

Фазовые переходы в сегнетоэлектриках $(\text{Sn}_{1-x}\text{In}_{(2/3)x})_2\text{P}_2\text{S}_6$ при высоких давлениях

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

Ужгородский государственный университет,
294000 Ужгород, Украина

(Поступила в Редакцию 20 октября 1998 г.)

Исследованы новые сегнетоэлектрические твердые растворы $(\text{Sn}_{1-x}\text{In}_{(2/3)x})_2\text{P}_2\text{S}_6$ при высоких гидростатических давлениях. Определена область существования несоразмерной структуры. Обнаружен эффект динамического сдвига температуры фазового перехода несоразмерная–сегнетоэлектрическая фаза при увеличении скорости изменения температуры и появление ”обратного гистерезиса”. Исследованы особенности его проявления в данных кристаллах.

Кристаллы $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ являются к настоящему времени единственными собственными сегнетоэлектриками, в которых изоморфное замещение $\text{S} \rightarrow \text{Se}$ [1], а также гидростатическое давление [2] приводят к реализации на диаграмме состояния новой поликритической точки — точки Лифшица (ТЛ) и образованию несоразмерной фазы (НС). В данной работе проведены исследования влияния замещения ионов $\text{Sn} \rightarrow \text{In}$ на координаты ТЛ и диэлектрические свойства в области несоразмерных фазовых переходов в новых твердых растворах $(\text{Sn}_{1-x}\text{In}_{(2/3)x})_2\text{P}_2\text{S}_6$.

Исследовались монокристаллы твердых растворов на основе гексатиогиподифосфата олова $(\text{Sn}_{1-x}\text{In}_{(2/3)x})_2\text{P}_2\text{S}_6$, выращенные методом химического транспорта. Для синтеза использовали элементарные высокочистые компоненты, в качестве транспортера использовался йод. Температурные режимы не отличались от режимов, которые приняты оптимальными для выращивания кристаллов $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$. Получены монокристаллы твердых растворов $(\text{Sn}_{1-x}\text{In}_{(2/3)x})_2\text{P}_2\text{S}_6$ при $x = 0.028; 0.05; 0.07$ размерами $2 \times 2 \times 2 \text{ mm}^3$. Природа твердых растворов идентифицирована как твердый раствор замещения с вычитанием, т.е. при замещении олова на индий для компенсации зарядов образуются вакансии в подрешетке олова ($3\text{Sn}^{2+} \rightarrow 2\text{In}^{3+}$). Полученные кристаллы имели ярко выраженную огранку.

Исследования диэлектрической проницаемости ϵ и тангенса угла диэлектрических потерь $\text{tg } \delta$ осуществлялись с помощью моста Е7–12 на частоте 1 МГц в динамическом режиме со скоростью изменения температуры 0.5–11 К/мин. Давление создавалось с помощью камеры высокого гидростатического давления с рабочим объемом 5 cm^3 . Образец нагревался и охлаждался вместе с камерой. Измерение температуры образца осуществлялось с помощью медь-константановой термопары. Давление контролировалось с точностью $\pm 1 \text{ МПа}$. В качестве среды, передающей давление, использовался керосин. Измерения проводились на образцах, ориентированных вдоль кристаллографического направления [100].

При атмосферном давлении на температурных зависимостях ϵ в кристаллах $(\text{Sn}_{1-x}\text{In}_{(2/3)x})_2\text{P}_2\text{S}_6$ с $x = 0.028; 0.05; 0.07$ обнаружена аномалия, соответствующая сег-

нетоэлектрическому фазовому переходу (ФП). Температура ФП, определенная по максимальным значениям ϵ , при увеличении содержания In незначительно уменьшается ($\approx 0.5 \text{ K}$ на $1 \text{ mol.}\%$). В максимуме ϵ достигает величины $\epsilon_{\text{max}} = 7000$. На рис. 1 приведены температурные зависимости обратной диэлектрической проницаемости кристалла $(\text{Sn}_{1-x}\text{In}_{(2/3)x})_2\text{P}_2\text{S}_6$ с $x = 0.028$ при различных гидростатических давлениях и фазовая p, T диаграмма. Увеличение давления приводит к сдвигу ФП в область низких температур. При этом, как и в $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ [3], проявляются изломы на зависимостях ϵ^{-1} , которые свидетельствуют о расщеплении ФП при T_0 на два: ФП параэлектрическая — НС фазы при T_i и ФП НС — сегнетоэлектрическая фазы при T_c . Вместе с этим, так же как и в кристаллах твердых растворов $\text{Sn}_2\text{P}_2(\text{Se}_y\text{S}_{1-y})_6$, $(\text{Pb}_y\text{Sn}_{1-y})_2\text{P}_2\text{S}_6$ [3,4], в точке расщепления ($p = p_L$) имеет место аномальное поведение барической зависимости константы Кюри–Вейсса $C_W(p)$ и зависимости $\epsilon_{\text{max}}(p)$. Начальные барические коэффициенты сдвига температур фазовых переходов для $x = 0; 0.028; 0.05$ соответственно равны $\partial T_0/\partial p = -220; -225; -237 \text{ K/GPa}$. Увеличение содержания In сдвигает точку Лифшица в область больших давлений. Для $x = 0, 0.028, 0.05$ барические координаты ТЛ следующие: $p_L = 180, 210, 250 \text{ МПа}$. При этом температурная область существования несоразмерной фазы при сжатии увеличивается быстрее для кристаллов с большим содержанием In (при $p = 400 \text{ МПа}$ $T_i - T_c = 15 \text{ K}$ для $x = 0.028$).

В кристаллах $(\text{Sn}_{1-x}\text{In}_{(2/3)x})_2\text{P}_2\text{S}_6$ по сравнению с чистым $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ было замечено более сильное проявление процессов релаксации диэлектрической проницаемости в окрестности ФП. С целью детального изучения этих процессов проведены исследования температурных зависимостей ϵ и $\text{tg } \delta$, снятых в режимах нагревания и охлаждения при разных скоростях изменения температуры вдоль фазовой p, T диаграммы данных кристаллов.

В исследованных кристаллах при давлениях $p > p_L$ обнаружен ”обратный гистерезис”, проявляющийся в том, что температура ФП соразмерная–несоразмерная фазы при нагревании оказывается меньше температуры ФП при охлаждении. На рис. 2 приведены температурные зависимости $\epsilon(T)$ в окрестности T_c ($p = 420 \text{ МПа}$) для

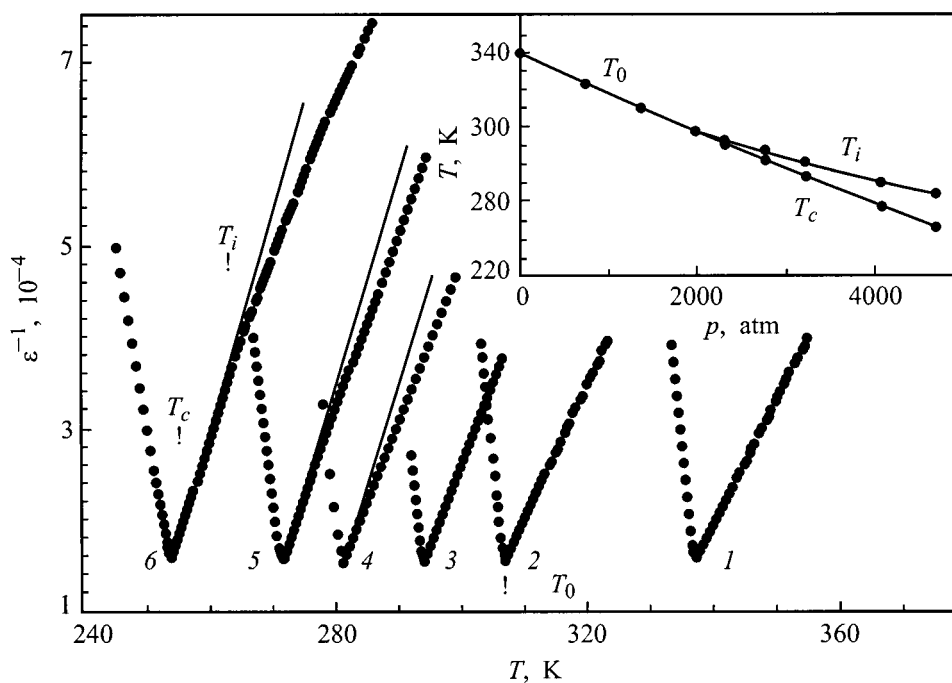


Рис. 1. Температурные зависимости обратной диэлектрической проницаемости ε^{-1} для кристалла $(\text{Sn}_{1-x}\text{In}_{(2/3)x})_2\text{P}_2\text{S}_6$, $x = 0.028$ при различных значениях гидростатического давления p , МПа: 1 — 0.1; 2 — 130; 3 — 215; 4 — 278; 5 — 324; 6 — 400. На вставке: p, T — диаграмма кристалла $(\text{Sn}_{1-x}\text{In}_{(2/3)x})_2\text{P}_2\text{S}_6$, $x = 0.028$.

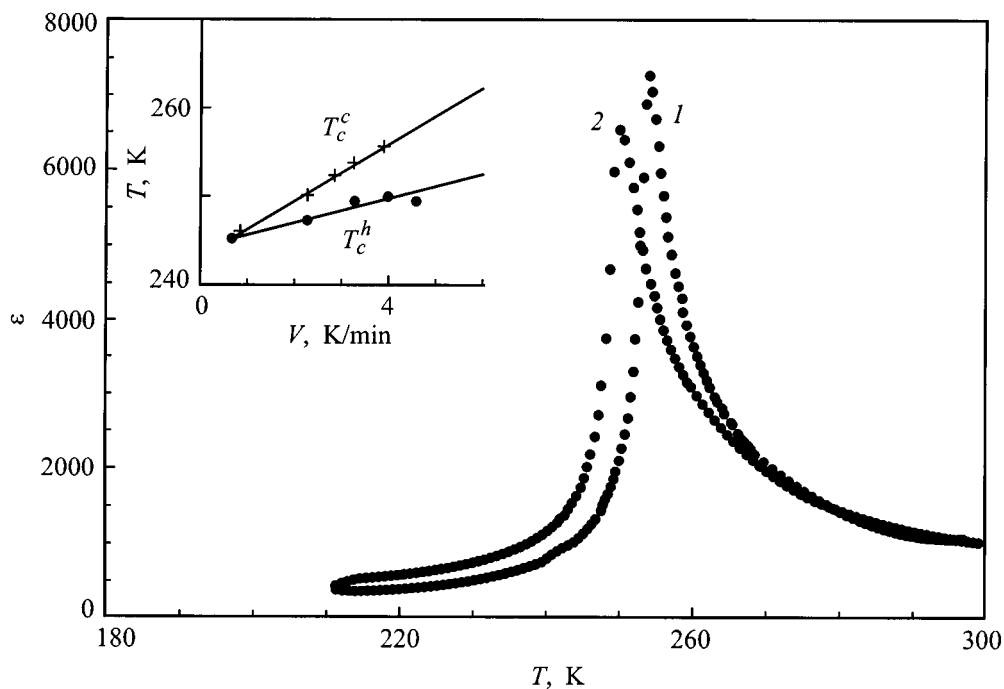


Рис. 2. Температурные зависимости диэлектрической проницаемости ε для кристалла $(\text{Sn}_{1-x}\text{In}_{(2/3)x})_2\text{P}_2\text{S}_6$, $x = 0.028$ при $p = 420$ МПа, снятые при скорости изменения температуры $V = 3.3$ К/мин: 1 — охлаждение; 2 — нагрев. На вставке: зависимость температуры фазового перехода соразмерная-несоразмерная фазы при нагревании — T_c^h и охлаждении — T_c^c от скорости изменения температуры V .

кристалла $(\text{Sn}_{1-x}\text{In}_{(2/3)x})_2\text{P}_2\text{S}_6$ с $x = 0.028$. Скорость изменения температуры равнялась 3.3 K/min. Значения температур ФП при нагревании и охлаждении соответственно равны $T_c^h = 248.5$ и $T_c^c = 255.7$ К.

Аналогичные явления наблюдались ранее для ФП соразмерная–модулированная фазы в прустите [5] и кристаллах $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ [6] при атмосферном давлении и объясняются влиянием подсистемы электронов, локализованных на уровнях прилипания на решеточную подсистему, в которой происходит ФП [6]. В кристаллах $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ данные явления не обнаружены. Следовательно, их возникновение в твердых растворах $(\text{Sn}_{1-x}\text{In}_{(2/3)x})_2\text{P}_2\text{S}_6$ ($x = 0$), очевидно, обусловлено замещением ионов Sn на In в катионной подрешетке. По сравнению с Ag_3AsS_3 и $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ сдвиг температур ФП в кристаллах $(\text{Sn}_{1-x}\text{In}_{(2/3)x})_2\text{P}_2\text{S}_6$ имеет свои особенности. Существенный сдвиг температуры ФП, так же как и в прустите, имеет место при скоростях изменения температуры $V = 0 - 10$ K/min в отличие от $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$, где V на порядок выше. При увеличении скорости изменения температуры в кристаллах $(\text{Sn}_{1-x}\text{In}_{(2/3)x})_2\text{P}_2\text{S}_6$ в отличие от Ag_3AsS_3 и $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ температура T_c^h аналогично T_c^c также возрастает (см. вставку на рис. 2). Величина температурного сдвига ФП при охлаждении и нагревании не зависит от исходной температуры измерений, а существенная релаксация диэлектрической проницаемости наблюдается в довольно широком интервале температур $T_c \pm 40$ К в окрестности ФП (для $p = 420$ МПа). При постоянных значениях V разница температур $T_c^c - T_c^h$ уменьшается с уменьшением p и становится равной нулю при давлениях $p \approx p_L$. Это дополнительно указывает на то, что явление ”обратного гистерезиса”, очевидно, присуще только несоразмерным фазовым переходам.

Список литературы

- [1] Т.К. Парсямян, С.С. Хасанов, В.Ш. Шехтман. ФТТ **27**, 3, 858 (1985).
- [2] A.G. Slivka, E.I. Gerzanich, P.P. Guranich, V.S. Shusta. *Ferroelectrics* **103**, 71 (1990).
- [3] А.Г. Сливка, Е.И. Герзанич, П.П. Гуранич, В.С. Шуста, В.М. Кедюлич. УФЖ **42**, 2, 211 (1997).
- [4] V.S. Shusta, E.I. Gerzanich, A.G. Slivka, P.P. Guranich, V.A. Bobela. *Ferroelectrics* **143**, 61 (1993).
- [5] И.М. Шмыгъко, В.Ш. Шехтман, Б.Ш. Багаутдинов, Н.С. Афоникова. ФТТ **32**, 8, 2441 (1990).
- [6] Ю.С. Грезнев, Р.Ф. Мамин, С.Ф. Мотря. ФТТ **35**, 1, 96 (1993).