

ОПТИЧНЕ ДВОПРОМЕНЕЗАЛОМЛЕННЯ КРИСТАЛІВ ДЕЙТЕРОВАНОГО ТРИГЛІЦИНСУЛЬФАТУ

О.С.Кушнір, Р.Я.Шопа, П.О.Нек, І.І.Половинко

Львівський національний університет імені Івана Франка,
кафедра нелінійної оптики, вул. Тарнавського, 107, Львів, 79017
e-mail: oskushnir@yahoo.co.uk

У роботі виконано прецизійні експериментальні дослідження та інтерпретацію впливу сегнетоелектричного фазового переходу (ФП) на оптичне двоприменезаломлення дейтерованого тригліцинсульфату (ДТГС, вміст дейтерію $x \approx 0,7$). Проаналізовано критичну поведінку в околі точки ФП та визначено електрооптичні характеристики. Показано, що критична поведінка ДТГС кількісно описується в рамках підходу першої флуктуаційної поправки.

Оскільки оптичні сприйнятності виявляють високу чутливість до фазових перетворень, їхні дослідження широко використовують у фізиці твердого тіла. Об'єктами дослідження в цій роботі були представники відомої родини тригліцинсульфату (ТГС) – кристали дейтерованого тригліцинсульфату (ДТГС), що зазнають сегнетоелектричного фазового переходу (ФП) другого роду зі зміною точкової симетрії $2/m \rightarrow 2$, а предметом – прояви ФП в їхньому оптичному двоприменезаломленні (ДПЗ). Треба зазначити, що з літератури відомі результати для ДПЗ лише для окремих ступенів дейтерування ($x \approx 0,7$ [1, 2] і $0,9$ [3]), причому дані [1, 2] недостатньо докладні для кількісного аналізу впливу ФП, а недоліком [3] є відсутність даних для високих температур у параелектричній фазі.

Кристали ДТГС, раніше надані в наше розпорядження професором Л.О.Шуваловим, характеризувалися ступенем дейтерування $x \approx 0,7$ (точка Кюрі $T_C \approx 329$ К) [1, 2]. Для експерименту ми підготували зразок ДТГС полярного u -зрізу розмірами $6 \times 4 \times 4,75$ мм³ з поверхнями достатньо високої оптичної якості. Оптичні вимірювання було виконано на універсальному нуль-поляриметрі, описаному в [4], за до-

помогою стандартної методики Сенармона. Оскільки специфікою низькосиметричних кристалів ДТГС є температурні зміни орієнтації кристалофізичних осей x і z , а згадана методика передбачає незмінне “діагональне” положення кристала між поляризаторами, для запобігання появи систематичних похибок (див. аналіз [4]), у процесі вимірювань ми постійно компенсували поворот оптичної індикатриси шляхом синхронного повороту поляризатора та компенсатора на кут, визначений даними [1]. Температуру кристала змінювали в режимі неперервного нагрівання зі швидкістю $dT/dt \approx 23$ К/год і вимірювали з точністю, вищою за $0,05$ К. Для уникнення структурної уніполярності та “заморожування” доменної структури безпосередньо перед вимірюваннями зразок відпалювали при $T \approx 360$ К протягом 20 год і повільно охолодили до кімнатної температури.

У порівнянні температурної поведінки ДПЗ Δn і параметра порядку ФП і визначенні електрооптичних параметрів кристалів ДТГС треба враховувати можливі відмінності характеристик сегнетоелектриків, одержаних для різних зразків (див. обговорення в [1]). Для уникнення цієї проблеми ми провели вимірювання спонтанної поляризації на тому ж зразку,

використовуючи стандартну схему Сойера-Тауера ($dT/dt \approx 38$ К/год).

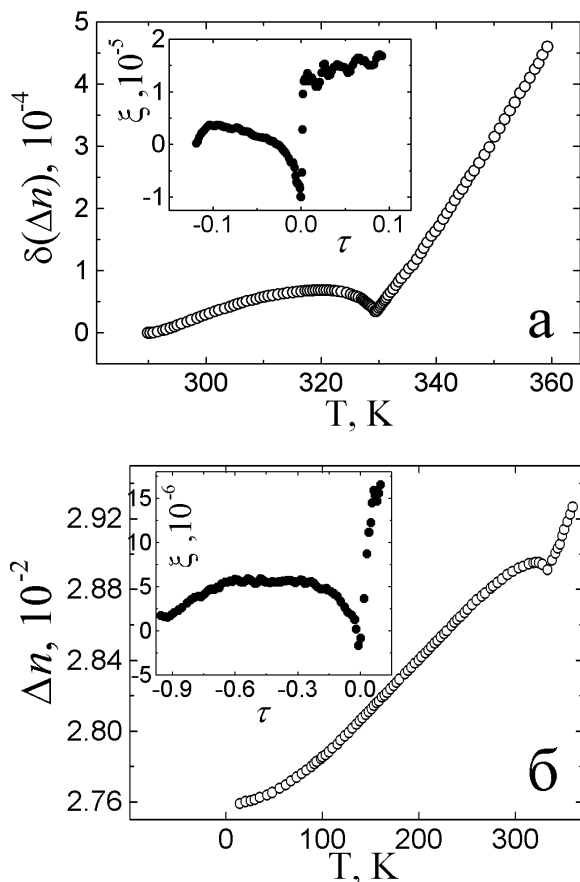


Рис. 1. Температурні залежності відносної величини ДПЗ $\delta(\Delta n)$ кристалів ДТГС ($x \approx 0,7$, а) і абсолютної величини ДПЗ Δn кристалів ДТГС за даними [3] ($x = 0,9$, б). На вставках – залежності температурних похідних ξ ДПЗ від відносної температури τ .

Результати оптичних досліджень у діапазоні 290–360 К представлено на рис. 1, де параметр $\delta(\Delta n)$ пов'язаний з ДПЗ Δn з точністю до константи. Згідно з теоретичними результатами роботи [5], для аналізу наслідків ФП зручно використовувати допоміжний параметр – похідну $\xi = d(\Delta n)/dT$ ДПЗ Δn . Залежність цього параметра від відносної температури $\tau = (T - T_C)/T_C$ показано на вставках рис. 1. Із рис. 1а видно, що в околі близько 10 К вище від точки Кюрі у параелектричній фазі ДПЗ поводить себе все ще нелінійно. Оскільки умовами експерименту передбачено нульове зовнішнє по-

ле, ефект природно пояснювати виключно флуктуаціями параметра порядку. Це підтверджує актуальність висновків [6] про потребу докладних досліджень високотемпературного діапазону парафаз для коректного визначення “нормального” ходу ДПЗ, не пов'язаного з впливом ФП. Схожий ефект спостерігаємо й на рис. 1б, проте в досліді [3] області відсутності флуктуацій у парафазі досягнуто не було.

Для нашого зразка (див. рис. 1а, вставка) помітні певні коливання $\xi(T)$, виражені найліпше в парафазі, які, швидше за все, пов'язані з впливом багатократних відбивань світла на вимірювану оптичну різницю фаз. Згідно з класичною теорією Ландау для ФП другого роду, поведінка $\xi(T)$ при T_C повинна бути сходинкоподібною, з нульовими кутовими нахилами в парафазі та сегнетофазі. Проте при найнижчих температурах ми спостерігаємо легко зрозумілі відхилення від цієї теорії, а розбіжності при $T \rightarrow T_C$ пояснюються критичною поведінкою кристала. Як і в [5], поза вузькою областю скейлінгу поблизу T_C (приблизно при $\tau > 10^{-3}$) ми описували ці явища на мові першої флуктуаційної поправки до теорії Ландау. Підхід дає такі співвідношення [5]:

$$\begin{aligned} \xi^+ &= \xi_B + \lambda^+ \tau^{-1/2} \quad (\tau > 0), \\ \xi^- &= \xi_B + \xi_L + \lambda^- |\tau|^{-1/2} \quad (\tau < 0), \end{aligned} \quad (1)$$

де ξ_L і λ^\pm не залежать від температури, ξ_B – “фоновий” термооптичний коефіцієнт, ξ_L визначає стрибок похідної в рамках класичної теорії, а для досліджених нами ФП $\lambda^-/\lambda^+ = 2\sqrt{2}$. Згідно з (1), точку Кюрі можна найточніше визначити саме за температурним положенням критичної розбіжності $\xi(T)$. Результати апроксимації даних рис. 1а (вставка) виразами (1) у припущенні $\xi_B = \text{const}$ (див. табл. 1) приводять до висновку про те, що підхід флуктуаційної поправки не тільки якісно, а й кількісно пояснює вплив ФП на ДПЗ

кристалів ДТГС (з експерименту маємо $\lambda^-/(2\sqrt{2}\lambda^+) \approx 0,91$). Кореляція теорії та літературних даних для $x = 0,9$ виявляється дещо гіршою (див. табл. 1). Мабуть, це пояснюється недостатньою докладністю результатів для парафази.

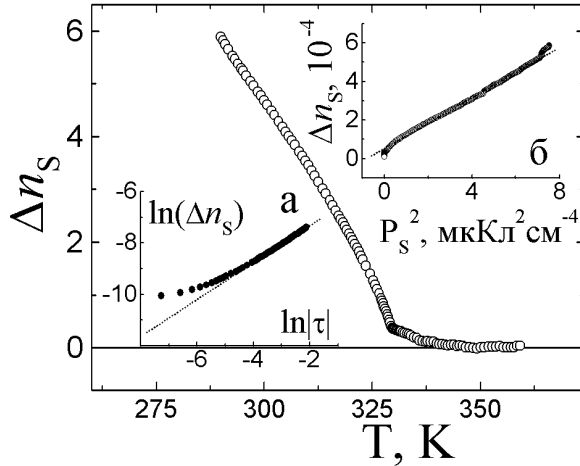


Рис. 2. Температурна залежність спонтанного приросту Δn_S ДПЗ кристалів ДТГС ($x \approx 0,7$). На вставках: залежності Δn_S від відносної температури τ у подвійному логарифмічному масштабі (а) і квадрату спонтанної поляризації P_S^2 (б).

Екстраполюючи лінійну температурну залежність ДПЗ із високотемпературного діапазону параелектричної фази в сегнетофазу, можна знайти спонтанну складову ДПЗ Δn_S , яка визначає вплив ФП. Із рис. 2 видно, що ця складова не-

нульова навіть при $T > T_C$. За теорією Ландау, центросиметричність парафази передбачає квадратичний зв'язок Δn_S зі спонтанною поляризацією P_S . Оскільки температурний хід параметра порядку ФП в сегнетофазі визначається виразом $P_S \sim (T_C - T)^\beta$, ми отримуємо можливість визначити критичний індекс ФП β безпосередньо з даних ДПЗ: $\Delta n_S \sim (T_C - T)^{2\beta}$, де $\beta \approx 0,36$ (див. рис. 2, вставка а). Важливо, що в розрахунках β (це ж стосується електрооптичного коефіцієнта – див. нижче) було б некоректно враховувати критичний діапазон біля T_C і низькотемпературний діапазон у сегнетофазі (див. дані рис. 1а, вставка). Величина β виявляється дещо нижчою за відомі для кристалів ТГС дані недавніх досліджень ($\beta \approx 0,45$) [7]. Порівняно малий критичний індекс β вказує на істотність відхилення термодинамічної поведінки ДТГС від передбачень теорії молекулярного поля. Зазначимо, що ці відхилення, принаймні для ізоморфного ТГС, у літературі переважно вважають малими [8]. Зазначимо також, що вимірювання ДПЗ у нульовому зовнішньому полі не призводить до “розмиття” ФП і спотворень термодинамічної поведінки, що не виключено при вимірюванні самої спонтанної поляризації.

Таблиця 1.

Розрахункові параметри критичної поведінки ДПЗ кристалів ДТГС за даними цієї роботи і роботи [3].

Ступінь дейтерування x	Температура ФП, К	$\lambda^\pm, 10^{-7} \text{ K}^{-1}$	Середньоквадратичне відхилення, 10^{-8} K^{-1}	$\lambda^-/2\sqrt{2}\lambda^+$
0,7	329,5	$\lambda^- = -5,9$ $\lambda^+ = -2,3$	3 20	0,91
0,9*	333,6*	$\lambda^- = -17$ $\lambda^+ = -29$	6 20	0,2

* згідно з даними [3]

На підставі одержаних нами результатів для P_S можна розрахувати ефективний коефіцієнт M_B спонтанної електрооптики для кристалів ДТГС (докладніше див. [1]):

$$\Delta n_S = M_B P_S^2. \quad (2)$$

Із рис. 2 (вставка б) одержуємо $M_B \approx 0,655 \text{ м}^4/\text{Кл}^2$. Зауважимо, що залежність $\Delta n_S(P_S^2)$ не виявляє особливих лінійностей (порівн. із [1, 2]). Раніше в роботах авторів [1, 2] на основі істотно менш докладних і отриманих менш точним методом даних було знайдено значення відповідно $M_B \approx 0,292$ і $0,601 \text{ м}^4/\text{Кл}^2$. Відмінності останніх значень були зумов-

лені використанням досить різних результатів [9, 10] для спонтанної поляризації (див. [1]). Результати цієї роботи ближчі до [10] і мають ту перевагу, що розраховані на підставі даних Δn_S і P_S , які стосуються єдиного зразка. З іншого боку, навіть для краще досліджених кристалів чистого ТГС трапляються значні розбіжності в електрооптичних коефіцієнтах. Так, відповідні величини, взяті з робіт [11, 12], дорівнюють $M_B \approx -0,452$ і $0,424 \text{ м}^4/\text{Кл}^2$. Порівнюючи наші дані з надійнішими результатами [12], ми приходимо до висновку про те, що дейтерування приблизно в 1,5 рази покращує електрооптичні характеристики кристалів ТГС.

Література

1. O.S.Kushnir, Phys. Stat. Solidi (b) 236, 191 (2003).
2. О.С.Кушнір, А.А.Бевз, О.Г.Влох, Л.Ф.Луцив-Шумский, Опт. и спектр. 93, 1007 (2002).
3. M.Koralewski, A.M.Glazer, A.Czarnecka, Ferroelectrics 80, 261 (1988).
4. O.S.Kushnir, Y.V.Burak, O.A.Bevz, I.I.Polovinko, J. Phys.: Condens. Matter. 11, 8313 (1999).
5. N.R.Ivanov, A.P.Levanyuk, S.A.Minyukov, J.Kroupa, J.Fousek, J. Phys.: Condens. Matter 2, 5777 (1990).
6. J.Fousek, Phase Transitions 36, 165 (1991).
7. V.Andriyevsky, O.Myshchyshyn, M.Romanyuk, Phys. Stat. Solidi (b) 203, 549 (1997).
8. М.Лайнс, А.Гласс, Сегнетоэлектрики и родственные им материалы (Мир, Москва, 1981).
9. Л.А.Шувалов, Кристаллография 5, 409 (1960).
10. C.Arago, B.Noheda, J.A.Gonzalo, Ferroelectrics 238, 1 (2000).
11. J.Kobayashi, Y.Uesu, H.Takehara, J. Appl. Cryst. 16, 212 (1983).
12. J.Etxebarria, J.Ortega, T.Breczewski, J. Phys.: Condens. Matter 4, 6851 (1992).

OPTICAL BIREFRINGENCE OF DEUTERATED TRIGLYCINE SULFATE CRYSTALS

O.S.Kushnir, R.Y.Shopa, P.O.Nek, I.I.Polovynko

Nonlinear Optics Department, Ivan Franko National University of Lviv,
Tarnavsky St. 107, 79017 Lviv
e-mail: oskushnir@yahoo.co.uk

Precise experimental measurements and interpretation of the influence of ferroelectric phase transition (PT) in deuterated triglycine sulfate (DTGS, $x \approx 0.7$) upon optical birefringence are reported. Critical behaviour near the PT point is analysed and electro-optic characteristics are derived. The critical behaviour is shown to be quantitatively described in the framework of the first fluctuation correction approach.