

УДК 537.226

**СКОРОСТЬ И ПОГЛОЩЕНИЕ УЛЬТРАЗВУКА  
В СЕГНЕТОЭЛЕКТРИКЕ С НЕСОРАЗМЕРНОЙ ФАЗОЙ  $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$** *В. Д. Валявичюс, В. И. Самуленис, Ю. М. Высочанский, М. М. Майор,  
М. И. Гурзан*

Для кристаллов  $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$  приводятся результаты измерений температурных зависимостей продольного ультразвука в направлении трех главных кристаллографических осей. При фазовых переходах из нормальной фазы в несоразмерную и из несоразмерной в сегнетоэлектрическую имеют место критические аномалии скорости и поглощения ультразвуковых волн. Во всем температурном интервале существования несоразмерной фазы наблюдаются дополнительное поглощение, а также аномальный гистерезис скорости и поглощения, связанные с доменоподобными состояниями. В сегнетоэлектрической фазе для продольной волны, распространяющейся вдоль оси  $X$ , обнаружена частотная дисперсия скорости, наличие которой, как и для  $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ , объясняется неоднородностью поляризации в направлении сегнетоэлектрической оси  $X$ . Кроме этого, в сегнетофазе имеются дополнительные доменные пики поглощения.

Ультразвуковые методы дают важную информацию о несоразмерных фазовых переходах и о самой несоразмерной фазе в сегнетоэлектриках [1]. Одним из представителей сегнетоэлектриков с несоразмерной фазой являются кристаллы  $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$  [2] — представители нового класса полупроводниковых халькогенидов, где впервые для структурных превращений обнаружена точка Лифшица [3]. Известно, что структурные фазовые переходы в несоразмерные фазы сопровождаются своеобразным диэлектрическим [4] и упругим гистерезисом [1]. Нужно отметить, что в кристаллах  $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$  этот диэлектрический гистерезис уже был ранее обнаружен [5]. Вместе с тем в полупроводниковых сегнетоэлектриках, таких как  $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ , который также является представителем этого семейства халькогенидов, обнаружена дисперсия скорости продольных ультразвуковых волн (УЗВ), распространяющихся вдоль сегнетоэлектрической оси [6]. Нужно отметить, что интерпретация гистерезисных явлений, связывающая их с образованием доменоподобной модуляции несоразмерной фазы вблизи  $T_c$ , не является исчерпывающей [7]. Поэтому необходимы эксперименты по исследованию гистерезисных явлений диэлектрических и упругих параметров во всей области существования несоразмерной фазы. При этом ориентационная зависимость аномального гистерезиса скорости и поглощения УЗВ может дать информацию о пространственном распределении доменных стенок в несоразмерной фазе. Такие эксперименты ранее не проводились, хотя исследованию скорости и поглощения ультразвука в  $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$  посвящена работа [8]. Здесь ультразвуковой метод в основном применялся только для индикации фазовых переходов и аномалия гистерезисных явлений не была обнаружена.

В настоящей работе представлены результаты исследований температурных зависимостей скорости и коэффициента поглощения продольных УЗВ в монокристаллах  $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ , включая области фазовых переходов, в диапазоне частот 10—30 МГц. Измерения проведены в ромбической кристаллографической установке вдоль направлений [100] ( $X$ ), [010] ( $Y$ ) и [001] ( $Z$ ). Акустические свойства изучались импульсным ультразвуковым

методом. Изменения скорости и коэффициента поглощения фиксировались одновременно.

Аномалии скорости и поглощения при фазовых переходах наиболее ярко выражены при распространении УЗВ вдоль оси  $Y$  (рис. 1, 2). Из этих

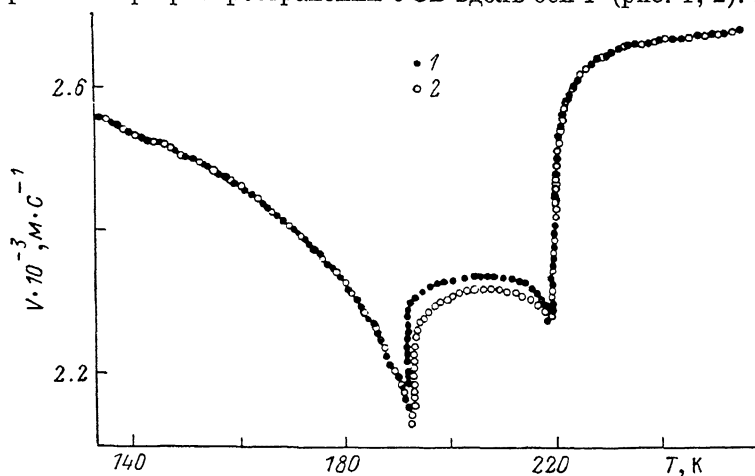


Рис. 1. Температурная зависимость скорости продольных УЗВ, распространявшихся в кристалле  $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$  в направлении оси  $[010]$  на частоте 10 МГц при охлаждении (1) и нагревании (2) образца.

рисунков видно, что в низкотемпературной сегнетоэлектрической фазе, когда существует линейная связь поляризации с упругой деформацией, поглощение можно описать механизмом Ландау—Халатникова, однако дополнительные пики указывают на доменный вклад в поглощение УЗВ. Температурный ход зависимости скорости ниже  $T_c = 193$  К, видимо, можно

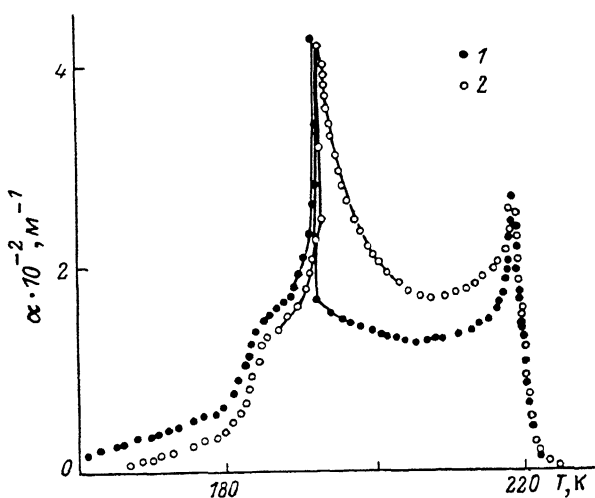


Рис. 2. Температурная зависимость коэффициента поглощения продольных УЗВ, распространявшихся в кристалле  $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$  в направлении оси  $[010]$  на частоте 10 МГц при охлаждении (1) и нагревании (2) образца.

объяснить первородностью фазового перехода, и тогда в разложении термодинамического потенциала имеется член шестого порядка по поляризации. Относительное изменение скорости продольных УЗВ в низкотемпературной фазе составляет около 15 %, что значительно больше, чем получено в работе [8]. При температуре фазового перехода 1-го рода наблюдаются резкие изменения скорости и коэффициента поглощения. Температурный гистерезис вблизи  $T_c$  составляет примерно 1 К. В несоизмерной

фазе поглощение УЗВ увеличивается, а скорость уменьшается при приближении к  $T_c$ . Это особенно заметно, когда измерения проводились при нагревании образца (рис. 1, 2, кривые 1). Это не может быть связано с вкладом амплитудона, который основной вклад вносит в поглощение

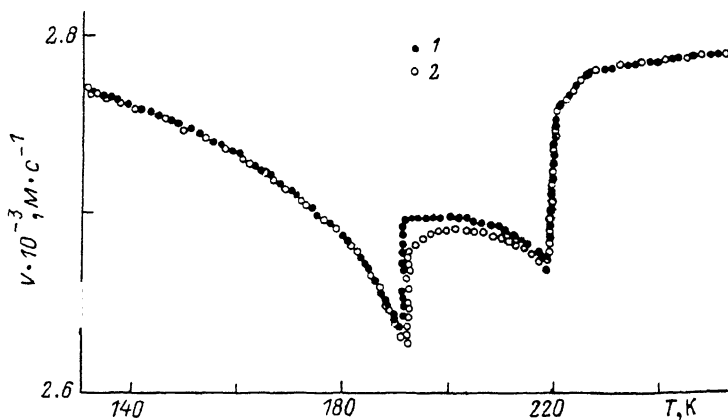


Рис. 3. Температурная зависимость скорости продольных УЗВ, распространявшихся в кристалле  $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$  в направлении оси 001 на частоте 10 МГц при охлаждении (1) и нагревании (2) образца.

и изменение скорости УЗВ только вблизи фазового перехода из несоизмерной в нормальную фазу [1]. Во всем температурном интервале в несоизмерной фазе наблюдается заметный аномальный гистерезис скорости и коэффициента поглощения. Относительная величина гистерезиса скорости в непосредственной близости к  $T_c$  составляет около 2 % от скорости

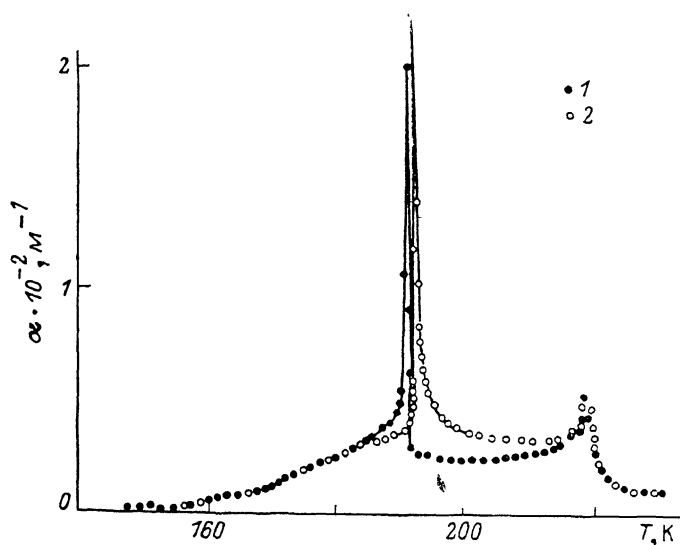


Рис. 4. Температурная зависимость коэффициента поглощения продольных УЗВ, распространявшихся в кристалле  $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$  в направлении оси [001] на частоте 10 МГц при охлаждении (1) и нагревании (2) образца.

УЗВ для этой моды. Аномальный температурный гистерезис наблюдается при циклическом изменении температуры во всей области несоизмерной фазы, как и в случае  $(\text{NH}_4)_2\text{BeF}_4$  [7], только амплитуда по скорости или по поглощению уменьшается при приближении к  $T_c$  и исчезает при  $T > T_c$ . Видимо, за такой гистерезис ответственны доменоподобные состояния, которые «зацепляются» за базисную решетку, и несовершенства

кристаллической решетки, приводя к очень медленному установлению равновесия в несоразмерной фазе [9].

Изменение скорости и аномальное поглощение при фазовом переходе из нормальной в несоразмерную фазу  $T \approx 220$  К очень похоже на поведение этих характеристик в  $K_2SeO_4$  и  $NaNO_2$  [10-12]. Такое поведение объясня-

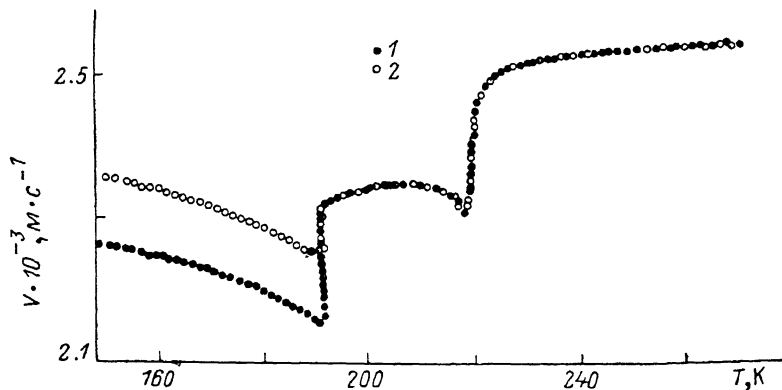


Рис. 5. Температурная зависимость скорости продольных УЗВ, распространявшихся в кристалле  $Sn_2P_2Se_6$  в направлении оси [100] при охлаждении образца на частотах 10 (1) и 30 МГц (2).

ется взаимодействием УЗВ с амплитудоном [1]. При распространении продольной УЗВ вдоль оси  $Z$  температурные зависимости скорости и поглощения аналогичны измеренным вдоль оси  $Y$ , только изменения  $\alpha_z$  и  $V_z$  в этом случае меньше (рис. 3, 4). В несоразмерной фазе аномальный температурный гистерезис по скорости и поглощению тоже меньше, что свидетельствует об анизотропии взаимодействия УЗВ с доменоподобными состояниями. По соответствующим разностям скорости  $\Delta V_Y$  и поглощения  $\Delta \alpha_Y$  при охлаждении и нагревании вблизи  $T_c$  при  $T = 194.5$  К по обычной релаксационной формуле  $\Delta \alpha_Y = \Delta V_Y / V_Y^2 \omega^2 \tau$  можно рассчитать характерное время релаксации этой доменоподобной си-

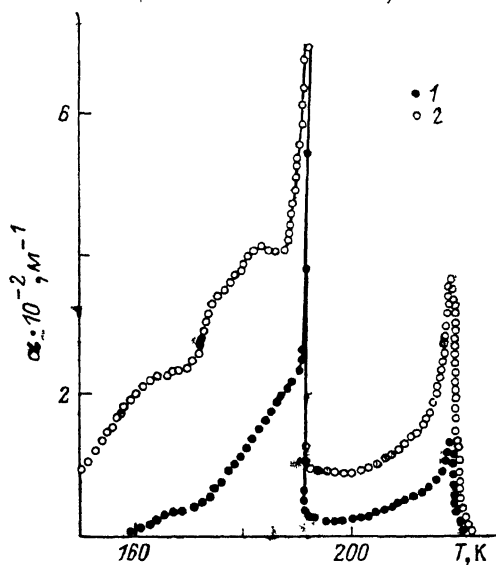


Рис. 6. Температурная зависимость коэффициента поглощения продольных УЗВ, распространявшихся в кристалле  $Sn_2P_2Se_6$  в направлении оси [100] при охлаждении образца на частотах 10 (1) и 30 МГц (2).

стемы в поле упругих напряжений. По нашим расчетам, время  $\tau$  имеет значение порядка  $6 \cdot 10^{-9}$  с.

При распространении продольной УЗВ вдоль сегнетоэлектрической оси  $X$  в несоразмерной фазе и вблизи  $T_c$  температурные зависимости скорости и поглощения соответствуют аналогичным зависимостям, полученным для волн со смещением  $U_Y$  и  $U_Z$ . При этом частотная дисперсия скорости мала (рис. 5, 6). Однако в низкотемпературной сегнетоэлектрической фазе температурная зависимость скорости для волны со смещением  $U_X$  существенно отличается от зависимостей для волн  $U_Y$  и  $U_Z$ . При этом скачок скорости при  $T_c$  на частоте 30 МГц существенно меньше, чем на

10 МГц (рис. 5, кривые 1, 2). Аналогичная частотная зависимость нами наблюдалась в сегнетофазе для  $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_8$  [13]. Это мы связываем в основном с наличием неоднородной спонтанной поляризации, т. е. наличием встречных доменов. Тогда дальнедействующие диполь-дипольные силы не могут подавлять аномалий скорости и поглощения УЗВ вдоль сегнетоэлектрической оси (особенно при низких частотах). Конечно, на частотные и температурные зависимости  $V$  и  $\alpha$  влияет и взаимодействие звука с доменами и дислокациями, на что указывают характерные максимумы зависимости  $\alpha=f(T)$  на частоте 30 МГц (рис. 6, кривая 2). Нужно отметить, что при понижении температуры в монодоменизированных образцах  $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$  при  $T_c$  первого рода действительно наблюдается резкое увеличение (скачок) скорости для моды  $U_x$ , как и в случае  $\text{NaNbO}_3$  [10], что и должно наблюдаться при наличии дальнедействия. Что касается аномального температурного гистерезиса в несоизмерной фазе для волны  $U_x$ , то он существует во всем температурном интервале несоизмерной фазы. Однако  $\Delta\alpha_x$  и  $\Delta V_x$  имеют промежуточные значения между  $\Delta\alpha_y$ ,  $\Delta V_y$  и  $\Delta\alpha_z$ ,  $\Delta V_z$  и коррелируют с анизотропией скачков скорости при фазовом переходе из нормальной в несоизмерную фазу. Это свидетельствует, по-видимому, о пространственной стабилизации фазы статической волны смещений, реализующейся в непосредственной близости к  $T_c$ , что уже отмечалось ранее в работах [7, 14].

### С п и с о к л и т е р а т у р ы

- [1] Lemanov V. V., Esayan S. K. // *Ferroelectrics*. 1987. V. 73. N 1—2. P. 125—144.
- [2] Парсамян Т. К., Хасанов С. С., Шехтман В. Ш., Высоканский Ю. М., Сливка В. Ю. // *ФТТ*. 1985. Т. 27. № 11, С. 3327—3331.
- [3] Гомоннай А. В., Грабар А. А., Высоканский Ю. М., Беляев А. Д., Мачулин В. Ф., Гурзан М. И., Сливка В. Ю. // *ФТТ*. 1981. Т. 23. № 12. С. 3602—3606.
- [4] Бржезина Б., Ванек П., Есаян С. Х., Караев А. Д., Леманов В. В. // *ФТТ*. 1986. Т. 28. № 9. С. 2802—2807.
- [5] Майор М. М., Коперлес Б. М., Высоканский Ю. М., Гурзан М. И. // *ФТТ*. 1984. Т. 26. № 3. С. 690—695.
- [6] Валявичюс В. Д., Самуленис В. И., Гурзан М. И. // *ФТТ*. 1987. Т. 29. № 12. С. 3703—3706.
- [7] Струков Б. А., Рагула Е. П. // *ФТТ*. 1988. Т. 30. № 7. С. 2194—2196.
- [8] Гомоннай А. В., Беляев А. Д., Мачулин В. Ф., Корда Н. Ф., Сливка В. Ю. // *ФТТ*. 1981. Т. 23. № 6. С. 1623—1625.
- [9] Unruh H.-G. // *J. Phys. C*. 1983. V. 16. N 17. P. 3245—3255.
- [10] Hatta J., Shimizu Y., Hamano K. // *J. Phys. Soc. Jap.* 1978. V. 44. N 6. P. 1887—1893.
- [11] Rehwald W., Vonlanthen A., Kruger J. K. et al. // *J. Phys. C*. 1980. V. 13. N 20. P. 3823—3834.
- [12] Есаян С. Х., Леманов В. В., Маматкулов Н. // *ФТТ*. 1981. Т. 23. № 7. С. 2048—2051.
- [13] Valevichius V., Samulionis V., Skritskij V. // *Ferroelectrics*. 1988. V. 79. P. 225—228.
- [14] Лебедев Н. И., Леванюк А. П., Сигов А. С. // *ЖЭТФ*. 1987. Т. 92. № 1. С. 248—257.

Вильнюсский государственный  
университет им. В. Капсукаса  
Вильнюс

Ужгородский государственный университет  
Ужгород

Поступило в Редакцию  
1 декабря 1988 г.  
В окончательной редакции  
14 февраля 1989 г.