

УДК 537.226

© 1997 г. А.А. МОЛНАР, А.А. ГОРВАТ, Ю.М. ВЫСОЧАНСКИЙ,
Ю.С. НАКОНЕЧНЫЙ**РЕЛАКСАЦИОННОЕ ИЗМЕНЕНИЕ ХАРАКТЕРА ФАЗОВОГО
ПЕРЕХОДА В СЕГНЕТОЭЛЕКТРИКЕ-ПОЛУПРОВОДНИКЕ**

Исследована временная эволюция температурного поведения диэлектрической проницаемости сегнетоэлектрика-полупроводника $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ в окрестности фазового перехода при стабилизации температуры кристалла в близкой парафазе. Обнаружен эффект расщепления фазового перехода второго рода на последовательные переходы второго и первого рода, ограничивающие промежуточную предположительно неосозмерную фазу. Изучено влияние освещения и постоянного смещающего поля на возникновение и температурный интервал существования промежуточного состояния.

Фазовые переходы в сегнетоэлектриках-полупроводниках привлекают повышенное внимание в связи с возможностью исследования влияния электронной подсистемы на устойчивость кристаллической решетки. Особый интерес представляет собой случай наличия на диаграммах состояний кристаллов критических точек высшего порядка, таких, как трикритическая точка (ТКТ), точка Лифшица (ТЛ), поскольку при этом малые вариации параметров системы могут привести к существенному изменению характера структурных фазовых переходов. Например, изменение концентрации носителей заряда на уровнях прилипания может изменить положение ТЛ и ТКТ на диаграмме состояний и существенно модифицировать аномалии термодинамических характеристик кристалла [1–3].

Среди сегнетоэлектриков с ярко выраженными полупроводниковыми свойствами наиболее удобны для изучения влияния неравновесности электронной подсистемы на фазовые переходы кристаллы типа тиогиподифосфата олова, поскольку в твердых растворах $\text{Sn}_2\text{P}_2(\text{Se}_x\text{S}_{1-x})_6$ при $x = 0,28$ реализуется точка Лифшица, а при $x = 0,67$ – виртуальная трикритическая точка, соответственно и при $x \geq 0,28$ фазовый переход второго рода ($P2_1/c \rightarrow Pc$) расщепляется на переходы второго и первого рода, которые ограничивают несоразмерную фазу [4]. Кроме того, как было показано ранее [3, 5], несоразмерная фаза может быть индуцирована полем лазерного излучения, а ее температурная область существования зависит от скорости охлаждения или нагревания кристалла, т.е. факторов, определяющих неравновесность системы.

В связи с изложенным выше представлялось целесообразным продолжить тщательное изучение поведения термодинамических параметров кристаллов $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ в окрестности фазового перехода по возможности с максимально приближенным к равновесию состоянием.

В настоящей работе исследование фазовых переходов и их временной эволюции проводилось путем измерения температурных и временных зависимостей составляющих комплексной диэлектрической проницаемости и изучения влияния на ее поведение постоянного смещающего поля и освещения фотоактивным светом. Образцы для исследований представляли собой прямоугольные пластины размерами порядка

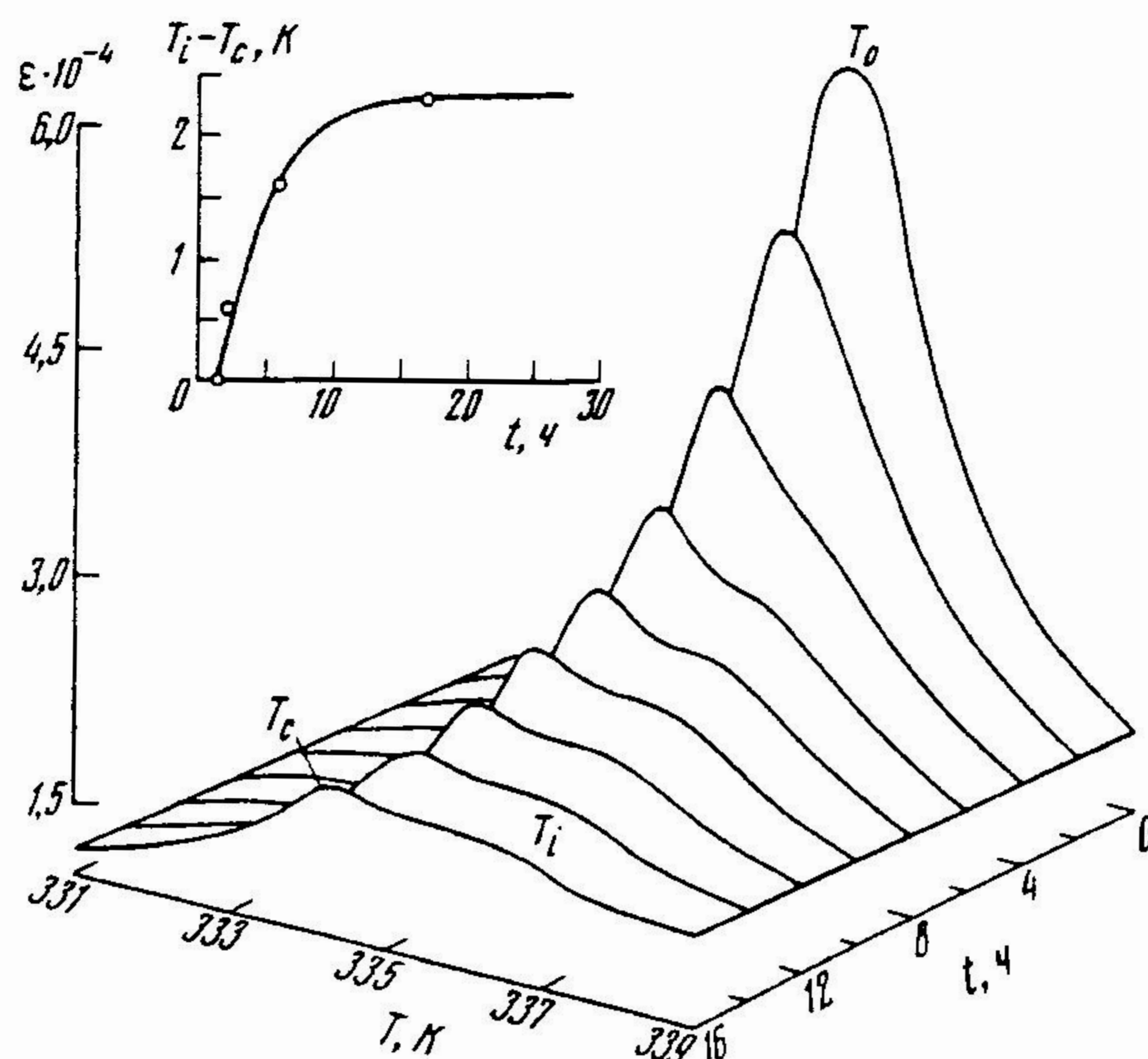


Рис. 1. Зависимость ϵ от T для кристаллов $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ при различных временах выдержки при температуре $T = 336,2$ К

$5 \times 5 \times 2$ мм³, вырезанные перпендикулярно к сегнетоэлектрической оси, с нанесенными на большие грани напылением в вакууме золотыми электродами. Изучение поведения составляющих ϵ^* проводилось на установке с компьютерной системой регулирования температуры и измерения диэлектрического отклика на частотах $1-10^5$ Гц в измерительном поле менее $0,05$ В · см⁻¹. Погрешность определения ϵ' составляла 0,1%, ϵ'' – 0,5%, ошибка в стабилизации и поддержании заданной температуры была не больше $\pm 0,002$ К.

В окрестности фазового перехода второго рода при $T_0 \sim 335,9$ К температурные зависимости ϵ' и ϵ'' определялись в режиме медленного охлаждения со скоростью изменения температуры $0,01$ К · мин⁻¹. В широком температурном интервале выполняется закон Кюри – Вейса, однако в области $T_0 - (T_0 + 2$ К) наблюдается отклонение от упомянутого закона и в этой же области температур заметно проявляется временная релаксация ϵ' и ϵ'' . Временное изменение диэлектрической проницаемости при стабилизации температуры описывается экспоненциальным законом $\epsilon' = \epsilon_{\text{ст}} + \Delta\epsilon' \exp(-t/\tau)$, т.е. при переходе из режима охлаждения в режим стабилизации температуры ϵ' уменьшается. На температурной зависимости стационарного значения диэлектрической проницаемости $\epsilon_{\text{ст}}$ проявляется изгиб в окрестности $T_0 + 2$ К, что приводит к существенному отклонению от закона Кюри – Вейса [6].

Сложный характер фазового перехода в $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ подтверждается трансформацией поведения диэлектрической проницаемости после стабилизации температуры кристалла при температуре $T_0 + 1$ К. Как видно из рис. 1, на зависимостях $\epsilon(T)$ появляются две аномалии, ограничивающие промежуточное между параэлектрическим и сегнетоэлектрическим состояниями. Как показано на вставке, с увеличением времени выдержки температурное расстояние между наблюдаемыми аномалиями увеличивается к насыщению за время порядка 10 ч.

Следует отметить, что после стабилизации температуры кристалла в близкой парафазе ($T_0 + 1$ К) поведение диэлектрической проницаемости имеет следующие особенности:

1) расщепление максимума ϵ' и ϵ'' , связанное с фазовым переходом второго рода, на две аномалии происходит по истечении выдержки кристалла при постоянной температуре на протяжении не менее 1–1,5 ч;

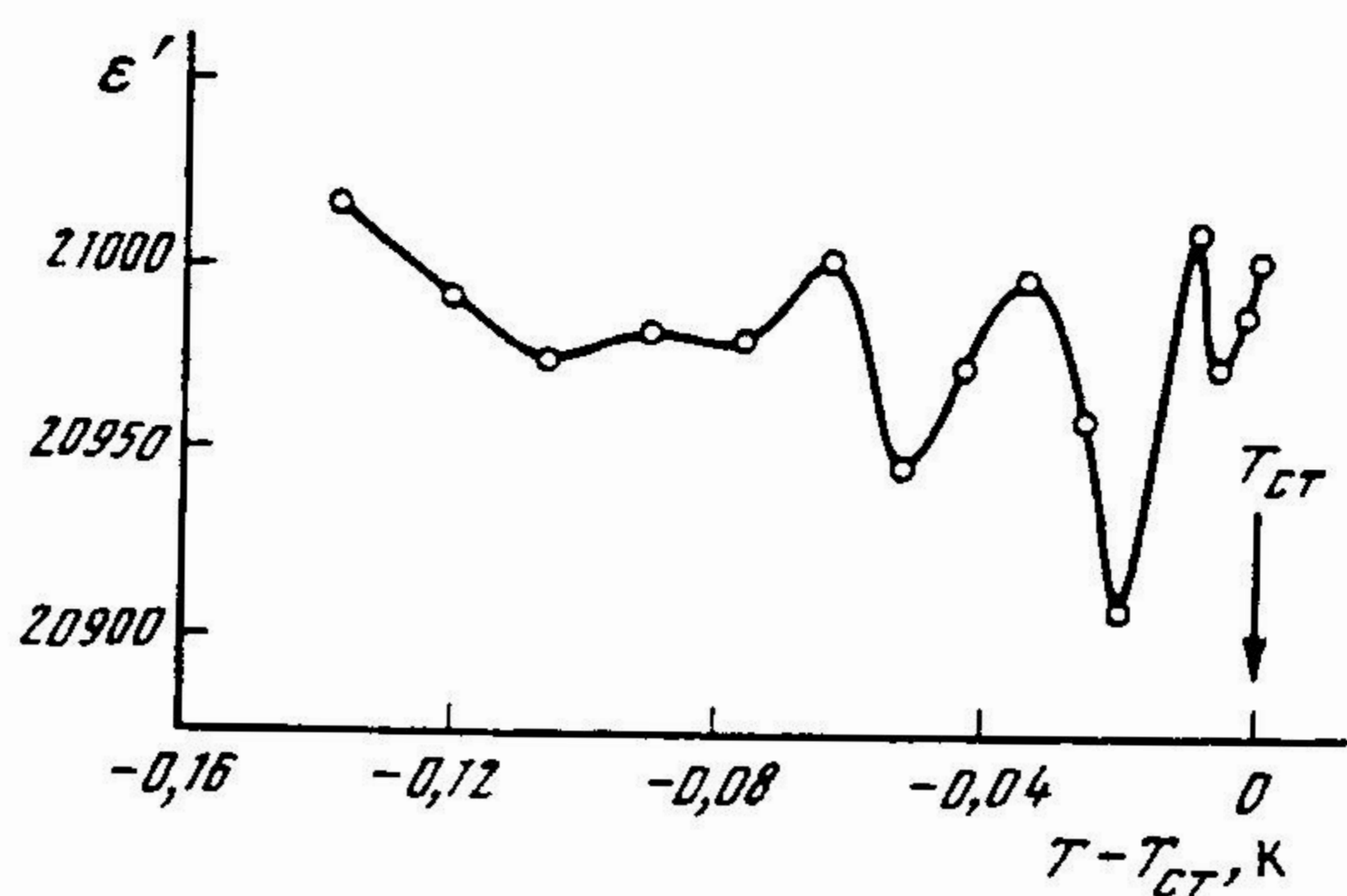


Рис. 2. Колебательное (скачкообразное) изменение диэлектрической проницаемости после долговременной (17 ч) выдержки образца при фиксированной температуре в интервале $T_0 - (T_0 + 2 \text{ К})$

2) при медленном монотонном изменении температуры наблюдается колебательное изменение ϵ' (см. рис. 2);

3) "низкотемпературная" аномалия ϵ' и ϵ'' при T_0 имеет гистерезис при нагревании и охлаждении кристалла, в то время как "высокотемпературная" при T_i не изменяет при этом температурного положения;

4) освещение кристалла светом с длиной волны из области собственного поглощения приводит к ускорению релаксационных процессов и, следовательно, способствует установлению промежуточного состояния.

На рис. 3 представлены результаты исследования влияния постоянного смещающего электрического поля, приложенного вдоль полярной оси, на температурные зависимости $\epsilon'(T)$ после возникновения промежуточного состояния. Как видно на вставке, постоянное поле $E_{см}$ приводит к уменьшению интервала $T_i - T_c$ и возрастанию аномалии $\epsilon'(T)$, причем с ростом $E_{см}$ температура T_c линейно возрастает, в то время как T_i понижается по квадратичному закону. В полях $E_{см} > 450 \text{ В} \cdot \text{см}^{-1}$ аномалии на зависимостях $\epsilon'(T)$ сливаются и промежуточное состояние исчезает. После "схлопывания" промежуточной фазы влияние $E_{см}$ аналогично влиянию постоянного смещающего поля на ФП второго рода в кристаллах $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$, наблюдаемому до возникновения промежуточного состояния.

Полученные экспериментальные результаты позволяют предположить, что возникающее при длительной выдержке кристалла при $T_0 + 1 \text{ К}$ промежуточное состояние является несоизмерной фазой. Действительно, как и в кристаллах $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$, переход из промежуточной фазы в сегнетоэлектрическую является переходом первого рода, о чем свидетельствует его температурный гистерезис. В то же время переход парафаза – несоизмерная фаза сохраняет черты перехода второго рода. Немонотонность изменения ϵ' (см. рис. 2), как и, например, в $\text{S}_{1-x}\text{O}_x\text{C}(\text{ND}_2)_2$ [7], вероятно, обусловлена "зацеплением" волны модуляции поляризации на подвижных дефектах, которые успевают перераспределяться ("запомнить" положение волны модуляции) за время стабилизации температуры кристалла, но запаздывают за "равновесным" распределением поляризации в идеальном кристалле при обычных ($0,1 \text{ К} \cdot \text{мин}^{-1}$) скоростях изменения температуры.

Для объяснения трансформации фазового перехода второго рода при T_0 на два последовательных перехода: второго при T_i и первого при T_c родов, а также влияния освещения рассмотрим термодинамический потенциал кристалла с учетом градиентных членов, который для одноосного сегнетоэлектрика имеет вид

$$\Phi = \Phi_0 + \frac{\alpha}{2} \eta^2 + \frac{\beta}{2} \eta^4 + \frac{\delta}{2} \left(\frac{\partial \eta}{\partial Z} \right)^2 + \frac{g}{2} \left(\frac{\partial^2 \eta}{\partial Z^2} \right)^2 + \dots \quad (1)$$

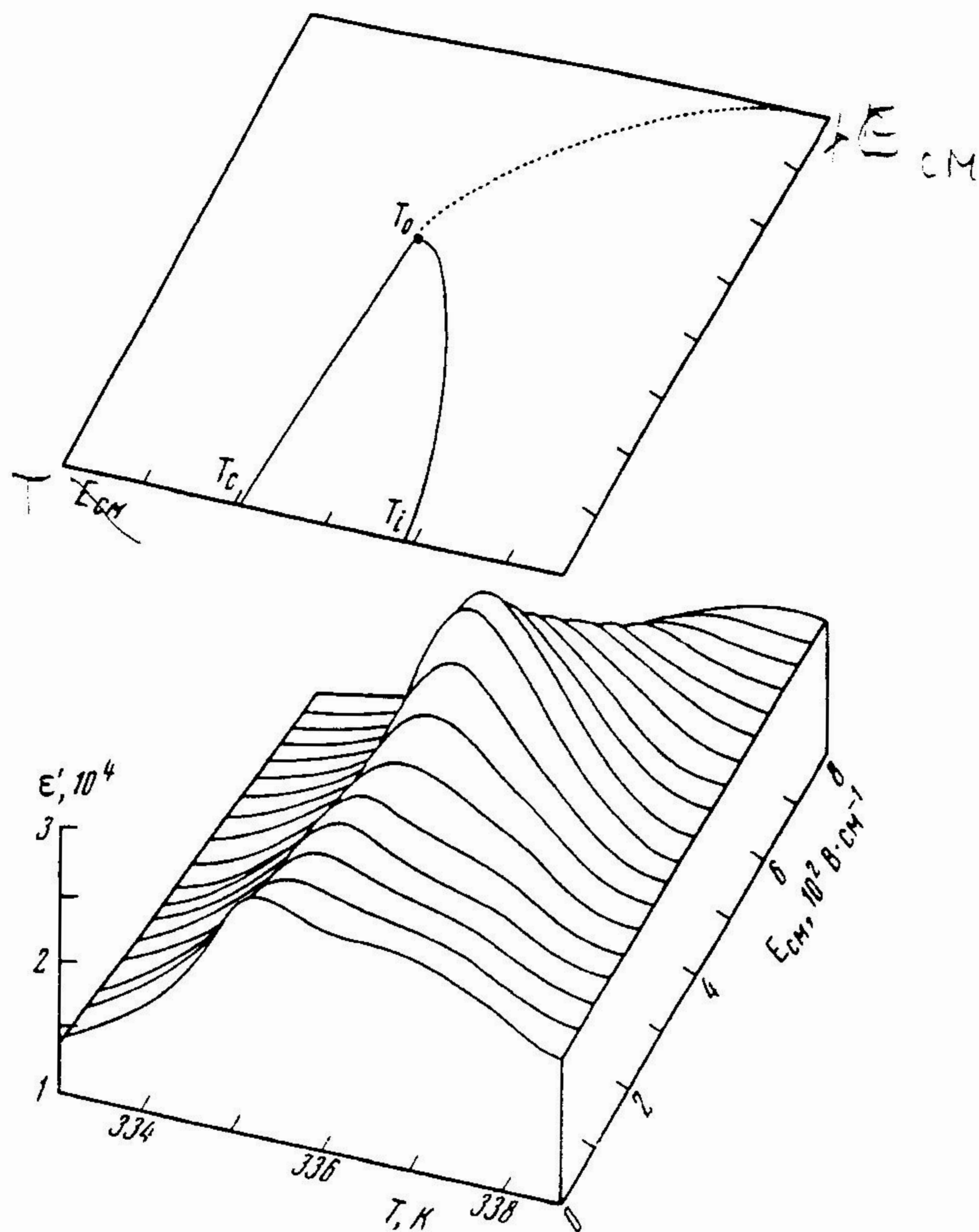


Рис. 3. Влияние внешнего смещающего электрического поля на температурный интервал существования промежуточного состояния и вид аномалии диэлектрической проницаемости

где $\alpha = \alpha_0(T - T_0)$. Для $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ коэффициенты разложения (1), полученные из экспериментальных данных, имеют значения: $\alpha_0 = 1,6 \cdot 10^6$ Дж · м · Кл⁻² · К⁻¹; $\beta = 7,4 \cdot 10^8$ Дж · м⁵ · Кл⁻⁴; $\delta = 1,4 \cdot 10^{-10}$ Дж · м³ · Кл⁻²; $g = 2,2 \cdot 10^{27}$ Дж · м⁵ · Кл⁻² [8]. Коэффициент δ имеет весьма малую величину, а изменение его знака ($\delta < 0$) может привести к возникновению несоизмерной фазы с температурной областью существования

$$T_i - T_c \approx \delta^2 / 4g\alpha_0. \quad (2)$$

Предполагая, как и в [1], что α_0 и δ линейно зависят от концентрации носителей заряда m на ловушечном уровне: $\alpha_0(m) = \alpha_0 + am$, $\delta(m) = \delta + bm$, и принимая, что $b < 0$, получим

$$T_i - T_c \approx \frac{(\delta + bm)^2}{4g(\alpha_0 + am)}, \quad (3)$$

где a и b — некоторые постоянные коэффициенты.

Поскольку $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ является широкозонным полупроводником, то естественно предположить, что релаксация его электронной подсистемы при фиксированной температуре происходит с экспоненциальным временным изменением концентрации носителей заряда на уровне прилипания в запрещенной зоне:

$$m = m_0 + \Gamma[1 - \exp(-t/\tau)]. \quad (4)$$

В этом случае

$$T_i - T_c \approx \frac{[\delta + bm_0 + b\Gamma(1 - \exp(-t/\tau))]^2}{4g[\alpha_0 + am_0 + a\Gamma(1 - \exp(-t/\tau))]} \quad (5)$$

где для $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ равновесная концентрация электронов проводимости $n_0 \approx 10^8 - 10^{10} \text{ см}^{-3}$, плотность состояний в зоне проводимости $N_c \approx 10^{19} \text{ см}^{-3}$, концентрация уровней прилипания $M \approx 10^{18} \text{ см}^{-3}$, энергетический интервал от дна зоны проводимости до уровней прилипания $U_0 \approx 0,7 \text{ эВ}$, кинетический коэффициент $\gamma \approx 10^{13} \text{ см}^3 \cdot \text{с}^{-1}$, и имеем $\tau \approx 5 - 300 \text{ мин}$, $m_0 \approx 5 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-3}$. Эти значения хорошо согласуются с полученными нами временем расщепления перехода ($\sim 1 \text{ ч}$) и временем релаксации ($\sim 10 \text{ ч}$), т.е. выхода на насыщение разности $T_i - T_c$. Естественно, что освещение кристалла будет способствовать заполнению ловушечного уровня и, следовательно, ускорять процесс возникновения несоизмерной фазы. Поведение T_i и T_c при приложении смещающего поля в одногармоническом приближении с учетом дальнедействующих упругих сил можно описать зависимостями [8]

$$T_i(E) \approx T_i(0) - CE^2, \quad T_c(E) = T_c(0) + DE, \quad (6)$$

где C и D – константы. Наблюдаемые нами экспериментальные зависимости $T_i(E)$ и $T_c(E)$ хорошо удовлетворяют формулам (6).

Таким образом, данные о временной эволюции температурной зависимости диэлектрической проницаемости кристаллов сегнетоэлектрика-полупроводника $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ и о влиянии смещающего поля на аномалии в зависимостях $\epsilon(T)$ можно качественно объяснить в рамках модели, предполагающей расщепления фазового перехода из пара- в сегнетофазу на последовательные переходы второго и первого рода, ограничивающие промежуточную, предположительно несоизмерную фазу. При этом определяющим является релаксационный процесс изменения концентрации носителей заряда на ловушечном уровне в запрещенной зоне. Однако для однозначного установления природы промежуточного состояния необходимы дополнительные дифракционные исследования.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Мамин Р.Ф. // Кристаллография. 1993. Т. 38. № 1. С. 140.
2. Мамин Р.Ф. // Письма в ЖЭТФ. 1991. Т. 53. С. 499.
3. Грезнев Ю.С., Мамин Р.Ф., Мотря С.Ф. // ФТТ. 1993. Т. 35. № 1. С. 96.
4. Высочанский Ю.М., Сливка В.Ю. // УФН. 1992. Т. 162. № 2. С. 139.
5. Высочанский Ю.М., Фурцев В.Г., Хома М.М. // ЖЭТФ. 1985. Т. 89. № 9. С. 939.
6. Молнар А.А., Горват А.А., Высочанский Ю.М. // Изв. АН. Сер. физ. 1993. Т. 57. № 11. С. 155.
7. Onodera A., Depoeyer F., Godart J. // Ferroelectrics. 1990. V. 105. P. 237.
8. Майор М.М., Высочанский Ю.М., Молнар Ш.Б. // ФТТ. 1992. Т. 34. № 4. С. 1070.

Институт физики и химия твердого тела
Ужгородского университета, Украина