

УДК 536.424.5:538.913

М.И. Козак, Р.М. Биланич, В.Н. Жихарев

Ужгородский национальный университет, 88000, Ужгород, ул. Волошина, 54

e-mail: kozakmi@ukr.net

ЭЛЛИПСОМЕТРИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ОПТИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ $(\text{Pb}_y\text{Sn}_{1-y})_2\text{P}_2\text{S}_6$

В работе впервые произведены измерения показателей преломления эллипсометрическим методом для сегнетоэлектрических кристаллов моноклинной сингонии $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ и $\text{Pb}_2\text{P}_2\text{S}_6$, а также некоторых их твердых растворов. В связи с тем, что один из кристаллографических углов только незначительно отличается от прямого угла (91.15°), то расчет для моноклинного кристалла производится с незначительной потерей точности, как для орторомбического кристалла. Показана также особенность отклонения твердых растворов от строгой оптической анизотропии, проявляющейся в неоднозначности определения главных значений диэлектрического тензора, показателей преломления, что, по-видимому, связано с отсутствием трансляционной симметрии в подрешетках замещающихся атомов Pb и Sn.

Ключевые слова: $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$, сегнетоэлектрик, твердый раствор, эллипсометрия.

Введение

Твердые растворы с общей химической формулой $(\text{Pb}_y\text{Sn}_{1-y})_2\text{P}_2(\text{Se}_x\text{S}_{1-x})_6$ интересуют исследователей своими нелинейными оптическими [1, 2] и сегнетоэлектрическими свойствами [3]. В практических целях они используются в пиро- и пьезоэлектрических преобразователях [4], тепловых и акустических приемниках, поскольку имеют хорошую пироэлектрическую добротность и пьезоэлектрическую чувствительность [5], выступают как перспективные материалы динамической голографии [6] и нелинейной оптики в инфракрасной области.

Гексатигопидифосфат олова $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$, а также его химические аналоги $\text{Pb}_2\text{P}_2\text{S}_6$ и совместные твердые растворы $(\text{Pb}_y\text{Sn}_{1-y})_2\text{P}_2\text{S}_6$ являются ионно-ковалентными кристаллами, которые похожи по природе химических связей и параметрам кристаллической решетки. При комнатной температуре кристалл $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ относится к моноклинной сингонии и описывается пространственной группой Pc . Подробно кристаллическая структура описана в работах [7, 8]. Рассматриваемые объекты можно вырастить как методом Бриджмена, так и методом химических газотранспортных реакций. Для кристаллов, полученных

как первым, так и вторым методами существует разброс диэлектрических и электрофизических свойств, который возникает из-за отклонений от стехиометрии при росте [9] диэлектрической проницаемости очень желательно производить для каждой из партий выращенных образцов.

Твердые растворы $(\text{Pb}_y\text{Sn}_{1-y})_2\text{P}_2\text{S}_6$ являются фотосегнетоэлектрическими полупроводниками и для них представляет интерес исследование не только диэлектрических, но и оптических свойств. Определение показателей преломления (ПП) света для моноклинного кристалла в кристаллооптике само по себе представляет интересную непростую задачу. С другой стороны, значения ПП необходимы при применении таких мощных спектроскопических методов, как например, метод рассеяния Мандельштама-Бриллюэна. Традиционно для измерений ПП используется так называемый метод призмы. В настоящей работе предложено с этой целью использовать эллипсометрический метод, являющийся по сути не только альтернативным, но и таким, что приносит множество преимуществ. Преимущества данного метода, во-первых, заключаются в трудоемкости. Для измерения показателя преломления методом призмы необходимо

изготовить соответственно три образца для двухосного кристалла. В то время, как для метода эллипсометрии достаточно одного образца. Во-вторых, из эллипсометрических измерений можно получать не только главные значения ПП, а и значения ПП при различных углах падения лазерного пучка. Из подобных оптических исследований можно делать некоторые выводы о структуре, что особенно важно для твердых растворов.

В данной работе исследовались образцы кристаллов: чистые $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$, $\text{Pb}_2\text{P}_2\text{S}_6$ и твердые их растворы $(\text{Pb}_y\text{Sn}_{1-y})_2\text{P}_2\text{S}_6$ для $y=20, 30$ и 45 % свинца. Образцы изготовлялись в виде куба с длиной ребра около 1 см, вырезанного нормально к кристаллографическим осям. Измерения производились при помощи эллипсометра ЛЭФ-3М-1, оборудованного He-Ne лазером с длиной волны 6328 Å. Расчеты проводились при помощи разработанной компьютерной программы.

Теория и эксперимент

Выберем систему координат таким образом, чтобы ось z была направлена по нормали в среду кристалла, оси x и z образовывали плоскость падения луча, а ось y так, чтобы Декартова система координат xuz была правой.

Будем использовать электро-динамическую систему уравнений Максвелла в системе единиц Гаусса таким образом, чтобы все эффекты от действия внешнего светового поля на заряды (связанные и свободные) в среде кристалла были учтены в комплексном диэлектрическом тензоре (ДТ) ϵ , связывающем поле электрической напряженности \mathbf{E} и поле электрической индукции \mathbf{D} :

$$\mathbf{D} = \epsilon \mathbf{E}. \quad (1)$$

Кроме того, пусть в ДТ будут «заши-

ты» эффекты вследствие отклонения от единицы магнитной проницаемости μ . Положив $\mu = 1$, а значит и $\mathbf{H} \equiv \mathbf{B}$, мы считаем поля магнитной напряженности и магнитной индукции неразличимыми [10]. Таким образом, возьмем вихревые уравнения [10]

$$\text{rot } \mathbf{H} = \frac{1}{c} \frac{\partial \mathbf{D}}{\partial t}, \quad (2)$$

$$\text{rot } \mathbf{E} = -\frac{1}{c} \frac{\partial \mathbf{H}}{\partial t}, \quad (3)$$

где c – скорость света в вакууме.

Будем предполагать зависимость всех полей от времени гармонической – $\mathbf{E}, \mathbf{D}, \mathbf{H} \sim \exp(i\omega t)$, ω – круговая частота, t – время.

Диэлектрический тензор для моноклинного кристалла

$$\epsilon = \begin{bmatrix} \epsilon_{xx} & 0 & \epsilon_{xz} \\ 0 & \epsilon_{yy} & 0 \\ \epsilon_{zx} & 0 & \epsilon_{zz} \end{bmatrix}, \quad (4)$$

заменяем с небольшой потерей точности ($\sim 1^\circ$ отклонения оси) диэлектрическим тензором для орторомбического кристалла: $\epsilon = [\delta_{ij}\epsilon_{ij}]$, δ – символ Кронеккера. Тогда уравнения (2), (3) совместно с материальным уравнением (1) дают скалярную систему шести дифференциальных уравнений относительно неизвестных функций $E_x, E_y, E_z, H_x, H_y, H_z$. Для падающей на плоскость раздела кристалла с воздухом волны единичной амплитуды $\exp(-i\mathbf{k}\mathbf{r})$, \mathbf{k} – волновой вектор, \mathbf{r} – радиус-вектор, если волновой вектор в плоскости падения, можем положить $\partial/\partial y \equiv 0$ в виду симметрии задачи по оси y , а $\partial/\partial x \equiv -ik_x$, как изложено в теории 4×4 -матричного формализма [11]. Выразив E_z через H_y , а H_z через E_y в результате получим систему только четырех уравнений:

$$\begin{pmatrix} ik_0\epsilon_{xx} & 0 & 0 & -\partial/\partial z \\ 0 & (i/k_0)(k_0^2\epsilon_{yy} - k_x^2) & \partial/\partial z & 0 \\ 0 & \partial/\partial z & ik_0 & 0 \\ -\partial/\partial z & 0 & 0 & (i/k_0\epsilon_{zz})(k_0^2\epsilon_{zz} - k_x^2) \end{pmatrix} \begin{pmatrix} E_x \\ E_y \\ H_x \\ H_y \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}^T \quad (5)$$

где $k_0 = \omega/c = 2\pi/\lambda$ – абсолютное значение волнового вектора в вакууме, λ – длина волны в вакууме, символ « T » обозначает транспонирование. Система (5) раскладывается на две независимые системы двух уравнений:

$$\begin{pmatrix} (i/k_0)(k_0^2 \epsilon_{yy} - k_x^2) & \partial/\partial z \\ \partial/\partial z & ik_0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} E_y \\ H_x \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \end{pmatrix} \quad (10)$$

$$\begin{pmatrix} ik_0 \epsilon_{xx} & -\partial/\partial z \\ -\partial/\partial z & (i/k_0 \epsilon_{zz})(k_0^2 \epsilon_{zz} - k_x^2) \end{pmatrix} \begin{pmatrix} E_x \\ H_y \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \end{pmatrix} \quad (11)$$

Первая система (10) дает волновое уравнение для s-волны:

$$\left[\frac{d^2}{dz^2} + (k_0^2 \epsilon_{yy} - k_x^2) \right] F = 0 \quad (12)$$

где $F = \{E_y, \text{ или } H_x\}$, а вторая (11) – для р-волны:

$$\left[\frac{d^2}{dz^2} + \frac{\epsilon_{xx}}{\epsilon_{zz}} (k_0^2 \epsilon_{zz} - k_x^2) \right] F = 0, \quad (13)$$

где $F = \{E_x \text{ или } H_y\}$.

Решая волновые уравнения для среды, из которой падает волна, вакуум (воздух), и среды кристалла, а далее сшивая соответствующие решения на границе данных сред, мы получаем коэффициенты отражения для s- и р-поляризаций – r_s и r_p , соответственно [12]. Как известно [13], через коэффициенты отражения выражаются эллипсометрические углы Ψ и Δ , а именно:

$$r_p/r_s = \text{tg}\Psi \cdot \exp(i\Delta). \quad (14)$$

Уравнение (14) называется основным эллипсометрическим уравнением. В него неявно, через коэффициенты отражения входят диэлектрические проницаемости, а значит и показатели преломления: $n = \epsilon^{1/2}$. Мы строим алгоритм определения ПП следующим образом. Из экспериментальной части работы нам известно эллипсометрические углы Ψ_i^*, Δ_i^* для углов падения лазерного пучка $\phi_i, i=1, \dots, M$, где M – количество точек измерения. Далее мы строим функцию среднеквадратического отклонения экспериментальных углов Ψ_i^*, Δ_i^* и теоретически предполагаемых Ψ_i, Δ_i , рассчитанных для пробных значений $n_x = \epsilon_{xx}^{1/2}, n_y = \epsilon_{yy}^{1/2}, n_z = \epsilon_{zz}^{1/2}$ из некоторой довери-

тельной области:

$$\sigma = \sigma[\Psi_i^*, \Delta_i^*, \Psi_i(n_x, n_y, n_z), \Delta_i(n_x, n_y, n_z)].$$

В методологическом плане мы наводим на рис. 1 измеренные эллипсометрические углы для рассматриваемых кристаллов в широкой области изменения угла падения. Как видно из рис. 1, кривые сливаются при увеличении угла Ψ . Эти значения соответствуют углу падения в сторону уменьшения и в сторону увеличения от угла Брюстера. Таким образом, наиболее информативными являются эллипсометрические данные, измеренные около псевдоугла Брюстера.

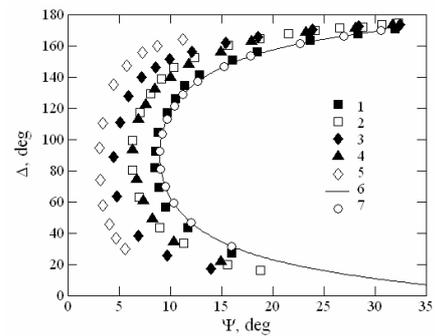


Рис. 1. Экспериментально измеренные эллипсометрические углы для: 1 – $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$, 2 – $(\text{Pb}_{20}\text{Sn}_{80})_2\text{P}_2\text{S}_6$, 3 – $(\text{Pb}_{30}\text{Sn}_{70})_2\text{P}_2\text{S}_6$, 4 – $(\text{Pb}_{45}\text{Sn}_{55})_2\text{P}_2\text{S}_6$, 5 – $\text{Pb}_2\text{P}_2\text{S}_6$, 6 – расчет с мелким шагом (0.1°), 7 – расчет в точках измерения для $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$.

Численный эксперимент показывает, что достаточно использовать в принципе три точки около главного угла, а то и одну точку, максимально приближенную к $\Delta = \pi/2$. На рис. 2 приведены значения эллипсометрических углов для канонического кристалла $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ в окрестности главного значения угла падения.

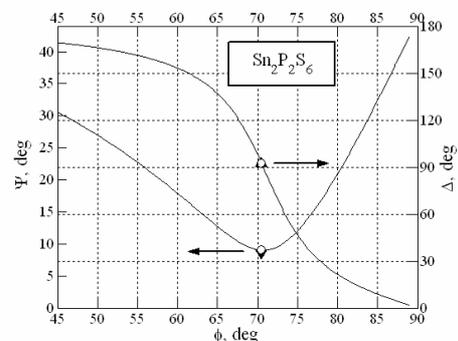


Рис. 2. Эллипсометрические углы кристалла $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ около главного значения угла падения. Темный маркер – эксперимент, светлый маркер – расчет, линия – расчет экстраполированных

значений для других углов падения.

Теоретически решение задачи должно отвечать минимальному значению функции σ . Однако, как показал численный эксперимент положиться на чисто программное определение решения нельзя. Как видно из графиков функции σ для кристалла $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$, приведенных на рис. 3, минимум функции невязки может давать ложное решение.

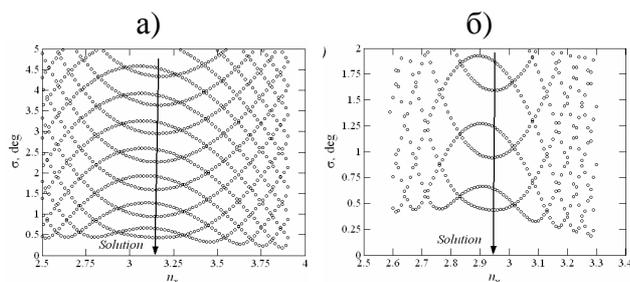


Рис. 3. Графики зависимостей σ от ПП: а) n_x и б) n_y . Точки решения, указанные стрелками.

В связи со сказанным сделаем еще одно методологическое замечание – поиск решения следует осуществлять, как давно называлось, «машинно-ручным методом». Из рис. 3 видно, что распределение σ относительно пробных значений ПП имеет довольно четкую структуру, из которой разумно предположить положения точек решения. Подтверждением справедливости настоящих рассуждений служит отличное согласование значений ПП для хорошо изученного кристалла $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$, полученных

в данной работе и измеренных методом призмы [14,15] – $n_x = 3.088$, $n_y = 2.928$, $n_z = 3.133$.

Результат и обсуждения

В результате эллипсометрических измерений мы получили ПП чистых кристаллов $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ и $\text{Pb}_2\text{P}_2\text{S}_6$, а также некоторых их твердых растворов $(\text{Pb}_y\text{Sn}_{1-y})_2\text{P}_2\text{S}_6$ ($y=0.2, 0.3$ и 0.45), которые приведены на рис. 4. Кроме этого мы провели небольшой опыт по оценке изменений в структуре твердых растворов. Для этого были произведены измерения не в одной из четырех эллипсометрических идеальных зон [13], а в двух таких зонах. Оптически это значит, что электрический вектор зондирующего линейно поляризованного света колеблется вдоль двух ортогональных направлений. Для «правильного» кристалла результат, естественно, не должен зависеть от зоны измерения, т.е. от направления колебания вектора \mathbf{E} . Однако, для твердого раствора, как следовало ожидать, такая зависимость будет, если расположение атомов Sn и Pb не является взаимно упорядоченным. Результат, приведенный на рис. 4, показывает истинность данных рассуждений. Возможность проведения подобного анализа демонстрирует преимущества метода эллипсометрии над другими методами.

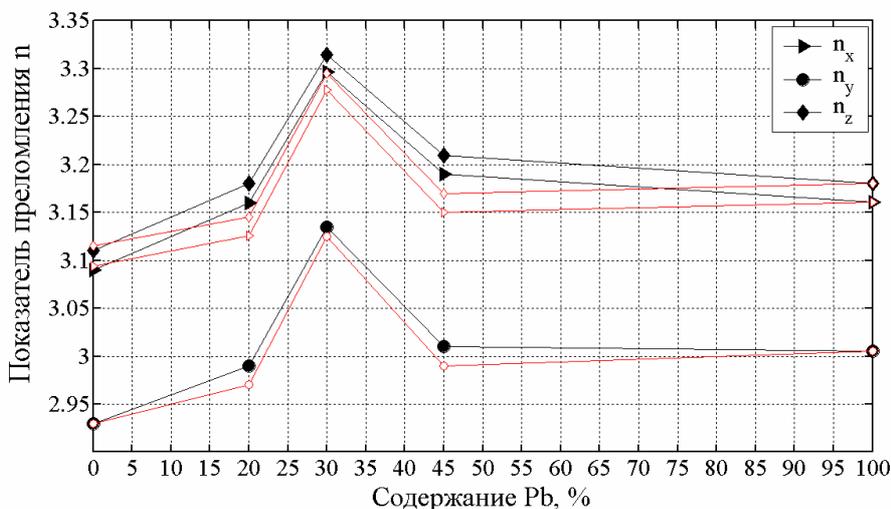


Рис. 4. Показатели преломления твердых растворов $(\text{Pb}_y\text{Sn}_{1-y})_2\text{P}_2\text{S}_6$ ($y=20, 30$ и 45 % содержания свинца), измеренных в двух различных идеальных эллипсометрических зонах (светлый и темный маркер).

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Гомоннай А.В., Грабар А.А., Высочанский Ю.М. и др. Расщепление фазового перехода в сегнетоэлектрических твердых растворах // ФТТ. – 1981. – Т. 23, № 12. – С. 3602–3607.
2. Высочанский Ю.М., Фурцев В.Г., Хома М.М. и др. Расщепление сегнетоэлектрического фазового перехода в поле лазерного излучения и его самофокусировка // ЖЭТФ. – 1985. – Т. 89, № 9. – С. 939–945.
3. Высочанский Ю.М., Сливка В.Ю., Ворошилов Ю.В. и др. Модель фазового перехода в сегнетополупроводнике $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ и динамика его решетки // ФТТ. – 1979. – Т. 21, № 8. – С. 2402–2408.
4. Ворошилов Ю.В., Сливка В.Ю. Аноксидные материалы для электронной техники. – Львов: Выща шк., 1989. – 200 с.
5. Высочанский Ю.М., Сливка В.Ю. Сегнетоэлектрики семейства $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$. Свойства в окрестности точки Лифшица. – Львов: Выща шк., 1994. – 264 с.
6. Grabar A.A., Jazbinšek M., Shumelyuk A.N. et al. Photorefractive effects in $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ // Springer Series in Optical Sciences. – 2007. – V. 114. – P. 327-362.
7. Nitshe R., Wild P. Crystal growth of metal – phosphorus-sulfur compounds by vapor transport // Mat. Res. Bull. – 1970. – V. 5, № 6. – P. 419–424.
8. Becker R., Brockner W. Kristallstruktur und Schwingungsspektren des Di-Blei-Hexathiohypodiphosphates $\text{Pb}_2\text{P}_2\text{S}_6$ // Z. Naturforsch. – 1983. – K. 38a. – S. 874 – 879.
9. Майор М.М. Диэлектрические свойства кристаллов $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ в зависимости от условий их получения // ФТТ. – 1999. – Т. 41, № 8. – С. 1456-1461.
10. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Электродинамика сплошных сред. – М.: Наука, 1982. – 624 с.
11. Berreman D.W. // J. OSA. – 1972. – Vol. 62. – P. 502-510.
12. Козак М.И., Жихарев В.Н., Студеняк И.П., Сейковский И.Д. Эллипсометрическое определение оптических констант тонких пленок стеклообразного As_2S_3 в области слабого поглощения // Опт. и спектр. – 2006. – Т. 101, №4. – С.604-606.
13. Аззам Р., Башара Н. Эллипсометрия и поляризованный свет. – М.: Мир, 1981. – 584 с.
14. Грабар А.А., Высочанский Ю.М., Перчинский С.И. и др. // ФТТ. – 1984. – Т. 26, № 11. – С. 3469.
15. Haertle D., Caimi G., Haldi A. et al. Electro-optical properties of $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ // Opt. commun. – 2003. – Vol. 215. – P. 333-343.

Стаття надійшла до редакції 10.06.2013

M.I. Kozak, R.M. Bilanich, V.N. Zhickarev
Uzhhorod State University, 88000, Uzhhorod, Voloshina Str., 54

ELLIPSOMETRY STUDY OF OPTICAL PARAMETERS OF FERROELECTRIC SOLID SOLUTIONS $(\text{Pb}_y\text{Sn}_{1-y})_2\text{P}_2\text{S}_6$

For the first time measured the refractive indices of the ellipsometric method for ferroelectric crystals monoclinic $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ and $\text{Pb}_2\text{P}_2\text{S}_6$, and their solid solutions. Due to the fact that one of the corners of the crystallographic differs only slightly from a right angle (91.15°), the calculation for the monoclinic crystal is produced with negligible loss of accuracy for both the orthorhombic crystal. Also shown is the feature of the solid solutions deviation from strict optical anisotropy, which manifests itself in the ambiguity of determining the principal values of the dielectric tensor and the refractive index, which apparently is due to the lack of translational symmetry in the subgrates substitutable Pb and Sn.

Keywords: $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$, ferroelectric solid solution, ellipsometry.

М.І. Козак, Р.М. Біланич, В.М. Жихарєв

Ужгородський національний університет, 88000, Ужгород, вул. Волошина, 54

ЭЛІПСОМЕТРИЧНЕ ДОСЛІДЖЕННЯ ОПТИЧНИХ ПАРАМЕТРІВ СЕГНЕТОЕЛЕКТРИЧНИХ ТВЕРДИХ РОЗЧИНІВ $(\text{Pb}_y\text{Sn}_{1-y})_2\text{P}_2\text{S}_6$

В роботі вперше виконані вимірювання показників заломлення еліпсометричним методом для сегнетоелектричних кристалів моноклінної сингонії $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ і $\text{Pb}_2\text{P}_2\text{S}_6$, а також деяких їх твердих розчинів. В зв'язку з тим, що один із кристалографічних кутів лише незначно відрізняється від прямого кута (91.15°), то розрахунок для моноклінного кристала проводився з незначною втратою точності, як для орторомбічного кристала. Показана також особливість відхилення твердих розчинів від строгої оптичної анізотропії, що проявляється в неоднозначності визначення головних значень діелектричного тензора, показників заломлення, що напевно зв'язано з відсутністю трансляційної симетрії в підгратках заміщуваних атомів Pb і Sn.

Ключові слова: $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$, сегнетоелектрик, твердий розчин, еліпсометрія.