

PACS: 72.15.Eb

Ю.И. Тягур

ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КРИСТАЛЛОВ $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$
ПРИ ИЗМЕНЕНИИ УРОВНЯ ДАВЛЕНИЯ И ТЕМПЕРАТУРЫ

Ужгородский национальный университет
ул. Пидгирна, 46, г. Ужгород, 88000, Украина
E-mail: tyagur@mail.uzhgorod.ua

Проведен анализ соотношений Эренфеста, Клапейрона–Клаузиуса, теплоемкости, температурного коэффициента линейного расширения вдоль фазовой p – T -диаграммы $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$. Установлено, что эти зависимости имеют аномалии вблизи давлений $p_1 = (0.04 \pm 0.03)$ GPa и $p_2 = (0.20 \pm 0.03)$ GPa на фазовой p – T -диаграмме $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$.

Монокристаллы $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ являются одноосными, собственными фотосегнетополупроводниковыми кристаллами группы $A_2^{IV}B_2^VC_6^{VI}$. При температуре $T_0 = 336$ – 339 К (температура Кюри) и атмосферном давлении в $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ происходит сегнетоэлектрический фазовый переход (СЭФП) второго рода с изменением симметрии ($P_C \leftrightarrow P_{21/C}$). Фазовая p – T -диаграмма $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ исследовалась в работах [1–6]. Было установлено, что температура T_{0C} (СЭФП) уменьшается с ростом давления согласно соотношению

$$T_{0C} = (336.1 \pm 0.5)(1 - p/1.25)^{0.82}. \quad (1)$$

При увеличении давления вблизи $p = (0.04 \pm 0.03)$ GPa изменяется род ФП со второго на первый, а затем вблизи $p = (0.2 \pm 0.03)$ GPa имеет место расщепление линии СЭФП с образованием несоразмерной фазы.

Известно, что в основу термодинамической теории фазовых переходов положено понятие термодинамического потенциала $\Phi = \Phi(p, T, E, P)$. Вблизи температуры T_0 СЭФП термодинамический потенциал можно разложить в ряд по степеням поляризации P_s :

$$\Phi = \Phi_0(p, T, E) + \frac{1}{2}\alpha P_s^2 + \frac{1}{4}\beta P_s^4 + \frac{1}{6}\gamma P_s^6, \quad (2)$$

где $\Phi_0(p, T, E)$ – термодинамический потенциал параэлектрической фазы, в которой поляризация кристалла равна нулю; α , β , γ – коэффициенты термо-

динамического потенциала (2). Коэффициент α можно разложить в ряд по температуре и ограничиться первым членом ряда:

$$\alpha(T) = \alpha_0 (T - T_0), \quad (3)$$

где $\alpha_0 = \frac{1}{C_{W,p} \epsilon_0}$ – температурная константа, $C_{W,p}$ – постоянная Кюри–Вейса

в параэлектрической фазе, $\epsilon_0 = 8.85 \cdot 10^{-12}$ [F/m] – постоянная величина вакуума.

Для ФП второго рода температурная зависимость квадрата спонтанной поляризации $P_s^2(T)$ описывается линейным уравнением вида

$$P_s^2 = \frac{\alpha_0}{\beta} T_0 - \frac{\alpha_0}{\beta} T. \quad (4)$$

Коэффициенты уравнения (4) были получены аппроксимацией экспериментальных зависимостей поляризации от температуры при атмосферном давлении и они равны [7]:

$$\left(\frac{\alpha_0}{\beta} T_0 \right) = (0.344 \pm 0.003) \text{ и } \left(\frac{\alpha_0}{\beta} \right) = (102 \pm 1) \cdot 10^{-5}. \quad (5)$$

Найденная температура ФП $T_0 = 337.2$ К (5). Для ФП второго рода в точке T_0 имеет место конечный скачок теплоемкости ΔC_p , который определяется уравнением

$$\Delta C_p = - \frac{\alpha_0}{2} T_0 \frac{dP_s^2}{dT} = \frac{\alpha_0^2}{2\beta} T_0. \quad (6)$$

Константа Кюри–Вейса определяется из температурных исследований диэлектрической проницаемости и при атмосферном давлении равна $C_{W,p} = 78616$ К [6]. Найденный коэффициент $\alpha_0 = 1.44 \cdot 10^6$ [m/F·K].

Используя величины T_0 , α_0 и $(-\alpha_0/\beta)$, определяем скачок теплоемкости ΔC_p для $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ при атмосферном давлении, который равен

$$\begin{aligned} \Delta C_p &= - \frac{14.4 \cdot 10^5}{2} \left[\frac{\text{m}}{\text{F} \cdot \text{K}} \right] \times 337.2 \text{ [K]} \times (-102 \cdot 10^{-5}) \left[\frac{\text{C}^2}{\text{m}^4 \cdot \text{K}} \right] = 247640 \left[\frac{\text{J}}{\text{m}^3 \cdot \text{K}} \right] = \\ &= 69.6 \left[\frac{\text{J}}{\text{kg} \cdot \text{K}} \right] = 34.2 \left[\frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}} \right] = 16.6 \left[\frac{\text{cal}}{\text{kg} \cdot \text{K}} \right] = 8.2 \left[\frac{\text{cal}}{\text{mol} \cdot \text{K}} \right]. \end{aligned} \quad (7)$$

Полученное значение $\Delta C_p = 8.2 \left[\frac{\text{cal}}{\text{mol} \cdot \text{K}} \right]$ хорошо согласуется с литературными данными [8].

Из уравнения (6) видно, что зависимость скачка теплоемкости от давления может быть представлена соотношением

$$\Delta C_p(p) = \frac{T_0(p)}{2\varepsilon_0^2 C_{W,p}^2(p)\beta(p)}, \quad (8)$$

где $T_0(p)$, $C_{W,p}(p)$, $\beta(p)$ – зависимости температуры ФП, константы Кюри–Вейса, коэффициента термодинамического потенциала от давления. Зависимости $T_0(p)$ и $C_{W,p}(p)$ для $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ получены из экспериментальных температурных зависимостей диэлектрической проницаемости в режиме нагревания и охлаждения при различных фиксированных высоких давлениях [2,3].

В связи с этим преобразуем уравнение (9) к виду

$$\Delta C_p(p)\beta(p) = \frac{1}{2\varepsilon_0^2} \frac{T_0(p)}{C_{W,p}^2(p)} = (63.8 \cdot 10^{20}) \frac{T_0(p)}{C_{W,p}^2(p)}. \quad (9)$$

При атмосферном давлении величина

$$\Delta C_p(p)\beta(p) = 63.8 \cdot 10^{20} \frac{337.2}{6180.5 \cdot 10^6} = 3.48 \cdot 10^{14} \left[\frac{\text{m}^2 \cdot \text{V}^2}{\text{C}^2 \cdot \text{K}} \right]. \quad (10)$$

Используя соотношение (9), находим зависимости произведения $\Delta C_p(p)\beta(p)$ от давления. Рассчитаем зависимость $A(p)$ барического коэффициента относительного изменения величины $\Delta C_p(p)\beta(p)$ от давления, которая имеет вид

$$A(p) = \frac{1}{\Delta C_p(p)\beta(p)} \frac{d[\Delta C_p(p)\beta(p)]}{dp}. \quad (11)$$

Результаты изображены на рис. 1, из которого видно, что зависимость $A(p)$ имеет четко выраженные аномалии вдоль p – T -диаграммы. Первая реализуется при давлении $p_1 \approx 0.1$ GPa, а вторая – при $p_2 \approx 0.2$ GPa. Аномалия при p_1 связана с реализацией трикритической точки на p – T -диаграмме $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$, а при p_2 – с реализацией точки расщепления линии фазовых переходов [2,3].

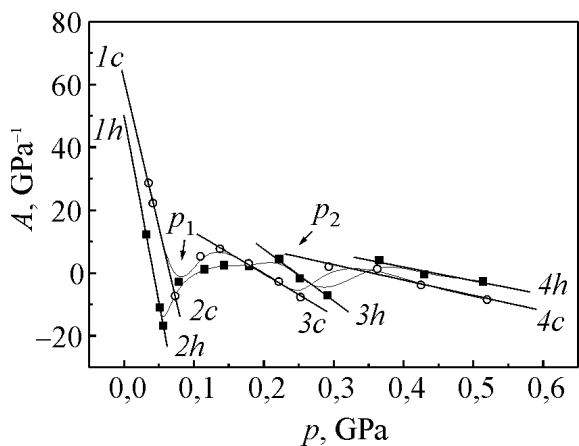


Рис. 1. Зависимость коэффициента A от давления p для $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ в режимах охлаждения (—○—) и нагревания (—■—): $2c - Y = (61 \pm 1) - (939 \pm \pm 16)X$, $2h - Y = 50 - 1192X$; $3c - Y = (26 \pm 1) - (133 \pm 7)X$, $3h - Y = (40 \pm \pm 5) - (165 \pm 20)X$; $4c - Y = (17 \pm 4) - (49 \pm 9)X$, $4h - Y = (20 \pm 5) - (44 \pm \pm 11)X$

Вдоль фазовой p - T -диаграммы проведен анализ соотношения Эренфеста:

$$\frac{1}{T_0(p)} \frac{dT_0(p)}{dp} = \frac{(L^+ - L^-)}{(C_p^+ - C_p^-)\rho}, \quad (12)$$

где L – температурный коэффициент линейного расширения, C_p – теплоемкость, ρ – плотность. Результаты расчета изображены на рис. 2, из которого видно, что вблизи давлений p_1 и p_2 имеют место аномалии.

Найдена зависимость $\Delta L(p) = (L^+ - L^-)$, которая имеет вид

$$\Delta L(p) = \frac{1}{T_0(p)} \frac{dT_0(p)}{dp} [(C_p^+ - C_p^-)\rho]. \quad (13)$$

Результаты расчета представлены на рис. 3. Видно, что зависимость $\Delta L(p)$ вблизи p_1 имеет минимум, а вблизи p_2 – излом.

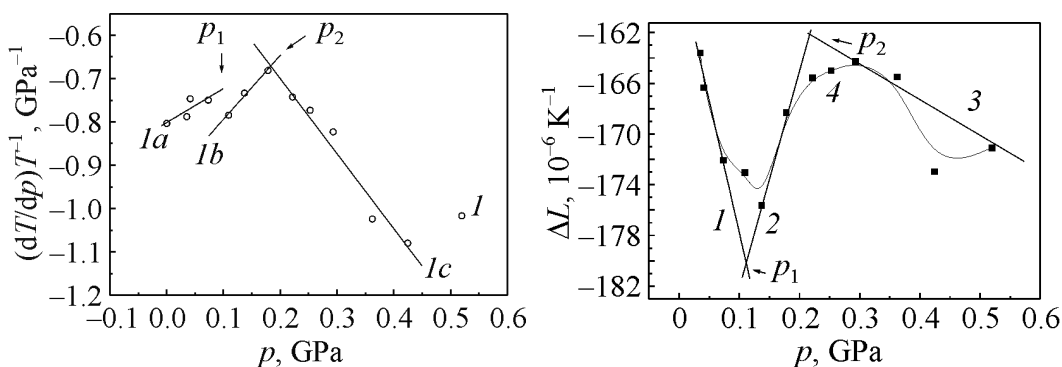


Рис. 2. Зависимость коэффициента $\frac{1}{T_0(p)} \frac{dT_0(p)}{dp}$ от давления для $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ в режиме охлаждения: $Ia - Y = -(0.80 \pm 0.02) + (0.78 \pm 0.37)X$, $Ib - Y = -(0.94 \pm 0.02) + (1.48 \pm 0.15)X$, $Ic - Y = -(0.35 \pm 0.05) - (1.73 \pm 0.16)X$; $p_1 = 0.09$ ГПа, $p_2 = 0.183$ ГПа

Рис. 3. Зависимость $\Delta L(p)$ для $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$: $I - Y = (-156974 \pm 1927) - (208140 \pm 36676)X$

Для ФП первого рода вдоль фазовой p - T -диаграммы проведен анализ соотношения Клапейрона–Клаузиуса:

$$\frac{dT_{0C}(p)}{dp} = \frac{\Delta V(p)}{\Delta S(p)} = \frac{\Delta V(p)T_{0C}(p)}{\lambda(p)m}, \quad (14)$$

где $\Delta V(p)$, $\Delta S(p)$, $\lambda(p)$ – зависимости скачка объема, энтропии, удельной скрытой теплоты ФП от давления. Вблизи p_1 и p_2 также существуют аномалии.

По-видимому, обнаруженные аномалии на p - T -диаграмме $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ свидетельствуют о существовании трикритической точки и точки расщепления линии сегнетоэлектрических фазовых переходов [2,3].

1. Е.И. Герзанич, А.П. Бутурлакин, Ю.И. Тягур, М.И. Гурзан, УФЖ **25**, 897 (1980).
2. Ю.И. Тягур, Е.И. Герзанич, Кристаллография **29**, 957 (1984).
3. Yu.I. Tyagur, J. Jun, Ferroelectrics **192**, 187 (1997).
4. Yu.I. Tyagur, Ferroelectrics **211**, 299 (1998).
5. Yu. Tyagur, L. Burianova, I. Tyagur, A. Kopal, P. Hana, Ferroelectrics **300**, 165 (2004).
6. Yu. Tyagur, I. Tyagur, A. Kopal, L. Burianova, P. Hana, Ferroelectrics **320**, 35 (2005).
7. Yu. Tyagur, Ferroelectrics **345**, 1 (2006).
8. Keiichi Moriya, Hideaki Kuniyoshi, Kohji Tashita, Yoshitada Ozaki, Shinichi Yano, Takasuke Matsuo, J. Phys. Soc. Jpn. **67**, 3505 (1998).

Yu.I. Tyagur

PHYSICAL PROPERTIES OF $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ CRYSTALS ALONG THE p - T DIAGRAM

The Ehrenfest, Clapeyron–Clausius relationships, heat capacity, temperature coefficient of linear expansion along the p - T phase diagram of $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ have been analysed. It has been determined that on the diagram, the dependences have anomalies near $p_1 = (0.04 \pm 0.03)$ GPa and $p_2 = (0.20 \pm 0.03)$ GPa.

Fig. 1. Dependence of coefficient A on pressure p for $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ under cooling ($-\circ-$) and heating ($-\blacksquare-$): $2c - Y = (61 \pm 1) - (939 \pm 16)X$, $2h - Y = 50 - 1192X$; $3c - Y = (26 \pm 1) - (133 \pm 7)X$, $3h - Y = (40 \pm 5) - (165 \pm 20)X$; $4c - Y = (17 \pm 4) - (49 \pm 9)X$, $4h - Y = (20 \pm 5) - (44 \pm 11)X$

Fig. 2. Dependence of coefficient $\frac{1}{T_0(p)} \frac{dT_0(p)}{dp}$ on pressure for $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ under cooling:

$1a - Y = -(0.80 \pm 0.02) + (0.78 \pm 0.37)X$, $1b - Y = -(0.94 \pm 0.02) + (1.48 \pm 0.15)X$, $1c - Y = -(0.35 \pm 0.05) - (1.73 \pm 0.16)X$; $p_1 = 0.09$ GPa, $p_2 = 0.183$ GPa

Fig. 3. Dependence $\Delta L(p)$ for $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$: $l - Y = (-156974 \pm 1927) - (208140 \pm 36676)X$