

VILNIAUS UNIVERSITETAS

Andrius Džiaugys

Priemaišų įtaka feroelektrinių ir superjoninių
kristalų dielektrinėms savybėms

Daktaro disertacijos santrauka
Fiziniai mokslai, fizika (02 P)

Vilnius, 2011

Disertacija rengta 2007 - 2011 metais Vilniaus universitete.

Mokslinis vadovas: prof. habil. dr. Jūras Banys (Vilniaus universitetas, fiziniai mokslai, fizika – 02P).

Disertacija ginama Vilniaus universiteto Fizikos mokslo krypties taryboje:

Pirmininkas

- Prof. habil. dr. Liudvikas Kimtys (Vilniaus universitetas, fiziniai mokslai, fizika – 02P)

Nariai:

- Prof. dr. Jurgis Storasta (Vilniaus universitetas, fiziniai mokslai, fizika – 02P);
- Prof. dr. Artūras Jukna (Vilniaus Gedimino technikos universitetas, fiziniai mokslai, fizika – 02P);
- Prof. habil. dr. Antanas Feliksas Orliukas (Vilniaus universitetas, fiziniai mokslai, fizika – 02P);
- Prof. dr. Gintaras Valušis (Fizinių ir technologijos mokslų centro Puslaidininkių fizikos institutas, fiziniai mokslai, fizika – 02P).

Oponentai:

- Prof. habil. dr. Evaldas Tornau (Fizinių ir technologijos mokslų centro Puslaidininkių fizikos institutas, fiziniai mokslai, fizika – 02P);
- Prof. habil. dr. Vytautas Balevičius (Vilniaus universitetas, fiziniai mokslai, fizika – 02P).

Disertacija bus ginama viešame Fizikos mokslo krypties tarybos posėdyje 2011 m. birželio 23 d. 15.00 val. Fizikos fakuleto, 815 auditorijoje.

Adresas: Sauletekio al. 9, LT - 2040 Vilnius, Lietuva

Disertacijos santrauka išsiuntinėta 2011 m. gegužės ___ d.

Disertaciją galima peržiūrėti Vilniaus universiteto ir Fizinių ir technologijos mokslų centro bibliotekose.

VILNIUS UNIVERSITY

Andrius Džiaugys

**Influence of impurities on dielectric properties of ferroelectric and superionic
crystals**

**Doctoral dissertation
Physical science, Physics (02P)**

Vilnius, 2011

The thesis was prepared at Vilnius university in 2007 – 2011.

Scientific head: prof. habil. dr. Jūras Banys (Vilnius university, physical sciences, physics – 02 P)

Theses defended at Vilnius university:

Chairman:

- prof. habil. dr. Liudvikas Kimtys (Vilnius university, physical sciences, physics – 02P)

Members:

- Prof. dr. Jurgis Storasta (Vilnius university, physical sciences, physics – 02P);
- Prof. dr. Artūras Jukna (Vilnius university, physical sciences, physics – 02P);
- Prof. habil. dr. Antanas Feliksas Orliukas (Vilnius university, physical sciences, physics – 02P);
- Prof. dr. Gintaras Valušis (Semiconductor Physics Institute of center for physical sciences and technology, physical sciences, physics – 02P).

Opponents:

- Prof. habil. dr. Evaldas TornauU (Semiconductor Physics Institute of center for physical sciences and technology, physical sciences, physics – 02P);
- Prof. habil. dr. Vytautas Balevičius (Vilnius university, physical sciences, physics – 02P).

The dissertation will be defended in an open physics science council meeting on 2011 June 23, 15.00 hour, faculty of physics in 815 auditorium. Address: Saulėtekio av. 9, LT - 2040 Vilnius, Lithuania

Summary of the dissertation is send in 2011 May ____.

The dissertation can be viewed in the Vilnius university and Center for physical sciences and technology libraries.

ĮVADAS

Darbo aktualumas

Šiuo metu plačiai naudojami feroelektrikai pradėti tirti nuo 1920 metų, atradus pirmąjį feroelektriką – segneto druską. Viena iš pagrindinių feroelektrikų savybių - savaiminės poliarizacijos atsiradimas tam tikroje temperatūroje, o poliarizacijos kryptį galima keisti išoriniu elektriniu lauku. Ypač populiarūs feroelektrikai, susidedantys iš kelių feroiškai aktyvių subgardelių, kurių persitvarkymas fazinio virsmo temperatūroje atskleidžia naujų, dar neaprašytų reiškinių. Prie šių medžiagų priskiriami antiferoelektrikai, ferielektrikai ir multiferoikai. Šiame darbe tirtos naujos medžiagų šeimos MNP_2X_6 ($M = Cu, Ag; N=In, Cr, Bi; X=S, Se$), kurios pasižymi ferielektrinėmis ir multiferoinėmis savybėmis, ir kurių dielektrines ir elektrines savybes galima efektyviai keisti įterpiant priemaišas. Taip pat buvo tirtas gerai žinomas feroelektrinis $Pb_6Ge_{11}O_3$ kristalas, į kurio sudėtį įterptas nedidelis kiekis (0,1 % ir 0,5 %) vario jonų. Net tokio nedidelio kiekio priemaišų užtenka, kad būtų galima stebėti fazinio virsmo temperatūros pasikeitimą ir stiklėjimo fazės atsiradimą žemoje temperatūroje. Be feroelektrikų buvo tiriama ir mišrių superjoninių $Cu_6PS_5(I_xBr_{1-x})$ kristalų šeima.

Minėtų medžiagų dielektrinės ir elektrinės savybės tirtos dielektrinės spektroskopijos metodais, kurie leidžia tirti kristalų kolektyvinius reiškinius, susijusius su tvarkos – netvarkos bei poslinkio tipo faziniais virsmis, jonų migracija ir dipolių užšalimu (stiklėjimu) plačiame dažnių (10^{-5} iki 3 GHz) ir temperatūrų (25 K iki 500 K) intervale. Kiti medžiagų tyrimų metodai, pavyzdžiui, Rentgeno spindulių sklaida, elektroninė mikroskopija, parodo medžiagų statinę struktūrą, bet neleidžia atskleisti mikroskopinio judėjimo medžiagų viduje. Kitų dinaminių tyrimo metodų, kaip antai branduolių magnetinio rezonanso, neutronų sklaidos, privalumas yra selektyvumas, bet plačiajuostė dielektrinė spektroskopija leidžia tirti dinaminius reiškinius labai plačiame relaksacijos trukmių intervale nuo kelių pikosekundžių iki kelių metų, kuris nepasiekiamas kitais metodais.

Dielektriniai ir elektriniai tyrimai leido nustatyti, kad įterpus 10% Ag jonų vietoj Cu jonų ferielektriniame kristale $CuInP_2S_6$ fazinio virsmo temperatūra žemėja, o padidinus indžio koncentraciją fazinio virsmo temperatūra aukštėja. Minėtų kristalų fazinio virsmo temperatūrų skirtumas 50 K. Sumaišius skirtingomis proporcijomis

feroelektriką (CuInP_2S_6) su antiferoelektriku (CuCrP_2S_6) susidaro dipolinio stiklo fazė. Tačiau dipolinė stiklo fazė matoma ir įtraukus nedaug paraelektrinio AgInP_2S_6 priedo į CuInP_2S_6 arba net nominaliai grynajame CuInP_2S_6 kristale. Remiantis dielektriniais matavimais stiklo fazėje buvo apskaičiuota relaksacijos trukmių pasiskirstymo funkcija, kurios aprašymas dvigubos potencinės duobės modeliu leido susieti mikroskopinius kristalo parametrus su makroskopiniais. Taip pat pavyko atskirti domenų dinamikos ir dipolių stiklėjimo indėlius $\text{Pb}_5\text{Ge}_3\text{O}_{11}$ ir $\text{CuBiP}_2\text{Se}_6$ kristaluose.

Disertacijos tikslas ir uždaviniai

Disertacijos tikslas - ištirti priemaišų įtaką feroelektrinių ir superjoninių kristalų dielektrinėms savybėms. Kelti uždaviniai ištirti:

- 1) Paraelektriko (AgInP_2S_6) ir antiferoelektriko (CuCrP_2S_6) įtaką CuInP_2S_6 kristalo fazinio virsmo ir laidumo savybėms;
- 2) $\text{AgInP}_2(\text{S}_x, \text{Se}_{1-x})_6$ kristalų elektrinį laidumą;
- 3) Antiferoelektrinius fazinius virsmus $\text{CuBiP}_2\text{Se}_6$ ir CuCrP_2S_6 kristaluose;
- 4) $\text{CuIn}_x\text{Cr}_{1-x}\text{P}_2\text{S}_6$ kristalų dielektrinę dispersiją dipolinio stiklo fazėje;
- 5) Superjoninių kristalų $\text{Cu}_6\text{PS}_5(\text{I}_x\text{Br}_{1-x})$ dielektrinę dispersiją;
- 6) Nedidelio kiekio vario jonų įtaką PGO kristalo dielektrinėms savybėms.

Praktinė svarba.

Tirti feroelektriniai kristalai gali būti naudojami įvairiuose jutikliuose, nes teikia galimybę efektyviai keisti fazinio virsmo temperatūrą įterpiant priemaišų bei naudojant optimalių pjezoelektrinių, feroelastinių ir elektrostrikcinių koeficientus.

Mokslinis naujumas.

1. Pirmą kartą ištirtos dielektrinės mišrių feroelektrinių ir antiferoelektrinių $\text{CuIn}_x\text{Cr}_{1-x}\text{P}_2\text{S}_6$ kristalų savybės plačiame dažnių (20 Hz – 3 GHz) intervale. Atlikti tyrimai leido sudaryti fazinę šių šeimos kristalų diagramą, o pagal dielektrinius spektrus buvo apskaičiuoti mikroskopiniai kristalų apibūdinantys parametrai.

2. Pirmą kartą išmatuota $\text{CuBiP}_2\text{Se}_6$ kristalo dielektrinės skvarbos priklausomybė nuo temperatūros (30 – 300 K). Nustatyta antiferoelektrinio fazinio virsmo temperatūra bei pastebėta dipolinio stiklo fazė žemoje temperatūroje.
3. Ištirtos naujai užaugintų $\text{AgInP}_2(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_6$ kristalų dielektrinės ir elektrinės savybės plačiame temperatūrų intervale (110 K – 350 K).
4. Pasinaudojus relaksacijos trukmių pasiskirstymo funkcija PGO kristale atskirta domenų sienelių judėjimo dinamika nuo dipolių užšalimo sąlygotų fizikinių reiškinių.
5. Plačiame temperatūrų intervale ištirti faziniai virsmai mišriuose $\text{Cu}_6\text{PS}_5(\text{I}_x\text{Br}_{1-x})$ kristaluose.

Tyrimo rezultatų aprobacija ir publikacijos

Darbo metu gauti ir disertacijoje aprašomi rezultatai išspausdinti 11 moksliniuose straipsniuose bei monografijos skyriuje ir aptarti 25 tarptautinėse konferencijose.

Disertacijos turinys

Disertaciją sudaro įvadas, keturi skyriai, išvados ir cituojamos literatūros sąrašas. Cituojamos literatūros sąrašas yra 156 nuorodos. Disertaciją sudaro 121 puslapis, kuriuose yra 81 paveikslas ir 15 lentelių.

Disertacijos ginamieji teiginiai

1. Nominaliai gryname CuInP_2S_6 kristale pirmos rūšies ferielektrinį fazinį virsmą lydi dipolinio stiklo užšalimas žemoje temperatūroje. Nepriklausomai nuo priemaišų prigimties legiruotuose CuInP_2S_6 kristaluose žemoje temperatūroje nustatyta ferielektrinės fazės ir dipolinio stiklo fazės koegzistencija.
2. Mišriuose $\text{CuIn}_x\text{Cr}_{1-x}\text{P}_2\text{S}_6$ kristaluose antiferomagnetinio ir antiferoelektrinio fazinio virsmo temperatūra mažėja didinant In^+ jonų koncentraciją. Abu faziniai virsmai išnyksta viršijus kritinę indžio koncentraciją $x=0,3$. Kai indžio koncentracija buvo žemesnė negu kritinė $x<0,3$, nustatytas silpnas trečios eilės magnetoelektrinis efektas. Lokalaus tvarkos parametro pasiskirstymas akivaizdžiai parodo dipolinio stiklo būseną.

3. Feroelektrinis fazinis virsmas PGO kristale yra mišrus tvarkos-netvarkos ir poslinkio tipo. Nedidelis kiekis vario jonų PGO kristale sukelia dipolinio stiklo fazės atsiradimą žemoje temperatūroje.

APŽVALGA

Pirmajame skyriuje trumpai apžvelgtos pagrindinės feroelektrikų savybės apimant kristalų simetriją, minkštąją relaksacinę modą ir antiferoelektrinių kristalų termodinaminę analizę [1], kuri leidžia aprašyti pirmos ir antros rūšies antiferoelektrinius fazinius virsmus. Disertacijoje nemažai vietos skiriama dipolinių stiklų analizei. Dipoliniai stiklai – tai netvarkios medžiagos, kurių pagrindines fizikines savybes lemia dipolių sąveika. Sumaišius feroelektrinę medžiagą su antiferoelektrine, dėl konkuruojančios sąveikos dipolinė tvarka dingsta ir žeminant temperatūrą vyksta atsitiktinės krypties dipolių užšalimas. Taip pat gana svarbūs medžiagų fizikinių savybių analizei yra domenai ir jų sienelių dinamika.

MATAVIMŲ IR SKAIČIAVIMŲ METODIKA

Antrasis skyrius yra skirtas eksperimentiniams ir teoriniams plačiaujustės dielektrinės spektroskopijos metodams. Žemuose (10^{-5} Hz – 1 MHz) dažniuose kompleksinė dielektrinė skvarba buvo nustatyta iš bandinio talpos ir nuostolių tangento. Šie parametrai matuoti LCR matuokliu HP4284A. Aukštesniuose dažniuose (1 MHz – 3 GHz) buvo matuojamas kompleksinis atspindžio koeficientas. Bandinėlių geometriniai parametrai parinkti tokie, kad galėtų kvazistacionaraus kondensatoriaus formulė [2]. Superlaidus kvantinis interferencinis įrenginys (SQUID) [3] buvo taikytas kristalų magnetinėms savybėms tirti. Pagrindinė šio prietaiso dalis yra kelios Džosefsono sandūros, kurios naudojamos magnetiniam srautui detektuoti. Ypatingas dėmesys šiame skyriuje - skiriamas relaksacijos pasiskirstymo funkcijos skaičiavimo technikai. Tinkamiausias metodas spręsti nekorektiškus uždavinius yra Tichonovo reguliarizacijos metodas [4]. Šiame disertacijos skyriuje aprašomas šio metodo naudojimas relaksacijos trukmių pasiskirstymui nustatyti.

FAZINIAI VIRSMAI FERIELEKTRIKUOSE

Ketvirtajame skyriuje pateikiami $Ag_{0.1}Cu_{0.9}InP_2S_6$, $CuIn_{1+\sigma}P_2S_6$ (didesnė indžio koncentracija) bei $CuIn_xCr_{1-x}P_2S_6$ mišriųjų kristalų dielektrinių tyrimų rezultatai. Pirmame šio skyriaus paragrafe apibūdinami $Ag_{0.1}Cu_{0.9}InP_2S_6$ ir $CuIn_{1+\sigma}P_2S_6$ kristalų joninio laidumo tyrimų rezultatais. Šių kristalų elektrinis laidis yra apskaičiuotas pagal formulę $\sigma = \omega \epsilon_0 \epsilon''$. Šiems kristalams yra būdingas didelis joninis laidis, o bandinėlių storis buvo apie 0,2 mm, todėl labai svarbu atskirti tūrinį laidį nuo užtvarinių kontaktų efektų.

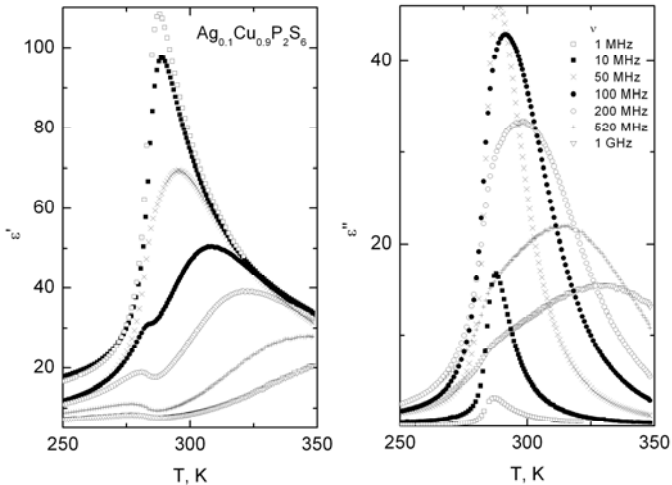
Laidžio dažninė priklausomybė buvo aprašyta lygtimi $\sigma = \sigma_{DC} + A\omega^g$, čia σ_{DC} yra laidis nuolatiniam elektriniame lauke, o $A\omega^g$ - laidis kintamajame elektriniame lauke. Gautos σ_{DC} priklausomybės nuo temperatūros aprašytos Arenijaus dėsnio ir gautos laidžio aktyvacijos energija E_A ir laidis σ_0 . Gauti parametrai pateikiami 1 lentelėje.

1 lentelė. Laidžio aktyvacijos energija E_A ir laidis σ_0 : $CuInP_2S_6$, $Ag_{0.1}Cu_{0.9}InP_2S_6$ ir $CuIn_{1+\delta}P_2S_6$ kristalai			
Kristalas	Fazė	σ_0 (S/m)	E_A , K (eV)
$CuInP_2S_6$	Paraelektrinė	1.33×10^4	7796 (0.672)
$CuInP_2S_6$	Ferielektrinė	1.32×10^6	9454 (0.815)
$Ag_{0.1}Cu_{0.9}InP_2S_6$	Paraelektrinė	8.12×10^2	6381 (0.55)
$Ag_{0.1}Cu_{0.9}InP_2S_6$	Ferielektrinė	1.07×10^8	10508 (0.906)
$CuIn_{1+\delta}P_2S_6$	Paraelektrinė	1.85×10^2	5684 (0.490)
$CuIn_{1+\delta}P_2S_6$	Ferielektrinė	1.51×10^{14}	14817 (1.278)

E_A vertės yra mažesnės už didelį draustinės juosto tarpą 3,2 eV (paraelektrinėje fazėje) ir 2,92 eV (ferielektrinėje fazėje). Aktyvacijos energija yra didesnė ferielektrinėje fazėje nei paraelektrinėje, nes žemesnėje temperatūroje eliminuojami nedideli potencialiai barjerai.

Kitoje ketvirtojo skyriaus dalyje pateikti $Ag_{0.1}Cu_{0.9}InP_2S_6$ bei $CuIn_{1+\sigma}P_2S_6$ kristalų fazinių virsmų dielektrinių tyrimų rezultatai. $Ag_{0.1}Cu_{0.9}InP_2S_6$ kristalo realios ir menamos dielektrinės skvarbos priklausomybė nuo temperatūros pavaizduota 1 paveiksle. Įterpus tik 10 % vario jonų fazinio virsmo temperatūra slenka žemesnių temperatūrų (285 K) link, lyginant su grynu $CuInP_2S_6$ (315 K). O padidinus indžio

koncentracija 10 %, CuInP_2S_6 kristale fazinio virsmo temperatūra slenka aukštesnių temperatūrų link. Tokia šių kristalų savybė gali būti taikoma įvairiuose jutikliuose kambario temperatūroje. Fazinio virsmo prigimtis tokia pati kaip ir gryname CuInP_2S_6 kristale [5, 6] vario jonų susitvarkymas bei indžio poslinkis iš centrosimetrinės padėties. Dielektrinės skvarbos maksimumo temperatūra priklauso nuo dažnio tik aukščiau 50 MHz. Ferielektrinė dispersija prasideda nuo 10 MHz ir slenka iki kelių GHz. Būdingas minimumas ϵ' atsiranda ties 100 MHz ir $T = 285$ K, kuris atspindi kritinį sulėtėjimą tipinį tvarkos–netvarkos faziniams virsmams [2].



1 pav. $\text{Ag}_{0.1}\text{Cu}_{0.9}\text{InP}_2\text{S}_6$ kristalo kompleksinės dielektrinės skvarbos temperatūrinė priklausomybė esant skirtingiems dažniams

Kompleksinės dielektrinės skvarbos dažninė priklausomybė aprašyta Koulo ir

$$\epsilon^*(\omega) = \epsilon_\infty + \frac{\Delta\epsilon}{1 + (i\omega\tau)^\alpha}$$

Koulo formule:

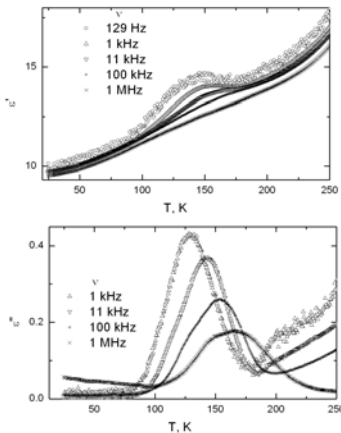
čia $0 \leq \alpha \leq 1$ - parametras, aprašantis Koulo ir Koulo relaksacijos trukmių pasiskirstymą, τ - vidutinė (tikimiausia) Koulo ir Koulo relaksacijos trukmė, $\Delta\epsilon$ - dielektrinis stipris, ϵ_∞ - fononinių modų ir elektroninės poliarizacijos indėlis į dielektrinę skvarbą. Šis modelis pasirinktas dėl to, kad, pakankamai gerai aprašo rezultatus, nulemtus plačių relaksacijos trukmių. Kai dažniai žemi, matoma elektrinio laidumo sukelta dispersija, o esant aukštiems dažniams dispersiją

nulemia relaksacinės modos minkštėjimas. Temperatūrai mažėjant α parametras didėja iki 0,133 ($\text{Ag}_{0.1}\text{Cu}_{0.9}\text{InP}_2\text{S}_6$) ir iki 0,22 ($\text{CuIn}_{1+\delta}\text{P}_2\text{S}_6$). Relaksacijos trukmių pasiskirstymas yra pakankamai siauras. Dielektrinis stipris turi ryškų maksimumą, kuris atitinka fazinio virsmo temperatūrą. Dielektrinio stiprio temperatūrinė priklausomybė buvo sutinkinta pagal Kiuri ir Veiso dėsnį:

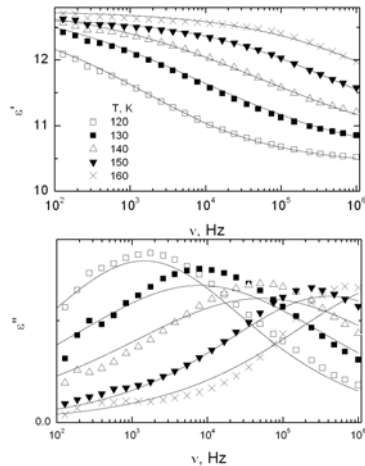
$$\Delta\varepsilon = \frac{C_{p,f}}{|T - T_{Cp,Cf}|}$$

Gauti parametrai: $\text{Ag}_{0.1}\text{Cu}_{0.9}\text{InP}_2\text{S}_6$ yra $C_p = 2294$ K, $T_{Cp} = 268$ K, $C_f = 295$ K, $T_{Cf} = 288$ K ir $\text{CuIn}_{1+\delta}\text{P}_2\text{S}_6$: $C_p = 1871$ K, $T_{Cp} = 279$ K, $C_f = 290$ K, $T_{Cf} = 341$ K. Konstantų santykis $C_p/C_f = 7,8$ ($6,45$ $\text{CuIn}_{1+\delta}\text{P}_2\text{S}_6$), o skirtumas $T_{Cf} - T_{Cp} = 20$ K (62 K $\text{CuIn}_{1+\delta}\text{P}_2\text{S}_6$) leidžia daryti išvadą, kad fazinis virsmas yra pirmos rūšies. $C_p/T_{Cp} = 8.5$ (6.7 $\text{CuIn}_{1+\delta}\text{P}_2\text{S}_6$) ir $C_f/T_{Cf} = 1$ (0.85 $\text{CuIn}_{1+\delta}\text{P}_2\text{S}_6$) santykis rodo, kad feroelektrinis fazinis virsmas yra tvarkos - netvarkos tipo.

Trečias ketvirto skyriaus paragrafas yra skirtas $\text{Ag}_{0.1}\text{Cu}_{0.9}\text{InP}_2\text{S}_6$, $\text{CuIn}_{1+\sigma}\text{P}_2\text{S}_6$, ir CuInP_2S_6 dipolinio stiklo fazės koegzistavimo su feroelektrine faze analizei. Žemesnėje nei 175 K temperatūroje gryname CuInP_2S_6 kristale būna dielektrinė dispersija tipiška dipoliniams stiklams (2 pav. ir 3 pav.). Panaši dielektrinė dispersija nustatyta $\text{Ag}_{0.1}\text{Cu}_{0.9}\text{InP}_2\text{S}_6$ bei $\text{CuIn}_{1+\delta}\text{P}_2\text{S}_6$ kristaluose.



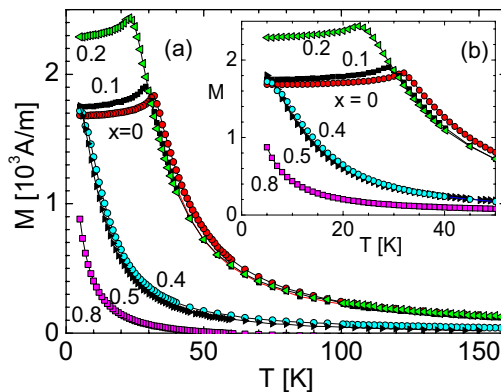
2 pav. CuInP_2S_6 kristalo kompleksinės dielektrinės skvarbos priklausomybė nuo temperatūros



3 pav. CuInP_2S_6 kristalo kompleksinės dielektrinės skvarbos priklausomybė nuo dažnio

Kompleksinės dielektrinės skvarbos dažninė priklausomybė aprašyta Koulo ir Koulo modelių. α parametras yra pakankamai didelis, tai yra būdinga dipoliniams stiklams. Dielektrinio stiprio temperatūrinė priklausomybė jokio ryškaus maksimumo neturi, o vidutinės relaksacijos trukmės kinta pagal Fogelio ir Fulčerio dėsnį esant skirtingoms užšalimo temperatūroms, tai rodo pastebimą priemaišų įtaką dielektrinėms kristalo savybėms. Kas lemia dipolinio stiklo fazės susiformavimą žemoje temperatūroje? Pirma, reikia pabrėžti, kad užšalimas vyksta Cu subgardelėje, nes tik Cu jonai sąveikauja feroelektriškai. Antra, frustracijai Cu subgardelėje yra būtina konkuruojanti feroelektrinė ir antiferoelektrinė sąveika, kuri turėtų būti tarp vario ir / ar indžio jonų. Statinė netvarka Cu subgardelėje nustatyta Rentgeno spindulių difrakcijos metodu [7] aukštų temperatūrų srityje, o žemoje temperatūroje susitvarkymas yra beveik šimtas procentų, tačiau tai yra tik statinis vaizdas. Dielektriniai matavimai rodo, kad netvarka feroelektrinėje fazėje neišnyksta. Dinaminę netvarką sukelia vario jonų šokinėjimas tarp kelių galimų pozicijų subgardelėje, tačiau labai žemoje temperatūroje dinamika lėtėja ir vario jonai „užšala“. Defektai galėtų būti dar vienas faktorius lemiantis netvarką Cu subgardelėje feroelektrinėje fazėje, nes nominaliai grynuose kristaluose visada yra mažas nekontroliuojamas defektų ir priemaišų kiekis.

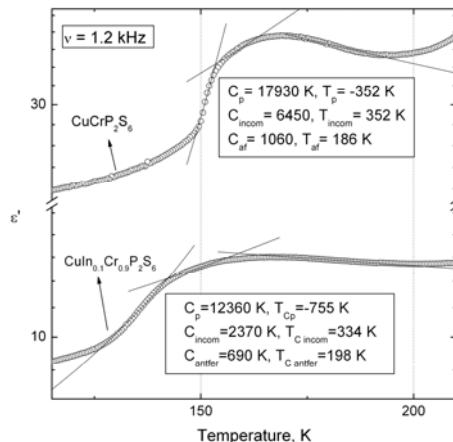
$\text{CuCr}_{1-x}\text{In}_x\text{P}_2\text{S}_6$ kristalų šeima pasižymi ne tik feroelektrinėmis ir antiferoelektrinėmis, bet ir antiferomagnetinėmis savybėmis. Panaši „netvarka“ kaip



4 pav. Įmagnetėjimo priklausomybė nuo temperatūros $\text{CuCr}_{1-x}\text{In}_x\text{P}_2\text{S}_6$, čia $x = 0, 0.1, 0.2, 0.4, 0.5, 0.8$, o $\mu_0 H = 0.1 \text{ T}$ magnetinis laukas nukreiptas lygiagrečiai c .

dipoliniuose stikluose tikėtina ir nesuporuotų magnetinių sukinių turinčioje sistemoje $\text{CuCr}_{1-x}\text{In}_x\text{P}_2\text{S}_6$, čia magnetiniai Cr^{3+} jonai yra atsitiktinai keičiami diamagnetiniais In^{3+} jonais. Dėl konkuruojančios feromagnetinės ir antiferomagnetinės sąveikos $\text{CuCr}_{1-x}\text{In}_x\text{P}_2\text{S}_6$, $x > 0$ kristaluose gali atsirasti magnetinių sukinių stiklo fazė. Atlikus magnetinius matavimus, kurių metodika aprašyta [3], nustatyta, kad antiferomagnetinė anomalija būna junginiuose $x = 0, 0,1$ ir $0,2$, esant $T_N \approx 32, 29$ ir 23 K (4 pav.) Esant didesnei In^{3+} koncentracijai, $x \geq 0,4$, antiferomagnetinis fazinis virsmas išnyksta. Kai In^{3+} koncentracija kritinė ($x \approx 0,3$), suardoma Cr^{3+} tarpukininė sąveika. Įmagnetėjimo priklausomybėje nuo magnetinio lauko, jokia histerezės kilpa nepastebėta, nors ties $x=0,5$ nedideli požymiai matomi. Įmagnetėjimo nuokrypiai nuo Kiuri ir Veiso dėsnio žemoje temperatūroje ir stipri anizotropija primena apie superantiferomagnetinius klasterius su kvazimolekulių magnetinėmis savybėmis. Nepaisant tinkamos kristalo simetrijos ir esant antiferoelektrinei (žemiau $T < 100$ K) ir antiferomagnetinei (žemiau $T < 30$ K) tvarkai nustatyta tik silpna trečios eilės magnetolektrinė sąveika.

Ketvirtojo skyriaus antroje dalyje pateikti mišrių $\text{CuIn}_x\text{Cr}_{1-x}\text{P}_2\text{S}_6$ kristalų dielektrinių tyrimų rezultatai. Iš literatūros žinoma, kad CuCrP_2S_6 kristalas yra



5 pav. $\text{CuIn}_{0.1}\text{Cr}_{0.9}\text{P}_2\text{S}_6$ ir $\text{CuInCrP}_2\text{S}_6$ kristalų realios dielektrinės skvarbos dalies priklausomybė nuo temperatūros. Linijos gautos pagal Kiuri ir Veiso dėsnį.

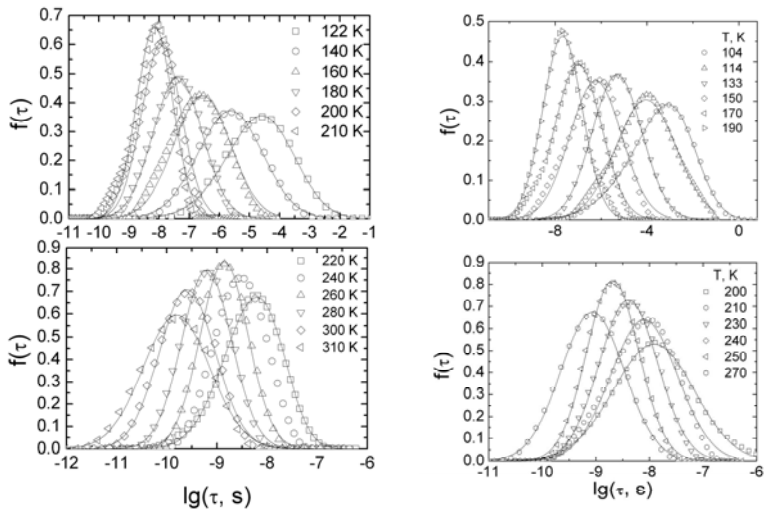
antiferoelektrikas [8]. Kompleksinės dielektrinės skvarbos priklausomybėje nuo temperatūros stebima laipto tipo dielektrinė anomalija. Kaip ir būdinga

antiferoelektriniamis faziniams virsmams, išmatuota reali dielektrinės skvarbos dalis yra pakankamai maža (30), o fazinio virsmo temperatūra fiksuojama kaip ϵ' maksimumo vertė, t. y. 170 K gryname CuCrP_2S_6 ir 167 K $\text{CuIn}_{0.1}\text{Cr}_{0.9}\text{P}_2\text{S}_6$ kristaluose. Didinant indžio koncentraciją fazinio virsmo temperatūra slenka žemesnių temperatūrų link (5 pav.). Nustatyta, kad $\epsilon'(T)$ kinta pagal Kiuri ir Veiso dėsnį, o konstantų santykis $C_p/C_{af} \gg 2$; tai leidžia daryti išvadą, kad fazinis virsmas yra pirmos rūšies.

Į gryną CuInP_2S_6 kristalą įterpus 30 % ir 20 % chromo priemaišų, kompleksinės dielektrinės skvarbos priklausomybė nuo temperatūros ir dažnio pastebimai keičiasi. Fazinio virsmo temperatūra žemėja ($T_c \approx 256$ K $\text{Cu}(\text{In}_{0.7}\text{Cr}_{0.3})\text{P}_2\text{S}_6$ ir $T_c \approx 247$ K ($\text{Cu}(\text{In}_{0.8}\text{Cr}_{0.2})\text{P}_2\text{S}_6$ kai ($f > 1$ MHz). Kai $T > 220$ K ir $\nu < 1$ MHz, dispersiją nulemia didelis joninis laidis. Panašus didelis elektrinis laidumas nustatytas ir grynuose CuInP_2S_6 bei CuCrP_2S_6 kristaluose, taip pat nustatyta, kad tai yra vario jonų migracijos sukeltas laidumas. Dielektrinė dispersija žemoje temperatūroje ($T < 170$ K) yra nulemta dipolinio stiklo fazės. Panašu, kad anijonų ir katijonų subgardelės sudaro pakankamai komplikuoatą potencinį reljefą vario jonų migracijai. Taip pat akivaizdu, kad priemaišos, sukurtos įterpiant antiferoelektriko, ardo tolimąją polinę tvarką. Kompleksinės dielektrinės skvarbos priklausomybė nuo dažnio yra neįprasta feroelektrikams, kai $T \gg T_c$ dielektrinė dispersija yra simetrinė, o žeminant temperatūrą ji tampa vis labiau asimetrinė. Aprašius šią priklausomybę Koulo - Koulo modeliu nustatyta, kad parametras α stipriai mažėja didinat T ir tik kai $T > 320$ K dispersija tampa panaši į Debajaus. Žemoje temperatūroje šis parametras pasiekia pakankamai aukštas vertes $\alpha_{max} \approx 0,6$. ϵ_∞ nuo temperatūros nepriklauso ir vidutinė vertė yra $\langle \epsilon_\infty \rangle = 8,19$. Dielektrinis stipris turi ryškius maksimumus, kurie sutampa su feroelektrinio fazinio virsmo temperatūra. $\Delta\epsilon$ arti T_c kinta pagal Kiuri ir Veiso dėsnį, iš kurio buvo nustatyta, kad abiejuose kristaluose vyksta antros rūšies fazinis virsmas, o virsmo tipas yra tvarkos – netvarkos. Koulo ir Koulo relaksacijos trukmė kinta pagal Fogelio ir Fulčerio dėsnį.

Remiantis dielektriniais spektrais nustatytas šių kristalų relaksacijos trukmės pasiskirstymas (6 pav.). Platūs ir asimetriški šių kristalų pasiskirstymai iš esmės skiriasi nuo siaurų pasiskirstymų, dažniausiai stebimų feroelektrikuose. Šie pasiskirstymai nagrinėti remiantis dvigubo minimumo potencialo modeliu. Iš

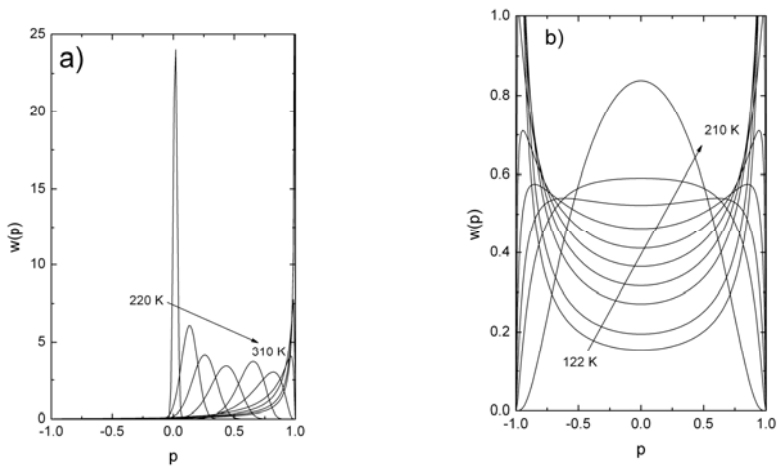
pasiskirstymų nustatyti dvigubo minimumo potencialo parametrai: potencialinio barjero aukščio vidurkis ir dispersija bei barjero asimetrijos vidurkis ir dispersija. Pasinaudojus šiais parametrais apskaičiuoti lokalsios polarizacijos pasiskirstymas ir vidutinė (makroskopinė) polarizacija.



6 pav. Mišrių $\text{CuIn}_x\text{Cr}_{1-x}\text{P}_2\text{S}_6$ kristalų: a) $\text{CuIn}_{0.7}\text{Cr}_{0.3}\text{P}_2\text{S}_6$, b) $\text{CuIn}_{0.7}\text{Cr}_{0.3}\text{P}_2\text{S}_6$, c) $\text{CuIn}_{0.8}\text{Cr}_{0.2}\text{P}_2\text{S}_6$ d) $\text{CuIn}_{0.8}\text{Cr}_{0.2}\text{P}_2\text{S}_6$ relaksacijos trukmių pasiskirstymo funkcija.

Šie rezultatai rodo, kad netgi žemoje temperatūroje feroelektrinėje fazėje dalis vario jonų lieka nesusitvarkę, toliau mažėjant temperatūrai sudaro stiklo fazę. Šios fazės susidarymas matomas iš dielektrinių spektrų labai žemoje temperatūroje. Iš žemos temperatūros dielektrinių spektrų pavyko nustatyti vario jonų užšalimo temperatūrą.

Remiantis dvigubos potencialinės duobės modeliu apskaičiuotas vidutinis asimetrijos koeficientas A , šis parametras didėja žeminant temperatūrą abiejuose kristaluose. Užšalusį vario jonų $A = 0$. Vidutinis potencialinis barjero aukštis beveik nepriklauso nuo temperatūros. Potencialinio barjero ir asimetrijos koeficiento pasiskirstymas yra labai platus. Apskaičiuotas lokalsios polarizacijos pasiskirstymas pavaizduotas (7 paveiksle). Toks platus pasiskirstymas yra būdingas nehomogeniškiems feroelektrikams. Tai rodo, kad ne visi vario jonai yra susitvarkę feroelektrinėje fazėje. Iš lokalsios polarizacijos apskaičiuota makroskopinė polarizacija, kuri kinta tolygiai, kaip ir būdinga antros rūšies faziniam virsmui.



7 pav. $\text{CuIn}_{0.7}\text{Cr}_{0.3}\text{P}_2\text{S}_6$ kristalų lokalios poliarizacijos pasiskirstymas.

Sumažinus In koncentraciją iki 50 % ir 40 %, fazinis virsmas į ferielektrinę fazę išnyksta matuotais temperatūros (40 K iki 300 K) ir dažnio (1 Hz iki 1 GHz) intervalais. Koulo ir Koulo modelio parametrų priklausomybė nuo T , lokalios poliarizacijos pasiskirstymas bei dielektriniai nuostoliai rodo esant dipolinio stiklo fazę. Šiuos tyrimų rezultatus apibendrina $\text{CuCr}_{1-x}\text{In}_x\text{P}_2\text{S}_6$ kristalų fazinė diagrama. Feroelektrinė tvarka yra, kai $0,7 \leq x$, iš kitos pusės, kai $x \leq 0,9$ būna antiferolektrinis fazinis virsmas. Fazinės diagramos viduryje turima dipolinio stiklo fazė.

Ketvirtojo skyriaus trečioje dalyje pateikti $\text{AgInP}_2(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_6$ kristalų šeimos dielektriniai matavimai. Kitaip nei CuInP_2S_6 kristale, feroelektrinio tvarkymosi nėra, o matomas pakankamai didelis joninis laidis. Šių kristalų elektrinis laidumas apskaičiuotas pagal formulę $\sigma = \omega \epsilon_0 \epsilon''$. Šiems kristalams yra būdingas didelis joninis laidis, o bandinėlių storis buvo apie 0,2 mm, todėl labai svarbu atskirti tūrinį laidį nuo užtvarinių kontaktų efektų. Tam tikslui buvo apskaičiuota savitoji kompleksinė varža:

$$\rho^* = \frac{1}{\epsilon_0 \omega} \frac{\epsilon''^2 + i \epsilon'^2}{\epsilon''^2 + \epsilon'^2}.$$

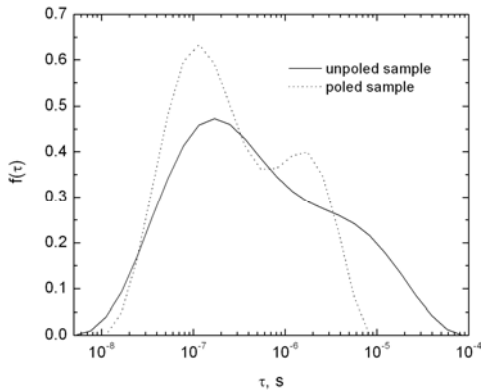
2 lentelė. Aktyvacijos energija apskaičiuota iš Areniuso dėsnio		
Kristalas	$\sigma_0, S/m$	$E_A/k, eV$
$AgInP_2S_6$	879	0.667
$AgInP_2(S_{0.75}, Se_{0.25})_6$	8.5×10^7	0.975
$AgInP_2(S_{0.5}, Se_{0.5})_6$	1366	0.768
$AgInP_2(S_{0.25}, Se_{0.75})_6$	727	0.710
$AgInP_2Se_6$	3130	0.519

Tūrinio laidžio ir užtvarinių kontaktų efektai yra susiję priklausomybe $\rho''(\rho')$ - stebimi du pusapskritimiai; pusapskritimis, esant aukštiesiems dažniams ir mažiems ρ^* yra nulemtas tūrinio laidžio, o kitas pusapskritimis yra nulemtas kontaktinių efektų. Tačiau kontaktiniai efektai yra

svarbūs, tik esant aukštai temperatūrai ir žemiems dažniams. Laidžio dažninė priklausomybė buvo aprašyta lygtimi $\sigma = \sigma_{DC} + Aw^s$, čia σ_{DC} yra laidis nuolatiniam elektriniame lauke, o Aw^s yra laidis kintamajame elektriniame lauke. Gautos σ_{DC} priklausomybės nuo temperatūros buvo aprašytos Areniuso dėsnio ir gauta laidžio aktyvacijos energija ir laidis σ_0 (2 lentelė). Aktyvacijos energija didžiausia, kai $x=0.75$.

Ketvirtojo skyriaus ketvirtoje dalyje pateikti detalūs $CuBiP_2Se_6$ kristalų dielektriniai tyrimai. $CuBiP_2Se_6$ kristale vyksta antiferoelektrinis tvarkymasis Cu ir Bi gardelėse. Rentgeno spindulių tyrimai parodė, kad vidutiniškai susitvarkiusi struktūra yra 173 K temperatūroje ir visiškai susitvarkiusi - 97 K temperatūroje. Atlikus dielektrinės skvarbos matavimus esantskirtingoms temperatūroms ir dažniams išskirtos trys sritys: elektrinio laidumo dalis aukštoje T , antiferoelektrinio fazinio virsmo dalis viduryje ir žemoje T dar viena papildoma dielektrinė dispersija. Kaip ir $CuInP_2S_6$ bei $CuCrP_2S_6$, elektrinį laidumą daugiausiai lemia vario jonų migracija. Elektrinis laidumas nuolatiniam lauke σ_{DC} turi lužį 136 K temperatūroje, o tai atitinka antiferoelektrinio fazinio virsmo temperatūrą. Draustinės juostos tarpas paraelektrinėje fazėje yra 1,2 eV, tai yra daug didesnis nei aktyvacijos energija, gauta iš nuolatinio elektrinio laidumo tinkinant Areniuso dėsnio. Fazinio virsmo aplinkoje jokios dispersijos nėra. Dielektrinės skvarbos anomalijai aprašyti arti fazinio virsmo temperatūros buvo pasirinktas Kiuri ir Veiso dėsnis, kurio konstantų santykis $\gg 2$, dėl to remiantis Kitelio antiferoelektrikų fenomenologine teorija [1], toks fazinis virsmas yra 1-os rūšies. Mikroskopinis fazinio virsmo mechanizmas yra antilygiagretus Cu ir Bi jonų išsidėstymas. Žemoje temperatūroje dielektrinė dispersija panaši į dipolinio stiklo fazę. Detalesnei analizei apskaičiuota

relaksacijos trukmės pasiskirstymo funkcija. Aukštoje temperatūroje pasiskirstymo funkcija yra siaura ir simetrinė. Žeminant temperatūra pasiskirstymas tampa vis



8 pav. Poliarizuotų (*angl.* poled) ir nepoliarizuotų (*angl.* unpoled) $\text{CuBiP}_2\text{Se}_6$ kristalų relaksacijos trukmių pasiskirstymas, kai $T=60$ K.

relaksacija, o trumpųjų trukmių maksimumą - dipolių užšalimas. Analizuojant $f(t)$ buvo atidėta viršūnės ir ilgųjų trukmių krašto ties 0,1 verte priklausomybė nuo temperatūros ir nustatyta, kad jie kinta pagal Fogelio ir Fulčerio dėsnį. Ilgų relaksacijos trukmių krašto užšalimo temperatūra ir aktyvacijos energija yra didesnė, negu nepoliarizuoto kristalo užšalimo temperatūra ir aktyvacijos energija, nes esant stipriam išoriniam elektriniam laukui didesni domenai eliminuojami („užšąla“) ir relaksacijoje nedalyvauja.

Ketvirtojo skyriaus penktoje dalyje pateikti mišrių $\text{Cu}_6\text{PS}_5(\text{I}_x\text{Br}_{1-x})$ kristalų dielektriniai tyrimai plačiame temperatūrų intervale. Žemoje temperatūroje ties 40 K $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{Br}$ kristale buvo pastebėta dielektrinė anomalija, būdinga struktūriniam faziniam virsmams. Fazinis virsmas galėtų būti iš monoklininės į triklininę fazę. Tačiau kol kas nėra atlikti rentgeno tyrimai kurie galėtų patvirtinti ar paneigti šią iškeltą hipotezę. $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}$ kristale joks fazinis virsmas žemoje temperatūroje (žemiau 100 K) nenustatytas. Aukštesnėje temperatūroje staigus menamos dalies didėjimas (170 K) rodo superjoninį fazinį virsmą. Žemesnėje temperatūroje esanti dispersija yra nulemta feroelastinių domenų judėjimo. Ties 268 K ϵ' dalyje matoma nedidelė dielektrinė anomalija, kuri atitinka feroelastinio virsmo temperatūrą.

asimetriškesnis ir atsiranda antras maksimumas. Siekiant išsiaiškinti antrojo maksimumo kilmę, atlikti papildomi matavimai poliarizavus kristalą išoriniu nuolatinio elektriniu lauku (3,1 kV/cm). Ilgųjų trukmių maksimumą labiau veikia išorinis elektrinis laukas (8 pav.), toks elgesys yra būdingas feroelektriniams ar antiferoelektriniams domenams. Todėl daroma prielaida, kad ilgųjų trukmių maksimumą nulemia antiferoelektrinių domenų

Fazinių virsmų temperatūra mišriems $\text{Cu}_6\text{PS}_5(\text{I}_x, \text{Br}_{1-x})$ kristalams nurodyta 3 lentelėje.

	Feroelastinio fazinio virsmo temperatūra, K	Superjoninio fazinio virsmo temperatūra, K
$\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}$	273 K (270 K [9], 269 K [9])	156 K (165 - 175 K [10], 144 - 169 K [9])
$\text{Cu}_6\text{PS}_5(\text{I}_{0.75}, \text{Br}_{0.25})$	270 K	154 K
$\text{Cu}_6\text{PS}_5(\text{I}_{0.5}, \text{Br}_{0.5})$	271 K	161 K
$\text{Cu}_6\text{PS}_5(\text{I}_{0.25}, \text{Br}_{0.75})$	266 K	170 K
$\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{Br}$	266 K (268 K [11][9])	166 K (166 – 180 K [11][12])

Kaip matoma, didinant Br koncentraciją feroelastinio fazinio virsmo temperatūra slenka labai nedaug, o superjoninio fazinio virsmo temperatūra pasislenka per 20 K. Analizuojant mišrių kristalų laidumą nagrinėta menamos impedanso dalies priklausomybė nuo realios dalies. Ši priklausomybė leido atskirti elektrodų poliarizacijos ir dviejų skirtingų procesų indėlį į elektrinį laidumą. Žemoje temperatūroje ir esant aukštiems dažniams tai susiję su tūriniu medžiagos laidumu, o kai dažniai žemesni - su tarpkristaliniu laidumu. Relaksacijos trukmių pasiskirstymas yra pakankamai platus ir negali būti aprašytas paprasta RC grandine. Todėl skaičiuota relaksacijos trukmių pasiskirstymo funkcija. Esant 200 K temperatūrai pasiskirstymo funkcija turi vieną simetrišką maksimumą, kuris didinant temperatūrą slenka trumpesnių relaksacijos trukmių link. Aukštoje temperatūroje atsiranda du maksimumai, kurie atitinka skirtingus procesus ir slenka keičiant temperatūrą pagal Areniuso dėsnį. Gauti duomenys pateikiami 4 lentelėje.

	Trumpos relaksacijos	Ilgos relaksacijos
$\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}$	2708 K (0.233 eV)	
$\text{Cu}_6\text{PS}_5(\text{I}_{0.75}, \text{Br}_{0.25})$	4516 K (0.389 eV)	1873 K (0.161 eV)
$\text{Cu}_6\text{PS}_5(\text{I}_{0.5}, \text{Br}_{0.5})$	2434 K (0.209 eV)	2036 K (0.175 eV)
$\text{Cu}_6\text{PS}_5(\text{I}_{0.25}, \text{Br}_{0.75})$	4443 K (0.383 eV)	2746 K (0.237 eV)
$\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{Br}$	4945 K (0.426 eV)	3846 K (0.331 eV)

Trumpos relaksacijos trukmės aktyvacijos energija yra panaši į iš nuolatinės laidumo dedamosios gautą energiją, todėl elektrinis laidumas žemiau kambario T yra nulemtas tūrinių procesų.

Ketvirtojo skyriaus šeštoje dalyje pateikti $Pb_5Ge_3O_{11}$ kristalo, maišyto su vario priemaišomis dielektriniai tyrimai plačiame dažnių intervale (20 Hz iki 3 GHz). Iš literatūros žinoma, kad PGO turi feroelektrinį fazinį virsmą 451 K temperatūroje [13]. Aukščiau fazinio virsmo temperatūros kristalo simetrija yra heksagoninė, o žemiau – trigoninė. Rentgeno matavimai [14] rodo, kad fazinis virsmas yra poslinkio tipo pasislenkant švino ir deguonies jonams. Deguonies jonų poslinkis yra didžiausias. Dielektriniai matavimai mikrobangų diapazone buvo atlikti pirmą kartą. Feroelektrinio virsmo aplinkoje dielektrinė dispersija būna visame matavimo dažnių diapazone nuo 20 Hz iki 3 GHz. Iš šios dispersijos galima daryti išvadą, kad yra relaksacinė minkštoji moda PGO kristale ir virsmas yra tvarkos – netvarkos tipo. Tačiau anksčiau buvo rasta ir rezonansinė minkšta moda. Todėl fazinis virsmas yra mišrus tvarkos – netvarkos bei poslinkio tipo. Įvedus nedidelį kiekį vario priemaišų, fazinio virsmo temperatūra slenka žemesnių temperatūrų link. Vario jonai keičia švino jonus ir suformuoja nuolatinius dipolius, kurių įtaka kristalo dielektrinėms savybėms nustatyta žemoje temperatūroje. $1/\epsilon'(T)$ sutinkinus pagal Fogelio ir Fulčerio dėsnį gauti konstantų santykiai 1,23 (PGO), 1,64 (PGO (Cu 0,1%)) ir 2,33 (PGO (Cu 0,5%)), kurie leidžia daryti išvadą, kad virsmas yra antros rūšies visuose kristaluose, o C_p/T_C yra 60, didesnis negu yra būdinga tvarkos-netvarkos faziniams virsmams, tai patvirtina, kad fazinio virsmo tipas yra mišrus. Žemoje temperatūroje dielektrinė dispersija yra susijusi su domenų ir dipolių relaksacija. Gryname PGO kristale dielektrinė dispersija nulemta domenų judėjimo, o įtraukus papildomų vario jonų dispersija išsplinta į dvi dalis. Šių kristalų relaksacijos trukmių pasiskirstymas apskaičiuotas tiesiogiai dielektriniais spektrais. Gryname PGO kristale aukštoje temperatūroje gautas simetriškas relaksacijos trukmių pasiskirstymas. Mažėjant temperatūrai, relaksacijos trukmių pasiskirstymas plėtėja ir slenka ilgesnių relaksacijos trukmių link. Poliarizavus minėtą kristalą 2 kV/cm elektriniame lauke, ilgųjų relaksacijos trukmių kraštas slenka ilgesnių trukmių link, o tai rodo, kad domenai auga. Įterpus 0,1 % bei 0,5 % vario priemaišų relaksacijos trukmių pasiskirstymo funkcija turi du maksimumus, kurių vienas atitinka klasikinį vario jonų šuoliavimą per potencinius barjerus, o antras maksimumas susijęs su domenų relaksacija. Tikimiausia relaksacijos trukmė kinta pagal Fogelio ir Fulčerio dėsnį.

IŠVADOS

CuInP₂S₆, Ag_{0.1}Cu_{0.9}InP₂S₆ ir CuIn_{1+x}P₂S₆ kristalai

- Pirmos rūšies, tvarkos - netvarkos feroelektrinis fazinis virsmas nustatytas CuInP₂S₆ kristale 330 K ir 285 K temperatūroje, atitinkamai legiruotam su Ag (10 %) ir In (10 %) priemaišomis.
- Žemoje temperatūroje dipolinio stiklo fazė stebima ir nominaliai gryname CuInP₂S₆ ir legiruotame nedideliu paraelektriko AgInP₂S₆ kiekiu.

CuIn_xCr_{1-x}P₂S₆ maišyti kristalai

- Dipolinio stiklo tvarka be jokios feroelektrinės ar antiferoelektrinės tvarkos matoma CuIn_xCr_{1-x}P₂S₆ kristaluose su indžio koncentracija $x = 0,4$ ir $0,5$.
- Feroelektrinė tvarka koegzistuoja su dipolinio stiklo tvarka CuIn_xCr_{1-x}P₂S₆ kristaluose, kuriuose indžio koncentracija $x = 0,7 - 1$.
- Antiferoelektrinis fazinis virsmas stebimas, kai indžio koncentracija yra $0 \leq x \leq 0,1$. Šiems kristalams stiklėjimo relaksacija nėra būdinga. Antiferoelektrinio fazinio virsmo temperatūra slenka žemesnių temperatūrų link įterpus 10 % In koncentraciją, ir fazinis virsmas lieka pirmos rūšies kaip ir gryname CuCrP₂S₆.
- Relaksacijos trukmių pasiskirstymo funkcijos CuIn_xCr_{1-x}P₂S₆ kristaluose skaičiuotos iš dielektrinių spektrų sėkmingai aprašytos dvigubos asimetrinės duobės modeliu. Iš šių rezultatų skaičiuotos lokalinės poliarizacijos pasiskirstymo funkcijos ir makroskopinės poliarizacijos bei Edvardso ir Andersono parametro temperatūrinės priklausomybės.
- Tolydus CuIn_xCr_{1-x}P₂S₆ feroelektrikų makroskopinės poliarizacijos kitimas nuo temperatūros yra būdingas antros rūšies faziniam virsmui.

CuBiP₂Se₆ kristalai

- CuBiP₂Se₆ kristaluose 136 K temperatūroje įvyksta antiferoelektrinis poslinkio tipo fazinis virsmas. Antiferoelektrinis fazinis virsmas yra susijęs su antilygiagrečiu poslinkiu Cu ir Bi subgardelėse. Tačiau ne visi Cu jonai yra susitvarkę žemiau antiferoelektrinio fazinio virsmo temperatūros. Nesusitvarkę vario jonai užšąla labai žemoje temperatūroje.

Maišyti $\text{Cu}_6\text{PS}_5(\text{I}_x\text{Br}_{1-x})$ polikristalai

- Aukštoje temperatūroje stebimas feroelastinis, o žemose temperatūrose – superjoninis fazinis virsmas. Feroelastinio fazinio virsmo temperatūra slenka žemesnių temperatūrų link (273 K – 268 K) didinant Br koncentraciją, o superjoninio fazinio virsmo temperatūra didėja (156 K – 166 K).
- Paraelektrinėje fazėje aktyvacijos energijos skaičiuotos iš elektrinio laidžio nuolatiniam elektriniam laukui turi minimumą, kai $x=0,5$ ir feroelastinėje fazėje minimumą, kai $x = 0,25$.
- Relaksacijos trukmių pasiskirstymo funkcija, skaičiuota iš impedanso spektro, leido atskirti tūrinį laidį nuo tarpkristalinio laidžio.

PGO kristalai

- Feroelektrinis fazinis virsmas PGO kristaluose yra mišrus tvarkos – netvarkos ir poslinkio tipo.
- Nedidelis kiekis vario jonų priemaišų pastebimai keičia fazinę virsmo temperatūrą PGO kristaluose. Didinant vario koncentraciją antros rūšies fazinio virsmo temperatūra slenka žemesnių temperatūrų link.
- Žemoje temperatūroje PGO kristalo dielektrinė dispersija yra nulemta domenų sienelių judėjimo bei dipolių užšalimo. Nustatyta, kad domenų relaksacijai reikia mažesnės energijos nei atsitiktiniam dipolių užšalimui.

LITERATŪRA

- [1] C. Kittel, *Phys. Rev.*, vol. 82, p. 729, 1951.
- [2] J. Grigas, *Microwave dielectric spectroscopy of ferroelectrics and related materials*. Amsterdam: Gordon and Breach Science Publishers, 1996.
- [3] P. Borisov, A. Hochstrate, V. V. Shvartsman, and W. Kleemann, *Rev. Sci. Instrum.*, vol. 78, p. 106105, 2007.
- [4] J. Macutkevic, J. Banys, and A. Matulis, *Nonlinear analysis: modeling and control*, vol. 9, p. 75, 2004.
- [5] V. Maisonneuve, V. B. Cajipe, and C. Payen, *Chem. Mater.*, vol. 5, p. 758, 1993.
- [6] V. Maisonneuve, M. Evain, C. Payen, V. B. Cajipe, and P. Molinie, *J. Alloys Compd.*, vol. 218, p. 157, 1995.
- [7] V. Maisonneuve, V. B. Cajipe, A. Simon, R. Von Der Muhll, and J. Ravez, *Phys. Rev. B*, vol. 56, p. 10860, 1997.
- [8] P. Colombet, A. Leblanc, M. Danot, and J. Rouxel, *J. Solid State Chem*, vol. 41, p. 174, 1982.
- [9] I. Studenyak, G. Kovac, A. Orliukas, and Y. Kovacs, *Akad. Nauk. Ser. Fiz*, vol. 56, p. 86, 1992.

- [10] A. Gagor, A. Pietraszko, and D. Kaynts, *J. Solid State Chem*, vol. 178, p. 3366, 2005.
- [11] Studenyak I., Stefanovich V., Kranjcec M., Desnica D., Azhnyuk Y., Kovacs G.S., Panko V. *Solid State Ionics*, vol. 95, p. 221, 1997.
- [12] A. K. Jonscher, *Dielectric relaxation in solids*. London: Chelsea Dielectric Press, 1983.
- [13] H. Iwasaki, K. Sugii, T. Yamada, and N. Niizeki, *Appl. Phys. Lett.*, vol. 18, p. 444, 1971.
- [14] Y. Iwata, H. Koizumi, N. Koyano, I. Shibuya, and N. Niizeki, *J. Phys. Soc. Jpn*, vol. 35, p. 314, 1973.

STRAIPSNIU SĄRAŠAS DISERTACIJOS TEMA

1. A. Dziaugys, J. Banys, V. Samulionis and Y. Vysochanskii, *Dielectric and ultrasonic studies of new $Ag_{0.1}Cu_{0.9}InP_2S_6$ layered ferroelectric compound*, ISSN 1392-2114 ULTRAGARSAS (ULTRASOUND), **63** (2008) 3.
2. A. Dziaugys, J. Banys, J. Macutkevicius, and Y. Vysochanskii, *Conductivity Spectroscopy of New $AgInP_2S_6$ Crystals*, *Integrated Ferroelectrics*, **103** (2009) 52–59.
3. A. Dziaugys, J. Banys, J. Macutkevicius, and Yu. Vysochanskii, *Dielectric Properties of New $AgInP_2Se_6$ Crystals*, *Ferroelectrics*, **391** (2009) 151–157.
4. A. Dziaugys, J. Banys, J. Macutkevicius, R. Sobiestianskas and Yu. Vysochanskii, *Dipolar glass phase in ferroelectrics: $CuInP_2S_6$ and $Ag_{0.1}Cu_{0.9}InP_2S_6$ crystals*, *Phys. Status Solidi A*, **207** (2010) 1960–1967.
5. A. Dziaugys, J. Banys, J. Macutkevicius, V. Samulionis, Yu. Vysochanskii, *Dielectric spectroscopy of $CuBiP_2S_6$ crystals*. *Physica Status Solidi (c)*, **6** (2009) 2734 – 2736.
6. A. Dziaugys, J. Banys, V. Samulionis, and I. Studenyak, *Dielectric Properties of Cu_6PS_5I Single Crystals*, *Integrated Ferroelectrics*, **109** (2009) 18–26.
7. A. Dziaugys, J. Banys, Yu. Vysochanskii, *Broadband dielectric investigations of indium rich $CuInP_2S_6$ layered crystals*, *Zeitschrift für Kristallographie*, **226** (2011) 171-176.
8. A. Dziaugys, J. Banys, V. Samulionis, Yu. Vysochanskii. *Investigation of $CuInP_2S_6$ family layered crystals for ultrasonic transducers* // ISAF: 2009 18th IEEE international symposium on the applications of ferroelectrics. - Book

Series: IEEE international symposium on applications of ferroelectrics. New-York: IEEE, (2009) 116-120.

9. A. Dziaugys, J. Banys, J. Macutkevicius, Yu. Vysochanskii, I. Pritz and M. Gurzan, *Phase transitions in CuBiP₂Se₆ crystals*, *Phase transitions*, **84** (2011), 147-156.
10. A. Dziaugys, J. Banys, V. Samulionis, J. Macutkevicius, Yu. Vysochanskii, V. Shvartsman, W. Kleemann, "Ferroelectrics / Book 3", ISBN 978-953-307-455-9, Intech 2011.
11. A. Dziaugys, J. Banys, I. Studenyak, *Dielectric investigations of superionic Cu₆PS₅Br single crystal*, *Solid State Ionics*, 2011 in press, doi:10.1016/j.ssi.2011.04.011

TRUMPA INFORMACIJA APIE DISERTACIJOS AUTORIŲ

2000 - 2004 m. studijavo Vilniaus universiteto Fizikos fakultete ir įgijo elektronikos inžinerijos mokslo bakalauro laipsnį.

2004 - 2006 m. studijavo Vilniaus universiteto Fizikos fakultete ir įgijo elektronikos inžinerijos mokslo magistro laipsnį.

2006 - 2010 m. studijavo Vilniaus universiteto Fizikos mokslo krypties doktorantūroje.

Kontaktams: andrius.dziaugys@ff.vu.lt .

SUMMARY

Relevance of the Work

Today widely used ferroelectrics are investigated since the discovery of the ferroelectricity in Rochelle salt in 1920. The main property of ferroelectrics is appearance of spontaneous polarization at certain temperature, which direction can be changed by an external electric field. Nowadays the ferroelectrics containing of several ferroically active sublattices are very attractive, because interactions between these sublattices can caused novel phenomena. Antiferroelectrics, ferrielectrics and multiferroics belong to these materials. In this work new crystalline materials MNP_2X_6 ($M = Cu, Ag; N=In, Cr, Bi; X=S, Se$) were investigated, which have ferrielectric and multiferroic properties. It was also demonstrated that electric and dielectric properties of these materials can be effectively changed by doping.

Well known ferroelectric $\text{Pb}_6\text{Ge}_{11}\text{O}_3$ crystal was investigated substituting it with very little amount of copper (0.1 % and 0.5%). Even a small amount of impurities is enough to the change of phase transition temperature and emergence of the dipole glass state at the low temperatures. In addition the mixed superionic crystals $\text{Cu}_6\text{PS}_5(\text{I}_x\text{Br}_{1-x})$ were also investigated.

The dielectric and electric properties of above mentioned materials have been investigated by broadband dielectric spectroscopy methods, which allows to analyze the collective processes related to order – disorder and displacive phase transitions, ions migration and freezing of dipoles (glassy state) in wide temperature (25 K - 500 K) and frequency (10^{-5} - 3 GHz) ranges. Other investigation methods such as X ray scattering and electron microscopy can reveal the static structure of materials, but do not say anything about microscopic movements in the crystal. The advantage of other dynamic investigation methods, such as nuclear magnetic resonance and neutron scattering, is selectivity, but the broadband dielectric spectroscopy allows investigation of dynamic phenomena in a wide range of relaxation times from ps to a few years, which is not available with other methods.

By substitution or doping it becomes possible to tailor the ferroelectric materials to different properties. In this work is determined that the substitution of 10% Cu ions by Ag ions shifts the phase transition temperature of CuInP_2S_6 crystal toward lower temperatures while the addition of In ions shifts the phase transitions temperature toward the higher ones. The phase transition temperature difference is about 50 K for mentioned crystals. If the ferroelectric crystal CuInP_2S_6 is mixed with the antiferroelectric CuCrP_2S_6 the dipole glass phase occupies the middle of the phase diagram. The distribution of relaxation times has been calculated from the broadband dielectric spectra of dipolar glasses. The double potential well model for the distribution of relaxation times reveals the relation between the macroscopic and microscopic parameters of the dipolar glasses. Also the contribution of domain walls dynamics was separated from the dipole glass freezing in PGO and $\text{CuBiP}_2\text{Se}_6$ crystals.

The aim and tasks of the work

The aim of the dissertation is investigations of impurities influence on dielectric properties of ferroelectric and superionic crystals.

The tasks of the dissertation are:

1. Investigate the influence of small amount of nonferroelectric AgInP_2S_6 , antiferroelectric CuCrP_2S_6 and In to the phase transition and conductivity properties of CuInP_2S_6 crystal;
2. Investigate of the ionic conductivity and it relaxation of CuInP_2S_6 and $\text{AgInP}_2(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_6$ crystals;
3. Analyze of the antiferrielectric phase transitions of CuCrP_2S_6 and $\text{CuBiP}_2\text{Se}_6$ crystals;
4. Investigate of the dielectric dispersion of dipole glasses in middle part of a phase diagram of mixed $\text{CuIn}_x\text{Cr}_{1-x}\text{P}_2\text{S}_6$ crystals;
5. Investigate the dielectric properties of mixed superionic $\text{Cu}_6\text{PS}_5(\text{I}_x\text{Br}_{1-x})$ crystals;
6. Analyze the influence of small amount of off center Cu ions to the dielectric properties of PGO crystal;
7. Investigate the magnetic properties of mixed $\text{CuIn}_x\text{Cr}_{1-x}\text{P}_2\text{S}_6$ crystals.

Scientific novelty

1. For the first time dielectric properties of the mixed $\text{CuIn}_x\text{Cr}_{1-x}\text{P}_2\text{S}_6$ crystals were investigated in the wide frequency range 20 Hz – 3 GHz and phase diagram of this crystals family was obtained. The dipole glass phase was observed and microscopic parameters were extracted from dielectric properties.
2. For the first time was measured complex dielectric permittivity dependence on temperature (30K – 300 K) for the $\text{CuBiP}_2\text{Se}_6$. The antiferroelectric phase transition temperature was determined. At low temperatures dipole glass phase is observed in these crystals.
3. The dielectric and electric properties of newly synthesized $\text{AgInP}_2(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_6$ crystals in wide temperature range (110 K –350 K) are presented.
4. From the distribution function of relaxation times of PGO crystals the domain wall motion dynamics were separated from the dipole glass freezing.
5. For the first time the dielectric properties (20 Hz – 1 MHz) of newly synthesized $\text{Cu}_6\text{PS}_5(\text{I}_x\text{Br}_{1-x})$ mixed crystals were investigated in wide temperature range .

Practical significance

Ferroelectrics are excellent materials for industrial applications due to their high dielectric permittivity and remarkable piezoelectric or electrostrictive properties.

Statements presented for defense

4. The first-order ferroelectric phase transition in nominally pure CuInP_2S_6 is accompanied by coexistence of dipolar glass phase and ferroelectric phase at low temperatures.
5. In mixed $\text{CuIn}_x\text{Cr}_{1-x}\text{P}_2\text{S}_6$ crystals the antiferromagnetic and the antiferroelectric phase transition temperatures decrease with the increase of In^+ ions concentration. Both phase transitions disappear below critical concentration $x=0.3$. Weak third order magneto-electric activity was observed in $\text{CuIn}_x\text{Cr}_{1-x}\text{P}_2\text{S}_6$ below critical indium concentration $x=0.3$. Local order parameter distribution clearly shows dipolar glass state existence.
6. The ferroelectric phase transition in PGO crystals is mixed “order-disorder” and displacive. The doping of PGO crystals by off-center Cu ions causes the appearance of dipole glass dispersion at low temperatures.

Conclusions

CuInP_2S_6 , $\text{Ag}_{0.1}\text{Cu}_{0.9}\text{InP}_2\text{S}_6$ and $\text{CuIn}_{1+\delta}\text{P}_2\text{S}_6$ crystals

1. The first-order ferroelectric phase transition of mainly order – disorder type is observed in CuInP_2S_6 crystal doped with Ag (10%) or In (10%) at the temperatures 330 K and 285 K, respectively.
2. At low temperatures the dipole glass phase is observed even in nominally pure CuInP_2S_6 or in CuInP_2S_6 with small addition of paraelectric AgInP_2S_6 .

$\text{CuIn}_x\text{Cr}_{1-x}\text{P}_2\text{S}_6$ mixed crystals

1. A dipole glass disorder without any ferroelectric or antiferroelectric order is observed in the $\text{CuIn}_x\text{Cr}_{1-x}\text{P}_2\text{S}_6$ crystals for indium concentrations 0.4 - 0.5 .
2. The long range ferroelectric order coexists with the glassy disorder in the $\text{CuIn}_x\text{Cr}_{1-x}\text{P}_2\text{S}_6$ crystals for indium concentrations 0.7 - 1.
3. A phase transition into the antiferroelectric phase occurs at $0 \leq x \leq 0.1$ and here no glassy relaxation is observed. The antiferroelectric phase transition

temperature shifts to lower temperatures by doping CuCrP_2S_6 with 10 % of indium, however the phase transition type remains of first-order as in pure CuCrP_2S_6 .

4. The distribution functions of relaxation times of the mixed $\text{CuIn}_x\text{Cr}_{1-x}\text{P}_2\text{S}_6$ crystals calculated from the experimental dielectric spectra at different temperatures have been successfully described with the asymmetric double potential well model. From these results we calculate the local polarization distributions and temperature dependence of the macroscopic polarization and the Edwards – Anderson parameter.
5. For the ferroelectric $\text{CuIn}_x\text{Cr}_{1-x}\text{P}_2\text{S}_6$ the temperature dependence of macroscopic polarization shows a second-order phase transition.
6. For the dipolar glasses $\text{CuIn}_x\text{Cr}_{1-x}\text{P}_2\text{S}_6$ RBRF model is valid.
7. Diamagnetic dilution with In^{3+} of the antiferromagnetic compound experiences a low percolation threshold, $x_p \approx 0.3$, toward 'superparamagnetic' disorder without tendencies of blocking or forming spin glass.
8. At low temperatures the 'superparamagnetic' clusters in $x > 0.3$ compounds reveal strong magnetic anisotropy, which suggests them to behave like 'molecular magnets'.
9. Weak third order magnetoelectric activity was observed in $\text{CuIn}_x\text{Cr}_{1-x}\text{P}_2\text{S}_6$, due favorable symmetry conditions and occurrence of two kinds of ferroic ordering for $x < x_c$, antiferrielectric at $T < 100$ K and antiferromagnetic at $T < 30$ K.

$\text{CuBiP}_2\text{Se}_6$ crystals

1. At the temperature $T_c=136$ K crystal undergoes a first order antiferroelectric phase transition of displacive type. The antiferroelectric phase transition is related with the antiparallel displacement in copper and bismuth sublattice. However, not all copper ions are ordered below the antiferroelectric phase transition temperature. The non-ordered copper ions freeze at very low temperatures

Mixed $\text{Cu}_6\text{PS}_5(\text{I}_x, \text{Br}_{1-x})$ crystals

1. In mixed $\text{Cu}_6\text{PS}_5(\text{I}_x, \text{Br}_{1-x})$ crystals at high temperatures ferroelastic and at low temperatures superionic phase transitions are observed. The ferroelastic phase transition temperature of mixed $\text{Cu}_6\text{PS}_5(\text{I}_x, \text{Br}_{1-x})$ crystals shift to lower

temperatures (273 K – 268 K) with increasing bromine concentration, while superionic phase transition temperature increases (156 K – 166 K).

2. In paraelectric phase activation energy calculated from the DC conductivity have a minimum when $x=0.5$ and in ferroelectric phase the minimum is at $x=0.25$.
3. The distribution of relaxation times calculated from the impedance spectra let us to separate the conductivity in bulk and in grain boundaries.

PGO crystals

1. The ferroelectric phase transition in PGO crystals is mixed order-disorder and displacive.
2. Small amount of copper ions noticeably changes the phase transition temperature - with increasing copper concentration second order phase transition temperature moves to lower temperatures.
3. At low temperatures the dielectric dispersion in PGO crystals doped with Cu ions is caused by domain wall dynamics and dipole glass freezing. It is determined that the domain relaxation requires lower energy than for the random freezing dipoles.