

УДК 548,0:535

О. Г. ВЛОХ, И. В. КУТНЫЙ, Л. А. ЛАЗЬКО и В. Я. НЕСТЕРЕНКО

ЭЛЕКТРОГИРАЦИЯ КРИСТАЛЛОВ И ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ

Среди эффектов, спонтанно возникающих при сегнетоэлектрических фазовых переходах, хорошо известны линейный и квадратичный электрооптические эффекты, проявляющиеся в изменении преломляющих свойств кристаллов (действительных показателей преломления) и описываемые полярными тензорами третьего и четвертого рангов. Исходя из общих симметричных соображений, основанных на принципах Кюри и Неймана, можно ожидать, что сегнетоэлектрические фазовые переходы будут сопровождаться также изменением гирационных свойств кристаллов (спонтанной оптической активностью или электрогирацией) [1—3], связанных с мнимой частью комплексного показателя преломления.

При этом в некоторых случаях вследствие понижения симметрии при переходе в сегнетоэлектрическую фазу в оптически неактивном кристалле может спонтанно возникнуть эта активность. Например, оптически неактивные в параэлектрической фазе кристаллы триглицинсульфата (ТГС) при переходе в сегнетоэлектрическую фазу разбиваются на домены, которые теряют центр симметрии и в принципе должны обладать оптической активностью. Домены с противоположными направлениями спонтанной поляризации имеют в ТГС одинаковую ориентацию оптических индикатрис, но отличаются знаком вращения плоскости поляризации света (энантиоморфизмом) [4, 5]. Наблюдение оптической активности в отдельных доменах практически недоступно в связи с малыми размерами доменов и незначительностью эффекта. Наблюдение этого эффекта во всем объеме кристалла может оказаться возможным при монодоменизации кристалла внешним полем.

В настоящем сообщении представлены результаты исследования оптической активности кристаллов ТГС, обусловленной спонтанной поляризацией.

Исследования проводились на образцах толщиной 0,705 см, вырезанных перпендикулярно к оптической оси и монодоменизированных электрическим полем ($E = 4,54 \text{ кэ} \cdot \text{см}^{-1}$), создаваемым в направлении оптической оси при помощи прозрачных электродов из закиси олова, напыленной на стекло. В направлении оптической оси пропускался линейно поляризованный пучок света от гелий-неонового лазера ($\lambda = 632,8 \text{ нм}$). При установке анализатора в скрещенное положение наблюдалась известная интерференционная коноскопическая картина. Затемненный центр (изогира) этой кратины проектировался и диафрагмировался на фотокатод фотоумножителя ФЭУ-22. При различных температурах, стабилизированных с точностью $\pm 0,1^\circ$, регистрировался уровень сигнала на осциллографе С1-19Б, вызванный фототоком при модуляции света оптуратором.

Величина сигнала при отсутствии поля на кристалле соответствовала условиям компенсации оптической активности в полидоменном кристалле. При наложении поля независимо от его знака уровень сигнала увеличивался, что соответствовало условиям суммирования активности при монодоменизации. Поворотом анализатора на определенный угол в направле-

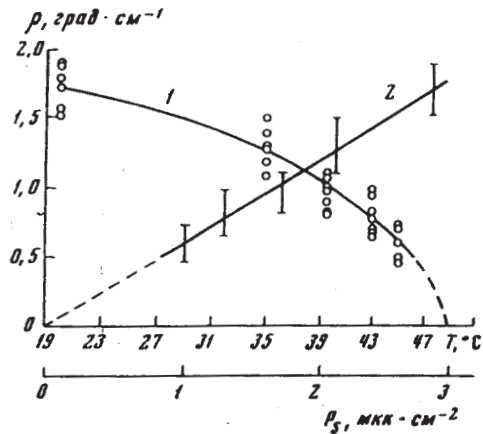
нии, зависящем от знака поля, уровень сигнала можно было привести к уровню, наблюдаемому без поля. Определенный таким образом угол поворота анализатора соответствовал углу поворота плоскости поляризации линейно поляризованного света в монокристалле.

Однако чувствительность такого метода очень низка. Ее удалось увеличить при установке плоскости поляризации анализатора под углом 45° к плоскости поляризации падающего на кристалл пучка света. При этом интерференционная коноскопическая картина изменялась и пропускание в центре картины в отсутствие поля на кристалле составляло 50% от пропускания при установке анализатора параллельно плоскости поляризации луча. При подаче на кристалл монокристаллического напряжения уровень сигнала на осциллографе увеличивался или уменьшался в зависимости от знака поля. В соответствии с этим изменялось направление поворота анализатора до компенсации изменения интенсивности, что связано с изменением знака энантиоморфизма при переполяризации кристалла внешним полем.

Следует отметить, что в процессе измерений наряду с эффектом спонтанной электрогирации возникали термооптический и спонтанный электрооптический эффекты, которые вели к изменению угла между оптическими осями (в интервале $20 \div 49^\circ \text{C}$ оптическая ось смещалась на угол $\sim 20^\circ$) и сползанию коноскопической картины. Поэтому при изменении температуры проводилась юстировка кристалла поворотом его на определенный угол. Индуцированный электрооптический эффект, возникающий при монокристаллизации кристалла, также вызывал незначительное смещение коноскопической картины, что требовало при измерении уровня сигнала без поля и при поле, посредством микровинта тщательно устанавливать фотоумножитель с диафрагмой. Измерения при различных температурах проводились с одинаковым напряжением на кристалле. Влияние на полученные результаты изменения эффективной толщины кристалла (вследствие вышеупомянутого поворота кристалла) ничтожно мало и находится в пределах точности эксперимента. При монокристаллизации и переполяризации кристалла проводилась электрическая тренировка, что давало возможность избежать погрешностей, обусловленных гистерезисом поляризации.

Таким образом, наличие хорошо воспроизводимой спонтанной оптической активности в сегнетоэлектрической фазе может быть критерием получения монокристаллического состояния.

Однако, несмотря на тщательную разработку методики исследований и большую точность измерений угла поворота плоскости поляризации ($\pm 15''$), при многократных измерениях наблюдается значительный разброс точек, обусловленный флуктуациями уровня сигнала на осциллографе за счет шумов, так как измерения проводились на пределе чувствительности электронной части установки. При переходе в параэлектрическую фазу, как и следовало ожидать, уровень сигнала по центру коноскопиче-



Зависимость удельного вращения плоскости поляризации света в кристалле ТГС от температуры (1) и спонтанной поляризации (2)

ской картины в пределах шумовых флуктуаций при отсутствии и наличии поля на кристалле оставался одинаковым в широком диапазоне температур.

Определенная таким образом зависимость удельного вращения плоскости поляризации света ρ вдоль оптической оси кристалла ТГС от температуры и спонтанной поляризации представлена на рисунке. Эти результаты несколько отличаются от данных [6], однако наиболее существенным является подтверждение линейной зависимости величины ρ от спонтанной поляризации, что дает нам основание принципиально изменить интерпретацию наблюдаемого эффекта по сравнению с принятой в [6] и рассматривать его как спонтанный электрогирационный эффект. Дополнительными аргументами в пользу такой интерпретации являются экспериментально обнаруженный недавно [3, 7] индуцированный электрогирационный эффект в кристаллах кварца и те общие следствия, которые вытекают из рассмотрения симметричных свойств аксиальных тензоров третьего [1, 8] и четвертого [1, 9] рангов. Так, в центросимметричных кристаллах может возникать только линейный электрогирационный эффект, в то время как электрооптический эффект в этих кристаллах имеет квадратичный характер.

Таким образом, для описания наблюдаемого эффекта в кристаллах ТГС следует использовать аксиальный тензор третьего ранга для исходной параэлектрической фазы (класс $2/m$, ось 2 параллельна оси Y). При этом уравнение электрогирации в матричной форме примет вид:

$$\begin{array}{cccc}
 & E_1 & E_2 & E_3 \\
 g_{11} & 0 & \gamma_{12}^* & 0 \\
 g_{22} & 0 & \gamma_{22}^* & 0 \\
 g_{33} & 0 & \gamma_{32}^* & 0 \\
 g_{23} & \gamma_{41}^* & 0 & \gamma_{43}^* \\
 g_{31} & 0 & \gamma_{32}^* & 0 \\
 g_{12} & \gamma_{61}^* & 0 & \gamma_{63}^*
 \end{array}$$

где g_{ij} — компоненты аксиального тензора гирации (в общем случае приращения гирации), γ_{jk}^* — компоненты аксиального тензора электрогирации (звездочка, как и в [8], указывает на связь этих коэффициентов с компонентами тензора гирации, а не с экспериментально измеренными величинами удельного вращения плоскости поляризации света или азимута эллипса поляризации), E_k — компоненты напряженности электрического поля по кристаллофизическим осям.

Не прибегая к дополнительным индексам для обозначения компонент тензора спонтанной электрогирации и принимая во внимание, что в кристаллах ТГС спонтанная поляризация P_s направлена вдоль оси 2, выражение для спонтанной электрогирации запишем в виде

$$G = \gamma_{11}^* P_s l_1^2 + \gamma_{22}^* P_s l_2^2 + \gamma_{32}^* P_s l_3^2 + 2\gamma_{52}^* P_s l_3 l_1,$$

где l_i — направляющие косинусы волновой нормали.

Учитывая, что в нашем случае свет распространяется вдоль оптической оси, лежащей в плоскости XU , и обозначая угол между осью X и оптической осью через φ (половина тупого угла между оптическими осями, $\varphi = 58,9^\circ$ для $\lambda = 632,8 \text{ нм}$), получим параметрическое уравнение спонтанной электрогирации

$$G = (\gamma_{12}^* \cos^2 \varphi + \gamma_{22}^* \sin^2 \varphi) P_s.$$

т. е. зависимость удельного вращения плоскости поляризации вдоль оптической оси от спонтанной поляризации определяется соотношением

$$\rho = \frac{\pi}{\lambda n_z} G = \frac{\pi}{\lambda n_z} (\gamma_{12}^* \cos^2 \varphi + \gamma_{22}^* \sin^2 \varphi) P_1,$$

где n_z — показатель преломления волны, распространяющейся вдоль оптической оси [10].

В итоге, исходя из данных, приведенных на рисунке, находим величину коэффициентов спонтанного электрогирационного эффекта в кристаллах ТГС $0,2668\gamma_{12}^* + 0,7410\gamma_{22}^* = (1,09 \pm 0,24) \cdot 10^{-10}$ ед. CGSE.

Следовательно, можно констатировать, что монокристаллы ТГС при переходе в сегнетоэлектрическую фазу становятся оптически активными; этот эффект можно трактовать как спонтанный линейный электрогирационный эффект.

Учитывая, что полученные экспериментальные результаты хорошо согласуются с феноменологическим описанием спонтанной электрогирации кристаллов ТГС, уместно отметить ряд общих особенностей спонтанной электрогирации [3], возникающей при фазовых переходах. Кроме упомянутого выше линейного характера спонтанной электрогирации при наличии центра симметрии в параэлектрической фазе, отметим, что в сегнетоэлектриках с исходной ацентричной параэлектрической фазой спонтанный электрогирационный эффект, как и спонтанный электрооптический эффект может быть либо линейным, либо квадратичным. Условия реализации в этом случае того или иного эффекта определяются формой аксиальных тензоров исходного класса симметрии и направлением спонтанной поляризации.

При возникновении антиполяризации действие внутреннего поля можно считать эквивалентным [11] влиянию на свойства кристаллов полярного тензора второго ранга, т. е. может реализоваться только квадратичная спонтанная электрогирация. Следовательно, кристаллы в параэлектрической фазе должны быть ацентричными, поскольку квадратичная электрогирация возможна [9] лишь в ацентричных кристаллах. Таких ограничений на возникновение квадратичного электрооптического эффекта при спонтанной антиполяризации нет, т. е. возникновение спонтанной антиполяризации сопровождается спонтанным квадратичным электрооптическим эффектом независимо от того, центросимметрична или ацентрична исходная параэлектрическая фаза. Отсюда следует, что в антисегнетоэлектриках домены не будут проявлять энантиморфных состояний, а в сегнетоэлектриках с центросимметричной параэлектрической фазой они энантиморфны, и знак оптической активности будет меняться при переполяризации кристалла.

Львовский государственный университет
им. Ив. Франко

Литература

1. Aizu K. Phys. Rev., 134, 701 (1964).
2. Shuvalov L. A., J. Phys. Soc. Japan, 28, Suppl., 38 (1970).
3. Влох О. Г., Письма ЖЭТФ, 13 (1971).
4. Шувалов Л. А., Александров К. С., Желудев И. С., Кристаллография, 4, 130 (1959).
5. Zheludev I. S., Proc. Indian. Acad. Sci., 57, 361 (1963) (см. также И. С. Желудев. Физика кристаллических диэлектриков, «Наука», М., 1968).
6. Nemelbracht K., Unguh H.-G., Zeit. angew. Phys., 28, 285 (1970).
7. Влох О. Г., Укр. физ. ж., 15, 759 (1970); Укр. физ. ж., 16, 4 (1971).
8. Желудев И. С., Кристаллография, 9, 501 (1964).
9. Влох О. Г., Крушельницкая Т. Д., Кристаллография, 15, 587 (1970).
10. Иванов Н. Р., Зотов В. Ф., Кристаллография, 11, 924 (1966).
11. Влох О. Г., Укр. физ. ж., 10, 1001 (1965).