

УДК 621.315

**ЭВОЛЮЦИЯ НЕСОРАЗМЕРНОЙ ФАЗЫ
В ХАОТИЧЕСКОЕ СОСТОЯНИЕ
Ъ ТВЕРДЫХ РАСТВОРАХ $(\text{Pb}_y\text{Sn}_{1-y})_2\text{P}_2(\text{Se}_x\text{S}_{1-x})_6$**

*М. М. Майор, Ю. М. Высочанский, Л. А. Сало,
В. М. Ризак, М. В. Поторий, В. Ю. Сливка*

Изучено поведение диэлектрической проницаемости ϵ' в несоразмерной (НС) фазе вблизи перехода в сегнетоэлектрическое состояние (T_c) в кристалле $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ и твердых растворов на его основе. Наблюдаемое размытие максимума $\epsilon'(T)$ при T_c в $(\text{Pb}_y\text{Sn}_{1-y})_2\text{P}_2\text{Se}_6$ связывается с существованием хаотического состояния, которое возникает в результате разрушения длиннопериодической структуры, обусловленного взаимодействием дефектов кристаллической решетки с НС волной поляризации. Показано, что при одновременном замещении Sn на Pb и Se на S в $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ НС фаза трансформируется в хаотическое состояние во всем температурном интервале ее существования.

Известно, что НС фаза в сегнетоэлектриках является метастабильным состоянием, температурное изменение и временная релаксация которого в значительной мере определяются совершенством кристаллической решетки [1, 2]. Это, в частности, проявляется в наличии аномального температурного гистерезиса ϵ' , который является следствием эффекта взаимодействия НС волны модуляции с дефектами или примесями.

Согласно теоретическим исследованиям [3, 4], примеси и дефекты могут существенно влиять на свойства НС структуры. Особенно важна их роль на низкотемпературной границе НС фазы. В результате взаимодействия дефектов с НС волной поляризации могут произойти разрушение длиннопериодической структуры и образование между НС и соразмерной фазой хаотического состояния, в котором отсутствует дальний порядок [4-6].

Одним из немногих собственных сегнетоэлектриков, обладающих НС фазой, является соединение $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$. Этот кристалл и твердые растворы на его основе интересны тем, что в ряду $\text{Sn}_2\text{P}_2(\text{Se}_x\text{S}_{1-x})_6$ при замещении селена на серу температурный интервал НС фазы уменьшается и она исчезает в точке Лифшица при $x_L=0.28$ [7]. При этом непрерывно увеличивается период волны модуляции [8]. Замещение Sn на Pb в ряду $(\text{Pb}_y\text{Sn}_{1-y})_2\text{P}_2\text{Se}_6$ увеличивает интервал НС фазы [9] и несколько уменьшает период модуляции. Отмеченные пзвалентные атомы замещения также являются дефектами в структуре $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$. Однако сильным дефектом являются лишь катионы Pb^{2+} , что проявляется в двумодовой перестройке спектра мягких фононов [10]. Замещающие атомы халькогена в анионной подрешетке $[\text{P}_2\text{S}(\text{Se})_6]^{4-}$ незначительно изменяют спектральную линию мягкой моды, т. е. слабо влияют на локальный потенциал сегнетоактивных катионов Sn^{2+} , вносящих основной вклад в мягкую нормальную координату.

Полученные ранее данные [11] указали на существенное увеличение аномального гистерезиса $\epsilon'(T)$ в НС фазе при замещении в $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ атомов Sn на Pb. Замещение селена на серу не приводит к заметным изменениям зависимостей $\epsilon'(T)$ в окрестности T_c . Таким образом, можно полагать, что действие замещения $\text{Se} \rightarrow \text{S}$ в основном сводится к увеличе-

нию периода модуляции НС фазы, тогда как атомы Pb выступают в роли жесткой примеси. Отмеченные условия позволяют изучить влияние сильных дефектов на НС фазу с различным периодом модуляции. Такие исследования выполнены в настоящей работе путем измерений диэлектрических характеристик смешанных кристаллов $(Pb_ySn_{1-y})_2P_2(Se_xS_{1-x})_6$, обладающих частичным замещением атомов в обеих подрешетках. Установлено, что такое изменение химического состава преобразует НС фазу в состояние, по своим свойствам подобное дипольному стеклу.

Исследовались монокристаллические образцы, выращенные методом химических газотранспортных реакций. Их состав определялся путем химического анализа. Пироэлектрические измерения осуществлялись квазистатическим методом при скорости изменения температуры образца 1 К/мин. Диэлектрическая проницаемость вдоль полярного направления [100] измерялась с помощью моста Р5058 на частоте 1 кГц. Температура образца контролировалась медь-константановой и медь-железо-медь термопарами и определялась с точностью ± 0.1 К.

При понижении температуры в НС фазе кристалла $Sn_2P_2Se_6$ вдоль полярной оси возрастает, причем в интервале $T_c < T < T_c + 4$ К выполняется зави-

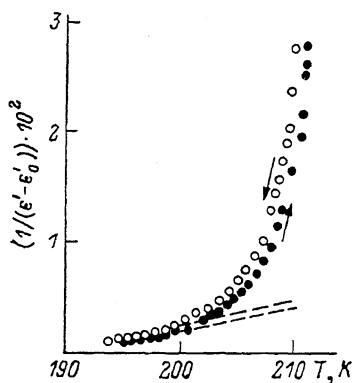


Рис. 1. Температурные зависимости $1/(\epsilon' - \epsilon'_0)$ кристалла при нагреве и охлаждении. ϵ'_0 — диэлектрическая проницаемость в минимуме в НС фазе.

симость $\epsilon' \sim (T - T_c)^{-1}$ (рис. 1). Такое поведение $\epsilon'(T)$ характерно для кристаллов хорошего качества. Внесение в $Sn_2P_2Se_6$ примеси меди приводит к появлению на зависимости $\epsilon'(T)$ излома при $T \approx T_c + 5$ К [12]. Аналогичное изменение температурного хода диэлектрической проницаемости на низкотемпературной границе НС фазы наблюдается при замещении Sn на Pb. Как видно из рис. 2, увеличение содержания свинца в смешанных кристаллах $(Pb_ySn_{1-y})_2P_2Se_6$ приводит к преобразованию упомянутого излома в размытый максимум $\epsilon'(T)$, расположенный на несколько градусов выше T_c , которой соответствует скачок ϵ' . Также отметим, что если в $Sn_2P_2Se_6$ скачок ϵ' при T_c достаточно четкий, то с ростом содержания Pb в ряду $(Pb_ySn_{1-y})_2P_2Se_6$ он размывается.

Важной особенностью диэлектрических свойств исследуемых кристаллов является аномальный температурный гистерезис. В $Sn_2P_2Se_6$ зависимости $\epsilon'(T)$ при нагреве и охлаждении образца на низкотемпературной границе НС фазы параллельны друг другу (рис. 1). При этом разница значений $T_{сохл}$ и $T_{нагр}$ составляет ≈ 0.8 К.

Внесение в $Sn_2P_2Se_6$ примеси меди или замещение атомов Sn на Pb существенно увеличивает гистерезис T_c для $(Pb_{0.35}Sn_{0.65})_2P_2Se_6$, например $T_{снарп} - T_{сохл} \approx 20$ К. При этом зависимости $\epsilon'(T)$ в режиме охлаждения и нагрева сильно расходятся (рис. 2).

В противоположность к описанным фактам замещение селена на серу не приводит к заметным изменениям аномалий $\epsilon'(T)$ в окрестности T_c . В смешанных кристаллах $Sn_2P_2(Se_xS_{1-x})_6$ аномальный гистерезис по величине близок к наблюдаемому в $Sn_2P_2Se_6$ и ФП НС-сегнетофаза не размывается [11].

Диэлектрические данные дополняют результаты пироэлектрических исследований. Для кристаллов $Sn_2P_2Se_6$, в которых зафиксировано заметное отклонение от закона $\epsilon' \sim (T - T_c)^{-1}$, в режиме нагрева наблюдаются затяжки температурных зависимостей пироэлектрического коэффициента выше T_c . В смешанных кристаллах $(Pb_ySn_{1-y})_2P_2Se_6$ амплитуда

таких затяжек очень значительна. При этом основная доля остаточной поляризации, обуславливающей наличие пиротока выше T_c , исчезает до температуры, соответствующей началу размытия максимума $\epsilon'(T)$

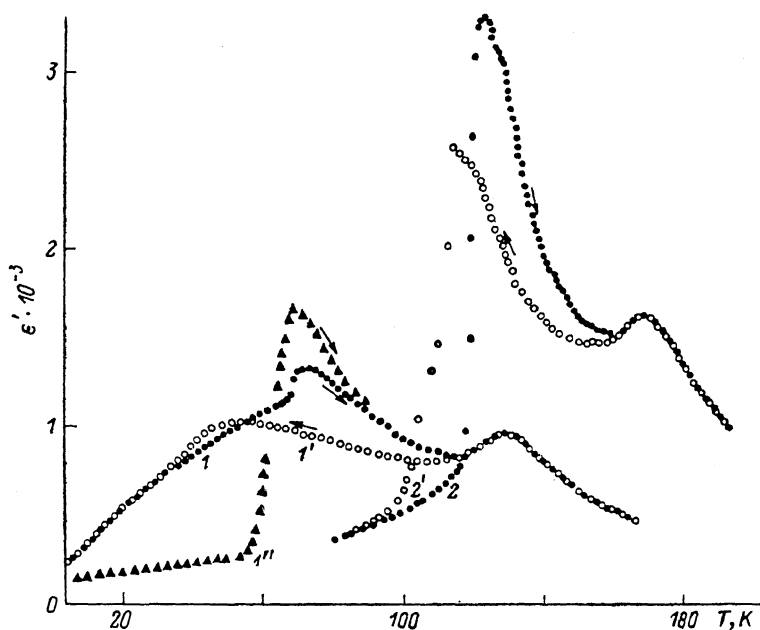


Рис. 2. Температурные зависимости диэлектрической проницаемости при нагреве и охлаждении.

1, 1' — кристалл $(Pb_{0.35}Sn_{0.65})_2P_2Se_6$ (1'' — монодоменизированный образец); 2, 2' — кристалл $(Pb_{0.2}Sn_{0.8})_2P_2Se_6$.

в НС фазе. В некоторых образцах на температурной зависимости $\gamma(T)$ при $T > T_c$ имеется дополнительный пик, как к примеру, в $(Pb_{0.35}Sn_{0.65})_2P_2Se_6$ (рис. 3). Отметим, что в отдельных кристаллах $Sn_2P_2Se_6$ при $T = T_c + +4$ К на $\gamma(T)$ также наблюдается максимум.

Рассмотрим диэлектрические и пирозлектрические аномалии в области фазовых переходов в твердых растворах $(Pb_ySn_{1-y})_2P_2(Se_xS_{1-x})_6$. Здесь температурная зависимость ϵ' содержит лишь один максимум. Причем, если в составах с $x, y \leq 0.2$ этот максимум находится вблизи

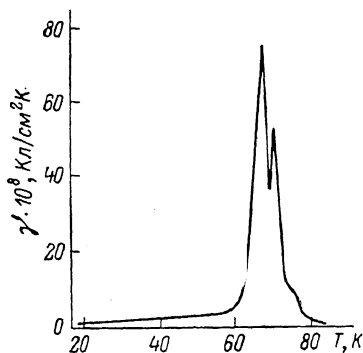


Рис. 3. Температурная зависимость пирозлектрического коэффициента γ кристалла $(Pb_{0.35}Sn_{0.65})_2P_2Se_6$.

температуры перехода в сегнетофазу,¹ то при $x, y > 0.2$ его температурное положение не соответствует ни одному из фазовых переходов (рис. 4). Зависимость положения максимума $\epsilon'(T)$ от частоты свидетельствует о его релаксационной природе. Отметим, что высокие значения ϵ' сохраняются и далеко от T_{max} в низкотемпературной фазе. С ростом содержания замещающих атомов в катионной и анионной подрешетках аномалия $\epsilon'(T)$ все более размывается, однако при этом уменьшается температурный гистерезис

¹ Переход в сегнетофазу в данном случае связывается с температурой максимумов на зависимостях $\epsilon''(T)$ и $\gamma(T)$.

диэлектрической проницаемости. Так, для составов с $x=0.7$, $y=0.3$ и $x=0.5$, $y=0.5$ (рис. 4) зависимости $\epsilon'(T)$ имеют вид широкого колокола, а кривые нагрева и охлаждения практически совпадают.

Температурная зависимость пьезоэлектрического коэффициента предварительно поляризованного образца с $x=0.7$ и $y=0.3$ обладает максимумом при меньшей температуре, чем температура максимума $\epsilon'(T)$. Наряду с этим положение максимума $\gamma(T)$ близко к температуре наибольшего значения диэлектрических потерь ϵ'' (рис. 4). Характерной также является температура начала резкого роста ϵ'' .

Таким образом, если в $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ интервал существования НС фазы между $T_i=221$ и $T_c=193$ К четко проявляется посредством двух характерных аномалий $\epsilon'(T)$ и он остается определенным для твердых растворов $(\text{Pb}_y\text{Sn}_{1-y})_2\text{P}_2\text{Se}_6$, то зависимости $\epsilon'(T)$ для составов $(\text{Pb}_y\text{Sn}_{1-y})_2\text{P}_2(\text{Se}_x\text{S}_{1-x})_6$

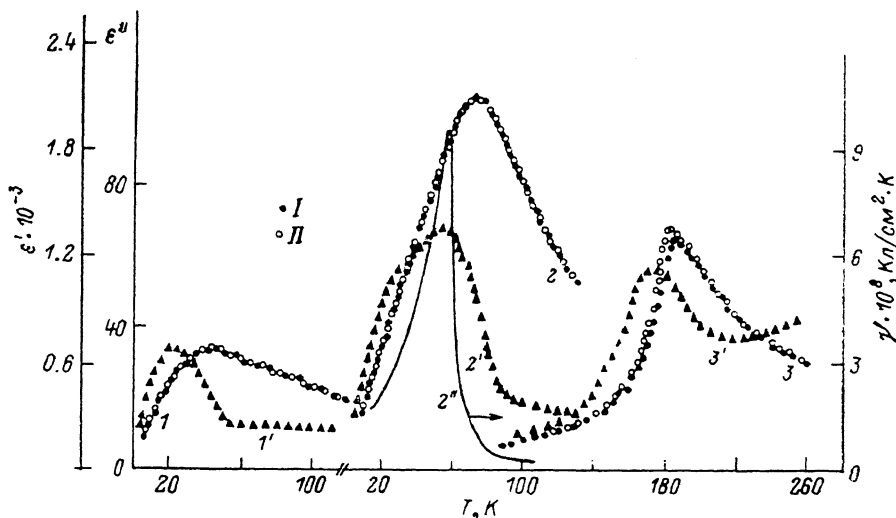


Рис. 4. Температурные зависимости действительной ϵ' (1—3) и мнимой части ϵ'' (1'—3') диэлектрической проницаемости кристаллов $(\text{Pb}_y\text{Sn}_{1-y})_2\text{P}_2(\text{Se}_x\text{S}_{1-x})_6$.

I — нагрев, II — охлаждение. y, x : 1, 1' — 0.5, 0.5; 2, 2' — 0.3, 0.7; 3, 3' — 0.2, 0.2, 2'' — температурная зависимость пьезоэлектрического коэффициента γ для кристалла с $y=0.3$ и $x=0.7$.

не позволяют идентифицировать область существования НС фазы. Выделяется лишь состояние, ограниченное температурой излома зависимости $\epsilon''(T)$, с одной стороны, и температурой максимумов $\epsilon''(T)$ и $\gamma(T)$ — с другой. Между этими характерными температурами расположен размытый максимум $\epsilon'(T)$. Очевидно, что отмеченное состояние является результатом влияния дефектов на НС фазу $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ при одновременном замещении атомов Sn на Pb в катионной подрешетке и S на Se в анионной подрешетке этого кристалла. Обсудим его природу, основываясь на имеющихся диэлектрических и пьезоэлектрических данных.

Рост диэлектрической проницаемости ϵ' при понижении температуры в НС фазе объясняется увеличением поляризуемости доменных стенок-солитонов. Для несобственных сегнетоэлектриков предсказывается закон Кюри—Вейсса для $\epsilon'(T)$ вблизи T_c [13, 14], что и наблюдалось в ряде материалов [13, 15]. Подобная температурная зависимость возможна, как следует из анализа [16], и для диэлектрического вклада регулярной доменоподобной структуры на низкотемпературной границе НС фазы собственных сегнетоэлектриков. В связи с этим представляется объяснимым поведение $\epsilon'(T)$ в $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ (рис. 1); так как при охлаждении к T_c концентрация солитонов понижается (увеличивается период модуляции), то взаимодействие между ними ослабляется и усиливается диэлектрический отклик НС структуры.

Отклонение от закона Кюри—Вейсса для $\epsilon'(T)$ в твердых растворах (рис. 2) можно объяснить возникновением вследствие дефектности струк-

туры хаотического состояния в окрестности T_c . В работе [5] рассмотрено влияние дефектов на НС фазу в рамках модели ANNNI и в модели Изинга с дальнедействием. Показано, что дефекты дестабилизируют длиннопериодическую структуру, если период модуляции превышает определенное критическое значение l_c . С ростом концентрации дефектов значение l_c уменьшается и температурный интервал хаотического состояния, в котором отсутствует дальний порядок, увеличивается. Согласно [17], основными признаками такого состояния являются температурный гистерезис $\epsilon'(T)$ в широком интервале выше и ниже T_c , размытие максимума $\epsilon'(T)$ при переходе НС—сегнетофаза, аномально высокие значения ϵ' ниже T_c .

Возникающее в результате взаимодействия НС доменных стенок и дефектов разупорядоченное состояние в кристаллах с НС фазой, как отмечается в [4], подобно состоянию дипольного стекла.

Преобладание связи между солитонами и дефектами над межсолитонным взаимодействием также способствует сохранению униполярности при нагреве из сегнето- в НС фазу. Это проявляется в наличии в предварительно поляризованных образцах выше T_c пиротклика, в том числе и максимума $\gamma(T)$ (рис. 3), а также в зависимости величины ϵ' выше T_c от того, в каком состоянии был образец в сегнетофазе — моно- или полидоменном (рис. 2).

Наличие аномального температурного гистерезиса в НС фазе объясняется двумя причинами [5]: закреплением солитонов дефектами и зародышеобразованием. Согласно модели зародышеобразования, отклонение НС структуры от термодинамического равновесия при охлаждении и нагреве одинаково и не зависит от температуры в пределах НС фазы. Из этого следует неизменность величины гистерезиса, что наблюдалось в эксперименте в ряде соединений [15, 18]. Подобная ситуация имеет место и в $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ (рис. 1).

Для механизма, основанного на закреплении солитонов примесями, предсказывается [5] увеличение гистерезиса при охлаждении к T_c . Это соответствует данным об аномальном гистерезисе $\epsilon'(T)$ в $(\text{Pb}_y\text{Sn}_{1-y})_2\text{P}_2\text{Se}_6$ (рис. 2).

На основании отмеченного можно заключить, что при замещении атомов олова на свинец, являющийся дефектом в матрице $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$, усиливается закрепление солитонов в НС фазе. Это согласуется с уширением интервала хаотического состояния при увеличении концентрации Pb.

Для составов $(\text{Pb}_y\text{Sn}_{1-y})_2\text{P}_2\text{Se}_6$ с $0.4 \leq y \leq 0.64$ НС фаза существует вплоть до 4.2 К [9]. С понижением температуры в НС фазе в этих кристаллах ϵ' не увеличивается, а резко понижается при температурах ниже 50 К и, что особенно примечательно, исчезает гистерезис $\epsilon'(T)$. Эти факты являются проявлением «замораживания» солитонов при низких температурах, когда тепловая энергия недостаточна для преодоления связи с дефектами [11].

Изложенные представления о трансформации диэлектрических аномалий при ФП в рядах $(\text{Pb}_y\text{Sn}_{1-y})_2\text{P}_2\text{Se}_6$ и $\text{Sn}_2\text{P}_2(\text{Se}_x\text{S}_{1-x})_6$ позволяют понять влияние одновременного замещения атомов металла и халькогена на НС фазу. Рост содержания жесткой примеси Pb в матрице $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ усиливает закрепление солитонов и уширяет температурную область хаотического состояния. Замещение Se на S, увеличивая период модуляции [8], ослабляет межсолитонное взаимодействие. Это является дополнительным фактором, благоприятствующим разрушению периодической решетки солитонов. Кроме того, одновременное замещение Pb на Sn и Se на S несомненно приводит к большей дефектности кристаллической структуры. В результате хаотическое состояние перекрывает весь температурный интервал НС фазы и вместо двух максимумов $\epsilon'(T)$ при T_i и T_c в $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ наблюдается один релаксационный размытый максимум в $(\text{Pb}_y\text{Sn}_{1-y})_2\text{P}_2 \cdot (\text{Se}_x\text{S}_{1-x})_6$. При этом вследствие сильного закрепления НС волны поляризации на дефектах исчезает гистерезис зависимостей $\epsilon'(T)$ (рис. 4), что подобно ситуации в $(\text{Pb}_y\text{Sn}_{1-y})_2\text{P}_2\text{Se}_6$ при $T < 50$ К. Подтверждением

этому является то, что медленное охлаждение образцов $(\text{Pb}_y\text{Sn}_{1-y})_2\text{P}_2\cdot(\text{Se}_x\text{S}_{1-x})_6$ под воздействием постоянного электрического поля напряженностью до 3 кВ/см не приводило к их монодоменизации — ϵ' увеличивается после выключения поля при температуре, меньшей от температуры максимума $\epsilon'(T)$.

Увеличение диэлектрических потерь на низких частотах с переходом из параэлектрической в НС фазу в кристаллах $(\text{Pb}_y\text{Sn}_{1-y})_2\text{P}_2(\text{Se}_x\text{S}_{1-x})_6$ при отсутствии в данной области температур однородной сегнетоэлектрической поляризации, видимо, связано с включением дополнительного релаксационного механизма поляризации с частотой дисперсии, близкой к частоте измерительного поля. Это согласуется с выводом о существовании в данных материалах между параэлектрической и сегнетоэлектрической фазами хаотического состояния, подобного дипольному стеклу, для которого, как известно, характерно наличие релаксационной дисперсии ϵ' с широким распределением времен релаксации.

Список литературы

- [1] Hamano K., Hishinumo T., Ema K. // J. Phys. Soc. Jap. 1981. V. 5. N 8. P. 2666—2671.
- [2] Mashiyama H., Kasatani H. // J. Phys. Soc. Jap. 1987. V. 56. N 9. P. 3347—3353.
- [3] Rice T. M., Whitehouse S., Littlewool P. // Phys. Rev. B. 1981. V. 24. N 5. P. 2751—2759.
- [4] Bak P., Coppersmith S., Shapir L., Fishman S., Yeomans J. // J. Phys. C: Sol. St. Phys. 1985. V. 18. N 12. P. 3911—3918.
- [5] Natterman T. // J. Phys.: Sol. St. Phys. 1985. V. 18. N 30. P. 5683—5696.
- [6] Natterman T. // Phys. St. Sol. B. 1986. V. 133. N 1. P. 65—70.
- [7] Хома М. М., Майор М. М., Высочанский Ю. М., Сливка В. Ю. // Кристаллография. 1986. Т. 31. № 6. С. 1045—1050.
- [8] Парсамян Т. К. // Автореф. канд. дис. Черноголовка, 1988. 16 с.
- [9] Высочанский Ю. М., Гурзан М. И., Майор М. М., Мотря С. Ф., Перечинский С. И., Поторий В. М., Сало Л. А., Хома М. М., Сливка В. Ю., Ворошилов Ю. В. // ФТТ. 1985. Т. 27. № 3. С. 858—864.
- [10] Высочанский Ю. М., Гурзан М. И., Ризак В. М., Сейковская Л. А., Сливка В. Ю., Фурцев В. Г., Хома М. М. // ФТТ. 1987. Т. 29. № 2. С. 530—534.
- [11] Майор М. М., Высочанский Ю. М., Сливка В. Ю., Гурзан М. И. // ФТТ. 1987. Т. 27. № 5. С. 1560—1562.
- [12] Майор М. М. // Автореф. канд. дис. Ужгород, 1985. 151 с.
- [13] Levstik A., Prelovšek P., Filipič S., Žekš B. // Phys. Rev. B. 1982. V. 25. N 5. P. 3416—3419.
- [14] Sannikov D. // J. Phys. Soc. Jap. 1980. V. 49. Suppl. B. P. 75—77.
- [15] Mashiyama H., Unruh H. // J. Phys. C: Sol. St. Phys. 1982. V. 16. N 25. P. 5009—5016.
- [16] Головки В. А. // ЖЭТФ. 1988. Т. 97. № 2. С. 182—187.
- [17] Blinc R. // Ferroelectrics. 1984. V. 53. P. 83—90.
- [18] Unruh H. G. // J. Phys. C: Sol. St. Phys. 1983. V. 16. N 17. P. 3245—3255.

Ужгородский
государственный университет
Ужгород

Поступило в Редакцию
27 января 1989 г.