УДК 538.95:537.226.4

Р.М. Біланич, А.А. Когутич, Р.М. Євич, С.І. Перечинський
Ужгородський національний університет, 88000, Ужгород, вул. Волошина, 54
e-mail: bilanychrostik@yandex.ru

АНІЗОТРОПІЯ ПРУЖНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ ТВЕРДИХ РОЗЧИНІВ $(Pb_ySn_{1-y})_2P_2S_6$

Досліджено гіперзвукові властивості фотосегнетонапівпровідникових халькогенідних твердих розчинів $(Pb_ySn_{1-y})_2P_2S_6$ методом спектроскопії Мандельштама-Бріллюена. Експериментальні дослідження проводились при кімнатній температурі в 180^0, 90^0 і 90А геометріях розсіювання світла. В статті зведено швидкості і затухання гіперзвуку для головних і проміжних кристалографічних напрямків вищезгаданих твердих розчинів. Виявлено, що анізотропія пружних властивостей кристалів $(Sn_{0.90}Pb_{0.10})_2P_2S_6$ і вже досліджуваних нами раніше монокристалів $Sn_2P_2S_6$ при кімнатній температурі $T_к$ відрізняються від складів із y = 0.2, 0.3, 0.45, 1. Це пов'язане з тим, що тверді розчини з y = 0.1, як і $Sn_2P_2S_6$, при $T_к$ знаходяться в сегнетоелектричній фазі порівняно із іншими досліджуваними зразками.

Ключові слова: анізотропія, тверді розчини, гіперзвукова швидкість, затухання гіперзвуку, пружні властивості.

Вступ

Тверді розчини $(Pb_ySn_{1-y})_2P_2S_6$ привертають увагу науковців як з фундаментальної, так і з практичної точки зору. Адже вони є матеріалами, які можуть бути застосовані у нелінійно-оптичних [1] і акустооптичних областях [2]. Вони виступають в якості фоторефрактивних кристалів для динамічної голографії [3]. По дослідженням розглядуваних кристалів вже написано багато статей як вітчизняними [4, 5, 6], так і зарубіжними фізиками [7, 8, 9].

Для застосування кристалів в акустооптиці важливим є встановлення анізотропії швидкості та затухання гіперзвукових хвиль. Потужним інструментом її вивчення виступає спектроскопія Мандельштама-Бріллюена. З допомогою цього методу дослідження анізотропії вже проводилось для $Sn_2P_2S_6$ [10]. Тому ми вирішили вивчити зміну вищезгаданих анізотропних властивостей для твердих розчинів $(Pb_ySn_{1-y})_2P_2S_6$.

Мета роботи та експериментальна методика

Метою даної роботи було дослідити анізотропію пружних властивостей твердих розчинів $(Pb_ySn_{1-y})_2P_2S_6$, а саме швидкості і затухання гіперзвукових хвиль, а також проаналізувати зміни анізотропних властивостей при заміщенні Sn→Pb в розглядуваних кристалах.

Для досягнення мети ми обрали оптично «чисті» зразки з вмістом свинцю y = 0.1, 0.2, 0.3, 0.45, 1. Вимірювання проводилися при кімнатній температурі з допомогою 90^0 (під прямим кутом), 180^0 (розсіювання назад) і 90А [11] геометрій розсіювання на експериментальній установці для дослідження мандельштам-бріллюенівського (МБР) та релеївського розсіювання світла, типова схема якої описана в [12].

Так як розглядувані кристали належать до моноклінної сингонії з кутом моноклінності, близьким до 90^0, то було використано псевдоромбічну кристалографічну установку, в якій декартова вісь Y співпадає з напрямком [010], а вісь X направлена вздовж напрямку [100]. Тоді між віссю Z і напрямком [001] різниця становить близько 1.15^0. Точність визначення орієнтації кристалів становить 1^0. В експерименті використовувався гелій-неоновий лазер ЛГН-215 з довжиною хвилі випромінювання λ = 6328 Å і потужністю 50 мВт.

Щоб визначити швидкість і затухання гіперзвукових хвиль, спектри розсіювання розкладались на лоренцові спектральні лінії. Із частотного зсуву та півширини на половині висоти Г компонент МБР ми визначали швидкість υ та затухання α гіперзвуку з формул [13]:

$$\Delta\omega = \frac{\upsilon}{c}\omega_0\sqrt{(n_i - n_s)^2 + 4n_i n_s \sin^2\frac{\theta}{2}}, \quad (1)$$

$$\alpha = \frac{\pi\cdot\Gamma}{\upsilon}, \quad (2)$$

де $\Delta\omega$ – частотний зсув компоненти МБР, ω_0 – циклічна частота випромінювання гелій-неонового лазера, c – швидкість світла у вакуумі, n_i, n_s – показники заломлення падаючого і розсіяного променів, відповідно. У випадку 180^0 і 90A геометрій розсіювання формули для розрахунків набирають виду:

$$\upsilon_{180} = \frac{\lambda_0\Delta\nu_{180}}{2n} \quad (3)$$

$$\upsilon_{90A} = \frac{\lambda_0\Delta\nu_{90A}}{\sqrt{2}}. \quad (4)$$

Для розрахунку швидкості звуку необхідно знати чисельні значення показника заломлення. В літературі відповідні показники можна знайти лише для $Sn_2P_2S_6$, тому ми змушені були експериментально оцінити їх. Показники заломлення обраних кристалів були визначені еліпсометричним методом і з допомогою 90A геометрії МБР.

Експериментальні результати та їх обговорення

На рис. 1 зображено спектри МБР твердих розчинів $(Pb_ySn_{1-y})_2P_2S_6$, отримані в 180^0 геометрії розсіювання світла при кімнатній температурі з хвильовим вектором q || Z(X X)-Z (тут вказано напрямок збуджуючого і розсіяного світла, а в дужках їх поляризація). Вони містять компоненти, що відповідають поздовжній і поперечній модам. Так само на рис. 2 зображені спектри отримані в 90^0 геометрії розсіювання для напрямку поширення фононів q || Z(X 0)Y. Тут чітко спостерігаються дві поперечні компоненти МБР.

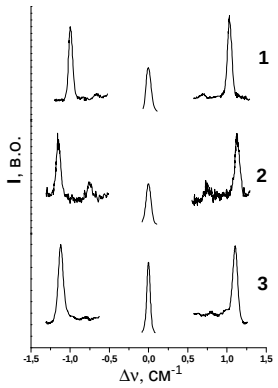

Рис. 1. Спектри МБР твердих розчинів $(Pb_ySn_{1-y})_2P_2S_6$ отримані в 180^0 геометрії розсіювання світла при кімнатній температурі для поширення акустичної хвилі в напрямку q || Z(X X)-Z: 1 – $Pb_2P_2S_6$, 2 – $(Sn_{0.55}Pb_{0.45})_2P_2S_6$, 3 – $(Sn_{0.90}Pb_{0.10})_2P_2S_6$.

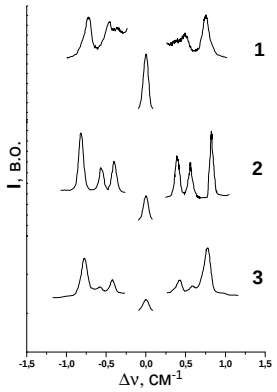

Рис. 2. Спектри МБР твердих розчинів $(Pb_ySn_{1-y})_2P_2S_6$, отримані з 90^0 геометрії розсіювання світла при кімнатній температурі для поширення акустичної хвилі в напрямку q || Z(X 0)Y: 1 – $Pb_2P_2S_6$, 2 – $(Sn_{0.55}Pb_{0.45})_2P_2S_6$, 3 – $(Sn_{0.90}Pb_{0.10})_2P_2S_6$.

На рис. 3 приведений спектр МБР кристалу $(Sn_{0.90}Pb_{0.10})_2P_2S_6$, отриманий при кімнатній температурі з q || z у 90A геометрії розсіювання. В цьому випадку зміщення компонент від центрального піку досить мале, тому поперечні фонони важко спостерігати.

В таблиці 1 представлені швидкості поширення хвиль гіперзвукового діапазону в твердих розчинах $(Pb_ySn_{y-1})_2P_2S_6$ при кімнатній температурі вздовж різних кристалографічних напрямків, отриманих з 180^0 і 90^0 геометрій розсіювання, відповідно.

Аналізуючи отримані результати, бачимо, що досліджувані сегнетоелектри-

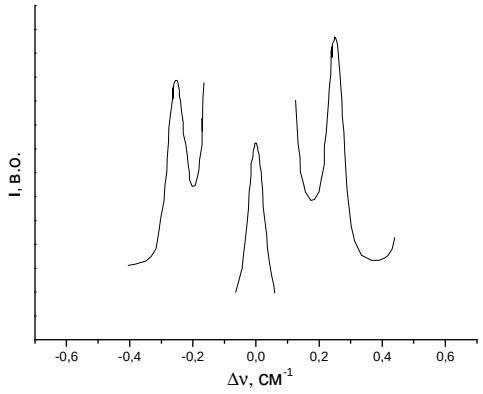

Рис. 3. Спектр МБР кристалу $(Sn_{0.90}Pb_{0.10})_2P_2S_6$, отриманий при кімнатній температурі з q || z у 90A геометрії розсіювання.

ки є істотно анізотропними. Значення швидкостей для тіогіподифосфата олова $Sn_2P_2S_6$ були отримані нами раніше і приведені в [14]. Якщо побудувати концентраційні залежності швидкості для всіх розглядуваних напрямків, то можна чітко бачити, що її поведінка для концентрацій свинцю y = 0 ($Sn_2P_2S_6$) і y = 0.1 помітно відрізняється від поведінки швидкостей звуку для концентрацій y = 0.2, 0.3, 0.45, 1. Це пояснюється тим, що при кімнатній температурі кристали тіогіподифосфату олова і $(Sn_{0.90}Pb_{0.10})_2P_2S_6$ знаходяться в сегнетоелектричній фазі. У $Sn_2P_2S_6$ при температурі 337 К відбувається сегнето-

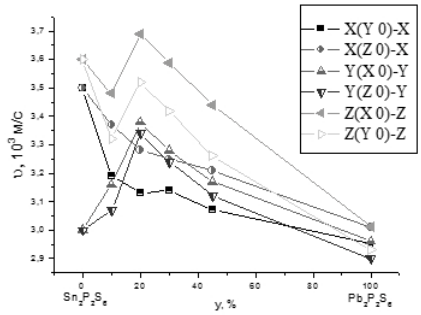

Рис. 4. Концентраційна залежність швидкості поширення гіперзвуку в твердих розчинах $(Pb_ySn_{1-y})_2P_2S_6$ при кімнатній температурі вздовж різних кристалографічних напрямків, отримана з 180^0 геометрії розсіювання. Дані по швидкостях для $Sn_2P_2S_6$ взяті для порівняння із [14].

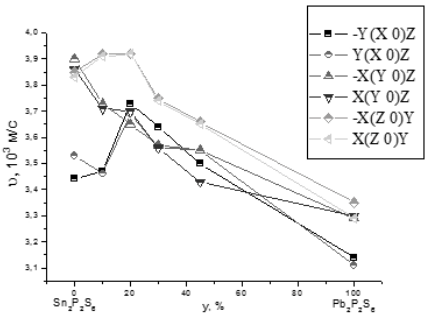

Рис. 5. Концентраційна залежність швидкості поширення гіперзвуку в твердих розчинах $(Pb_ySn_{1-y})_2P_2S_6$ при кімнатній температурі вздовж різних кристалографічних напрямків, отримана з 90^0 геометрії. Дані по швидкостях для $Sn_2P_2S_6$ взяті для порівняння із [14].

Таблиця 1

Швидкості поширення гіперзвуку в твердих розчинах $(Pb_ySn_{y-1})_2P_2S_6$ при кімнатній температурі вздовж різних кристалографічних напрямків, отримані з 90^0 і 180^0 геометрій розсіювання

Напрям	$(Pb_{0.10}Sn_{0.90})_2P_2S_6$ $\upsilon_{LA}, \upsilon_{TA1}, \upsilon_{TA2}$ 10^3 м/с	$(Pb_{0.20}Sn_{0.80})_2P_2S_6$ $\upsilon_{LA}, \upsilon_{TA1}, \upsilon_{TA2}$ 10^3 м/с	$(Pb_{0.30}Sn_{0.70})_2P_2S_6$ $\upsilon_{LA}, \upsilon_{TA1}, \upsilon_{TA2}$ 10^3 м/с	$(Pb_{0.45}Sn_{0.55})_2P_2S_6$ $\upsilon_{LA}, \upsilon_{TA1}, \upsilon_{TA2}$ 10^3 м/с	$Pb_2P_2S_6$ $\upsilon_{LA}, \upsilon_{TA1}, \upsilon_{TA2}$ 10^3 м/с
-Y(X 0)Z	3.47, 2.60, 1.88	3.73, 2.60, 1.84	3.64, 2.51, 1.80	3.50, 2.36, 1.70	3.14, 2.05, 1.59
Y(X 0)Z	3.46, 2.60, 1.90	3.69, 2.57, 1.83	3.56, 2.38, 1.73	3.55, 2.40, 1.69	3.11, 2.03, 1.52
-X(Y 0)Z	3.73, 2.31, 1.73	3.65, 2.21, 1.68	3.57, 2.09, 1.63	3.55, 2.09, -	3.29, 1.86, -
X(Y 0)Z	3.71, 2.28, 1.73	3.70, 2.30, 1.70	3.56, 2.28, 1.63	3.43, 2.16, 1.56	3.30, 1.90, -
-X(Z 0)Y	3.92, 2.35, 1.62	3.92, 2.30, 1.58	3.75, 2.26, 1.47	3.66, 2.06, 1.47	3.35, -, -
X(Z 0)Y	3.91, 2.26, 1.60	3.92, 2.33, 1.52	3.74, 2.12, 1.51	3.65, 2.10, 1.45	3.29, - , -
X(Y 0)-X	3.19, 2.28, -	3.13, - , -	3.14, - , -	3.07, - , -	2.95, - , -
X(Z 0)-X	3.37, 2.36, -	3.28, - , -	3.25, - , -	3.21, - , -	3.01, - , -
Y(X 0)-Y	3.16, 2.56, -	3.38, - , -	3.28, - , -	3.17, - , -	2.96, - , -
Y(Z 0)-Y	3.07, 2.61, -	3.34, - , -	3.24, - , -	3.12, - , -	2.90, - , -
Z(X 0)-Z	3.48, - , -	3.69, - , -	3.59, 2.41, -	3.44, 2.26, -	3.01, 2.03 , -
Z(Y 0)-Z	3.32, - , -	3.52, 2.37, -	3.42, 2.30, -	3.26, 2.14, -	2.93, - , -

електричний фазовий перехід змішаного характеру – між типами зміщення і ладбезлад. При переході із параелектричної фази в сегнетоелектричну швидкість поздовжньої гіперзвукової хвилі стрибком зменшується, що описано в статті [15]. Далі, зі зменшенням температури швидкість монотонно зростає і виходить на насичення. Для монокристалів $Sn_2P_2S_6$ різниця швидкостей між їх парафазним значенням ($\upsilon_p \approx 3440$ м/с) і значенням при кімнатній температурі становить в напрямку [010] приблизно $\Delta \approx 440$ м/с, для [001] – $\Delta \approx 268$ м/с [10]. А в напрямку [100] значення швидкості при $T_к$ більше ніж в парафазі. Це пов'язано з тим, що для $Sn_2P_2S_6$ близько до напрямку [100] орієнтований вектор спонтанної поляризації, із-за чого при поширенні пружної хвилі створюється нерівноважний розподіл поляризації. В кристалі $(Sn_{0.90}Pb_{0.10})_2P_2S_6$ ситуація подібна. Для напрямку [001] – $\Delta \approx 266$ м/с. Починаючи від вмісту свинцю y = 0.2 і зі збільшенням його концентрації до $Pb_2P_2S_6$, величина швидкості гіперзвукової хвилі при кімнатній температурі монотонно зменшується для всіх напрямків.

В таблиці 2 зведені величини затухання поздовжнього гіперзвуку для досліджуваних твердих розчинів. А на рис. 6 зображена їх концентраційна залежність.

З допомогою 90А геометрії розсіювання ми отримали орієнтаційні залежності для твердих розчинів з концентраціями свинцю y = 0.1, 0.2, 0.3. Вони зображені на рис. 7.

Для $Sn_2P_2S_6$ індикатриси швидкостей звуку вже були експериментально отримані раніше [10]. Наші результати свідчать про те, що найбільша різниця у швидкостях поздовжніх гіперзвукових фононів, що

Таблиця 2

Затухання повздовжнього гіперзвуку в твердих розчинах $(Pb_ySn_{y-1})_2P_2S_6$ при кімнатній температурі вздовж різних кристалографічних напрямків, отримане з 90^0 і 180^0 геометрій розсіювання

Напрям	$(Pb_{0.10}Sn_{0.90})_2P_2S_6$ α_{LA}, 10^6 м$^{-1}$	$(Pb_{0.20}Sn_{0.80})_2P_2S_6$ α_{LA}, 10^6 м$^{-1}$	$(Pb_{0.30}Sn_{0.70})_2P_2S_6$ α_{LA}, 10^6 м$^{-1}$	$(Pb_{0.45}Sn_{0.55})_2P_2S_6$ α_{LA}, 10^6 м$^{-1}$	$Pb_2P_2S_6$ α_{LA}, 10^6 м$^{-1}$
X(Y 0)-X	2.08	2.63	2.35	2.16	3.22
X(Z 0)-X	1.71	1.94	1.89	2.15	2.21
Y(X 0)-Y	2.35	1.62	2.07	1.90	3.20
Y(Z 0)-Y	2.52	1.90	2.22	2.06	2.66
Z(X 0)-Z	2.91	1.88	1.85	2.06	3.63
Z(Y 0)-Z	2.46	1.52	2.10	1.95	2.54

поширюються в площині (001) (див. рис. 7) при кімнатній температурі притаманна для складу $(Sn_{0.90}Pb_{0.10})_2P_2S_6$. Тут швидкості варіюють у межах від 2811 м/с до 3944 м/с. Для $(Sn_{0.80}Pb_{0.20})_2P_2S_6$ варіація швидкостей – від 3227 м/с до 3947 м/с, і для $(Sn_{0.70}Pb_{0.30})_2P_2S_6$ – від 3296 м/с до 3989 м/с. Така особливість даних орієнтаційних залежностей є також наслідком того, що твердий розчин з концентрацією свинцю y= 0.1 при кімнатній температурі знаходиться в сегентоелектричній фазі і є дуже близьким до точки фазового переходу, а тверді розчини з y = 0.2 і y = 0.3 – в параелектричній фазі.

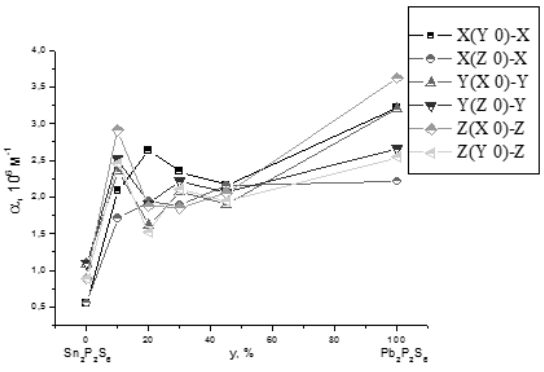

Рис. 6. Концентраційна залежність затухання повздовжнього гіперзвуку в твердих розчинах $(Pb_ySn_{y-1})_2P_2S_6$ при кімнатній температурі вздовж різних кристалографічних напрямків, отримана з 180^0 геометрії розсіювання.

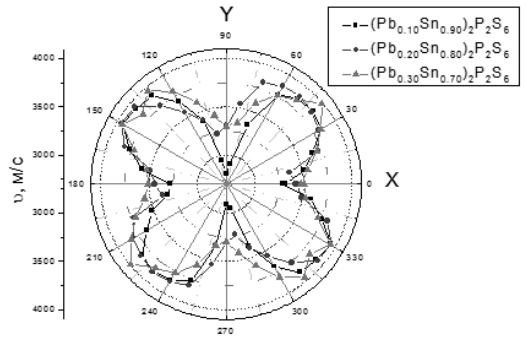

Рис. 7. Швидкості поздовжніх гіперзвукових хвиль, що поширюються в площині (001) для твердих розчинів $(Pb_ySn_{y-1})_2P_2S_6$, отримані в 90A геометрії розсіювання.

Висновки

Одержані дані про анізотропію пружних властивостей монокристалів твердих розчинів $(Pb_ySn_{y-1})_2P_2S_6$ в гігагерцовому діапазоні звукових хвиль. Знання цих властивостей є важливим при застосуванні розглядуваних напівпровідників у акустооптиці і оптоелектроніці.

Анізотропія швидкостей і затухання гіперзвуку для кристалів $(Sn_{0.90}Pb_{0.10})_2P_2S_6$ та $Sn_2P_2S_6$ відрізняється від спостережуваних анізотропних акустичних властивостей змішаних кристалів з концентраціями y = 0.2, y = 0.3 і y = 0.45 та $Pb_2P_2S_6$, так як перші два при кімнатній температурі знаходяться в сегнетоелектричній фазі, а інші – в параелектричній фазі. До того ж кристали $(Sn_{0.90}Pb_{0.10})_2P_2S_6$ при $T_к$ знаходяться дуже близько до точки фазового переходу. Всі досліджувані нами зразки є істотно анізотропними.

СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1. Высочанский Ю.М., Фурцев В.Г., Хома М.М. и др. Расщепление сегнетоэлектрического фазового перехода в поле лазерного излучения и его самофокусировка // Журн. эксперимент. и теорет. физики. – 1985. – Т. 89, № 9. – С. 939–945.
2. Mys O., Martynyuk-Lototska I., Grabar A. et al. Piezooptic Coefficients and Acoustic Wave Velocities in $Sn_2P_2S_6$ Crystals // Cornell University Library: arXiv.org. – 2006. – 0706.4228. – 8 p. – (http://arxiv.org/ftp/arxiv/papers/0706/0706.4228.pdf).
3. Grabar A.A., Jazbinšek M., Shumelyuk A.N. et al. Photorefractive effects in $Sn_2P_2S_6$ // Springer Series in Optical Sciences. – 2007. – V. 114. – P. 327–362.
4. Gerzanich E.I. Optical properties of $A_2^{IV}B_2^{V}C_6^{VI}$ ferroelectrics-semiconductors: the effect of temperature and hydrostatic pressure // Ukr. J. Phys. Opt. – 2008. – V. 9, №3. – P. 129–163.
5. Slivka A.G., Gerzanich E.I., Guranich P.P., Shusta V.S. Phase p,T,x-diagram and peculiarities of physical properties of $Sn_2P_2(Se_xS_{1-x})_6$ ferroelectric crystals near Lifshitz point // Ferroelectrics. – 1990. – Vol. 103. – P. 71–82.
6. Высочанский Ю.М., Сливка В.Ю., Коперлес Б.И. и др. Сегнетоактивная мягкая мода в твердых растворах $(Sn_{1-x}Pb_x)_2P_2S_6$ и $Sn_2P_2(Se_xS_{1-x})_6$ // ФТТ. – 1979. – Т. 21, № 5. – С. 1497–1504.
7. Moriya K., Iwauchi K., Ushida M. et al. Dielectric Studies of Ferroelectric Phase Transitions in $Pb_{2x}Sn_{2(1-x)}P_2S_6$ Single Crystals // J. Phys. Soc. Jpn. – 1995. – V. 64. – P. 1775 – 1784.
8. Carpentier C.D., Nitsche R. Vapour growth and crystal data of the thio (seleno) – hypodiphosphates $Sn_2P_2S_6$, $Sn_2P_2Se_6$, $Pb_2P_2S_6$, $Pb_2P_2Se_6$ and their mixed crystals // Mat. Res. Bull. – 1974. – V. 9, № 4. – P. 401–410.
9. Moriya K., Yamada T., Sakai K. et al. Ferroelectric phase transitions $Pb_{2x}Sn_{2(1-x)}P_2Se_6$ system // J. Therm. Anal. Calorim. – 2002. – V. 70. – P. 321–328.
10. Yevych R.M., Vysochanskii Yu.M., Khoma M.M. and Perechinskii S.I. Lattice instability at phase transitions near the Lifshitz point in proper monoclinic ferroelectrics // J. Phys.: Condens. Matter. – 2006. – V. 18. – P. 4047–4064.
11. Krüger J. K., Ems J., Brierley J., Jiménez R.J. A new Brillouin scattering technique for the investigation of acoustic and opto-acoustic properties: applications to polymers // J. Phys.D.: Appl. Phys. –

1998. – V. 31. – P. 1913–1917.
12. Ритус А.И. Исследование мандельштам-бриллюэновского рассеяния света в кристаллах и волоконной оптике // Труды ФИАН. – 1982. – Т. 137. – С. 3–80.
13. Лямов В.Е. Поляризационные эффекты и анизотропия взаимодействия акустических волн в кристаллах. – М.: Изд-во Моск. ун-та, 1983. – 224 с.
14. Когутич А.А., Євич Р.М., Біланич Р.М., Перечинський С.І. Мандельштам-брілюенівське розсіювання світла в кристалах типу $Sn_2P_2S_6$ // Науковий вісник УжНУ. Серія Фізика. – 2008. – №22. – С. 25–30.
15. Kohutych A.A., Yevych R.M., Perechinskii S.I., Vysochanskii Yu. M. Acoustic attenuation in ferroelectric $Sn_2P_2S_6$ crystals // Cent. Eur. J. Phys. – 2010. – V. 8, № 6. – P. 905–914.

Стаття надійшла до редакції 28.08.2013

R.M. Bilanych, A.A. Kohutych, R.M. Yevych, S.I. Perechinskii
Uzhhorod National University, 88000, Uzhhorod, Voloshin Str., 54

ANISOTROPY OF THE ELASTIC PROPERTIES OF SOLID SOLUTIONS $(Pb_ySn_{1-y})_2P_2S_6$

The hypersonic properties of photo-ferroelectric-semiconductor chalcogenide solid solutions $(Pb_ySn_{1-y})_2P_2S_6$ by Mandelstam-Brillouin spectroscopy have been investigated. Experimental studies were carried out at room temperature in 180^0, 90^0 and 90A geometries of light scattering. The article gives the built hypersonic velocity and attenuation for primary and intermediate crystallographic directions of above solid solutions. We found that the anisotropy of the elastic properties of crystals $(Sn_{0.90}Pb_{0.10})_2P_2S_6$ and $Sn_2P_2S_6$ at room temperature differs from observed for the compositions with y = 0.2, 0.3, 0.45 and 1. This is due to the fact that solid solutions with y = 0.1, as $Sn_2P_2S_6$, at room temperature are in ferroelectric phase.

Keywords: anisotropy, solid solutions, hypersonic speed, hypersonic attenuation, elastic properties.

Р.М. Биланич, А.А. Когутич, Р.М. Евич, С.И. Перечинский
Ужгородский национальный университет, 88000, Ужгород, ул. Волошина, 54

АНИЗОТРОПИЯ УПРУГИХ СВОЙСТВ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ $(Pb_ySn_{1-y})_2P_2S_6$

Исследованы гиперзвуковые свойства фотосегнетополупроводниковых халькогенидных твердых растворов $(Pb_ySn_{1-y})_2P_2S_6$ методом спектроскопии Мандельштама-Бриллюэна. Экспериментальные исследования проводились при комнатной температуре в 180^0, 90^0 и 90A геометриях рассеяния света. В статье сведены скорости и затухания гиперзвука для главных и промежуточных кристаллографических направлений вышеупомянутых твердых растворов. Обнаружено, что анизотропия упругих свойств кристаллов $(Sn_{0.90}Pb_{0.10})_2P_2S_6$ и $Sn_2P_2S_6$ при комнатной температуре $T_к$ отличается от наблюдаемой для составов с y = 0.2, 0.3, 0.45, 1. Это связано с тем, что кристаллы с y = 0 и 0.1 при $T_к$ находятся в сегнетоэлектрической фазе.

Ключевые слова: анизотропия, твердые растворы, гиперзвуковая скорость, затухание гиперзвука, упругие свойства.