

## Диэлектрические свойства твердых растворов $\text{CuInP}_2(\text{Se}_x\text{S}_{1-x})_6$

© М.М. Майор, В.Т. Врabelь, И.П. Приц, Н.Ф. Корда, М.И. Гурзан, Ю.М. Высочанский

Институт физики и химии твердого тела Ужгородского национального университета,  
88000 Ужгород, Украина

E-mail: mayor@univ.uzhgorod.ua

(Поступила в Редакцию 15 ноября 2004 г.)

Изучены диэлектрические свойства слоистых кристаллов твердых растворов  $\text{CuInP}_2(\text{Se}_x\text{S}_{1-x})_6$  при  $x = 0.02, 0.05, 0.20$  и  $0.40$ . При небольших концентрациях Se ( $x \leq 0.05$ ) твердые растворы испытывают переход в фазу с ближним полярным порядком. В диэлектрических свойствах это проявляется в наличии размытого максимума  $\epsilon'(T)$ . При  $x > 1$  сегнетоэлектрическое упорядочение в данных твердых растворах подавлено. Предполагается, что в результате структурного разупорядочения, индуцированного замещением атомов в анионной подрешетке, при  $0.1 < x < 0.75$  образуется состояние структурного стекла. Наблюдаемая диэлектрическая релаксационная дисперсия в радиочастотном диапазоне при температурах 80–140 К связывается с замораживанием релаксационной динамики отдельных атомов меди.

Исследованию сегнетоэлектрических фазовых переходов в слоистых кристаллах типа  $\text{CuInP}_2\text{S}(\text{Se})_6$  посвящено несколько работ [1–3]. Установлено, что сегнетоэлектрическая поляризация в этих кристаллах возникает перпендикулярно слоям и обусловлена антиколлинearными вкладами за счет упорядочения ионов меди и смещения ионов индия. В системе  $\text{CuInP}_2\text{S}_6\text{--CuInP}_2\text{Se}_6$  образуется ряд твердых растворов  $\text{CuInP}_2(\text{Se}_x\text{S}_{1-x})_6$ . Фазовая  $T$ – $x$ -диаграмма этих твердых растворов исследовалась в [4].

В соединениях с  $0.75 \leq x \leq 1$  на температурных зависимостях диэлектрической проницаемости наблюдаются достаточно четкие максимумы, соответствующие фазовому переходу второго рода. Эти максимумы сдвигаются вниз по температуре при уменьшении  $x$  до 1 ( $T_c \approx 240$  К) до 0.75 ( $T_c \approx 160$  К) [4]. При дальнейшем уменьшении  $x$  диэлектрические аномалии резко размываются. В работе [4] предполагается существование при  $x \approx 0.75$  морфотропной фазовой границы между моноклинными параэлектрической ( $C2c$ ) и сегнетоэлектрической ( $C_c$ ) фазами со стороны  $\text{CuInP}_2\text{S}_6$  и тригональными параэлектрической ( $P31c$ ) и сегнетоэлектрической ( $P3/c$ ) фазами со стороны  $\text{CuInP}_2\text{Se}_6$ .

При замещении серы селеном в  $\text{CuInP}_2\text{S}_6$  диэлектрическая аномалия при фазовом переходе первого рода также резко размывается [4]. Так, уже при  $x = 0.05$  на температурной зависимости  $\epsilon'$  наблюдается колоколообразный максимум при  $T \approx 240$  К а также резкое понижение  $\epsilon'$  при более низких температурах, сопровождающееся выраженным максимумом диэлектрических потерь. При более высоком содержании Se максимум  $\epsilon'(T)$  исчезает и только в области 80–140 К наблюдается резкое понижение  $\epsilon'$ . Следует отметить, что положение этой аномалии слабо зависит от концентрации замещающих компонентов. Характер диэлектрического поведения данных твердых растворов в этой области температур напоминает эффект замораживания в разупорядоченных системах. Цель настоящей работы состоит в изучении характера состояния, возникающего в твердых растворах  $\text{CuInP}_2(\text{Se}_x\text{S}_{1-x})_6$ , путем измерения

температурно-частотных зависимостей диэлектрической проницаемости.

Для исследований были отобраны четыре твердых раствора с составами  $x = 0.02, 0.05, 0.20$  и  $0.40$ . Кроме того, изучены диэлектрические свойства соединения  $\text{CuInP}_2\text{Se}_6$  в зависимости от условий его получения. Это позволило выяснить роль разупорядочения, индуцированного отклонением от стехиометрии, в релаксационных процессах, наблюдающихся при низких температурах (80–140 К).

Кристаллы для исследований были выращены методом химических транспортных реакций. Образцы представляли собой тонкие пластины толщиной 40–100  $\mu\text{m}$  с нанесенными на большие плоскости электродами из серебряной пасты.

Измерения комплексной диэлектрической проницаемости проводились в температурном интервале 77–350 К при скорости изменения температуры  $\approx 0.5$  К/мин и на частотах от 100 Hz до 16 MHz с помощью измерителя иммитанса E7-14 и измерителя добротности VM-560.

### Экспериментальные результаты и их обсуждение

Температурные зависимости действительной и мнимой частей диэлектрической проницаемости при частоте измерительного поля 10 kHz в  $\text{CuInP}_2(\text{Se}_x\text{S}_{1-x})_6$  при  $x = 0, 0.02, 0.05, 0.20$  и  $0.40$  показаны на рис. 1. Температурное поведение  $\epsilon'$  и  $\epsilon''$ , наблюдаемое нами в исследуемых кристаллах, качественно согласуется с результатами, приведенными в работе [4].

При замещении серы селеном в твердых растворах  $\text{CuInP}_2(\text{Se}_x\text{S}_{1-x})_6$  диэлектрическая аномалия трансформируется от резкого пика в исходном соединении в колоколообразный максимум с выраженным плечом при более низких температурах в твердом растворе с  $x = 0.05$ . При дальнейшем увеличении  $x$  на температурной зависимости  $\epsilon'$  отмечается только плечо (рис. 1). Это плечо

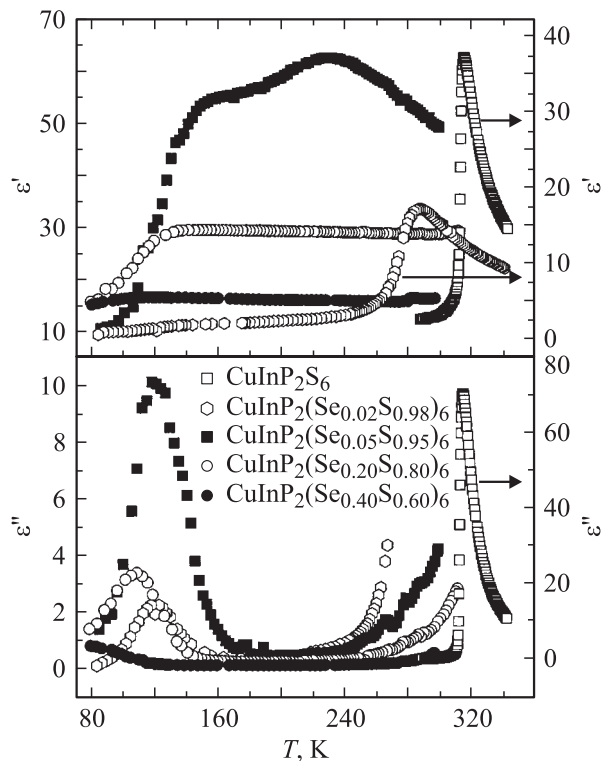


Рис. 1. Температурные зависимости  $\epsilon'$  и  $\epsilon''$  для кристаллов  $\text{CuInP}_2(\text{Se}_x\text{S}_{1-x})_6$  (частота измерительного поля  $f = 10$  kHz).

имеет релаксационную природу. С увеличением частоты измерительного поля оно смещается в область более высоких температур. При этом диэлектрические потери  $\epsilon''$  демонстрируют характерные пики, сдвигающиеся вверх по температуре с увеличением частоты (рис. 2).

Следует отметить, что диэлектрическая дисперсия, наблюдаемая в образце с  $x = 0.05$  для исследуемых частот при низких температурах, отсутствует при температурах выше  $\approx 240$  К, т.е. выше температуры максимума  $\epsilon'(T)$ .

Из более ранних исследований известно [1], что сегнетоэлектрический фазовый переход в кристаллах  $\text{CuInP}_2\text{S}_6$  и  $\text{CuInP}_2\text{Se}_6$  преимущественно имеет характер порядок–беспорядок и обусловлен упорядочением катионов меди в потенциале, образованном соседними ионами.

Важно отметить, что исследуемые твердые растворы не проявляют характерных сегнетоэлектрических свойств. В частности, диэлектрическая проницаемость во всем исследованном температурном интервале (в том числе в твердом растворе с  $x = 0.05$  в области высокотемпературного максимума) не чувствительна к смещающему электрическому полю вплоть до напряженностей  $\approx 10^4$  В/см. Это позволяет предположить отсутствие вклада доменной структуры в диэлектрический отклик. Значения  $\epsilon'$  в области размытого максимума  $\epsilon'(T)$  в твердом растворе с  $x = 0.05$  значительно меньше диэлектрической проницаемости в окрестности фазового перехода первого рода в кристалле  $\text{CuInP}_2\text{S}_6$  (рис. 1).

Эти факты свидетельствуют о том, что индуцированные замещением атомов в анионной подрешетке дефекты разрушают дальний сегнетоэлектрический порядок. Поэтому размытый максимум на  $\epsilon'(T)$  при  $T \approx 240$  К,

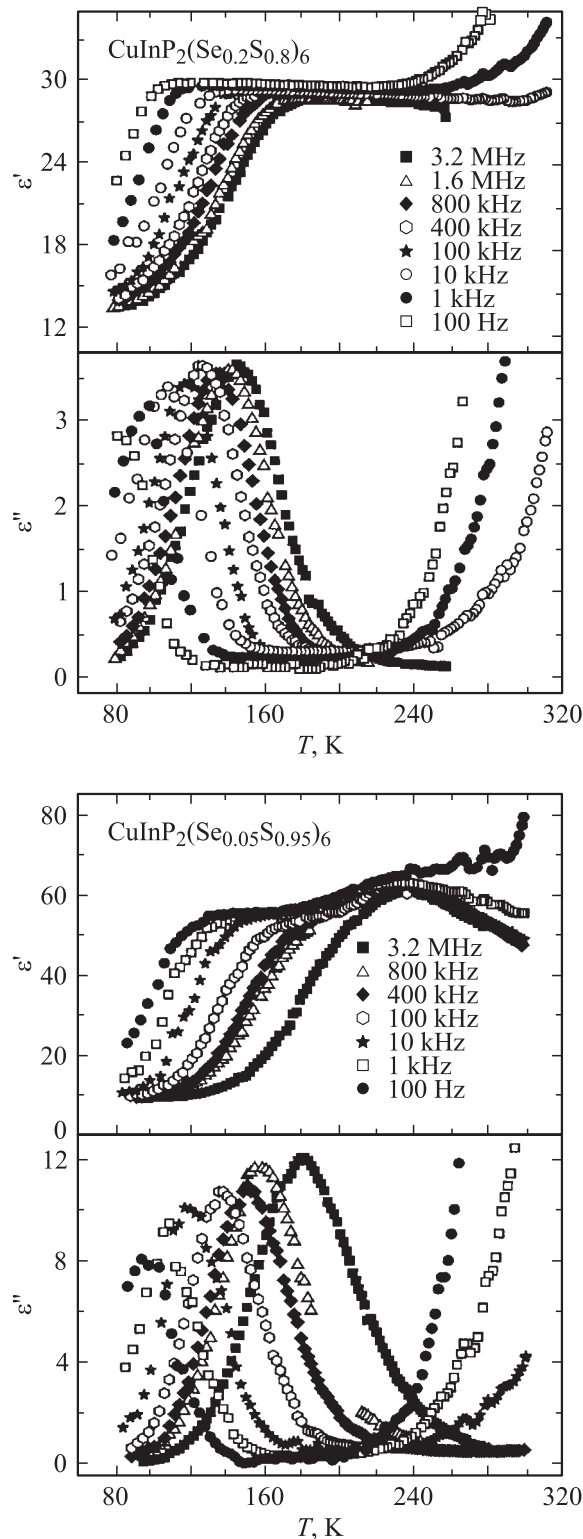
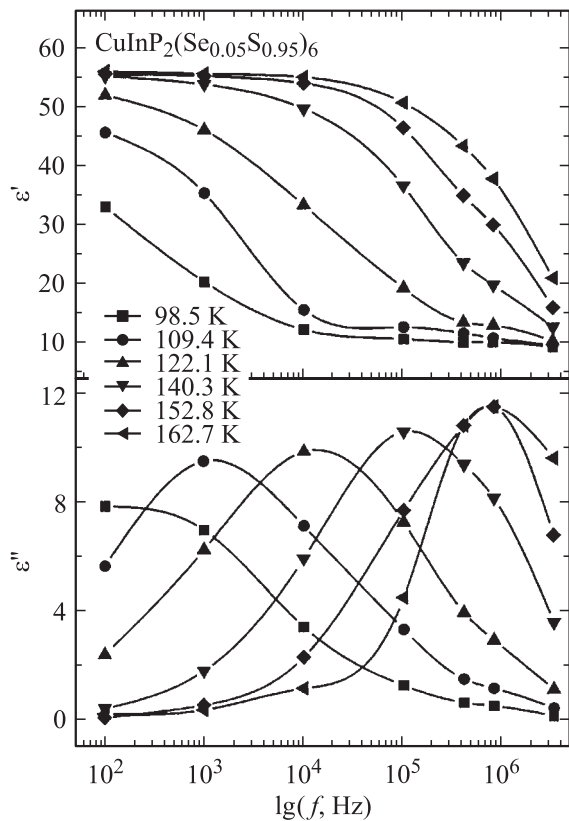
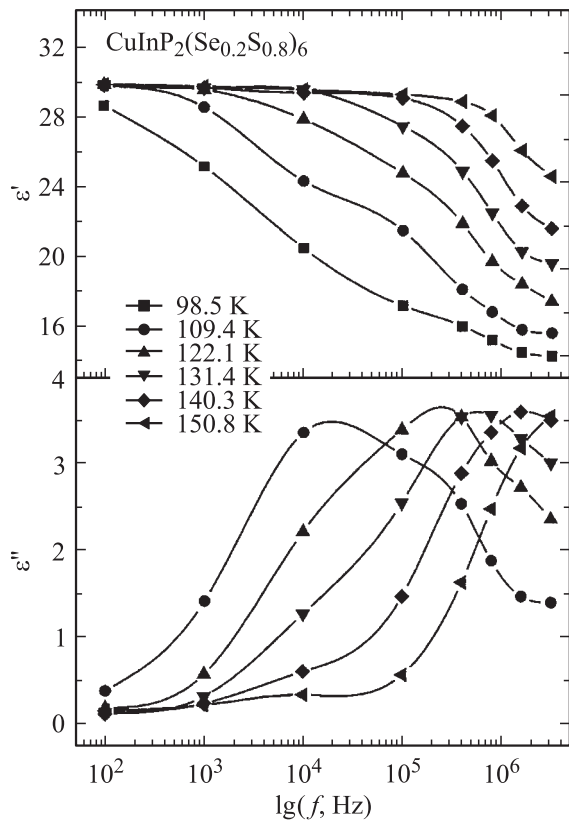


Рис. 2. Температурные зависимости  $\epsilon'$  и  $\epsilon''$  для кристаллов твердых растворов  $\text{CuInP}_2(\text{Se}_{0.05}\text{S}_{0.95})_6$  и  $\text{CuInP}_2(\text{Se}_{0.2}\text{S}_{0.8})_6$  при различных частотах измерительного поля.



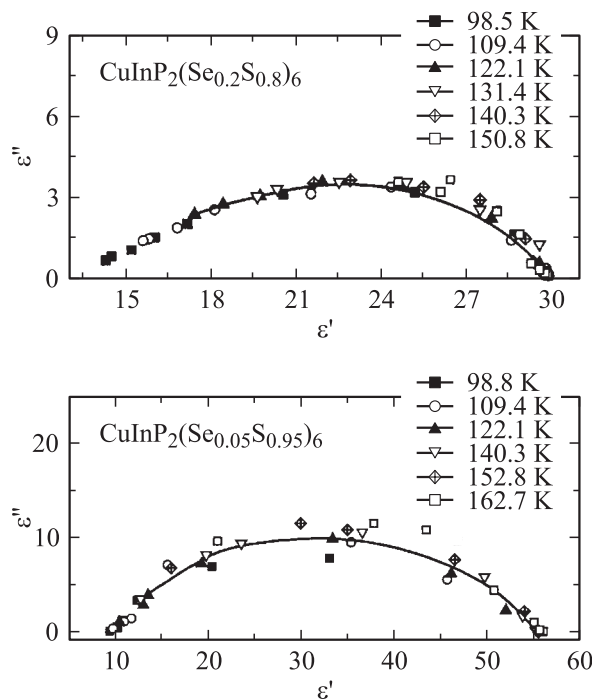
**Рис. 3.** Частотные зависимости  $\epsilon'$  и  $\epsilon''$  для кристаллов твердых растворов  $\text{CuInP}_2(\text{Se}_{0.05}\text{S}_{0.95})_6$  и  $\text{CuInP}_2(\text{Se}_{0.2}\text{S}_{0.8})_6$  при различных температурах.

видимому, может быть связан с переходом в состояние с ближним полярным порядком, что предполагает образование сегнетоэлектрических микрокластеров.

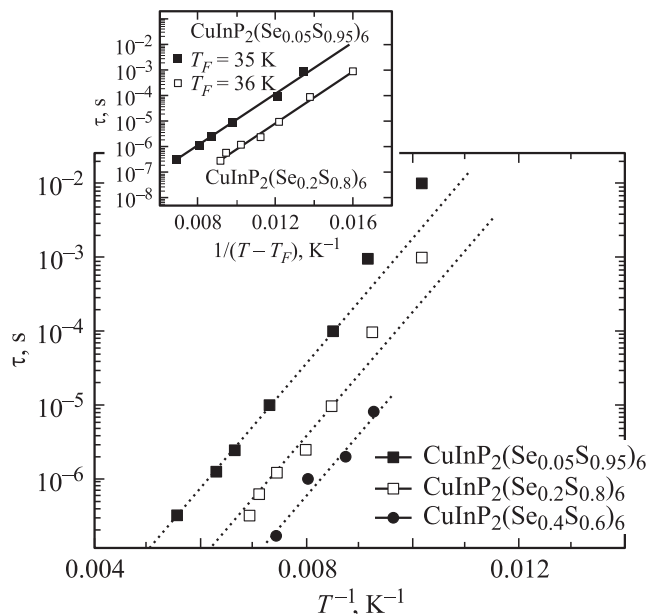
На основании полученных результатов фазовая  $T-x$ -диаграмма может быть проинтерпретирована следующим образом. При небольших концентрациях Se ( $x \leq 0.05$ ) твердые растворы испытывают переход в фазу с ближним полярным порядком. В диэлектрических свойствах это проявляется в наличии размытого максимума  $\epsilon'(T)$ . При  $x > 0.05$  сегнетоэлектрическое упорядочение в данных твердых растворах существенно подавлено.

Частотные зависимости действительной и мнимой частей диэлектрической проницаемости для образцов с  $x = 0.05$  и  $0.20$  при различных температурах показаны на рис. 3. Колоколообразные максимумы  $\epsilon'' \approx \lg(f)$  почти симметричны во всем исследованном температурном интервале. Изображенные на рис. 4 диаграммы Коула-Коула при различных температурах свидетельствуют о том, что релаксационные спектры в исследуемых твердых растворах полидисперсные. Для кристалла с  $x = 0.05$  форма диаграмм практически не изменяется с температурой. Экспериментальные точки ложатся почти на одну дугу при всех температурах. При этом диаграммы остаются симметричными. В образце с  $x = 0.20$  (рис. 4) наблюдается тенденция увеличения асимметричности диаграмм с понижением температуры.

Определив время релаксации  $\tau$  как  $1/2\pi\omega$  (где  $\omega$  — частота измерительного поля при температуре, соответствующей пику  $\epsilon''(T)$ ), получим, что  $\tau$  не подчиняется



**Рис. 4.** Диаграммы Коула-Коула для твердых растворов  $\text{CuInP}_2(\text{Se}_{0.05}\text{S}_{0.95})_6$  и  $\text{CuInP}_2(\text{Se}_{0.2}\text{S}_{0.8})_6$  при различных температурах.



**Рис. 5.** Время релаксации  $\tau$  как функция  $T^{-1}$  для твердых растворов  $\text{CuInP}_2(\text{Se}_x\text{S}_{1-x})_6$  с  $x = 0.05, 0.20, 0.40$ . На вставке — время релаксации  $\tau$  как функция  $1/(T - T_F)$  с  $T_F = 35$  и  $36$  К соответственно для  $x = 0.05$  и  $0.20$ .

закону Аррениуса:  $\tau = \tau_0 \exp\left(\frac{U}{kT}\right)$  (имеется отклонение от линейной зависимости  $\ln(\tau) \propto f(1/T)$ ) (рис. 5). Температурная зависимость для обоих составов лучше описывается формулой Фогель–Фулчера

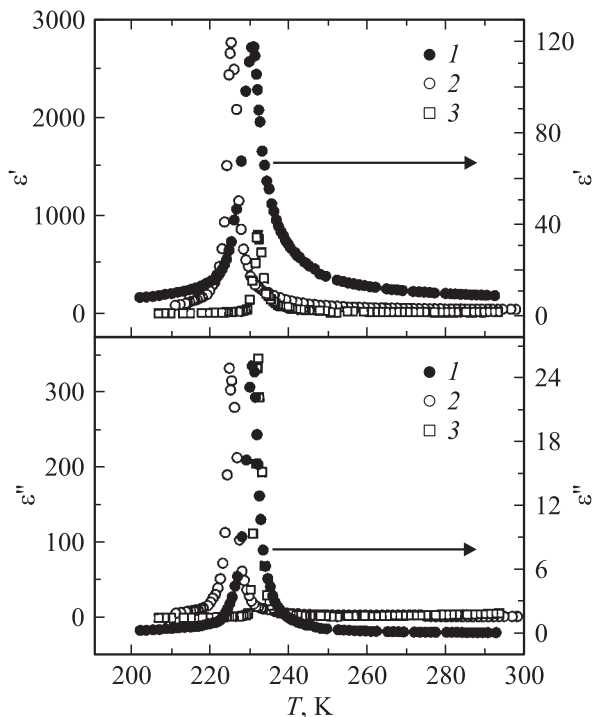
$$\tau = \tau_0 \exp\left(\frac{U}{T - T_F}\right), \quad (1)$$

где  $T_F$  — температура Фогель–Фулчера, физический смысл которой связывается с замораживанием релаксационной динамики (вставка на рис. 5). Параметры  $T_F$  и  $\tau_0$ , определенные в результате подгонки зависимостей  $\tau(T)$  с помощью данной формулы, составляют соответственно  $T = 35$  К,  $\tau_0 = 1.2 \cdot 10^{-10}$  с для кристаллов с  $x = 0.05$  и  $T_F = 36$  К,  $\tau_0 = 1.0 \cdot 10^{-11}$  с для  $x = 0.20$ . Оцененная энергия барьера  $U$  для обоих составов равна приблизительно 300 К. Величины температур замораживания  $T_c$  для обоих образцов весьма близки. Более того, как показано далее, слабые максимумы диэлектрических потерь в исследованном частотном интервале при тех же температурах, что и в твердых растворах, наблюдаются в кристаллах  $\text{CuInP}_2\text{Se}_6$ , по составу близких к стехиометрическим. Эти факты свидетельствуют о том, что наблюдаемая релаксационная динамика в исследуемых кристаллах связана с реориентацией отдельных нескоррелированных диполей. Хотя, с другой стороны, среднее время релаксации, определенное по максимумам диэлектрических потерь (взятое при некоторой температуре), как видно из рис. 4, уменьшается с увеличением содержания Se. Причиной этого может быть увеличение высоты барьера  $U$  в термоактивационной динамике. Качественно возникновение в исследуемых кристаллах

полидисперсной релаксационной динамики, „вымораживающейся“ при понижении температуры, можно представить следующим образом: дефекты, индуцируемые замещением серы селеном в анионной подрешетке, деформируют потенциал, в котором движутся сегнетоактивные катионы меди. Вследствие этого разрушается дальний сегнетоэлектрический порядок. Слабоскоррелированные ионы меди, движущиеся в таком деформированном многоямном потенциале, являются причиной релаксационной дисперсии, наблюдаемой в эксперименте.

Соотношение Фогель–Фулчера указывает на то, что время релаксации  $\tau \rightarrow \infty$  при ненулевой температуре  $T_F$ , и обычно применимо для описания релаксационных процессов при переходах в состояние ориентационного или дипольного стекла. Предполагается, что выполнение соотношения (1) является свидетельством эффекта замораживания в системе при  $T_F$  [5,6]. Согласно моделям структурных стекол [5,7], неэргодическое состояние стекла возникает в результате замораживания термоактивационного или переориентируемого движения дипольных моментов полярных кластеров. Поэтому можно предполагать, что в исследуемых кристаллах реализуется „glassy regime“, для которого характерна релаксация отдельных ионов, слабо подверженных влиянию дипольного взаимодействия. Если это взаимодействие не столь слабое (наличие ближнего дипольного упорядочения с образованием полярных кластеров), для „glassy regime“ характерным является увеличение полидисперсности диэлектрических спектров с понижением температуры. Это проявляется как в уширении максимумов диэлектрических потерь  $\epsilon''(\omega)$ , так и в увеличении асимметричности диаграммы Коула–Коула с понижением температуры. В частности, такое поведение наблюдалось в твердых растворах  $\text{Rb}_{1-x}(\text{ND}_4)_x\text{D}_2\text{PO}_4$ , в которых в определенном интервале  $x$  на  $T-x$ -фазовой диаграмме существует „glassy phase“ [8]. Об отсутствии какой-либо выраженной корреляции в динамике релаксирующих частиц в исследуемых кристаллах свидетельствует нечувствительность диэлектрической проницаемости к сильным внешним электрическим полям. Кроме того, в отличие от дипольных стекол, таких как  $\text{KTaO}_3 + \text{Li}$  и  $\text{Rb}_{1-x}(\text{ND}_4)_x\text{D}_2\text{PO}_4$ , в исследуемых материалах отсутствует разница в значениях диэлектрической проницаемости, измеренной при условии нулевого смещающего поля и для охлажденного под влиянием смещающего поля (т. е. поляризованного образца). Это также указывает на отсутствие дипольного упорядочения под влиянием внешнего смещающего поля при температурах ниже температур максимумов диэлектрических потерь.

В работе [9] установлено, что температура фазового перехода в кристаллах  $\text{CuInP}_2\text{S}_6$  существенно зависит от условий их получения. Так, наличие в исходной шихте для роста кристаллов избыточного по отношению к стехиометрии количества  $\text{Cu}_2\text{S}$  или  $\text{In}_2\text{S}_3$  приводит к понижению температуры фазового перехода в первом случае и к ее увеличению во втором (по сравнению с

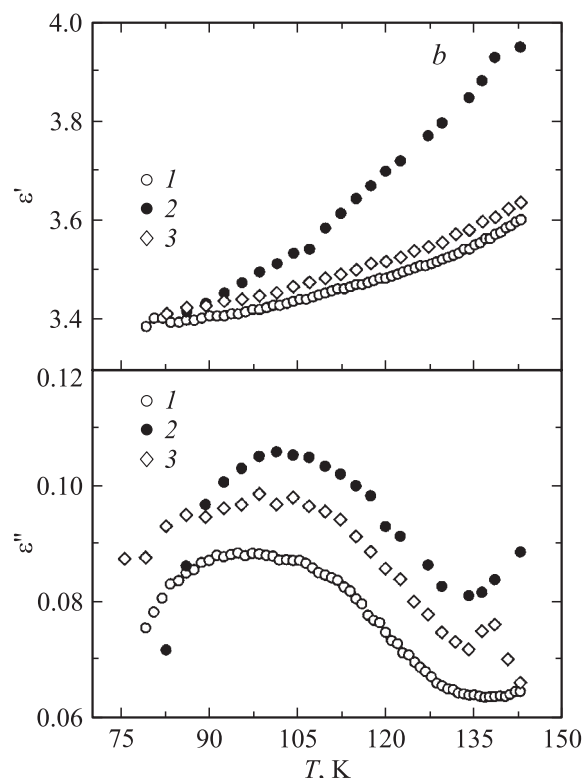
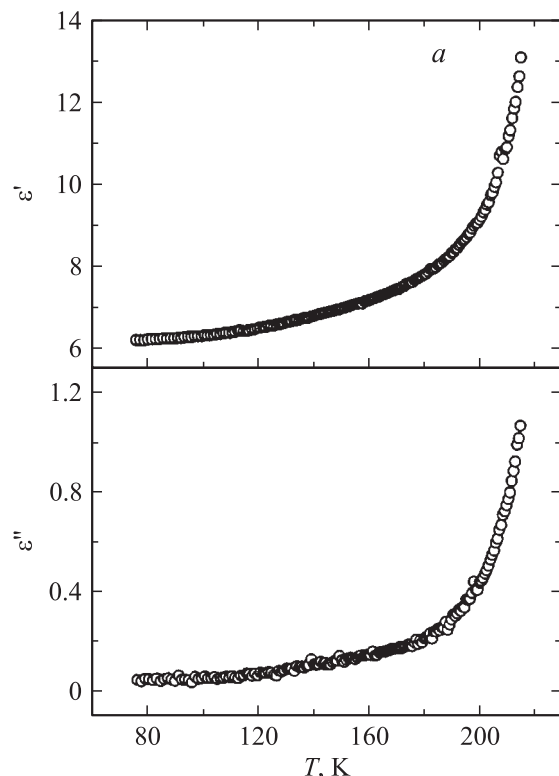


**Рис. 6.** Температурные зависимости  $\epsilon'$  и  $\epsilon''$  для кристаллов  $\text{CuInP}_2\text{Se}_6$ , выращенных из шихты различного состава. 1 — стехиометрический, 2 — с избытком  $\text{Cu}_2\text{Se}$ , 3 — с избытком  $\text{In}_2\text{Se}_3$ .

наблюдаемой для кристаллов, полученных из стехиометрической шихты). Такие же эксперименты с выращиванием кристаллов из шихты стехиометрического состава и с отклонением от стехиометрии были проведены для  $\text{CuInP}_2\text{Se}_6$ .

Результаты диэлектрических измерений для таких кристаллов приведены на рис. 6. В селенидных кристаллах наблюдается та же тенденция изменения  $T_c$  в зависимости от состава шихты, что и в случае сульфидных. Так, при избытке в исходной шихте  $\text{Cu}_2\text{Se}$  (условно обозначим кристаллы  $\text{CuInP}_2\text{Se}_6 + \text{Cu}_2\text{Se}$ )  $T_c \approx 225$  К, что приблизительно на 5 К ниже, чем в кристалле, полученном из шихты стехиометрического состава, а в образцах, выращенных из шихты с избытком  $\text{In}_2\text{Se}_3$  ( $\text{CuInP}_2\text{Se}_6 + \text{In}_2\text{Se}_3$ ),  $T_c$  принимает значение  $\approx 232$  К, что на 2 К выше, чем в случае шихты стехиометрического состава. Среди этих трех типов кристаллов наиболее резкие аномалии как  $\epsilon'(T)$ , так и  $\epsilon''(T)$  наблюдаются в образцах, полученных из шихты с избытком  $\text{In}_2\text{Se}_3$ . Наиболее размытые диэлектрические максимумы имеют место в кристаллах, выращенных из шихты стехиометрического состава (рис. 6). Принимая за критерий совершенства кристаллов степень резкости пиков  $\epsilon'$  и  $\epsilon''$  при фазовом переходе, можно заключить, что наиболее совершенные кристаллы получаются из шихты с избытком  $\text{In}_2\text{Se}_3$ .

Это позволяет предположить, что кристаллы, полученные из стехиометрической шихты, имеют вакансии



**Рис. 7.** Температурные зависимости  $\epsilon'$  и  $\epsilon''$  для кристаллов  $\text{CuInP}_2\text{Se}_6 + \text{In}_2\text{Se}_3$  (частота измерительного поля  $f = 10$  kHz) (a) и для кристаллов  $\text{CuInP}_2\text{Se}_6$ , полученных из стехиометрической шихты (b). 1 — неполяризованный образец, 2 — поляризованный образец, 3 — образец при приложении поля напряженностью  $10$  kV/cm (частота измерительного поля  $f = 10$  kHz).

индия, поскольку атомы S(Se) в анионном каркасе связаны сильными ковалентными связями, что делает маловероятным образование вакансий S(Se). Следует отметить отсутствие релаксационной диэлектрической аномалии при температурах 100–140 К (рис. 7, *a*) в кристаллах, выращенных из шихты, содержащей  $\text{In}_2\text{Se}_3$ . В то же время для образцов, выращенных из стехиометрической шихты, и для кристаллов  $\text{CuInP}_2\text{Se}_6 + \text{Cu}_2\text{Se}$  в этой температурной области наблюдаются релаксационные максимумы диэлектрических потерь (рис. 7, *b*). Необходимо добавить, что эти релаксационные максимумы наблюдаются также при наличии сильного смещающего электрического поля и в предварительно поляризованных образцах. Это исключает связь наблюдаемых релаксационных аномалий с доменной структурой кристаллов (рис. 7, *b*).

Таким образом, можно полагать, что искажение потенциала, в котором движутся сегнетоактивные ионы меди, происходит как в результате изменения анионного каркаса при замещении серы селеном, так и за счет наличия вакансий In. В результате та часть ионов меди, которая подвержена влиянию такого искаженного потенциала, будет обладать динамикой, отличающейся от динамики ионов меди в „идеальных“ ячейках. Индуцированные таким образом в подрешетке меди дефекты могут рассматриваться как дефекты, сохраняющие симметрию, которые приводят, как известно, к понижению температуры фазового перехода [10].

Тот факт, что  $T_c$  в образцах  $\text{CuInP}_2\text{Se}_6 + \text{Cu}_2\text{Se}$  принимает еще более низкие значения, чем в образцах, полученных из шихты стехиометрического состава, можно объяснить увеличением концентрации таких дефектов. Возможной причиной увеличения концентрации дефектов может быть замещение медью позиций индия. Однако обращает на себя внимание тот факт, что пик  $\epsilon'(T)$  в этих кристаллах в несколько раз выше даже по сравнению с  $\text{CuInP}_2\text{Se}_6 + \text{In}_2\text{Se}_3$ , особенно если учесть, что скачок  $\epsilon'$  остается более размытым, чем в последних. Данное обстоятельство, по-видимому, свидетельствует о том, что на поляризуемость решетки вблизи  $T_c$  существенное влияние оказывают вакансии меди.

## Список литературы

- [1] A. Simon, J. Ravez, V. Maigne, C. Payen, V.B. Cajipe. Chem. Matter **6**, 1675 (1994).
- [2] Yu.M. Vysochanskii, A.A. Molnar, V.A. Stepanovich, V.B. Cajipe, X. Bourdon. Ferroelectrics **226**, 243 (1999).
- [3] Yu.M. Vysochanskii, A.A. Molnar, M.I. Gurzan, V.B. Cajipe, X. Bourdon. Solid State Commun. **115**, 13 (2000).
- [4] Yu.M. Vysochanskii, A.A. Molnar, M.I. Gurzan, V.B. Cajipe. Ferroelectrics **257**, 147 (2001).
- [5] D. Viehland, S.G. Jang, L.E. Cross, M. Wutting. J. Appl. Phys. **68**, 2916 (1990).
- [6] A.E. Glazounov, A.K. Tagantzev. Appl. Phys. Lett. **73**, 856 (1998).
- [7] R. Blinc, J. Dolinsek, A. Glagorovic, B. Zalar, C. Filipic, Z. Kutnjak, A. Levstik, R. Pirc. Phys. Rev. Lett. **83**, 424 (1999).
- [8] Z. Kutnjak, R. Pirc, A. Levstik, C. Filipic, R. Blinc. Phys. Rev. B **50**, 17, 12 421 (1994).
- [9] И.П. Приц, И.М. Гурзан, Ю.М. Высочанский, М.М. Майор, О.Б. Молнар. Матер. Харьков. научн. ассамблеи (2002). С. 103–106.
- [10] А. Брус, Р. Каули. Структурные фазовые переходы. Мир, М. (1984). 407 с.