

© 1992

**АНОМАЛЬНЫЙ ГИСТЕРЕЗИС ДВУПРЕЛОМЛЕНИЯ  
И ЭФФЕКТ ТЕРМООПТИЧЕСКОЙ ПАМЯТИ  
В НЕСОРАЗМЕРНОЙ ФАЗЕ  
СЕГНЕТОЭЛЕКТРИКА—ПОЛУПРОВОДНИКА  $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$**

*С. И. Перечинский, В. М. Ризак, И. М. Ризак, Ю. М. Высочанский,  
С. Ф. Мотря, Е. В. Филоненко*

Путем измерений температурных зависимостей оптического двупреломления  $\delta(\Delta;)(T)$  исследована неравновесность несоразмерной (НС) фазы в собственном сегнетоэлектрике  $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ , обладающем полупроводниковыми свойствами. Характерные проявления такой неравновесности — аномальный температурный гистерезис, переход от непрерывной зависимости к ступенчатой при низкой скорости изменения температуры, эффект термооптической памяти — подобны наблюдаемым в НС фазах диэлектрических кристаллов. Наряду с этим для  $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$  обнаружено существенное влияние подсветки на запись и стирание термооптической памяти. Предполагается, что в НС фазе полупроводника  $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$  важную роль играет квадратичное взаимодействие волны поляризации с подвижными дефектами. Эффективность такого взаимодействия заметно изменяется при изменении зарядового состояния дефектов путем освещения образца.

Примечательной особенностью НС фаз в кристаллах является аномальный (или глобальный) гистерезис их физических свойств — зависимость значений физических параметров от направления изменения температуры [1]. Такой эффект наблюдается даже при циклировании температуры в пределах НС фазы. Он является общим свойством НС фаз в различных системах и свидетельствует о существенной неравновесности этих фаз. Ярким проявлением такой неравновесности является термическая память НС фаз [2]. Наиболее отчетливо она фиксируется в экспериментах по изучению оптических свойств, в частности двупреломления, в температурном изменении которого хорошо отражается поведение волнового вектора модуляции структуры.

Среди ряда возможных причин неравновесности НС фаз важная роль отводится взаимодействию волны модуляции с дефектами структуры, в частности с подвижными дефектами [3]. Исследования эффекта термооптической памяти (ЭТОП) позволяют получить сведения о характере такого взаимодействия и типе дефектов. Они достаточно полно проведены для несобственных сегнетоэлектриков ( $\text{Rb}_2\text{ZnCl}_4$  [4]), сегнетоэластиков ( $\text{N}(\text{CH}_3)_4\text{CoCl}_4$  [5]). Комплексные исследования проведены для кварца [6]. Однако все перечисленные объекты являются диэлектрическими материалами. Представляет интерес изучение возможных особенностей неравновесности НС фаз в полупроводниковых соединениях. Такие исследования путем изучения температурных зависимостей двупреломления выполнены в настоящей работе для НС фазы кристаллов полупроводника  $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ . Полученные данные также важны тем, что  $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$  является собственным сегнетоэлектриком с НС фазой типа II по квалификации [7]. Представляется возможность сравнить особенности эволюции такой фазы с исследованными ранее эффектами в НС фазах типа I несобственных сегнетоэлектриков и сегнетоэластиков.

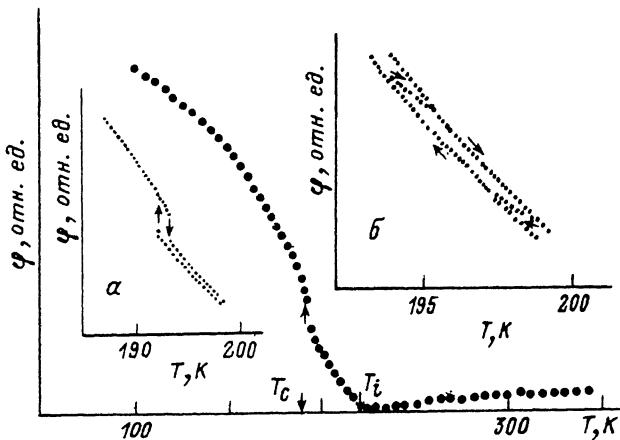


Рис. 1. Температурная зависимость дупреломления кристалла  $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ .

На вставках — аномальный гистерезис дупреломления в окрестности  $T_c$  (а) и петли аномального гистерезиса внутри НС фазы (б). Стрелками обозначено направление изменения температуры.

Кристаллы  $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$  при понижении температуры претерпевают фазовый переход (ФП) второго рода при  $T_i = 221$  К из параэлектрической фазы ( $2/m$ ) в НС фазу и ФП первого рода при  $T_c = 193$  К из НС в сегнетофазу ( $m$ ) [8]. Изучавшиеся монокристаллы выращены методом газотранспортных реакций. Образцы представляли собой рентгеновски ориентированные бруски размерами  $\approx 3 \times 3 \times 0.5$  мм. Исследования  $\delta$  ( $\Delta n$ ) проводились методом Сенармона. В качестве источника света служил лазер ЛГН-114 с длиной волны  $\lambda = 1.15$  мкм. Измерения температурной зависимости проводились в парахе азота в криостате системы «УТРЕКС». Температура контролировалась медь-константановой термопарой с помощью компаратора напряжений с точностью  $\pm 0.01$  К. Скорость изменения температуры составляла  $0.4\text{--}3$  К/ч. Точность измерения угла поворота анализатора  $\varphi \sim \delta$  ( $\Delta n$ ) не хуже  $30''$ .

На рис. 1 приведены результаты исследований дупреломления кристаллов  $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$  при распространении света вдоль кристаллографического направления [001]. Зависимость  $\varphi(T)$  при  $T_i = 221$  К испытывает излом, а при  $T_c = 193$  К наблюдается скачок. Такое поведение соответствует второму роду ФП при  $T_i$  и первому роду при  $T_c$ . Исследования проводились в режиме охлаждения с предварительным отжигом на протяжении 2 ч при температуре 370 К с целью устранения влияния внутренних полей, играющих большую роль в кристаллах данного типа [9].

На вставке к рис. 1 приведено сравнение результатов  $\varphi(T)$ , полученных в режимах охлаждения и нагрева. Наблюдается гистерезис температуры ФП из НС в сегнетофазу ( $\Delta T_c \sim 1$  К). Амплитуда гистерезиса внутри НС фазы плавно уменьшается и исчезает при  $T_i$ . Зависимость величины гистерезиса от спонтанного значения дупреломления  $\Delta T_r$  ( $\varphi_s$ ) (рис. 2) практически линейная. Это свидетельствует о пропорциональности величины гистерезиса среднеквадратичному значению параметра порядка. При циклировании температуры внутри НС фазы обнаружены характерные петли (вставка на рис. 1), аналогичные тем, что наблюдались в диэлектрических измерениях [10]. Зависимость гистерезиса от скорости изменения температуры не обнаружена. Скорость варьировалась в пределах от 3 до 0.4 К/ч. Однако в случае изменения температуры со скоростью  $\sim 0.4$  К/ч наблюдался переход от непрерывного поведения  $\varphi(T)$  к ступенчатому (рис. 3).

Также проведено детальное исследование эффекта термооптической памяти в кристаллах  $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ , о существовании которого впервые сообщалось в [11].

Методика исследований была следующей. После отжига при  $T = 370$  К кристалл охлаждался и в НС фазе при температуре  $T_{ст}$  выдерживался на протяжении 3 ч. Стабилизация температуры была не хуже  $\pm 0.02$  К. Затем, после охлаждения в сегнетофазу, образец медленно нагревался. На кривой нагрева при температуре  $T_{ст} + \Delta T_r$  наблюдается небольшое отклонение  $\varphi(T)$  от плавной зависимости (рис. 4, а). Здесь  $\Delta T_r$  — величина аномального гистерезиса. При охлаждении отклонение наблюдается при  $T_{ст}$ . Это отклонение сохраняется и после пребывания кристалла в сегнетофазе на протяжении 15 ч, а также после кратковременной выдержки в парафазе. Однако оно исчезает после отжига кристалла без подсветки на протяжении 1 ч при  $T_i + 1$  К. Описанные результаты получены при включенном лазере во время стабилизации температуры. Для получения аналогичной ситуации при выключенном лазере необходимо стабилизировать температуру при  $T_{ст}$  на протяжении 8 ч. В то же время 8-часовая стабилизация с включенным лазером приводит к изменению вида аномального отклонения  $\varphi(T)$  — появляется точка перегиба (рис. 4, б). При нагревании точка перегиба смещена вверх на величину гистерезиса, а при охлаждении она совмещена с температурой стабилизации. Как и в 3-часовом эксперименте, отклонение сохраняется после продолжительного пребывания образца в сегнетофазе (15 ч) и исчезает при выдержке на протяжении 1 ч в парафазе. Кратковременное пребывание образца в парафазе не стирает записи. Отметим, что если подсветка при стабилизации способствует появлению ЭТОП, то освещение кристалла белым светом в сегнетофазе уменьшает амплитуду эффекта памяти. На рис. 4, в приведен результат последовательной 3-часовой стабилизации с включенным лазером при двух температурах, т. е. при двух различных значениях волнового вектора модуляции. Видно, что при нагреве и охлаждении четко наблюдаются две аномалии ЭТОП.

Отметим, что наличие записи ЭТОП не влияет на вид зависимости  $\varphi(T)$  в окрестности ФП из НС в сегнетофазу и на значение  $T_i$ .

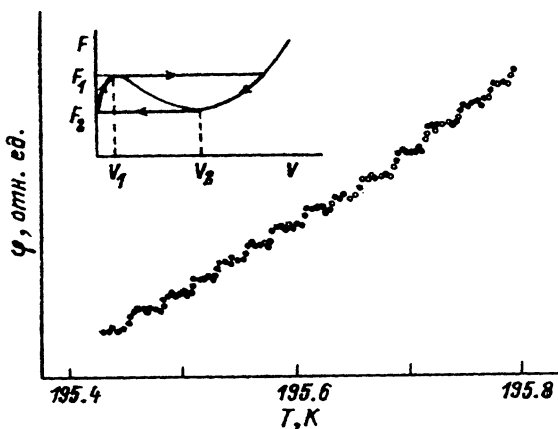


Рис. 3. Температурная зависимость дупреломления НС фазы  $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$  при скорости изменения температуры 400 мК/ч.

На вставке — схематическая зависимость силы трения от скорости движения доменной стенки в НС фазе [14].

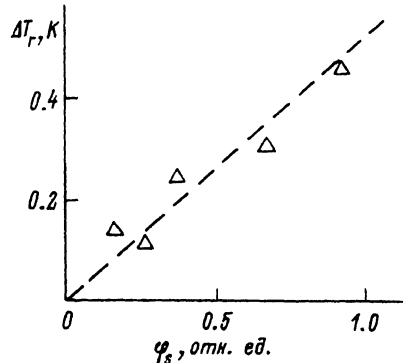


Рис. 2. Зависимость величины гистерезиса сегнетоэлектрика  $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$  от спонтанного значения дупреломления.

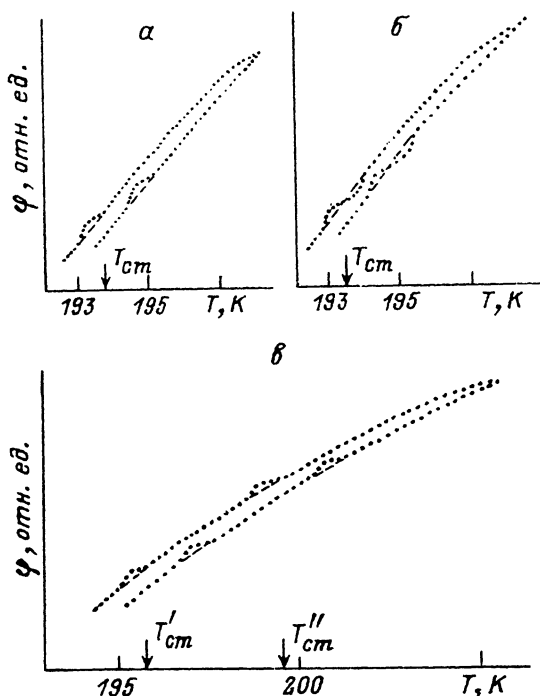


Рис. 4. Эффект термооптической памяти в НС фазе  $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$  при различных временах стабилизации температуры.

а — 3 ч, б — 8 ч, в — последовательная трехчасовая стабилизация при температурах  $T'_{ст}$  и  $T''_{ст}$ .

Полученные результаты экспериментальных исследований температурных зависимостей двупреломления в НС фазе кристаллов  $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$  свидетельствуют о заметной неэргидичности такой фазы, что ранее наблюдалось разными, в том числе и оптическими, методами в значительном количестве исследовавшихся объектов — кварце [6], тиомочевине [2],  $\text{Rb}_2\text{ZnCl}_4$  [4] и его аналогах. Наблюдаемые характерные эффекты — аномальный гистерезис  $\varphi(T)$ , переход от непрерывного изменения  $\varphi(T)$  к ступенчатому, ЭТОП — проявляются вследствие наличия двух составляющих в аномалии двупреломления ниже  $T_i$ , пропорциональную среднесquareдичному значению спонтанной поляризации в НС фазе. Это составляющая, пропорциональная амплитуде поляризации, а также дополнительный вклад в аномалию  $\varphi(T)$ , возникающий на низкотемпературной границе НС фазы вследствие отклонения формы волны модуляции от синусоидальной из-за роста амплитуды высших гармоник [12]. Фиксация по неким причинам формы пространственного распределения поляризации приводит к зависимости аномальной части  $\varphi(T)$  только от амплитуды поляризации. С таким представлением согласуется тот факт, что температурная скорость изменения  $\varphi(T)$  при переходе с кривой нагрева на кривую охлаждения (рис. 1), в пределах «ступеньки» (рис. 3) и в интервале эффекта памяти (рис. 4) практически одинакова.

В предыдущих работах [1–4] обращалось внимание на ряд причин неравномерности НС фаз, проявляющейся в наличии аномального гистерезиса, «ступенчатой» температурной зависимости физических характеристик при низкой скорости изменения температуры, термической памяти. Предполагаемыми возможными причинами являются: взаимодействие волны параметра порядка с дискретной кристаллической решеткой, нуклеации доменоподобных стенок

(солитонов), зацепление модуляционной волны статическими дефектами или ее взаимодействие с подвижными дефектами.

Наиболее вероятным и доступным в плане сопоставления физических параметров модели с экспериментальными данными полагается механизм, основанный на взаимодействии волны модуляции с подвижными дефектами [3]. Хотя количественное согласие модельных оценок пока не совсем удовлетворительное (для кварца, например, величина коэффициента диффузии дефектов, полученная путем непосредственных измерений, а также рассчитанная по данным о временной зависимости амплитуды эффекта памяти в НС фазе, отличается на несколько порядков), однако качественное объяснение находят все наблюдаемые эффекты. Так, эффект памяти полагается следствием пространственно-неоднородного распределения подвижных дефектов, согласованного с волной параметра порядка при стабилизированной температуре. Такая волна дефектов впоследствии «цепляет» волну параметра порядка [13].

Возникновение «ступенек» на температурной зависимости двупреломления при понижении скорости изменения температуры связывается с нелинейностью зависимости действующей на движущуюся стенку силы трения  $F_t$  от скорости ее движения (схематически такая зависимость показана на вставке к рис. 3). Согласно модели [14], сила трения определяется диссипацией энергии движущейся стенки по крайней мере тремя каналами: путем преодоления периодических потенциальных барьеров дискретной кристаллической решетки, вследствие выполнения работы по передвижению мобильных дефектов, из-за связи с неподвижными дефектами. Последняя причина, вероятно, в основном определяет трение при  $V=0$ . Пропорционально скорости  $V$  увеличивается составляющая трения, обусловленная решеткой. Наряду с этим важно то обстоятельство, что дефекты успевают перемещаться вслед за стенкой при достаточно низкой скорости ее увеличения, т. е. при  $V < V_1$ . При больших скоростях происходит отрыв стенки от мобильных дефектов. Выключение такого канала диссипации энергии стенки обуславливает уменьшение результирующей силы трения (интервал  $V_1 < V < V_2$ ) и является причиной сильной нелинейности функции  $F(V)$ . В [14] S-подобная зависимость  $F(V)$  получена для случая сильно развитой солитонной структуры. Однако подобные результаты получены и в гармоническом приближении при рассмотрении эволюции волн зарядовой плотности [15].

В рамках описанной выше модели объясняются экспериментально наблюдаемые, в том числе и для  $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ , факты: величина гистерезиса не зависит от скорости изменения температуры и пропорциональна квадрату параметра порядка; имеется критическое значение скорости изменения температуры, при котором наблюдается переход от непрерывного изменения зависимости  $\varphi(T)$  к скачкообразному. Однако такая модель не позволяет выяснить природу мобильных дефектов.

Известно [13], что в общем возможны два типа связи волны модуляции с дефектами — линейный и квадратичный по параметру порядка. Однако в первом случае запись ЭТОП должна приводить к размытию ФП из НС в парафазу и повышению  $T_c$ . Отсутствие таких изменений, по данным  $\varphi(T)$ , для  $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ , свидетельствует в пользу квадратичной связи параметра порядка с дефектами в этом кристалле.

Заметное влияние подсветки на ЭТОП в сегнетоэлектрике—полупроводнике  $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$  свидетельствует о существенной роли носителей заряда в эволюции НС фазы этого кристалла. Причем носители заряда непосредственно могут являться мобильными дефектами. Такая модель теоретически рассматривалась в [16]. Действительно, пространственная модуляция энергии примесного уровня, определяющая распределение квадрата спонтанной поляризации, обуславливает модуляцию вероятности фотовозбуждения носителей заряда и, следовательно, несоразмерное их распределение по ловушкам. Выполненные в [16] оценки для кристаллов прустита показывают, что для обусловленного таким механизмом

ЭТОП необходимо время записи 5—300 мин. Такая оценка, вероятно, характеризует и ситуацию  $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$  (электропроводность  $\sigma \approx 10^{-9} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ , ширина запрещенной зоны  $E_g \approx 1.8 \text{ эВ}$ ).

Однако необходимо обратить внимание на то, что в полупроводнике  $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$  проявление неравновесности НС фазы не только качественно, но и по количественным характеристикам (амплитуды эффектов, характерные времена, характерные скорости изменения температуры) подобно наблюдаемым в диэлектриках, например в кварце [6]. В связи с этим для выяснения природы мобильных дефектов необходимы дополнительные исследования. В частности, важно выяснить, не являются ли таковыми примесные центры, подвергающиеся перезарядке при освещении.

#### Список литературы

- [1] Blinc R., Levanyuk A. P. // *Incommensurate Phase Dielectrics*. North—Holland, Amsterdam, 1986. V. 1—2.
- [2] Jamet J. P., Lederer P. // *J. Phys. Lett. (France)*. 1983. V. 44. N 7. P. 257—264.
- [3] Jamet J. P., Lederer P. // *Ferroelec. Lett.* 1986. V. 1. N 5—6. P. 139—142.
- [4] Unruh H. G. // *J. Phys. C*. 1983. V. 16. N 25. P. 5009—5016.
- [5] Влох О. Г., Половинко И. И., Свелеба С. И. // *ФТТ*. 1989. Т. 31. № 2. С. 277—280.
- [6] Mogeon F., Dolino G. // *J. Phys. France*. 1990. V. 51. P. 1939—1942.
- [7] Брус А., Каули Р. Структурные фазовые переходы. М.: Мир. 1984. 408 с.
- [8] Гомоннай А. В., Грабар А. А., Высочанский Ю. М., Беляев А. Д., Мачулин В. Ф., Гурзан М. И., Сливка В. Ю. // *ФТТ*. 1981. Т. 23. № 12. С. 3602—3606.
- [9] Ризак В. М., Майор М. М., Гурзан М. И., Высочанский Ю. М., Сливка В. Ю. // *УФЖ*. 1988. Т. 33. № 11. С. 1740—1744.
- [10] Майор М. М., Высочанский Ю. М., Сливка В. Ю., Гурзан М. И. // *ФТТ*. Т. 27. № 5. С. 1560—1562.
- [11] Перечинский С. И., Ризак В. М. // Тез. докл. V науч. конф. молодых ученых. Ужгород, 1990. С. 129.
- [12] Высочанский Ю. М., Перечинский С. И., Ризак В. М., Ризак И. М., Сливка В. Ю. // *УФЖ*. 1991. Т. 36. № 5. С. 728—732.
- [13] Jamet J. P. // *Competing Interaction and Microstructures: Statics and Dynamics* // Ed. Sar Le, A. Bishop, R. Heffner. Springer Verlag, Berlin, 1988. P. 184.
- [14] Mogeon F., Dolino G., Vallade M. // *Phys. Rev. L*. 1989. V. 62. N 2. P. 178—182.
- [15] Littlewood P. B. // *Sol. St. Com.* 1988. V. 65. N 13. P. 1347—1354.
- [16] Мамин Р. Ф. // *Письма в ЖЭТФ*. 1990. Т. 52. № 6. С. 952—954.

Ужгородский государственный университет

Поступило в Редакцию  
14 октября 1991  
В окончательной редакции  
14 апреля 1992 г.