

# ВЛАСТИВОСТІ СТАНУ ДИПОЛЬНОГО СКЛА ДЛЯ РОЗЧИНІВ $\text{Cu}(\text{Cr}_x\text{In}_{1-x})\text{P}_2\text{S}_6$ З ШАРУВАТОЮ КРИСТАЛІЧНОЮ СТРУКТУРОЮ

П.А. Моков

Кафедра фізики напівпровідників

Розглядаються властивості дипольного скла, як прикладу розупорядкування в твердих тілах. Досліджуються температурні залежності діелектричних властивостей твердих розчинів  $\text{Cu}(\text{Cr}_x\text{In}_{1-x})\text{P}_2\text{S}_6$  з шаруватою кристалічною структурою. В розчинах з  $0.5 < x < 0.6$  утворюється стан дипольного скла, що проявляється в характерній температурній залежності діелектричних спектрів.

## ВСТУП

Слово „скло” асоціюється з прозорим твердим тілом, яке дуже крихке і легко може бути розбито при ударі. Краще всього називати склом тверду речовину з достатньо щільною упаковкою атомів, в якій за наявності ближнього порядку відсутній дальній порядок [1, 2]. Дипольне скло відноситься до групи структурних стекел.

Структурне скло - це структурно нестійка [3], тобто що зазнає структурного фазового переходу, система, що проявляє склоподібну поведінку.

Дипольне скло – це стан кристалу, в якому спонтанна поляризація структури зкорельована на дуже малому (нано-розмірному) масштабі. Такий стан виникає при пониженні температури внаслідок зростання часу

релаксації (заморожування) релаксаційної динаміки незкорельованих іонів кристалічної структури. Головна причина того, що в кристалі виникає стан дипольного скла - це вплив дефектів кристалічної ґратки на порядок в розташуванні атомів і зрештою руйнування дальнього порядку. Можливі крайні прояви дефектів в залежності від їхньої концентрації та взаємодії:

1) мала концентрація дефектів, коли їх взаємодією між собою можна нехтувати, тому нижче за точку структурного фазового переходу  $T_c$  система залишається однорідно упорядкованою, в ній виникає лише слабка неоднорідність - таку систему можна розглядати як реальний (тобто що містить дефекти) кристал [4];

2) висока концентрація дефектів, коли необхідно враховувати їх взаємний вплив і взаємодію, в цьому випадку при деякій температурі нижче  $T_c$  система заморожується в неоднорідному стані і стає дипольним склом [4].

Одним із проявів впливу дефектів на дипольне упорядкування в полярних матеріалах є так звана склоподібна поведінка сегнетоелектриків при низьких температурах.

Зокрема, це спостерігається в додатковому вкладі в теплоємність і в характерній температурній залежності теплопровідності. Іншим проявом склоподібної поведінки сегнетоелектриків є наявність “глибоко” в сегнетофазі релаксаційної діелектричної дисперсії, обумовленої ефектом “заморожування” релаксаційної динаміки дипольних дефектів.

Дипольне скло виявлене [5] у шаруватих кристалах, тобто у кристалах з великою нееквівалентністю міжатомних взаємодій. Відносно сильний іонно-ковалентний зв'язок реалізується в шарах кристалічної структури, слабкий ван-дер-вальсовий зв'язок з'єднує кристалічні шари.

Мета цієї статті є дослідження особливостей полярного стану та природи дипольного скла в шаруватих кристалах твердих розчинів  $\text{Cu}(\text{Cr}_x\text{In}_{1-x})\text{P}_2\text{S}_6$ , вивчення їх діелектричних властивостей в низькотемпературному діапазоні.

## ЕКСПЕРИМЕНТ

Серед шаруватих кристалів мідьвмісних тіогіподифосфатів існує сполука  $\text{CuCrP}_2\text{S}_6$ . Згідно структурних даних в кристалах цієї сполуки при охолодженні має місце антисегнетоелектричне упорядкування із зміною симетрії  $C2/c - P_c$  [6]. Фазовий перехід відбувається при 150 K [7]. Фізико-хімічні дослідження свідчать про наявність обмеженого ряду твердих розчинів в системі  $\text{CuInP}_2\text{S}_6\text{-CuCrP}_2\text{S}_6$  в межах  $0.2 < x < 1.0$ . При  $0 < x < 0.2$  на фазовій діаграмі існує двофазна область [8].

Діелектричні вимірювання виконані на частотах 100 Гц, 1 кГц та 10 кГц використовуючи вимірювач іммітансу Е7-14 та вимірювач добротності ВМ-560. Використовувалися зразки у формі пластинок товщиною 50-200 мкм з електродами, нанесеними на великі площини. В якості електродів використовувалася срібна паста.

Діелектричні дослідження, проведені на твердих розчинах  $\text{Cu}(\text{Cr}_x\text{In}_{1-x})\text{P}_2\text{S}_6$  з концентраціями  $x = 0.5$  і  $0.6$ . На рис. 1 зображені температурні залежності дійсної та уявної частин діелектричної проникності для твердого розчину  $\text{Cu}(\text{Cr}_{0.5}\text{In}_{0.5})\text{P}_2\text{S}_6$ . На рис. 2 зображені такі залежності для твердого розчину  $\text{Cu}(\text{Cr}_{0.6}\text{In}_{0.4})\text{P}_2\text{S}_6$  при вимірюваннях на декількох частотах.

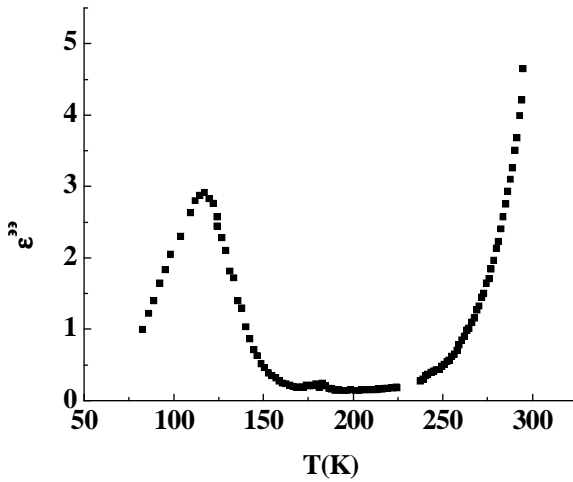
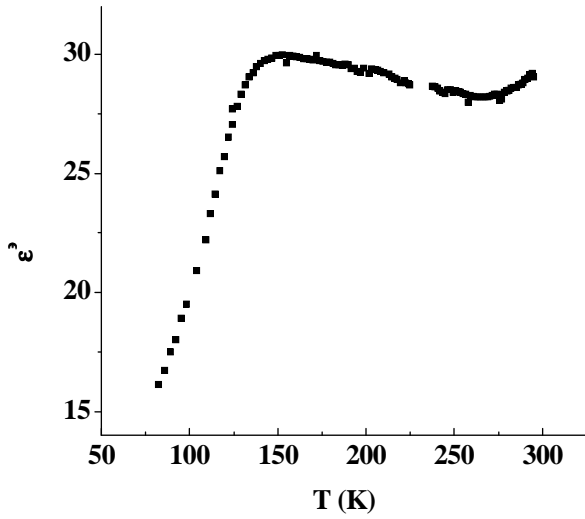


Рис. 1. Температурна залежність дійсної та уявної частин діелектричної проникності кристалу  $\text{Cu}(\text{Cr}_{0.5}\text{In}_{0.5})\text{P}_2\text{S}_6$  на частоті  $10^4$  Гц.

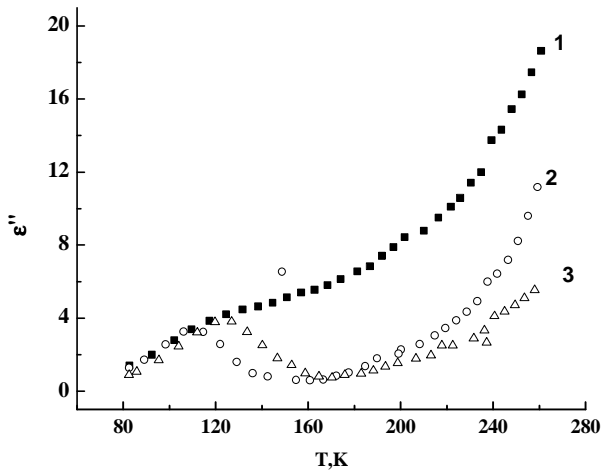
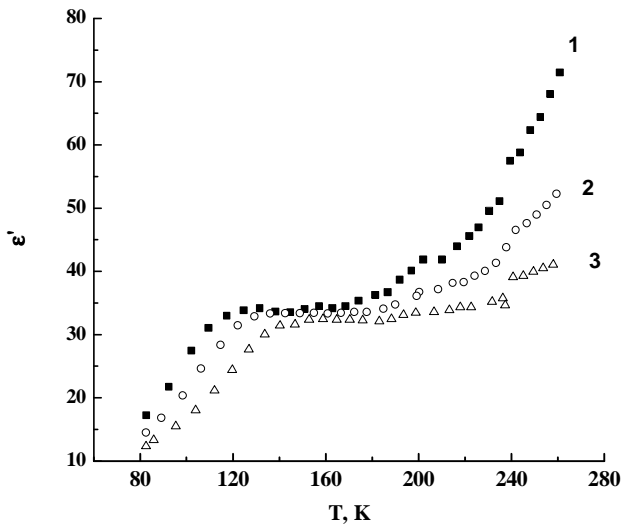


Рис. 2. Температурна залежність дійсної та уявної частин діелектричної проникності кристалу  $\text{Cu}(\text{Cr}_{0.6}\text{In}_{0.4})\text{P}_2\text{S}_6$  на частотах 1-100 Гц, 2-1 кГц, 3-10 кГц.

## ОБГОВОРЕННЯ

На температурних залежностях  $\epsilon'$  спостерігається аномалія у формі плеча, яке зсувається в область високих температур при збільшенні частоти вимірювального поля. На температурній залежності діелектричних втрат  $\epsilon''$  має місце максимум, що демонструє типову релаксаційну поведінку.

Як бачимо з цих даних, немає ніякого сегнетоелектричного порядкування у твердих розчинах  $\text{Cu}(\text{Cr}_x\text{In}_{1-x})\text{P}_2\text{S}_6$  з  $0.5 \leq x \leq 0.6$  [6]. Релаксаційна діелектрична поведінка, що виявлена в цих кристалах, дуже подібна до спостережуваної для твердих розчинів  $\text{CuInP}_2(\text{Se}_x\text{S}_{1-x})_6$  різних концентрацій і зв'язуваної з склоподібною поведінкою [9].

Відомі сімейства твердих розчинів у яких відбувається сегнетоелектричне і антисегнетоелектричне упорядкування для складів, що наближаються до вихідних сполук. Для проміжкових концентрацій конкуренція полярного і антиполярного впорядкування зумовлює існування дипольного скла. Твердий розчин  $\text{Rb}_x(\text{NH}_4)_{1-x}\text{H}_2\text{PO}_4$  - зразкова система з такою конкуренцією взаємодій, яка інтенсивно вивчалася протягом останнього десятиліття теоретично і експериментально [10, 11]. Фазова діаграма T-x для твердого розчину  $\text{CuInP}_2(\text{Se}_x\text{S}_{1-x})_6$  подібна до фазової діаграми в  $\text{Rb}_x(\text{NH}_4)_{1-x}\text{H}_2\text{PO}_4$ . Подібність стану дипольного скла в проміжному концентраційному інтервалі для розчинів  $\text{Cu}(\text{Cr}_x\text{In}_{1-x})\text{P}_2\text{S}_6$  до випадку  $\text{Rb}_x(\text{NH}_4)_{1-x}\text{H}_2\text{PO}_4$  може бути приписана конкуренції сегнетоелектричного і антисегнетоелектричного впорядкування [11]. Для розчинів  $\text{CuInP}_2(\text{Se}_x\text{S}_{1-x})_6$  реалізується ситуація змішування сполук  $\text{CuInP}_2\text{S}_6$  та  $\text{CuInP}_2\text{Se}_6$  з моноклінною та тригональною симетрією елементарних комірок. Шаруваті кристали  $\text{MM}'\text{P}_2\text{X}_6$  ( $\text{M} = \text{Cu}$ ,  $\text{M}' = \text{Cr}, \text{In}$ ,  $\text{X} = \text{S}, \text{Se}$ ) можуть служити для вивчення особливостей стану дипольного порядку в

твердих розчинах з різним знаком міжкоміркової взаємодії або з різною симетрією локального потенціалу [12].

Розупорядкування обумовлене як заміщеннями сірки на селен в аніонній підґратці, так і індію на хром в катіонній підґратці, приводить до розмиття діелектричної аномалії, обумовленої фазовим переходом в полярну фазу, і її зсуву вниз по температурі. Спостережувані діелектричні властивості, а саме, сходинка залежності на  $\epsilon'(T)$ , яка супроводжується максимумом діелектричних втрат, температурне положення яких залежить від частоти, свідчать про склоподібну поведінку. Очевидно, що в  $\text{CuInP}_2(\text{Se}_x\text{S}_{1-x})_6$  та  $\text{Cu}(\text{Cr}_x\text{In}_{1-x})\text{P}_2\text{S}_6$  розмитий діелектричний максимум є свідченням наявності стану з ближнім полярним порядком [13]. Найбільш імовірно ситуація в обох типах твердих розчинів виглядає таким чином: заміщення в аніонній підґратці сірки на селен або в катіонній підґратці індію на хром приводять до ускладнення рельєфу потенціалу для релаксаційної динаміки іонів міді, і як наслідок, до випадання частини іонів міді з «колективної» динаміки, що супроводжує сегнетоелектричне упорядкування. Таким чином, дефекти індуковані заміщеннями в обох типах підґраток можуть розглядатися як такі, що руйнують дальній порядок.

## ВИСНОВКИ

Вивчені діелектричні властивості шаруватих кристалів  $\text{Cu}(\text{Cr}_x\text{In}_{1-x})\text{P}_2\text{S}_6$ . Для цих твердих розчинів внаслідок структурного розупорядкування, індукованого заміщенням атомів в катіонній підґратці, при  $0.5 < x < 0.6$  утворюється стан дипольного скла.

Для твердих розчинів  $\text{Cu}(\text{Cr}_x\text{In}_{1-x})\text{P}_2\text{S}_6$  діелектрична релаксаційна дисперсія в широкому частотному діапазоні при низьких температурах подібна до спостережуваної для

змішаних кристалів  $\text{CuInP}_2(\text{Se}_x\text{S}_{1-x})_6$ , і зумовлена заморожуванням релаксаційної динаміки окремих іонів міді. Такі кристали відносяться до нового сімейства дипольних стеккол.

В цих матеріалах шляхом заміщень атомів в катіонній, або в аніонній підгратках можна впливати на дипольне упорядкування. При зміні хімічного складу твердих розчинів можна спостерігати трансформацію від дипольного упорядкування з дальнім порядком (сегнетоелектрична фаза) через стан з ближнім дипольним порядком (релаксортний стан) до дипольного скла з характерною релаксаційною динамікою, обумовленою індивідуальним “заморожування” сегнетоактивних іонів в кристалічній гратці.

Шаруваті кристали  $\text{Cu}(\text{Cr}_x\text{In}_{1-x})\text{P}_2\text{S}_6$  володіють комбінацією сегнетоелектричних, п'єзоелектричних та магнітних властивостей, доповнюють сімейство сегнетоелектричних матеріалів  $\text{CuInP}_2(\text{Se}_x\text{S}_{1-x})_6$  та  $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$  і розширюють можливості розробки функціональних елементів.

Автор висловлює подяку член-кореспонденту НАН України проф. Ю.М. Височанському за обговорення при підготовці статті.

## ЛІТЕРАТУРА

1. . Фельц А. Аморфные и стеклообразные неорганические твердые тела, С. 11-14, (1986).
2. Шульц М.М. Стекло: Структура, свойства, применение, С. 49-55, (1996).
3. Гриднев С.А. Электрические кристаллы, С. 99-105, (1998).
4. Гриднев С.А. Дипольные стекла, С. 95-97 (1998).
5. Майор М.М., Врабель В.Т., Приц И.П., Корда Н.Ф., Гурзан М.И., Височанский Ю.М. Диэлектрические свойства твердых растворов  $\text{CuInP}_2(\text{Se}_x\text{S}_{1-x})_6$ . Физика твердого тела, С. 1670-1675.(2005).



6. Maior M.M., Motrja S.F., Gurzan M.I., Pritz I.P., Vysochanskii Yu.M. Dipole glassy state in layered mixed crystals of  $\text{Cu}(\text{In,Cr})\text{P}_2(\text{S,Se})_6$  system, *Ferroelectrics*, v. 349, P. 3-8, (2007).
7. Cajipe V.B., Ravez J., Maisonneuve V., Simon A., Pyenm C., R. van Der Muhl and Fisher J.E., Copper ordering in lamellar  $\text{CuMP}_2\text{S}_6$  ( $\text{M} = \text{In,Cr}$ ): transition to an antiferroelectric or ferroelectric phase. *Ferroelectrics*, v. 185, P. 135-138 (1996).
8. Мотря С.Ф., Ворошилов Ю.В., Балог Й.С., Приц І.П., Височанський Ю.М., Худолій В.О., Фізико-хімічна взаємодія в системі  $\text{CuInP}_2\text{S}_6\text{-CuCrP}_2\text{S}_6$ , *Укр. Хім. Журн.*, С. 69, 75-78 (2003).
9. Maior M.M., Belej L.M., Gurzan M.I. and Vysochanskii Yu.V., Peculiarities of the Dipole Ordering in  $\text{CuInP}_2(\text{Se}_x\text{S}_{1-x})_6$  layered ferrielectrics, *Ferroelectrics*, v. 349, P. 71 (2007).
10. Levitskii R.R., Sorokov S.I. and Vdovych A.S., Spin models with different types of competing interactions, *Ferroelectrics*, v. 316, P. 111-119 (2005).
11. Trybula Z., Schmidt V.H. and Drumheller J.E., Coexistence of proton-glass and ferroelectric order in  $\text{Rb}_x(\text{NH}_4)_{1-x}\text{H}_2\text{AsO}_4$ , *Phys. Rev.*, v. 43, P. 1287-1289 (1991).
12. Samulionis V., Banys J. and Vysochanskii Yu., Ultrasonic and piezoelectric investigation of phase transitions in layered  $\text{Cu}(\text{Cr}_x\text{In}_{1-x})\text{P}_2\text{S}_6$  crystals, *Ferroelectrics*, v. 348, P. 124-130 (2007).
13. Vysochanskii Yu.M., Beley L., Perechinskii S., Gurzan M., Molnar O., Mykajlo O., Tovt V., Stephanovich V. Phase transitions and disordering effects in  $\text{CuInP}_2\text{S}(\text{Se})_6$  layered ferroelectrics, *Ferroelectrics*, v. 298, P. 361-366 (2004).