Диэлектрические свойства кристаллов Sn₂P₂S₆ в зависимости от условий их получения

© М.М. Майор

Ужгородский государственный университет, 294000 Ужгород, Украина

(Поступила в окончательном виде 21 января 1999 г.)

Изучено поведение диэлектрической проницаемости в окрестности фазового перехода в кристаллах $Sn_2P_2S_6$ различного технологичного качества. Установлено, что в высокоомных кристаллах, в которых в результате экранирования спонтанной поляризации в полярной фазе формируется внутреннее электрическое поле, в интервале температур $\sim 2 \text{ K}$ выше T_{max} наблюдается долговременная релаксация ε . Эта релаксация и изменение формы максимума $\varepsilon'(T)$ при фазовом переходе связываются с влиянием внутреннего электрического поля, индуцируемого объемным пространственным зарядом, формируемым в приповерхностных областях. Установлено, что имеющиеся различия в свойствах кристаллов $Sn_2P_2S_6$ обусловлены отклонением от стехиометрии, возникающим в процессе роста и синтеза кристаллов.

Кристаллы сегнетоэлектрика-полупроводника Sn₂P₂S₆ обладают высокими пироэлектрическими [1] и пьезоэлектрическими параметрами [2], что делает их интересными объектами для практических применений. Однако разброс диэлектрических и электрофизических параметров от кристалла к кристаллу в значительной мере затрудняет их использование. Так, весьма нежелательными для пиро- и пьезоматериалов являются завышенные значения электропроводности и диэлектрических потерь, обусловленных как сквозной проводимостью, так и объемнозарядной поляризацией. Поэтому понимание природы неконтролируемого разброса параметров и механизмов диэлектрических потерь в исследуемом сегнетоэлектрике-полупроводнике и умение ими управлять представляют весьма актуальную задачу. Кроме того, не совсем понятна природа долговременной релаксации ε , наблюдаемой в узком интервале температур выше T_{max} [3].

1. Эксперимент

Кристаллы Sn₂P₂S₆ выращиваются как методом газотранспортных реакций, так и методом Бриджмена. Однако упомянутый разброс диэлектрических и электрофизических параметров имеется среди кристаллов, полученных как одним, так и другим методами. Поэтому для определенности исследовались кристаллы, выращенные только методом Бриджмена. Были отобраны два типа кристаллов с предельно высокими значениями tg δ (при $T = 290 \,\mathrm{K} \,\mathrm{tg}\,\delta = 0.05)$ — тип I и с низкими значениями tg δ (при tg $\delta = 0.002$) — тип II. Оба типа кристаллов получены из исходных материалов одинакового качества. Это позволяет предположить, что имеющее место неконтролируемое различие в свойствах обусловлено отклонением от стехиометрии, происходящим в процессе их синтеза. С целью проверки этого предположения были выращены и исследованы кристаллы с отклонением от стехиометрии по Sn и S. Исследуемые образцы представляли собой пластины размером 5 × 5(1-0.5) mm с электродами на больших гранях. В качестве электродов использовались индий-галиевая амальгама, а также висмут и золото, нанесенные методом вакуумного напыления. Исследования проведены путем измерения температурно-частотных зависимостей диэлектрической проницаемости, температурных зависимостей электропроводности на переменном и постоянном токах. Электропроводность на постоянном токе измерялась с помощью электрометрического усилителя У5-7. Измерения термостимулированных токов деполяризации выполнены при скорости изменения температуры 1 К/min. Низкочастотные диэлектрические измерения (80 Hz–20 kHz) проведены с помощью моста E8-2.

2. Экспериментальные результаты

Температурные зависимости ε' для обоих типов кристаллов для полярного направления [100] в окрестности фазового перехода приведены на рис. 1 и 2. Измерения проводились при охлаждении образцов после их



Рис. 1. Температурные зависимости ε' (темные кружки) и $1/(\varepsilon' - \varepsilon'_0)$ (светлые кружки) для кристалла $\mathrm{Sn}_2\mathrm{P}_2\mathrm{S}_6$ типа I $(\varepsilon'_0 = 40)$. Сплошной линией изображена экстраполяция линейного участка зависимости $1/(\varepsilon' - \varepsilon_0)(T)$ к нулю.



Рис. 2. Температурные зависимости $\varepsilon'(1, 2)$ и $1/(\varepsilon' - \varepsilon'_0)(3, 4)$ при напряженности измерительного поля 0.2 (*I*, 3) и 2 V/cm (2, 4) для кристалла Sn₂P₂S₆ типа II (f = 10 kHz). Кривая 5 соответствует температурной зависимости $1/(\varepsilon' - \varepsilon'_0)$ при частоте измерительного поля 700 kHz ($E_m \approx 1$ V/cm). Сплошной линией изображена экстраполяция линейного участ-ка зависимости $1/(\varepsilon' - \varepsilon'_0)(T)$ к нулю.

отжига при T = 370-380 К в течение одного часа. Такой режим измерения позволяет избежать влияния на температурное поведение ε' внутреннего электрического поля, возникающего в процессе экранирования спонтанной поляризации. С формированием внутреннего электрического поля связано наличие температурного гистерезиса максимума $\varepsilon'(T)$ [4]. Следует отметить, что это внутреннее поле и, как следствие, температурный гистерезис максимума $\varepsilon'(T)$ обнаруживаются только в кристаллах типа II.

Как следует из рис. 1 и 2, $\varepsilon'(T)$ в параэлектрической фазе, за исключением узкого интервала температур, прилегающего к T_{max} (~ 2 K), подчиняется закону Кюри– Вейса с постоянной C, равной $9.1 \cdot 10^4$ и $4.5 \cdot 10^4$ K⁻¹ соответственно для кристаллов типа I и II. Отклонение от линейной зависимости функции $1/(\varepsilon' - \varepsilon'_0)(T)$ вблизи T_{max} для кристалла типа I весьма незначительно. В то же время для кристалла типа II амплитуда этого отклонения гораздо больше. Следует подчеркнуть, что с увеличением частоты измерительного поля (рис. 2) относительная амплитуда этого эффекта становится больше. Кроме того, как отчетливо видно из рис. 1 и 2, имеется корреляция между амплитудой эффекта и степенью размытия максимума $\varepsilon'(T)$: в кристаллах типа II, в которых максимум $\varepsilon'(T)$ более размыт, амплитуда отклонения зависимости $1/\varepsilon'(T)$ от линейной больше, чем в кристаллах типа I, в которых максимум $\varepsilon'(T)$ четкий.

Характерной особенностью кристаллов типа I является возрастание диэлектрических потерь на низких частотах с увеличением температуры в параэлектрической фазе с последующим возрастанием действительной части ε при T > 350 К. Этот эффект более отчетливо виден

из температурных зависимостей ε' для неполярного [010] среза. Незначительное увеличение ε' при низких частотах отмечается также в кристаллах типа II. Вклад в ε' , ответственный за ее увеличение в измеренном температурном интервале полностью подавляется при частотах измерительного поля выше 10 kHz.

В кристаллах типа II в интервале температур, где имеет место отклонение от линейной зависимости функции $1/(\varepsilon' - \varepsilon'_0)(T)$ (~ 2 К выше $T_{\rm max}$), наблюдается долговременная релаксация ε' (рис. 3). Глубина этой релаксации увеличивается с приближением температуры к $T_{\rm max}$ сверху. Ниже $T_{\rm max}$ релаксация становится более интенсивной.



Рис. 3. Временная релаксация ε' в кристаллах $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ типа II в окрестности фазового перехода: $1 - T_{\text{max}} + 1.1 \text{ K}$; $2 - T_{\text{max}} + 0.6 \text{ K}$; $3 - T_{\text{max}} + 0.3 \text{ K}$; $4 - T_{\text{max}} - 0.3 \text{ K}$ $(T_{\text{max}} = 336.5 \text{ K}).$



Рис. 4. Температурная зависимость ε' в Sn₂P₂S₆ типа II после выдержки образца в течении 3 часов при: 1 - 336.9 К (нагрев); 2 -охлаждение; 3 - 336.2 К (нагрев); 4 - 336.3 К (нагрев и охлаждение); 5 - 335.6 К (нагрев); 6 - 328.1 К (нагрев) ($T_{max} = 336.5$ К); 7 -охлаждение после отжига образца при T = 370 К в течение одного часа.



Рис. 5. Зависимость диэлектрической проницаемости от амплитуды измерительного поля в кристалле $Sn_2P_2S_6$ типа II в области максимума. *T*, K: *I* — 338.5 K; *2* — 336.6 K; *3* — 336.4 K; *4* — 336.2 K; *5* — 335.7 K.

На рис. 4 изображены температурные зависимости ε' после выдержки образца при стабильных температурах в интервале, где имеет место релаксация ε' . Отчетливо видно, что максимум $\varepsilon'(T)$ после релаксации становится размытым. Более того, после выдержки образца при T, очень близкой к T_{max} , на температурной зависимости $\varepsilon'(T)$ дополнительно к максимуму при температуре, соответствующей максимуму в отожженном образце, при $T \approx T_{\text{max}} + 1.5$ К появляется еще одна аномалия в форме плеча. После пребывания образца в сегнето-электрической фазе в течение определенного времени на зависимости $\varepsilon'(T)$ проявляется только один размытый максимум, сдвинутый вверх по температуре (кривые 5, 6 на рис. 4).

Исследования зависимости ε' от амплитуды измерительного поля показали, что имеет место заметная диэлектрическая нелинейность в отмеченном температурном интервале выше T_{max} . При этом зависимость ε' от поля плавно увеличивается с переходом в сегнетоэлектрическую фазу (рис. 5). Примечательной особенностью реверсивных зависимостей ε' в кристаллах типа II является наличие гистерезиса: значение ε' в нулевом поле, после того как образец был подвержен влинию поля, меньше, чем в начале цикла. Это свидетельствует о том, что кристалл приобретает способность поляризоваться в этом температурном интервале.

Термостимулированный ток деполяризации предварительно заполяризованного кристалла типа I в полярном направлении наряду с максимумом пироэлектрического тока при T_c содержит интенсивный максимум при $T \approx 380$ К. По величине ток в области этого максимума сравним с пироэлектрическим током в окрестности фазового перехода. Следует подчеркнуть, что наблюдаемый ток деполяризации при температурах выше T_c имеет явно не пироэлектрическую природу. Заряд, освобожденный в процессе релаксации, намного больше, чем заряд, который может быть запасен в геометрической емкости. Заряд того же порядка освобождается при деполяризации образцов (010) среза. Эти факты свидетельствуют о том, что наблюдаемый релаксационный ток не связан с изменением зарядового состояния в объеме, а обусловлен изменением пространственного заряда в приэлектродных областях. Что касается кристаллов типа II, то в этой области температур для них не обнаружено линий тока термостимулированной деполяризации.

3. Обсуждение

Для сегнетоэлектриков-полупроводников, как известно [5], характерным является наличие приэлектродных слоев, которые существенно могут влиять на их диэлектрические и сегнетоэлектрические свойства. В кристаллах Sn₂P₂S₆ влияние поверхностных слоев было обнаружено в зависимости диэлектрической проницаемости образца вблизи фазового перехода от его толщины [6], а также при пироэлектрических измерениях [7]. Сильная зависимость ε' от толщины образца имеет место уже при толщинах порядка нескольких миллиметров. Таким образом, тот факт, что температура, соответствующая экстраполяции $1/\varepsilon'(T)$ к нулю, не совпадает с температурой максимума $\varepsilon'(T)$ (рис. 1 и 2), не может быть объяснен иначе как влиянием приэлектродных слоев. Отметим, что в отдельных образцах ε' в максимуме достигает значений (70-100) · 10³. При этом разница между T_{max} и T_0 минимальна.

Сущность эффекта влияния приэлектродных слоев на ε' заключается в следующем. На контакте металлсегнетополупроводник за счет разницы работ выхода в приэлектродной области образуется объемный заряд, который индуцирует в тонкой приэлектродной области сильное электрическое поле. Это поле понижает диэлектрическую проницаемость в приповерхностном слое. Однако за счет малой толщины емкость приповерхностных слоев может достигать высоких значений. Таким образом, подсоединенные к объему образца "поверхностные емкости" существенно перенормировывают полную емкость образца только в области максимума, где емкость образца становится соизмеримой с емкостями приповерхностных слоев.

Наличие низкочастотной диэлектрической дисперсии (при $f < 10 \, \mathrm{kHz}$), простирающейся в широком частотном диапазоне, а также увеличение низкочастотной диэлектрической проницаемости с повышением температуры, наблюдаемое как в полярном, так и неполярном (010) срезах в параэлектрической фазе, могут быть объяснены суперпозицией эффектов, обусловленных импедансом приповерхностных слоев и наличием последовательного сопротивления, связанного с электродами.

Отклонение от закона Кюри–Вейса в температурной зависимости ε' , а именно наличие дополнительного вклада над вкладом, подчиняющимся зависимости $1/(\varepsilon - \varepsilon'_0(T))$, наблюдаемое вблизи T_{max} в параэлектри-

ческой фазе в кристаллах типа II, может иметь две причины. Первая — флуктуации параметра порядка, вклад которых в ε' в одноосных сегнетоэлектриках ожидается весьма незначительным за счет подавления флуктуаций дальнодействующими кулоновскими силами [8]. Другой причиной наблюдаемого эффекта может быть появление при температурах еще выше Т_с в области локализации дефектов малых полярных областей. Динамика этих индуцированных дефектами кластеров может быть ответственна за наблюдаемый дополнительный вклад в ε' . Тот факт, что этот эффект имеет место в кристаллах, для которых характерно более значительное размытие максимума $\varepsilon'(T)$, свидетельствует в пользу последнего предположения. Кроме того, сильная зависимость ε' от амплитуды измерительного поля (рис. 5), а также характер реверсивных зависимостей ε' говорят о наличии в этой области температур полярных областей, обладающих высокой поляризуемостью. В пользу этого предположения свидетельствует также наличие пьезорезонансной дисперсии диэлектрической проницаемости в отожженных образцах в этой области температур, а также резкое возрастание диэлектрических потерь, начинающееся при $T \approx T_{\text{max}} + 3$ K.

Поведение как действительной, так и мнимой части ε' вблизи Т_с в зависимости от амплитуды измерительного поля качественно подобно, как в сегнетоэлектриках с размытым фазовым переходом [9]: максимумы $\varepsilon'(T)$ и $\varepsilon''(T)$ увеличиваются и сдвигаются в область более низких температур (рис. 2). Современные концепции релаксационных фазовых переходов основываются на представлении, что переход в макроскопически полярное состояние происходит через состояние, которое характеризуется наличием микроскопических полярных областей. Диэлектрический отклик такой системы подобен отклику полидоменного сегнетоэлектрика, и его характерными особенностями являются: широкий спектр времен релаксации и сильная нелинейность. Что касается микроскопической природы полярных микрообластей, существующих при $T > T_{\text{max}}$ в Sn₂P₂S₆, то, по-видимому, они могут быть индуцированы заряженными дефектами.

Долговременная релаксация ε' в сегнетоэлектрической фазе, наблюдаемая в кристаллах типа II, связана с подавлением доменного диэлектрического вклада под влиянием внутреннего электрического поля, формируемого в процессе экранирования спонтанной поляризации. Механизм формирования внутреннего электрического поля в сегнетоэлектрике-полупроводнике заключается в следующем. Поле деполяризации, связанное с существованием спонтанной поляризации, приводит к пространственному перераспределению носителей заряда на глубоких центрах. Установление стационарной концентрации носителей заряда по объему сегнетоэлектрикаполупроводника определяется двумя процессами: изменением концентрации за счет нарушения генерационнорекомбинационного равновесия и за счет движения носителей заряда в пространстве координат, т.е. в результате диффузии и дрейфа в электрическом поле [10].



Рис. 6. Зависимости $\Delta \varepsilon' = \varepsilon' - \varepsilon'_t$ от времени, где ε'_t параметр подгонки функции $\varepsilon_t' = \varepsilon_b' + \varepsilon_0' e^{-t/\tau}$ к экспериментальным зависимостям, $I - T_{\text{max}} + 1.1 \,\text{K}; \ 2 - T_{\text{max}} + 0.6 \,\text{K}$ (a); $1 - T_{\text{max}} + 0.3 \text{ K}; 4 - T_{\text{max}} - 0.3 \text{ K}$ (b). Штриховые линии на рисунках соответствуют подгонке экспериментальных результатов с помощью указанной выше функции. Параметры подгонки: кривая $1 - \varepsilon'_0$ = 15876; = 1632 s; кривая 2 — ε_0' = 14611; τ = 4945 s (a); кривая $1-\varepsilon_0'=13033;\,\tau\,=\,11850\,\mathrm{s};$ кривая $2-\varepsilon_0'\,=\,7410;$ $\tau = 9360 \,\mathrm{s}$ (b); c — зависимости $\Delta \varepsilon'$ от времени, полученные путем вычитания из экспериментальных зависимостей подгоночных функций, экстраполированных в область меньших времен (изображенные на рис. 6, b).

Возбужденные из глубоких центров тепловые или фотоносители заряда под действием поля деполяризации уносятся вдоль направления поля, не успевая быть захваченными обратно. Процесс генерации становится доминирующим. При этом для одного из концов образца поле деполяризации будет обедняющим для основных носителей. Распределение носителей на глубоких центрах будет продолжаться до тех пор, пока не скомпенсируется внутреннее электрическое поле деполяризации. Поскольку диффузионно-дрейфовое равновесие устанавливается быстро, то время образования заряда, компенсирующего спонтанную поляризацию, будет определяться скоростью изменения концентрации ионизованных центров.

Возникает вопрос: почему в кристаллах типа I (т. е. в более низкоомных) внутреннее поле не возникает (нет неоднородного по объему распределения носителей заряда на глубоких центрах)? Возможной причиной этого может быть то, что в результате более высокой концентрации носителей заряда поле деполяризации экранируется зарядом на поверхностных ловушках. В пользу последнего свидетельствует тот факт, что в кристаллах типа I полный заряд деполяризации в области фазового перехода значительно больше, чем заряд, связанный со спонтанной поляризацией. Это свидетельствует о том, что наряду с пироэлектрическим током имеется вклад в ток деполяризации от рассасывания приэлектродного объемного заряда.

На рис. 6 приведены в полулогарифмическом масштабе зависимости $\Delta \varepsilon' = \varepsilon' - \varepsilon'_t$ от времени при различных температурах. Как видно, релаксация ε' может быть описана экспоненциальной функцией $\Delta \varepsilon' \sim e^{-t/\tau}$ с одним характеристическим временем т. Ближе к максимуму $\varepsilon'(T)$ (кривая 1 на рис. 6, b), на временной зависимости ε' , аналогично как и в случае полярной фазы (кривые 2 на рис. (6, b, c), проявляется еще один экспоненциальный участок, с характеристическим временем релаксации значительно меньшим. Таким образом, из приведенных результатов отчетливо видно, что характер релаксации в полярной фазе в общих чертах — при *T* < *T*_{max} и при температурах T > T_{max} одинаков. Подобная временная релаксация ε' наблюдалась недавно вблизи фазового перехода второго рода в кристаллах ТГС [11], этот эффект связывался с эволюцией доменной структуры. Таким образом, из приведенного набора экспериментальных фактов следует, что долговременная релаксация в узкой области температур выше T_{max} (рис. 4) с последующим появлением дополнительного плеча на $\varepsilon'(T)$ (кривая 4 на рис. 5) имеет место только в кристаллах, в которых в результате экранирования спонтанной поляризации формируется внутреннее электрическое поле. Поэтому логично заключить, что отмеченные эффекты — временная релаксация ε' при температурах выше $T_{\rm max}$ (подобно как и релаксация ε' в полярной фазе (рис. 6)) и появление дополнительного плеча на зависимости $\varepsilon'(T)$ в кристаллах типа II также связаны с влиянием внутреннего электрического поля на образец.

Однако отсутствие макроскопической сегнетоэлектрической поляризации при температурах выше $T_{\rm max}$, повидимому, исключает механизм формирования внутреннего электрического поля, связанного с экранированием спонтанной поляризации; за исключением случая, когда в результате неоднородности образца микроскопические полярные области существуют уже при $T > T_{\rm max}$.

Однако следует отметить, что в сегнетоэлектрикахполупроводниках кроме внутреннего электрического поля, имеющего объемный характер (когда значительное поле существует в объеме образца), существуют поля в приповерхностных областях [5]. Эти поля существенно могут влиять на распределение поляризации по образцу (т.е. на доменную структуру), а также процессы переполяризации. О наличии таких приэлектродных полей в кристаллах Sn₂P₂S₆ типа II свидетельствует тот факт, что даже после длительного отжига предварительно поляризованного образца при высоких температурах $(T > 370 \, \text{K})$, когда внутреннее электрическое поле в объеме образца (связанное с экранированием спонтанной поляризации) исчезает, степень поляризованности (или степень монодоменности), определенная по величине интегрального пироэлектрического заряда, остается на уровне 70-80%. Следовательно, это приэлектродное поле существенно влияет на распределение спонтанной поляризации при охлаждении образца в сегнетоэлектрическую фазу.

Природа этого поля связана с зарядом поверхностных уровней. Однако оценить глубину проникновения этого поля из-за отсутствия необходимых параметров для кристалла Sn₂P₂S₆, к сожалению, не удается.

Таким образом, наблюдаемая релаксация диэлектрической проницаемости при температурах выше $T_{\rm max}$, повидимому, может быть связана с поляризующим действием приповерхностных электрических полей: под влиянием этих полей в приповерхностных областях индуцируется полярное состояние. Как известно [5], этот же механизм лежит в основе формирования встречных доменов.

Что касается дополнительного максимума на $\varepsilon'(T)$ после выдержки образца в течение определенного времени вблизи T_c выше T_{\max} то, по-видимому, он может быть связан с поведением ε' в приповерхностных частях образца, которые подвержены влиянию внутреннего электрического поля.

Ответ на вопрос, почему в кристаллах типа I эти эффекты отсутствуют, будет состоять в том, что в результате более высокой концентрации свободных носителей заряда (проводимость в этих кристаллах значительно выше, чем в кристаллах типа II) глубина проникновения приповерхностного поля гораздо меньше.

Чтобы установить технологическую причину различия свойств кристаллов $Sn_2P_2S_6$, были выращены кристаллы из шихты состава $Sn_{1.9}P_2S_{5.9}$ и $Sn_{2.1}P_2S_{6.1}$. Было установлено, что по своим свойствам первые подобны кристаллам типа I, а вторые — кристаллам типа II. Завышенные значения электропроводимости в кристаллах типа I наиболее вероятно связаны с вакансиями по сере, поскольку отклонение от стехиометрии в кристаллах, выращенных из шихты $Sn_{1.9}P_2S_{5.9}$, будет соответствовать недостатку серы.

Автор благодарен М.И. Гурзану за любезно предоставленные для исследований образцы.

Эта работа была выполнена в рамках международной программы INCO/COPERNICUS (ERBIC 15CT970712).

Список литературы

- М.М. Майор, Ю.М. Высочанский, И.П. Приц, Ш.Б. Молнар, Л.А. Сейковская. Кристаллография 35, 5, 1215 (1990).
- [2] М.М. Майор, Ю.М. Высочанский, И.П. Приц, Ш.Б. Молнар, В.Ю. Сливка, Е.Д. Рогач, Ф.И. Савенко, А.П. Кудинов. Изв. АН СССР. Сер. Неорган. материалы 27, 3, 655 (1991).
- [3] А.А. Молнар, Ю.М. Высочанский, А.А. Горват, Ю.С. Наконечный. ЖЭТФ 106, 6(12), 1747 (1994).
- [4] В.М. Ризак, М.М. Майор, М.И. Гурзан, Ю.М. Сливка. УФЖ 33, 11, 1740 (1988).
- [5] В.М. Фридкин. Сегнетоэлектрики-полупроводники. Наука, М. (1976). 408 с.
- [6] Ю.М. Высочанский, М.И. Гурзан, М.М. Майор, В.М. Ризак, В.Ю. Сливка. УФЖ 35, 4, 448 (1990).
- [7] O.V. Malyshkina, A.A. Bogomolov, M.M. Major. Ferroelectrics 182, 4, 11 (1996).
- [8] Б.А. Струков, А.П. Леванюк. Физические основы сегнетоэлектрических явлений в кристаллах. Наука, М. (1983). 128 с.
- [9] A.E. Glazounov, A.K. Tagantsev, A.J. Bell. Ferroelectrics 184, 1–4, 217 (1996).
- [10] Ф.И. Савенко. Диэлектрическое старение и явления экранирования в модифицированном сульфойодите сурьмы. Канд. дис. Ростов-на-Дону (1987). 187 с.
- [11] J. Przesławski del Castillo Fernander, T. Iglesias, J.A. Gonzalo. Ferroelectrics 186, 1–4, 329 (1996).