

ОСОБЛИВОСТІ Е,Т- ДІАГРАМИ КРИСТАЛА $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$

Сливка О.Г., Кедюлич В.М., Герзанич О.І., Гуранич П.П., Шуста В.С.

Ужгородський державний університет, 294000, Ужгород, вул.Волошина, 54

Проведено аналіз експериментальних результатів дослідження впливу зовнішнього електричного поля на температурні залежності діелектричної проникності кристалів $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ з різною попередньою термічною обробкою.

Кристал $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ являється добре відомим сегнетоелектриком-напівпровідником, в якому при атмосферному тиску та температурі $T \cong 337$ К відбувається неперервний фазовий перехід (ФП) типу зміщення із зміною симетрії $P2_1/c - P_c$ [1]. Різносторонні дослідження фізичних властивостей цього кристала показали [2], що ФП при $p = p_{\text{атм}}$ володіє багатьма цікавими особливостями, які пов'язувались одними авторами близькістю його до трикритичної точки (ТКТ) [3], іншими - до точки Ліфшиця (ТЛ), яка реалізується при ізоморфній заміні іонів $S \rightarrow Se$ в твердих розчинах $\text{Sn}_2\text{P}_2(\text{Se}_x\text{S}_{1-x})_6$ при $x=0.23$ [4,5]. В різних публікаціях значення температури ФП T_0 при $p = p_{\text{атм}}$ коливається в межах від 335 до 339 К. Така розбіжність значень T_0 пов'язувалась з технологією отримання зразків, та з різною ступінню їх дефектності.

Ця робота присвячена дослідженню впливу постійного електричного поля та часу відпалу на особливості температурної поведінки діелектричної проникності кристала $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ в області фазового переходу.

Методика експерименту

Досліджувались монокристалічні зразки, отримані методом Бріджмена. Розміри зразків склали $1 \times 1 \times 2$ мм³. Вимірювання діелектричної проникності ϵ проводились на частоті 1 МГц за допомогою моста Е7-12 при різних зміщуючих електричних полях. Температурні залежності $\epsilon(T)$ отримані в режимі нагрівання, швидкість якого складала $1,2 \cdot 10^{-2}$ К/с. Температура вимірювалась мідь-константовою термопарою з точністю $\pm 0,05$ К. Дослідження проводились на зразках без попередньої термічної обробки та відпалених при температурі $T=400$ К протя

гом певного часу t_v . Відпалений зразок переводився охолодженням в сегнетоелектричну фазу, після чого до нього прикладалося зміщуюче електричне поле і знімалась залежність $\epsilon(T)$. Вимірювання проводились в кристалографічному напрямку [100], який співпадає з напрямком вектора спонтанної поляризації.

Експериментальні результати

На мал.1. приведені температурні залежності оберненої діелектричної проникності $\epsilon^{-1}(T)$ для невідпаленого зразка $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ при різних зовнішніх електричних полях. При відсутності електричного поля (крива 1. мал.1) мінімум залежності $\epsilon(T)$ має місце при температурі $T_m = (338,0 \pm 0,1)$ К. В параелектричній фазі залежність $\epsilon^{-1}(T)$ є лінійною, а постійна Кюри-Вейсса $C_w = 0,65 \cdot 10^5$ К. При накладанні електричного поля відбувається зміщення залежностей $\epsilon^{-1}(T)$ в бік низьких температур. Одночасно з цим спостерігається зростання величини ϵ_{max} , а значення C_w залишається незмінним.

При значеннях поля більших за $E_0 = 1,25$ кВ/см має місце зворотній ефект, а саме: ϵ_{max} зменшується, а температура мінімуму залежності $\epsilon^{-1}(T)$ - зростає.

На мал.2 приведено польову залежність величини відносного значення діелектричної проникності $\epsilon_{\text{max}}^E / \epsilon_{\text{max}}^*$ кристала $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ (ϵ^* - максимальне значення ϵ при $E=2,0$ кВ/см). Видно, що поблизу E_0 на цій залежності спостерігається максимум. На мал.3 (крива 1) приведена E, T_m - діаграма невідпаленого зразка. Видно, що збільшення значення електричного поля до величини $E = E_0 = 1,25$ кВ/см супроводжується пониженням температури

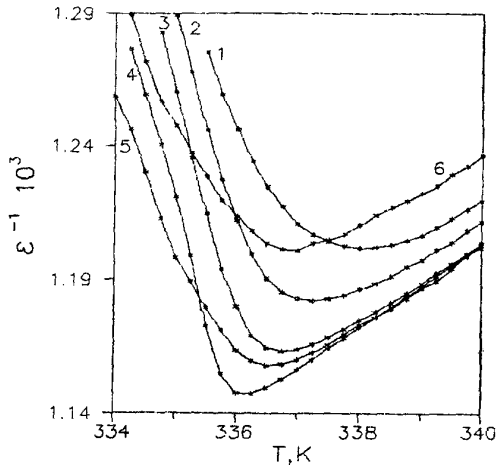


Рис.1. Температурні залежності оберненої діелектричної проникності ϵ^{-1} кристала $Sn_2P_2S_6$ при різних напруженостях електричного поля $E, \text{кВ/см}$: 1-0; 2-0.75; 3-1.0; 4-1.25; 5-1.5; 6-2.0.

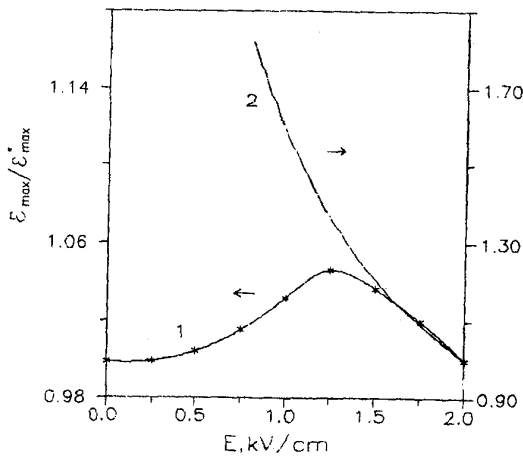


Рис.2. Польові залежності максимуму діелектричної проникності ϵ_{max}^E кристала $Sn_2P_2S_6$, перенормованого до значення ϵ_{max}^* при $E=2\text{кВ/см}$: 1-експеримент; 2- теоретичні розрахунки.

T_m (за T_m взято температуру максимуму залежності $\epsilon(T)$). При подальшому підвищенні напруженості електричного поля величина T_m зростає. Експериментально виявлено, що положення мінімуму в залежності $\epsilon(T)$ може змінюватися і суттєво залежить від часу знаходження кристала в параелектричній фазі. Тому аналогічні дослідження були проведені на попередньо відпалених зразках. Виявлено, що для різних часів відпалу зразків (t_b) характер польових залежностей $\epsilon_{max}^E / \epsilon_{max}^*$ та T_m не змінюється. Зафіксовано лише зменшення

величини напруженості поля E_0 при збільшенні t_b . На мал.3 (криві 2,3) наведено $E-T$ -діаграми кристала $Sn_2P_2S_6$ для часів відпалу відповідно 20хв та 4 год. Як бачимо, довготривалість перебування кристала в параелектричній фазі приводить до суттєвого пониження температури ФП при $E=0$ і зміщення мінімуму на залежності $T_m(E)$ в бік малих полів. Якщо кристал попередньо не відпалювати і витримати його в сегнетофазі понад 20 годин, то положення екстремумів на залежностях $\epsilon_{max}^E(E)$ і $T_m(E)$ відновлюється.

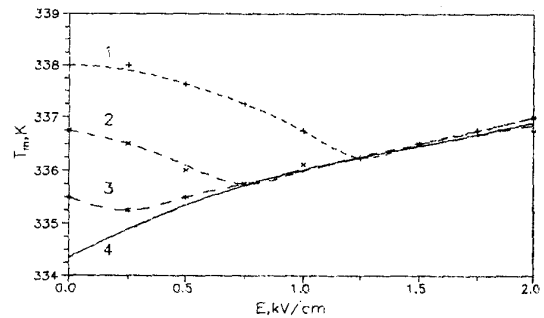


Рис.3. Фазові E, T_m -діаграми кристала $Sn_2P_2S_6$ 1-невідпалений зразок; 2- 20 хв. відпалу; 3- 4 год. відпалу; 4- теоретичні розрахунки.

Обговорення результатів

Проведемо аналіз впливу зовнішнього електричного поля на діелектричну проникність та температуру максимуму діелектричної проникності T_m в кристалах $Sn_2P_2S_6$. Слідуючи [6], розглянемо термодинамічний потенціал у виді

$$\Phi(T, E) = \Phi_0 + \frac{\alpha}{2} P^2 + \frac{\beta}{4} P^4 - PE, \quad (1)$$

де коефіцієнти розкладу $\alpha = \alpha_T(T - T_0)$; $\beta > 0$. Виходячи з умови мінімуму термодинамічного потенціалу (1), діелектрична проникність $\epsilon = dP/dE$ для області температур $T > T_0$ має вид

$$\epsilon(T, E) = \frac{1}{6\beta A \epsilon_0} \left(\frac{E}{2\beta} + A \right)^{1/2} - \frac{1}{6\beta A \epsilon_0} \left(\frac{E}{2\beta} - A \right)^{1/2} \quad (2)$$

$$\text{де } A = \left(\frac{E^2}{4\beta^2} + \frac{\alpha^3}{27\beta^3} \right)^{1/2}.$$

З врахуванням співвідношення (2) можна отримати залежності ϵ_{max}^E та T_m від величини прикладеного поля:

$$\epsilon_{max} = \epsilon(T_m) = (0.42/\epsilon_0) \beta^{-1/3} E^{-2/3} \quad (3)$$

$$T_m = T_0 + 1.19 \beta^{1/3} \cdot \alpha_T^{-1} E^{2/3} \quad (4)$$

де $\alpha_T = (\epsilon_0 C_w)^{-1}$, ϵ_0 - діелектрична проникність вакууму, T_0 - температура ФП при $E=0$.

Аналіз співвідношень (3,4) показує, що під впливом зовнішнього електричного поля, яке спряжене параметру порядку, має місце зменшення величини ϵ в точці ФП, а температура ФП нелінійно зростає.

Із експериментальних залежностей $\epsilon_{\max}(E)$ та $T_m(E)$ для кристала $Sn_2P_2S_6$ при $E > E_0$ знайдено величину коефіцієнта β , яка становить $\beta \approx 10 \cdot 10^8 \text{ Дж м}^5 / \text{Кл}^4$. Це значення β добре узгоджується із значенням $\beta = 11,8 \cdot 10^8 \text{ Дж м}^5 / \text{Кл}^4$, визначеним із дилатометричних досліджень кристалів $Sn_2P_2S_6$ [7]. Використовуючи знайдене значення константи Кюрі-Вейсса $C_w = 0,65 \cdot 10^5 \text{ К}$, за формулами (3,4) проведено розрахунок польових залежностей ϵ_{\max} і T_m . Результати приведені на мал.2,3 відповідно. Видно, що при $E > E_0$ розраховані залежності $\epsilon_{\max}^E / \epsilon_{\max}^*$ (E) та $T_m(E)$ добре узгоджуються з експериментом. Однак при малих зовнішніх полях ($E < E_0$) виявлено їх суттєву розбіжність. Проведені в роботі дослідження аномальної поведінки величин

$\epsilon_{\max}^E / \epsilon_{\max}^*$ (E) та $T_m(E)$ для кристалів $Sn_2P_2S_6$ та залежності їх від часу відпалу в параелектричній фазі дають можливість стверджувати, що експериментально виявлені особливості в польових залежностях $\epsilon_{\max}^E / \epsilon_{\max}^*$ та T_m є наслідком впливу дефектів на доменну структуру, і, відповідно, на параметри ФП.

Відомо, що в сегнетоелектричній фазі дефекти, особливо полярні, здатні орієнтуватись в полі спонтанної поляризації, відображаючи доменну структуру кристала. Таке впорядковане розміщення дефектів приводить до виникнення внутрішнього поля дефектів, яке впливатиме на процеси зародження і зникнення доменної структури. Чим більше внутрішнє поле дефектів, тим вищою буде температура переходу. Якщо кристал знаходиться тривалий час в параелектричній фазі, то внутрішнє поле дефектів з часом починає релаксувати, що приводить до пониження температури T_m , і, відповідно, зміщення екстремумів в залежностях $\epsilon_{\max}(E)$ та $T_m(E)$ в бік менших електричних полів при збільшенні часу відпалу кристала в парафазі.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Carpentier C.D., Nitsche R. Mat. R. Bull. **9**, 4, 401 (1974).
2. Ю.М.Высочанский, В.Ю.Сливка, Сегнетоелектрики семейства $Sn_2P_2S_6$. Свойства в окрестности точки Лифшица, Львов, (1994) 264 с.
3. Ю.И.Тягур, Е.И.Герзанич, Кристаллография. **29**, 5, 957 (1984).
4. Ю.М.Высочанский, В.Г.Фурцев, М.М.Хома и др., ЖЭТФ. **91**, 4, 1384 (1986).
5. Slivka A.G., Gerzanich E.I., Guranich P.P., Shusta V.S. Ferroelectrics. **103**, 71, (1990).
6. Ролов Б.Н., Юркевич В.З., Термодинамика фазових переходов в сегнетоелектрических твердых растворах., Зинатне, Рига; (1978) 216 с.
7. П.П.Гуранич, О.І.Герзанич, О.Г.Сливка, В.С.Шуста, УФЖ., **41**, 9, 858 (1996).

PECULARITIES OF E-T – DIAGRAM OF $Sn_2P_2S_6$ FERROELECTRIC

Slivka A.G., Kedyulich V.M., Gerzanich E.I., Guranich P.P., Shusta V.S.

Uzhgorod State University, 294000, Uzhgorod, Voloshin, 54

It has been investigated the influence of external electric field on temperature dependences of dielectric constant for $Sn_2P_2S_6$ ferroelectric and E, T_m -diagram was built the revealed peculiarities on field dependences of ϵ_{\max} and T_m values under small external fields are connected with the defects influence on domain structure and have the relaxation mechanism