МАНДЕЛЬШТАМ-БРІЛЛЮЕНІВСЬКЕ РОЗСІЮВАННЯ СВІТЛА В КРИСТАЛАХ ТИПУ $Sn_2P_2S_6$

А.А. Когутич, Р.М. Євич, Р.М. Біланич, С.І. Перечинський

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

Досліджено акустичні властивості сегнетоелектриків-напівпровідників $Sn_2P_2S_6$ та $Sn_2P_2(Se_{0.28}S_{0.72})_6$ методом спектроскопії Мандельштам-Бріллюена в 180° геометрії розсіювання при кімнатній температурі. Проведено порівняння одержаних значень для швидкостей гіперзвуку з даними, отриманими раніше в 90° геометрії розсіювання, та даними ультразвукових досліджень. Одержані результати добре узгоджуються, що свідчить про відсутність помітної дисперсії швидкості звуку в частотному діапазоні 10 МГц – 40 ГГц. Спостерігається дисперсія для $Sn_2P_2(Se_{0.28}S_{0.72})_6$ у напрямку [001], що може бути пов'язана із наближенням до точки Ліфшиця.

I. Вступ

Мандельштам-бріллюенівське розсіювання (МБР) світла – це молекулярне розсіювання, зумовлене дифракцією світла на пружній звуковій хвилі [1], тобто розсіювання відбувається на оптичних неоднорідностях, що викликані флуктуаціями тиску.

Спектри молекулярного розсіювання світла несуть в собі різноманітну інформацію про тонкі явища, що проявляються при взаємодії випромінювання з речовиною. Експериментальні дослідження в даній області дали поштовх для нового методу вивчення оптичних і акустичних властивостей речовини в різноманітних станах, наприклад, при фазових переходах в критичній області, в магнетиках, в напівпровідникових п'єзоелектриках в зовнішньому електричному полі, в прозорих і непрозорих діелектриках, напівпровідниках і металах, у в'язких рідинах і стеклах.

Метод розсіювання світла являється особливо придатним для вивчення фазових переходів в твердих тілах внаслідок тісного зв'язку між фононними нестабільностями й структурними фазовими переходами.

Вимірювання частотного зсуву компонент Мандельштама-Бріллюена дозволяє визначити швидкості поширення пружних хвиль, з яких можуть бути визначені пружні константи кристалів. Фотопружні константи можуть бути розраховані з вимірювання інтенсивності ліній в спектрах МБР. Цей метод має перевагу в тому, що не є необхідним створення збурення в середовищі і кристали вивчаються в близьких до механічної рівноваги умовах. На вимірювання майже не впливають граничні умови.

Сегнетоелектрики типу $Sn_2P_2S(Se)_6$ є перспективними матеріалами для використання їх як робоче середовище в теплових і акустичних приймачах. Цьому сприяють високі піроелектрична добротність і п'єзоелектрична чутливість. Кристали $Sn_2P_2S_6$ мають також хороше поєднання електрооптичних, акустооптичних і фоторефрактивних параметрів. Ці фактори визначають практичний інтерес до подальших досліджень вказаних матеріалів [2].

В даній роботі, вимірюючи спектри МБР в геометрії «на відбивання», ми дослідили швидкості поширення гіперзвукових хвиль в кристалах $Sn_2P_2S_6$ та $Sn_2P_2(S_{0.72}Se_{0.28})_6$ при частотах до 40 ГГц і провели порівняння із даними ультразвукових досліджень (~ 10 МГц). Вибір кристалу $Sn_2P_2(S_{0.72}Se_{0.28})_6$ зумовлений наявністю експериментально легко досяжної ($T_L \approx 285$ К) критичної точки Ліфшиця [3], що розділяє переходи другого роду із високосиметричної в сумірну їй низькосимтричну фазу від переходів другого роду в несумірну фазу.

II. Мандельштам-Бріллюенівське розсіювання світла

МБР зв'язане з флуктуаціями діелектричної сталої середовища $\Delta\varepsilon$, що виникають із-за флуктуації густини $\partial\rho$ в тепловій звуковій хвилі [6]. Середній квадрат (або корінь квадратний із нього) флуктуації $\left\langle \Delta\varepsilon^2 \right\rangle$ або $\sqrt{\left\langle \Delta\varepsilon^2 \right\rangle}$ є функцією часу. Падаючий на таку флуктуацію збуджуючий промінь світла частоти ω_0 буде розсіюватися, і поле розсіяної світлової хвилі також буде функцією часу. Іншими словами, факт часової залежності оптичних неоднорідностей веде до модуляції розсіяного світла.

Зрозуміло, що у різних флуктуаціях буде різний характер зміни з часом або, іншими словами, різна модуляційна функція $\Phi(t)$. Нехай монохроматичне світло, що збуджує розсіювання, є

$$E = E_0 \exp\left[i(\omega_0 t - \mathbf{kr})\right]. \qquad (1)$$

Тоді електричне поле розсіяного світла можна записати наступним чином:

$$E'(t) = E(t)\Phi(t). \qquad (2)$$

$\Phi(t)$ або середня величина флуктуацій $\sqrt{\left\langle \Delta\varepsilon^2 \right\rangle}$, викликана флуктуацією тиску, описується рівняннями, котрі мають силу і написані для середніх значень. У випадку флуктуацій тиску в ідеалізованому середовищі без втрат і дисперсії – це буде хвильова функція виду

$$\ddot{\Phi} - \upsilon\nabla^2\Phi = 0. \qquad (3)$$

Розв'язком хвильового рівняння (3), як відомо, може бути довільна функція відомого аргументу $t - \left(\frac{r}{\upsilon}\right)$, тому ми будемо шукати розв'язок (3) у формі

$$\Phi(t) = \Phi_0 \cos(\Omega_0 t - \mathbf{qr} - \varphi), \qquad (4)$$

де Φ_0, Ω_0, $\boldsymbol{q}$, $\boldsymbol{r}$ – максимальне значення $\Phi(t)$, циклічна частота, хвильовий вектор, координата відповідно і υ – швидкість звуку.

Таким чином, у цьому випадку модулююча функція $\Phi(t)$ змінюється за косинусоїдальним законом, і легко можна визначити $E'(t)$, з (2) та (4), а саме

$$E'(t) = \frac{\Phi_0 E_0}{2}[\exp\{i\left[(\omega_0 + \Omega_0)t - \mathbf{qr} - \varphi\right]\} + \\ + \exp\{i\left[(\omega_0 - \Omega_0)t + \mathbf{qr} + \varphi\right]\}]. \qquad (5)$$

З (5) слідує, що у розсіяному світлі будуть існувати два сателіти – стоксівський з частотою $\omega_0 + \Omega_0$ та антистоксівський з частотою $\omega_0 - \Omega_0$, а частота звукової хвилі, як слідує з (3) та (4), є $\Omega_0 = \upsilon q$.

Утворені в процесі модуляції розсіяного світла сателіти називаються компонентами Мандельштама - Бріллюена (КМБ), котрі вперше і незалежно були передбачені Мандельштамом і Бріллюеном [4, 5].

Із закону збереження енергії та імпульсу слідує, що

$$\omega_0 - \omega_S = \pm\Omega_0, \qquad \mathbf{k_0} - \mathbf{k_S} = \pm\mathbf{q}, \qquad (6)$$

де ω_S – частота розсіяного світла, Ω_0 – частота звукової (пружної) хвилі, $\mathbf{k_S}$ і $\mathbf{q}$ – хвильові вектори розсіяного світла і звукової хвилі, відповідно.

Оскільки $\frac{\Omega_0}{\omega_0}$ мале (~ 10^{-5}), можна вважати $|\mathbf{k_s}| \sim |\mathbf{k_0}|$, а

$$|q| = \frac{2\pi}{\Lambda} = \frac{4\pi n}{\lambda}\sin\frac{\theta}{2}. \qquad (7)$$

Тут Λ – довжина звукової хвилі, а θ – кут розсіювання.

З (6) знайдемо зв'язок між Ω_0, q та υ, а саме,

$$\Omega_0 = \upsilon q = \frac{4\pi n\upsilon}{\lambda}\sin\frac{\theta}{2} = 2n\frac{\upsilon}{c}\omega_0\sin\frac{\theta}{2}. \qquad (8)$$

Звідси слідує, що частотний зсув Ω від частоти ω_0, пропорційний відношенню швидкості звуку υ до швидкості світла c, показнику заломлення і синусу половини кута розсіювання:

$$\frac{\Delta\omega}{\omega_0} = \pm 2n\frac{\upsilon}{c}\sin\frac{\theta}{2}. \qquad (9)$$

Тут $\Delta\omega$ – зміщення частоти компоненти

Мандельштама-Бріллюена.

З виразів (8) і (9) слідує, що частоту випромінюваного звуку Ω_0 можна змінювати в широких межах, шляхом варіації кута спостереження розсіяного світла від $\Omega_0 = 0$ при $\theta = 0$ до $\Omega_0 = 2n\frac{\upsilon}{c}\omega_0$ при θ=180°.

Таким чином, відкривається можливість вивчення звукових хвиль, частота яких, варіацією кута розсіювання, може змінюватися на багато порядків [8].

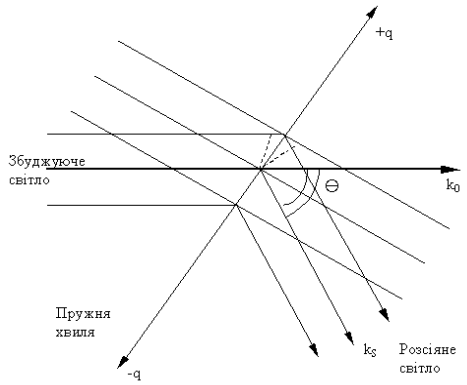

Рис. 1. Схема розсіювання (дифракції) світла на звуковій хвилі. **k₀, kₛ, q** - хвильові вектори падаючої, розсіяної світлової хвилі та звукової хвилі, відповідно; θ – кут розсіювання.

Пружні або звукові і гіперзвукові хвилі – це ті ж дебаївські теплові хвилі, число котрих рівне 3N, де N – кількість молекул або частинок в об'ємі досліджуваного зразка. Це величезна кількість звукових хвиль, які розповсюджуються в різноманітних напрямках об'ємного зразка. Саме тому, на перший погляд, здається, що нема ніякої надії вивчити властивості речовини на одній якій-небудь частоті Ω_0 з хвильовим вектором **q**. Рис. 1 допомагає зрозуміти, як це можна зробити експериментально. Якщо на досліджуваний зразок направити плоску світлову хвилю з хвильовим вектором **k₀**, то в напрямку **kₛ** буде спостерігатися дифраговане світло від ґратки, утвореної стоячою хвилею з такими $\pm\mathbf{q}$, котрі задовольняють (6) або умову Брегга. Цю останню можна записати наступним чином:

$$2\Lambda n \sin\frac{\theta}{2} = \lambda \ , \qquad (10)$$

де Λ – період "ґратки" або довжина звукової хвилі, λ – довжина світлової хвилі в пустоті.

Можна говорити про утворення стоячої "ґратки", оскільки серед великої кількості звукових хвиль завжди знайдуться хвилі з рівними по величині і протилежними по напрямку хвильовими векторами [6].

Отже, в прийнятій ідеалізованій моделі, де речовина не має втрат в дисперсії швидкості звуку, в спектрі розсіяного світла в рідині будуть спостерігатися два компоненти МБ, симетрично розміщені відносно ω_0. КМБ в цій моделі не мають скінченої ширини, але представляють собою δ – функцію. В ізотропному тілі, такому як скло, будуть спостерігатися дві КМБ, зумовлені повздовжнім звуком і дві КМБ, зумовлені поперечним звуком. У випадку анізотропного кристалу формула для частоти звуку Ω_0, або оптичного зміщення в спектрі $\Delta\omega$ буде наступною [8, 9]:

$$\Delta\omega = \Omega_0 = \omega_0 \frac{\upsilon(q)}{c}\sqrt{(n_i - n_s)^2 + 4n_i n_s \sin^2\frac{\theta}{2}} \qquad (11)$$

Тут n_i, n_s – коефіцієнти заломлення збуджуючого і розсіяного світла відповідно.

Враховуючи, що в кристалі в довільному напрямку може розповсюджуватися одна квазіповздовжня і дві квазіпоперечні хвилі („швидка" і „повільна"), а також, що положення компонент розрізняються при двох станах поляризації збуджуючого світла і двох поляризаціях розсіяного світла всього КМБ може бути 24, але при визначених поляризації і орієнтації кристала одночасно в спектрі можна спостерігати шість КМБ [6].

III. Методика експерименту

Дослідження розсіювання Мандельштама-Бріллюена проводилося на експериментальній установці, типова схема якої описана в [9]. Збудження розсіювання Мандельштам-Бріллюена проводилося випромінюванням He-Ne лазера (довжина хвилі випромінювання λ = 6328 Å). Аналіз розсіяного світла проводився під кутом 180°. Для дослідження використовувався трьохпрохідний тисковий інтерферометр

Фабрі-Перо.

Для визначення швидкості гіперзвукових хвиль отримані спектри розсіювання розкладалися на контурні лінії. Спектральні лінії описувалися формулою Лоренца. Швидкість звуку розраховувалася за формулою (11), де Ω_0 – компонента зміщення МБР, ω_0 – частота He-Ne лазера, θ – кут розсіювання, n_0, n_s – показники заломлення збуджуючого і розсіяного світла, V – швидкість звукової хвилі.

IV. Експериментальні дані та їх обговорення

Оскільки кристали типу $Sn_2P_2S_6$ належать до моноклінної сингонії і кут моноклінності рівний 91.15°, близький до 90°, то виявляється можливим використати так звану псевдоромбічну установку. В даній установці декартова вісь Y співпадає з напрямком [010], який перпендикулярний до площини симетрії (010) точкової групи m, а вісь X направлена вздовж напрямку [100]. Таким чином, вісь Z виявляється відхиленою від напрямку [001] приблизно па 1.15°. Вибір такої установки суттєвим чином не впливає на отримані результати, оскільки орієнтація досліджуваних кристалів була виконана з похибкою близько 1°.

Отримані спектри МБР для кристалів $Sn_2P_2S_6$ та $Sn_2P_2(Se_{0.28}S_{0.72})_6$ в різних напрямках при 180° геометрії розсіювання світла приведені на рис. 3, 5. Для порівняння наведено спектри при 90° геометрії розсіювання на рис. 2, 4. При позначенні геометрії експерименту вказано напрям збуджуючого і розсіяного світла, в дужках – його поляризація. На отриманих спектрограмах чітко спостерігаються спектральні лінії повздовжніх LA та поперечних TA акустичних фононів.

По даним спектрів МБР отримані значення швидкостей для різних кристалографічних напрямків кристалів $Sn_2P_2S_6$ та $Sn_2P_2(S_{0.72}Se_{0.28})_6$, які зведені в таблицю 1 та таблицю 2, відповідно. Для порівняння в таблиці також приведені наявні експериментальні значення швидкостей, що визначені при 90° геометрії розсіювання [11, 12] та ультразвуковим методом [13, 14].

Як видно з таблиці, значення швидкостей звуку співпадають у межах похибки. Це свідчить про відсутність помітної дисперсії в частотному діапазоні 10 МГц – 40 ГГц. Проте, для напрямку поширення [100], близько якого лежить напрямок вектора спонтанної поляризації, швидкості повздовжніх акустичних фононів в гіперзвуковому та ультразвуковому діапазоні помітно відрізняються. Це і не дивно, оскільки відомо, що у сегнетоелектриках вздовж полярної осі дисперсія може бути спричинена збуренням акустичною хвилею внутрішньої ступені вільності (створення нерівноважного розподілу поляризації). Така залежність пояснювалася у [10, 13] співвідношенням розмірів доменів та довжини пружної хвилі. Для $Sn_2P_2(Se_{0.28}S_{0.72})_6$ у напрямку [001], як видно з табл.2 та рис.6 наявна дисперсія швидкості повздовжнього звуку, що може бути пов'язано із наближенням до точки Ліфшиця і взаємодією між м'якими оптичними та акустичними фононами.

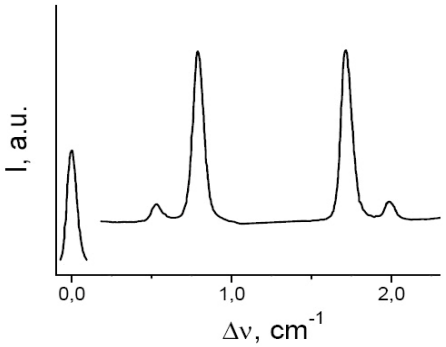

Рис. 2. Спектр МБР кристалу $Sn_2P_2S_6$ для $\vec{q}||$ [001] – $X\bar{Z}$ (XZ $X\bar{Z}$)XZ, при кімнатній температурі, θ = 90°.

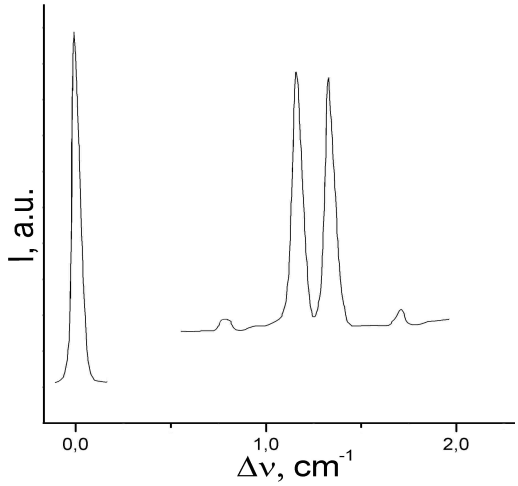

Рис. 3. Спектр МБР кристалу $Sn_2P_2S_6$ для $\vec{q}||$ [001] – Z(X XY)-Z, при кімнатній температурі, θ = 180°.

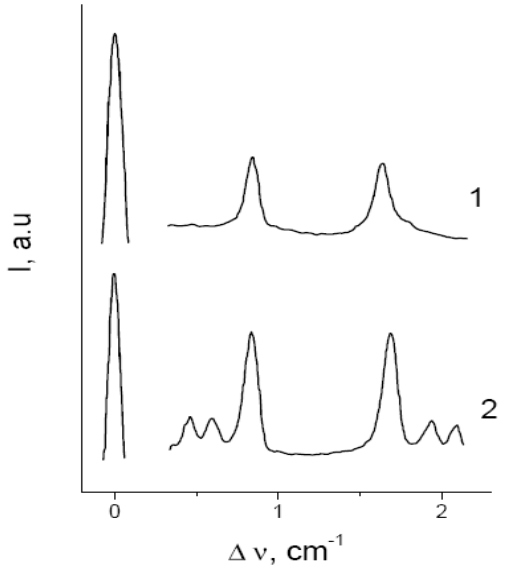

Рис. 4. Спектр МБР кристалу $Sn_2P_2(S_{0.72}Se_{0.28})_6$ з 1 – $\vec{q}||$ [110] – X(Z 0)Y, 2 – $\vec{q}||$ [011] – Z(X 0)Y, при кімнатній температурі, θ = 90°.

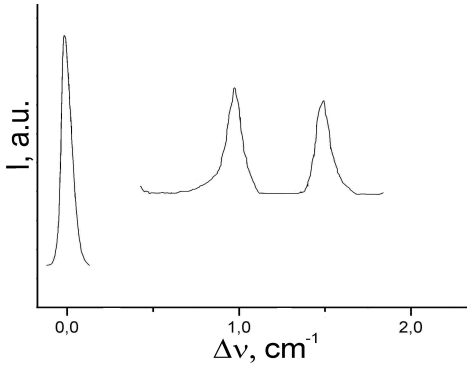

Рис. 5. Спектр МБР кристалу $Sn_2P_2(S_{0.72}\ Se_{0.28})_6$ з $\vec{q}||$ [010] – Y(Z Z)-Y, при кімнатній температурі, θ = 180°.

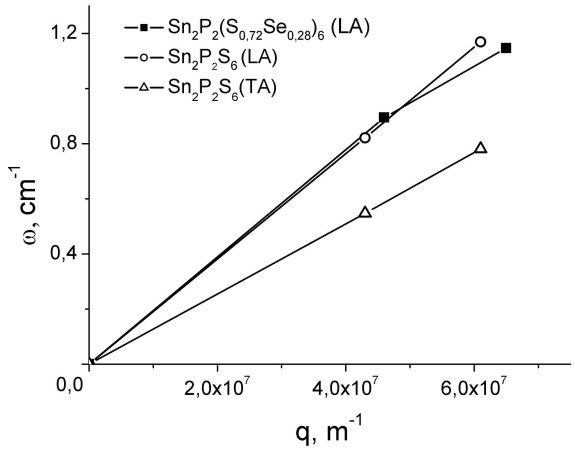

Рис. 6. Залежність частотного зсуву компонент МБР від величини хвильового вектора **q**, для напрямку [001] кристалів $Sn_2P_2S_6$ та $Sn_2P_2(S_{0.72}Se_{0.28})_6$.

Табл. 1. Значення швидкостей звуку в кристалі $Sn_2P_2S_6$ при кімнатній температурі вздовж різних кристалографічних напрямків (колонка 2 – гіперзвук, колонка 3 – гіперзвук за даними [11, 12], 4 – ультразвук [13, 14])

Напрямок	v_L, v_{T1}, v_{T2}, 10^3 *m/c* $\theta=180^\circ$	v_L, v_{T1}, v_{T2}, 10^3 *m/c* $\theta=90^\circ$	v_L, v_{T1}, v_{T2}, 10^3 *m/c*
[100]	–, –, –	3.5, 2.5, 2.2	2.7, 2.4, 2.3
[010]	3.3, 2.5, 2.1	3.0, 2.4, 2.1	3.0, –, 2.0
[001]	3.6, 2.4, –	3.6, 2.4, 2.1	3.8, –, –

Табл. 2. Значення швидкостей звуку в кристалі $Sn_2P_2(S_{0.72}Se_{0.28})_6$ при кімнатній температурі вздовж різних кристалографічних напрямків (колонка 2 – гіперзвук, колонка 3 –гіперзвук за даними [11, 12], 4 – ультразвук [14])

Напрямок	v_L, 10^3 *m/c* $\theta=180^\circ$	v_L, 10^3 *m/c* $\theta=90^\circ$	v_L, 10^3 *m/c*
[010]	3.0	–	3.0
[001]	3.3	3.7	–

V. Висновки

В даній роботі з допомогою спектроскопії мандельштам - брілюенівського розсіювання світла проведено дослідження акустичних властивостей сегнетоелектриків – напівпровідників $Sn_2P_2S_6$, та $Sn_2P_2(S_{0.72}Se_{0.28})_6$. Аналіз значень швидкостей при кімнатній температурі вказує, що отримані результати методом МБР (на різних частотах в діапазоні 14–40 ГГц збігаються з даними ультразвукових досліджень. Це свідчить про відсутність помітної дисперсії швидкості звуку в частотному діапазоні 10 МГц – 40 ГГц. Для кристалу $Sn_2P_2(Se_{0.28}S_{0.72})_6$ у напрямку [001] наявна дисперсія швидкості повздовжнього звуку може бути пов'язана із наближенням до точки Ліфшиця і взаємодією між м'якими оптичними та акустичними фононами.

Література

1. А.И. Ритус, // Труды ФИАН. 137 (1982)
2. Yu.M. Vysochanskii, T. Janssen, R Currat, R. Folk. et al. Phase transitions in ferroelectric phosphorous chalcogenide crystals. (Vilnius University Publishing House, 2006).
3. Ю.М. Высочанский, В.Ю. Сливка. Сегнетоэлектрики семейства $Sn_2P_2S_6$. Свойства в окрестности точки Лифшица. (Львов, 1994).
4. Л.И. Мандельштам. ЖРФХО. 58 (1926).
5. L. Brillouin. Ann. de Phys. 17 (1922).
6. И.Л. Фабелинский // УФН. 164, 9 (1994).
7. Yu.M. Vysochanskii, V.V. Mitrovcij, A.A. Grabar, S.I. Perechinskii, S.F. Motrija, J. Kroupa. Ferroelectrics. 237 (2000).
8. И.Л. Фабелинский. Молекулярное рассеяние света. (Наука, М., 1965).
9. А.И. Ритус. Исследование Мандельштам-Бриллюэновского рассеяния света в кристаллах и стеклах применительно к задачам квантовой электроники и волоконной оптики. // Труды ФИАН. 137 (Наука, М., 1982).
10. А.И. Ритус, Н.С. Рослик, Ю.М. Высочанский, А.А. Грабар, В.Ю Сливка // ФТТ. 27, 7 (1985).
11. R.M. Yevych, S.I. Perechinskii, A.A. Grabar et al. Temperature dependence of the Brillouin spectra in $Sn_2P_2S(Se)_6$ ferroelectric crystals // Cond. Matter Phys. 6, 2(23) (2003).
12. R.M. Yevych, S.I. Perechinskii, A.A. Grabar, Yu.M Vysochanskii. Temperature investigations of hypersound velocities in $Sn_2P_2(Se_xS_{1-x})_6$ ferroelectric mixed crystals // Ferroelectrics. 298 (2004).
13. В.Д. Валявичус, В.И. Самуленис, Ю.М. Высочанский и др. // ФТТ. 31, 7 (1989).
14. V.Samulionis, J. Banys, Yu. Vysochaskii, // Ferroelectrics. 257 (2001).

BRILLOUIN SCATTERING OF LIGHT IN $Sn_2P_2S_6$ TYPE FEROELECTRIC CRYSTALS

A.A. Kohutych, R.M. Yevych, R.M. Bilanych, S.I. Perechinskii

Uzhhorod National University, 88000, Uzhhorod, Voloshin, 54

The acoustic properties of $Sn_2P_2S_6$ and $Sn_2P_2(Se_{0.28}S_{0.72})_6$ ferroelectrics - semiconductors are investigated by the method of Brillouin spectroscopy at 180° scattering geometry at room temperature. The obtained values of hypersound velocity coincide with ultrasonic data. It means that we have not dispersion of sound velocity in the frequency range of 10 MHz – 40 GHz. Observed dispersion of longitudinal sound velocity for $Sn_2P_2(Se_{0.28}S_{0.72})_6$ in direction [001], can be related to approaching to the Lifshits point.