

ОСОБЛИВОСТІ БАРИЧНОЇ ПОВЕДІНКИ КОНСТАНТИ КЮРІ-ВЕЙССА В СЕГНЕТОЕЛЕКТРИКАХ ТИПУ ЗМІЩЕННЯ

О.Г.Сливка

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

В роботі проведений феноменологічний аналіз впливу зовнішнього гідростатичного тиску на температурну залежність діелектричної проникності, а також на температуру та характер фазового переходу в сегнетоелектрику типу зміщення, з врахуванням баричної залежності константи Кюрі-Вейсса.

Відомо, що температурна залежність діелектричної проникності в неполярній фазі сегнетоелектриків в околі фазового переходу (ФП) добре описується емпіричним законом Кюрі-Вейсса

$$\varepsilon(T) = \frac{C_w}{T - \Theta}, \quad (1)$$

в якому C_w і Θ - відповідно, константа і температура Кюрі-Вейсса. Як показують численні експериментальні дослідження [1-4], під впливом зовнішнього гідростатичного тиску в сегнетоелектрику можлива зміна, не тільки температури Θ , але й величини C_w . Однак, в ряді теоретичних робіт, при феноменологічному розгляді впливу зовнішнього тиску на температуру та характер ФП в сегнетоелектриках, баричною залежністю константи Кюрі-Вейсса безпідставно нехтують [5-6].

В даній роботі проведено аналіз відомих експериментальних результатів по впливу гідростатичного тиску на величину C_w в різних сегнетоелектриках типу зміщення та з врахуванням цієї залежності в рамках феноменологічного підходу розглянуто баричну зміну температури та характеру фазового переходу.

На рис.1 наведено баричні залежності приведеної константи Кюрі-Вейсса C_w / C_{w0} (C_{w0} - значення константи Кюрі-Вейсса при атмосферному тиску) для відомих сегнетоелектриків типу

зміщення $Sn_2P_2Se_6$, $Sn_2P_2S_6$, $BaTiO_3$, $SrTiO_3$, $PbTiO_3$ та $SbSJ$. В кристалах сімейства титаната барія та твердих розчинах на їх основі всестороннє стиснення приводить до монотонного, практично, лінійного зменшення величини C_w . Значення баричних коефіцієнтів dC_w/dp та величини C_{w0} для цих кристалів наведені в таблиці. Серед розглянутих кристалів типу перовскита найбільш помітна зміна константи Кюрі-Вейсса з тиском має місце в $PbTiO_3$, яка майже на порядок перевищує аналогічні зміни в $BaTiO_3$ та $SrTiO_3$. На відміну від перовскитів в сегнетоелектрику $Sn_2P_2Se_6$ з підвищенням зовнішнього тиску величина C_w зростає. Як відомо, в $Sn_2P_2Se_6$ при атмосферному тиску перехід із параелектричної фази в сегнетоелектричну проходить через послідовність двох ФП ($T_c=193$ К та $T_i=221$ К), температури яких обмежують температурний інтервал неспівмірної модульованої фази. Збільшення тиску приводить до пониження температур ФП з різними баричними коефіцієнтами ($dT_c/dp=-245$ К/ГПа, $dT_i/dp=-163$ К/ГПа), що зумовлює збільшення температурного інтервалу існування неспівмірної фази в цьому кристалі. Особливої уваги заслуговують баричні залежності $C_w(p)$ в кристалах $Sn_2P_2S_6$ та $SbSJ$. Для цих кристалів залежність $C_w(p)$ носить не монотонний характер з чітко виділеними

екстремумами, які очевидно є діаграм.
відображенням особливостей фазових p, T -

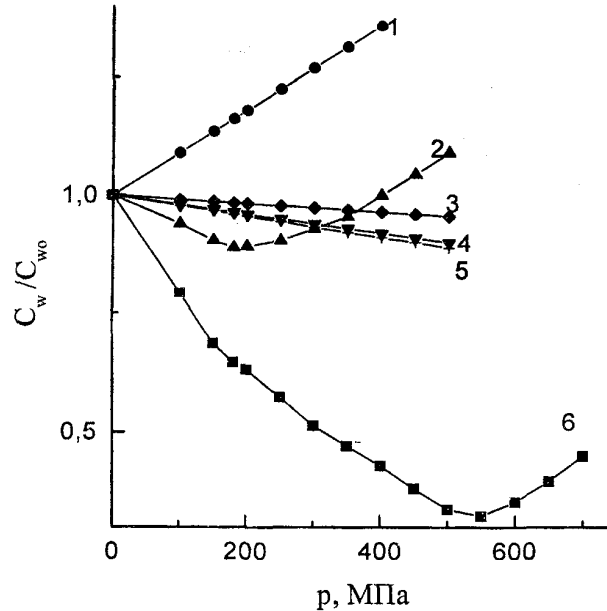


Рис.1 Баричні залежності приведеної константи Кюрі-Вейсса C_w/C_{wo} для сегнетоелектриків: 1- $Sn_2P_2Se_6$ [1], 2- $Sn_2P_2S_6$ [1], 3- $BaTiO_3$ [2], 4- $SrTiO_3$ [2], 5- $PbTiO_3$ [3], 6- $SbSJ$ [4].

Таблиця.

| Параметр Кристал | $C_{wo}, 10^5 \text{ K}$ | $C_{wo}^* \times 10^{-3},$ GPa | $dC_w/dp, 10^4$ K/GPa | $d(\ln C_w)/dp,$ %/GPa | $k \times 10^{-3}, \text{K}^{-1}$ | Інтервал тисків, МПа |
|---------------------|--------------------------|-----------------------------------|--------------------------|---------------------------|-----------------------------------|--------------------------------|
| 1. $BaTiO_3$ | 1,60 | 3,33 | -1,40 | -8,7 | +1,93 | 0- 500 |
| 2. $SrTiO_3$ | 0,83 | 4,88 | -1,65 | -20,0 | +13,05 | 0- 500 |
| 3. $PbTiO_3$ | 4,10 | 5,77 | -9,10 | -22,3 | +0,61 | 0- 500 |
| 4. $Sn_2P_2Se_6$ | 0,80 | 0,45 | +7,20 | +90,0 | -3,74 | 0- 400 |
| 5. $Sn_2P_2S_6$ | 0,75 | 0,34 | -4,75 +5,55 | -63,3 +74,0 | +3,175 -3,414 | 0- 190 190- 500 |
| 6. $SbSJ$ | 2,26 | 0,61 | -44,3 -22,2 +16,5 | -196 -98,0 +73,0 | +7,52 +12,4 -6,14 | 0- 150 200- 510 550- 700 |

В кристалі $Sn_2P_2S_6$ при атмосферному тиску і температурі $T_o=337 \text{ K}$ відбувається співмірний неперервний фазовий перехід. Всестороннє стиснення кристалу знижує температуру переходу, а при величині тиску $190 \pm 100 \text{ МПа}$ проходить розщеплення лінії фазових

переходів $T_o(p)$ на $T_c(p)$ та $T_i(p)$, які обмежують область неспівмірної фази високого тиску. Результати робіт [7,8] вказують, що точка розщеплення ліній фазових переходів є точкою Ліфшиця (ТЛ). Так, як положення екстремума на

залежності $C_w(p)$ співпадає з баричною координатою ТЛ на p, T -діаграмі, то можна рахувати що аномальна поведінка $C_w(p)$ виявлена в кристалі $Sn_2P_2S_6$ є характерною для Т.

Аналіз баричної поведінки $C_w(p)$ в сегнетоелектрику $SbSJ$ [4] показує, що на даній залежності мають місце дві чітко виражені особливості. Так при значенні тиску $p=150$ МПа відбувається зміна величини коефіцієнта dC_w/dp , а при $p=510$ МПа проходить зміна як величини, так і знаку цього коефіцієнту. При цьому загальна картина в баричній залежності $C_w(p)$ в кристалі $SbSJ$ в околі тиску $p=510$ МПа аналогічна що й у кристалі $Sn_2P_2S_6$ при тиску $p=190$ МПа. Як відомо [4], в сегнетоелектрику $SbSJ$ при тиску 150 МПа проходить зміна характеру ФП з першого роду на другий, тобто на діаграмі при даному значенні зовнішнього тиску реалізується трикритична точка (ТКТ). Отже, перша особливість в залежності $C_w(p)$ для даного кристалу саме і спостерігається в області цих значень тисків. Що стосується другої особливості в залежності $C_w(p)$, то як показано в роботі [4], при $p=510$ МПа мають місце аномалії в баричних залежностях і ряду інших термодинамічних параметрів кристалу, які були інтерпритовані [9], як прояв особливої точки на діаграмі стану. Згідно роботи [9], при реалізації особливої точки на діаграмі сегнетоелектричний ФП повинен бути ФП 1-го роду по обидва боки від неї. Однак, експериментального підтвердження особлива точка в $SbSJ$ не отримала, а питання аномальної поведінки різних термодинамічних величин в області $p=510$ МПа в літературі так і залишається відкритим.

Якщо, зростання C_w з тиском в сегнетоелектриках є характерним для випадку неспівмірних ФП, тоді можна зробити припущення, що в кристалі $SbSJ$ в області тисків $p > 510$ МПа повинна б існувати неспівмірна фаза високого тиску.

Тоді аномальна поведінка різних фізичних властивостей в околі 510 МПа сегнетоелектрика $SbSJ$, яка в більшості випадків аналогічна що й в сегнетоелектрику $Sn_2P_2S_6$, є проявом ТЛ. Зрозуміло, що дане припущення потребує додаткових експериментальних досліджень, інтерес до яких підсилюється можливістю отримати об'єкт з ТКТ і ТЛ на фазовій p, T -діаграмі стану.

Проведемо аналіз впливу гідростатичного тиску на температуру та характер ФП в сегнетоелектриках типу зміщення в рамках феноменологічної теорії Ландау, з врахуванням баричної залежності константи Кюрі-Вейсса. Обмежимося при цьому співмірним ФП 2-го роду та розглянемо ізотропну модель кристала при всесторонньому стисненні. Для даного випадку, слідуючи роботі [5], густину термодинамічного потенціалу для власного одновісного сегнетоелектрика запишемо у виді

$$\Phi_l = \Phi_o + \frac{\alpha}{2} P_s^2 + \frac{\beta}{4} P_s^4 + \frac{\gamma}{6} P_s^6 + \quad (2)$$

Доповнимо її пружньою частиною виду

$$\Phi_{np} = \frac{1}{2} cu^2 + guP_s^2 + \frac{1}{2} hu^2 P_s^2 - up; \quad (3)$$

в якій p - гідростатичний тиск, c - тензор пружних модулів, u - тензор деформацій, g - коефіцієнт електрострикції, h - коефіцієнт квадратичної електрострикції. Виходячи з умови мінімуму термодинамічного потенціалу $\Phi = \Phi_l + \Phi_{np}$, а саме $\partial\Phi/\partial u = 0$ знаходимо

$$u \cong \frac{1}{c} [p - (g + \frac{h}{c} p) P_s^2 + \frac{gh}{c} P_s^4]. \quad (4)$$

Підстановка отриманого співвідношення в (3) з врахуванням (2) дає слідуючий вираз для термодинамічного потенціалу

$$\Phi = \Phi_o + \frac{\tilde{\alpha}}{2} P_s^2 + \frac{\tilde{\beta}}{4} P_s^4 + \frac{\tilde{\gamma}}{6} P_s^6 + \dots + \frac{1}{2c} p^2; \quad (5)$$

де перенормовані коефіцієнти є залежними від p :

$$\frac{\tilde{\alpha}}{2} = \frac{\alpha}{2} + \frac{g}{c} p + \frac{h}{2c^2} p^2;$$

$$\begin{aligned} \tilde{\beta} &= \frac{\beta}{4} - \frac{g^2}{2c} - \frac{gh}{c^2} p; \\ \tilde{\gamma} &= \frac{\gamma}{6} + \frac{hg^2}{2c^2}. \end{aligned} \quad (6)$$

Враховуючи, що обернена діелектрична проникність визначається як $\varepsilon_b^{-1} \varepsilon^{-1} = (\partial^2 \Phi / \partial P_s^2)_p$, тоді згідно (5) запишемо:

$$\varepsilon_b^{-1} \varepsilon^{-1} = \tilde{\alpha} + 3\tilde{\beta} P_s^2 + 5\tilde{\gamma} P_s^4.$$

Залежність оберненої діелектричної проникності від температури та зовнішнього тиску для параелектричної фази $T > \Theta$ ($P_s = 0$) можна представити у виді

$$\varepsilon_b^{-1} \varepsilon^{-1}(T, p) = \tilde{\alpha} = \alpha_{oT}(T - \Theta) + 2X_v g p + X_v^2 h p^2; \quad (7)$$

де $X_v = -(\partial^2 \Phi / \partial p^2) = 1/c$; X_v - об'ємна стисливість кристалу.

Співвідношення (7) для залежності $\varepsilon^{-1}(T, p)$ представляє собою модифікований закон Кюри-Вейсса, в якому одночасно врахована температурна і барична залежність оберненої діелектричної проникності кристала в параелектричній фазі. При $p = 0$ співвідношення (7) набуває виду (1), тобто $\alpha_{oT} = (\varepsilon_b C_{wo})^{-1}$. Для розглянутих в роботі сегнетоелектриків, експериментально встановлено, що барична залежність $\varepsilon^{-1}(p)$ при $T = const$ є лінійною, т.б. $h = 0$. Тоді

$$\varepsilon_b^{-1} \varepsilon^{-1}(T, p) = \alpha_{oT}(T - \Theta) + 2X_v g p \quad (8)$$

При постійній температурі співвідношення (8) можна записати у виді

$$\varepsilon^{-1}(p) = \alpha_p(p - p_0),$$

де

$$\alpha_p = 2X_v g = 1/\varepsilon_b C_w^*; p_0 = \frac{C_w^*}{C_w}(T - \Theta).$$

На відміну від [5,6], величину $\alpha_p = 2X_v g$ прийmemo залежною від температури, так як принаймі регулярна частина об'ємної стисливості відчуває її зміну. В лінійному наближенні представимо залежність $\alpha_p(T)$ в околі температури $T = \Theta$ у виді

$$\alpha_p = \alpha_{op} [1 + k(T - \Theta)]. \quad (9)$$

Тоді

$$\varepsilon_b^{-1} \varepsilon^{-1}(T, p) = \alpha_{oT}(T - \Theta) + \alpha_{op} [1 + k(T - \Theta)]$$

$$p = \alpha_{oT} \left(1 + \frac{\alpha_{op}}{\alpha_{oT}} k p\right) (T - \Theta) + \alpha_{op} p. \quad (10)$$

Отже, температурна залежність $\alpha_p(T)$ визначає баричну залежність коефіцієнта $\alpha_T(p)$, тобто - залежність $C_w(p)$. В таблиці приведені для різних сегнетоелектриків значення коефіцієнта k , які розраховані із експериментальних залежностей $C_w(p)$. На основі (9) і (10), з врахуванням (6), можна отримати залежність від тиску температури ФП (T_o) та коефіцієнта $\tilde{\beta}$, який характеризує рід ФП.

Так

$$T_o(p) \cong \Theta - \frac{C_{wo}}{C_{wo}^*} p + \left(\frac{C_{wo}}{C_{wo}^*}\right)^2 k p^2$$

і

$$\tilde{\beta} = \beta - 2\alpha_{op} g + 2\alpha_{op} \frac{C_{wo}}{C_{wo}^*} k p.$$

Таким чином, нелінійність фазової p, T -діаграми $T_o(p)$ та зміна характеру ФП $\tilde{\beta}(p)$ в сегнетоелектриках типу зміщення обумовлені не баричною, а температурною зміною коефіцієнта об'ємної електрострикції $\alpha_p(T)$. Величина цієї зміни може бути визначена, як показано в роботі, на основі експериментальних досліджень баричної поведінки $C_w(p)$.

1. О.Г.Сливка, О.І.Герзанич, П.П.Гуранич, В.С.Шуста, В.М.Кедюлич, УФЖ. **42**, 2, 211 (1997).
2. G.A.Samara, Phys.Rev. **151**, 2, 378 (1966).
3. R.Ramirez, M.F.Lapena, J.A.Gonzalo, Phys.Rev.B. **42**, 4, 2604 (1990).
4. Е.И.Герзанич, В.М.Фридкин, Сегнетоэлектрики группы $A^V B^VI C^{VII}$, Наука, (1982) 228 с.
5. P.Konsin, T.Ord, Proc.Estonian Acad. Sci.Phys.Math. **38**, 4, 457 (1989).
6. L.Benguigui, Phys.Stat.Sol.(B). **60**, 835 (1973).
7. A.G.Slivka, E.I.Gerzanich, P.P.Guranich, V.S.Shusta, Ferroelectrics. **103**, 71 (1990).
8. А.Г.Сливка, Е.І.Герзанич, П.П.Гуранич, В.С.Шуста, ФТТ. **38**, 27, 2155 (1996).
9. Л.Н.Сыркин, И.Н.Поляндов, Н.П.Качалов, ФТТ. **14**, 2, 610 (1972).

PRESSURE BEHAVIOR OF CURIE-WEISS CONSTANT IN DISPLACEMENT FERROELECTRICS

A.G.Slivka

Uzhgorod State University, 294000, Voloshin str.,54

In this paper the phenomenological analysis of external hydrostatic pressure influence on temperature dependence of dielectric constant as well as on temperature and phase transition character in displacement ferroelectric where taking into account the pressure dependences of Curie-Weiss constant was carried out