

ФАЗОВІ ПЕРЕХОДИ І КРИТИЧНІ ЯВИЩА В КРИСТАЛАХ ГРУПИ $A^{IV}_2B^V_2C^{VI}_6$ ПРИ ВИСОКИХ ТИСКАХ

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

Ужгородський державний університет, 88000, Ужгород, вул.Волошина, 32

Списана апаратура високих гідростатичних тисків, за допомогою якої досліджені фізичні властивості кристалів групи $A_2^{IV}B_2^VC_6^{VI}$. Експериментальні результати свідчать про наявність на p, T -діаграмах цих кристалів точок Ліфшиця та неспівмірних фаз, індукованих зовнішнім гідростатичним тиском.

Вступ

Одним із основних завдань розвитку сучасної науки являється необхідність навчитися керувати властивостями речовини, а також створювати речовину, властивості якої наперед відомі. Досягнуті успіхи у фізиці високих тисків свідчать про значний вклад цієї галузі науки в розв'язання даного завдання. Перш за все слід відзначити роботи прикладного характеру. Це синтез надтвердих матеріалів (алмаз, боразон) при високих тисках та температурах, що призвело до революції в твердосплавній техніці, а також гідротермальний синтез кварцу та його різновидів. Важливими явилися експериментальні дослідження фазових діаграм елементів та складних сполук для моделювання процесів і вивчення в лабораторних умовах стану речовини в надрах нашої планети. В цьому зв'язку необхідно згадати одержання "стішовита" – модифікації кремнезему з густиною, що перевищує на 60% густину кварцу. Ця сполука була отримана в лабораторних умовах при температурах і тисках вище $1000K$ і $12ГПа$, відповідно. Її синтез поставив нові проблеми у вивченні глибинних порід нашої планети. В ряді речовин були виявлені на p, T -діаграмах стабільні структури різних кристалографічних модифікацій, які існують лише при високих тисках.

Взагалі, під впливом високих тисків інколи виникають такі унікальні явища в речовині, які не можуть бути одержані при інших умовах. Добре відомі результати в експериментах з церієм та цезієм, в яких був виявлений перехід під впливом тиску електрона з однієї орбіти на іншу. У фосфору, нікелю, хрому та ряду інших сполук має місце перехід діелектрика в стан з металевою провідністю. Також спостерігалися переходи речовини із модифікації з малою густиною в модифікацію з більшою густиною, відбувалася зміна валентності і т.д. Наведені приклади засвідчують, що дослідження при високих тисках мають велике значення для теорії і практики і охоплюють широке коло питань, починаючи з проблем геофізики, стійкості та фазових перетворень, аж до матеріалознавчих та технічних завдань.

Зміна властивостей речовини під впливом тиску дає можливість одержати інформацію про залежність їх від міжатомних відстаней. Щоправда, тиск - не єдиний спосіб змінювати відстані між атомами. Цього також можна досягнути зміною температури та шляхом ізоморфної заміни іонів в решітці даної сполуки. Як очевидно, останні два методи мають певні обмеження за своїми можливостями. Зокрема, температурний – обмежений інтервалом $0K$ і температурою плавлення. Ізоморфна заміна іонів, особливо при

великій їх кількості, призводить до зміни властивостей не тільки за рахунок різниці в міжатомних відстанях, але і внаслідок зміни хімічного складу речовини. Тому дослідження при високих тисках, коли вивчаються властивості кристалічної речовини в залежності від міжатомних відстаней, мають незаперечні переваги.

Особливий інтерес представляють дослідження структурних фазових переходів (ФП) в сегнетоелектричних кристалах. При заданих зовнішніх параметрах (тиск, температура, електричне поле) ФП в сегнетоелектриках зумовлені нестабільністю решітки по відношенню до одного із внутрішніх параметрів - "критичного" решіткового коливання (м'якої моди). Зміна зовнішніх параметрів призводить до зміни термодинамічного стану кристала, що, в свою чергу, позначається на зміні внутрішніх параметрів. Це приводить до зміщення температури фазового переходу, зміни його роду, а інколи і типу критичних явищ в околі ФП. Тому експериментальні дослідження сегнетоелектриків в умовах, коли змінюється один із основних параметрів системи - тиск, часто грають основну роль при визначенні механізму ФП та характеру критичних явищ.

Інтенсивні дослідження критичних явищ в твердих тілах розпочалися в кінці 60-х років, коли було знайдено експериментальне підтвердження існування трикритичної точки на p, T -діаграмах сегнетоелектриків групи $A^V B^{VI} C^{VII}$ [1]. Для подальшого розвитку теорії фазових переходів важливим був синтез і експериментальні дослідження нових кристалічних матеріалів зі структурними фазовими переходами. Одним із таких кристалів явився тіогіподифосфат олова $Sn_2P_2S_6$ – одновісний сегнетоелектрик з фазовим переходом типу зміщення 2-го роду ($T_c=337K$), який відноситься до кристалів групи $A_2^{IV} B_2^V C_6^{VI}$ [2]. Сукупність сегнетоелектричних та напівпровідникових властивостей, висока чутливість до

зовнішнього тиску зробила ці кристали унікальними і зручними об'єктами для експериментальних досліджень.

1. Апаратура високих тисків для дослідження фазових переходів

З часу створення перших установок високих тисків для дослідження фізичних властивостей речовини, досягнуто значного прогресу. Сучасні установки забезпечують широкий діапазон гідростатичних тисків та робочих температур, мають можливість їх контролю та стабілізації з високою точністю. Для електрофізичних досліджень робочі камери мають електричні вводи, для оптичних – прозорі в певному діапазоні довжин хвиль, вікна. Електрооптичні дослідження під високим тиском забезпечують виконання обидвох цих умов [3].

При розробці сучасної апаратури високих тисків для дослідження фазових переходів доводиться стикатися з двома основними проблемами. По-перше, зміна температури робочої камери в широких межах спричинює значну зміну величини тиску, що в більшості випадків є небажаним, або, навіть, неприпустимим. Стабілізація тиску в такому випадку можлива шляхом повільного випускання робочої рідини через вентиль та періодичну підкачку її до отримання початкового тиску. Однак застосування механічних регулюючих пристроїв різко зменшує точність підтримання заданого тиску. Тому перевага надається системам стабілізації, принцип дії яких ґрунтується на явищі теплового розширення середовища, що передає тиск. По-друге, при низьких температурах спостерігається втрата гідростатичності робочої рідини та її оптичної прозорості, що вносить в результати досліджень під тиском помилки, які важко контролювати. Тому в якості робочої рідини застосовують спеціально підібрані суміші, або, при необхідності досліджень при дуже низьких температурах ($T < 100 K$), гази (наприклад, гелій). Однак при використанні газів в якості

середовища, що передає тиск, виникають значні труднощі. Адже гази мають значно меншу в'язкість, ніж рідини, тому якість обробки деталей камер високого тиску має бути дуже високою. Крім того, велика

стисливість газів потребує застосування спеціального обладнання з великими габаритами, а також дотримання особливих вимог безпеки.

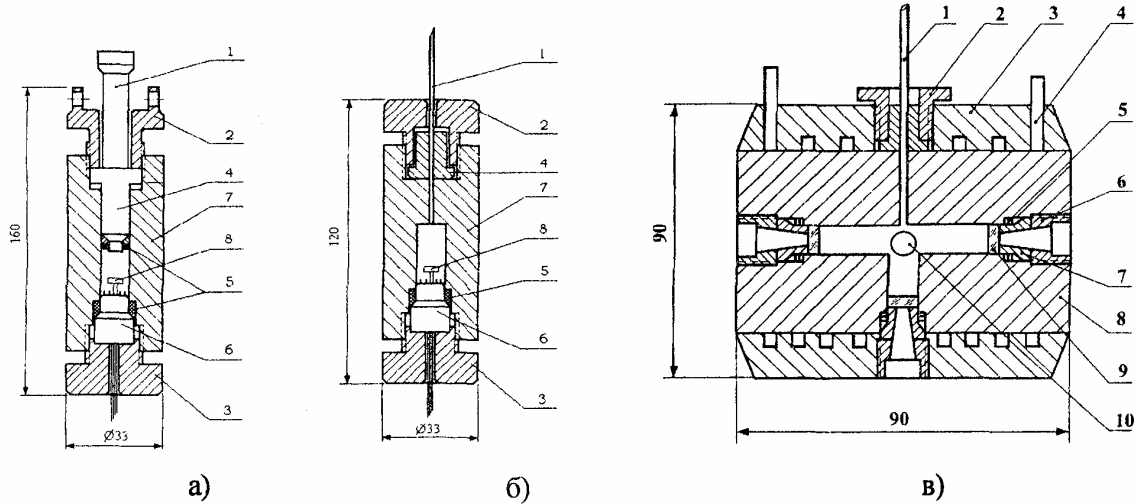


Рис. 1. Робочі камери високого тиску.

а) робоча камера фіксованого тиску : 1 – шток, 2,3 – фіксуючі гайки, 4 – поршень, 5 – система ущільнень, 6 – електрообтюратор, 7 – корпус, 8 – зразок.

б) робоча камера для електрофізичних досліджень : 1 – капіляр, 2,3 – фіксуючі гайки, 4 – наконечник капіляра, 5 – система ущільнень, 6 – електрообтюратор, 7 – корпус, 8 – зразок.

в) камера для електрооптичних досліджень : 1 – капіляр, 2 – фіксуюча гайка, 3 – зовнішній циліндр, 4 – спіралеподібний отвір, 5 – система ущільнень, 6 – фіксуюча гайка, 7 – обтюратор, 8 – внутрішній циліндр, 9 – оптичні вікна, 10 – зразок.

На рис.1,а показано автономну камеру високого тиску типу циліндр-поршень [4]. Електрообтюратор (6) фіксується гайкою (3). Зусилля зовнішнього пресу накладається на шток (1), який, в свою чергу, давить на поршень (4). Фіксуюча гайка (5) утримує поршень після зняття зовнішнього зусилля. Всі конструктивні елементи камери виготовлені із берилієвої бронзи твердістю *HRC 38-40 од.* Після відповідної обробки поршень і циліндр шліфуються і притираються. Для ліквідації витіку робочої рідини через проміжок між поршнем і циліндром, а також між обтюратором і циліндром, використовуються ущільнюючі кільця (6) із м'яких матеріалів. Як правило, в таких конструкціях застосовується набір кілець

мідь-фторопласт-резина. Описана камера дозволяє отримувати тиск до 1,4 ГПа.

Зрозуміло, що в таких камерах зміна тиску при зміні температури є дуже значною, що потребує жорсткого контролю його величини. Крім того, тут неможливо регулювати величину тиску в процесі вимірів. Вказані недоліки частково ліквідовано після створення генераторів гідростатичного тиску та спеціальних капілярів, що дало змогу відділити робочу камеру від установки високого тиску. Як правило, такі генератори складаються із спеціальних гідравлічних насосів та мультиплікаторів, що збільшують попередній тиск, створений насосами, в багато разів.

Схема установки високого тиску, створеної на кафедрі оптики УЖДУ, показана на рис.2. Для одержання відносно невеликого тиску (до 200 МПа) використовується насос попереднього тиску (3), за допомогою якого робоча рідина (бензин) із резервуара (5) нагнітається в розподільну камеру високого тиску (2), що з'єднана з мультиплікатором, робочою камерою та манометром. Для отримання більших тисків в нижньому (по схемі) циліндрі мультиплікатора за допомогою насоса (4) приводиться в дію поршень, який стискає робочу рідину в циліндрі високого тиску. Вентиль (7) служить для скидання основного, а (6) – попереднього тисків. Вентиль високого тиску (9) від'єднує розподільну камеру високого тиску від робочої камери. Капіляр (11) служить для передачі гідростатичного тиску в робочі камери. Величину тиску в камері контролюють за допомогою пружинного манометра (10). Дана установка дозволяє проводити вимірювання в широких межах температур (70-400 K) та гідростатичних тисків до 1,0 ГПа.

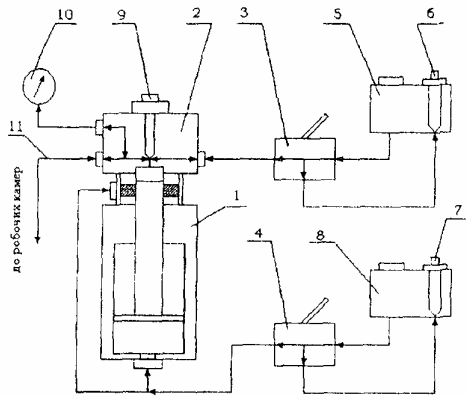


Рис.2. Установка високого тиску.

1 – мультиплікатор, 2 – камера високого тиску, 3,4 – гідравлічні насоси, 5,8 – резервуари, 6,7 – вентилі, 9 – вентиль високого тиску, 10 – манометр, 11 – капіляр.

Для електрофізичних досліджень кристалів в умовах високих тисків було

розроблено і виготовлено робочу камеру, схематичне зображення якої наведено на рис.1,б. Зовні камера представляє собою циліндр із берилієвої бронзи, який заповнюється робочою рідиною. В нижню (по схемі) частину корпуса через систему ущільнення (5) вставляється обтюратор (6) з електровводами. Обтюратор фіксується гайкою (3). Для проведення вимірів за допомогою описаної камери до електровводів приєднується зразок (8), закріплений на кристалотримачі та термопара для вимірювання температури. Камера з'єднується з установкою високих тисків капіляром (1), який фіксується гайкою (2). Робочий об'єм камери складає 2 см³ при внутрішньому діаметрі циліндра 8 мм. Величину тиску в камері контролюють манганіновим манометром.

Для оптичних досліджень твердих тіл під гідростатичним тиском розроблено багато різноманітних конструкцій робочих камер високого тиску. Вікна для оптичних вимірювань виготовлюють із скла, кварцу, алмаза та сапфіра. Вибір матеріалу вікна залежить від мети експерименту. Штучний сапфір добре пропускає випромінювання з довжинами хвиль від ближнього ультрафіолету аж до 4 мкм. Він може витримувати тиск до 1,5 ГПа. Кристалічний кварц пропускає далеке інфрачервоне випромінювання (50-100 мкм), однак він менш стійкий, ніж сапфір. Алмаз добре пропускає випромінювання в широкому діапазоні частот і представляє собою найбільш стійкий монокристалічний матеріал. Як правило, алмаз застосовується в оптичних вікнах малого діаметру.

На рис.1,в наведено схематичне зображення трьохвіконної камери високого тиску для проведення оптичних досліджень [4]. Камера складається із зовнішнього (3) та внутрішнього (8) циліндрів, між якими знаходиться спіралеподібний отвір (4) для проходження парів азоту при необхідності проведення низькотемпературних вимірювань. Для зміни і регулювання температури камера може розміщуватися в сорочці, яка з'єднана із термостатом.

Максимально допустимий тиск в камері складає 1 ГПа . Капіляр високого тиску (1) фіксується гайкою (2). Оптичні віконця (9) виготовлені із сапфіра або плавленого кварцу діаметром 5 мм. Конусоподібні оптичні обтюратори (7) фіксуються гайкою (6). В якості ущільнення (5) використовувалась система кілець із резини, фторопласту та міді. При необхідності, оптичні обтюратори можна замінити на обтюратори з електричними вводами і отримати, таким чином, камеру для електрофізичних досліджень.

На рис.3. приведено різні конструкції обтюраторів з електропроводами та оптичним вікном, які використовуються для оптичних, електричних та фотоелектричних вимірювань [4]. Для їх виготовлення використовувалась сталь 45 ХНМФА ($HRC=40-45 \text{ од.}$). В конусний отвір, великий діаметр якого складає 6 мм (рис.3,а), вставлено металічний конус (6). В простір між конусом і корпусом обтюратора вводились електричні

провідники марки ПЕВ-2 діаметром 0,2 мм. Простір між конусом і корпусом заповнено ущільнюючим матеріалом на основі епоксидної смоли. Такі електроводи витримують тиск до $1,4 \text{ ГПа}$. Опір ізоляції перевищує 10^9 Ом . В обтюраторі, зображеному на рис.3,б, електроводи виготовлені у виді металічного конуса. Вони ізолювались від корпусу слюдопластом або полістиролом. Така конструкція зменшує ємність електропроводів відносно корпусу, що дозволяє проводити виміри діелектричної проникності на частотах до 50 МГц . На рис.3,в наведено конструкцію обтюратора з оптичним вікном, який використовується для оптичних та фотоелектричних вимірів. На металічному конусі (6) закріплено оптичне вікно (13). Між конусом і корпусом обтюратора розміщуються електроводи. Таким чином, світловий пучок від монохроматора проходить через отвір в конусі (6) і попадає на кристал, а далі – на систему реєстрації сигналу.

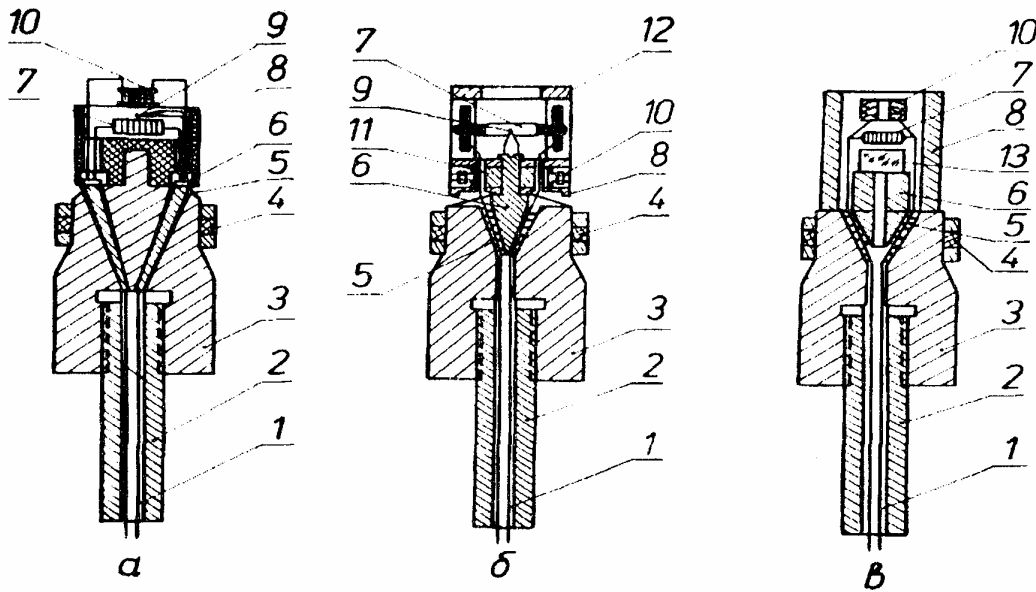


Рис.3. Конструкції обтюраторів з електропроводами (а,б) та оптичним вікном (в).

1 – електропровідники, 2 – пристрій для виймання обтюраторів із робочої камери, 3 – корпус, 4 – система ущільнень, 5 – ізоляція електроводу, 6 – металічний конус, 7 – кристал, 8 – ковпак, 9 – термопара, 10 – манганін, 11 – виступ для кріплення кристалотримача, 12 – кристалотримач, 13 – оптичне вікно.

Для проведення низькотемпературних вимірювань робочі камери високого тиску розміщуються в криостаті. В якості холодоагенту використовується рідкий азот. Високу температуру можна отримати двома способами: 1) всю камеру нагрівають до заданої температури (зовнішній нагрів); 2) високу температуру створюють всередині камери (внутрішній нагрів). При зовнішньому нагріві температура різних частин робочої камери однакова, тому максимальний тиск, який може витримати нагріта камера, визначається матеріалом, з якого вона виготовлена. Як правило, зовнішній нагрів застосовується при температурах, що не перевищують 100 °С. В цьому випадку на корпус камери намотується ніхромовий або константановий провідник, який ізолюється від корпусу слюдою.

При внутрішньому нагріві джерело тепла розміщують в камері високого тиску. Температура стінок всередині камери може бути понижена тепловою ізоляцією, а також зовнішнім охолодженням камери. Тому робочі тиск і температуру всередині камери високого тиску можна суттєво збільшити. Найбільш поширений спосіб внутрішнього нагріву – пропускання струму через нагрівний елемент, тому електроводи обтюратора розраховані на пропускання струму великої сили.

2. Вплив ізоморфної заміни іонів та гідростатичного тиску на фазові переходи в кристалах $(Pb_xSn_{1-y})_2P_2(Se_xS_{1-x})_6$, $p, T, x(y)$ - діаграми стану

Для сегнетоелектриків з ФП типу зміщення характерним є зсув T_c під впливом тиску в бік низьких температур. Пояснення цього ефекту пов'язане із механізмом ФП. Дійсно, зміщення іонів при ФП в кристалі приводить до нестійкості кристалеві ґратки і виникнення спонтанної поляризації P_S . Тому при $T=T_c$ квадрат частоти поперечного оптичного коливання ω_{TO}

(м'якої моди), стає рівним нулю, а вище T_c має місце лінійна залежність $\omega_{TO}^2(T)$ [5]

$$\omega_{TO}^2 = K(T - T_c), \quad (1)$$

де K – додатна константа. Аналогічно можна записати ізотермічний аналог формули (1)

$$\omega_{TO}^2 = K'(p - p_c), \quad (2)$$

де p_c – тиск, що відповідає ФП при постійній температурі. Залежності (1) і (2) добре підтверджуються на досліді, хоча ω_{TO}^2 в нуль не перетворюється, а сягає мінімуму.

З іншого боку, стабільність кристалеві ґратки зумовлена балансом вкладу сил далекодійного дипольного притягання ($F_{дал}$) та близькодійного відштовхування ($F_{бл}$) в силову постійну вітки “критичного” ґраткового коливання. При малих значеннях хвильового вектора ($\vec{k}=0$) квадрат частоти цього коливання залежить від різниці між $F_{бл}$ та $F_{дал}$

$$\omega_{TO}^2 \sim F_{бл} - F_{дал}. \quad (3)$$

Звичайно $F_{бл}$ майже рівна $F_{дал}$. При фазовому переході, коли $T=T_c$, $F_{бл} = F_{дал}$, і решітка стає нестійкою.

Під впливом всебічного стиснення в кристалі зменшуються міжатомні відстані. Оскільки $F_{бл}$ значно більше залежить від міжатомної відстані ніж $F_{дал}$, то із (3) слідує, що ω_{TO}^2 при цьому зростає, вона стає більш жорсткою. Це, згідно (1), (2), приводить до зменшення T_c . Іншими словами, під впливом гідростатичного тиску сегнетоелектричні кристали типу зміщення не мають тенденції до збереження сегнетоелектричного стану, вони зберігають високотемпературну фазу.

У випадку сегнетоелектричних кристалів типу лад-безлад, коли впорядкування диполів в одному напрямку приводить до виникнення спонтанної поляризації при $T=T_c$, температура ФП під впливом тиску підвищується. Це пояснюється тим, що при зменшенні міжатомних відстаней відбувається зростання величини диполь-

дипольної взаємодії, яке, в свою чергу, приводить до зростання кількості диполів N в одиничному об'ємі. Дійсно, для сегнетоелектриків типу лад-безлад зв'язок між температурою Кюрі-Вейса T_0 та N слідує [5]:

$$T_0 = N\omega p^2 / k, \quad (4)$$

де ω - частота електричного поля, k - стала Больцмана, p - дипольний момент. Описані зміни T_c під впливом тиску експериментально підтверджені для ряду сегнетоелектричних кристалів [6].

Досліджувані в даній роботі кристали відносяться до сегнетоелектриків типу зміщення, тому слід було чекати, що при всебічному їх стисненні температура ФП буде зменшуватися. Зменшення T_c також повинно спостерігатися при ізоморфній заміні іонів. Це твердження базується на експериментальних результатах по дослідженню різних сегнетоелектриків типу зміщення, зокрема, кристалів групи $A^V B^VI C^VII$ [1]. Ізоморфна заміна іонів приводить не тільки до пониження T_c , але також індукує ефекти, які спостерігаються при високих гідростатичних тисках. Рис.4, на якому представлені фазові $p, T, x(y)$ -діаграми сегнетоелектричних кристалів $(Pb_y Sn_{1-y})_2 P_2 (Se_x S_{1-x})_6$, підтверджує ці міркування. Діаграми отримані шляхом здійснення комплексних досліджень електрофізичних, оптичних та механічних властивостей цих сполук в широкому діапазоні температур та гідростатичних тисків.

На рис.4,а. лінії $T_0(p)$ (AB), $T_i(p)$ (BH) та $T_c(p)$ (BL) представляють собою p, T -діаграму $Sn_2P_2S_6$, а $T_i(p)$ (CC'C'') та $T_c(p)$ (EE'E'') - p, T -діаграму $Sn_2P_2Se_6$. Між лініями $T_i(p)$ та $T_c(p)$ в досліджуваному діапазоні високих тисків та температур існує неспівмірна (НС) фаза. Точка В на p, T -діаграмі $Sn_2P_2S_6$ являється критичною точкою Ліфшиця (ТЛ). Вона розділяє переходи в співмірні та НС фази. Ізоморфна заміна $S \rightarrow Se$ в ряді твердих розчинів $Sn_2P_2(Se_x S_{1-x})_6$ приводить при $p \approx p_{атм}$ до пониження температури ФП з $337K$ для $Sn_2P_2S_6$ до $293K$ для

$Sn_2P_2(Se_{0,28}S_{0,72})_6$. В даному твердому розчині, як і в $Sn_2P_2S_6$ при $p=0,19ГПа$ і $T=293K$, реалізується ТЛ [7]. При $x>0,28$ в x, T -площині твердих розчинів $Sn_2P_2(Se_x S_{1-x})_6$ при $p=p_{атм}$ існують дві лінії ФП: лінія ФП 2-го роду $T_i(x)$ (B'C'), що відділяє параелектричну фазу від НС фази, і лінія ФП 1-го роду $T_c(x)$ (B'E) між НС та сегнетоелектричною фазами. Лінії $T_i(x)$ (BC') та $T_c(x)$ (BE') являють собою x, T -діаграми даних твердих розчинів при $p=0,19ГПа$. Як видно, при підвищенні гідростатичного тиску має місце зсув x, T -діаграми в бік менших значень x і T . На даній діаграмі координати ТЛ співпадають з її координатами на p, T -діаграмі $Sn_2P_2S_6$. Лінія BB' представляє собою лінію критичних ТЛ в p, T, x -просторі. Лінії HC'' та LE'' визначають залежності $T_i(x)$ та $T_c(x)$ відповідно при $p=0,4ГПа$. Як видно, в цьому випадку НС фаза існує у всьому інтервалі зміни x і ТЛ на діаграмі відсутня.

Вкажемо на ще одну особливість фазових діаграм в ряді твердих розчинів $Sn_2P_2(Se_x S_{1-x})_6$, а саме: поблизу $x=0.60$ поверхні ФП $T_i(x, p)$ та $T_c(x, p)$ мають перегин. Якщо при $p=p_{атм}$ на x, T -діаграмі поблизу $x=0.60$ має місце зміна величини коефіцієнта dT_c/dx , то при $p=0,18$ та $0,40ГПа$ також змінюється його знак. Це, очевидно, обумовлено аномальною поведінкою коефіцієнта dT_c/dp , який при $x=0.60$ має найбільше значення, що, в свою чергу, пов'язано із трансформацією елементарної ґратки при $x=0.60$ (видовження вздовж осі z). При зміні коефіцієнта dT_c/dp спостерігалась також аномалія пірокоефіцієнта γ_{max} , який при цьому мав найбільше значення [8].

Ізоморфна заміна $Sn \rightarrow Pb$ в твердих розчинах $(Pb_y Sn_{1-y})_2 P_2 S_6$ (рис.4,б) при $p=p_{атм}$ приводить до пониження температури ФП, яка для $y=0,61$ стає рівною $4,2K$ [7]. При цьому характер ФП не змінюється. Збільшення гідростатичного тиску, як і ізоморфна заміна іонів Sn на Pb , також приводить до пониження T_c [9]. На p, T -діаграмах $(Pb_y Sn_{1-y})_2 P_2 S_6$ реалізується ТЛ (лінія BB'),

але на відміну від кристалів $Sn_2P_2(Se_xS_{1-x})_6$ вона зміщується в область високих тисків при зростанні y . Із порівняння $x(y), T$ -діаграм слідує, що в твердих розчинах $Sn_2P_2(Se_xS_{1-x})_6$ ізоморфна заміна $S \rightarrow Se$ веде до наближення ФП до ТЛ, а в $(Pb_ySn_{1-y})_2P_2S_6$, навпаки, при зростанні y ФП віддаляється від ТЛ.

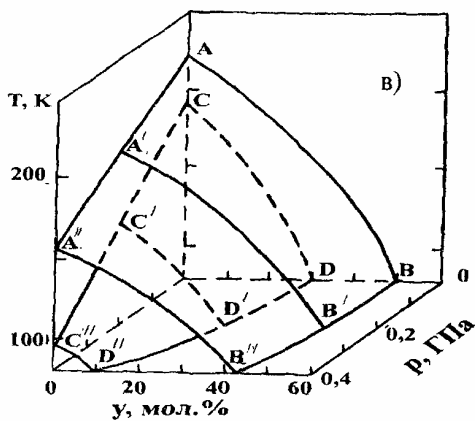
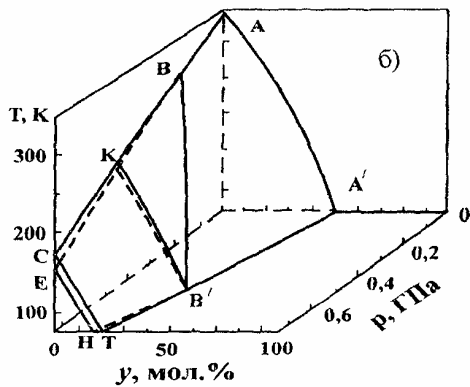
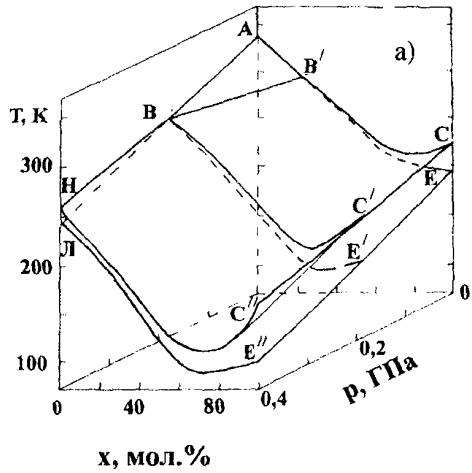


Рис.4. Фазова $p, T, x(y)$ -діаграма сегнетоелектричних твердих розчинів $Sn_2P_2(Se_xS_{1-x})_6$ (а), $(Pb_ySn_{1-y})_2P_2S_6$ (б) та $Pb_2P_2(Se_xS_{1-x})_6$ (в).

В твердих розчинах $(Pb_ySn_{1-y})_2P_2Se_6$ заміна Sn на Pb також понижує температури T_i та T_c (рис.4,в). Температурний інтервал існування НС фази при цьому зростає і становить більше $100K$ при $y=0,4$. При $T=4,2K$ НС фаза існує в інтервалі концентрацій $0,40 \leq y \leq 0,64$ [7]. Разом з тим зростає температурний гістерезис ФП при T_c . Лінії $T_i(x)$ (AB) та $T_c(x)$ (CD) являють собою x, T -діаграми стану кристалів $(Pb_ySn_{1-y})_2P_2Se_6$ при $p=p_{атм.}$ Лінії $A'B'$ та $C'D'$ і $A''B''$ та $C''D''$ - x, T -діаграми даних кристалів при $p=0,20$ та $0,40$ ГПа відповідно. Між площинами, на яких лежать ці лінії, знаходиться НС фаза [10].

Приведені експериментальні результати підтверджують належність кристалів групи $A_2^{IV}B_2^V C_6^{VI}$ до сегнетоелектриків типу зміщення, вони показують, що ізоморфна заміна іонів у твердих розчинах на основі $Sn_2P_2S_6$ аналогічна дії всебічного стиснення і приводить до ефектів (ТЛ, НС фаза, зсув температури ФП), які мають місце в $Sn_2P_2S_6$ при високих гідростатичних тисках.

3. Полікритичні точки на діаграмах стану кристалів з модульованими фазами

Вперше про можливість існування на фазовій діаграмі кристала з модульованою фазою полікритичної точки – точки Ліфшиця було повідомлено в роботі [11]. В ТЛ сходяться одночасно три фази: вихідна (параелектрична), низькотемпературна (сегнетоелектрична) співмірна та неспівмірна. В роботі [12] були розглянуті можливі типи ТЛ, зумовлені як наявністю в термодинамічному потенціалі інваріанта Ліфшиця, так і його відсутністю, що відповідає фазовим діаграмам невластних і власних сегнетоелектриків.

Існування НС фаз і ТЛ на фазових діаграмах в рамках теорії Ландау може бути пояснено, якщо в термодинамічний

потенціал включити члени з похідними від параметра порядку η у виді :

$$\Phi = \Phi_1[\eta_i(x_j)] + \Phi_2 \left[\eta_i \frac{\partial^n \eta_i}{\partial x_j^n} \right], \quad (5)$$

де Φ_1 - класична форма розкладу термодинамічного потенціалу за компонентами параметра порядку $\eta_i(x_j)$, а Φ_2 залежить від компонент η_i та його похідних по просторових координатах x_j .

Вид фазових діаграм і характер можливих на них полікритичних точок для кристалів із НС фазами є достатньо різноманітний [12]. Розглянемо найпростіший випадок термодинамічного потенціалу, який описує власний сегнетоелектрик з одним напрямком модуляції ($\vec{k} \uparrow \uparrow \vec{z}$), тобто

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

Як правило, приймається залежним від температури коефіцієнт при η^2 у виді $\alpha = \alpha_{0T}(T - T_0)$, а коефіцієнти β, δ, g є

$$\Phi = \Phi_0 + \sum_k A(k) |\eta_k|^2 + \beta \sum \eta_{k_1} \eta_{k_2} \eta_{k_3} \eta_{k_4} \sigma(k_1 + k_2 + k_3 + k_4), \quad (8)$$

$$\text{де} \quad A(k) = \alpha + \delta k^2 + g k^4. \quad (9)$$

Залежність $A(k)$ прямо пропорційна залежності $\omega^2(k)$, тобто дисперсійній залежності квадрату частоти м'якої моди коливань при відсутності дисперсії ефективної маси сегнетоактивної підрешітки. Якщо коефіцієнт $\delta > 0$, тоді $A(k)$ має мінімум при $k = 0$. Це означає, що м'яка оптична вітка конденсується в центрі зони Брілюєна. Якщо $\delta < 0$, тоді мінімум на залежності $A(k)$ матиме місце при

$$k = k_0 = (-\delta/2g)^{\frac{1}{2}} \quad (10)$$

ФП має місце при температурі, яка відповідає умові $\min A(k) = 0$. При $\delta > 0$

константами по температурі. Нехай $\beta > 0$, $g > 0$, а знак δ - довільний. Якщо $\delta > 0$, тоді поява неоднорідної модульованої структури є енергетично не вигідною, а отже потенціал (6) в такому випадку описує неперервний фазовий перехід в співмірну сегнетоелектричну фазу. При $\delta < 0$ мінімум Φ відповідає фазі з неоднорідним параметром порядку по координаті z , тобто є енергетично вигідною НС модульована структура.

Користуючись представленням залежності $\eta(z)$ у виді ряду Фур'є, а саме

$$\eta(z) = \sum_k \eta_k e^{ikz} \quad (7)$$

$$(\eta_k = \eta_{-k}^*),$$

співвідношення (6) можна записати у виді [13]:

відбувається ФП в полярну співмірну фазу при $T = T_0$. Для цього випадку

$$A(k) \equiv \alpha_{0T}(T - T_0) = 0.$$

При $\delta < 0$ ФП із парафазу проходить при температурі T_i в неспівмірну фазу. Значення цієї температури можна знайти із співвідношення

$$A(k_0) \equiv \alpha_{0T}(T_i - T_0) - \frac{\delta^2}{4g} = 0. \quad (11)$$

Температури ФП T_i та T_0 згідно (11) зв'язані між собою слідуєчим співвідношенням

$$T_i = T_0 + \frac{\delta^2}{4g\alpha_{0T}}. \quad (12)$$

Виходячи з умови мінімуму термодинамічного потенціалу

$$\frac{\partial \Phi}{\partial \eta} - \frac{d}{dz} \frac{\partial \Phi}{\partial \eta'} + \frac{d^2}{dz^2} \frac{\partial \Phi}{\partial \eta''} = 0, \quad (13)$$

можна знайти розподіл параметра порядку $\eta(z)$ в сегнето- та НС фазах. Для випадку $\delta > 0$ ФП відбувається із пара- в сегнетофазу, в якій є вигідним однорідний розподіл параметра порядку. Його величина рівна

$$\eta = (-\alpha/2\beta)^{\frac{1}{2}}. \quad (14)$$

При $\delta < 0$ ФП із парафазу проходить у НС фазу з розподілом параметра порядку в околі T_i у виді [13]

$$\eta(z) = [-2A(k_0)/3\beta]^{\frac{1}{2}} \cos(k_0 z + \varphi). \quad (15)$$

На основі співвідношень (14) і (15) для рівноважних значень η запишемо вирази термодинамічного потенціалу в сегнетоелектричній (Φ_c) та неспівмірній ($\Phi_{нс}$) фазах у виді

$$\Phi_c = \Phi_0 - \frac{\alpha^2}{4\beta}, \quad (16)$$

та

$$\Phi_{нс} = \Phi_0 - \frac{A^2(k_0)}{6\beta} = \Phi_0 - \frac{(\alpha - \delta^2/4g)^2}{6\beta}. \quad (17)$$

Співвідношення (16) та (17) дозволяють побудувати фазову діаграму системи з НС фазою, тобто залежність температур ФП від зовнішнього впливу, в якості якого може виступати зовнішній тиск p . В загальному випадку всі коефіцієнти розкладу термодинамічного потенціалу (6) є залежними від температури та зовнішнього тиску. Можливий випадок, коли коефіцієнт δ змінює свій знак при зміні p , а значення коефіцієнтів β та g при цьому є додатні. Тоді на фазовій діаграмі системи реалізується точка, в якій сходяться

три лінії ФП, що розділяють в p, T -площині три фази (пара-, сегнето- та неспівмірну) (рис.5). Цю полікритичну точку називають точкою Ліфшиця. Її координати (T_L, p_L) визначаються з рівнянь:

$$\alpha(T_L, p_L) = 0, \quad \delta(T_L, p_L) = 0. \quad (18)$$

Із співвідношень (10) та (18) слідує, що в ТЛ хвильовий вектор модуляції структури дорівнює нулеві ($k_0 = 0$), а при віддаленні від неї в область НС фази його величина повинна неперервно зростати.

ФП по лінії $T_c(p)$ є переходами першого роду, на відміну від ФП при $T_o(p)$ і $T_i(p)$, які є переходами другого роду [13]. В роботі [14] було показано, що всі три лінії ФП в ТЛ мають єдину дотичну. Це означає, що лінії $T_c(p)$ і $T_i(p)$ плавно сходяться при наближенні до ТЛ, а в самій точці переходять в єдину лінію $T_o(p)$ співмірних ФП.

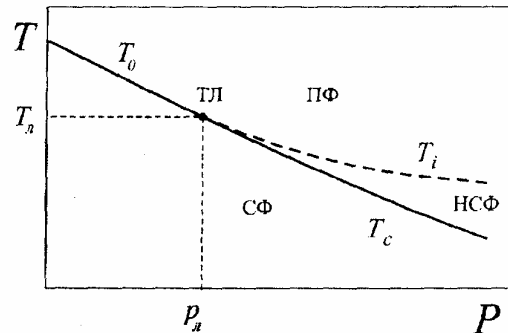


Рис.5. p, T -діаграма кристала з несумірною фазою [12].

Розщеплення лінії $T_o(p)$ з виникненням НС фази можливе і при $\delta < 0$. Аналіз фазової діаграми для цього випадку [15] показує, що на ній існує потрібна точка типу ТЛ. Основна відмінність її від "дійсної" ТЛ полягає в тому, що в ній хвильовий вектор модуляції $k = k_0 \neq 0$ і лінії $T_c(p)$, $T_i(p)$ і $T_o(p)$ не мають спільної дотичної, а сходяться під певним кутом.

4. Точки Ліфшиця на діаграмах стану кристалів $(Pb,Sn_{1-x})_2P_2S_6$ та $Sn_2P_2(Se,S_{1-x})_6$. Критичні індекси

Результати експериментальних досліджень по впливу температури і зовнішнього гідростатичного тиску на діелектричну проникність ϵ , спонтанну поляризацію P_S , об'ємну стисливість χ_V та оптичні параметри кристалів типу $Sn_2P_2S_6$ дозволили встановити характер поведінки коефіцієнтів розкладу термодинамічного потенціалу вздовж p, T -діаграм, і, тим самим, ідентифікувати полікритичні точки в цих кристалах, як ТЛ. На рис.6 наведені баричні залежності коефіцієнтів α_{OT} , β , δ кристала $Sn_2P_2S_6$ вздовж p, T -діаграми. При наближенні до ТЛ значення $\alpha_{OT} = \frac{1}{\epsilon_0 C_W}$ неперервно

зростає, досягаючи при $p=p_L$ максимуму. Така поведінка α_{OT} з тиском обумовлена зміною константи Кюрі-Вейсса C_W [16], і свідчить про посилення ангармонізму сегнетоактивного нормального коливання при наближенні до ТЛ. Коефіцієнт β при $p=p_{атм}$ є додатнім і складає величину $12,2 \cdot 10^8 \text{ Дж} \cdot \text{м}^5 / \text{Кл}^4$. Всебічне стиснення кристала $Sn_2P_2S_6$ приводить до збільшення величини β . При значенні тиску $p=p_n$ має місце стрибок в залежності $\beta(p)$ величиною $\Delta \cong 2,2 \cdot 10^8 \text{ Дж} \cdot \text{м}^5 / \text{Кл}^4$. Така поведінка β в околі ТЛ зумовлена дією дальнодіючих пружних сил, що в результаті приводить до утворення "щілини" між однорідними та неоднорідними деформаціями і потребує включення в розклад термодинамічного потенціалу (6) додаткового члена вищого порядку виду $\frac{\lambda}{2} \eta^2 (\eta')^2$ [17]. Аналіз

баричної залежності коефіцієнта δ в рамках лінійного наближення та незмінності з тиском коефіцієнта $g = 2,2 \cdot 10^{-27} \text{ Дж} \cdot \text{м}^5 / \text{Кл}^2$ [17] вказує на те, що при $p=p_n = 190 \text{ МПа}$ має місце зміна його знаку з додатного на від'ємний. Така залежність $\delta(p)$ в кристалі $Sn_2P_2S_6$

приводить до розщеплення лінії ФП $T_0(p)$ на лінії НС ФП $T_c(p)$ та $T_i(p)$, які обмежують область існування модульованої структури високого тиску. Так як занулення δ має місце при $\beta > 0$, то полікритична точка на p, T -діаграмі сегнетоелектрика $Sn_2P_2S_6$ є ТЛ. Додатковим підтвердженням цьому також є знайдені експериментальним шляхом значення критичних індексів для діелектричної проникності $\gamma_{кр}$, стисливості $\alpha_{кр}$ та параметра порядку $\beta_{кр}$ в околі ТЛ кристала $Sn_2P_2S_6$ та твердих розчинів на його основі.

Нагадаємо, що під критичними явищами, звичайно, розуміють специфічні явища, які мають місце поблизу полікритичних точок і точок ФП другого роду. Сюди включаються спостережувані в експерименті відхилення від нормальної температурної залежності термодинамічних характеристик речовини: діелектричної проникності, параметра порядку, стисливості і т.д.

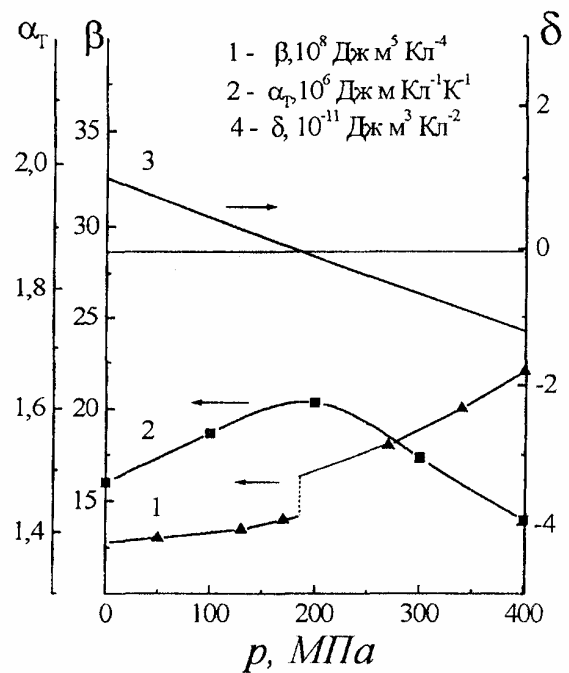


Рис.6. Баричні залежності коефіцієнтів розкладу термодинамічного потенціалу кристала $Sn_2P_2S_6$

Схожість критичних явищ у об'єктах різної природи (гази, рідини, тверді тіла),

дозволяє розглядати їх з єдиної точки зору. Як термодинамічна теорія, так і модельні розрахунки показують, що поблизу критичної точки фізичні величини, які характеризують ФП, мають вид простої степеневої залежності:

$$x = x^{reg} + x^{an} \left| \tau_T (\tau_p) \right|^{\pm \chi}, \quad (18)$$

де x^{reg} - регулярна, x^{an} - аномальна частина даної фізичної величини, χ - критичний індекс, $\tau_T = \frac{T - T_c}{T_c}$, T_c - критична

температура а $\tau_p = \frac{p - p_c}{p_c}$, p_c - тиск, що

відповідає ФП. Будуючи графіки відповідних залежностей, згідно (18), легко знайти величину χ .

4.1 Діелектрична проникність

Для визначення критичного індексу $\gamma_{кр}$, який описує температурну поведінку діелектричної проникності $\varepsilon(T)$ та встановлення його баричної поведінки в околі ТЛ, для кристала $Sn_2P_2S_6$ нами проведена апроксимація методом найменших квадратів експериментальних залежностей $\varepsilon(T)$ степеневу функцією виду

$$\varepsilon = \varepsilon_0 + \frac{A}{(T - T_0)^{\gamma_{кр}}}. \quad (19)$$

При атмосферному тиску значення $\gamma_{кр}$ близьке до одиниці ($\gamma_{кр} = 1,02$) з відносною середньоквадратичною похибкою $2 \cdot 10^{-2}$. При наближенні до ТЛ залежності $\varepsilon^{-1}(T)$ мають нелінійний характер. Температурний інтервал цих нелінійностей зростає і в ТЛ становить 4-4,5 К. На рис.7 наведені температурні залежності $\varepsilon(T)$ та $\varepsilon^{-1}(T)$ кристала $Sn_2P_2S_6$ при тиску $p = 190$ МПа. Їх аналіз згідно співвідношення (18) вказує на збільшення коефіцієнта $\gamma_{кр}$ при наближенні до ТЛ (див.рис.7). При величині зовнішнього тиску $p = 190$ МПа, що відповідає на p, T -діаграмі $Sn_2P_2S_6$ ТЛ, значення $\gamma_{кр}$

максимальне, і становить $1,28 \pm 0,02$. Аналогічна поведінка величини $\gamma_{кр}$ в околі ТЛ експериментально виявлена і в кристалах твердих розчинів $Sn_2P_2(Se_xS_{1-x})_6$ при $x = 0,04; 0,10; 0,20$ та $(Pb_ySn_{1-y})_2P_2S_6$ при $y = 0,10; 0,20$.

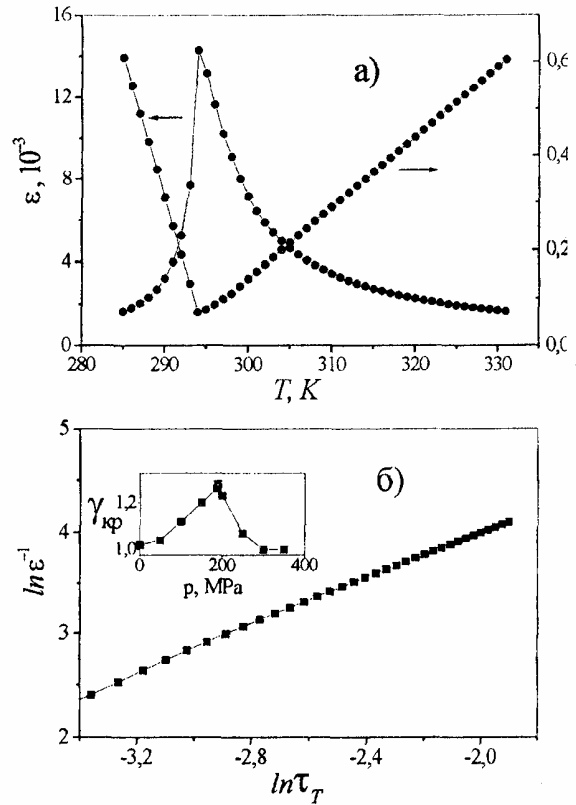


Рис.7. а) Температурні залежності ε та ε^{-1} кристала $Sn_2P_2S_6$ при тиску $p = 190$ МПа.

б) Залежність $\ln \varepsilon$ від логарифма приведеної температури. На вставці – барична залежність критичного індексу діелектричної проникності

4.2 Параметр порядку

Для власних сегнетоелектриків температурний хід P_S в околі співмірного ФП відображає хід параметра порядку η . Це дозволяє із результатів піроелектричних досліджень знайти величину критичного індексу $\beta_{кр}$ і його зміну з тиском при наближенні до ТЛ по лінії $T_0(p)$. Для визначення $\beta_{кр}$ скористуємося методом Домба [8], зміст якого полягає в тому, що при температурі $T < T_0$ залежність $P_S(T)$ можна представити у виді

$$P_S = \text{const}(T_0 - T)^{\beta_{кр}}. \quad (20)$$

Диференціюючи та логарифмуючи ліву і праву частини цього співвідношення, враховуючи також, що $\gamma = \frac{dP_S}{dT}$, знаходимо зв'язок між величинами пірокоефіцієнта γ , P_S та $\beta_{кр}$, а саме:

$$\lg \gamma = \frac{\beta_{кр} - 1}{\beta_{кр}} \lg P_S + \text{const}. \quad (21)$$

На рис.8 приведені температурні залежності $P_S(T)$ та $\gamma(T)$ для кристала $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ при зовнішньому тиску $p=190$ МПа. Із залежностей $\lg \gamma = f(\lg P_S)$ знайдено величину $\beta_{кр}$. На рис.8 також показана барична залежність $\beta_{кр}$ поблизу ТЛ. Видно, що з підвищенням всебічного стиснення в кристалі $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ має місце зменшення величини $\beta_{кр}$ від значення $0,40 \pm 0,03$ ($p=p_{атм}$) до $0,19 \pm 0,03$ при $p=p_l$. Для твердих розчинів $\text{Sn}_2\text{P}_2(\text{Se}_x\text{S}_{1-x})_6$ та $(\text{Pb}_y\text{Sn}_{1-y})_2\text{P}_2\text{S}_6$ значення $\beta_{кр}$ в околі ТЛ знаходиться в межах величин від 0,18 до 0,22.

4.3. Об'ємна стисливість

Аномальна поведінка стисливості, теплоємності та лінійного розширення в околі ФП описується одним і тим же критичним індексом $\alpha_{кр}$. Тому для його визначення достатньо дослідити хоча б одну з цих величин. За допомогою інтерференційного методу вимірювання об'ємної стисливості χ_V [18], нами проведені дослідження поведінки χ_V поблизу ТЛ в $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$. Результати цих вимірювань приведені на рис.9. Як видно, аномальна частина стисливості $\chi_V^{ан}(p) = \chi_V(p) - \chi_V^{рег}(p)$ є пропорційна величині $(p-p_0)^{-\alpha_{кр}}$. Із рис.9 видно, що в параелектричній фазі ($p > p_0$) величина $\chi_V^{рег}(p)$ лінійно зменшується при збільшенні p . Із залежностей $\ln \chi_V^{ан}(p)$ від $\ln(p_0 - p)$ для області тисків $p < p_0$ (сегнетофаза), знайдено величину

$\alpha_{кр}$ (рис.9). Залежність $\alpha_{кр}$ від $\ln \tau_p$ також приведена на рис.9. Видно, що для інтервалу тисків $-2 < \ln \tau_p < 0$ величина $\alpha_{кр}$ рівна $0,30 \pm 0,03$. При $\ln \tau_p < -2$ вона неперервно зменшується до значення 0,20.

Таким чином, знайдені експериментальні значення критичних індексів, які характеризують поведінку діелектричної проникності, параметра порядку та стисливості в околі ТЛ для кристалів типу $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ складають: $\gamma_{кр} = 1,28 \pm 0,04$; $\beta_{кр} = 0,19 \pm 0,03$ та $\alpha_{кр} = 0,25 \pm 0,05$. Вони показують, що в ТЛ, яка індукована зовнішнім гідростатичним тиском, виконується відоме трьохекспонентне співвідношення $2\beta_{кр} + \alpha_{кр} + \gamma_{кр} = 2$. Приведені значення критичних індексів є найбільш близькими до значень $\alpha_{кр} \approx 0,25$; $\gamma_{кр} \approx 1,4$; $\beta_{кр} \approx 0,19$, які теоретично одержані для ТЛ [19] методом статистичного моделювання.

5. Деякі особливості фізичних властивостей кристалів типу $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ поблизу ТЛ та в області НС фаз

5.1. Константа Кюри-Вейсса

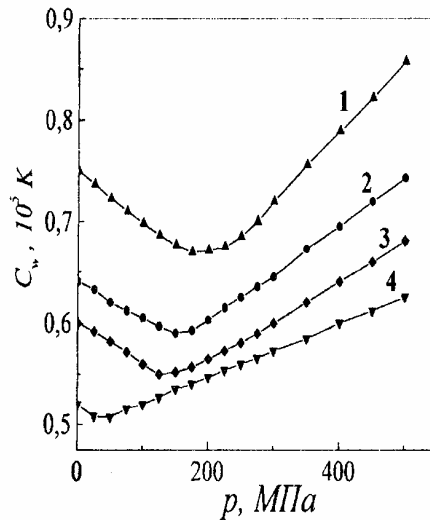


Рис.10. Баричні залежності константи Кюри-Вейсса для різних складів твердих розчинів $\text{Sn}_2\text{P}_2(\text{Se}_{1-x}\text{S}_x)_6$ з x , мол.част.:
1 - 0; 2 - 0.04; 3 - 0.1; 4 - 0.2.

В області НС фази в кристалах $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ спостерігається аномальна поведінка константи Кюри-Вейсса C_W . При зростанні

тиску від атмосферного до $p=p_l$ має місце зменшення C_w при підході до ТЛ. При $p>p_l$ - її зростання (див.рис.10). Таку поведінку C_w можна пояснити скориставшись моделлю ангармонічних осциляторів (АО).

В рамках цієї моделі температурна залежність статичної діелектричної проникності має вид [20]

$$\varepsilon(T) = \frac{Ng^2 a^{-1}}{1 - \beta_l Ng^2 a^{-1} + 3kTba^{-2}}, \quad (22)$$

де a, b – коефіцієнти, що описують гармонічну та ангармонічну частини

потенціальної енергії; g – ефективний заряд комплексу іонів елементарної комірки; N – концентрація елементарних комірок у кристалі, β_l – фактор Лоренца, k – постійна Больцмана. Співвідношення (22) можна привести до виду

$$\varepsilon(T) = \frac{3}{GT - R} = \frac{C_w}{T - T_0}, \quad (23)$$

ввівши нові параметри: $R = \beta_l Ng^2 a^{-1}$; $G = 3kba^{-2}$.

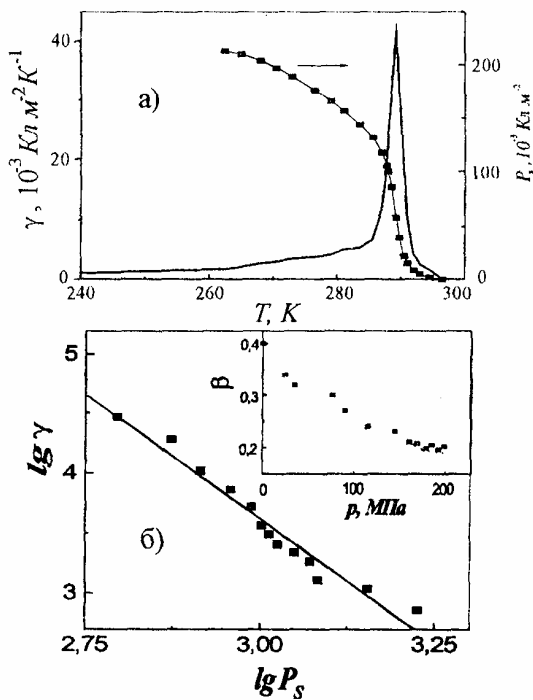


Рис.8. а) Температурні залежності γ та P_s кристала $Sn_2P_2S_6$ при тиску $p=190$ МПа.

б) Залежність $lg \gamma$ від $lg P_s$. На вставці – барична залежність критичного індексу $\beta_{кр}$

У формулі (23) $G=3C_w^{-1}$ являється характеристикою ангармонізму руху АО і розглядається як параметр ангармонічності сегнетоактивного нормального коливання. Параметр $R=3T_0C_w^{-1}$ – характеристика балансу сил відштовхування і притягання. Він характеризує перенормування частоти

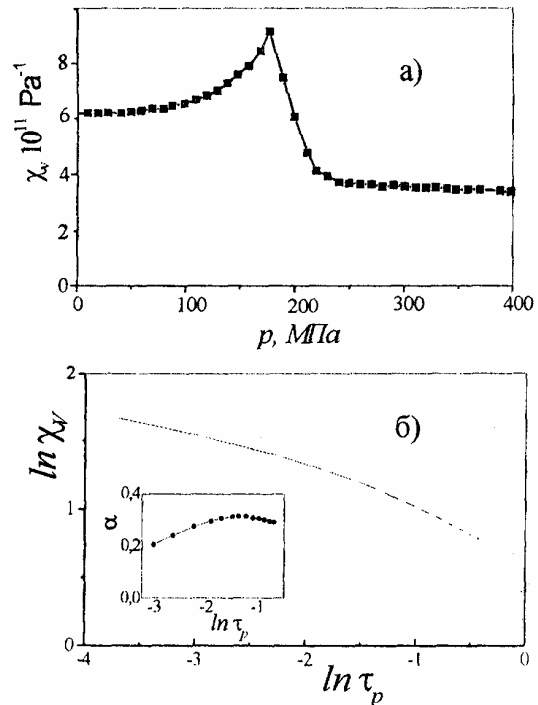


Рис.9. а) барична залежність об'ємної стисливості кристала $Sn_2P_2S_6$ при $T=293$ К.

б) Залежність $ln \chi_v$ від приведенного тиску. На вставці – барична залежність критичного індексу $\alpha_{кр}$.

коливання за рахунок електричної взаємодії осциляторів у гармонічному наближенні. Дана модель дозволяє зв'язати мікроскопічні параметри G та R з макроскопічними - C_w і T_0 , які безпосередньо можуть визначатися з експерименту. Під дією всебічного стиснення може відбуватися зміна як

величини ангармонізму (ba^{-2}), так і ефективної поляризованості ($\alpha^* = g^2 a^{-1}$) АО, що, в свою чергу, спричинить зміну з тиском параметрів R та G , а відповідно і константи Кюри-Вейса C_w та температури фазового переходу T_0 .

У рамках лінійного наближення, баричні залежності параметрів R та G можна представити у виді: $R=R_0(1+rp)$, $G=G_0(1+gp)$, де R_0 і G_0 – значення параметрів R і G при атмосферному тиску, а величини r і g характеризують ступінь зміни R і G під дією тиску. Для досліджуваних нами кристалів $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ всебічне стиснення приводить до зменшення параметра $R(r<0)$ у всьому інтервалі зміни тисків, що свідчить про переважаюче зростання короткодійчих сил над дальнодійчими силами при зменшенні міжатомних відстаней. Для твердих розчинів $\text{Sn}_2\text{P}_2(\text{Se}_x\text{S}_{1-x})_6$ ($x<0,3$), при $p=p_n$, також відбувається зміна величини коефіцієнта r . При цьому, параметр ангармонічності G досягає свого максимального значення і має місце зміна як величини, так і знака коефіцієнта g . Таким чином, всебічний тиск в $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$, як і ізоморфна заміна іонів S на Se в даних твердих розчинах при $p=p_{атм}$, приводять до суттєвої зміни величини ангармонізму сегнетоактивного нормального коливання, що, можливо, є однією з основних причин розщеплення лінії неперервних ФП та появи неспівмірних фаз на p, T - та x, T -діаграмах кристалів групи $A_2^{IV} B_2^V C_6^{VI}$.

5.2. Край фундаментального поглинання

Відомо, що в кристалах групи $A_2^{IV} B_2^V C_6^{VI}$ край поглинання (КП) в пара- та сегнетоелектричній фазах підкоряється правилу Урбаха

$$\alpha(h\nu, T) = \alpha_0 \exp\left[\frac{\sigma(h\nu - E_0)}{kT}\right], \quad (24)$$

де $h\nu$ – енергія падаючого фотона, α_0 , E_0 , σ – параметри співвідношення Урбаха. Згідно цього правила, координати точок збіжності залежностей $\ln\alpha(h\nu)$ в пара- і сегнетофазі різні. На рис.11 – А–

параелектрична фаза, В – сегнетофаза. При ФП має місце зміна параметрів правила Урбаха. В співмірних фазах для даних кристалів температурна поведінка параметра σ вказує на сильну електрон-фононну взаємодію, яка при ФП із пара- в сегнетоелектричний стан збільшується. В області існування НС фази точка збіжності лінійних залежностей $\ln\alpha(h\nu)$ при різних температурах відсутня. Спостерігається паралельне зміщення з температурою КП. Величина характерної енергії $W = \frac{\sigma}{kT}$, що визначає нахил КП, у вказаному інтервалі температур постійна (див.рис.11). Вказану особливість поведінки КП в області НС фази, зокрема кристалів $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ можна пояснити на основі феноменологічного підходу, скориставшись розкладом ширини забороненої зони по параметру P_S в околі ФП з врахуванням градієнтних членів [21].

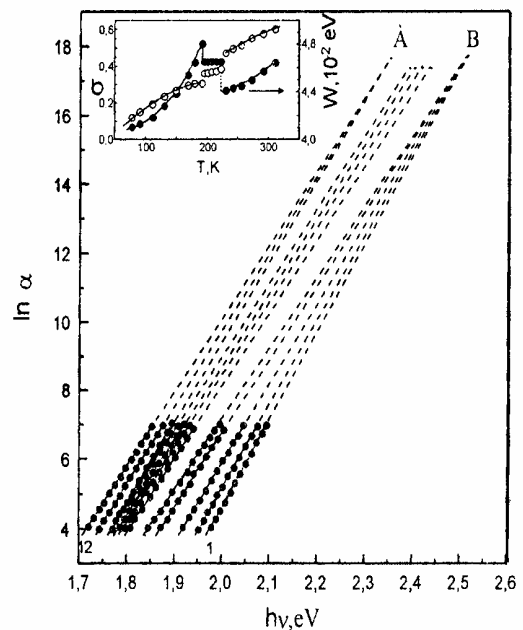


Рис.11. Спектральні залежності логарифма коефіцієнта поглинання α кристала $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ при атмосферному тиску і різних температурах T , К: 1 - 77, 2 - 110, 3 - 150, 4 - 180, 5 - 190, 6 - 195, 7 - 205, 8 - 210, 9 - 220, 10 - 230, 11 - 270, 12 - 310. Вставка – температурні залежності параметрів σ і W

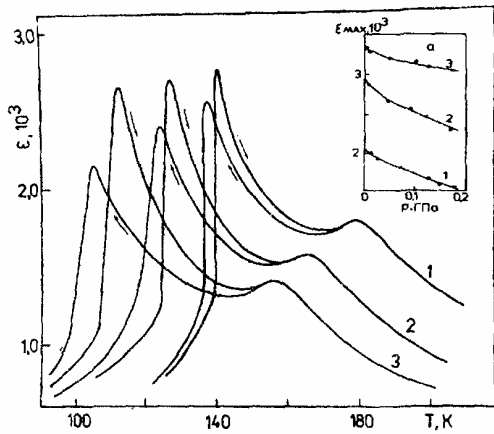


Рис.12. Аномальний гістерезис в кристалах $(Pb_y Sn_{1-y})_2 P_2 Se_6$ ($y=0.15$) при різних гідростатичних тисках $p, ГПа$: 1 - 0.0001, 2 - 0.096, 3 - 0.169. Вставка: баричні залежності максимальних значень ϵ при T_i : - 1 і при T_c охолодження - 2, нагрівання - 3.

5.3. Аномальний гістерезис (АГ)

АГ в кристалах типу $Sn_2P_2S_6$ нами досліджено на основі вимірювань температурної залежності діелектричної проникності ϵ при високих гідростатичних тисках. Експериментальні криві для твердого розчину $(Pb_{0.15}Sn_{0.85})_2P_2Se_6$, одержані в режимі охолодження та нагрівання, приведені на рис.12. Видно, що ϵ являється функцією температури і залежить від режиму її зміни (нагрівання чи охолодження) в області НС фази, а також у деякому температурному інтервалі в сегнетоелектричній фазі поблизу T_c . Температурний гістерезис ФП складає $\Delta T_c = T_c^H - T_c^O = 3K$ при $p = p_{атм}$. Відносна протяжність області його існування становить $(T_c^H - T_c^O) / (T_c - T_c^O) = 7,5 \cdot 10^{-2}$, що за порядком величини співпадає з відповідними даними для інших сегнетоелектриків з НС фазами [22].

Величина ϵ в максимумах поблизу T_c для досліджених нами твердих розчинів при нагріванні завжди більша, ніж при охолодженні. Це також являється характерним для інших кристалів з НС фазами, наприклад, K_2ZnCl_4 [23] та Rb_2ZnCl_4 [24]. Швидкість зменшення ϵ_{max} в околі T_c із зростанням тиску різна для кривих нагрівання і охолодження. Баричні

залежності максимальних значень $\epsilon^o_c(p)$, $\epsilon^H_c(p)$, $\epsilon_i(p)$ для твердих розчинів $(Pb_y Sn_{1-y})_2 P_2 Se_6$ з $y=0,05$ і $y=0,15$, представлені на рис.13. Видно, що за характером зміни залежності $\epsilon^o_c(p)$ та $\epsilon_i(p)$ подібні. Спостережувана різниця в поведінці залежностей $\epsilon^o_c(p)$ та $\epsilon^H_c(p)$, очевидно, вказує на те, що переходи в напрямку полярна-неспівмірна фази і в зворотному напрямку дещо відрізняються за своїм характером.

Згідно феноменологічної теорії структурних ФП у кристалах з НС фазою в наближенні постійної амплітуди має місце залежність роду ФП співмірна-НС фази від напрямку зміни температури [25,26]. При охолодженні перехід здійснюється як неперервний, а при нагріванні – як ФП 1-го роду (з можливим перегрівом сегнетоелектричної фази). Одержані нами експериментальні результати вказують на аналогію в поведінці залежностей $\epsilon^o_c(p)$ і $\epsilon_i(p)$ при збільшенні тиску. Вони свідчать, що ФП неспівмірна-сегнетоелектрична фази за своїм характером близький до ФП параелектрична-неспівмірна фази (здійснюється без переохолодження), а ФП сегнетоелектрична-неспівмірна фази являється близький до ФП 1 роду.

5.4. Вплив електричного поля на НС фазові переходи

Як слідує із фазових діаграм температурний інтервал існування НС фази в кристалах групи $A_2'' B_2'' C_6''$ можна змінювати гідростатичним тиском та шляхом ізоморфної заміни іонів у відповідних твердих розчинах. На рис.13 приведені E, T -діаграми кристала $Sn_2P_2S_6$ при різних гідростатичних тисках. Величина T_c визначалася за максимумом залежності $\epsilon(T)$, а T_i - за зломом в залежності $\epsilon^{-1}(T)$. В полях, при яких існує НС фаза, температура T_m максимуму ϵ співпадає з T_c . Із рис.14 видно, що T_c при збільшенні поля лінійно підвищується, а T_i - нелінійно зменшується. Це значить, що температурний інтервал існування НС фази в кристалах $Sn_2P_2S_6$ при збільшенні

напруженості електричного поля зменшується. При деякому значенні $E=E_{кр}$ він стає рівним нулю. В полях $E>E_{кр}$ НС фаза не реалізується. Лінія критичних точок при $E=E_{кр}$ плавно входить в точку Ліфшиця. Пояснення цього ефекту можна знайти в роботі [25], згідно якої для випадку $\beta>0$ залежності $T_i(E)$ та $T_c(E)$ мають вид

$$T_i(E)=T_i(0)-\frac{48\beta g}{\alpha_T\delta^4}E^2 \quad (25)$$

та

$$T_c(E)=T_c(0)+\frac{3}{\alpha_T}\left(\frac{\beta g}{2\delta^2}\right)^{1/2}E \quad (26)$$

Із приведених формул видно, що температурний інтервал існування НС фази зменшується при збільшенні величини прикладеного поля.

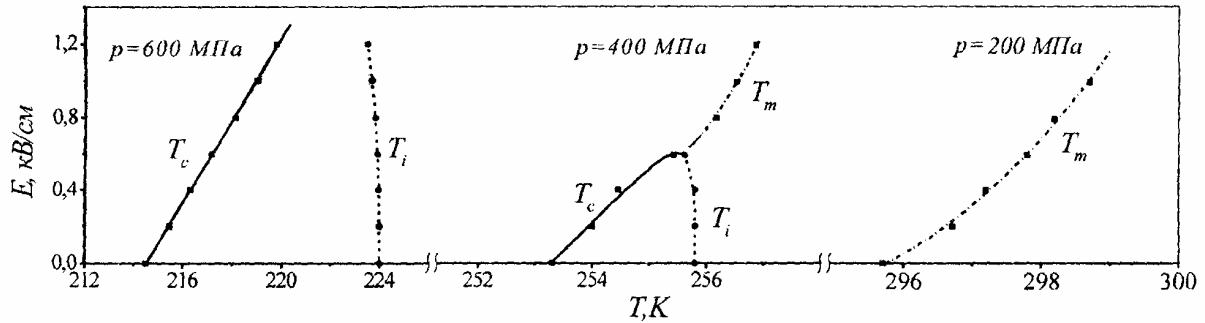


Рис.13. E, T -діаграми кристала $Sn_2P_2S_6$ при різних величинах гідростатичного тиску.

Заключення

В роботі приведені результати експериментальних досліджень діаграм стану сегнетоелектриків групи $A_2^{IV}B_2^VC_6^{VI}$, також описані їх особливості. Одержані дані підтверджують висновки теорії фазових переходів. Це, зокрема, стосується таких ефектів, як зсув під впливом тиску температури ФП, існування на p, T -діаграмах сегнетоелектриків ТЛ та НС фаз. ТЛ являється однією з найбільш яскравих особливостей термодинаміки НС фазових переходів і тому подальші дослідження фізичних властивостей кристалів типу $Sn_2P_2S_6$ в околі цієї точки представляють великий інтерес.

1. Герзанич Е.И., Фридкин В.М. Сегнетоелектрики типа $A^VB^VC^{VII}$. - М., Наука, (1982) 228 с.
2. Carpentier C.D., Nitsche R. Mat.Res.Bul. **9**, 4, 401 (1974).
3. Д.С. Циклис. Техника физико-химических исследований при высоких и сверхвысоких давлениях. Изд. третье. - М.: Химия (1965) 415 с.
4. Герзанич Е.И. Фазовые диаграммы, трикритические точки и оптические

свойства сегнетоелектриков группы $A^VB^VC^{VII}$. Дисс. ... докт. ф.-м. наук, Москва (1984) 378 с.

5. Р.Блинц, Б.Жекш. Сегнетоелектрики и антисегнетоелектрики. Динамика решетки. Под ред. Шувалова Л.А. М., Мир (1975) 398 с.

6. Накамура Т. Автометрия, **1** (1978) с.29.

7. Высочанский Ю.М., Сливка В.Ю. Сегнетоелектрики семейства $Sn_2P_2S_6$ Свойства в окрестности точки Лифшица. Львов, Научное издание, (1994) 264с.

8. Slivka A.G. et al. Ferroelectrics, **103**, 71 (1990).

9. Shusta V.S. et al. Ferroelectrics, **145**, 61 (1993).

10. Guranich P.P. et al. Ferroelectrics, **132**, 173 (1992).

11. Honreich R.M., Luban M., Strikman S. Phys.Rev.Lett., **35**, 25, 1678 (1975).

12. Асланян Т.А., Леванюк А.П. ФТТ, **20**, 3, 804 (1978).

13. Изюмов Ю.А., Сыромятников В.Н. Фазовые переходы и симметрия кристаллов. М., Наука, (1984) 248 с.

14. Michelson A.P. Phys.Rev.B., **16**, 1, 577 (1977).

15. Санников Д.Г. Письма в ЖЭТФ, **30**, 3, 173 (1979).

16. Сливка О.Г. та ін. УФЖ, **42**, 2, 211 (1997).

17. Ema K., Hamano K., Levanyuk A.P. *J.Phys.Soc.Japan*, **59**, 4, 1438 (1990).
18. Шустра В.С. та ін. *УФЖ*, **40**, 9, 959 (1995).
19. Kaski K., Selke W. *Phys.Rev.B.*, **31**, 5, 3128 (1985).
20. Вакс В.Г. Введение в микроскопическую теорию сегнетоэлектриков. М.Наука (1973).
21. Гуранич П.П. та ін. *УФЖ*, **35**, 2, 196 (1990).
22. Струков Б.А. *Изв.АН СССР сер. физ.*, **51**, 10, 1717 (1987).
23. Mashiyama N., Kasatani N. *J.Appl.Physics*, **24**, 2, 802 (1985).
24. Hamano K., Sakata H., Ema K. *J.Phys.Soc.Japan*, **54**, 5, 2021 (1985).
25. Леванюк А.П., Санников Д.Г. *ФТТ*, **18**, 7, 1927 (1976).
26. Струков Б.А., Леванюк А.П. *Физические основы сегнетоэлектрических явлений в кристаллах*. М., Наука (1983) с.240.

PHASE TRANSITIONS AND CRITICAL PHENOMENA IN THE CRYSTAL OF $A^{IV}_2B^V_2C^{VI}_6$ GROUP UNDER HIGH PRESSURES

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

Uzhgorod State University, 32 Voloshin str., 88000 Uzhgorod, Ukraine

The instrumentation of high hydrostatic pressure is circumscribed, with which help the physical properties of crystals of $A^{IV}_2B^V_2C^{VI}_6$ group are explored. Experimental results testify to presence on p, T -diagrams of these crystals of Lifshitz points and incommensurate phases, which induced by exterior hydrostatic pressure.



Верхній ряд (зліва направо) : **В.М Кедюлич** – с.н.с. 1971 р.н. Закінчив фізфак в УЖДУ в 1995р., кандидат фіз.-мат. наук з 1999р.; **В.С Шуста** - с.н.с.1962 р.н., Закінчив фізфак в УЖДУ с.н.с. 1984р., кандидат фіз.-мат. наук з 1995р; **П.П Гуранич**. - с.н.с., 1961 р.н. Закінчив фізфак УЖДУ в 1983р., кандидат фіз.-мат. наук з 1990р.; **П.М.Лукач** – 1973 р.н. Закінчив фізфак УЖДУ в 1994р.

Нижній ряд (зліва направо) : **О.Г.Сливка** – доцент кафедри оптики, 1960 р.н., Закінчив фізфак УЖДУ в 1982р., кандидат фіз.-мат. наук з 1987р.; **О.І.Герзаніч** - завідувач кафедри оптики, 1938 р.н. Закінчив фіз.-мат. УЖДУ 1962р, кандидат фіз.-мат. наук з 1969р., доктор фіз.-мат. наук з 1984р, професор з 1985р.