

БАРИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ СЖИМАЕМОСТИ СЕГНЕТОЭЛЕКТРИКА $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$

© А.Г.Сливка, Е.И.Герзанич, П.П.Гуранич,
В.С.Шуста, В.М.Кедюлич

Ужгородский государственный университет,
294000 Ужгород, Украина
(Поступила в Редакцию 19 декабря 1995 г.)

Одной из наиболее важных и универсальных характеристик любого вещества является зависимость его объема от давления. Эта информация необходима для анализа результатов экспериментальных исследований различных физических свойств, получаемых при воздействии внешнего давления на вещество. Особый интерес в этой связи представляют исследования аномального поведения сжимаемости в окрестности структурных фазовых переходов (ФП).

В настоящей работе при помощи предложенного ранее метода [1] нами исследованы линейные и объемная сжимаемости моноклинного кристалла $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$, параметры элементарной ячейки которого при нормальных условиях соответственно равны $a = 9.378 \text{ \AA}$, $b = 7.488 \text{ \AA}$, $c = 6.513 \text{ \AA}$ и $\beta = 91.15^\circ$ [2]. Кристаллы $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ являются собственными сегнетоэлектриками, в которых при $p = p_{\text{atm}}$ и $T \cong 337 \text{ K}$ происходит непрерывный ФП в неполярную фазу с изменением симметрии $Pc \rightarrow P2_1/c$. Исследования фазовой p, T -диаграммы сегнетоэлектрика $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ и ее особенностей выполнены ранее в [3,4]. Установлено, что при гидростатическом сжатии кристалла $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ происходит понижение температуры ФП со скоростью $dT_0/dp = -220 \text{ K/GPa}$, и при давлении $p \cong 0.18 \text{ GPa}$ имеет место расщепление линии непрерывных ФП $T_0(p)$ на линии ФП второго рода $T_i(p)$ и первого рода $T_c(p)$, ограничивающие на p, T -диаграмме область несоразмерной фазы.

Относительное изменение объема кристалла при всестороннем сжатии может быть получено суммированием линейных деформаций в трех взаимно перпендикулярных направлениях. С помощью оптического интерференционного метода [1] нами исследованы линейные деформации $\Delta l_i/l_i$ кристалла $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ при повышении внешнего давления. При этом направления измерений были взаимно перпендикулярными. Два из них совпадали с кристаллографическими направлениями [100] и [010], а третье было перпендикулярно плоскости (110). Относительное изменение объема можно представить в виде

$$\frac{\Delta V}{V} = \frac{\Delta l_1}{l_1} + \frac{\Delta l_2}{l_2} + \frac{\Delta l_3}{l_3} + \frac{\Delta l_1 \Delta l_2 \Delta l_3}{l_1 l_2 l_3}. \quad (1)$$

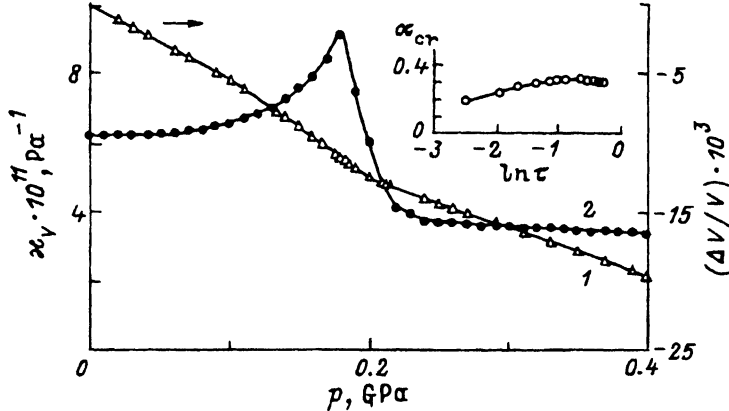


Рис. 1. Барические зависимости величины $\Delta V/V$ (1) и объемной сжимаемости κ_V (2) кристалла $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ при $T = 296$ К.

На вставке — барическая зависимость критического индекса сжимаемости α_{cr} .

Поскольку величина относительной линейной деформации для твердых тел достаточно мала (пропорциональна 10^{-3}), последним членом в (1) можно пренебречь (его величина пропорциональна 10^{-9}). Поэтому относительное изменение объема определялось суммой трех линейных деформаций.

На рис. 1 (кривая 1) приведена барическая зависимость относительного изменения объема кристалла $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$, полученная при температуре 296 К. При давлении $p_0 \cong 0.18$ ГПа на данной зависимости имеет место четко выраженная аномалия, которая связана с ФП в параэлектрическую фазу.

Путем дифференцирования зависимости $\Delta V/V(p)$ по давлению получена барическая зависимость объемной сжимаемости $\kappa_V = -\frac{1}{\Delta p} \frac{\Delta V}{V}$ (кривая 2 на рис. 1). Дифференцирование проводилось следующим образом: через каждые пять точек проводилась кривая, аппроксимируемая по методу наименьших квадратов, и в средней точке находилась производная.

Учитывая, что ФП, наблюдаемый при давлении $p_0 \cong 0.18$ ГПа и температуре $T \cong 296$ К, является близким к поликритической точке [3,4], природа которой интерпретируется в литературе по-разному [3-5], остановимся более детально на анализе барического поведения κ_V с целью определения критического индекса и коэффициентов в разложении термодинамического потенциала.

Аномальная часть сжимаемости $\kappa_V^{an}(p) = \kappa_V(p) - \kappa_V^{reg}(p)$ пропорциональна величине $(p - p_0)^{-\alpha_{cr}}$, где α_{cr} — критический индекс сжимаемости (теплоемкости и коэффициента температурного расширения). В параэлектрической фазе $p > p_0$ регулярная часть сжимаемости $\kappa_V^{reg}(p)$, как показали экспериментальные исследования, линейно уменьшается при увеличении внешнего давления. Для определения критического индекса α_{cr} была построена зависимость $\ln \kappa_V^{an}(p)$ от $\ln(p_0 - p)$ для области давлений $p < p_0$, определяющих сегнетоэлектрическую фазу.

На вставке к рис. 1 изображена зависимость α_{cr} от $\ln \tau$ (где $\tau = (p_0 - p)/p_0$), характеризующая аномальный ход объемной сжимаемости

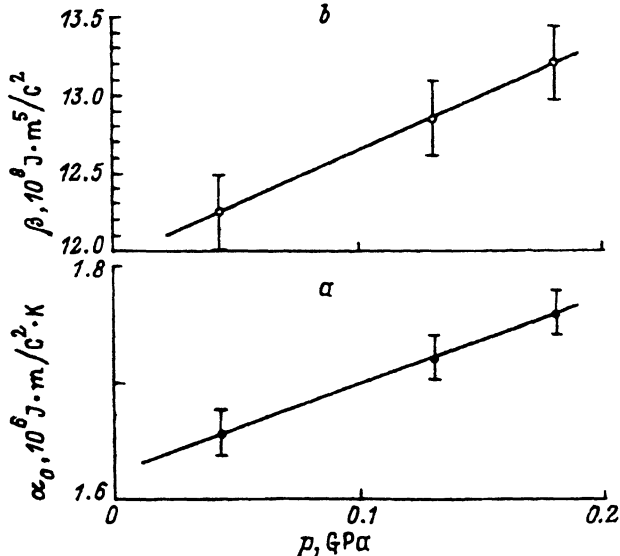


Рис. 2. Барические зависимости значений коэффициентов α_0 (а) и β (б) в разложении плотности термодинамического потенциала вдоль фазовой p, T -диаграммы кристалла $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$.

кристалла $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ в окрестности ФП. Для $-2 < \ln \tau < 0$ величина α_{cr} близка к значению 0.30 ± 0.03 , которое характерно для точки Лифшица [6]. При дальнейшем уменьшении τ ($\ln \tau < -2$) значение α_{cr} непрерывно уменьшается к величине 0.20. Такое поведение α_{cr} , по-видимому, связано с переходом от поликритического к критическому поведению.

ФП в собственном сегнетоэлектрике $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ в приближении жидкостноподобной модели кристалла при одномерной модуляции в несоизмерной фазе могут быть описаны с помощью разложения плотности термодинамического потенциала Φ по степеням параметра порядка $\eta = P_s$ (P_s — спонтанная поляризация) с учетом его пространственных производных [7]

$$\Phi = \Phi_0 + \frac{\alpha}{2}\eta^2 + \frac{\beta}{2}\eta^4 + \frac{\gamma}{2}\eta^6 + \frac{\delta}{2}\left(\frac{d\eta}{dz}\right)^2 + \frac{g}{2}\left(\frac{d^2\eta}{dz^2}\right)^2 + \dots, \quad (2)$$

где $\alpha = \alpha_0(T - T_0)$, β , γ , δ и g — коэффициенты разложения, которые в общем случае зависят от внешнего давления. При ФП ($T = T_0$) $\alpha = 0$, а $\alpha_0 = 1/\varepsilon_0 C_W$, где C_W — константа Кюри-Вейсса.

Для ФП второго рода по скачку сжимаемости $\Delta \kappa_V$ и известным значениям α_0 и dT_0/dp , используя обычное соотношение

$$\Delta \kappa_V = \frac{\alpha_0}{2\beta} \left(\frac{dT_0}{dp}\right)^2, \quad (3)$$

можно определить коэффициент β в разложении термодинамического потенциала (2). Величина скачка $\Delta \kappa_V$ была получена с помощью экстраполяции зависимости κ_V^{-2} от $p - p_0$ к давлению $p = p_0$. Найденное таким образом значение $\Delta \kappa_V$ при ФП составило величину $5.67 \cdot 10^{-11} \text{ Pa}^{-1}$.

Для кристалла $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ при $p = 0.18$ ГПа постоянная Кюри-Вейсса $C_W = 0.642 \cdot 10^5$ К, а коэффициент $dT_0/dp = -220$ К/ГПа. Подставляя эти данные в (3), находим $\beta = 13.2 \cdot 10^8 \text{ J} \cdot \text{m}^5/\text{C}^2$.

Аналогичные исследования и анализ барического поведения изотермической объемной сжимаемости $\chi_V(p)$ были проведены также и для других температур в области $T > 296$ К. Полученные результаты совместно с результатами выполненных ранее исследований диэлектрических свойств кристаллов $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ при высоких давлениях [3,4] позволили изучить барическое поведение коэффициентов α_0 и β в разложении для плотности термодинамического потенциала вдоль фазовой p, T -диаграммы по линии $T_0(p)$. Результаты исследований приведены на рис. 2, из которого видно, что с приближением к поликритической точке ($p_0 \cong 0.18$ ГПа) вдоль фазовой диаграммы имеет место увеличение коэффициентов α_0 и β , т.е. расщепление линии $T_0(p)$ происходит при положительном значении β . При этом происходит обращение в нуль коэффициента δ [8]. Таким образом, из исследований изотермической объемной сжимаемости вдоль фазовой p, T -диаграммы следует, что с увеличением давления ФП в кристалле $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ удаляется от трикритической точки ($\beta = 0$), которая, очевидно, существует в области отрицательных давлений, приближаясь к точке Лифшица ($\beta > 0, \delta = 0$).

Список литературы

- [1] Шуста В.С., Гуранич П.П., Герзанич Е.И., Сливка А.Г., Бобела В.А. УФЖ **40**, 9, 959 (1995).
- [2] Dittmar G., Schafer H. Z. Naturforsch. **B 29**, 5-6, 312 (1974).
- [3] Slivka A.G., Gerzanich E.I., Guranich P.P., Shusta V.S. Ferroelectrics **103**, 71 (1990).
- [4] Shusta V.S., Gerzanich E.I., Slivka A.G., Guranich P.P., Bobela V.A. Ferroelectrics **45**, 61 (1993).
- [5] Высочанский Ю.М., Майор М.М., Ризак В.М., Сливка В.Ю., Хома М.М. ЖЭТФ **95**, 4, 1355 (1989).
- [6] Kaski K., Selke W. Phys. Rev. **B 31**, 5, 3128 (1985).
- [7] Струков Б.А., Леванюк А.П. Физические основы сегнетоэлектрических явлений в кристаллах. М. (1983). 239 с.
- [8] Шуста В.С. Автореф. канд. дис. Ужгород (1995). 18 с.