

УДК: 538.9, 532.11

В.Ю. Біганич, Е.І. Герзанич

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

## ФАЗОВА $p, T, x$ -ДІАГРАМА ТА ІНВЕРСІЯ ЗНАКУ БАРИЧНОГО КОЕФІЦІЄНТУ ЗСУВУ ТЕМПЕРАТУРИ КЮРІ В СЕГНЕТИЕЛЕКТРИКАХ $\text{CuInP}_2(\text{Se}_x\text{S}_{1-x})_6$

На основі баричних і температурних досліджень діелектричних властивостей сегнетоелектриків  $\text{CuInP}_2(\text{Se}_x\text{S}_{1-x})_6$  в інтервалі  $0,7 \leq x \leq 1,0$  побудована  $p, T, x$ -діаграма. Встановлено, що поблизу  $x = 0,75$  має місце інверсія знаку коефіцієнта баричного зсуву температури Кюрі.

**Ключові слова:** сегнетоелектрики, гідростатичний тиск, фазові переходи.

### Вступ

Кристали  $\text{CuInP}_2\text{S}_6$  і  $\text{CuInP}_2\text{Se}_6$  являють собою колінеарні двопідграткові (підгратка  $\text{Cu}^+$  та підгратка  $\text{In}^{3+}$ ) сегнетоелектрики. Вони відносяться до сполук з шаруватою структурою, у яких між шарами, що формуються каркасом із атомів S(Se), в якому Cu, In та P-P пари заповнюють октаедричні пустоти, діють сили Ван-дер-Ваальса [1, 2]. Кристалічна структура  $\text{CuInP}_2\text{S}_6$  належить до моноклінної сингонії. При  $T = T_c = 315\text{K}$  має місце сегнетоелектричний фазовий перехід (ФП) першого роду. У високотемпературній фазі реалізується центросиметрична просторова група симетрії  $C2/c$ , а в низькотемпературній полярній фазі – нецентросиметрична просторова група симетрії  $Cs$  з центрованими основами. Кристалічна структура  $\text{CuInP}_2\text{Se}_6$  відноситься до тригональної сингонії. При  $T = T_c = 235\text{K}$  має місце сегнетоелектричний ФП першого роду. В параелектричній фазі реалізується центросиметрична просторова група симетрії  $P\bar{3}1c$ , а в сегнетоелектричній фазі –  $P31c$ . Той факт, що в кристалах  $\text{CuInP}_2\text{Se}_6$  має місце ФП при меншій температурі ніж в  $\text{CuInP}_2\text{S}_6$ , пояснюється більш м'яким потенціальним рельєфом для сегнетивних іонів міді, із-за вищого ступеню ковалентності хімічних зв'язків у селенідній сполуці [3].

Спонтанна поляризація  $P_s$  при ФП в обох кристалах виникає в напрямку перпендикулярному шарам кристалічної

структури за рахунок впорядкування іонів  $\text{Cu}^+$  в багатоямному потенціалі, зміщення іонів  $\text{In}^{3+}$  та деформації аніонів  $[\text{P}_2\text{S}(\text{Se})_2]^{4-}$ . В [4] було встановлено, що вклад в  $P_s$  від деформації аніонів  $[\text{P}_2\text{S}(\text{Se})_2]^{4-}$  є незначний. Значення  $P_s$  при  $p = p_{\text{атм}}$  і  $T = T_{\text{кімн}}$  складає  $2,6 \text{ мкКл/см}^2$  для  $\text{CuInP}_2\text{S}_6$ , а для  $\text{CuInP}_2\text{Se}_6$  нижче  $T_c$  –  $1,3 \text{ мкКл/см}^2$  [2, 5]. Константа Кюрі-Вейса  $C_w$  має значення  $4,7$  і  $7,5 \cdot 10^3 \text{ K}$ , відповідно для  $\text{CuInP}_2\text{S}_6$  та  $\text{CuInP}_2\text{Se}_6$ . Такий порядок величини  $C_w$  свідчить про ФП типу лад-безлад, а наявність в обох кристалах температурного гістерезису ФП та різниці температур Кюрі і Кюрі-Вейса – про ФП першого роду [6].

Ізовалентна заміна атомів  $S \leftrightarrow Se$  призводить до утворення твердих розчинів  $\text{CuInP}_2(\text{Se}_x\text{S}_{1-x})_6$  у всьому діапазоні зміни  $x$ . При цьому має місце пониження температури ФП як з боку сульфідної, так і селенідної сполук. Разом з тим спостерігається розмиття ФП, що пов'язано із зміною локального потенціалу для іонів міді, який формується атомами халькогену в аніонній підгратці  $[\text{P}_2\text{S}(\text{Se})_6]^{4-}$ . Із-за структурного впорядкування вздовж шару при  $x = 0,75$  змінюється об'єм елементарної комірки, але структура кристалічної ґратки при цьому залишається тригональною. В діапазоні  $0 \leq x \leq 0,75$  виникає стан дипольного скла, який при низьких температурах характеризується незкорельованим статичним розподілом іонів міді в об'ємі

кристалу і «замороженою» локальною поляризацією [7].

Під впливом гідростатичного тиску точка Кюрі в кристалах  $\text{CuInP}_2\text{S}_6$  зсувається в область високих температур. Додатний коефіцієнт  $dT_c/dp$  також мають тверді розчини  $\text{CuInP}_2(\text{Se}_x\text{S}_{1-x})_6$  в діапазоні  $0 \leq x \leq 0,3$ , однак величина цього коефіцієнта зменшується за абсолютною величиною при зростанні  $x$  [8]. На відміну від  $\text{CuInP}_2\text{S}_6$ , в кристалах  $\text{CuInP}_2\text{Se}_6$  баричний коефіцієнт зсуву температури Кюрі є від'ємний [9]. Слід було чекати, що при певному значенні  $x$  в даних твердих розчинах коефіцієнт  $dT_c/dp$  змінить знак.

### Мета роботи та експериментальна методика

Метою даної роботи було дослідити  $p, T, x$ -діаграму кристалів  $\text{CuInP}_2(\text{Se}_x\text{S}_{1-x})_6$  в діапазоні  $0,7 \leq x \leq 1,0$  та визначити умови, за яких має місце інверсія знаку коефіцієнта  $dT_c/dp$ . Дослідження здійснювалось шляхом вимірювання температурної залежності діелектричної проникності  $\epsilon$  поблизу ФП під впливом температури та гідростатичного тиску.

Для визначення  $\epsilon$  на поверхню кристалу наносились контакти із срібної пасти. Величина  $\epsilon$  знаходилась за формулою електроємності плоского конденсатора. Електроємність фіксувалась цифровим вимірювачем LCR E7-12 на частоті поля 1МГц з точністю  $\pm 0.001$ пФ. Досліджуваний зразок кристалу, який був вирощений із газової фази, розміщувався у камері високого тиску і знаходився в середовищі технічного бензину. Останній використовувався в якості рідини, що передає гідростатичний тиск. Температура зразка вимірювалась за допомогою мідь-константанової термопари з точністю  $\pm 0.1$ К. Величина тиску визначалась пружинним манометром класу точності 1.0 [10].

### Експериментальні результати та їх обговорення

На рис. 1 представлені температурні

залежності діелектричної проникності  $\epsilon$  та  $\epsilon^{-1}$  кристалів  $\text{CuInP}_2(\text{Se}_x\text{S}_{1-x})_6$  в діапазоні  $0,7 \leq x \leq 1,0$  при фіксованих тисках. Із рис. 1а видно, що при  $p=p_{\text{атм}}$  і  $T=235$ К (крива 1) в залежності  $\epsilon(T)$  є максимум, який свідчить про ФП в кристалі  $\text{CuInP}_2\text{Se}_6$ . Крива 1', яка визначає залежність оберненої діелектричної проникності  $\epsilon^{-1}$  від температури при  $p=p_{\text{атм}}$  свідчить про виконання закону Кюрі-Вейса поблизу ФП в пара- та сегнетоелектричній фазах. Рис. 1б,в,г демонструють температурні залежності  $\epsilon$  поблизу ФП при фіксованих тисках в кристалах  $\text{CuInP}_2(\text{Se}_{0,9}\text{S}_{0,1})_6$ ,  $\text{CuInP}_2(\text{Se}_{0,8}\text{S}_{0,2})_6$  та  $\text{CuInP}_2(\text{Se}_{0,7}\text{S}_{0,3})_6$ . Видно, що зростання концентрації S при  $p=p_{\text{атм}}$  веде до пониження температури Кюрі. Разом з тим спостерігається розмиття ФП, що проявляється в розширенні дзвінокоподібного максимуму залежності  $\epsilon(T)$ . Цей ефект, очевидно, обумовлений впливом атомів халькогену на локальний потенціал сегнетиактивних іонів.

Під впливом гідростатичного тиску точка Кюрі кристалів  $\text{CuInP}_2\text{Se}_6$ ,  $\text{CuInP}_2(\text{Se}_{0,9}\text{S}_{0,1})_6$  та  $\text{CuInP}_2(\text{Se}_{0,8}\text{S}_{0,2})_6$  зсувається в область низьких температур. Для  $\text{CuInP}_2\text{Se}_6$  та  $\text{CuInP}_2(\text{Se}_{0,9}\text{S}_{0,1})_6$  залежності  $T_c(p)$  є нелінійними. Для кристалу  $\text{CuInP}_2\text{Se}_6$  в межах тисків від атмосферного до 0,15 ГПа  $dT_c/dp \approx -11 \text{ K/ГПа}$ , а при  $0,15 \leq p \leq 0,37 \text{ ГПа}$   $dT_c/dp \approx -46 \text{ K/ГПа}$ . Для  $\text{CuInP}_2(\text{Se}_{0,9}\text{S}_{0,1})_6$  в діапазоні тисків від  $p=p_{\text{атм}}$  до 0,175 ГПа  $dT_c/dp \approx -42,2 \text{ K/ГПа}$ , а вище за тиском до  $p=0,375 \text{ ГПа}$  абсолютне значення  $dT_c/dp$  зростає. Для  $\text{CuInP}_2(\text{Se}_{0,8}\text{S}_{0,2})_6$  в інтервалі тисків від атмосферного до 0,45 ГПа  $dT_c/dp \approx -2,8 \text{ K/ГПа}$ . Для кристалу  $\text{CuInP}_2(\text{Se}_{0,7}\text{S}_{0,3})_6$  коефіцієнт  $dT_c/dp$  є додатний і рівний  $8,2 \text{ K/ГПа}$ . Таким чином, в околі  $x=0,75$  баричний коефіцієнт зсуву температури Кюрі змінює знак.

На рис. 2 представлена  $p, T, x$ -діаграма

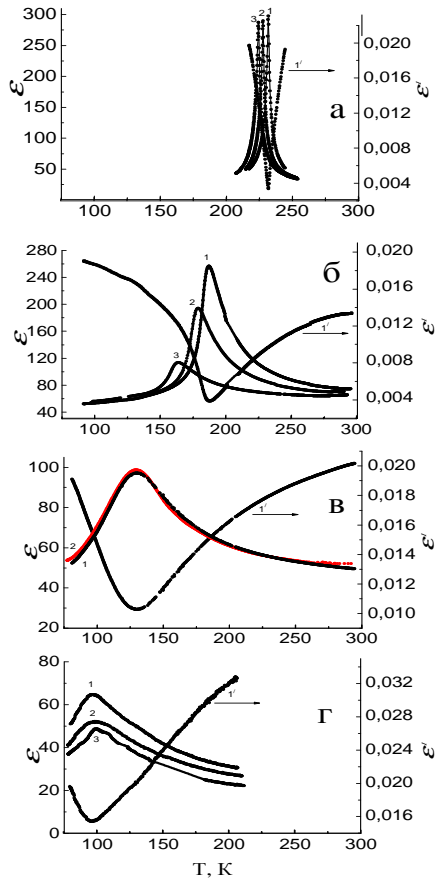


Рис. 1. Температурні залежності  $\epsilon$  та  $\epsilon^{-1}$  кристалів  $\text{CuInP}_2\text{Se}_6$  (а),  $\text{CuInP}_2(\text{Se}_{0,9}\text{S}_{0,1})_6$  (б),  $\text{CuInP}_2(\text{Se}_{0,8}\text{S}_{0,2})_6$  (в) та  $\text{CuInP}_2(\text{Se}_{0,7}\text{S}_{0,3})_6$  (г) при атмосферному та високих гідростатичних тисках.  $p$ , ГПа: а) 1,1' - 0,0001; 2-0,19; 3-0,37; б) 1,1' - 0,0001; 2-0,175; 3-0,375; в) 1,1' - 0,0001; 2-0,45; г) 1,1' -0,0001; 2-0,23; 3-0,4.

твердих розчинів  $\text{CuInP}_2(\text{Se}_x\text{S}_{1-x})_6$  в діапазоні  $0,7 \leq x \leq 1,0$ . Видно нелінійну залежність  $T_c(p)$  для кристалів  $\text{CuInP}_2\text{Se}_6$  (крива  $aa'$ ) та  $\text{CuInP}_2(\text{Se}_{0,9}\text{S}_{0,1})_6$  (крива  $бб'$ ), і трансформацію цих залежностей при зменшенні  $x$ . Із рис. 2 також слідує, що коефіцієнти концентраційного зсуву температури Кюрі є від'ємними при різних значеннях фіксованого тиску.

Інверсію знаку коефіцієнта  $\frac{dT_c}{dp}$  при  $x = 0,75$  можна пояснити за допомогою формули Клапейрона-Клаузіуса

$$\frac{dT_c}{dp} = \frac{\Delta V}{S_2 - S_1}, \quad (1)$$

де  $\Delta V$  – зміна об'єму в точці ФП при пониженні температури;  $S_1$  – ентропія пара

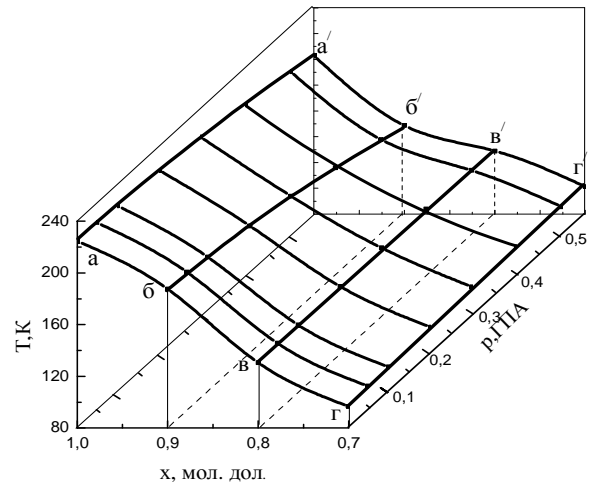


Рис. 2. Фазова  $p, T, x$ -діаграма кристалів  $\text{CuInP}_2(\text{Se}_x\text{S}_{1-x})_6$  в діапазоні  $0,7 \leq x \leq 1,0$ . Лінії  $aa'$ ;  $бб'$ ;  $вв'$ ;  $гг'$  -  $p, T$ -діаграми кристалів  $\text{CuInP}_2\text{Se}_6$ ,  $\text{CuInP}_2(\text{Se}_{0,9}\text{S}_{0,1})_6$ ,  $\text{CuInP}_2(\text{Se}_{0,8}\text{S}_{0,2})_6$  та  $\text{CuInP}_2(\text{Se}_{0,7}\text{S}_{0,3})_6$ , відповідно. Лінії  $абвг$  та  $а'б'в'г'$  -  $T$ -діаграми при  $p=p_{\text{атм}}$  та  $p=0,55$  ГПа, відповідно.

електричної фази;  $S_2$  – ентропія полярної фази. Із (1) слідує, що якщо при виникненні  $P_s$  об'єм кристала збільшується, то при зростанні тиску температура Кюрі понижується, і, навпаки. Оскільки при пониженні температури в точці ФП об'єм зменшується для  $\text{CuInP}_2\text{Se}_6$  [6] і зростає для  $\text{CuInP}_2\text{Se}_6$  [3], то коефіцієнт  $\frac{dT_c}{dp}$  у першому випадку буде додатний, а у другому – від'ємний, що і спостерігається в експерименті. Для кристалів  $\text{CuInP}_2(\text{Se}_{0,9}\text{S}_{0,1})_6$  та  $\text{CuInP}_2(\text{Se}_{0,8}\text{S}_{0,2})_6$  в точці ФП при пониженні температури об'єм також очевидно зростає, але величина  $\Delta V$  зменшується при зменшенні  $x$ , і стає рівною нулю при наближенні до твердого розчину  $\text{CuInP}_2(\text{Se}_{0,75}\text{S}_{0,25})_6$ , для якого  $\frac{dT_c}{dp} = 0$ . Додатний коефіцієнт  $\frac{dT_c}{dp}$  для кристалу  $\text{CuInP}_2(\text{Se}_{0,7}\text{S}_{0,3})_6$ , у відповідності із формулою (1), можна пояснити зменшенням об'єму в точці ФП при пониженні температури. Таким чином, поблизу  $x = 0,75$  має місце очевидно зміна знаку величини  $\Delta V$  при ФП.

Відомо, що під дією тиску температура Кюрі сегнетоелектриків і антисегнетоелектриків може зростати або зменшуватися в залежності від особливостей механіз-

му впорядкування при ФП [11]. Для сегнетоелектриків типу зміщення, у яких ФП зв'язаний із конденсацією м'якої моди в центрі зони Бріллюєна ( $\vec{q} = 0$ ,  $\vec{q}$  – хвильовий вектор фонона), наприклад  $\text{BaTiO}_3$ , баричний коефіцієнт зсуву температури Кюрі є від'ємний. Це слідує із того, що квадрат частоти м'якої моди в парафазі лінійно залежить від  $T$

$$\omega_m^2 = K(T - T_c), \quad (2)$$

де  $K$  – додатна постійна. З іншої сторони, ефективна силова постійна гілки «критичного» решіткового коливання, яка є пропорційною  $\omega_m^2$ , залежить від балансу вкладів короткодійних повертаючих сил  $F_{кор}$  та далекодійних сил дипольної взаємодії  $F_{дал}$ :

$$\omega_m^2 \sim (F_{кор} - F_{дал}). \quad (3)$$

Під впливом гідростатичного тиску обидва вклади зростають, однак  $F_{кор}$  збільшується швидше ніж  $F_{дал}$ , що призводить до зростання  $\omega_m^2$ , і, відповідно, до зменшення  $T_c$ . Іншими словами, сили близькодії грають для стійкості кристалічної решітки стабілізуючу, а сили далекодії – дестабілізуючу роль

Якщо ФП зв'язаний з конденсацією м'якої моди на межі зони Бріллюєна ( $\vec{q} \neq 0$ ) і супроводжується зміною числа атомів в елементарній комірці, наприклад, в анти-сегнетоелектрику  $\text{SrTiO}_3$ , то коефіцієнт  $dT_c/dp$  є додатний. Як показали розрахунки, в цьому випадку роль сил коротко- і далекодії для стійкості кристалічної решітки міняється місцями: сили далекодії грають стабілізуючу, а сили короткодії дестабілізуючу роль [12].

Для кристалів з ФП типу лад-безлад, де мають місце процеси впорядкування частинок між кількома положеннями рівноваги, температура Кюрі визначається співвідношенням двох констант  $Q$  та  $J_0$ , які входять в гамільтоніан взаємодії ізингівського типу. Для  $T_c$  має місце співвідношення [13]

$$T_c = \frac{2J_0}{k_B} \frac{Q/J_0}{\ln \frac{Q/J_0 + 1}{Q/J_0 - 1}}, \quad (4)$$

де  $Q$  – константа тунелювання,  $J_0$  – константа взаємодії псевдоспінів,  $k_B$  – стала Больцмана. Із (4) слідує, що при збільшенні тунелювання  $T_c$  зменшується, і при  $Q/J_0 \rightarrow 1$   $T_c \rightarrow 0$ . Якщо тунелювання незначне, то ФП реалізується при досить низьких температурах, а у відсутність тунелювання температура ФП визначається за умови  $k_B \cdot T_c = J_0$ , тобто  $T_c \neq 0$ , якщо між частинками, які впорядковуються є яка-небудь взаємодія ( $J_0 \neq 0$ ). Як очевидно, під впливом тиску в формулі (4) можуть змінюватися обидві константи:  $Q$  та  $J_0$ .

Описаний підхід для пояснення баричного зсуву температури Кюрі знайшов підтвердження на прикладі сегнетоелектриків з водневими зв'язками, зокрема  $\text{KN}_2\text{PO}_4$ , де експериментально було встановлено, що під дією тиску температура ФП понижується і  $dT_c/dp \rightarrow -\infty$ , коли  $T_c \rightarrow 0\text{K}$  [14]. Такий характер залежності  $T_c(p)$  обумовлений тим, що водневий зв'язок в решітці KDP є найбільш чутливий до тиску, тому під дією останнього має місце спотворення потенціального рельєфу з двома мінімумами із-за зменшення відстані між ними, що призводить до зростання константи  $Q$ , і, відповідно, зменшення  $T_c$ . В [15] однак було показано, що від'ємний коефіцієнт  $dT_c/dp$  в кристалах KDP скоріше зв'язаний із зменшенням  $J_0$ , ніж зростанням  $Q$ . Тому, очевидно, пониження температури Кюрі з тиском в кристалах KDP пов'язано із зростанням константи тунелювання  $Q$  і (або) зменшенням константи дипольної взаємодії  $J_0$ .

Вище було встановлено, що для кристалів  $\text{CuInP}_2\text{Se}_6$  та  $\text{CuInP}_2(\text{Se}_{0,9}\text{S}_{0,1})_6$  залежності  $T_c(p)$  є нелінійними, а коефіцієнти  $dT_c/dp$  від'ємними, як у деяких кристалах з ФП типу зміщення та лад-безлад. Тому можна допустити, що ФП в сегнетинапівпровідникових кристалах  $\text{CuInP}_2(\text{Se}_x\text{S}_{1-x})_6$  є переходами змішаного типу: зміщення та лад-безлад. Спусковим

механізмом ФП є впорядкування іонів міді, які вище  $T_c$  колективно рухаються в багатоямному потенціалі перпендикулярно шарам кристалу, що підтверджується зокрема стрімким зростанням іонної провідності [16]. Заморожування руху іонів міді призводить до зміщення більш важких іонів індію вздовж полярної осі.

Якщо є правильним висновок щодо типу ФП в досліджених кристалах, то взаємозв'язок між напрямком баричного зсуву температури Кюрі і механізмом ФП якісно можна пояснити в рамках динаміки решітки. Від'ємне значення коефіцієнта  $\frac{dT_c}{dp}$  в діапазоні  $0,8 \leq x \leq 1,0$  обумовлено

тим, що під впливом тиску  $F_{кор}$  зростає значно швидше, ніж  $F_{дал}$ , як у кристалах з ФП типу зміщення ( $\bar{q} = 0$ ). Рівність нулю коефіцієнта  $\frac{dT_c}{dp}$  при  $x \approx 0,75$  свідчить

про відсутність ефекту баричного розбалансу вкладу сил коротко- і далекодії в ефективну силову постійну «критичного» решіткового коливання. Додатний коефіцієнт  $\frac{dT_c}{dp}$  в  $\text{CuInP}_2(\text{Se}_{0,7}\text{S}_{0,3})_6$  зв'язаний з

тим, що роль сил  $F_{кор}$  і  $F_{дал}$  при ФП міняється місцями, як у кристалах з ФП типу зміщення із зміною числа атомів в елементарній комірці ( $\bar{q} \neq 0$ ). У зв'язку з цим відзначимо, що в [17] була виявлена м'яка мода на краю зони Бріллюена в тригональній фазі та зміна числа атомів в елементарній комірці кристалів  $\text{CuInP}_2(\text{Se}_x\text{S}_{1-x})_6$ .

Із формули (4) слідує, що в сегнетоелектриках, де ФП обумовлені процесами впорядкування, температуру Кюрі визначають дві конкуруючі сили: сили дипольної взаємодії, що визначаються  $J_0$ , які впорядковують сегнетоактивні іони та індують  $P_s$ ; сили, які пов'язані з тунелюванням і характеризуються  $Q$ , що забезпечує зростання ступеня безпорядку. В застосуванні до сегнетинапівпровідникових кристалів  $\text{CuInP}_2(\text{Se}_x\text{S}_{1-x})_6$  роль фактору, що забезпечує зростання безпорядку, можуть грати процеси, обумовлені іонною провідністю, яка зростає вище  $T_c$  [16].

Наявність температури Кюрі при

атмосферному тиску в сегнетоелектрику свідчить про визначальну роль в процесі впорядкування дипольної взаємодії. Але під впливом гідростатичного тиску може змінюватися співвідношення між вищесказаними конкуруючими силами. Якщо при зростанні тиску температура Кюрі понижується, то цей ефект якісно можна пояснити зростанням з тиском ступеня безпорядку і (або) зменшенням дипольної взаємодії. Для оцінки ступеня безпорядку в сегнетинапівпровіднику може бути тангенс кута діелектричних втрат  $tg\delta$ , який зв'язаний з провідністю.

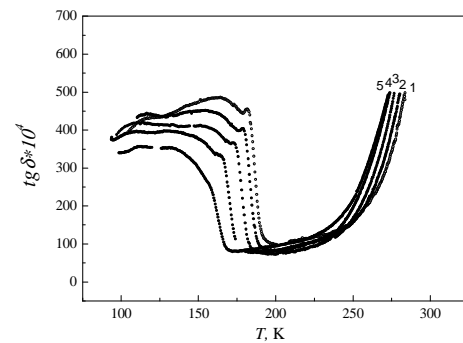


Рис. 3. Температурні залежності  $tg\delta$  кристалу  $\text{CuInP}_2(\text{Se}_{0,9}\text{S}_{0,1})_6$  при різних величинах гідростатичного тиску.  $p$ , ГПа: 1-0,0001; 2-0,075; 3-0,175; 4-0,275; 5-0,375.

На рис. 3 представлена температурна залежність  $tg\delta$  на частоті 1МГц кристалу  $\text{CuInP}_2(\text{Se}_{0,9}\text{S}_{0,1})_6$  при різних значеннях гідростатичного тиску. Видно, що в області ФП при різних тисках, має місце стрімка зміна величини  $tg\delta$ , що очевидно свідчить про ФП першого роду. Разом з тим, нижче  $T_c$  в залежностях  $tg\delta(T)$  є максимуми, які зсуваються в область низьких температур і розмиваються при підвищенні тиску. В парафазі спостерігається зростання величини  $tg\delta$ , як з підвищенням температури при фіксованих тисках, так і з підвищенням тиску при фіксованих температурах. Аналогічні залежності  $tg\delta(p, T)$  є для кристалів  $\text{CuInP}_2\text{Se}_6$  та  $\text{CuInP}_2(\text{Se}_{0,8}\text{S}_{0,2})_6$ . Можна, очевидно, зробити висновок, що від'ємний коефіцієнт  $\frac{dT_c}{dp}$  у досліджених кристалах обумовлений зростаючою з тиском роллю ступеня безпорядку у

порівнянні з впорядковуючою дипольною взаємодією. Навпаки, додатний коефіцієнт  $\frac{dT_c}{dp}$  в кристалі  $\text{CuInP}_2(\text{Se}_{0,7}\text{S}_{0,3})_6$  зв'язаний очевидно із відносним зростанням з тиском дипольної взаємодії.

### Висновки

В кристалах твердих розчинів  $\text{CuInP}_2(\text{Se}_x\text{S}_{1-x})_6$  в діапазоні  $0,7 \leq x \leq 1,0$  мають місце при  $p=p_{\text{атм}}$  сегнетоелектричні ФП першого роду, які супроводжуються аномалією діелектричної проникності  $\epsilon$  і діелектричних втрат  $tg\delta$ . При ізовалентній заміні атомів  $\text{Se} \rightarrow \text{S}$  точка Кюрі зсувається при фіксованих тисках в область низьких температур. Для кристалів з  $x=0,8$ ;  $0,9$ ; та  $1,0$  баричний коефіцієнт зсуву температури Кюрі є від'ємний, а для

кристалу з  $x=0,7$  – додатний. З аналізу фазової  $p, T, x$ -діаграми зроблено висновок, що сегнетоелектричний ФП в кристалах  $\text{CuInP}_2\text{S}(\text{Se})_6$  являється переходом змішаного типу: зміщення та лад-безлад. Зв'язок між напрямком баричного зсуву температури Кюрі і механізмом ФП досліджених кристалів якісно пояснюється в рамках динаміки решітки, де стійкість кристалічної решітки зв'язана із балансом вкладу сил коротко- і далекодії в ефективну силову постійну гілки «критичного» решіткового коливання. В межах модельних теорій, де передбачається наявність кількох положень рівноваги для структури, яка зазнає впорядкування, баричний зсув температури Кюрі пояснюється співвідношенням двох констант, які входять в гамільтоніан взаємодії ізингівського типу.

### СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1. Pfeiff R. and Kneip R. Quaternary selenodiphosphates (IV):  $\text{M}^{\text{I}}\text{M}^{\text{II}}[\text{P}_2\text{Se}_6]$ , ( $\text{M}^{\text{I}}=\text{Cu}, \text{Ag}$ ;  $\text{M}^{\text{II}}=\text{Cr}, \text{Al}, \text{Ga}, \text{In}$ ) // *J. Alloys and Compounds*. – 1992. – Vol. 186. – P. 111-133.
2. Cajipe V.B., Ravez J., Maisonneuve V., Simon A., Payen C., Von Der Muhll R., Fischer J.E. Copper ordering in lamellar  $\text{CuMP}_2\text{S}_6$  ( $\text{M}=\text{Cr}, \text{In}$ ) Transition to an antiferroelectric or ferroelectric phase // *Ferroelectrics*. – 1996. – Vol. 185. – P. 135-138.
3. Bourdon X., Maisonneuve V., Cajipe V.B., Payen C., Ravez J., Fischer J.E. Copper sublattice ordering in layered  $\text{CuMP}_2\text{S}_6$  ( $\text{M}=\text{Cr}, \text{In}$ ) // *J. Alloys and Compounds*. – 1999. – Vol. 283. – P. 122-127.
4. Maisonneuve V., Cajipe V.B., Simon A., Von Der Muhll R., Ravez J. Ferroelectric ordering in lamellar  $\text{CuInP}_2\text{S}_6$  // *Phys. Rev.* – 1997. – Vol. 56. – №9. – P. 10860-10868.
5. Vysochanskij Yu.M., Molnar A.A., Gurzan M.I. and Cajipe V.B. Phase transitions in  $\text{CuInP}_2(\text{Se}_x\text{S}_{1-x})_6$  layered crystals // *Ferroelectrics*. – 2001. – Vol. 257. – P. 147-154.
6. Simon A., Ravez J., Maisonneuve V., Payen C., Cajipe. Paraelectric-ferroelectric transition in the lamellar thiophosphate  $\text{CuInP}_2\text{S}_6$  // *Chem. Mater.* – 1994. – Vol. 6, №9. – P. 1575-1580.
7. Vysochanskij Yu., Beley L., Perechinskij S., Gurzan M.I., Molnar A., Mykajlo O., Tovt V., Stephanovich V. Phase transition and disordering effect in  $\text{CuInP}_2\text{S}(\text{Se})_6$  layered ferroelectrics // *Ferroelectrics*. – 2004. – Vol. 298. – P. 361-366.
8. Біганич В.Ю., Куриця І.Ю., Шуста В.С., Герзанич О.І. Фазові переходи в кристалах  $\text{CuInP}_2(\text{Se}_x\text{S}_{1-x})_6$  ( $0 \leq x \leq 0,3$ ) при всебічному стисненні та  $p, T, x$ -діаграма // *Науковий вісник УжНУ. Серія Фізика*. – 2010. – №27. – С. 21-28.
9. Guranich P.P., Shusta V.S., Gerzanic E.I., Slivka A.G., Kuritca I.Yu. and Gomonnaj O.O. Influence of hydrostatic pressure on the dielectric properties of  $\text{CuInP}_2\text{S}_6$  and  $\text{CuInP}_2\text{Se}_6$  layered crystals // *Journal of Physics: Conference Series*. – 2007. – Vol. 79. – №1. – P. 1-4.
10. Герзанич О.І. Сегнетоелектрики групи  $A_2^{\text{IV}}B_2^{\text{V}}C_6^{\text{VI}}$  під впливом високого

- тиску. – Львів: Видавець Сорока Т.Б., 2008. – 124 с.
11. Блинц Р, Жекш Б. Сегнетоэлектрики и антисегнетоэлектрики. Динамика решетки: Перев. с англ. / Под ред. Л.А. Шувалова. – Москва: Мир, 1975. – 398 с.
  12. Samara G.A. Vanishing of the ferroelectricity in displacive and hydrogen-bond ferroelectrics at high pressure // *Ferroelectrics*. – 1974. – Vol. 7, №1-4. – P. 221-224.
  13. Струков Б.А., Леванюк А.П. Физические основы сегнетоэлектрических явлений в кристаллах. – Москва: Наука, 1983. – 240 с.
  14. Samara G.A. Vanishing of the ferroelectric and antiferroelectric states in  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  type crystals at high pressure // *Phys.Rev.Lett.* – 1971. – Vol. 27, №2. – P. 103-106.
  15. Peercy P.S. Effect deuteration on the coupled modes in  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  // *Phys. Rev. B*. – 1976. – V. 13, №9. – P. 3945-3947.
  16. Майор Н.М., Вrabель В.Т., Приц И.П., Корда Н.Ф., Гурзан М.И., Высочанский Ю.М. Диэлектрические свойства твердых растворов  $\text{CuInP}_2(\text{Se}_x\text{S}_{1-x})_6$  // *Физика твердого тела*. – 2005. – Том 47. – №9. – С. 1670-1675.
  17. Белей Л.М., Стефанович В.О., Гурман М.И., Приц И.П., Высочанский Ю.М. Фононные спектры кристаллов  $\text{CuInP}_2\text{S}(\text{Se})_6$  // *Науковий вісник УжНУ. Серія Фізика*. – 2006. – №19. – С. 37-43.

Стаття надійшла до редакції 04.05.2012

V.Yu. Bihanich, E.I. Gerzanich

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

## PHASE $p$ , $T$ , $x$ -DIAGRAM AND INVERSION OF THE SIGN OF PRESSURE INDUCED SHIFT OF CURIE TEMPERATURE IN FERRIELECTRICS $\text{CuInP}_2(\text{Se}_x\text{S}_{1-x})_6$

On the base of pressure and temperature investigations of dielectric properties of  $\text{CuInP}_2(\text{Se}_x\text{S}_{1-x})_6$  ferrielectrics ( $0,7 \leq x \leq 1,0$ ) a  $p$ ,  $T$ ,  $x$ -diagram is constructed. An inversion of the sign of pressure coefficient of the Curie point shift at  $x = 0,75$  is obtained.

**Key words:** ferrielectrics, hydrostatic pressure, phase transitions.

В.Ю. Биганич, Е.И. Герзанич

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

## ФАЗОВАЯ $p$ , $T$ , $x$ -ДИАГРАММА И ИНВЕРСИЯ ЗНАКА БАРИЧЕСКОГО КОЭФИЦИЕНТА СМЕЩЕНИЯ ТЕМПЕРАТУРЫ КЮРИ В СЕГНЕТИЭЛЕКТРИКАХ $\text{CuInP}_2(\text{Se}_x\text{S}_{1-x})_6$

На основании барических и температурных исследований диэлектрических свойств сегнетиэлектриков  $\text{CuInP}_2(\text{Se}_x\text{S}_{1-x})_6$  в диапазоне ( $0,7 \leq x \leq 1,0$ ) построена фазовая  $p$ ,  $T$ ,  $x$ -диаграмма. Установлено, что вблизи  $x = 0,75$  имеет место инверсия знака коэффициента барического сдвига температуры Кюри.

**Ключевые слова:** сегнетиэлектрики, гидростатическое давление, фазовые переходы.