

УДК 537.226.4

© 1991

**АНОМАЛЬНЫЙ ГИСТЕРЕЗИС  
 В НЕСОРАЗМЕРНОЙ ФАЗЕ  
 СОБСТВЕННЫХ СЕГНЕТОЭЛЕКТРИКОВ  $\text{Sn}_2\text{P}_2(\text{Se}_x\text{S}_{1-x})_6$**

*М. М. Майор, Ю. М. Высоканский, Ш. Б. Молнар, И. П. Приц,  
 В. Ю. Сливка*

Исследованы особенности аномального температурного гистерезиса диэлектрической проницаемости  $\epsilon'$  в несоразмерной (НС) фазе собственных сегнетоэлектриков  $\text{Sn}_2\text{P}_2(\text{Se}_x\text{S}_{1-x})_6$ , на  $T-x$  диаграмме которых имеется точка Лифшица. Установлено, что аномальный гистерезис обусловлен закреплением волны поляризации на дефектах кристаллической решетки. Наличие гистерезиса вплоть до высокотемпературной границы НС фазы  $T_c$  является следствием сильного пиннинга. В высокоомных кристаллах  $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ , для которых роль свободных носителей заряда в экранировании доменной структуры незначительна, после перевода образца из полидоменного состояния в сегнетоэлектрической фазе в НС фазу наблюдается дополнительный релаксирующий вклад в аномальный гистерезис.

Температурный гистерезис физических параметров является характерной особенностью несоразмерных фаз (НС) в сегнетоэлектрических кристаллах. Природа этого неравновесного явления связывается с эффектами закрепления (pinning) НС доменных стенок и зародышеобразования (nucleation). Подробно эти эффекты исследованы в несобственных сегнетоэлектриках. Вместе с тем в собственных сегнетоэлектриках отмечается также подобное поведение физических параметров в НС фазе, хотя, как известно [1, 2], хорошо выраженная доменообразная структура в них не наблюдается.

В настоящей работе на примере кристаллов типа  $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$  исследуются неравновесные свойства НС фазы в собственных сегнетоэлектриках.

Для исследований использовались высокоомные ( $\rho \sim 10^{10}$  Ом/см,  $\text{tg } \delta = 0.002$  в пара- и НС фазе) кристаллы  $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ , выращенные методом Бриджмена. Твердые растворы  $\text{Sn}_2\text{P}_2(\text{Se}_x\text{S}_{1-x})_6$  выращены методом газотранспортных реакций. Диэлектрические измерения выполнены на частоте 10 кГц с помощью автоматического моста Р5016. В качестве электродов использовалась серебряная паста. Температура образца измерялась с помощью медь-константановой термопары. Исследования проведены в криостате типа «УТРЕКС». Измерения велись в квазистатическом режиме при скорости изменения температуры  $\sim 0.1$  К/мин. Стабилизация температуры при исследовании долговременной релаксации обеспечивалась с помощью стабилизатора ВРТ-2 и потенциометра Р363 с точностью не хуже  $\pm 0.01$  К.

На рис. 1 приведены температурные зависимости диэлектрической проницаемости  $\epsilon'$  кристаллов  $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ , выращенных методом Бриджмена. Для низкоомных кристаллов такие данные приведены в предыдущей работе [3]. Отличительной чертой высокоомных образцов является то, что при переходе НС-сегнетофаза ( $T_c = 193$  К)  $\epsilon'(T)$  претерпевает резкий скачок вверх к большим значениям, тогда как в низкоомных — вниз. Кроме того, на кривых нагрева и охлаждения в высокоомных кристаллах при  $T \sim 182$  К довольно отчетливо наблюдается излом  $\epsilon'(T)$ , который сопровождается аномалией в температурном поведении мнимой части ди-

электрической проницаемости  $\epsilon''$ . Отметим, что в обоих типах кристаллов температура фазового перехода и величина гистерезиса практически одинаковы ( $\Delta T_c \sim 0.7$  K).

Представляет интерес изучение связи ширины НС фазы с аномальным гистерезисом, а также выяснение влияния дефектов, индуцированных замещением атомов в анионной и катионной подрешетках, на такой гистерезис. На рис. 2 представлены зависимости  $1/\epsilon'(T)$  в области НС фазовых переходов для кристаллов  $\text{Sn}_2\text{P}_2(\text{Se}_x\text{S}_{1-x})_6$ , в которых ширина НС фазы с приближением к точке Лифшица ( $x_1=0.28$ ) [4] уменьшается к нулю. Необходимо отметить, что аномальный температурный гистерезис  $\epsilon'$  в  $\text{Sn}_2\text{P}_2(\text{Se}_x\text{S}_{1-x})_6$  при  $x \geq 0.8$  существует практически во всей НС фазе, включая и область, непосредственно прилегающую к  $T_c$ . В твердых рас-

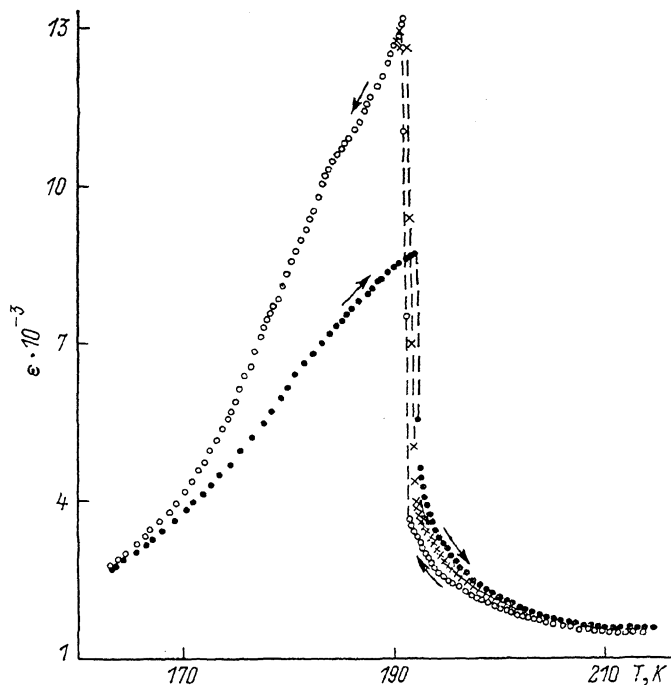


Рис. 1. Температурные зависимости диэлектрической проницаемости  $\epsilon'$  кристалла  $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ , измеренные при нагреве и охлаждении.

творях с  $x=0.9 \div 0.8$  величина гистерезиса  $\Delta T_c$  составляет 1.2—1.4 K, что приблизительно в два раза больше, чем в чистом  $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ . При большем содержании S в твердых растворах аномальный гистерезис становится меньшим. Так, в твердом растворе  $\text{Sn}_2\text{P}_2(\text{Se}_{0.5}\text{S}_{0.5})_6$ , ширина НС фазы для которого составляет 4.5 K, аномальный гистерезис в НС фазе практически отсутствует. Здесь  $\Delta T_c \sim 0.6$  K, что близко к величине  $\Delta T_c$  в  $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ .

На аномальный температурный гистерезис  $\epsilon'$  более значительно влияет замещение атомов в катионной подрешетке, которая является сегнетоактивной. Как уже отмечалось в [5], с замещением Sn на Pb  $\Delta T_c$  резко увеличивается. В частности, при содержании 20 и 35 % Pb  $\Delta T_c$  составляет соответственно 7.5 и 16 K. Из данных для этих образцов наглядно видно, что аномальный гистерезис в НС фазе начинает резко увеличиваться при температурах, для которых  $\epsilon'(T)$  меняется из спадающей зависимости на возрастающую.

В высокоомных кристаллах  $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$  в НС фазе в области температур, прилегающей к  $T_c$ , имеет место долговременная релаксация  $\epsilon'$ . Подчеркнем, что эта релаксация наблюдается только в том случае, когда образец переводился в НС фазу из сегнетофазы, т. е. лишь на кривой нагрева. Результаты при различных температурах представлены на рис. 3. С удале-

нием от  $T_c$  глубина релаксации уменьшается. Основное уменьшение  $\epsilon'$  в процессе релаксации происходит в первые два часа. В дальнейшем релаксация замедляется, однако, как следует из полученных результатов, она длится более 10 ч. Ниже  $T_c$  после охлаждения образца из НС фазы также наблюдается долговременное уменьшение  $\epsilon'$  (рис. 3). В низкоомных кристаллах  $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ , а также в твердых растворах на его основе заметных временных изменений  $\epsilon'$  в НС фазе не обнаружено.

Обсудим описанные экспериментальные данные. Подробные исследования  $\epsilon'(T)$  в  $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$  (рис. 1) указывают на наличие аномального гистерезиса практически во всей НС фазе и в широкой области температур ниже

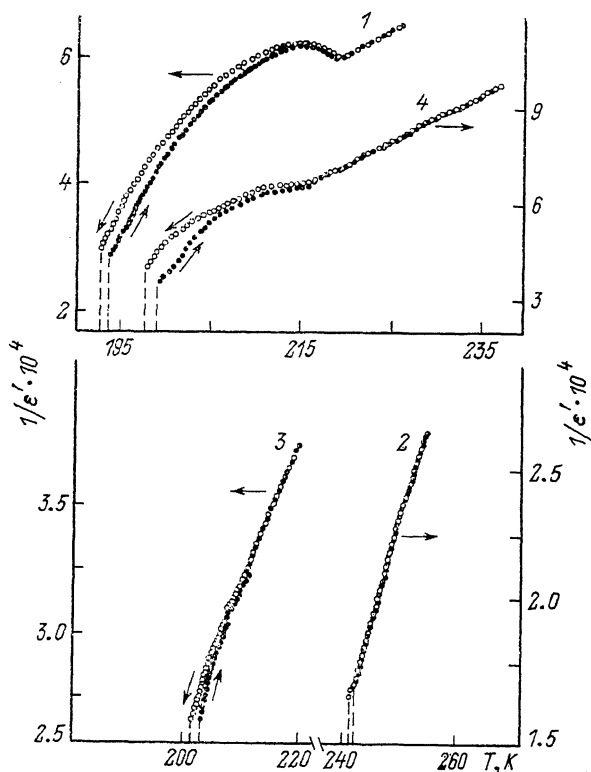


Рис. 2. Температурные зависимости  $1/\epsilon'(T)$  твердых растворов  $\text{Sn}_2\text{P}_2(\text{Sn}_x\text{S}_{1-x})_6$ .  $x=0$  (1), 0.5 (2), 0.8 (3), 0.9 (4).

$T_c$ . Наблюдаемый гистерезис  $\epsilon'$  в сегнетофазе связан с неравновесным состоянием доменной структуры. Приближение к равновесию сопровождается релаксацией диэлектрической проницаемости (рис. 3). Скачок  $\epsilon'(T)$  вверх при переходе НС-сегнетофаза в высокоомных образцах свидетельствует о включении доменного механизма поляризации, вклад которого в  $\epsilon'$  весьма значителен. В собственных сегнетоэлектриках энергия активации доменных стенок с приближением к несоизмерно-соизмерным переходам резко уменьшается [6]. Этим может быть объяснена наблюдаемая высокая поляризуемость доменных стенок в окрестности  $T_c$  в  $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ . Отметим, что подобное поведение  $\epsilon'$  при  $T_c$  наблюдается также в кристаллах  $\text{SC}(\text{NH}_2)_2$  [7]. Видимо, такая зависимость  $\epsilon'(T)$  характерна для собственных сегнетоэлектриков с НС фазой.

Высокая концентрация свободных носителей заряда в низкоомных кристаллах  $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$  благоприятствует образованию связанного объемного заряда на доменных стенках, в результате чего их поляризуемость и вклад в  $\epsilon'$  меньше.

Согласно имеющимся представлениям [8], гистерезис в НС фазе связан с двумя эффектами: закреплением НС волны поляризации на дефектах

или базовой решетке и зародышеобразованием. Как показывают теоретические расчеты [8], преобладающим механизмом в процессе приближения солитонной системы к равновесию является зародышеобразование. Образование зародышей было подтверждено экспериментально в несобственных сегнетоэлектриках [9]. Модель, объясняющая аномальный гистерезис эффектом зародышеобразования, основана на предположении существования широких соразмерных областей, разделенных НС доменными стенками. Поэтому, видимо, для собственных сегнетоэлектриков, в том числе для кристалла  $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_8$  и его аналогов, объяснение аномального гистерезиса таким механизмом неприемлемо.

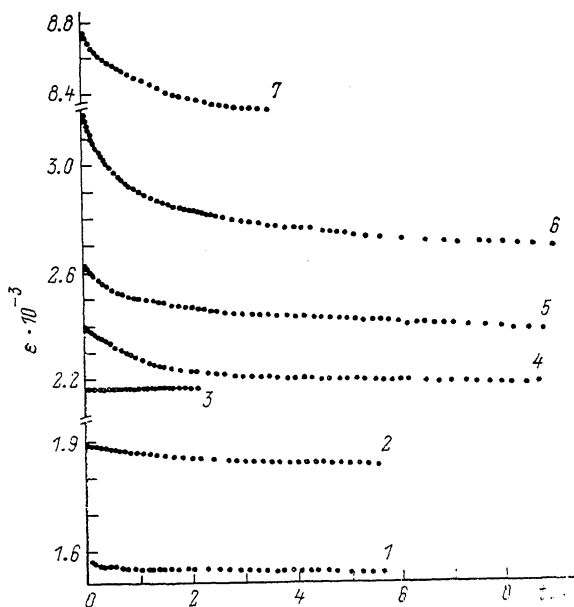


Рис. 3. Зависимости диэлектрической проницаемости  $\epsilon'$  кристалла  $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_8$  от времени при различных температурах.

1 — 197.1, 2 — 195.0, 3 — 192.6 (охла.), 4 — 193.6, 5 — 192.8, 6 — 192.3, 7 — 186.9 (охла.).

Величина гистерезиса в НС фазе для механизма зародышеобразования не зависит от температуры, т. е. линии нагрева и охлаждения  $\epsilon'(T)$  параллельны. Такая ситуация действительно имеет место в несобственных сегнетоэлектриках в широком интервале температур [10]. Для случая эффекта пиннинга представляется увеличение гистерезиса с приближением к  $T_c$ . Наблюдаемая нами картина в кристаллах  $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_8$  и его твердых растворах (рис. 2) именно такая.

Привлекает к себе внимание тот факт, что гистерезис  $\epsilon'$  в  $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_8$  и твердых растворах  $\text{Sn}_2\text{P}_2(\text{Se}_x\text{S}_{1-x})_8$  с  $x \leq 0.8$  наблюдается и в температурной области, непосредственно прилегающей к  $T_c$ , где практически имеется синусоидальное распределение поляризации. Существенное увеличение аномального гистерезиса  $\epsilon'$ , как следует из данных для  $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_8$  (рис. 2), начинается при охлаждении ниже температуры минимума зависимости  $\epsilon'(T)$ . Как известно [11], рост  $\epsilon'$  в НС фазе при  $T \rightarrow T_c$  обусловлен увеличением вклада высших гармоник. Однако в  $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_8$  с точностью до 5 % от основной гармоники высших гармоник не обнаружено [1]. Вероятно, в  $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_8$  при охлаждении вплоть до  $T_c$  выраженная солитонная структура не образуется. Однако эффективность закрепления несоизмерной волны поляризации становится более существенной по мере отклонения от одногармонического распределения поляризации. Наблюдаемое увеличение (приблизительно в 2 раза) по отношению к  $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_8$  гистерезиса  $T_c$  при замещении до 20 % Se на S свидетельствует о существенной роли образуемых таким путем дефектов в эффекте пиннинга. Однако в случае твердых

растворов  $\text{Sn}_2\text{P}_2(\text{Se}_x\text{S}_{1-x})_6$  необходимо учитывать и тот факт, что при замещении Se на S происходит уменьшение ширины НС фазы и, следовательно, вклад высших гармоник в распределение поляризации становится не столь существенным. Поэтому, несмотря на увеличение количества индуцированных замещением Se на S дефектов, аномальный гистерезис существенно не возрастает и даже при  $x < 0.8$  с приближением к точке Лифшица уменьшается. В частности, в  $\text{Sn}_2\text{P}_2(\text{Se}_{0.5}\text{S}_{0.5})_6$  гистерезис  $T_c$  такой же как и в  $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ , а внутри НС фазы, ширина которой составляет 4.5 К, гистерезис практически отсутствует. Подчеркнем, что в собственном сегнетоэлектрике  $\text{NaNO}_3$  с узкой НС фазой ( $\sim 1.5$  К) аномальный гистерезис также отсутствует [12].

Наличие аномального гистерезиса вплоть до  $T_i$  может быть объяснено на основании полученных в [13] результатов, согласно которым при наличии в кристалле дефектов типа случайное поле вблизи  $T_i$  всегда реализуется условие сильного пиннинга. Сильный пиннинг проявляется в твердом растворе  $\text{Sn}_2\text{P}_2(\text{Se}_{0.8}\text{S}_{0.2})_6$ , для которого вблизи  $T_i$ , как следует из рентгеновских данных [1], происходит зацепление волнового вектора модуляции структуры. Со структурными данными коррелируют также результаты калориметрических исследований [14], а также диэлектрические данные (рис. 2). Подобные эффекты ранее наблюдались в облученных кристаллах  $\text{SC}(\text{NH}_2)_2$  [15], а также в слабо допированных кристаллах  $(\text{Rb}_x\text{K}_{1-x})\text{ZnCl}_4$  [16]. Отметим, что в  $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$  на прилегающем к  $T_i$  температурном участке в несколько градусов также отсутствует температурная зависимость волнового вектора НС структуры [1].

Проанализируем наблюдаемую в высокоомных кристаллах  $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$  в НС фазе релаксацию диэлектрической проницаемости. В отличие от несобственных сегнетоэлектриков, в которых релаксация происходит как по линии нагрева, так и по линии охлаждения [17, 18], в исследуемых кристаллах этот эффект имеет место только после нагрева кристалла из сегнетофазы. Кроме того, если образец в НС фазу переводится после неглубокого охлаждения (1—2 К) ниже  $T_c$  или с монодоменного состояния, то эта релаксация отсутствует. Значение  $\epsilon'$  в НС фазе при нагреве образца, охлажденного только на 1—2 К ниже  $T_c$  или предварительно монодоменизированного в полярной фазе, заметно меньше, чем в случае полидоменного образца, глубоко охлажденного в сегнетофазу (рис. 1). Эта разница в значениях близка к глубине наблюдаемой релаксации. Таким образом, аномальный гистерезис  $\epsilon'$  в НС фазе можно представить состоящим из двух вкладов: один не изменяется во времени и существует практически через всю фазу, второй наблюдается только вблизи  $T_c$  и испытывает долговременную релаксацию.

Таким образом, имеющая место релаксация  $\epsilon'$  в исследуемых кристаллах в НС фазе зависит от предыстории образца в сегнетофазе и, по-видимому, не может быть интерпретирована как следствие эффекта зародышеобразования, являющегося механизмом достижения солитонной структурой равновесного состояния в несобственных сегнетоэлектриках.

Объяснить эффект релаксации и дополнительного вклада в аномальный гистерезис  $\epsilon'$  в НС фазе, с нашей точки зрения, можно внутренним пиннингом, механизм которого изложен в работе [19]. Этот пиннинг отличается от пиннинга, который предсказывается в дискретных моделях [20]. Сущность его состоит в том, что свободная энергия собственного сегнетоэлектрика вблизи  $T_c$  в сегнетофазе как функция расстояния между доменными стенками имеет относительный минимум. Таким образом, для движения доменных стенок возникает энергетический барьер и стенки становятся внутренне закрепленными. Наличие относительного минимума в энергии взаимодействия между доменными стенками, как следует из [19], обусловлено затухающим «осцилляторным» приближением параметра порядка к соразмерному значению. По указанной причине неравновесные области сегнетофазы могут существовать в определенном интервале температур и выше  $T_c$ . С присутствием соразмерных доменных стенок вблизи  $T_c$  в НС фазе связан дополнительный вклад в аномальный гистерезис в высокоом-

ных кристаллах  $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ , а с их аннигиляцией — наблюдаемая релаксация.

Как следует из численных расчетов, выполненных в [19], состояние сегнетофазы, соответствующее относительному минимуму функции свободной энергии от расстояния между доменными стенками, может существовать в определенной области температур и ниже  $T_c$ .

Отчетливо наблюдаемый перегиб при  $T=182$  К на зависимости  $\epsilon'(T)$  в  $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$  (рис. 1), видимо, обусловлен включением с приближением к  $T_c$  анализируемого механизма пининга. Интересно отметить, что аномалия на зависимости  $\epsilon'$  ниже  $T_c$  приблизительно на 10 К отмечалась также в кристаллах собственного сегнетоэлектрика  $\text{SC}(\text{NH}_2)_2$  [21]. Релаксация  $\epsilon'$  в НС фазе и дополнительная аномалия  $\epsilon'$  ниже  $T_c$  не наблюдались ни в твердых растворах, ни в низкоомных кристаллах  $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ . По-видимому, это обусловлено тем, что в этих кристаллах доменные стенки эффективно закрепляются дефектами и объемными зарядами.

Для более полного выяснения природы аномального поведения диэлектрических параметров ниже  $T_c$  необходимы дополнительные исследования доменной структуры этого кристалла, в частности, методом диэлектрической спектроскопии.

#### Список литературы

- [1] Парсамян Т. К., Хасанов С. С., Шехтман В. М., Высочанский Ю. М., Сливка В. Ю. // ФТТ. 1985. Т. 27. № 11. С. 3227—3229.
- [2] Брус А., Каули Р. Структурные фазовые переходы. М.: Мир, 1984. С. 407.
- [3] Майор М. М., Высочанский Ю. М., Сливка В. Ю., Гурзан М. И. // ФТТ. 1985. Т. 27. № 5. С. 1560—1563.
- [4] Хома М. М., Майор М. М., Высочанский Ю. М., Сливка В. Ю. // Кристаллография. 1986. Т. 31. С. 1045—1040.
- [5] Майор М. М., Высочанский Ю. М., Сливка В. Ю., Гурзан М. И. // ФТТ. 1985. Т. 27. № 3. С. 858.
- [6] Ishibashi Y. // J. Phys. Soc. Jap. 1985. V. 54. N 5. P. 2017—2020.
- [7] Jamet J. P. // Competing interaction and microstruct. Statics and Dynamics. 1980. P. 184—189.
- [8] Natermann T. // J. Phys. C: Solid State Phys. 1985. V. 18. N 30. P. 5683—5696.
- [9] Tsuda K., Yamamoto N., Yagi K. // J. Phys. C: Solid State Phys. 1988. V. 57. N 6. P. 2057—2059.
- [10] Mashiyama H., Unruh H. G. // J. Phys. C: Solid State Phys. 1983. V. 16. N 24. P. 5009—5016.
- [11] Ishibashi Y., Shiba H. // J. Phys. Soc. Jap. 1978. V. 45. N 2. P. 409—413.
- [12] Ema K., Hamano K., Moruyama H. // J. Phys. Jap. 1988. V. 57. N 6. P. 2174—2182.
- [13] Лебедев Н. И., Леванюк А. П., Сигов А. С. // ЖЭТФ. 1987. Т. 92. № 1. С. 248—256.
- [14] Майор М. М., Коперлес Б. М., Савченко Б. А., Гурзан М. И., Морозова О. В., Корда Н. Ф. // ФТТ. 1983. Т. 25. № 1. С. 214—218.
- [15] Andre G., Durand D., Denoyer E., Currat R., Moussa F. // Phys. Rev. B. 1987. V. 35. P. 2309—2915.
- [16] Hamano K., Ema K., Hirotsu S. // Ferroelectrics. 1981. V. 36. P. 343—352.
- [17] Mashiyama H., Kasatani H. // J. Phys. Soc. Jap. 1987. V. 56. N 9. P. 3347—3354.
- [18] Unruh H. G. // Ferroelectrics. 1987. V. 53. P. 319—325.
- [19] Jacobs A. E. // Phys. Rev. B. 1986. V. 33. N 9. P. 6340—6348.
- [20] Jensen M. H., Bak P. // Phys. Rev. B. 1984. V. 29. № 11. P. 6280—6289.
- [21] Mashiyama H., Sakamoto M., Jida S. // The 7th international meeting on ferroelectricity. Saarbrücken, 1989. P. 161.