

ФАЗОВІ ПЕРЕХОДИ В КРИСТАЛАХ $\text{CuInP}_2(\text{Se}_x\text{S}_{1-x})_6$ В ОБЛАСТІ $0 \leq x \leq 0.3$ ПРИ ВСЕБІЧНОМУ СТИСНЕННІ ТА p, T, x -ДІАГРАМА

В.Ю. Біганич, І.Ю. Куриця, В.С. Шуста, О.І. Герзанич

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

Досліджено вплив температури та гідростатичного тиску на аномалію діелектричної проникності при фазовому переході в кристалах CuInP_2S_6 , $\text{CuInP}_2(\text{Se}_{0.02}\text{S}_{0.98})_6$, $\text{CuInP}_2(\text{Se}_{0.1}\text{S}_{0.9})_6$ та $\text{CuInP}_2(\text{Se}_{0.3}\text{S}_{0.7})_6$. Показано, що відношення постійних Кюрі-Вейса в пара- і сегнетифазі C_w^n/C_w^c при атмосферному тиску рівне за величиною 15 та 7, відповідно для CuInP_2S_6 та $\text{CuInP}_2(\text{Se}_{0.02}\text{S}_{0.98})_6$, що є свідченням фазового переходу першого роду. Для кристалів $\text{CuInP}_2(\text{Se}_{0.1}\text{S}_{0.9})_6$ та $\text{CuInP}_2(\text{Se}_{0.3}\text{S}_{0.7})_6$ це відношення знаходиться в межах 2-4, що є характерним для фазових переходів поблизу критичної точки. Для досліджених кристалів під впливом тиску величина C_w зменшується, а температура Кюрі - зростає. Останнє для кристалів CuInP_2S_6 пояснюється на основі формули Клаузіуса-Клапейрона зменшенням при фазовому переході об'єму елементарної комірки кристалевої ґратки та ентропії при пониженні температури.

Ключові слова: високий тиск, фазові переходи, температура Кюрі, сегнетоелектрик.

Вступ

Шаруваті кристали CuInP_2S_6 належать до колінеарних двопідґраткових сегнетоелектричних сполук. В CuInP_2S_6 при $T=315\text{K}$ має місце фазовий перехід (ФП) першого роду типу «лад-безлад». У полярній сегнетоелектричній фазі CuInP_2S_6 має нецентросиметричну структуру моноклінної сингонії (просторова група C_c з центрованими основами), в неполярній параелектричній фазі - центросиметричну просторову групу $C_{2/c}$. Кристалічна структура CuInP_2S_6 утворюється шарами $\text{SCu}^{1/3}\text{In}^{\text{III}}1/3(\text{P}_2)1/3\text{S}$, між якими діють сили Ван-дер-Ваальса [1].

Спонтанна поляризація P_S в CuInP_2S_6 виникає в основному за рахунок іонів Cu^+ та In^{3+} , які характеризуються не нульовим і антипаралельним зміщенням відносно центральних октаедричних позицій. Незначний вклад у величину P_S також дає зміщення Р-Р пар аніонів $[\text{P}_2\text{S}_6]^{4-}$. Про ФП першого роду в кристалах свідчить наявність температурного гістерезису та різниці температур Кюрі T_c та Кюрі-Вейса T_o . Значення постійної Кюрі-Вейса складає

$C_w = 7,5 \cdot 10^3 \text{ K}$, що за порядком величини характерно для ФП типу "лад-безлад" [2]. Такий характер ФП обумовлений впорядкуванням катіонів міді в багатоямному локальному потенціалі, що формується атомами халькогену в аніонній підґратці $[\text{P}_2\text{S}_6]^{4-}$.

Ізоморфна заміна іонів $\text{S} \rightarrow \text{Se}$ в твердих розчинах $\text{CuInP}_2(\text{Se}_x\text{S}_{1-x})_6$ ($0 \leq x \leq 0.3$) зі сторони CuInP_2S_6 призводить до пониження температури ФП $dT_c/dx = -53.3 \text{ K/мол\%}$. Разом з тим має місце розмиття ФП, що пов'язується із особливістю локального потенціалу міді. Особливістю всього ряду твердих розчинів $\text{CuInP}_2(\text{Se}_x\text{S}_{1-x})_6$ є те, що в межах значень ($0.3 \leq x \leq 0.75$) відсутній полярний стан, а реалізується стан дипольного скла, який характеризується статичним розпорядкуванням іонів міді при низьких температурах [3, 4].

Шаруваті кристали $\text{CuInP}_2\text{Se}_6$ мають два ФП: при $T=T_i=249\text{K}$ ФП другого роду, а при $T=T_c=235\text{K}$ – ФП першого роду. Передбачається, що між T_i і T_c має місце неспівмірна фаза. В неполярній фазі при

$T = T_{\text{кімн}}$ симетрія кристалу $P\bar{3}1c$, а полярній фазі при низьких температурах - $P31c$. Важливою відмінністю селенідів є вища ступінь ковалентності їх хімічних зв'язків. З цієї причини позиції іонів Cu^+ та In^{3+} зміщені менше відносно середини шарів структури, у порівнянні із відповідними зміщеннями для CuInP_2S_6 . Цей факт дозволив припустити, що потенціальний рельєф для іонів міді в $\text{CuInP}_2\text{Se}_6$ більш мілкий, ніж у випадку сульфідного аналогу. З цієї причини структурний ФП в $\text{CuInP}_2\text{Se}_6$ спостерігається при нижчій температурі, ніж у CuInP_2S_6 [5]. Вектор спонтанної поляризації в кристалах $\text{CuInP}_2\text{Se}_6$, як і CuInP_2S_6 , направлений перпендикулярно шарам, між якими діють сили Ван-дер-Ваальса. Величина P_S для $\text{CuInP}_2\text{Se}_6$ менша ніж у сульфідного аналогу. Ізоморфна заміна $\text{Se} \rightarrow \text{S}$ в твердих розчинах $\text{CuInP}_2(\text{Se}_x\text{S}_{1-x})_6$ зі сторони селенідної сполуки, призводить до пониження температури ФП з коефіцієнтом $dT_c/dx = -44.5 \text{ K/мол\%}$. Для $\text{CuInP}_2\text{Se}_6$ постійна Кюрі-Вейса складає $C_w = 4,7 \cdot 10^3 \text{ K}$, що, як і в CuInP_2S_6 , є свідченням ФП типу «лад-безлад».

Метою даної роботи було дослідити вплив температури та гідростатичного тиску на аномалії діелектричної проникності при фазових переходах в обмеженому ряді твердих розчинів $\text{CuInP}_2(\text{Se}_x\text{S}_{1-x})_6$ ($0 \leq x \leq 0.3$). За результатами експериментальних досліджень побудувати фазову p, T, x -діаграму.

Методика експерименту

Досліджувані кристали були вирошені із газової фази і мали вид тонких пластинок жовто-салатового кольору розміром $10 \times 5 \times 0.1$ мм. Для вимірювання діелектричної проникності на поверхню пластинок наносились контакти із срібної пасти, яка забезпечувала добру провідність та механічну міцність. Діелектрична проникність вимірювалась на частоті поля 1 МГц цифровим вимірювачем LCR E7-12, що дозволило знаходити величину ємності з точністю ± 0.001 пФ. Діелектрична проникність зразків визначалась за формулою електроємності плоского конденсатора

із урахуванням електроємності провідників. Температурні вимірювання велись в квазістатичному режимі зі швидкістю зміни температури $0.2 - 0.5 \text{ K/хв}$.

Досліджуваний зразок розміщувався в камері високого тиску, яка знаходилась в спеціальному криостаті. Стабілізація температури, а також її лінійна зміна із заданою швидкістю здійснювались за допомогою високоточного регулятора температури ВРТ-2 з додатковим електронним блоком. Температура контролювалась мідь-константановою термопарою з точністю $\pm 0.1 \text{ K}$. Камера із досліджуваним зразком з'єднувалась за допомогою капіляру з генератором високого гідростатичного тиску. В якості гідростатичного середовища використовувався технічний бензин [6]. Величина тиску вимірювалась пружинним манометром класу точності 1.0.

Експериментальні результати та їх обговорення

Діелектричні властивості кристалів $\text{CuInP}_2(\text{Se}_x\text{S}_{1-x})_6$ ($x = 0; 0,05$) раніше досліджувались в [7], де було встановлено, що при атмосферному тиску в області ФП мають місце аномалії ϵ , а в парафазі виконується закон Кюрі-Вейса. При $x > 0,05$ аномалія ϵ становилася значно розмитою, що свідчило про зменшення вкладу доменної структури в діелектричний відгук. Такий характер поведінки аномалії ϵ при ФП пов'язаний з дефектами, які індуковані в аніонній підгратці при заміщенні $\text{S} \rightarrow \text{Se}$. Дефекти очевидно руйнують дальній сегнетоелектричний порядок і кристал переходить в стан, характерний для ближнього дипольного порядку з утворенням сегнетоелектричних мікрокластерів.

На рис. 1 представлені температурні залежності ϵ та ϵ^{-1} для чотирьох кристалів твердих розчинів при атмосферному та високих тисках. На залежностях $\epsilon(T)$ при $x=0$ та $x=0,02$ видно чіткі максимуми, які обумовлені ФП першого роду. В паралельній фазі виконується закон Кюрі-Вейса

$$\epsilon = \frac{C_w}{T - T_c}, \quad (1)$$

де C_w – постійна Кюрі-Вейса, T_c – температура Кюрі. Для кристалів CuInP_2S_6 , $\text{CuInP}_2(\text{Se}_{0.02}\text{S}_{0.98})_6$, $\text{CuInP}_2(\text{Se}_{0.1}\text{S}_{0.9})_6$ та

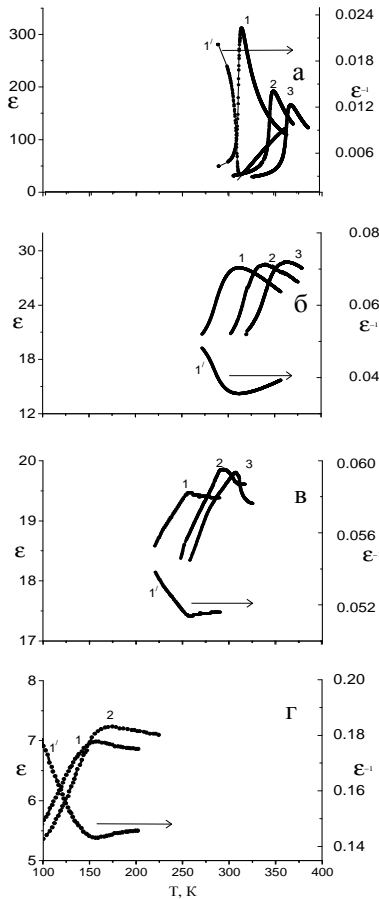


Рис. 1. Температурні залежності ϵ та ϵ^{-1} кристалів CuInP_2S_6 (а), $\text{CuInP}_2(\text{Se}_{0.02}\text{S}_{0.98})_6$ (б), $\text{CuInP}_2(\text{Se}_{0.1}\text{S}_{0.9})_6$ (в), $\text{CuInP}_2(\text{Se}_{0.3}\text{S}_{0.7})_6$ (г) при різних гідростатичних тисках. p , ГПа: а) 1,1⁻0; 2-0,128; 3-0,248; б) 1,1⁻0; 2-0,14; 3-0,25; в) 1,1⁻0; 2-0,2; 3-0,28; г) 1,1⁻0; 2-0,11.

$\text{CuInP}_2(\text{Se}_{0.3}\text{S}_{0.7})_6$ при атмосферному тиску значення C_w складає відповідно $7,5 \cdot 10^3$ К; $6,7 \cdot 10^3$ К; $21 \cdot 10^3$ К; $11 \cdot 10^3$ К. З підвищенням гідростатичного тиску величина C_w зменшується. Для CuInP_2S_6 , $\text{CuInP}_2(\text{Se}_{0.02}\text{S}_{0.98})_6$, $\text{CuInP}_2(\text{Se}_{0.1}\text{S}_{0.9})_6$ та $\text{CuInP}_2(\text{Se}_{0.3}\text{S}_{0.7})_6$ коефіцієнт $\frac{dC_w}{dp}$ рівний відповідно $-2,8 \cdot 10^3 \text{ K/GPa}$; $-2,9 \cdot 10^3 \text{ K/GPa}$; $-3,5 \cdot 10^3 \text{ K/GPa}$; $-6,2 \cdot 10^3 \text{ K/GPa}$. Для кристалу CuInP_2S_6 приведені значення $\frac{dC_w}{dp}$

співпадає із результатами одержаними нами в [8].

Відношення констант Кюрі-Вейса в пара- та сегнетифазах C_w^n/C_w^c при атмосферному тиску для CuInP_2S_6 та $\text{CuInP}_2(\text{Se}_{0.02}\text{S}_{0.98})_6$ складає відповідно ~ 15 та 7, що свідчить про ФП першого роду. Для кристалів $\text{CuInP}_2(\text{Se}_{0.05}\text{S}_{0.95})_6$, $\text{CuInP}_2(\text{Se}_{0.1}\text{S}_{0.9})_6$ величина C_w^n/C_w^c знаходиться в межах 2-4, що є характерним для фазових переходів поблизу критичної точки.

На рис. 2 приведена залежність діелектричної проникності в максимумі для різних кристалів при атмосферному тиску. Видно, що ізоморфна заміна $S \rightarrow Se$ в твердих розчинах $\text{CuInP}_2(\text{Se}_x\text{S}_{1-x})_6$ приводить до зменшення величини ϵ_{max} , що згідно [7], може бути пов'язано із зменшенням вкладу доменної структури в діелектричний відгук із-за дефектів кристалеві ґратки.

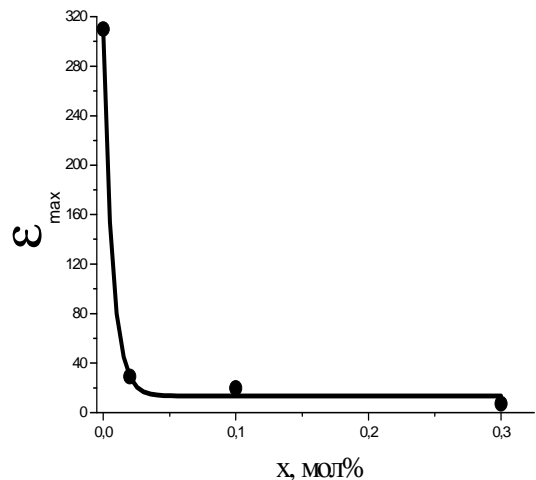


Рис. 2. Залежність діелектричної проникності в максимумі кристалів $\text{CuInP}_2(\text{Se}_x\text{S}_{1-x})_6$ при атмосферному тиску.

На рис. 3 представлена p, T, x -діаграма досліджених кристалів, із якої видно, що з підвищенням гідростатичного тиску температура Кюрі зростає. Пояснення цьому ефекту можна дати на основі формули Клаузіуса-Клапейрона, згідно з якою, барична залежність температури Кюрі для ФП першого роду має вид

$$\frac{dT_c}{dp} = \frac{\Delta V}{S_2 - S_1}, \quad (2)$$

де ΔV - зміна об'єму в точці переходу при пониженні температури, S_1 – ентропія неполярної фази, S_2 – полярної фази. Із рентгеноструктурних досліджень [9] слідує, що для CuInP_2S_6 об'єм елементарної комірки зменшується при ФП в полярну фазу.

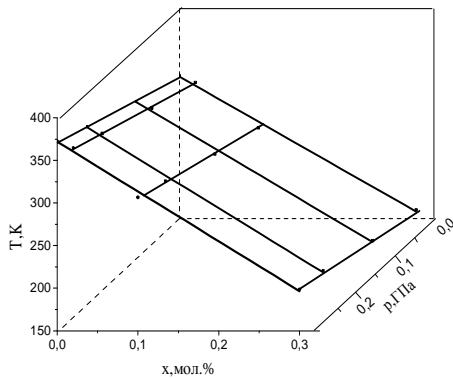


Рис. 3. Фазова p, T, x -діаграма кристалів $\text{CuInP}_2(\text{Se}_x\text{S}_{1-x})_6$

Так як ентропія парафази є більшою ніж сегнетофази, то, згідно (2), гідростатичний тиск повинен підвищувати температуру Кюрі, що і спостерігається в експерименті. Аналогічний висновок очевидно можна зробити і для кристалів $\text{CuInP}_2(\text{Se}_{0.02}\text{S}_{0.98})_6$, $\text{CuInP}_2(\text{Se}_{0.1}\text{S}_{0.9})_6$ та $\text{CuInP}_2(\text{Se}_{0.3}\text{S}_{0.7})_6$. Величини $\frac{dT_c}{dp}$, згідно із даними рис. 3, складають 210; 212; 192; 159 К/ГПа відповідно для CuInP_2S_6 , $\text{CuInP}_2(\text{Se}_{0.02}\text{S}_{0.98})_6$, $\text{CuInP}_2(\text{Se}_{0.1}\text{S}_{0.9})_6$ та $\text{CuInP}_2(\text{Se}_{0.3}\text{S}_{0.7})_6$.

Між природою ФП і напрямком баричного зсуву точки Кюрі в кристалах існує певний зв'язок. В залежності від особливостей механізму ФП температура Кюрі може зростати або зменшуватися при підвищенні гідростатичного тиску. Для сегнетоелектриків типу зміщення, у яких ФП зв'язаний із конденсацією м'якої моди в центрі зони Бріллюєна ($\vec{q} = 0$ - хвильовий вектор фонона), коефіцієнт $\frac{dT_c}{dp}$ від'ємний. Прикладом таких сегнетоелектриків є

BaTiO_3 , SbSI , $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ та ін. Пояснення цьому ефекту дано в рамках концепції м'якої моди, згідно з якою, квадрат частоти м'якого поперечного оптичного фонона ω_m^2 визначається різницею між близькодійними повертаючими силами $F_{\text{ол}}$ та далекодійними кулонівськими силами $F_{\text{дал}}$, які грають ведучу роль при ФП [10]:

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

При зменшенні міжатомних відстаней у кристалі обидві сили $F_{\text{ол}}$ та $F_{\text{дал}}$ зростають, однак $F_{\text{ол}}$ зростає швидше. Це призводить до зростання ω_m^2 , і, відповідно, зменшення T_c , так як температурна залежність квадрата частоти м'якої моди має вид

$$\omega_m^2 = K(T - T_c), \quad (4)$$

де K – константа.

У випадку кристалів, де ФП типу зміщення зв'язаний із конденсацією м'якої моди на межі зони Бріллюєна ($\vec{q} \neq 0$), із зміною числа атомів в елементарній ґратці, наприклад в SrTiO_3 , коефіцієнт $\frac{dT_c}{dp}$ додатній. Розрахунки в рамках динаміки решітки показали, що в структурі SrTiO_3 роль $F_{\text{ол}}$ та $F_{\text{дал}}$ ніби міняється місцями, тому збільшення тиску пом'якшує критичну моду, зсуваючи T_c в область високих температур [11].

Для антисегнетоелектричних перовскитів, наприклад PbZrO_3 , характерним є те, що діелектричні властивості пов'язані із наявністю двох низькочастотних мод, частоти яких при пониженні температури зменшуються. Сегнетоелектрична мода з $\vec{q} = 0$, відповідає за аномалію ϵ , а антисегнетоелектрична з $\vec{q} \neq 0$ - за фазовий перехід в точці Кюрі. При пониженні температури антисегнетоелектрична мода втрачає стійкість при $T = T_c$ раніше, ніж нестабільною стає сегнетоелектрична мода при $T = T_0$. Під впливом тиску коефіцієнт $\frac{dT_c}{dp}$ є додатнім,

а $\frac{dT_c}{dp}$ - від'ємним. Цей ефект супроводжується різким пониженням діелектричної аномалії при T_c . Таким чином, високий тиск призводить до пом'якшення моди з $\bar{q} \neq 0$, яка визиває антисегнетоелектричний перехід, але збільшує жорсткість сегнетоелектричної моди з $\bar{q} = 0$, як в інших перовскитах [12].

Для кристалів з фазовими переходами типу «лад-безлад» питання стійкості кристалеві ґратки розглядається на основі модельних теорій. Вважається, що структурна одиниця, яка впорядковується, має декілька положень рівноваги, а температура Кюрі визначається співвідношенням двох величин J_0 та Q , які входять в гамільтоніан взаємодії частинок ізінговського типу. Згідно [13]

$$T_c = \frac{2J_0}{k_B} \frac{Q/J_0}{\ln \frac{Q/J_0 + 1}{Q/J_0 - 1}}, \quad (5)$$

де J_0 – величина, яка характеризує взаємодію даної частинки з іншими в межах радіуса взаємодії (дипольна взаємодія), Q - величина розщеплення енергетичних рівнів частинок за наявності тунелювання, причому $\frac{2Q}{\hbar}$ визначає частоту тунельного ефекту, тобто частоту, з якою міняється ймовірність знаходження частинки справа і зліва від потенціального бар'єру, k_B - стала Больцмана.

В кристалах тригліцинсульфату та сегнетової солі, в яких ФП обумовлений впорядкуванням фіксованих диполів, температура Кюрі зростає при підвищенні тиску. Така залежність $T_c(p)$ обумовлена збільшенням величини J_0 , і, відповідно, енергії диполь-дипольної взаємодії в сегнетоелектрику при зменшенні відстані між диполями. Тунелювання тут є незначним.

В кристалах сім'ї дигідрофосфату калію та тригліцинселеніту натрію, в яких ФП обумовлений впорядкуванням протона водневого зв'язку в двохмінімному

потенціалі, коефіцієнт $\frac{dT_c}{dp}$ є від'ємним.

Пояснення цьому ефекту дано в [10], і заключається в припущенні значної чутливості водневого зв'язку до тиску. Останнє призводить до спотворення форми двохмінімного потенціального рельєфу і зменшення відстані між його мінімумами. Це сприяє зростанню Q та зменшенню J_0 , що характеризують відповідно розупорядковуюче поле тунелювання та впорядковуюче поле сил дипольної взаємодії.

Для пояснення зв'язку між природою ФП і напрямком баричного зсуву температури Кюрі в кристалах CuInP_2S_6 слід врахувати, що під дією гідростатичного тиску може відбуватися як зміна числа диполів в одиниці об'єму, так і величини елементарних диполів. Останнє, очевидно, обумовлено значною анізотропією стисливості із-за слабкого ван-дер-ваальсівського зв'язку між шарами. Під впливом тиску кристал легше деформується в напрямку полярної вісі, ніж в перпендикулярному напрямку, що може призвести до зміни величини елементарних диполів. Подібний ефект раніше спостерігався у воднево-подібних сегнетоелектриках таких, як сегнетова сіль, тригліцинсульфат, а також в гуанідиналномінійсульфатгексагідраті [14]. В останньому випадку зміна спонтанної поляризації при зростанні тиску була у 20-25 разів більше, ніж це слідувало із зміни числа диполів в одиниці об'єму. Якщо в кристалах CuInP_2S_6 з підвищенням тиску має місце зміна величини елементарних диполів та їх концентрації, що призводить до зростання величини J_0 , то температура Кюрі буде зростати.

Разом з тим, високий гідростатичний тиск може змінити форму багатоямного потенціального рельєфу так, що його величина та відстані між мінімумами зменшаться, і, відповідно, зросте розупорядковуюча дія поля тунелювання. Останнє призведе до пониження температури Кюрі. Той факт, що в кристалах CuInP_2S_6 та твердих розчинах на його основі коефіцієнт $\frac{dT_c}{dp}$ є додатнім, свідчить, що основний вклад в баричний ефект зсуву

T_c дає зростання з тиском впорядковуючого поля дипольної взаємодії.

Для кристалів $\text{CuInP}_2\text{Se}_6$ характерним є зсув з тиском обидвох ФП при T_i і T_c в сторону низьких температур [15]. При чому, в межах тисків від атмосферного до 0,15 ГПа, баричні коефіцієнти зміни температури ФП складають:

$$\frac{dT_i}{dp} = \frac{dT_c}{dp} = -11 \text{ K/ГПа}.$$

Для тисків в межах 0,15 - 0,6 ГПа, вони такі:

$$\frac{dT_i}{dp} = -42 \text{ K/ГПа} \quad \text{та} \quad \frac{dT_c}{dp} = -46 \text{ K/ГПа}.$$

Слідуючи вищеприведеним міркуванням щодо зв'язку між механізмом ФП і напрямком баричного зсуву температури Кюрі в сегнетоелектриках типу «лад-безлад», необхідно допустити, що в кристалах $\text{CuInP}_2\text{Se}_6$, на відміну від CuInP_2S_6 , з підвищенням тиску зростає величина розупорядковуючого поля тунелювання, у порівнянні із зміною величини впорядковуючого поля дипольної взаємодії. Цей висновок підсилюється тим фактом, що, як уже відзначалося, із-за вищого ступеня ковалентності хімічних зв'язків в $\text{CuInP}_2\text{Se}_6$, потенціальний рельєф сегнетиактивного катіона міді становиться більш мілким, ніж в CuInP_2S_6 [5]. При всебічному стисненні кристалу $\text{CuInP}_2\text{Se}_6$, очевидно, має місце як пониження висоти потенціального бар'єру між еквівалентними положеннями іона міді, так і зменшення відстаней між мінімумами багатоямного потенціалу, що призводить до зростання розупорядковуючого поля тунелювання, і, відповідно, зменшення величини T_c . Дійсно, із аналізу формули (5) слідує, що при зростанні тунелювання (збільшення Q розщеплення енергетичних рівнів частинок) T_c зменшується і при $\frac{Q}{J_0} \rightarrow 1$ $T_c \rightarrow 0$. Іншими словами, якісно

тунелювання в системі еквівалентно збільшенню ступеня безпорядку. Також

очевидно, що $\left(\frac{dT_c}{dp}\right)_{Q/J_0 \rightarrow 1} = -\infty$, тобто на-

хил залежності $T_c(p)$ прямує до нескінченості. Тому можна стверджувати, що відхилення від лінійної залежності

$T_c(p)$ при високих тисках в сторону збільшення коефіцієнтів $\frac{dT_c}{dp}$ і $\frac{dT_i}{dp}$ в

$\text{CuInP}_2\text{Se}_6$ обумовлено тунелюванням сегнетиактивних іонів. Слід очікувати, що при тисках більших за досягнуті в даному експерименті, температура Кюрі в сегнетоелектрику $\text{CuInP}_2\text{Se}_6$ прямуватиме до абсолютного нуля. Раніше ефект зростання баричних коефіцієнтів зміни T_c і занулення температури Кюрі при всебічному стисненні спостерігався в кристалах з водневими зв'язками, зокрема, в сегнетоелектриках KH_2PO_4 та RbH_2PO_4 і антисегнетоелектрику $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ [12].

Висновки

Температурні та баричні дослідження фазових переходів в сегнетоелектричних кристалах $\text{CuInP}_2(\text{Se}_x\text{S}_{1-x})_6$ в області зміни x від 0 до 0,3 показали, що при ФП мають місце аномалії діелектричної постійної ϵ . В параелектричній фазі виконується закон Кюрі-Вейса, а відношення постійних Кюрі-Вейса в пара- та сегнефіазі C_w^n/C_w^c при атмосферному тиску рівне за величиною 15 та 7, відповідно для CuInP_2S_6 та $\text{CuInP}_2(\text{Se}_{0.02}\text{S}_{0.98})_6$, що є свідченням фазового переходу першого роду. Для кристалів $\text{CuInP}_2(\text{Se}_{0.1}\text{S}_{0.9})_6$ та $\text{CuInP}_2(\text{Se}_{0.3}\text{S}_{0.7})_6$ це відношення знаходиться в межах 2-4, що є характерним для фазових переходів поблизу критичної точки. Ізоморфна заміна $S \rightarrow Se$ в твердих розчинах $\text{CuInP}_2(\text{Se}_x\text{S}_{1-x})_6$ призводить до зсуву аномалії ϵ при ФП в область низьких температур, а високий тиск – в область високих температур. Зростання з тиском температури Кюрі в CuInP_2S_6 пояснюється на основі формули Клаузіуса-Клапейрона зменшенням при ФП об'єму елементарної комірки кристалової ґратки та ентропії при переході з параелектричної в сегнетоелектричну фазу.

Зв'язок між природою ФП і напрямком баричного зсуву температури Кюрі в кристалах CuInP_2S_6 пояснюється зростанням під дією тиску величини впорядковуючого поля дипольної взаємодії. Від'ємний баричний коефіцієнт зсуву

температури Кюрі в кристалах $\text{CuInP}_2\text{Se}_6$ очевидно обумовлений зростанням з тиском розупорядковуючого поля тунелю-

вання, у порівнянні із зміною величини впорядковуючого поля дипольної взаємодії.

Література

- Maisonneuve V., Evain M., Payen C., Cajipe V.B., Molinie P. Room-temperature crystal structure of the layered $\text{Cu}^{\text{I}}\text{In}^{\text{III}}\text{P}_2\text{S}_6$ // *J. Alloys and Compounds*. - 1995. - Vol. 218. - P. 157-164.
- Maisonneuve V., Cajipe V.B., Simon A., Von Der Muhll R., Ravez J. Ferrielectric ordering in lamellar CuInP_2S_6 // *Phys. Rev.* -1997. – Vol. 56. - №9. - P. 10860-10868.
- Балог Й.С, Мотря С.Ф, Приц І.П, Рушак М.М, Корда Н.Ф, Кривський В.О. Синтез, вирощування та визначення основного складу кристалів-сегнетоелектриків системи CuInP_2S_6 - $\text{CuInP}_2\text{Se}_6$ // *Науковий вісник УжНУ. Сер. Хімія*. - 2005. - № 14. - С. 112-116.
- 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.
- Bourdon X., Maisonneuve V., Cajipe V.B., Payen C., Fisher J.E. Copper sublattice ordering in layered CuMP_2Se_6 ($M=\text{In}, \text{Cr}$) // *J. Alloys Compounds*. - 1999. - Vol. 283. - P. 122-127.
- 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.
- Майор М.М, Врабель В.Т, Приц І.П, Корда Н.Ф., Гурзан М.И, Высочанский Ю.М. Диелектрические свойства твердых растворов $\text{CuInP}_2(\text{Se}_x\text{S}_{1-x})_6$ // *Физика твердого тела*. - 2005. - том 47. - №9. - С 1670 – 1675.
- Shusta V.S., Prits I.P., Guranich P.P., Gerzanich E.I., Slivka A.G. Dielectric properties of CuInP_2S_6 crystals under high pressure // *Condens. Matter. Phys.* - 2007. - Vol. 10. - №1(49). - P. 91-94.
- Simon A, Ravez J., Maisonneuve V., Payen C., Cajipe V.B. Paraelectric – ferrielectric transition in the lamellar thiophosphate CuInP_2S_6 // *Chem. Mater.*-1994. - Vol. 6. - № 9. - P. 1575-1580.
- Блинц Р., Жекш Б. Сегнетоелектрики и антисегнетоелектрики. Динамика решетки: Перев. с англ. / Под ред. Л.А. Шувалова. - Москва: Мир, 1975. – 398 с.
- Sorge G., Schmidt G., Hegenbarth E., Frenzel Ch. Pressure dependence of the elastic compliance S_{11} near the transition temperature of SrTiO_3 // *Phys. Stat. Sol.* - 1970. - Vol. 37. - № 1. - P. K17-K18.
- Лайнс М., Гласс А. Сегнетоелектрики и родственные им материалы: Перев. с англ. / Под ред. В.В. Леманова и Г.А. Смоленского.- Москва: Мир, 1981. – 736 с.
- Струков Б.А., Леванюк А.П. Физические основы сегнетоэлектрических явлений в кристаллах. - Москва: Наука, 1983. – 240 с.
- Смоленский Г.А., Крайник Н.Н. Сегнетоэлектрики и антисегнетоэлектрики. - Москва: Наука, 1968. – 184 с.
- Guranich P.P., Shusta V.S., Gerzanich E.I., Slivka A.G., Kuritca I. and Gomonnaj O. Influence of hydrostatic pressure on the dielectric properties of CuInP_2S_6 and $\text{CuInP}_2\text{Se}_6$ layered crystals // *Journal of Physics: Conference Series*. - 2007. - Vol. 79. № 1. - P. 1-4.

PHASE TRANSITIONS OF $\text{CuInP}_2(\text{Se}_x\text{S}_{1-x})_6$ IN DIAPAZON $0 \leq x \leq 0.3$ CRYSTALS AT COMPREHENSIVE COMPRESSION AND p, T, x -DIAGRAMS

V.Yu. Biganich, I.Yu. Kuritsa, V.S. Shusta, E.I. Gerzanich

Uzhhorod national university, Voloshina Str., 54, 88000, Uzhhorod, Ukraine

Influence of temperature and hydrostatic pressure on the anomaly of dielectric permeability at phase transition in CuInP_2S_6 , $\text{CuInP}_2(\text{Se}_{0.02}\text{S}_{0.98})_6$, $\text{CuInP}_2(\text{Se}_{0.1}\text{S}_{0.9})_6$ and $\text{CuInP}_2(\text{Se}_{0.3}\text{S}_{0.7})_6$ crystals was investigated. It is shown that relation of Curie-Weiss constants C_w^n/C_w^c in para- and ferrielectric phase at atmospheric pressure have the magnitude of 15 and 7 for CuInP_2S_6 and $\text{CuInP}_2(\text{Se}_{0.02}\text{S}_{0.98})_6$ crystals, that is the certificate of the first order phase transition. For the $\text{CuInP}_2(\text{Se}_{0.1}\text{S}_{0.9})_6$ and $\text{CuInP}_2(\text{Se}_{0.3}\text{S}_{0.7})_6$ crystals this relation is within the range of 2-4 that is characteristic of phase transitions near the critical point. For these crystals the increase of pressure results in decrease of C_w value and increase of Curie temperature. This is explained formula Clausius-Clapeyron on based by decreasing of crystal cell volume and entropy at phase transition by a temperature decreasing.

Key words: high pressure, phase transitions, Curie temperature, ferrielectricities.

ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ В КРИСТАЛЛАХ $\text{CuInP}_2(\text{Se}_x\text{S}_{1-x})_6$ В ОБЛАСТИ $0 \leq x \leq 0.3$ ПРИ ВСЕСТОРОННЕМ СЖАТИИ И p, T, x -ДИАГРАММА

В.Ю. Биганич, И.Ю. Курица, В.С. Шуста, Е.И. Герзанич

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

Исследовано влияние температуры и гидростатического давления на аномалию диэлектрической проницаемости при фазовом переходе в кристаллах CuInP_2S_6 , $\text{CuInP}_2(\text{Se}_{0.02}\text{S}_{0.98})_6$, $\text{CuInP}_2(\text{Se}_{0.1}\text{S}_{0.9})_6$ и $\text{CuInP}_2(\text{Se}_{0.3}\text{S}_{0.7})_6$. Показано, что соотношение постоянных Кюри-Вейсса в пара- и сегнетифазе C_w^n/C_w^c при атмосферном давлении равно по величине 15 и 7, соответственно для CuInP_2S_6 и $\text{CuInP}_2(\text{Se}_{0.02}\text{S}_{0.98})_6$, что является свидетельством фазового перехода первого рода. Для кристаллов $\text{CuInP}_2(\text{Se}_{0.1}\text{S}_{0.9})_6$ и $\text{CuInP}_2(\text{Se}_{0.3}\text{S}_{0.7})_6$ это отношение находится в пределах 2-4, что является характерным для фазовых переходов вблизи критической точки. Для исследованных кристаллов под влиянием давления величина C_w уменьшается, а температура Кюри - возрастает. Последнее для кристаллов CuInP_2S_6 объясняется на основе формулы Клаузиуса-Клапейрона уменьшением при фазовом переходе объема элементарной ячейки кристаллической решетки и энтропии при понижении температуры.

Ключевые слова: высокое давление, фазовые переходы, температура Кюри, сегнетиэлектрик.