

ДИНАМИЧЕСКИЙ СДВИГ ТЕМПЕРАТУРЫ ФАЗОВОГО ПЕРЕХОДА В КРИСТАЛЛАХ $(\text{Sn}_{1-x}\text{In}_{(2/3)x})_2\text{P}_2\text{S}_6$ С НЕСОРАЗМЕРНОЙ ФАЗОЙ

П.П.Гуранич, П.М.Лукач, В.В.Товт, Е.И.Герзанич, А.Г.Сливка, В.С.Шуста, В.М.Кедюлич

Ужгородский госуниверситет¹⁾, 294000 г.Ужгород, Украина

Поступила в редакцию 23 марта 2000 г.

Исследованы диэлектрические свойства сегнетоэлектрических кристаллов $(\text{Sn}_{1-x}\text{In}_{(2/3)x})_2\text{P}_2\text{S}_6$ в области несоизмерных фазовых переходов при быстром охлаждении и нагревании (0.2–11 К/мин). Изучены особенности динамического сдвига фазового перехода в данных материалах.

PACS: 64.70.Rh, 77.22.-d.

Явления динамического сдвига температур фазовых переходов (ФП) в области существования модулированных структур исследовались ранее в кристаллах Ag_3AsS_3 [1, 2] и $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ [3]. При этом вследствие различия коэффициентов сдвига температур ФП при охлаждении и нагревании наблюдается обратный гистерезис ФП (составляющий в кристаллах прустита 15 К для скоростей 6.8 К/мин). Природа данных явлений остается невыясненной, хотя существует несколько попыток их объяснения, например: влиянием электронной подсистемы в сегнетоэлектриках – полупроводниках [3], наличием внутренних напряжений при неоднородном нагревании в сегнетоэластиках [4]. Следует отметить, что количество объектов, в которых наблюдался обратный гистерезис, пока сильно ограничено. Возникает также вопрос о том, характерны ли эти явления лишь для несоизмерных структур или являются более общими.

В настоящей работе приведены результаты экспериментальных исследований динамического сдвига температуры ФП и изучены особенности проявления обратного гистерезиса в новых объектах – сегнетоэлектрических кристаллах $(\text{Sn}_{1-x}\text{In}_{(2/3)x})_2\text{P}_2\text{S}_6$, на p, T -диаграмме которых существуют области как соизмерных, так и несоизмерных ФП.

Исследовались монокристаллы $(\text{Sn}_{1-x}\text{In}_{(2/3)x})_2\text{P}_2\text{S}_6$ ($x = 0.028, 0.05, 0.07$), выращенные методом химических газотранспортных реакций, с использованием в качестве транспортера йода. Размеры образцов составляли около 8 мм. Кристаллы имели светло-оранжевую окраску, которая характерна для $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$. Для диэлектрических измерений использовались серебряные контакты, нанесенные на плоскопараллельные грани, вырезанные перпендикулярно полярному направлению. Исследования диэлектрической проницаемости ϵ и тангенса угла диэлектрических потерь $\text{tg}\delta$ осуществлялись на частоте 1 МГц в динамическом режиме с регулируемой скоростью изменения температуры от 0.2 до 20 К/мин. Образец для измерений находился в камере высокого гидростатического давления. В качестве среды, передающей давление, использовался керосин. Температура измерялась медь-константановой термопарой. Образец нагревался и охлаждался вместе с камерой, что обеспечило минимальные температурные градиенты.

¹⁾ e-mail: optics@univ.uzhgorod.ua

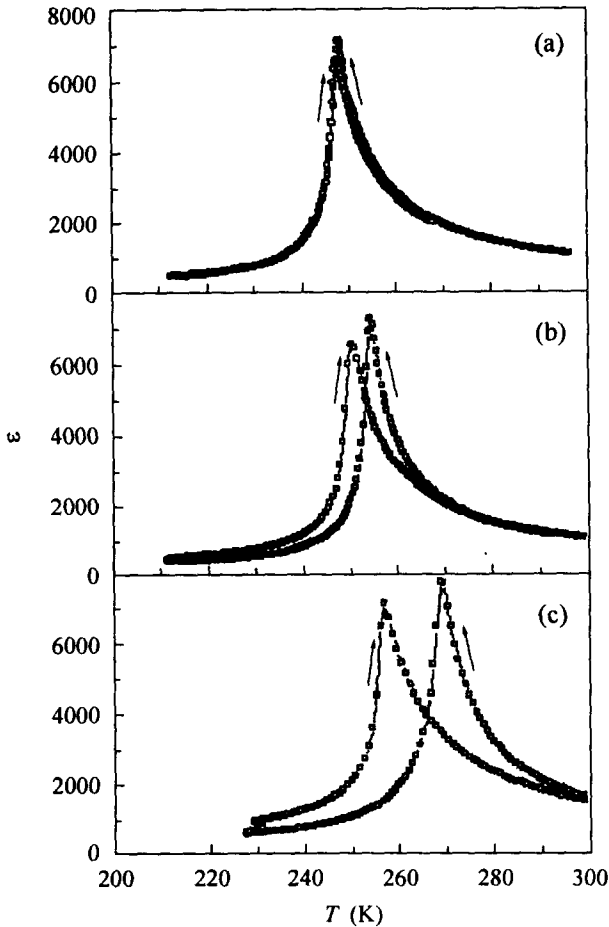


Рис.1. Температурные зависимости ϵ для кристалла $(\text{Sn}_{1-x}\text{In}_{(2/3)x})_2\text{P}_2\text{S}_6$ ($x = 0.028$) при давлении 415 МПа и различных скоростях изменения температуры, К/мин.: а – 0.8; б – 3.3; в – 10

Кристаллы $(\text{Sn}_{1-x}\text{In}_{(2/3)x})_2\text{P}_2\text{S}_6$ являются сегнетоэлектрическими (типа смещение) твердыми растворами на основе гексагидрогиподифосфата олова, природа которых идентифицирована как твердый раствор замещения с вычитанием. При замещении олова на индий образуются вакансии в подрешетке олова ($3\text{Sn}^{2+} \rightarrow 2\text{In}^{3+}$). Ряд твердых растворов ограничен концентрацией $x \approx 0.07$. Исследования ФП в этих кристаллах при высоких гидростатических давлениях [5] показали, что при давлениях $p = p_L \approx 200$ МПа происходит расщепление сегнетоэлектрического ФП при T_0 на два фазовых перехода при T_i и T_c с образованием несоразмерной (НС) фазы (температурная ширина которой составляет $T_i - T_c = 15$ К при давлениях $p = 400$ МПа для $x = 0.028$). При этом в области существования несоразмерных ФП обнаружены: сильная зависимость температур фазовых переходов от скорости охлаждения и нагревания и появление обратного гистерезиса. Мы будем придерживаться термина “обратный гистерезис”, так как считаем, что он хорошо выражает внешнее проявление этого явления, состоящее в том, что вследствие различия величины динамического сдвига dT_c/dV для режимов охлаждения и нагревания температура ФП при нагревании оказывается ниже температуры ФП при охлаждении.

В области давлений $p > p_L$, при которых имеют место несоразмерные ФП, исследованы температурные зависимости ϵ для кристалла $(\text{Sn}_{1-x}\text{In}_{(2/3)x})_2\text{P}_2\text{S}_6$ ($x = 0.028$) при различных скоростях изменения температуры V (рис.1). Видно, что при увеличении скорости изменения температуры максимум ϵ , как в режиме охлаждения $T = T_c^c$, так и нагревания $T = T_c^h$, сдвигается в область высоких температур с различными коэффициентами $dT_c^c/dV > dT_c^h/dV$. При этом при скоростях изменения температуры $V = 11$ К/мин разница $T_c^c - T_c^h$ достигает значений 15 К. Таким образом, увеличение V приводит к возрастанию обратного гистерезиса ФП при T_c . При этом температура ФП параэлектрическая-несоразмерная фаза T_i сдвигается аналогично T_c , что характерно и для кристаллов Ag_3AsS_3 [1].

В исследованных кристаллах при постоянной скорости изменения температуры появление обратного гистерезиса наблюдается только при давлениях $p > p_L$, то есть в области p , где кристалл испытывает несоразмерные ФП. При этом следует отметить, что величина эффекта плавно увеличивается при удалении от точки расщепления. Это указывает на то, что обратный гистерезис, очевидно, может наблюдаться только для НС структур. Следует также отметить, что в чистых кристаллах $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ даже в области существования НС фазы при $p > p_L$ обратный гистерезис не обнаружен. Очевидно, что наличие ионов In стимулировало его возникновение.

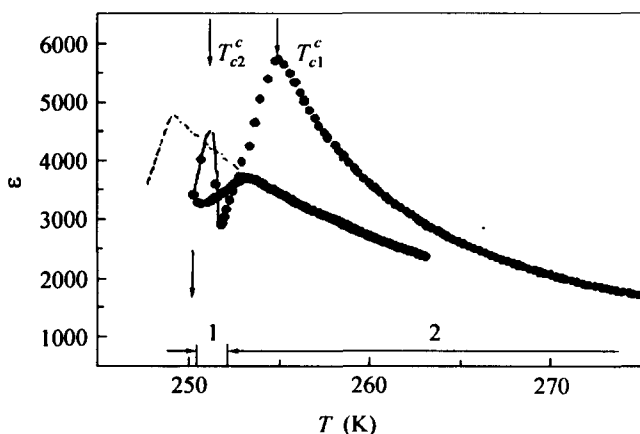


Рис.2. Температурная зависимость ϵ для $(\text{Sn}_{1-x}\text{In}_{(2/3)x})_2\text{P}_2\text{S}_6$ ($x = 0.028$) при изменении режима охлаждения - нагрев в точке T_R ($T_c^c < T_R < T_c^h$). Штрих-пунктир - зависимость $\epsilon(T)$ при нагревании, соответствующая заданному значению V . Область температур: 1 - $V \neq \text{const}$; 2 - $V = \text{const}$

Исследования обратного гистерезиса в кристаллах $(\text{Sn}_{1-x}\text{In}_{(2/3)x})_2\text{P}_2\text{S}_6$ показали, что его величина не зависит от значения температуры T_R , при которой режим охлаждения переходит в режим нагревания, если T_R не попадает в интервал $T_c^h \div T_c^c$. При этом в области T_R наблюдаются петли перехода зависимостей $\epsilon(T)$ с кривой охлаждения на кривую нагревания. Интересным является случай, когда переход от режима охлаждения к режиму нагревания происходит при температурах ниже T_c^c , но выше T_c^h (рис.2). Особенностью данных зависимостей является участок в непосредственной близости к температуре $T = T_R$. Так как на эксперименте невозможно мгновенно перейти от охлаждения к нагреванию, то существует некоторая область температур (область 1 на рис.3), в которой величина $V = dT/dt$ меняет знак (то есть уменьшается, переходит через нуль и снова возрастает, но с обратным знаком). В этой области, как видно из рис.2, на зависимости $\epsilon(T)$ наблюдается дополнительный максимум, который связан с переходом кристалла обратно в исходную высокотемпературную фазу $T = T_{c2}$. Таким образом, при охлаждении кристалл дважды испы-

тывает ФП: первый – с высокотемпературной фазы в сегнетоэлектрическую при T_{c1} и второй, обратный, – из сегнетоэлектрической в “высокотемпературную” при T_{c2} . При дальнейшем увеличении температуры наблюдается выход зависимости $\epsilon(T)$ на кривую нагревания, соответствующую данному значению V . Наличие второй аномалии на температурной зависимости ϵ при охлаждении в области снижения скорости изменения температуры понятно из рис.3. Линией $V(T)$ схематически показано изменение величины V от температуры образца в таком эксперименте. Эта линия дважды пересекает зависимость $T_c^c(V)$, и точки пересечения должны соответствовать двум ФП. Понятно, что, изменяя V более сложным образом, можно получить ряд последовательных ФП. Следует отметить, что такая картина может наблюдаться только в случае, когда время релаксации метастабильного состояния очень мало. Что характерно для данных кристаллов в отличие от прустита [6].

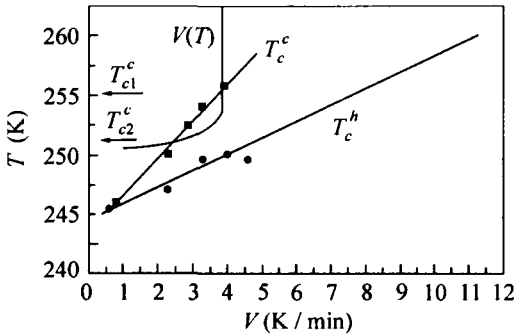


Рис.3. Зависимость температуры ФП при охлаждении T_c^c , и нагревании T_c^h , от скорости изменения температуры V для $(\text{Sn}_{1-x}\text{In}_{(2/3)x})_2\text{P}_2\text{S}_6$ ($x = 0.028$) при $p = 415$ МПа

Динамический сдвиг температур ФП в $(\text{Sn}_{1-x}\text{In}_{(2/3)x})_2\text{P}_2\text{S}_6$ по сравнению с Ag_3AsS_3 и $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ имеет свои особенности. Существенный сдвиг температуры ФП $(\text{Sn}_{1-x}\text{In}_{(2/3)x})_2\text{P}_2\text{S}_6$ имеет место при скоростях $V = 0.2 - 10$ К/мин, в отличие от $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$, где V на порядок выше [3]. Увеличение V приводит к возрастанию как T_c^c , так и T_c^h , тогда как для Ag_3AsS_3 и $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ температура ФП при нагревании уменьшается [3, 6]. Исследования обратного гистерезиса ФП в данных кристаллах указывают на то, что это явление характерно лишь для несоизмерных структур.

1. Н.С.Афоникова, С.С.Хасанов, И.М.Шмытько, Письма в ЖЭТФ **41**, 256 (1985).
2. В.Ш.Багаутдинов, И.М.Шмытько, Письма в ЖЭТФ **59**, 171 (1994).
3. Ю.С.Грезнев, Р.Ф.Мамин, С.Ф.Мотря, ФТТ **35**, 96 (1993).
4. В.М.Рудяк, Н.Н.Большакова, Кристаллография **39**, 93 (1994).
5. П.П.Гуралич, П.М.Лукач, В.В.Товт и др., ФТТ **7**, 1276 (1999).
6. И.М.Шмытько, Н.С.Афоникова, Н.А.Дорохова, ФТТ **40**, 2217 (1998).