

ПЬЕЗОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МОНОКРИСТАЛЛОВ $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$

Ю.И. Тягур

Ужгородский национальный университет, инженерно-технический факультет,
ул.Пидгирна, 46, Ужгород, 88000, Украина

Проведены исследования зависимостей гидростатического динамического пьезоэлектрического коэффициентов ($d_{h,d}$) и ($g_{h,d}$) от давления при различных фиксированных температурах на участке (260–330) К. Установлены зависимости ($d_{h,d}$) и ($g_{h,d}$) от давления и температуры. Обнаружены аномалии коэффициентов $A(T)$, $B(T)$, $C(T)$ в зависимостях $d_{h,d}(p) = A + B \cdot p = A(1 + C \cdot p)$, при $T_1 \approx 315$ К и $T_2 \approx 291$ К. Установлено, что пьезоэлектрические элементы кристаллов $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ имеют высокие параметры ($d_{h,d}$) и ($g_{h,d}$). Это позволяет применять их в качестве пьезоэлектрических сенсоров в широком диапазоне температур и давлений.

1. Введение

Известно [1], что монокристаллы $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ являются сегнетоэлектриками типа смещения. Они принадлежат к моноклинной сингонии (Pc). При температуре $T_0 = (339 \pm 3)$ К и атмосферном давлении в кристаллах происходит фазовый переход второго рода близкий к трикритической точке [2-4], с изменением симметрии $P_c \leftrightarrow P_{21/c}$. С увеличением внешнего гидростатического давления (p), приложенного к образцу, температура (T_0) фазового перехода уменьшается согласно зависимости [3]:

$$T = T_0(1 - p/1,25 \text{ GPa})^{0.82}. \quad (1)$$

Вблизи давления $p = p_{\text{ТСР}} = (0,08 \pm 0,04)$ ГПа на p-T диаграмме $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ обнаруживается трикритическая точка (ТСР), а вблизи давления $p = p_{\text{ТР}} = (0,20 \pm 0,03)$ ГПа линия сегнетоэлектрических фазовых переходов расщепляется, образуется тройная точка (ТР) и промежуточная фаза [2-4].

Монокристаллы $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ имеют высокие пьезоэлектрические критерии качества [5-7]. Для исследований пьезоэлектрического модуля (d_{11}), гидростатического пьезоэлектрического коэффициента (d_h) были подготовлены специальные пла-

стинки (функциональные элементы) $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$.

2. Приборы для измерений

Пьезоэлектрический модуль (d_{11}), измерялся с помощью Пьезо d_{33} -тестера (Institute of Acoustic Academia Sinica). Гидростатический пьезоэлектрический коэффициент (d_h) исследовался статическим [8], квазистатическим [6] и динамическим способом в специальной камере высокого давления [10, 11] (см. рис.1)

Статическое давление в камере создавалось механическим насосом (15). Динамическое давление в камере создавалось специальным устройством (20). Это устройство представляет собой специальную конструкцию поршень-цилиндр, который приводится в действие электромотором. Регулятор скорости (21) обеспечивает частоту динамического давления. В нашем случае она составляла примерно 1 Hz. Величина давлений измерялась тензOMETрическим устройством (16). Величина динамических давлений составляла около 3 атм. и слабо зависела от значения статических давлений. Амплитуда тока измерялась узкополосным усилителем (1). Измерения и контроль физических величин проводились с помощью персонального компьютера (22).

Гидростатический вольтажный пьезоэлектрический коэффициент (g_h), рассчитывался по соотношению

$$(g_h = d_h / \epsilon \cdot \epsilon_0). \quad (2)$$

Относительная диэлектрическая проницаемость образца (ϵ), определялась из уравнения

$$(\epsilon = Ca / A_1 \epsilon_0), \quad (3)$$

где C – электрическая емкость, которая измерялась с помощью HP4192А анализатора, a – толщина, A_1 – площадь электрода исследуемого образца. Величина $\epsilon_0 = 8,85 \cdot 10^{-12}$ F/m- электрическая постоянная вакуума.

3. Подготовка образцов

Монокристаллы $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ были получены методом химических транспортных реакций [1]. Плотность образцов $3,56$ г/см³, размер элементарной ячейки $a=9,3622 \text{ \AA}$, $b=7,4932 \text{ \AA}$, $c=6,5009 \text{ \AA}$, угол моноклинности $\beta = 91^\circ$ [2]. Была проведена рентгеновская ориентация монокристаллов, после чего из них были изготовлены специальные пластинки перпендикулярно кристаллографической оси (X) толщиной (1–1,2) мм и площадью (13–27) мм². Направление спонтанной поляризации (P_S) в пластинке находится вблизи оси (X). На полированные пластинки были нанесены золотые электроды методом магнетронного напыления. На электродах с помощью пасты Degussa устанавливались тонкие электрические проводники из серебра или золота. С помощью этих проводников исследуемый элемент припаивался к кристаллодержателю в камере высокого давления.

Перед исследованиями элемент $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ поляризовался в электрическом поле близким по величине к коэрцитивному. Поляризация образца проводилась в специальном температурном цикле с последующей стабилизацией спонтанной поляризации (P_S). На рис.2 приведена температурная зави-

симость плотности тока (J) в процессе поляризации элемента $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$

Из рис.1 видно, что в параэлектрической и сегнетоэлектрической фазах вблизи температуры T_0 зависимость J(T) изменяется линейно. Уравнения приведены на рис.2. В точке фазового перехода $T_0 \approx 338$ К зависимость J(T) обнаруживает скачок. Величина скачка примерно равна 2.5 A/m². В режиме поляризации образца температурная зависимость удельного электрического сопротивления $\rho(T)$ в точке T_0 скачком уменьшается на величину $250000 \text{ Ohm} \cdot \text{m}$.

Известно, что возникающая в точке Кюри ($T_0 \approx 338$ К) спонтанная поляризация (P_S) понижает симметрию кристалла с $P2_1/c$ на P_c . Образец в сегнетоэлектрической фазе оказывается нецентросимметричным и, как правило, полидоменным. Приложенное электрическое поле монодоменирует образец. В результате монодоменный элемент кристалла $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ при атмосферном давлении и при $T < 338$ К становится пьезоэлектриком.

4. Теория

Исследовались элементы X-среза кристалла $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$. При одноосном механическом сжатии элемента по оси (X) на плоскости A_1 ($A_1 = b \times c$), возникает заряд (Q_1) плотность которого (q_1) определяется уравнением:

$$q_1 = d_{11} \sigma_1, \quad (4)$$

При одноосном механическом сжатии элемента по оси (Y) возникает заряд, плотность которого (q_1) определяется уравнением:

$$q_1 = d_{12} \sigma_2. \quad (5)$$

В общем виде плотность заряда (q_i) определяется соотношением:

$$q_i = d_{ij} \sigma_j \quad (6)$$

($i = 1, 2, 3; j = 1, 2, 3, 4, 5, 6$), где d_{ij} – матрица пьезоэлектрических модулей; σ_j – матрица механических напряжений.

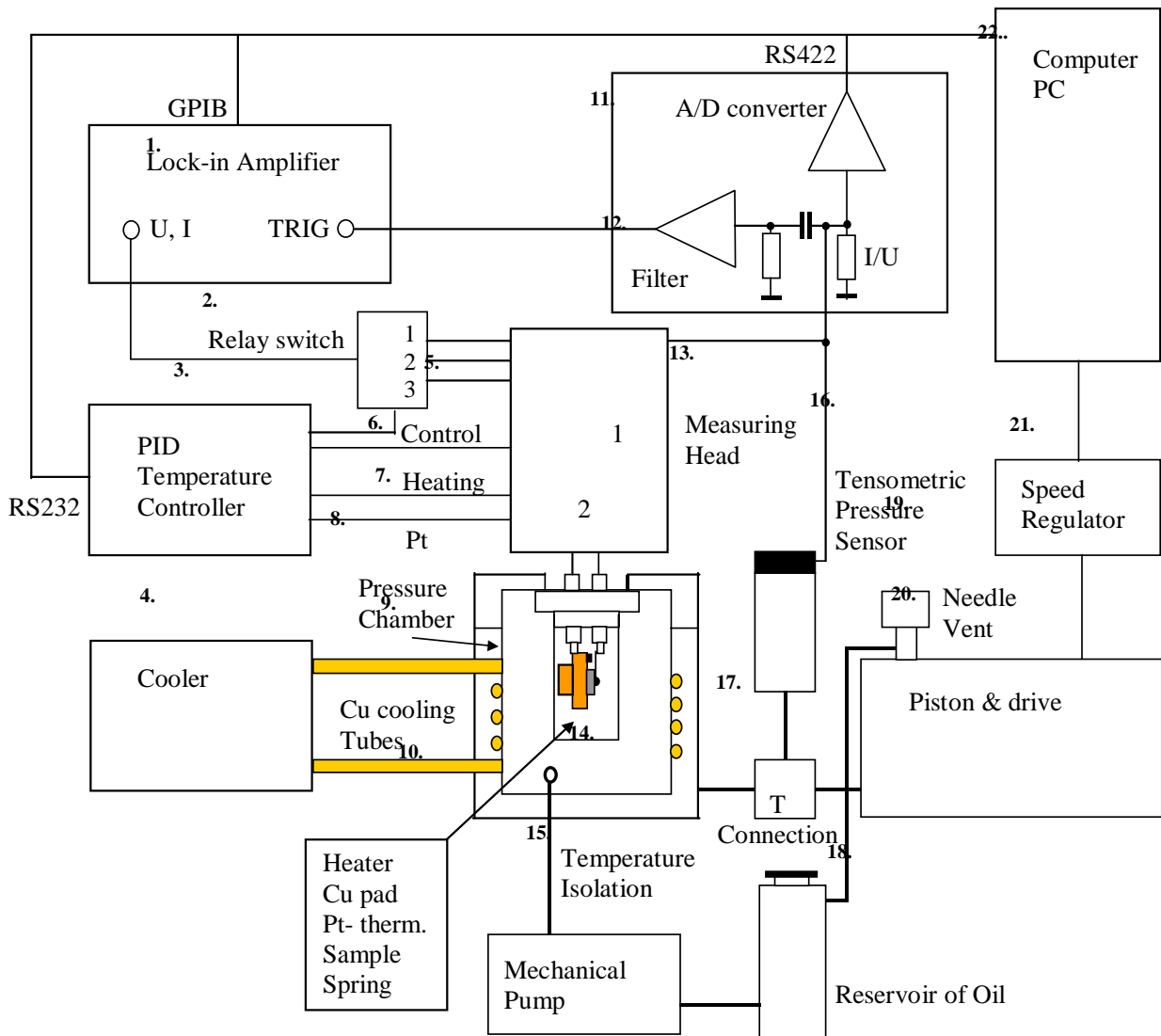


Рис.1. Блок-схема измерений пьезоэлектрических коэффициентов (d_h)

в камере высокого давления динамическим способом [10]:

- 1 – усилитель; 2 – переключатели; 3 – регулятор температуры; 4 – охладитель; 5 – контроль; 6 – нагрев; 7 – платина; 8 – камера высокого давления; 9 – медный змеевик для охлаждения; 10 – нагреватель, термопара, терморезистор, образец, жидкость; 11 – A/D преобразователь; 12 – фильтр; 13 – измерительный коммутатор; 14 – температурная изоляция камеры; 15 – механический насос; 16 – тензометрический датчик давления; 17 – тройник-соединитель; 18 – резервуар с маслом; 19 – игольчатый вентиль; 20 – специальный поршень; 21 – регулятор скорости; 22 – персональный компьютер.

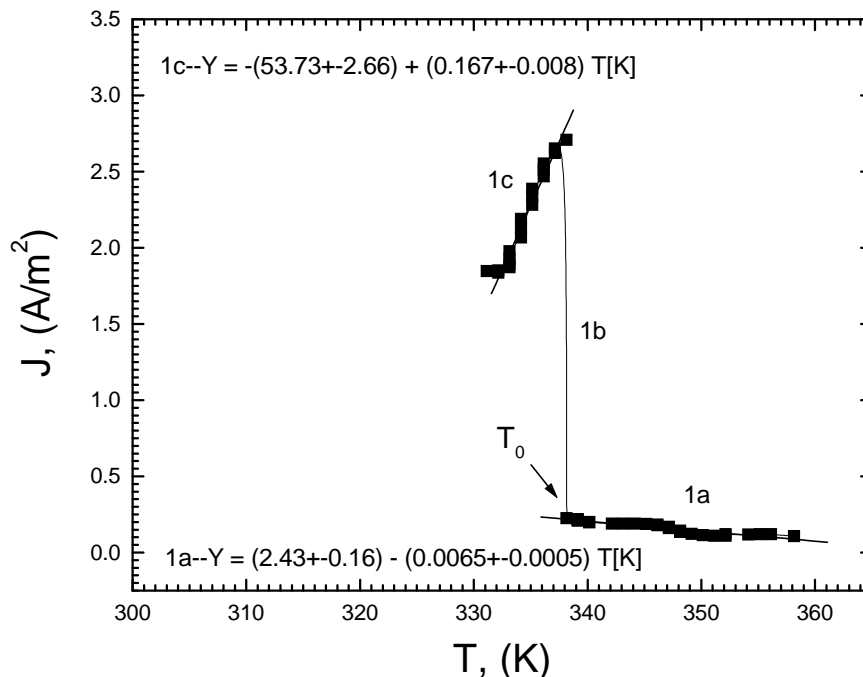


Рис.2. Температурная зависимость плотности тока $J=J(T)$ элемента $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ при поляризации ($a=1,2$ мм; $A_1=27$ мм², охлаждение).

Индекс пьезомодуля d_{ij} означает, что рассматривается заряд на грани (i) при действии напряжения вдоль оси (j).

Форма матрицы пьезомодулей d_{ij} для $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ (класс m , $m \perp Y$) имеет следующий вид:

$$\begin{pmatrix} d_{11} & d_{12} & d_{13} & 0 & d_{15} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & d_{24} & 0 & d_{26} \\ d_{31} & d_{32} & d_{33} & 0 & d_{35} & 0 \end{pmatrix}_{10} \quad (7)$$

При всестороннем механическом сжатии пьезоэлектрического элемента плотность заряда (q_1) определяется:

$$q_1 = d_{11}\sigma_1 + d_{12}\sigma_2 + d_{13}\sigma_3 \quad (8)$$

При всестороннем воздействии на пьезоэлектрический элемент высокого гидростатического давления (p), плотность заряда (q_1) определяется уравнением:

$$q_1 = (d_{11} + d_{12} + d_{13})p = d_h p \quad (9)$$

где d_h есть гидростатический пьезоэлектрический коэффициент.

Для пьезокерамики и пьезокомпози- тов, для которых ось (Z) выбрана по на-

правлению поляризации элемента, матрица пьезоэлектрических модулей имеет вид:

$$\begin{pmatrix} d_{ij} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & d_{15} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & d_{15} & 0 & 0 \\ d_{31} & d_{31} & d_{33} & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}_3 \quad (10)$$

Из этого видно, что для этих пьезо- элементов гидростатический пьезоэлек- трический коэффициент равен

$$d_h = (d_{31} + d_{31} + d_{33})$$

Таким образом, при продольном пьезоэлектрическом эффекте (4) величина заряда (Q_1), создаваемая силой (F_1) рав- на:

$$Q_1 = q_1 A_1 = d_{11} \sigma_1 A_1 = d_{11} \frac{F_1}{A_1} A_1 = d_{11} F_1 \quad (11)$$

и не зависит от размера пьезоэлемента.

В этом случае (уравнение 11), величина максимального выходного электрического напряжения (U_1) на образце рав- на:

$$U_1 = \frac{d_{11} F_1}{C_1} = \frac{d_{11}}{\epsilon \epsilon_0} \frac{a}{A_1} F_1 \quad (12)$$

При поперечном пьезоэлектрическом эффекте (5) величина заряда (Q_1), создаваемая силой (F_2) равна:

$$Q_1 = q_1 A_1 = d_{12} s_2 A_1 = d_{12} \frac{F_2}{A_2} A_1 = d_{12} \frac{F_2}{a \cdot c} b \cdot c = \frac{b}{a} d_{12} F_2 \quad (13)$$

В этом случае (уравнение 13), величина максимального выходного электрического напряжения (U_1) на образце равна:

$$U_1 = \frac{d_{12}}{\epsilon \epsilon_0} \frac{b}{b \cdot c} F_2 = \frac{d_{12}}{\epsilon \epsilon_0} \frac{b}{A_1} F_2 \quad (14)$$

При всестороннем воздействии на пьезоэлектрический элемент высокого гидростатического давления (p), электрическое напряжение (U_1) определяется уравнением:

$$U_1(p) = \frac{d_{11}}{\epsilon \epsilon_0} a \cdot p \pm \frac{d_{12}}{\epsilon \epsilon_0} a \cdot p \pm \frac{d_{13}}{\epsilon \epsilon_0} a \cdot p = \frac{d_h}{\epsilon \epsilon_0} a \cdot p \quad (15)$$

Из уравнения (15) следует, что (U_1) прямо пропорционально величине давления (p). Из экспериментальной зависимости $U_1(p)$ можно рассчитать гидростатический вольтажный пьезоэлектрический коэффициент (g_h). Видно (уравнение 15), что его величина определяется соотношением:

$$g_h = \frac{1}{a} \frac{dU_1(p)}{dp} = \frac{d_h}{\epsilon \epsilon_0} \quad (16)$$

Зависимость тока (I) от давления (p) определяется уравнением:

$$I(p) = \frac{U_1(p)}{R(p)} = \frac{d_h}{\epsilon \epsilon_0} \frac{b \cdot c}{\rho} p \quad (17)$$

Таким образом, из экспериментальной зависимости $I(p)$ определяем критерий g_h/ρ , который равен:

$$\frac{g_h}{\rho} = \frac{1}{b \cdot c} \frac{dI(p)}{dp} = \frac{1}{\rho} \frac{d_h}{\epsilon \epsilon_0} \quad (18)$$

4.1. Статический пьезоэлектрический коэффициент ($d_{h,s}$)

В зависимости от способа измерения (d_h) следует различать статический

($d_{h,s}$), квазистатический ($d_{h,k}$) и динамический ($d_{h,d}$) пьезоэлектрические коэффициенты. Если для пьезоэлектрического элемента коэффициент (d_h) линейно зависит от давления (p), то при $T = \text{const}$ справедливо уравнение:

$$d_{h,s} = \frac{\Delta q_1}{\Delta p}, \quad (19)$$

где $\Delta p = p_2 - p_1$ разность давлений ($p_2, p_1 \neq f(t)$).

Для пьезоэлектрических элементов на основе кристалла $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ статическим способом исследованы пьезоэлектрические коэффициенты в направлении (X), (Z) значения которых равны: $d_{1h,s} \approx 220$ pC/N; $d_{3h,s} \approx 90$ pC/N. Для пьезоэлектрических элементов, изготовленных из композита на основе материала $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$, пьезоэлектрический коэффициент $d_{3h,s}$ равен 119 pC/N [8].

4.2. Квазистатический пьезоэлектрический коэффициент ($d_{h,k}$)

Пьезоэлектрические элементы сегнетоэлектрических монокристаллов $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ характеризуются спонтанной поляризацией (P_s), которая равна плотности заряда (q_1). Спонтанная поляризация (P_s) зависит от температуры и давления. Поэтому для сегнетоэлектрических материалов при определении пьезоэлектрических коэффициентов (d_h) следует учитывать и возникновение пироэлектрического явления.

Квазистатический способ определения ($d_{h,k}$) состоит в том, что при малой постоянной скорости изменения давления dp/dt исследуют зависимость тока короткого замыкания $I = I(p)$ пьезоэлемента от величины давления (p). Зависимость $I(p)$ определяется соотношением:

$$I(p) = (b \cdot c) \frac{dP_s}{dp} \frac{dp}{dt} + (b \cdot c) \cdot \frac{dP_s}{dT(p)} \frac{dT(p)}{dt} \quad (20)$$

Так как dp/dt известная малая величина ($dp/dt \approx 9 \cdot 10^{-4} \text{ GPa/c}$) при которой температура в камере слабо изменяется с давлением и этим изменением можно пренебречь, то производная $dT(p)/dt=0$, а значит второй член в уравнении (20) будет примерно равен нулю.

Таким образом (уравнение 20), зависимость пьезоэлектрического коэффициента $d_{h,k}(p)$ определяется уравнением:

$$d_{h,k}(p) = \frac{dP_s(p)}{dp} = \frac{I(p)/(b \cdot c)}{dp/dt} \quad (21)$$

В работе [6], впервые квазистатическим способом при $T \approx 297.2 \text{ K}$ была исследована зависимость $d_{h,k}(p)$ для пьезоэлектрических элементов $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$. Было установлено, что величина $d_{h,k}(p)$ увеличивается с давлением, а в точке фазового перехода ($p_C \approx 0.17 \text{ GPa}$) обнаруживает четкий пик. Согласно термодинамической теории фазовых переходов, установленная зависимость $d_{h,k}(p)$ описывается уравнением вида:

$$d_{h,k}(p) = \sqrt{\frac{\alpha_0^*}{\beta^*}} \frac{1}{2\sqrt{p_C - p}} = \frac{P_1}{(P_2 - p)^{P_3}} \quad (22)$$

при $p < p_C$, где α_0^* и β^* коэффициенты термодинамического потенциала, а (P_1) , (P_2) , (P_3) , - параметры, которые равны $P_1 = \sqrt{\alpha_0^*/\beta^*} = (3.11 \pm 0.40) \cdot 10^{-11}$;
 $P_2 = p_C = 0.185 \text{ GPa}$; $P_3 = (0.80 \pm 0.04)$.

Таким образом, зависимость $d_{h,k}(p)$ ведет себя подобно зависимости диэлектрической проницаемости от давления.

4.3. Динамический пьезоэлектрический коэффициент ($d_{h,d}$)

Суть динамического способа измерения ($d_{h,d}$) состоит в том, чтобы при определенном статическом давлении величиной (p_s) создать динамические колебания давления (p) по определенному закону. Например, пусть специальный гидравлический механизм создает давление (p), которое описывается уравнением вида:

$$p = p_0 \sin \omega t + p_s \quad (23)$$

Естественно, такие колебания давления приведут к колебаниям заряда (Q_1) на поверхности (A_1) пьезоэлектрического элемента:

$$Q_1 = Q_0 \sin \omega t \quad (24)$$

В этом случае, гидростатический динамический пьезоэлектрический коэффициент ($d_{h,d}$) (9) находим как:

$$d_{h,d} = \frac{1}{A_1} \frac{dQ_1/dt}{dp/dt} = \frac{1}{A_1} \frac{I_0 \cos \omega t}{p_0 \omega \cos \omega t} = \frac{1}{A_1} \frac{I_0}{p_0 \omega} \quad (25)$$

где p_0 – амплитуда динамического давления, ω – его частота, I_0 – амплитуда тока.

5. Результаты экспериментальных исследований

5.1. Результаты экспериментальных исследований ($d_{h,d}(p, T)$) пьезоэлектрических элементов $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ и их обсуждение

На рис.3 приведены зависимости гидростатического динамического пьезоэлектрического коэффициента ($d_{h,d}$) от давления при различных температурах.

Из результатов эксперимента следует, что в интервале приложенных давлений (p), которые много меньше величины давлений фазовых переходов (p_C) (1), при различных фиксированных температурах, зависимость $d_{h,d}(p)$ линейная и выражается уравнением вида:

$$d_{h,d}(p) = A + B \cdot p = A(1 + C \cdot p), \quad (26)$$

где $A = d_{h,d}(T, p = 0)$ – гидростатический динамический пьезоэлектрический коэффициент при определенной фиксированной температуре (T) и давлении (p) равно нулю.

$B(T)$ – давленческий коэффициент изменения гидростатического динамического пьезоэлектрического коэффициента

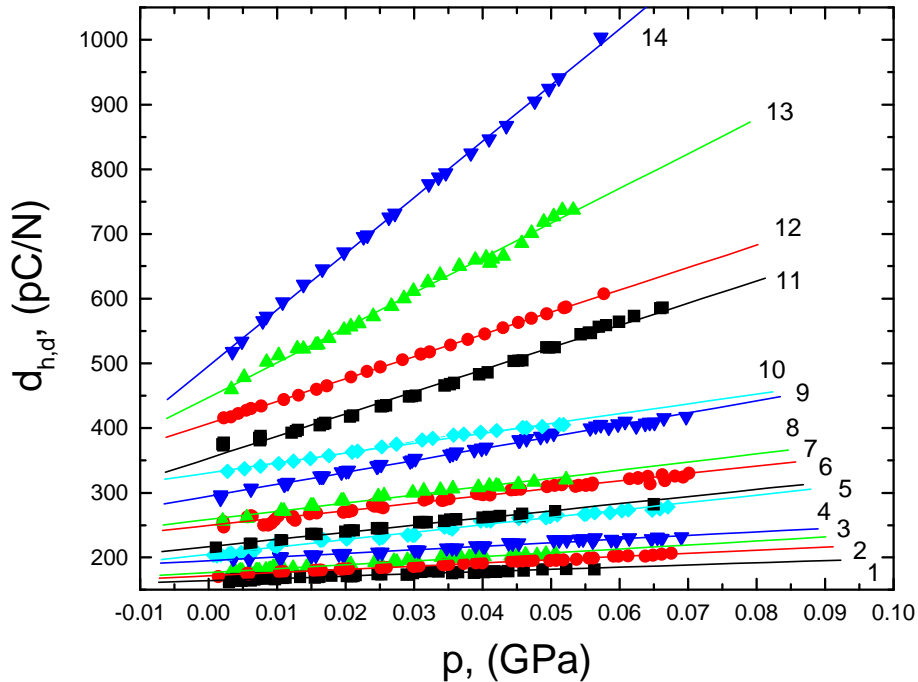


Рис.3. Давленческие зависимости гидростатического динамического пьезоэлектрического коэффициента $d_{h,d}(p)$ для пьезоэлектрического элемента кристалла $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ при различных температурах T :

1 – 265,9 К; 2 – 268,9 К; 3 – 273,6 К; 4 – 278,5 К; 5 – 282,9 К;
 6 – 287,8 К; 7 – 292,2 К; 8 – 297,2 К; 9 – 301,6 К; 10 – 306,3 К;
 11 – 310,6 К; 12 – 315,1 К; 13 – 319,6 К; 14 – 324,1 К

($d_{h,d}$) при определенной фиксированной температуре.

$$C(T) = \frac{B(T)}{A(T)} = \frac{1}{d_{h,d}(p=0)} \frac{d[d_{h,d}(p)]}{dp}$$

– давленческий коэффициент относительного изменения гидростатического динамического пьезоэлектрического коэффициента ($d_{h,d}$) при определенной фиксированной температуре.

Применяемые давления и температуры не приводили к фазовому переходу (см. уравнение 1). Поэтому, допустим, что ранее монодоминированный исследуемый образец был постоянно монодоменным, так как находился далеко от температуры фазового перехода (уравнение 1).

Коэффициенты (A) и (B) в уравнении (26) были определены фитацией

экспериментальных результатов (рис.3). Кривые расчета (сплошные линии) приведены на рис.3. Из рис.3 видно, что коэффициенты (A) и (B) увеличивается с ростом температуры.

Из термодинамической теории фазовых переходов второго рода следует, что вблизи точки Кюри (T_0) зависимость $d_{h,d}(T)$ определяется уравнением вида:

$$d_{h,d}(T) = \sqrt{\frac{\alpha_0}{\beta}} \frac{1}{2\sqrt{T_0 - T}}, \quad (27)$$

при $T < T_0$, α и β – коэффициенты термодинамического потенциала.

Таким образом $d_{h,d}(T)$ ведет себя подобно температурной зависимости диэлектрической проницаемости сегнетоэлектрика.

На рис.4 приведена температурная зависимость $\left(1/d_{h,d}\right)^2(T)$. Из нее следует, что вблизи точки Кюри $\left(1/d_{h,d}\right)^2(T)$ имеет линейную зависимость, которая описывается уравнением вида:

$$\left(d_{h,d}\right)^{-2}(T) = \frac{4bT_0}{a_0} - \frac{4bT}{a_0} = (9,00 \pm 0,43) \cdot 10^{-5} - (2,66 \pm 0,13) \cdot 10^{-7} \cdot T \quad (28)$$

Из уравнения (28) получаем, что $T_0 \approx 338$ К. Эта величина T_0 хорошо согласуется с экспериментально полученным значением T_0 (см. рис. 2).

Из рис.4 видно, что вблизи температур T_1 и T_2 зависимость $\left(1/d_{h,d}\right)^2(T)$ имеет изломы.

Зависимость $A(T)$ приведена на рис.5. Видно, что $A(T)$ нелинейно увеличивается с ростом температуры. Изменение $A(T)$ с температурой было аппроксимировано функцией вида

$$A(T) = P_1 + \frac{P_2}{(P_3 - T)^{P_4}} + \frac{P_5}{(P_6 - T)^{P_7}} \quad (29)$$

Рассчитанная кривая 1 представлена на рис.5, для которой параметры в уравнении (29) равны: $P_1 = 0$; $P_2 = (12770 \pm 137)$; $P_3 = 338$ К; $P_4 = 1$; $P_5 = (-81354 \pm 2715)$; $P_6 = 338$ К; $P_7 = 2$; хорошо описывает экспериментальную зависимость $A(T)$ и имеет вид:

$$A(T) = \frac{(12,8 \pm 0,1) \cdot 10^3}{(338 - T)} + \frac{(-81,3 \pm 2,7) \cdot 10^3}{(338 - T)^2} \quad (30)$$

Зависимость коэффициента $B(T)$ (26) приведена на рис.6. Из рис. Видно, что $B(T)$ также нелинейно увеличивается с ростом температуры. Фитация экспериментальных результатов представлена кривой 1 и описывается уравнением вида:

$$B(T) = \frac{(22,9 \pm 5,6) \cdot 10^3}{(338 - T)} + \frac{(1,36 \pm 0,11) \cdot 10^6}{(338 - T)^2} \quad (31)$$

Однако, вблизи температуры $T_1 = 313$ К экспериментальные точки не ложатся на кривую 1. Из рис.6 видно, что экспериментальную зависимость $B(T)$ можно разбить на два линейных участка (1а) и (1в), уравнения которых представлены на рис.6. Из этого следует, что зависимость $B(T)$, по-видимому, изменяется линейно и вблизи $T_1 = 313$ К обнаруживает аномалию.

Из экспериментальных зависимостей $A(T)$ и $B(T)$ рассчитана зависимость давленческого коэффициента $C(T)$ (26).

Зависимость $C(T)$ приведена на рис.7 (кривая 1).

Из рис.7 видно, что экспериментальная зависимость $C(T)$ увеличивается с увеличением температуры. Ее можно представить тремя линейными участками (кривые 1а, 1б, 1с), уравнения которых представлены на рис.7. Вблизи температур T_1 и T_2 зависимость $C(T)$ обнаруживает изломы.

Для более детального выяснения температурных аномальных точек в зависимости $C(T)$ была рассчитана температурная зависимость $D(T)$, которая определяется уравнением:

$$D(T) = \frac{1}{C(T)} \frac{dC(T)}{dT} \quad (32)$$

Зависимость $D(T)$ определяет относительное изменение $C(T)$ при изменении температуры на величину 1 К в зависимости от температуры, т.е. вдоль р-Т диаграммы $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$. Зависимость $D(T)$ приведена на рис.8.

Из рис.8 видно, что на определенных температурных интервалах эта зависимость может быть представлена линиями (1а, 1б, 1с). Линейные уравнения приведены на рис.8. Вблизи температур T_1 и T_2 зависимость $D(T)$ обнаруживает четкие аномалии.

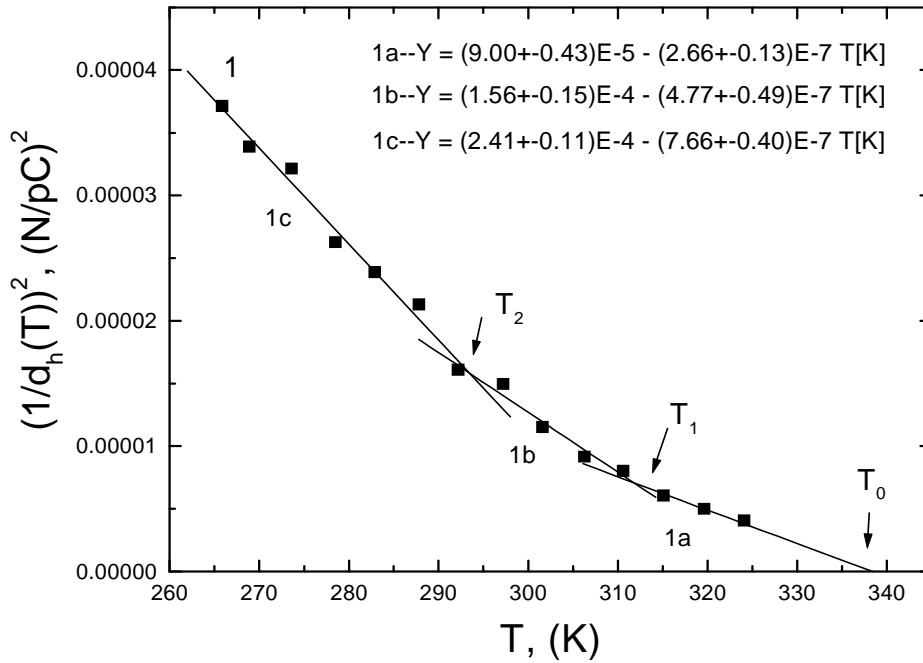


Рис.4. Температурная зависимость величины $(d_{h,d})^{-2}(T)$ гидростатического динамического пьезоэлектрического коэффициента для пьезоэлектрического элемента кристалла $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$

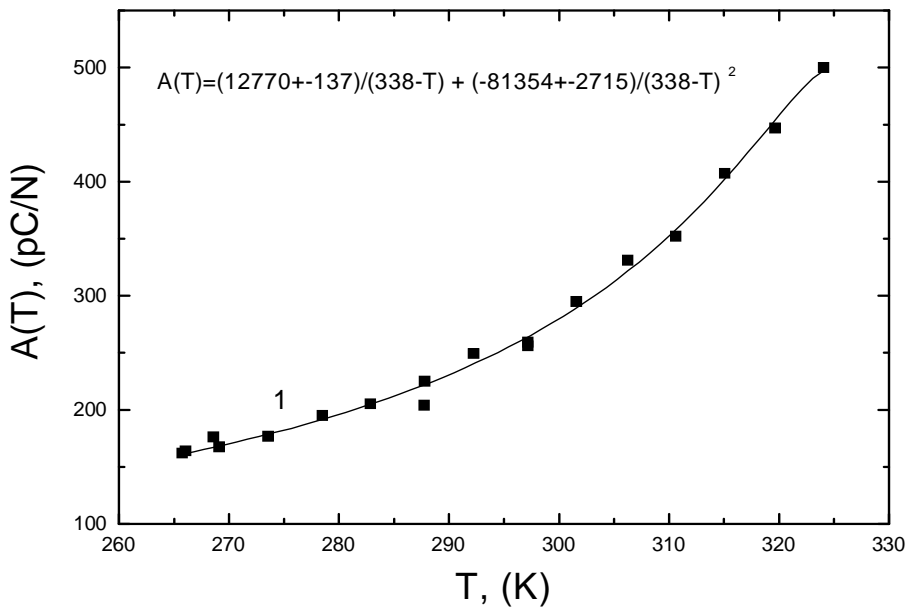


Рис.5. Температурная зависимость $A(T)$ для пьезоэлектрического элемента кристалла $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ (уравнение 26).

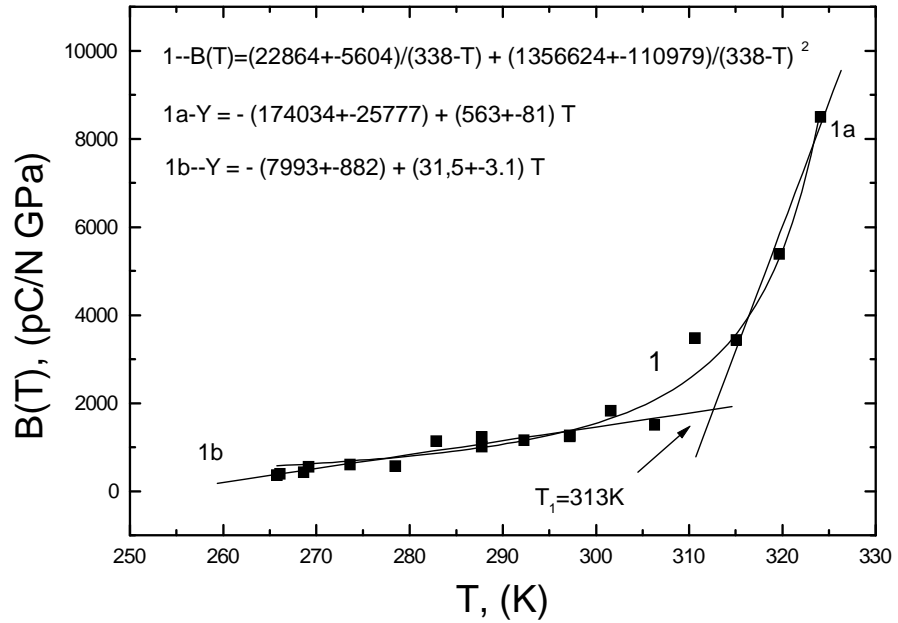


Рис.6. Температурная зависимость $B(T)$ для пьезоэлектрического элемента кристалла $Sn_2P_2S_6$ (уравнение 26).

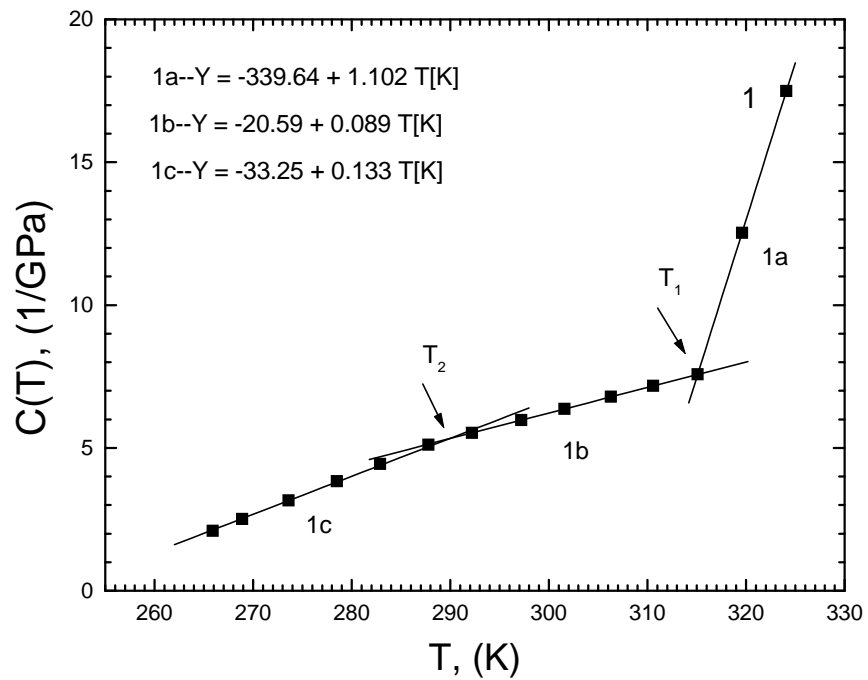


Рис.7. Температурная зависимость давленческого коэффициента $C(T)$ относительного изменения гидростатического динамического пьезоэлектрического коэффициента $(d_{h,d})$ для пьезоэлектрического элемента кристалла $Sn_2P_2S_6$ (уравнение 26).

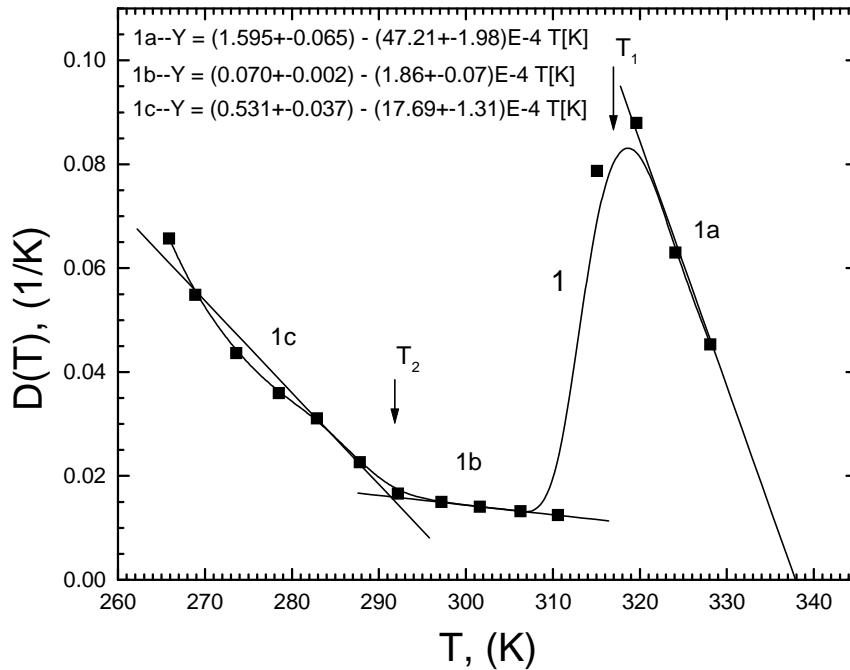


Рис.8. Температурная зависимость $D(T)$ для пьезоэлектрического элемента кристалла $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$

5.2. Результаты экспериментальных исследований вольтажного гидростатического динамического пьезоэлектрического коэффициента $g_{h,d}(p, T)$

Для расчета давленческих зависимостей вольтажного динамического пьезоэлектрического коэффициента $g_{h,d}(p)$ при различных фиксированных температурах было применено уравнение (2), а также экспериментальные зависимости $d_{h,d}(p)$ и $\epsilon(p)$ при различных фиксированных температурах.

Известно, что

$$g_{h,d}(p) = 0,113 \cdot d_{h,d}(p) \cdot \epsilon^{-1}(p), \quad (33)$$

которое преобразуем к виду:

$$g_{h,d}(p, T) = 0,113 \cdot [A(T) + B(T) \cdot p] \times [a(T) + b(T) \cdot p] \quad (34)$$

Коэффициенты $A(T)$ и $B(T)$ являются коэффициентами уравнения (26) и их температурные зависимости определяются уравнениями (30) и (31), соответственно.

Коэффициенты $a(T)$ и $b(T)$ являются коэффициентами линейного уравнения

вида:

$$\epsilon^{-1}(p) = a + b \cdot p, \quad (35)$$

которые найдены экспериментальным путем из исследований $\epsilon^{-1}(p)$ при различных фиксированных температурах (режим измерения $d_{h,d}(p)$ см. рис.3).

Зависимость $a(T)$ представляется двумя линейными уравнениями вида:

$$a'(T) = (0,0204 \pm 0,0010) - (5,8 \pm 0,4) \cdot E^{-5} \quad (36)$$

для температур (265-290)К.

$$a''(T) = (0,0239 \pm 0,0003) - (7,0 \pm 0,1) \cdot E^{-5} \quad (37)$$

для температур (290-325)К.

Зависимость $b(T)$ также представляется двумя линейными уравнениями вида:

$$b'(T) = 149E^{-4} - 1,11E^{-4} \cdot T \quad (38)$$

для температур (265-305)К.

$$b''(T) = -180E^{-4} - 2,3E^{-6} \cdot T \quad (39)$$

для температур (305-325)К.

Исходя из выше изложенного, были рассчитаны зависимости $g_{h,d}(p, T)$, которые изображены на рис.9.

Из рис. 9 видно, что ($g_{h,d}$) нелинейно уменьшается с ростом давления. Вблизи точки фазового перехода (p_C) $g_{h,d}=0$. С увеличением температуры величина $g_{h,d}$ уменьшается, также уменьшается и интервал применяемых давлений. Это

происходит согласно фазовой p - T диаграмме (см. соотношение 1). Из рис. 9 следует, что кристаллы $Sn_2P_2S_6$ имеют высокие параметры ($g_{h,d}$).

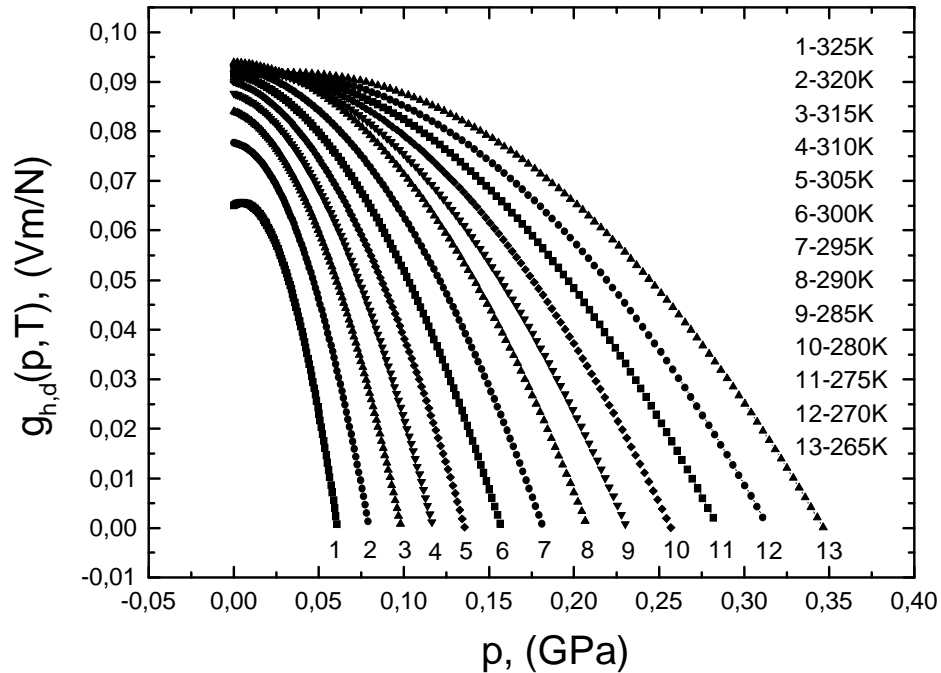


Рис.9. Барические зависимости коэффициента $g_{h,d}(p, T)$ для пьезоэлектрического элемента кристалла $Sn_2P_2S_6$ при различных температурах.

Выводы

Таким образом, из приведенных исследований видно, что температурные зависимости пьезоэлектрических коэффициентов $d_{h,d}(p=0)$, коэффициента $C(T)$, коэффициента $D(T)$ вблизи температур T_1 и T_2 обнаруживают четкие аномалии. Этот результат подтверждает предыдущие выводы о том, что в $Sn_2P_2S_6$ на p - T диаграмме может иметь место трикритическая и тройная точки вблизи температур $T_1 \approx 315$ К и $T_2 \approx 291$ К [3-5, 9]. По видимому, качество образцов кристаллов $Sn_2P_2S_6$, их предыстория влияют на па-

раметры трикритической и тройной точек. Поэтому, наблюдение трикритической точки Лифшица вероятно возможно в «дефектных» или легированных $Sn_2P_2S_6$. Наблюдение трикритической точки Лифшица следует также ожидать в сегнетоэлектрических твердых растворах $Sn_2P_2(S,Se)_6$ и $(Pb,Sn)_2P_2S_6$ при определенной концентрации селена или свинца [9]. Высокие параметры ($g_{h,d}$) позволяют применять пьезоэлектрические элементы кристаллов $Sn_2P_2S_6$ в качестве пьезоэлектрических сенсоров в широком диапазоне температур и давлений.

Автор выражает благодарность руководителю и сотрудникам кафедры физики Технического университета г.Либерец (Чехия) за интерес к работе и научное сотрудничество.

Литература

1. Carpenter C.D. And Nitsche R.. Ferroelectricity in $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$. Mat. Res. Bull. Vol. **9**, pp.1097–1100, (1974).
2. Ditmar G., Schafer H. Die Struktur des Di-Zinn-Hexathiohypodiphosphats $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$. Z.Naturfosch. Vol.**29 b**, pp.312–317, (1974).
3. Тягур Ю.И., Герзанич Е.И. Фазовая диаграмма p–T диаграмма сегнетоэлектрика $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$. Кристаллография, Т.**29**, Вып.5, сс.957–962, (1984) (in Russian).
4. Tyagur Yu. II. and Jun J. The influence of high hydrostatic pressures on phase transitions temperature in ferroelectric crystals of $(\text{Pb}_y\text{Sn}_{100-y})_2\text{P}_2(\text{Se}_x\text{S}_{100-x})_6$ family. Ferroelectrics, Vol.**192**, pp.187–195, (1997).
5. Tyagur Yu. II. The peculiarities of ferroelectric p-T phase diagram of $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ crystals. Ferroelectrics, Vol. **211**, pp.299–308, (1998).
6. Tyagur Yu. II., Gerzanich E.I. and Kacher I.E., USSR Certificate No.1190217, June 8, (1985) (in Russia).
7. Maior M.M. et al., Inorganic materials, Vol.**27**, pp.503-508, (1991) (in Russia).
8. Tyagur Yu., Prokopova M., Burianova L., Kopal A., Machonsky L., Hana P. Preparation and physical properties of the piezoelectric composites Based on $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ material. Науковий вісник Ужгородського університету. Серія Фізика. Випуск 11. С.126–135, (2002). (in Ukraine).
9. Тягур Ю. От точки Лифшица к поверхности точек Лифшица в сегнетоэлектрических кристаллах $(\text{Pb},\text{Sn})_2\text{P}_2(\text{Se},\text{S})_6$. Кристаллография. Т.**40**; №2; с.322-326, (1995). (in Russian)
10. Hana P., Burianova L., Panos S. The dynamic method of determination of the piezoelectric hydrostatic coefficients. Central European Journal of Physics. (In press)
11. Tyagur Yu., Burianova L., Tyagur I., Kopal A., Hana P. The Investigation of Dynamic Piezoelectric Properties of $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ Single Crystals. Ferroelectrics, Vol. **300**, pp.1–7, (2004).

П'ЄЗОЕЛЕКТРИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ МОНОКРИСТАЛІВ $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$

Ю.І. Тягур

Ужгородський національний університет, інженерно-технічний факультет,
вул. Підгірна 46, Ужгород-88000, Україна

Проведені дослідження залежностей гідростатичного динамічного п'єзоелектричного коефіцієнтів ($d_{h,d}$) і ($g_{h,d}$) від тиску при різних фіксованих температурах на ділянці (260–330) К. Встановлені залежності ($d_{h,d}$) і ($g_{h,d}$) від тиску і температури. Виявлені аномалії коефіцієнтів $A(T)$, $B(T)$, $C(T)$ в залежностях $d_{h,d}(p) = A + B \cdot p = A(1 + C \cdot p)$, при $T_1 \approx 315$ К і $T_2 \approx 291$ К. Встановлено, що п'єзоелектричні елементи кристалів $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ мають високі параметри ($d_{h,d}$) і ($g_{h,d}$). Це дозволяє застосовувати їх в якості п'єзоелектричних сенсорів в широкому діапазоні температур і тисків.

PIEZOELECTRIC PROPERTIES OF $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ MONOCRYSTALS

Yu. Tyagur

Uzhgorod National University, Engineering faculty,
Pidhirna 46, 88000 Uzhgorod, Ukraine

Investigations of the pressure dependence of hydrostatic dynamic piezoelectric coefficients ($d_{h,d}$) and ($g_{h,d}$) at various temperatures in the interval of (260-330)K are made. Pressure and temperature dependences of ($d_{h,d}$) and ($g_{h,d}$) are established. Some anomalies are observed of the coefficients $A(T)$, $B(T)$, $C(T)$ in dependence $d_{h,d}(p) = A + B \cdot p = A(1 + C \cdot p)$ at temperatures $T_1 \approx 315$ K and $T_2 \approx 291$ K. It is determined, that piezoelectric elements of $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ crystals have large values of ($d_{h,d}$) and ($g_{h,d}$). That allows us to use them as piezoelectric sensors in a wide temperature and pressure range.