

УДК 537.226

© 1993 г. А. А. МОЛНАР, А. А. ГОРВАТ, Ю. М. ВЫСОЧАНСКИЙ,
Ю. С. НАКОНЕЧНЫЙ

РЕЛАКСАЦИОННЫЕ ЯВЛЕНИЯ В ОКРЕСТНОСТИ СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ФАЗОВОГО ПЕРЕХОДА В КРИСТАЛЛАХ $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$

Исследована релаксация диэлектрических параметров кристаллов $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ в окрестности сегнетоэлектрического фазового перехода. Наблюдаемые явления обусловлены метастабильностью доменной структуры и динамикой заполнения уровней прилипания.

Кристаллы тиогиподифосфата олова $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$, принадлежащие к классу сегнетоэлектриков-полупроводников, претерпевают сегнетоэлектрический фазовый переход (ФП) при $T_c = 336$ К [1]. Особенности фазового перехода этих кристаллов давно привлекают внимание исследователей, однако их диэлектрические свойства, в частности в инфранизкочастотной области, изучены недостаточно. Детальное исследование температурно-частотных и скоростно-временных зависимостей комплексной диэлектрической проницаемости $\epsilon^* = \epsilon' - i\epsilon''$ могут дать дополнительную информацию о кинетике фазового перехода, природа которого еще не полностью ясна.

В настоящей работе проведено изучение диэлектрической релаксации в сегнетоэлектрических кристаллах $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ в широкой температурной области, включающей температуру ФП. Релаксационные процессы изучались путем измерения временных зависимостей диэлектрической проницаемости ϵ , исследованием хода ϵ при различных скоростях изменения температуры, а также построением диаграмм Коула — Коула в области низких и инфранизких частот.

Для исследований использовались кристаллы $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$, полученные методом Бриджмена — Стокбаргера. Образцы представляли собой пластины полярного среза толщиной 2,5 мм с золотыми электродами, нанесенными методом вакуумного напыления. Отметим, что на сравнительно «толстых» образцах ($d > 2$ мм) значение $\epsilon_{\text{макс}}$ в точке ФП больше (на 20—50%), чем для образцов малой толщины. Тангенс угла диэлектрических потерь $\text{tg } \delta$ сильно зависит от материала электродов. Предварительные исследования показали, что по сравнению с контактами из алюминия, висмута, серебряной пасты и графита минимальное значение $\text{tg } \delta$ (0,002—0,005) имеют образцы с золотыми электродами.

Исследования проводились на экспериментальной установке, которая в отличие от стандартных средств измерений позволяет проводить определение диэлектрических свойств материалов с большим $\text{tg } \delta$ (сегнетоэлектриков-полупроводников) в широком интервале частот и измерительных полей [2]. Погрешности измерений ϵ и $\text{tg } \delta$ составляли величины 0,1 и 0,5% соответственно. Для изменения и стабилизации температуры образец помещался в газопроточный вакуумный криостат со стабилизацией температуры кристаллодержателя. В качестве датчика температуры использовался платиновый терморезистор ТСПН-2В. Уход температуры за 10 ч работы системы не превышал $\pm 0,002$ К. Измерения временных и скоростных зависимостей проводились на частоте 10^5 Гц при величине измерительного поля $0,5$ В·см⁻¹.

Перед каждым измерением образец отжигался в течение 3 ч при $T = 370$ К, затем при равномерной скорости охлаждения $0,1$ К·мин⁻¹ производился подход

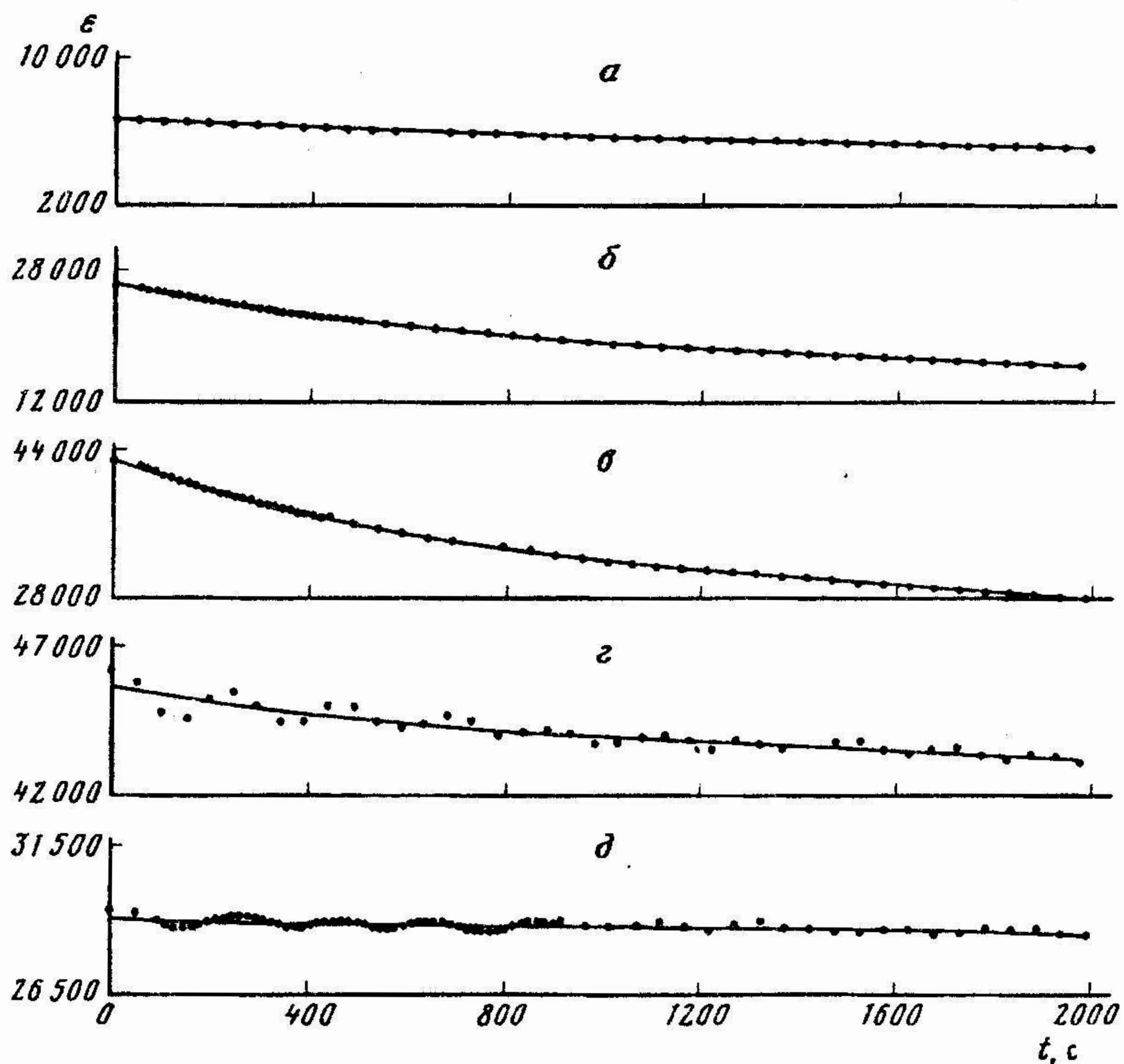


Рис. 1. Временные зависимости диэлектрической проницаемости кристаллов $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ при различном удалении от ФП $T - T_c$: 1) $-5,5$, 2) $-0,5$, 3) $+0,2$, 4) $+1,5$, 5) $+2,5$ град

к требуемой точке температурной шкалы, где система переводилась в режим стабилизации. При каждом последующем измерении условия эксперимента строго повторялись.

Как видно на рис. 1, при переходе к стабилизации температуры из режима медленного охлаждения диэлектрическая проницаемость со временем уменьшается как в пара-, так и в сегнетофазе. Заметное изменение ϵ со временем в неполярной фазе наблюдается в основном в области отклонения от закона Кюри — Вейсса ($T_c < T < T_c + 2\text{K}$) и практически во всей исследуемой области полярной фазы, причем временные зависимости носят экспоненциальный характер. Аппроксимацией полученных кривых формулой

$$\epsilon = \epsilon_0 + \Delta\epsilon e^{-t/\tau}$$

были определены параметры ϵ_0 , $\Delta\epsilon$ и τ , зависимость которых от температуры показана на рис. 2. На кривых $\epsilon_0(T)$ и $\Delta\epsilon(T)$ при T_c наблюдается максимум, где отношение $(\Delta\epsilon/\epsilon_0) > 1$. Время релаксации по порядку величины составляет 10^4 с, принимая при T_c минимальное значение. Следует обратить внимание на тот факт, что температурный ход постоянной времени τ сильно отличается в пара- и сегнетоэлектрической фазах. Если в неполярной фазе в области $T_c < T < T_c + 2\text{K}$ появляется заметное изменение времени релаксации, то в полярной фазе τ практически не зависит от температуры. Скорее всего данное поведение ϵ свидетельствует о различной природе релаксации для двух фаз. Для параэлектрической области эти эффекты могут быть обусловлены как флуктуационным возникновением кластеров полярной фазы, их самолокализацией на дефектах реального кристалла, так и динамикой заполнения уровней прилипания неравновесными носителями [3, 4]. Первый из этих механизмов подтверждается и тем, что в парафазе (вблизи T_c)

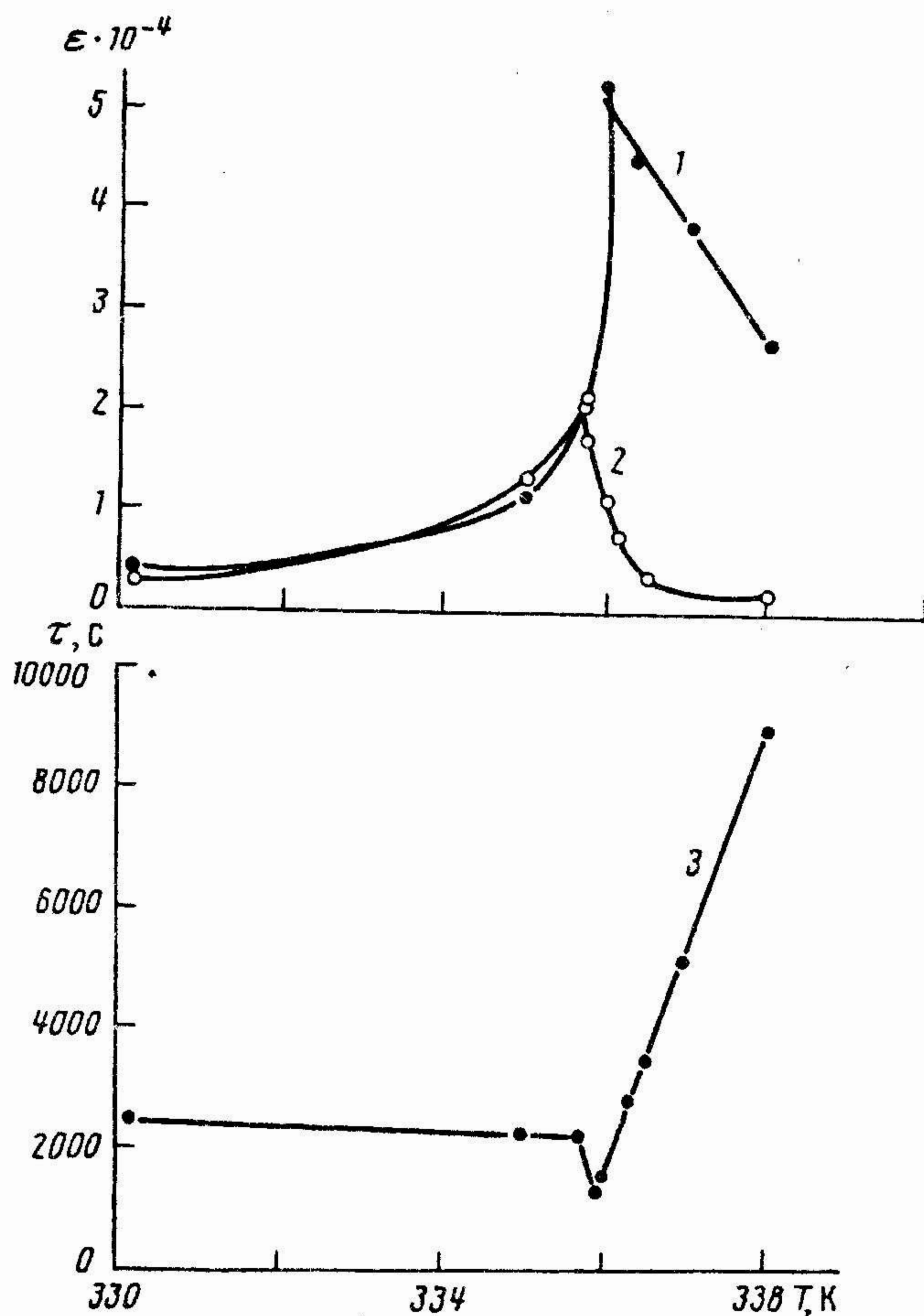


Рис. 2. Зависимость параметров релаксационного процесса от температуры в окрестности фазового перехода: 1 — ϵ_0 , 2 — $\Delta\epsilon$, 3 — τ

наблюдается эффект памяти, который имеет место при определенных не очень малых скоростях изменения температуры ($V > 0,05 \text{ К} \cdot \text{мин}^{-1}$). Аномалии поведения различных свойств кристаллов $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ в указанной области температур наблюдались и в других работах [5], однако на них не было обращено достаточное внимание.

Температурные зависимости диэлектрической проницаемости при различных скоростях охлаждения представлены на рис. 3. Из них следует, что максимальное значение ϵ при T_c наблюдается при $0,1 \text{ К} \cdot \text{мин}^{-1}$. При дальнейшем уменьшении скорости можно заметить уменьшение $\epsilon_{\text{макс}}$ при T_c , что, очевидно, обусловлено релаксацией диэлектрической проницаемости при переходе через интервал $T_c + 2\text{К} - T_c$. На этих же рисунках можно проследить зависимость хода ϵ в сегнетофазе от скорости охлаждения. Как видно, различные значения константы Кюри для сегнетофазы, а также отклонение от закона «двойки», полученные разными авторами, можно объяснить особенностями проведения эксперимента.

Наблюдения процессов релаксации диэлектрической проницаемости в режиме нагревания показали, что в сегнетофазе ϵ уменьшается, в то время как в случае $T > T_c$ (где T_c определено в режиме охлаждения) возрастает. В рассматриваемом случае в точке Кюри $\Delta\epsilon = 0$. Поведение ϵ в режиме нагрева может быть объяснено изменением доменной структуры, причем более высокие времена релаксации обусловлены стабилизирующим действием внутренних полей. Аналогичные исследования, проведенные на монодоменных образцах, подтверждают приведенные

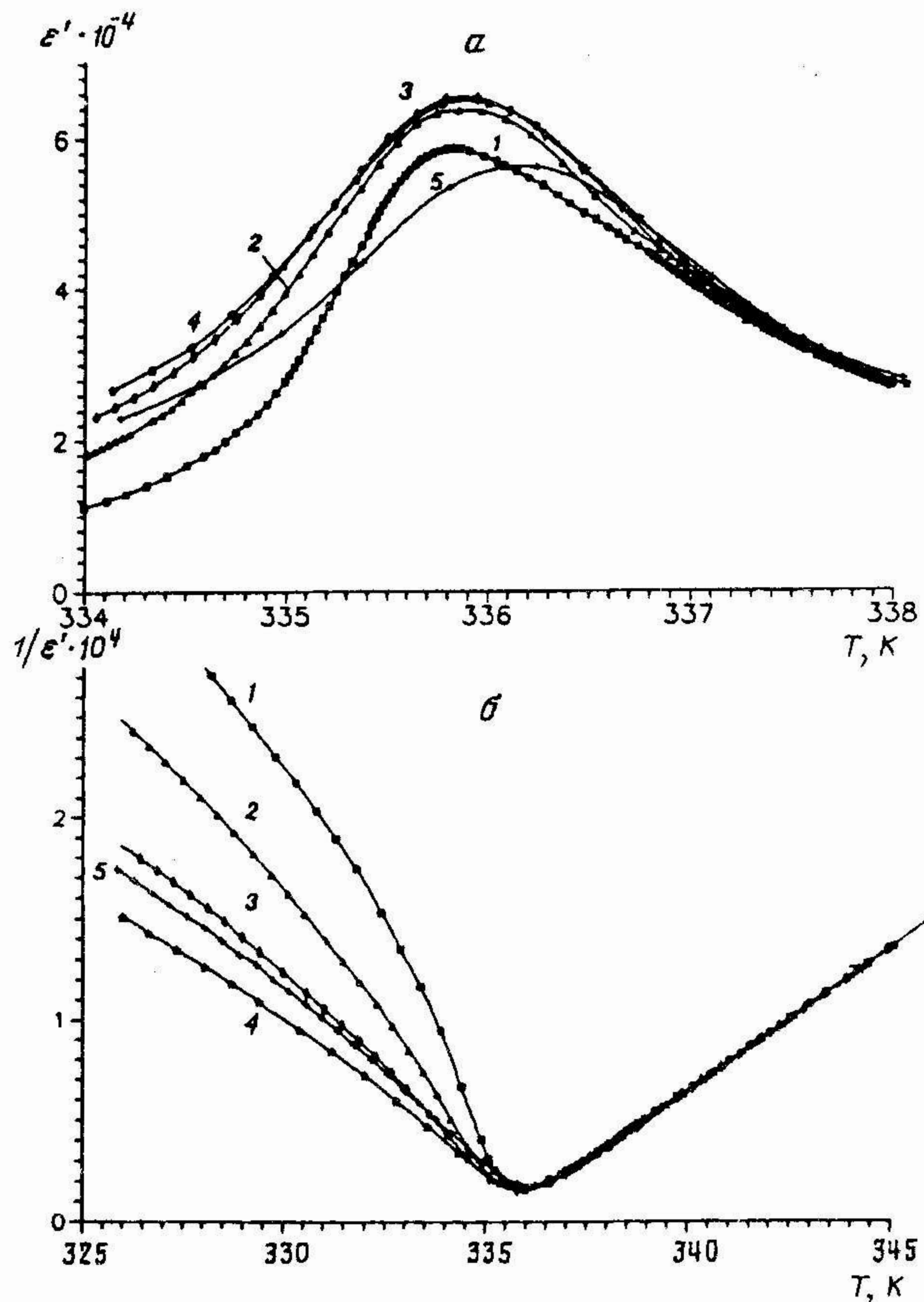


Рис. 3. Температурный ход диэлектрической проницаемости (а) и ее обратной величины (б) при различных скоростях изменения температуры: 1 — 0,02, 2 — 0,05, 3 — 0,1, 4 — 0,2, 5 — 0,4 К·мин⁻¹

выше предположения. А именно, в глубокой сегнетофазе релаксационные явления отсутствуют, а в области $T_c - T_c + 2K$ ϵ возрастает.

Построенные диаграммы Коула — Коула для среднерелаксированных и несреднерелаксированных значений ϵ' и ϵ'' свидетельствуют о сложном характере релаксационных процессов и наличии по крайней мере двух типов релаксаторов. Один из них находится в диапазоне инфранизких ($10^{-3} - 10$ Гц), а второй в области звуковых ($10^3 - 10^5$ Гц) частот.

Таким образом, экспериментальные результаты, полученные в настоящей работе, указывают на необходимость учета влияния метастабильности доменной структуры и электронной подсистемы при исследовании диэлектрической проницаемости в динамическом режиме измерений в близкой окрестности ФП.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Carpantier C. D., Nitsche R.* // Mat. Res. Bul. 1974. V. 4. P. 401.
2. *Горват А. А., Молнар А. А., Наконечный Ю. С., Высочанский Ю. М.* // Тез. докл. XIII конф. по физике сегнетозлектриков. Тверь. 1992. Т. 2. С. 97.
3. *Мамин Р. Ф.* // Письма в ЖЭТФ. 1991. Т. 53. С. 499.
4. *Грезнев Ю. С., Мамин Р. Ф., Мотря С. Ф.* // ФТТ. 1993. Т. 35. № 1. С. 96.
5. *Geifman I. N., Kozlova I. V., Vysochanski Yu. M., Kofman V. Ya., Mikailo O. A.* // Appl. Mag. Res. Kazan. 1991. V. 2. P. 435.