

© 1992

## ВЛИЯНИЕ ОДНООСНОГО СЖАТИЯ НА ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ СЕГНЕТОЭЛЕКТРИКОВ $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ И $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$

Ю. М. Высочанский, С. И. Перечинский, И. П. Приц, В. М. Ризак,  
И. М. Ризак, А. А. Сейковская

Для собственных одноосных сегнетоэлектриков  $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$  и  $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$  изучено влияние одноосного сжатия на температурные зависимости двупреломления и диэлектрической проницаемости. Сопоставлено влияние сжатия на сегнетоэлектрический фазовый переход (ФП) в  $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$  и на ограничивающие несоразмерную (НС) фазу переходы в  $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ . Наблюдаемые барические скорости изменения температур ФП и интервала НС фазы согласуются с рассчитанными в приближении, учитывающем наличие наряду с точкой Лифшица и трикритической точки на диаграмме состояний исследованных кристаллов. Установлены изменение при замене серы на селен соотношения барических скоростей температур ФП для разных одноосных механических напряжений и слабая чувствительность НС фазы к сжатию вдоль оси модуляции структуры. Предположено, что эти проявления анизотропии связаны с особенностями линейного взаимодействия мягкой оптической и акустических фононных ветвей.

Разнообразие проявлений анизотропии свойств одноосных сегнетоэлектриков типа  $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$  иллюстрируется тем, что при замещении серы на селен в ряду  $\text{Sn}_2\text{P}_2(\text{Se}_x\text{S}_{1-x})_6$  при  $x > 0.28$  возникает несоразмерная фаза с одной осью модуляции структуры, ориентированной вблизи кристаллографического направления  $[001]$  [1, 2]. Интересной особенностью НС фазы является наблюдаемый во всей области ее существования на диаграмме температура—состав «инвариантный» эффект [2], равенство нулю коэффициента теплового расширения вдоль направления  $[100]$ , к которому близка ориентация вектора спонтанной поляризации. НС фаза в  $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$  также может быть индуцирована гидростатическим сжатием [3]. Однако влияние на фазовые переходы в рассматриваемых кристаллах таких изотропных воздействий, как изменение концентрации твердого раствора или всестороннее сжатие, заметно отличается с ростом содержания селена при атмосферном давлении — последовательно достигается точка Лифшица ( $x_{\text{ТЛ}} \approx 0.28$ ) и виртуальная трикритическая точка ( $x_{\text{ТКТ}} \approx 0.68$ ) [4], тогда как при сжатии  $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ , согласно выполненному в [5] анализу экспериментальных данных, трикритическая точка предшествует точке Лифшица. Представляет интерес установление проявлений особенностей анизотропии НС фазы при анизотропных механических напряжениях. С этой целью в настоящей работе изучено влияние одноосных сжатий на температурные зависимости двупреломления и низкочастотной диэлектрической проницаемости кристаллов  $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$  и  $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ .

Исследования двупреломления  $\delta$  ( $\Delta n$ ) проводились методом Сенармона. В качестве источника света служил лазер ЛГН-114 с длиной волны  $\lambda = 0.63$  мкм. Диэлектрическая проницаемость изучалась с помощью моста переменного тока R5058. Исследовались образцы, выращенные методами газотранспортных реакций и Бриджмена. Они представляли собой рентгеновски ориентированные кубики размером  $3 \times 3 \times 3$  мм. Декартова ось  $Y$  совмещалась с направлением  $[010]$ , вдоль которого направлена ось симметрии второго порядка. Оси  $X$  и  $Z$  лежали в плоскости симметрии моноклинной ячейки, причем ось  $X$  совпадала с направ-

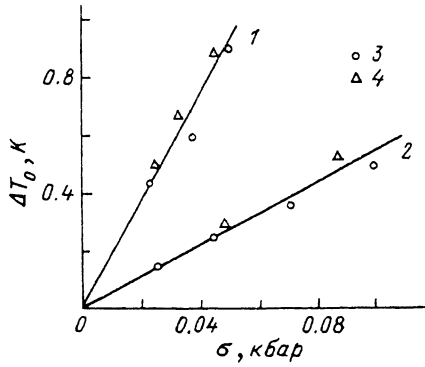


Рис. 1. Барические сдвиги температур фазовых переходов кристалла  $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$  при одноосном сжатии  $\sigma_{xx}$  (1) и  $\sigma_{yy}$  (2), полученные по данным измерений диэлектрической проницаемости (3) и дупреломления (4).

анализатора  $\varphi \sim \delta$  ( $\Delta n$ ) не хуже  $30''$ .

При температуре фазового перехода  $T_0$  наблюдается излом зависимости  $\varphi$  ( $T$ ). Увеличение  $\sigma_{11}$  и  $\sigma_{22}$  обуславливает сдвиг излома  $\varphi$  ( $T$ ) в область низких температур. При этом скорости понижения температуры ФП составляют  $-18 \pm 1$  и  $-5.5 \pm 0.5$  К/кбар для направлений  $X$  и  $Y$  соответственно. В то же время в пределах точности эксперимента не зафиксировано сдвига температуры ФП при сжатии в направлении оси  $Z$ . Это означает, что  $dT_0/d\sigma_{33} < 1$  К/кбар. С использованием полученных данных определен объемный барический коэффициент  $dT_0/dP = \sum_i dT_0/d\sigma_{ii} = -23.5 \pm 1$  К/кбар. Эта величина находится

в хорошем согласии со значением  $-22 \pm 1$  К/кбар, найденным непосредственно из эксперимента по гидростатическому сжатию  $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$  [3].

Дополнительную информацию о барическом сдвиге температуры ФП дают исследования температурной зависимости диэлектрической проницаемости при разных значениях  $\sigma_{ii}$ . При увеличении давления максимум диэлектрической проницаемости сдвигается в область низких температур. Размытия аномалии при достигаемых значениях сжатия не наблюдается. Также не обнаружено изменения константы Кюри—Вейсса. Барические скорости сдвига максимума  $\epsilon$  ( $T$ ) хорошо согласуются с результатами измерений дупреломления (рис. 1).

На рис. 2 приведены температурные зависимости диэлектрической проницаемости кристаллов  $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ . При  $T_i$  наблюдается симметричный максимум  $\epsilon$  ( $T$ ), который сдвигается в область низких температур с ростом сжатия. В достигаемом диапазоне сжатий изменения вида аномалии  $\epsilon$  ( $T$ ) при  $T_i$  не обнаружено. Барические коэффициенты сдвига температуры ФП из пара- в НС фазу при одноосном сжатии вдоль  $X$  и  $Y$  равны соответственно  $-4.4 \pm 0.5$  и  $-9 \pm 1$  К/кбар. При сжатии вдоль  $Z$  сдвига максимума  $\epsilon$  ( $T$ ) не обнаружено. Обращает на себя внимание тот факт, что для  $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$   $dT_i/d\sigma_{yy} > dT_i/d\sigma_{xx}$ , тогда как для  $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ ,  $dT_0/d\sigma_{yy} < dT_0/d\sigma_{xx}$ .

В окрестности ФП с НС в сегнетофазу наблюдается скачок зависимости  $\epsilon$  ( $T$ ) (рис. 2), по положению которого определялась  $T_c$ . С ростом  $\sigma_{ii}$  он сдвигается в область низких температур. Следует отметить, что наряду со сдвигом скачка наблюдается также размытие аномалии  $\epsilon$  ( $T$ ): скорость понижения температуры максимума  $\epsilon$  ( $T$ ) более чем в два раза выше темпа сдвига скачка  $\epsilon$  ( $T$ ). При этом барические коэффициенты сдвига температуры ФП  $T_c$  составляют  $-8 \pm 1$  и  $-16 \pm 1$  К/кбар соответственно для  $\sigma_{xx}$  и  $\sigma_{yy}$  (рис. 3). При воздействии в направлении  $Z$  сдвиг  $T_c$  не обнаружен.

Как видно из рис. 3, при одноосном сжатии кристаллов  $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$  по направлениям  $X$  и  $Y$  температурный интервал существования НС фазы увеличивается. Отметим, что темп ушерения НС фазы при сжатии вдоль  $Y$  выше, чем при сжатии вдоль оси  $X$ . Воздействие  $\sigma_{zz}$  не изменяет интервал НС фазы. В целом

лением [100]. В диэлектрических измерениях в качестве контактов использовалась индий-галлиевая или серебряная паста. Температура образцов контролировалась медь-константановой термопарой с помощью компаратора напряжений с точностью 0.01 К. Скорость изменения температуры не превышала 0.2 К/мин. Точность измерения угла поворота

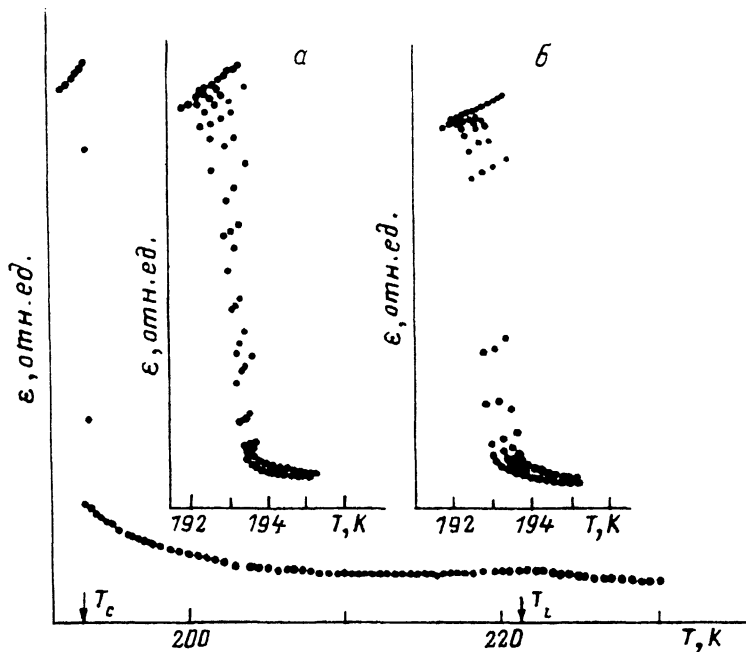


Рис. 2. Температурная зависимость диэлектрической проницаемости кристалла  $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ .

На вставках — в окрестности фазового перехода с несоизмерной в сегнетофазу при различных значениях одноосного сжатия  $\sigma_{ij}$ : а)  $\sigma_{xx}$ , кбар: 1—0, 2—0.023, 3—0.036, 4—0.050; б)  $\sigma_{yy}$ , кбар: 1—0, 2—0.019, 3—0.030, 4—0.046.

полученные данные для  $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$  находятся в хорошем согласии с результатами исследований влияния гидростатического сжатия на ФП в этом материале ( $dT_c/dP = -24 \pm 1$  К/кбар,  $dT_l/dP = -16 \pm 1$  К/кбар) [3]. Настоящие данные также согласуются с результатами рентгеноструктурных исследований [6], согласно которым относительное изменение межплоскостного расстояния в  $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$  при  $T_c$  в направлении оси X равно  $1.8 \cdot 10^{-3}$  и в направлении Y —  $4.3 \cdot 10^{-3}$ .

Проанализируем полученные результаты в рамках феноменологического подхода. С учетом упругой части термодинамический потенциал имеет вид [7]

$$F = F_0 + \left( \frac{\alpha}{2} + \frac{q\sigma}{C} + \frac{\lambda\sigma\sigma}{2CC} \right) \eta^2 + \left( \frac{\beta}{4} - \frac{q\sigma}{2C} - \frac{\lambda q\sigma}{CC} \right) \eta^4 + \gamma \eta^6. \quad (1)$$

Здесь  $\alpha, \beta, \gamma$  — коэффициенты термодинамического потенциала;  $C = C_{ijkl}$  — тензор упругих модулей;  $\sigma_{ij}$  — упругая сила, сопряженная деформации  $U$ ;  $\alpha, \gamma, \lambda, q$  — положительные величины.

Из (1) получаем

$$T_0^g = T_0 - 2q\sigma/(\alpha C),$$

где  $T_0^g$  — температура ФП при одноосном сжатии  $\sigma_{ij}$  кристалла. Барический сдвиг температуры перехода при известных значениях  $\alpha$  [4] и  $C_{ij}$  [8] позволяет определить компоненты тензора электрострикции  $q_{ij}$ . Используя полученные данные, по  $dT_0/d\sigma_{ij}$  находим, что для сегнетоэлектрика  $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$   $q_{xx} = 4.7 \cdot 10^9$ ,  $q_{xy} = 1.6 \cdot 10^9$  Дж·м/Кл<sup>2</sup>. Согласно температурной зависимости межплоскостного расстояния в  $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$  [2],  $q_{xx} = 3.5 \cdot 10^9$  Дж·м/Кл<sup>2</sup>.

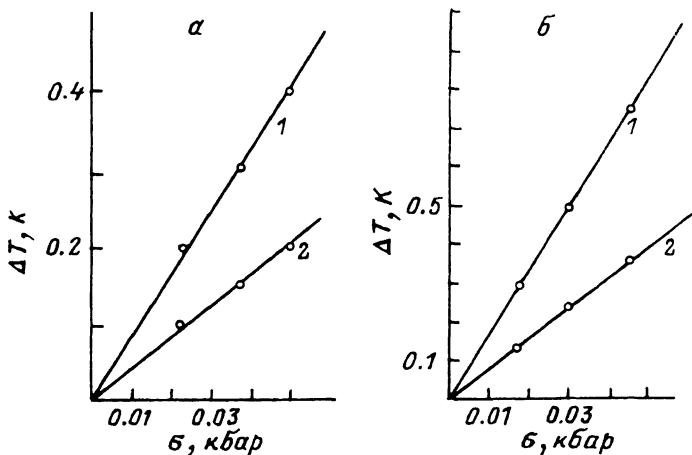


Рис. 3. Барические сдвиги температур фазовых переходов  $T_c$  (1) и  $T_j$  (2) в кристалле  $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$  при одноосном сжатии.

$a - \sigma_{xx}$ ,  $b - \sigma_{yy}$ .

Для анализа ФП в НС фазу в термодинамическом потенциале нужно учесть неоднородную часть

$$F_{\text{неодн}} = \frac{\delta}{2} \left( \frac{d\eta}{dz} \right)^2 + \frac{g}{4} \left( \frac{d^2\eta}{dz^2} \right)^2 + \frac{\kappa}{2} u \left( \frac{d\eta}{dz} \right)^2. \quad (2)$$

Здесь  $\delta < 0$ ,  $g$  и  $\kappa > 0$ . Последний член позволяет описать влияние упругих сил на пространственно-неоднородное распределение параметра порядка. После минимизации полное выражение для аномальной части плотности термодинамического потенциала имеет вид

$$F = F_0 + \left( \frac{\alpha}{2} + \frac{q\sigma}{C} + \frac{\lambda\sigma\sigma}{2CC} \right) \eta^2 + \left( \frac{\beta}{4} - \frac{qg}{2C} - \frac{\lambda q\sigma}{CC} \right) \eta^4 + \gamma\eta^6 + \left( \frac{\delta}{2} + \frac{\kappa\sigma}{C} \right) \left( \frac{d\eta}{dz} \right)^2 + \frac{g}{4} \left( \frac{d^2\eta}{dz^2} \right)^2 + \dots \quad (3)$$

Отсюда видно, что одноосным (или гидростатическим) сжатием можно изменять значения коэффициентов  $\alpha^*$ ,  $\beta^*$  и  $\delta^*$  при инвариантах  $\eta^2$ ,  $\eta^4$  и  $(d\eta/dz)^2$  соответственно. В [4] отмечалось, что ожидаемый переход непосредственно из пара- в сегнетофазу для кристалла  $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$  близок к трикритической точке. Поэтому для упрощения дальнейшего анализа воспользуемся приближением  $\beta^* = 0$ . При таком условии термодинамический потенциал сегнетофазы имеет вид

$$F_c = F_0 + \frac{\alpha^*}{2} \eta^2 + \gamma\eta^6. \quad (4)$$

Для НС фазы в одногармоническом приближении имеем [5]

$$F_{\text{нс}} = \frac{\alpha^*(k)}{4} \eta_k^2 + \frac{5}{96} \gamma \eta_k^6, \quad \alpha^*(k) = \alpha^* + \delta k^2 + g k^4. \quad (5)$$

После минимизации находим выражение для термодинамических потенциалов сегнетофазы

$$F_c = \frac{1}{3} \left( \frac{\alpha^{*2}}{\gamma} \right)^{1/2} \quad (6)$$

и НС фазы

$$F_{\text{нс}} = \frac{1}{3} \left( \frac{(\alpha^* - \delta^{*2}/(2g))^2}{5\gamma} \right)^{1/2}. \quad (7)$$

Таким образом, ФП второго рода из пара- в НС фазу происходит по линии

$$\alpha_1 = \delta^{*2}/(2g), \quad (8)$$

а ФП первого рода из НС в сегнетофазу образует линию  $\alpha_c$ , которую находим из равенства потенциалов (6) и (7)

$$\alpha_c = -0.7\delta^{*2}/g. \quad (9)$$

Так как  $\delta^* = [\delta/2 + (\kappa/c)\sigma]$ , то из выражений (8) и (9) следует, что одноосное сжатие должно приводить к изменению температур переходов  $T_i$  и  $T_c$ . С использованием экспериментальных данных о сдвиге точек ФП при одноосном сжатии можно определить скорость изменения  $\delta$  с ростом  $\delta_{ij}$ . Привлекая необходимые сведения о термодинамических параметрах кристалла  $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$  из [4] и значение  $dT_i/d\sigma_{ij}$ , находим  $d\delta/d\sigma_{xx} = 1.5 \cdot 10^{-18}$  и  $d\delta/d\sigma_{yy} = 3.98 \cdot 10^{-18}$ , а по данным о сдвиге  $T_c$  получаем  $d\delta/d\sigma_{xx} = 1.2 \cdot 10^{-18}$  и  $d\delta/d\sigma_{yy} = 2.84 \cdot 10^{-18}$  Дж·м<sup>3</sup>/Кл<sup>2</sup>·Па. Неплохое согласие между этими оценками свидетельствует о применимости потенциала (4) с учетом близости к трикритической точке (приближение  $\beta^* = 0$ ) для описания  $\sigma$ - $T$  диаграммы кристаллов  $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ .

Следует отметить, что в рассмотренном нами одногармоническом приближении нельзя объяснить поведение диэлектрической проницаемости при уменьшении температуры к  $T_c$  на низкотемпературной границе и уменьшение  $\epsilon$  в окрестности  $T_c$  при сжатии кристалла. Для объяснения этих фактов необходимо, по-видимому, учитывать и высшие гармоники в модуляции структуры [9, 10].

Примечательной является слабая чувствительность температур ФП в исследованных кристаллах к сжатию вдоль оси  $Z$ , вблизи которой направлен волновой вектор модуляции структуры в НС фазе. Также обращает на себя внимание изменение соотношения барических скоростей понижения критических температур при замещении серы на селен: в  $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$   $dT_0/d\sigma_{xx} > dT_0/d\sigma_{yy}$ , тогда как в  $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$   $dT_i/d\sigma_{xx}$ ,  $dT_i/d\sigma_{yy}$  и  $dT_c/d\sigma_{xx} < dT_c/d\sigma_{yy}$ . Указанные факты могут быть объяснены как следствие анизотропии взаимодействия мягкой оптической ветви с акустическими. Одноосное сжатие повышает определенные упругие модули. При этом увеличиваются частоты продольных акустических фононов и при наличии их линейного взаимодействия с мягкой оптической ветвью последняя отталкивается в сторону больших энергий. Например, при ФП в НС фазу ( $T_i$ )

конденсируются при  $K_z > 0$  связанные оптический и акустический фононы, обладающие в этом направлении волнового вектора одинаковой симметрией  $A$  (такому взаимодействию соответствует инвариант  $h(dP_x/dz)U_{xz}$ ). Однако вдоль направления  $K_z$  в зоне Бриллюэна полносимметричной является и квазипродольная акустическая ветвь, собственный вектор которой содержит деформации  $U_{xz}$ . Сжатие  $\sigma_{zz}$  повышает упругий модуль  $C_{zz}$ . При этом тормозится понижение частоты мягкой оптической ветви, что и является причиной очень малой величины барической скорости понижения температур ФП при таком механическом напряжении.

Таким образом, на основании результатов исследований температурных зависимостей двупреломления и диэлектрической проницаемости при различных значениях одноосного сжатия установлены  $\sigma_{ii-T}$  диаграммы кристаллов  $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$  и  $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ , и выполнен их анализ в рамках феноменологического подхода. Обнаружены изменение анизотропии барических коэффициентов сдвига температур ФП при переходе от  $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$  к  $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$  и слабое влияние одноосного сжатия вдоль оси модуляции НС фазы на температурный интервал ее существования.

#### Список литературы

- [1] Гомоннай А. В., Грабар А. А., Высочанский Ю. М., Беляев А. Д., Мацулин В. Ф., Гурзан М. И., Сливка В. Ю. // ФТТ. 1981. Т. 23. № 12. С. 3602—3606.
- [2] Парсамян Т. К., Хасанов С. С., Шехтман В. Ш., Высочанский Ю. М., Сливка В. Ю. // ФТТ. 1985. Т. 27. № 11. С. 3327—3331.
- [3] Сливка А. Г., Герзанич Е. И., Тягур Ю. И., Яцкович И. И. // УФЖ. 1986. Т. 31. № 9. С. 1372—1374.
- [4] Высочанский Ю. М., Майор М. М., Ризак В. М., Перечинский С. И., Сливка В. Ю., Хома М. М. // Изв. АН СССР. 1990. Т. 54. № 4. С. 677—681.
- [5] Высочанский Ю. М., Майор М. М., Ризак В. М., Сливка В. Ю., Хома М. М. // ЖЭТФ. 1989. Т. 95. № 4. С. 1355—1365.
- [6] Парсамян Т. К., Шехтман В. Ш. // Препринт ИФТТ АН СССР. Черногловка, 1988. С. 18.
- [7] Струков Б. А., Леванюк А. П. Физические основы сегнетоэлектрических явлений в кристаллах. М.: Наука, 1983. 239 с.
- [8] Валявичюс В. В. // Автореф. канд. дис. Вильнюс, 1991. С. 16.
- [9] Головкин В. А. // ЖЭТФ. 1988. Т. 94. № 2. С. 182—197.
- [10] Высочанский Ю. М., Мотря С. Ф., Перечинский С. И., Ризак В. М., Ризак И. М., Сливка В. Ю. // УФЖ. 1991. Т. 36. № 5. С. 728—732.

Ужгородский  
государственный университет

Поступило в Редакцию  
10 сентября 1991 г.  
В окончательной редакции  
12 мая 1992 г.