

УДК 537.311

© 1993

## СДВИГ ТЕМПЕРАТУРЫ ФАЗОВОГО ПЕРЕХОДА В $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ ПРИ БЫСТРОМ ИЗМЕНЕНИИ ТЕМПЕРАТУРЫ

Ю. С. Грезнев, Р. Ф. Мамин, С. Ф. Мотря

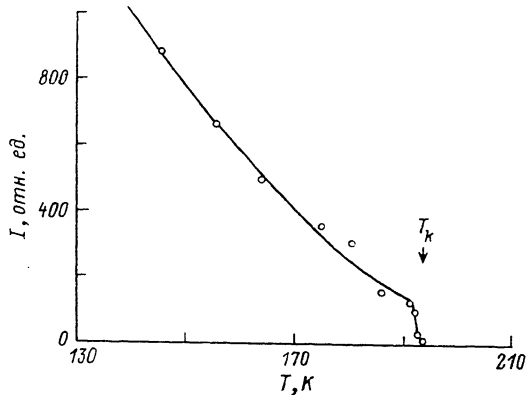
Обнаружен сдвиг температуры фазового перехода несоразмерная—соразмерная фаза в  $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$  как при быстром охлаждении, так и при быстром нагревании. Характерные времена процессов, отвечающих за образование метастабильной фазы, в десять раз меньше, чем в прустите.

Явление стимулирующего действия охлаждения на структурные перестройки было обнаружено впервые в кристаллах прустита ( $\text{Ag}_3\text{AsS}_3$ ) [1]. Рентгенографическим методом были исследованы температурные интервалы фаз и процессы структурной релаксации. Было установлено, что при сравнительно небольших скоростях охлаждения ( $\sim 7$  К/мин) наблюдается повышение температур всех трех фазовых переходов, которые происходят в этом кристалле.

В настоящей работе с использованием метода ЭПР изучено влияние быстрого изменения температуры на температуру фазового перехода несоразмерная—соразмерная фаза собственного сегнетоэлектрика  $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ . Исследования проводились на монокристаллах с примесью ионов  $\text{Mn}^{2+}$ , выращенных методом химических транспортных реакций. Из измерений температурной зависимости теплоемкости кристаллов  $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$  (в том числе и примесных) [2] известно, что они испытывают два фазовых перехода — из парафазы в несоразмерную при температуре  $T_i = 218$  К и из несоразмерной фазы в соразмерную сегнетофазу при  $T_k = 193.6$  К. При комнатной температуре  $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$  кристаллизуется в федоровской группе  $P2_1/c$  с параметрами решетки:  $a = 6.83$  Å,  $b = 7.70$ ,  $c = 11.72$  Å,  $\beta = 124.6^\circ$  [3]; ниже  $T_k = 193.6$  К пространственная группа изменяется на  $Pc$ . Элементарная ячейка содержит две формульные единицы  $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ . В работе [4] исследовался ЭПР ионов  $\text{Mn}^{2+}$  в  $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ , обнаружено наличие двух типов парамагнитных центров, спектры ЭПР которых наблюдаются только при температурах ниже 193 К, т. е. в сегнетофазе. Этот факт и использовался нами для изучения влияния скорости температурных изменений на величину  $T_k$ .

Измерения проводились на стандартном ЭПР-спектрометре В-ER 418<sup>с</sup> фирмы «Брукер» на частоте  $\sim 9.4$  ГГц. Ориентированный монокристалл  $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$  размером  $2 \times 2 \times 1.5$  мм вместе с температурной приставкой помещался в резонатор спектрометра таким образом, чтобы внешнее магнитное поле совпадало с кристаллографическим направлением [100]. Относительно этого направления оба парамагнитных центра оказываются магнитно-эквивалентными, и их спектры сливаются в один. Изменение температуры образца осуществлялось с помощью температурной приставки, в которой в качестве хладагента использовались пары газообразного гелия. Измерительная часть термопары находилась в непосредственной близости от образца на расстоянии не более 1 мм. Скорость изменения температуры регулировалась дополнительным подогревом потока газообразного гелия.

Рис. 1. Зависимость интенсивности сигнала ЭПР ионов  $Mn^{2+}$  в  $Sn_2P_2Se_6$  от температуры ( $T_k = 193$  К).



На рис. 1 приведена зависимость интенсивности сигнала ЭПР ионов  $Mn^{2+}$  в  $Sn_2P_2Se_6$  вблизи фазового перехода. Кривая получена при установлении в образце теплового равновесия в каждой температурной точке измерения. Как видно из этого рисунка, монотонное уменьшение интенсивности сигнала ЭПР в сегнетофазе в точке фазового перехода претерпевает резкий скачок и интенсивность падает до нуля. Полученная таким образом температура фазового перехода  $T_k$  оказалась равной  $193 \pm 1$  К.

Эксперименты по изучению зависимости  $T_k$  от скорости изменения температуры проводились следующим образом: образец нагревался до определенной температуры существенно выше температуры фазового перехода из несоизмерной в сегнетофазу, затем быстро охлаждался до появления сигнала ЭПР, при этом фиксировалась температура  $T_k$ . Затем процедура повторялась при другой скорости охлаждения. На рис. 2 приведены результаты измерений для двух различных начальных температур  $T_n$ . Как видно из этого рисунка, имеет место увеличение  $T_k$  в сторону более высоких температур при увеличении скорости охлаждения до какого-то предела, начиная с которого величина  $T_k$  выходит на насыщение. Порог насыщения зависит от начальной температуры охлаждения — он ниже для меньших  $T_n$ .

Аналогичные измерения были выполнены и при быстром нагревании образца из сегнетофазы (рис. 2). В этом случае сдвиг  $T_k$  происходит в сторону более низких температур и соответствующие значения сдвига наблюдаются при больших скоростях, причем зависимость от начальной температуры нагревания практически не обнаружена.

Попытка исследовать процессы релаксации метастабильной фазы после стабилизации температуры не увенчалась успехом. Это связано с малыми временами релаксации метастабильной фазы (менее 1 мин), с одной стороны, и с техническими сложностями стабилизации температуры при больших скоростях охлаждения — с другой.

Отличительным свойством экспериментальной ситуации в  $Sn_2P_2Se_6$  по сравнению с пруститом [1] является, во-первых, обнаружение смещения температуры фазового перехода при значительно больших скоростях изменения температуры. Во-вторых, наблюдается сдвиг температуры фазового перехода не только при охлаждении, но и при нагревании; в последнем случае сдвиг происходит в сторону более низких температур, т. е. в противоположную сторону. Первый факт свидетельствует о том, что характерные времена релаксации процессов  $\tau_p$ , ответственных за сдвиг тем-

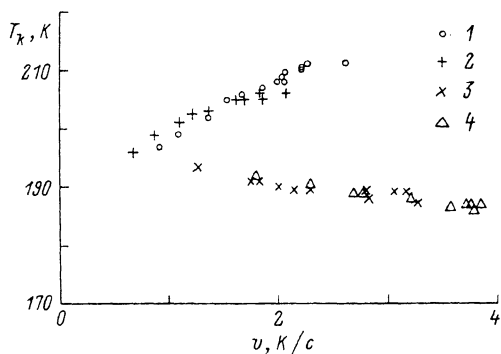


Рис. 2. Зависимость температуры фазового перехода несоизмерная—соизмерная фаза  $T_k$  в  $Sn_2P_2Se_6$  от скорости охлаждения (1, 2) и нагрева (3, 4).

$T_n$ , К: 1 — 24, 2 — 227, 3 — 140, 4 — 120.

пературы, в десять раз меньше, чем в прустите. Противоположный знак сдвига температуры фазового перехода при нагревании свидетельствует о различном воздействии охлаждения и нагрева на параметры системы, а также в пользу релаксационного механизма возникновения метастабильной фазы.

Для объяснения возникновения сдвига температуры можно предложить следующие механизмы.

1. Существование подсистемы, связанной с решеточной подсистемой, в которой происходит фазовый переход, релаксация которой запаздывает относительно решеточной подсистемы. На роль такой подсистемы претендует система электронов, локализованных на уровнях прилипания. Этот механизм подробно обсужден в работе [5]. Наличие в  $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$  уровней прилипания с энергией 0.7 эВ ниже дна зоны проводимости позволяет правильно описать как знак и величину сдвига температуры при быстром охлаждении и нагревании, так и характерные времена релаксации концентрации электронов на уровнях прилипания, которые соответствуют времени  $\tau_p$  релаксации метастабильной фазы ( $\tau/\tau_p \sim 10$ )

$$\tau = (\gamma_n (n_0 + N_c \exp(-u/T))^{-1}. \quad (1)$$

Здесь  $n_0$  — концентрация электронов проводимости,  $\gamma_n$  — кинетический коэффициент,  $N_c$  — плотность состояний в зоне проводимости,  $u$  — энергетический интервал от дна зоны проводимости до уровней прилипания. Принимая параметры электронной системы  $n_0 = 10^{10} \text{ см}^{-3}$ ,  $N_c = 10^{19} \text{ см}^{-3}$  и считая, что  $\gamma_n = 0.7 \cdot 10^{-13} \text{ см}^3 \cdot \text{с}^{-1}$ ,  $u = 0.7$  эВ, получаем для времен релаксации  $\tau$  значение 1—10 мин.

2. Возникновение напряжений в исследуемых кристаллах вследствие неоднородности нагрева образца при быстром изменении температуры. При этом знак этих напряжений вследствие положительности коэффициента теплового расширения будет положительным при охлаждении и отрицательным при нагревании, что коррелирует со знаком сдвига температуры фазового перехода. Однако для объяснения величины сдвига следует предположить существование слишком больших напряжений.

Следуя терминологии, применявшейся в работе [6], можно было бы говорить о наблюдении «обратного гистерезиса» в  $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ , причем очень большого по величине. Однако мы считаем, что в данном случае не следует употреблять понятие «гистерезис», так как система в целом не находится в условиях термодинамического равновесия (при охлаждении электронная подсистема динамически перегрета, а при нагревании — переохлаждена). К тому же внешние условия не совсем одинаковые: в одном случае происходит нагрев, в другом — охлаждение системы. С другой стороны, в определенный момент времени можно считать, что подсистема, претерпевающая фазовый переход, находится в условиях равновесия, так как времена изменения температуры и время релаксации электронной подсистемы много больше времени релаксации параметра порядка. Поэтому для описания фазового перехода возможно обычное рассмотрение и следует говорить о динамическом сдвиге температуры фазового перехода при быстром изменении температуры.

Таким образом, в настоящей работе исследовано поведение температуры фазового перехода несоизмерная—соизмерная фаза  $T_k$  в  $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$  при быстром изменении температуры. Показано, что сдвиги температуры  $T_k$  наблюдаются как при охлаждении, так и при нагревании, причем с противоположными знаками. Характерные времена релаксации процессов, ответственных за сдвиг температуры  $T_k$  в  $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ , в десять раз меньше, чем в прустите.

Авторы благодарны Ю. М. Высочанскому за оказанную помощь, А. А. Грабару за обсуждение результатов.

Список литературы

- [1] Афоникова Н. С., Хасанов С. С., Шмытько И. М. // Письма в ЖЭТФ. 1985. Т. 41. № 6. С. 256—258.
- [2] Майор М. М., Высочанский Ю. М., Ризак В. М., Бурлаков В. М. // Изв. АН СССР. 1990. Т. 54. № 4. С. 682—686.
- [3] Парсамян Т. К., Хасанов С. С., Шмытько И. М., Высочанский Ю. М., Сливка В. Ю. // ФТТ. 1985. Т. 27. № 11. С. 3327—3331.
- [4] Гейфман И. Н., Головина И. С., Михайло О. А., Мотря С. Ф. // Тез. докл. V Всесоюз. семинара по сегнетоэлектрикам. Ужгород, 1991.
- [5] Мамин Р. Ф., Тейтельбаум Г. Б. // ФТТ. 1990. Т. 32. № 9. С. 2627—2631.
- [6] Шмытько И. М., Шехтман В. Ш., Багаудинов Б. Ш., Афоникова Н. С. // ФТТ. 1990. Т. 32. № 8. С. 2441—2445.

Казанский  
физико-технический институт  
РАН

Поступило в Редакцию  
5 августа 1992 г.

---