

УДК 539.9; 532.11

М.М. Медулич, М.М. Майор, А.А. Когутич, С.Ф. Мотря

Ужгородський національний університет, 88000, Ужгород, вул. Волошина, 54

e-mail: mihail-mayor@rambler.ru

## НИЗЬКОТЕМПЕРАТУРНА ДІЕЛЕКТРИЧНА РЕЛАКСАЦІЯ В КРИСТАЛАХ ТИПУ $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$

Досліджено природу діелектричної аномалії в кристалі  $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ , що має місце в температурному інтервалі 150-250 К. Встановлено, що діелектрична аномалія має релаксаційний характер і обумовлена переважно нелінійною складовою в діелектричному відгуку доменних стінок. Із аналізу поведінки комплексу фізичних властивостей кристала  $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$  в даній температурній області робиться припущення, що аномальна поведінка релаксаційного відгуку доменної структури є наслідком різкого зростання ангармонізму кристалічної ґратки.

**Ключові слова:** діелектрична проникність, сегнетоелектрики, діелектрична аномалія, нематична фаза, ангармонізм, поляризація.

### Вступ

Дослідженню діелектричних властивостей кристалів типу  $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$  в сегнетоелектричній фазі присвячено багато робіт. Однак, природа деяких явищ, що спостерігаються при низьких температурах в цих матеріалах, залишається не до кінця зрозумілою. Зокрема, це явище різкого зменшення діелектричної проникності нижче певної температури. Слід відзначити, що подібна поведінка є типовою для багатьох сегнетоелектриків: TGS [1], KDP [1],  $\text{PbTiO}_3$  [2], SBN [2]. В більшості випадків вона пов'язувалася з явищем заморожування релаксаційної динаміки доменної структури. В даній роботі приведені результати досліджень природи аномальної діелектричної поведінки в кристалі  $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ , що спостерігається в області температур 150-250 К.

### Методика експерименту

Досліджувані кристали були вирошені методом хімічних транспортних реакцій [3]. Для експерименту використовувалися зразки полярного [100] зрізу (пластинки товщиною 1-2 мм і поперечними розмірами приблизно 3\*3 мм). Діелектричні вимірювання проведені з допомогою вимірювача імпедансу E7-14.

### Результати і їх обговорення

Типові температурні залежності  $\epsilon'$  і  $\epsilon''$  в полідоменному кристалі  $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$  приведені на рис. 1. В цьому випадку приведені результати для високоомного зразка.

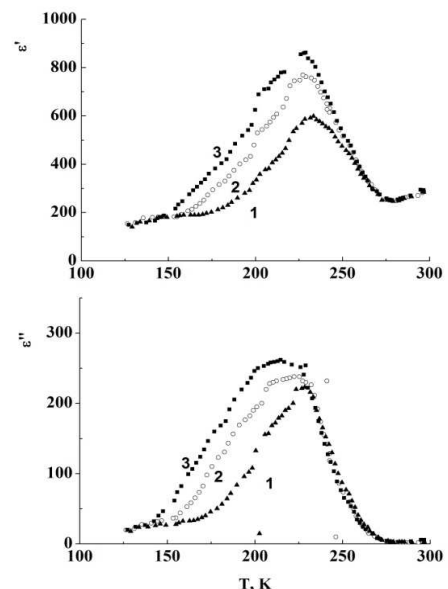


Рис. 1. Температурні залежності комплексної діелектричної проникності в кристалі  $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$  при різних частотах вимірювального поля. 1- 10kHz, 2- 1kHz, 3 -100Hz. Напруженість вимірювального поля рівна 20V/cm

В низькоомних кристалах діелектрична поведінка якісно подібна, тільки

амплітуди максимумів  $\epsilon'$  і  $\epsilon''$  нижчі. Вимірювання виконані через 24 години після нагріву зразків в параелектричну фазу (тобто на "застарілих" зразках). Хоча слід зауважити, що для низькоомних кристалів різниці в діелектричній поведінці у цій області температур в залежності від часу перебування в сегнетоелектричній фазі після нагріву вище  $T_c$  не спостерігалося. Діелектричне старіння, що виражається в довготривалій релаксації (десятки годин) діелектричних властивостей, характерне тільки для високоомних зразків.

Температурні залежності  $\epsilon'$  і  $\epsilon''$  для такого кристалу, виміряні в режимі охолодження від температур 380-390 К при двох амплітудах вимірювального поля, приведені на рис. 2.

З рисунка видно, що для температур 180-250 К, при яких в «застарілих» зразках при амплітуді вимірювального поля 20V/cm спостерігаються чіткі аномалії, у відпалених зразках (нагрітих вище  $T_c$ ) ця аномалія проявляється у формі плеча як на  $\epsilon'(T)$ , так і  $\epsilon''(T)$  залежностях.

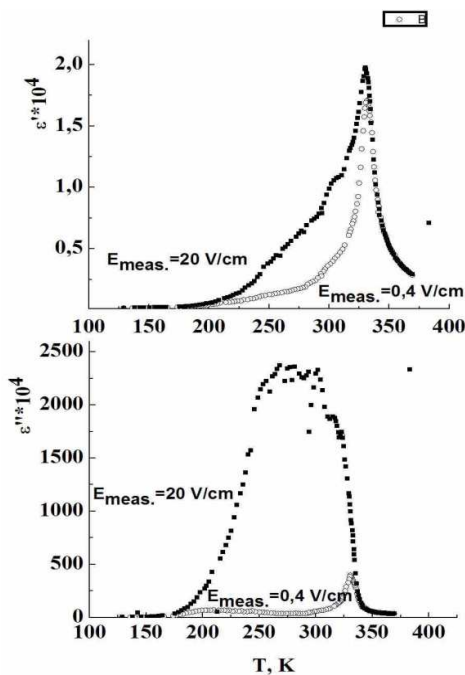


Рис. 2. Температурні залежності комплексної діелектричної проникності в кристалі  $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$  при різних амплітудах вимірювального поля на частоті 10kHz

При цьому привертає до себе увагу той факт, що діелектрична нелінійність, яка проявляється в різних значеннях

діелектричної проникності в залежності від амплітуди вимірювального поля, зникає при температурах, що відповідають низькотемпературному крилу максимуму  $\epsilon'(T)$  (рис. 2). В поляризованих, монодомених зразках на температурних залежностях як  $\epsilon'$ , так і  $\epsilon''$  спостерігаються значно слабші аномалії (рис. 3).

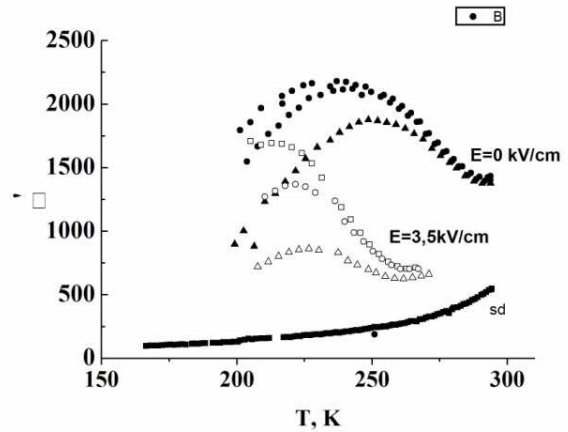


Рис. 3. Температурні залежності комплексної діелектричної проникності в кристалі  $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$  при частотах вимірювального поля 10kHz, 1kHz, 100Hz при прикладеному постійному електричному полі, при його відсутності та для монодомених зразка (крива sd).

Постійне електричне поле, прикладене до полідомених зразків, викликає зменшення максимумів і їх зсув в область більш низьких температур.

Одержані результати свідчать, що спостережувані діелектричні аномалії можуть бути обумовлені нелінійним діелектричним відгуком доменної структури. Наявність чітких максимумів на температурних залежностях  $\epsilon'(T)$  не вписується в картину типового релаксаційного ефекту. Хоча, при всьому цьому, максимуми як на залежностях  $\epsilon'(T)$ , так і  $\epsilon''(T)$  при збільшенні частоти вимірювального поля зсуваються вгору по температурі (рис. 1). Однак, при цьому високотемпературне крило максимумів не зсувається при зміні частоти, тобто відбувається тільки зменшення з частотою релаксаційного вкладу. Слід відзначити суттєву залежність діелектричного відгуку від амплітуди вимірювального поля (рис. 2), яка повністю зникає при температурах нижче 175 К. Очевидно, що температура, при котрій

зникає нелінійність, буде залежати від частоти вимірювального поля. В заполяреному зразку на температурній залежності  $\epsilon''$  спостерігається дуже слаба аномалія, що має амплітуду на два порядки нижчу в порівнянні з полідоменним зразком.

Амплітуда аномалії в низькоомному зразку в декілька разів нижча, ніж у високоомному. Хоча в обох типах кристалів температура, при якій має місце ця аномалія, приблизно однакова.

Той факт, що діелектричні аномалії як по формі, так і по температурному положенню не залежать від якості досліджуваних зразків, свідчить про те, що роль дефектів в цьому явищі по меншій мірі незначна. Цей висновок зроблено на основі результатів дослідження кристалів з різним відхиленням від стехіометрії. Тому можна допустити, що спостережуваний ефект характерний для кристалічної структури  $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$  і не обумовлений дефектами.

Спостережуваний в діелектричних дослідженнях ефект можна було б пов'язати з доменною структурою, однак у відзначеному температурному діапазоні спостерігаються слабкі аномалії на багатьох фізичних властивостях. Зокрема, на температурній залежності піроелектричного коефіцієнту  $\gamma$  (рис. 4), вимірній для монодоменового зразка, починаючи від температур 180-190 K, відзначається різкий ріст. Це є свідченням про більш різке зменшення спонтанної поляризації при збільшенні температури. З цими результатами корелюють і дані про температурну поведінку головних значень показника заломлення [4]. При нагріванні вище цих температур різко збільшуються ширини ліній в низькочастотній області спектру комбінаційного розсіювання світла, включаючи м'яку моду [5], що свідчить про аномальне зростання ангармонізму кристалічної структури.

На температурній залежності теплоємності при температурах 240-245 K відмічається слаба аномалія у формі розмитого скачка [6, 7]. Сукупність згаданих експериментальних результатів свідчить, що в даному температурному діапазоні мають місце деякі структурні зміни (або зміни в

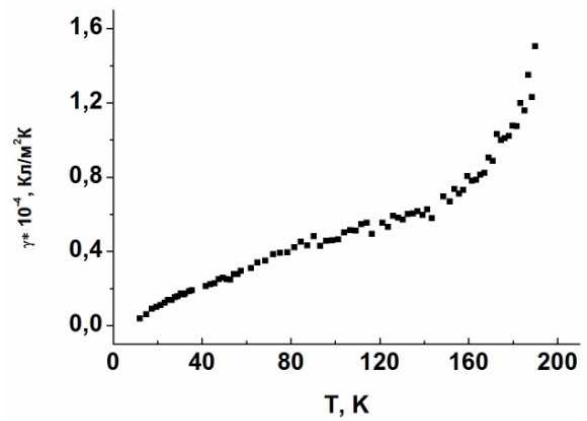


Рис. 4. Температурна залежність піроелектричного коефіцієнту в кристалі  $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$  при низьких температурах.

динаміці кристалічної ґратки). Можна вважати, що спостережувана діелектрична аномалія, яка проявляється як ефект заморожування релаксаційної динаміки, є тільки супроводжуваним ефектом змін, що відбуваються на структурному рівні.

Розрахунки, виконані в роботі [8], свідчать про те, що динаміка параметра порядку в кристалі  $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$  імовірно є складнішою, ніж передбачалося раніше. Авторами робиться висновок, що завдяки нелінійній взаємодії мод енергетичний рельєф для динаміки параметра порядку приймає трохячну форму. Внаслідок цього передбачається прояв ефекту заморожування "freezing effect" і наявність неполярних областей в сегнетофазі. Тому при інтерпретації результатів не слід відкидати можливість вкладу в діелектричний відгук в неполяризованих зразках збуджень, характерних для дипольних стекел. А релаксаційний ефект, що проявляється в діелектричних дослідженнях як ефект заморожування, може бути пов'язаний саме з виключенням («заморожуванням») «glassy dynamic», що співіснує з сегнетоелектричним станом. Слід згадати, що саме така ситуація реалізується в шаруватих сегнетоелектриках  $\text{CuInP}_2\text{S}_6$  і  $\text{CuInP}_2\text{Se}_6$ . Тому, на сам кінець, слід сказати, що обидва класи матеріалів, як кристали типу  $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ , так і типу  $\text{CuInP}_2\text{S}_6$ , характеризуються тією особливістю в динаміці параметра порядку, яка приводить до можливого співіснування сегнетоелектричного порядку зі станом типу

дипольного скла.

Поведінка фізичних властивостей кристалу  $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$  в сегнетоелектричній фазі при наближенні до фазового переходу якісно узгоджується зі згаданою моделлю. Так, аномальне збільшення ангармонізму кристалічної ґратки, що супроводжується більш різким зменшенням поляризації при збільшенні температури вище 180-190 К, можна зрозуміти як перехід в стан, в якому кристалічна структура в своїй динаміці набуває додаткові ступені вільності: стає імовірним знаходження структури в центросиметричному стані. Внаслідок, цього області кристалу з нульовою поляризацією можуть служити центрами закріплення доменних стінок. Коли при зменшенні температури час перебування структури в таких станах з нульовою поляризацією стає більшим, доменні границі закріплюються, що проявляється у зникненні діелектричної нелінійності і появі на температурній залежності діелектричних властивостей характерних аномалій. Тому природнім виглядає різке збільшення піроелектричного коефіцієнта при  $T > 160$  К в монодоменому зразку як наслідок більш різкого зменшення поляризації зразка за рахунок того, що з'являється імовірність для певної частини елементарних комірок знаходитися в стані з нульовою поляризацією. В спектрах комбінаційного розсіювання цей ефект проявляється як аномальне розширення ліній в низькочастотній області спектру. Таким чином можна зробити висновок, що спостережувана аномальна поведінка фізичних властивостей в області температур 180-245 К може бути пов'язана з активаційною динамікою параметра порядку в трьох-явному потенціалі, що узгоджується з передбаченнями, зробленими в роботі [8].

Причиною спостережуваної аномальної поведінки багатьох фізичних властивостей, в тому числі і спостережуваного ефекту заморожування релаксаційної динаміки в діелектричному відгуку в  $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$  глибоко в сегнетофазі, може бути поява так званої нематичної фази. В роботі [9] передбачається, що в сильно ангармонічних кристалах внаслідок теплових флуктуацій виникають локальні області з

деформованою структурою, названі high temperature structure precursors (HTPS). Починаючи з деяких температур внаслідок зменшення відстані між HTPS вони починають взаємодіяти між собою, демонструючи таким чином самоорганізовану поведінку. Температура, при якій це відбувається, асоціюється з появою в сегнетофазі нематичної фази. На користь цієї ідеї свідчить ряд експериментальних результатів. Зокрема, аномальне збільшення ангармонізму кристалічної ґратки, що проявляється в різкому розширенні ліній в спектрах комбінаційного розсіювання, починається вище температури приблизно 170 К. В результаті спектри КР з наближенням до сегнетоелектричного фазового переходу трансформуються в спектри, характерні для сильно розупорядкованих структур [10].

Прямим доказом того, що монодоменований кристал  $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ , починаючи від температур  $\sim 150$  К, починає частково деполаризовуватися, є результат піроелектричних вимірювань (рис. 4).

Оскільки нематична фаза є нерівноважним станом, то слід очікувати, що її прояви будуть залежати від багатьох факторів, таких, як умови вимірювання, і очевидно, дефектності зразків. Так, у твердих розчинах  $\text{Sn}_2\text{P}_2(\text{Se}_x\text{S}_{1-x})_6$  з невеликим заміщенням сірки на селен ( $x=0.1-0.2$ ) практично зафіксувати діелектричну аномалію в сегнетоелектричній фазі не вдається. Це при тому, що ангармонізм кристалічної ґратки з наближенням до точки Лівшиця з  $x=0.28$  на  $T$ - $x$  фазовій діаграмі зростає [4]. Можна припустити, що дефекти кристалічної ґратки, індуковані заміщеннями в аніонній підґратці, перешкоджають формуванню нематичної фази.

Той факт, що амплітуда діелектричних аномалій в монодоменованих зразках на порядок менша, ніж в неполяризованих зразках, дозволяє припустити, що локальній неполярній області нематичної фази енергетично вигідно формуватися на доменній стінці, змінюючи її профіль – найбільш імовірно розширюючи її. В загальних рисах, в обох згаданих моделях як наслідок сильного ангармонізму кристалічної ґратки є співіснування в широкому

температурному інтервалі сегнетоелектричної фази і неполярної фази. Прямим доказом існування неполярних областей в сегнетоелектричній фазі в  $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$  служать результати спостереження доменної структури з допомогою п'єзоелектричного мікроскопа [11].

Слід сказати, що в кристалі  $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$  аномальна поведінка властивостей [12] в сегнетоелектричній фазі відмічається при температурі приблизно 75 К. В загальних рисах аномалії фізичних властивостей подібні до виявлених в  $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ , за винятком того, що для селеніда в діелектричних властивостях аномалії значно слабші.

#### СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

- Huang Y.N., Wang X. Li, Y.N., Shen H.M., Zhang Z.F., Fang C.S., Zhuo S.H., Fung P.C.W. Domain freezing in potassium dihydrogen phosphate, triglycine sulphate, and  $\text{CuAlZnNi}$  // *Phys.Rev.B.* – 1997. – 55. – P. 16159-16166.
- Hegenbarth E. Proceeding 6-th International symposium “High-Purity materials in Science and Technology” // Dresden. – 1985. – P. 94.
- Гурзан М.И., Корда Н.Ф., Высочанский Ю.М., Майор М.М. Получение и некоторые свойства кристаллов  $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$  и  $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$  // Всесоюзная конференция по материаловедению халькогенидных и кислородосодержащих полупроводников. – Черновцы. – 1986. – Т.1. – С. 199.
- Высочанский Ю.М., Сливка В.Ю. Сегнетоэлектрики семейства  $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$  в окрестности точки Лифшица. – Львов. – 1994. – 264 с.
- Eijt S. Structure and dynamics of type 2 incommensurate crystals. A study of the  $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$  group // PhD dissertation. Nijmegen. – 1997. – 170 p.
- Moriya K., Kumiyoshi H., Tashita K., Ozaki Y., Jano Sh. and Matsuo T. Ferroelectric phase transition in  $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$  and  $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$  crystals // *J.Phys.Soc.Japan.* – 1998. – V.67. – P. 3505-3511.
- Майор М.М., Коперльос Б.М., Савченко Б.А., Гурзан М.И., Морозова О.В., Корда Н.Ф. Теплоемкость и линейное расширение кристаллов  $\text{Sn}_2\text{P}_2(\text{Se}_x\text{S}_{1-x})_6$  в области фазовых переходов // ФТТ. – 1983. – Т.25. – С. 214-223.
- Rushchanskii K.Z., Vysochanskii Yu.M., Strauch D. Ferroelectricity, nonlinear dynamics and relaxation effects in monoclinic  $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$  // *Phys. Rev. Lett.* – 2007. – V.99. – P. 207601-1 -207601-4.
- Fu J. On the Landau theory of phase transition: a hierarchical dynamic model // *J. Phys: Condens. Matter.* – 2013. – 25. – P. 075903-075909.
- Loosderecht van P.H.M., Maior M.M., Molnar S.B., Vysochanskii Yu.M., Bentum van P.J.M., Kempen van H. Raman study of the ferroelectric semiconductor  $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$  // *Phys. Rev.B.* – 1993. – V.48, N9. – P. 1070-1077.
- Kiselev D.A., Rushchanskii K.Z., Bdikin I.K., Malinkovoch M.D., Parkhomenko Y.N. and Vysochanskii Yu.M. Theoretical Prediction and Direct Observation of Metastable Non-Polar Regions in Domain Structure of  $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$  Ferroelectrics with Triple-Well Potential // *Ferroelectrics.* – 2012. – 438. – P. 55-67.
- Різак В.М., Різак І.М., Семак Д.Г. Функціональні халькогенідні напівпровідники / Різак В.М., Різак І.М., Семак Д.Г. – Ужгород: Закарпаття, 2001. - 210 с.

Стаття надійшла до редакції 19.06.13

M.M. Medulych, M.M. Maior, A.A. Kohutych, S.F. Motrja  
Uzhhorod National University, 88000, Uzhhorod, Voloshin Str., 54

## LOW-TEMPERATURE DIELECTRIC RELAXATION IN CRYSTALS OF $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$

The nature of dielectric anomaly observed in  $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$  crystal in the temperature range 150-250 K was studied. It has been found that the anomaly has relaxation character and it is predominantly caused by non linear contribution in dielectric response of domain walls. Analyzing behavior of physical properties of  $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$  crystal in the given temperature range it is suggested that the anomalous behavior of the dielectric response of the domain structure resulted from sharp increase in unharmonicity of the crystal structure.

**Keywords:** permittivity, ferroelectrics, dielectric anomaly, nematic phase, anharmonicity, polarization.

M.M. Медулич, М.М. Майор, А.А. Когутич, С.Ф. Мотря  
Ужгородский национальный университет, 88000, Ужгород, ул. Волошина, 54

## НИЗКОТЕМПЕРАТУРНАЯ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКАЯ РЕЛАКСАЦИЯ В КРИСТАЛЛАХ ТИПА $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$

Исследовано природу диэлектрической аномалии в кристалле  $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ , которая наблюдается в температурном интервале 150-250 К. Установлено, что аномалия имеет релаксационный характер и обусловлена преимущественно нелинейной составляющей в диэлектрическом отклике доменных стенок. Из анализа поведения комплекса физических свойств кристалла  $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$  в данной температурной области делается вывод, что аномальное поведение релаксационного отклика доменной структуры есть следствие резкого увеличения ангармонизма кристаллической структуры.

**Ключевые слова:** диэлектрическая проницаемость, сегнетоэлектрики, диэлектрическая аномалия, нематическая фаза, ангармонизм, поляризация.