}\text{P}_2\text{S}_6$  crystals, in which the state of dipole glass occurs at atmosphere pressure according to the phase  $x$ ,  $T$ -diagram.

**Methods:** Studied  $\text{CuCr}_{0,5}\text{In}_{0,5}\text{P}_2\text{S}_6$  crystals were grown by the gas transport reaction method. For the dielectric measurement polished plate like 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  $\pm 1$ MPa. Scanning electron microscopy (SEM) studies combined with energy dispersive X-ray spectroscopy (EDX) were performed using a SEM JEOL 7000F microscope.

**Results:** Studies of a complex dielectric permittivity  $\epsilon^*$  of  $\text{CuCr}_{0,5}\text{In}_{0,5}\text{P}_2\text{S}_6$  crystals with different values of hydrostatic pressure were performed in a wide temperature range  $77 \text{ K} < T < 400 \text{ K}$  and a pressure of  $0 \text{ MPa} < p < 600 \text{ MPa}$ . In the pressure region  $p < 300 \text{ MPa}$  for  $\text{CuCr}_{0,5}\text{In}_{0,5}\text{P}_2\text{S}_6$  crystals, no anomaly in the static dielectric permittivity indicating a polar phase transition can be detected down to the lowest temperature. The maximum of the real part of the dielectric permittivity shifts to higher temperatures with increasing pressure along with the imaginary part of the peak in the whole frequency range. These anomalies of dielectric properties are due to the existence of a state of dipole glass. In the region of pressures  $p > 300 \text{ MPa}$ , two anomalies of the real part of the dielectric constant are revealed. One, at lower temperatures, corresponds to the transition to the state of a dipole glass, the other-at higher temperatures, is a ferroelectric phase transition induced by hydrostatic pressure. The Value of the baric temperature shift of the ferroelectric phase transition for  $\text{CuCr}_{0,5}\text{In}_{0,5}\text{P}_2\text{S}_6$  crystals induced by high hydrostatic pressure  $dT_c/dp=0,18 \text{ K/MPa}$  is close to the similar value of  $dT_c/dp=0,21 \text{ K/MPa}$  and  $dT_c/dp =0,29 \text{ K/MPa}$  for crystals  $\text{CuInP}_2\text{S}_6$  and  $\text{CuCr}_{0,3}\text{In}_{0,7}\text{P}_2\text{S}_6$ , respectively.

**Conclusions:** Based on the studies of temperature dependences of dielectric permittivity of layered crystals at high hydrostatic pressure, the baric behavior of the temperatures of the anomalies of dielectric permittivity of crystals  $\text{CuCr}_{0,5}\text{In}_{0,5}\text{P}_2\text{S}_6$  is established. Hydrostatic pressure induces the appearance of an anomaly of dielectric constant, which corresponds to a ferroelectric phase transition.  $p, T$  phase diagram of these crystals was built, and pressure coefficients for the phase transition

temperature shift were determined. The phase transition temperature in crystals  $\text{CuCr}_{0,5}\text{In}_{0,5}\text{P}_2\text{S}_6$  determined by extrapolation of the baric dependence of the temperature of the ferroelectric phase transition to atmospheric pressure is equal to  $T_c=162\text{K}$ . The phase  $x, T$  diagram of  $\text{Cu}(\text{In}_x\text{Cr}_{1-x})\text{P}_2\text{S}_6$  solid solutions was built. The concentration shift of the temperature of the ferroelectric phase transition for solid solutions of  $\text{Cu}(\text{In}_x\text{Cr}_{1-x})\text{P}_2\text{S}_6$  can be well described by the equation  $T_c(x)=314,6-3,5\cdot x+0,009\cdot x^2$  ( $x$ , mol.%)

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

PACS NUMBER: 77.80.b, 62.20.Fe

## REFERENCES

1. Dziaugys, A, Shvartsman, V. V., Macutkevicius, J., Banys, J., Vysochanskii, Yu., and Kleemann, W. (2012), "Phase diagram of mixed  $\text{Cu}(\text{In}_x\text{Cr}_{1-x})\text{P}_2\text{S}_6$  crystals", *Phys. Rev B*, vol. 85, pp. 134105-1–134105-6.
2. Cajipe, V. B., Ravez, J., Maisonneuve, V., Simon, A., Payen, C., Von Der Muhll, R. and Fischer, J. E. (1996), "Copper ordering in lamellar  $\text{CuMP}_2\text{S}_6$  ( $M= \text{Cr, In}$ ): Transition to an antiferroelectric or ferroelectric phase", *Ferroelectrics*, V. 185., pp. 135-138.
3. Shusta, O., Slivka, A., Shusta, V., Petryshenets, I. (2015) "Dielectric properties of  $\text{Cu}(\text{In}_{0,7}\text{Cr}_{0,3})\text{P}_2\text{S}_6$  crystals under high hydrostatic pressure", *Ferroelectrics*, V. 485, pp. 124-128.
4. Maior, M.M., Motrja, S.F., Gurzan, M.I., Prits, I.P., Vysochanskii, Yu.M. (2008) "Dipole Glassy State in Layered Mixed Crystals of  $\text{Cu}(\text{In,Cr})\text{P}_2(\text{S, Se})_6$  System", *Ferroelectrics*, V. 376, pp. 9-16.

© Ужгородський національний університет