

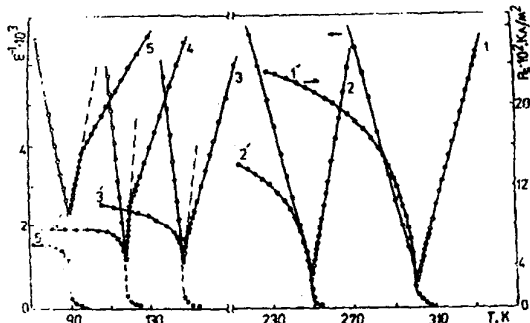
# ФАЗОВАЯ $p$ , $T$ , $x$ - ДИАГРАММА СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ КРИСТАЛЛОВ $(Pb_ySn_{1-y})_2P_2(Se_xS_{1-x})_6$

*Герзанич Е.И., Сливка А.Г., Гуранич П.П., Шуста В.С., Бобела В.А.*

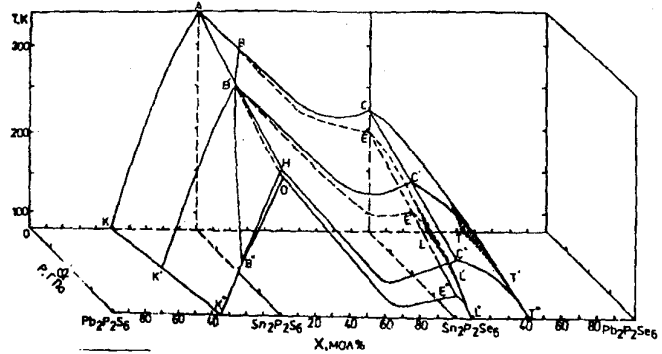
Исследована фазовая  $p$ ,  $T$ ,  $x$  - диаграмма сегнетоэлектрических кристаллов  $(Pb_ySn_{1-y})_2P_2(Se_xS_{1-x})_6$ . Определена область существования несоразмерной фазы и линии точек Лифшица в  $p$ ,  $T$ ,  $x$  -пространстве. Обсуждается поведение линии точек Лифшица и характера фазовых переходов при катионном и анионном замещении в кристаллах  $(Pb_ySn_{1-y})_2P_2(Se_xS_{1-x})_6$ .

Исследования сегнетоэлектрических кристаллов  $(Pb_ySn_{1-y})_2P_2(Se_xS_{1-x})_6$  являются актуальными в связи с тем, что на их фазовых  $p$ ,  $T$  и  $x$ ,  $T$ - диаграммах кроме критических точек второго порядка реализуются и точки более высокого порядка (точка Лифшица). В кристалле  $Sn_2P_2S_6$  ( $y=0$ ,  $x=0$ ) при температуре  $T_0=339$  К и атмосферном давлении происходит непрерывный фазовый переход (ФП) с изменением симметрии  $P2_1/c \rightarrow Pc$  [1]. В кристалле  $Sn_2P_2Se_6$  ( $y=0$ ,  $x=0$ ) при атмосферном давлении реализуются два ФП: ФП первого рода (сегнетоэлектрическая -несоразмерная фазы) при температуре  $T_c=193$  К и ФП второго рода (несоразмерная-параэлектрическая фазы) при температуре  $T_i=221$  К. Изомерное замещение ионов  $Sn \rightarrow Pb$ , так же как и увеличение всестороннего сжатия смещает  $T_c$  и  $T_i$  в область низких температур с одновременным увеличением несоразмерной фазы [2, 3]. Особенностью твердых растворов  $Sn_2P_2(Se_xS_{1-x})$  является то, что при изоморфном замещении  $S \rightarrow Se$  реализуется точка Лифшица в которой происходит расщепление линии ФП на две: линию ФП второго рода  $T_i(x)$  и линию ФП первого рода  $T_c(x)$  с образованием промежуточной несоразмерной фазы [4]. В работе [5], было показано, что в данной системе для составов  $0 \leq x \leq 23$  точку Лифшица можно индуцировать всесторонним сжатием. При этом была обнаружена некоторая аналогия между изоморфным замещением в анионной подрешетке и внешним гидростатическим давлением. Замещение  $Sn \rightarrow Pb$  в катионной подрешетке кристалла  $Sn_2P_2S_6$  также приводит к понижению температуры ФП от  $T_0=339$  К при  $y=0$  до  $T_0=4,2$  К при  $y=0,61$ , однако точка Лифшица на  $x$ ,  $T$  - диаграмме отсутствует. Поэтому представляло интерес исследования влияние давления на ФП в этой системе, и построение общей фазовой  $p$ ,  $T$ ,  $x$  - диаграммы сегнетоэлектрических кристаллов  $(Pb_ySn_{1-y})_2P_2(Se_xS_{1-x})_6$ .

Исследовались кристаллы, выращенные методом газотранспортных реакций, с использованием иода в качестве транспортера. Электрические контакты из серебряной пасты наносились на плоскости образцов перпендикулярно полярному направлению [100]. Измерение диэлектрической проницаемости  $\epsilon$ , тангенса угла диэлектрических потерь ( $\text{tg}\delta$ ), пьезоэлектрического тока ( $i_n$ ) осуществлялось в малогабаритной камере фиксированного давления. Оптические исследования проводились в трехколонной камере высокого давления.



**Рис.1.** Температурные зависимости  $\epsilon^{-1}$   $P_s$  для кристалла  $(\text{Pb}_{0,1}, \text{Sn}_{0,9})_2\text{P}_2\text{S}_6$  при различных величинах гидростатического давления ( $p$ , ГПа) 0.0001 (1,1'), 0.2090 (2,2'), 0.5850 (3,3'), 0.7300 (4,4'), 0.7900 (5,5').



**Рис.2.** Фазовая  $p, T, x$  диаграмма сегнетоэлектрических кристаллов  $(\text{Pb}_y\text{Sn}_{1-y})_2\text{P}_2(\text{Se}_x\text{S}_{1-x})_6$ .

На рис.1 представлены температурные зависимости  $\epsilon^{-1}$  и спонтанной поляризации ( $P_s$ ) при различных величинах гидростатического давления для кристалла  $(\text{Pb}_{0,1}\text{Sn}_{0,9})_2\text{P}_2\text{S}_6$ . На основании подобных зависимостей, а также температурных и барических зависимостей  $\text{tg}\delta$  и положения края фундаментального поглощения для других кристаллов системы  $(\text{Pb}_y\text{Sn}_{1-y})_2\text{P}_2(\text{Se}_x\text{S}_{1-x})_6$  была построена  $p, T$  - диаграмма, представленная на рис.2. Из рис.1 видно, что температура ФП под действием давления понижается. При этом с увеличением давления в области  $p > 0,27$  ГПа наблюдается особенность в зависимости  $\epsilon^{-1}$ , связанная с существованием точки Лифшица при  $p_{\text{ЛП}} = 0,27$  ГПа. Этот факт подтверждает и характер зависимости  $P_s(T)$ . При  $p > p_{\text{ЛП}}$  на кривых  $P_s(T)$  появляются скачки  $\Delta P_s$ , характерные для ФП первого рода. Аналогичные скачки в области  $p > 0,27$  ГПа появляются на температурной зависимости положения края фундаментального поглощения для данных кристаллов, что также является свидетельством изменения рода ФП в указанной области.

На рис.2 приведена фазовая  $p, T, x$  диаграмма сегнетоэлектрических кристаллов  $(\text{Pb}_y\text{Sn}_{1-y})_2\text{P}_2(\text{Se}_x\text{S}_{1-x})_6$ . Здесь линии АК, АВС и СТ представляют  $T, x$ - диаграмму кристаллов  $(\text{Pb}_y\text{Sn}_{1-y})_2\text{P}_2(\text{Se}_x\text{S}_{1-x})_6$ . Линии АВ', В'Н и В'О характеризуют зависимость  $T_0(p)$ ,  $T_c(p)$ ,  $T_i(p)$  при  $x=0$ , т.е. представляют фазовую  $p, T$ -диаграмму кристалла  $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ . Линии СС" и ЕЕ" характеризуют зависимость  $T_c(p)$  и  $T_i(p)$  и представляют соответственно фазовую  $pT$ - диаграмму кристалла  $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ . Область ограниченная линиями ВС, ВЕ на  $x, T$ -диаграмме  $\text{Sn}_2\text{P}_2(\text{Se}_x\text{S}_{1-x})$ , линиями В'Н, В'О и СС", ЕЕ" на  $p, T$ -диаграмме  $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$  и  $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ , соответственно, является областью несоизмерной фазы. Точка В является точкой Лифшица на  $x, T$ - диаграмме кристаллов  $\text{Sn}_2\text{P}_2(\text{Se}_x\text{S}_{1-x})$ , В' на

p,T-диаграмме  $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ . Линии K'B', B'C', C'T' и B'E',E'L' - концентрационные зависимости температур ФП  $T_0$ ,  $T_i$  и  $T_c$ , т.е. задают  $T,x(y)$  - диаграмму кристаллов  $(\text{Pb}_y\text{Sn}_{1-y})_2\text{P}_2(\text{Se}_x\text{S}_{1-x})_6$  при давлении  $p=0,18$  ГПа. Соответственно, точка B' является критической точкой Лифшица на  $x, T$  - диаграмме при  $p=0,18$  ГПа. Линии K''B'', B''H, HC'', C''T'' и B''O, OE'', E''L''  $T,x(y)$  - диаграмма  $(\text{Pb}_y\text{Sn}_{1-y})_2\text{P}_2(\text{Se}_x\text{S}_{1-x})_6$  при  $p=0,4$  ГПа. Поверхность ABB'B''K''KA - описывает структурные ФП второго рода в  $p, T,x(y)$  - пространстве и характеризует зависимость  $T_0(p, x, y)$ .

Ниже этой поверхности находится сегнетоэлектрическая фаза (Pc), а выше - параэлектрическая фаза ( $P_{21}/c$ ). Поверхность BB'B''HC''T''TCB определяет зависимость  $T_i(p,x,y)$ . Выше нее находится параэлектрическая фаза. Поверхность BB'B''OE''L''LEB - зависимость  $T_c(p,x,y)$ . Ниже этой поверхности находится сегнетоэлектрическая фаза. Область ограниченная этими поверхностями является областью несоответствующей фазы. Барические и температурные коэффициенты сдвига температур фазовых переходов для кристаллов  $(\text{Pb}_y\text{Sn}_{1-y})_2\text{P}_2(\text{Se}_x\text{S}_{1-x})_6$  приведены в таблице:

Некоторые характеристики кристаллов  $(\text{Pb}_y\text{Sn}_{1-y})_2\text{P}_2(\text{Se}_x\text{S}_{1-x})_6$

x,y моль.%	p=p <sub>атм.</sub>			dT <sub>0</sub> /dp К/ГПа	dT <sub>i</sub> /dp К/ГПа	dT <sub>c</sub> /dp К/ГПа
	T <sub>i</sub> , К	T <sub>c</sub> , К	T <sub>0</sub> , К			
$(\text{Pb}_y\text{Sn}_{1-y})_2\text{P}_2\text{S}_6$						
0	-	0	339	-238±5	-216±5	-220±5
10	-	-	304	264	-264	-250
20	-	-	260	-275	-275	-255
30	-	-	206	-	-	-275
40	-	-	154	-	-	-
$\text{Sn}_2\text{P}_2(\text{Se}_x\text{S}_{1-x})_6$						
4	-	-	326	-238	-229	-230
10	-	-	319	-240	-221	-225
20	-	-	299	-240	-224	-226
30	281	280	280	-257	-239	-242
60	226	222	225	-303	-264	-271
80	216	210	215	-288	-208	-222
$(\text{Pb}_y\text{Sn}_{1-y})_2\text{P}_2\text{Se}_6$						
0	222	193	217	-245	-163	-177
5	209	172	221	-222	-154	-164
15	180	142	173	-210	-148	-159
20	167	125	159	-170	-140	-145
30	155	78	141	-	-109	-

Линии BB' и B'B'' являются линиями поликритических точек Лифшица. Проекция этих линий на плоскость  $p,x,y$  описывается линейным соотношением  $P_{\text{ЛТ}}=A(x_{\text{ЛТ}}x+y)$ , где  $A=0,783$  ГПа/мол.дол. Как следует из этой зависимости увеличение давления по разному влияет на точку Лифшица в кристаллах  $(\text{Pb}_y\text{Sn}_{1-y})_2\text{P}_2\text{S}_6$  и  $\text{Sn}_2\text{P}_2(\text{Se}_x\text{S}_{1-x})_6$ . В первом случае с увеличением  $y$  точка Лифшица сдвигается в сторону больших

давлений, во - втором с увеличением  $x$  эта точка сдвигается в сторону меньших давлений достигая нулевого значения при  $x=0,230,28$  мол.дол. Очевидно, что переход в несоизмерную фазу при замещении  $S \rightarrow Se$  или увеличении внешнего сжатия связан с изменениями в анионной подрешетке. Замещение  $Sn \rightarrow Pb$  не способствует индуцированию точки Лифшица и появлению несоизмерной фазы при всесторонним сжатием кристаллов  $(Pb_ySn_{1-y})_2P_2S_6$ . Аналогичный вывод сделан в работе [6], где появление несоизмерной фазы при изоморфном замещении  $S \rightarrow Se$  или увеличении гидростатического давления связывается с усилением короткодействующего взаимодействия между анионными комплексами.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Оптические свойства кристаллов  $Sn_2P_2S_6$ . /М.И.Гурзан, А.И.Бутурлакин, В.С.Герасименко и др. /ФТТ. 1977. 19, N10. С.30683070.
2. Концентрационные зависимости температур и характера фазовых переходов в  $(Pb_ySn_{1-y})_2P_2S_6$  и  $(Pb_ySn_{1-y})_2P_2Se_6$ . /Ю.М.Высочанский, М.И.Гурзан, М.М.Майор и др. /ФТТ. 1985. Т.276, N27. С.858863.
3. Фазовая  $p, T, x$ - диаграмма сегнетоэлектрических кристаллов  $(Pb_ySn_{1-y})_2P_2Se_6$  с несоизмерной фазой /П.П.Гуранич, Е.И.Герзанич, В.С.Шуста, А.Г.Сливка. /ФТТ. 1988. Т.30, N4. С.11891191.
4. Расщепление фазового перехода в сегнетоэлектрических твердых растворах /А.В.Гомоннай, А.А.Грабар, Ю.М.Высочанский и др. /ФТТ. 1981. Т.23, N12. С.36023606.
5. Фазовая  $p, T, x$  диаграмма сегнетоэлектрических твердых растворов  $Sn_2P_2(Se_xS_{1-x})_6$ . /А.Г.Сливка, Е.И.Герзанич, Ю.И.Тягур, И.И.Яцкович./ УФЖ. 1986. Т731, N9. С.13721374.
6. Особенности структуры и фазовые переходы в кристаллах  $Sn(Pb)_2P_2S(Se)_6$ . /Ю.В.Ворошьолов, Ю.М.Высочанский, А.А.Грабар и др./ УФЖ. Т.35, N1. С.7175.

### Резюме до статті

## ФАЗОВА ДІАГРАММА СЕГНЕТОЕЛЕКТРИЧНИХ КРИСТАЛІВ $(Pb_ySn_{1-y})_2P_2(Se_xS_{1-x})_6$

Герзанич О.І., Сливка О.Г., Гуранич П.П., Шуста В.С., Бобела В.А.

Досліджена фазова  $p, T, x$  -діаграма сегнетоелектричних кристалів  $(Pb_ySn_{1-y})_2P_2(Se_xS_{1-x})_6$ . Визначена область існування неспівмірної фази і лінії точок Лифшица в  $p, T, x$  - просторі. Обговорюється поведінка лінії точок Лифшица і характеру фазових переходів при катіонному та аніонному заміщенні в кристалах  $(Pb_ySn_{1-y})_2P_2(Se_xS_{1-x})_6$ .

## SUMMARY

The  $p, T, x$  diagram of  $(Pb_ySn_{1-y})_2P_2(Se_xS_{1-x})_6$  ferroelectrics crystals is investigated. An incommensurate phase region existence and Lifshitz points line in the  $p, T, x$  - space are established. The Lifshitz point behaviour and character of phase transition in  $(Pb_ySn_{1-y})_2P_2(Se_xS_{1-x})_6$  crystals with cation and anion substitution are discussed.