

УДК 535.323: 537.226

РОЗРАХУНОК ЕЛЕКТРООПТИЧНИХ КОЕФІЦІЄНТІВ В ДОМІШКОВИХ КРИСТАЛАХ ТРИГЛІЦИНСУЛЬФАТУ

В. Стадник, Ю. Кірик, І. Матвіїшин

*Львівський національний університет імені Івана Франка,
вул. Драгоманова, 50, 79005, Львів, Україна.
vasylstadnyk@ukr.net*

Досліджено температурні й спектральні залежності показників заломлення n_i та коефіцієнтів квадратичного електрооптичного ефекту кристалів тригліцинсульфату з домішкою 5 % (ваговий вміст) L-валіну. Виявлено зменшення n_x і n_z ($\sim 1 - 3 \cdot 10^{-3}$) та зростання n_y ($\sim 2 \cdot 10^{-3}$). Розраховано параметри формули Зельмейєра, рефракції та електронні поляризованості. Якісно спостережувані зміни можна пов'язати з відомим зростанням механічної та діелектричної жорсткості домішкових кристалів, зменшенням спонтанної поляризації та зміною рефракцій компонент органічної підґратки.

Ключові слова: кристал, показники заломлення, квадратичний електрооптичний ефект, домішка L-валіну.

У номінально чистих кристалах групи тригліцинсульфату $(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH})_3\text{H}_2\text{SO}_4$ (ТГС) виявлено високу анізотропію показників заломлення n_i і дво-заломлення Δn_i [1, 2], коефіцієнтів термічного розширення, зміни n_i і Δn_i під час фазового переходу (322 К), а також їхню значну чутливість до наявності домішок та опромінення [3], яке приводить до зменшення анізотропії оптичної індикатриси кристала. Виявлено спектральну точку, в якій нема радіаційних змін показників заломлення, вивчено показники заломлення та дво-заломлення кристалів ТГС з домішками α -аланіну [4] і L-треоніну [5]. З'ясовано, що домішки ведуть до зростання чи спадання n_i і Δn_i номінально чистого кристала, а також зміни знака $\Delta n_z^c - \Delta n_z^L$ (індекси "c" – номінально чистий, "L" – домішковий кристал) в околі 670 нм. Визначено також, що ці домішки стабілізують доменну структуру і суттєво впливають на інші властивості кристалів ТГС.

Ми дослідили дисперсію й температурні зміни показників заломлення та коефіцієнтів квадратичного електрооптичного ефекту кристалів ТГС з органічною домішкою похідної білкових амінокислот L-валіну.

L-валін – це амінокислота, яка має хімічну формулу $(\text{CH}_3)_2\text{-CH-CHNH}_2\text{COOH}$ і відрізняється від гліцину групою C- $(\text{CH}_3)_2$ [6]. Кристали ТГС з домішкою L-валіну (LV-ТГС) ростуть асиметрично відносно b -осі [7], а розподіл домішки по об'єму кристала є неоднорідним, домішка стримує ріст кристала в напрямі b -осі. З'ясовано, що для кристалів з меншою концентрацією домішки діелектрична проникність ϵ_{max} є меншою, ніж для чистого кристала, і в разі збільшення концентрації цієї домішки в розчині ϵ_{max}

зростає [8, 9]. Температура Кюрі кристала LV-ТГС є нижчою ($T_c = 321,8^\circ\text{C}$), ніж для чистого кристала ТГС ($T_c = 322,2^\circ\text{C}$). Під час зростання концентрації домішки в розчині спонтанна поляризація зменшується, а коерцитивне поле зростає. На відміну від кристалів

ТГС

з L- α -аланіном, для шойно приготовлених зразків LV-ТГС значення поля зміщення E_b суттєво зменшується, що призводить до значного температурного гістерезису. Домішка L- α -аланіну приводить до монодомінізації зразка, а домішка валіну – до чіткої доменної структури [10]. Ці дані дають підстави очікувати значних змін оптичних характеристик кристалів LV-ТГС порівняно з чистими кристалами ТГС або ТГС з іншими домішками.

Показники заломлення. Показники заломлення виміряно імерсійним та фотографічним методами Обреїмова. З'ясовано, що у випадку введення домішки L-валіну в ТГС показники заломлення n_y і n_z зростають, а n_x зменшується, на відміну від домішки L-треоніну, де n_x і n_y зростають, а n_z спадає [11, 12]. У цьому разі співвідношення між їхніми значеннями і дисперсіями $n_x > n_z > n_y$, $dn_x/d\lambda > dn_z/d\lambda > dn_y/d\lambda$ незмінні. Зміни показників заломлення кристала ТГС в разі введення домішки L-валіну є дещо більші, ніж у випадку введення домішки L-треоніну: $n_x^u - n_x^v = 3.3 \cdot 10^{-3}$ і $2.8 \cdot 10^{-3}$, $n_y^v - n_y^u = 4.4 \cdot 10^{-3}$ і $3.8 \cdot 10^{-3}$, $n_z^v - n_z^u = 4.1 \cdot 10^{-3}$ і $3.8 \cdot 10^{-3}$ для $\lambda = 300$ і 700 нм, відповідно (n^u і n^v – значення показників заломлення чистого і домішкового кристалів ТГС, відповідно). Оскільки під час уведення домішки L-валіну зменшується найбільший показник заломлення n_x і зростає найменший n_y , то це свідчить про зменшення анізотропії індикатриси цих кристалів. Порівняння результатів з відповідними для ізоморфних кристалів тригліцинселенату (ТГСс) і тригліциндиторберилату (ТГФб) засвідчує, що зміна показників заломлення кристалів ТГС з домішкою L-валіну є значно меншою, ніж у кристалах ТГСс.

Таблиця 1

Параметри оптичної індикатриси кристалів ТГС з домішкою L-валіну за температури $T = 293$ К

λ , нм	X	Y	Z		
300	1,63342	1,52340	1,60982		
500	1,58952	1,49362	1,56771		
700	1,58002	1,484331	1,55633		
$\partial n_i / \partial \lambda \cdot 10^{-5}$, нм ⁻¹					
300	46,3	25,5	43,5		
500	10,2	3,4	8,3		
700	4,3	2,9	3,8		
λ_0 , нм	102,3	101,5	107,7		
$B_i \cdot 10^6$, нм ⁻²	122,6	140,6	127,6		
$\alpha_i \cdot 10^{24}$, см ³	0,7811	0,6754	0,7558		
R_i , см ³	67,54	59,29	66,35		
$\partial n_i / \partial T \cdot 10^{-5}$, К ⁻¹					
X		Y		Z	
сегнетофаза	парафаза	сегнетофаза	парафаза	сегнетофаза	парафаза
1,27	14,42	2,03	0,87	2,07	2,97

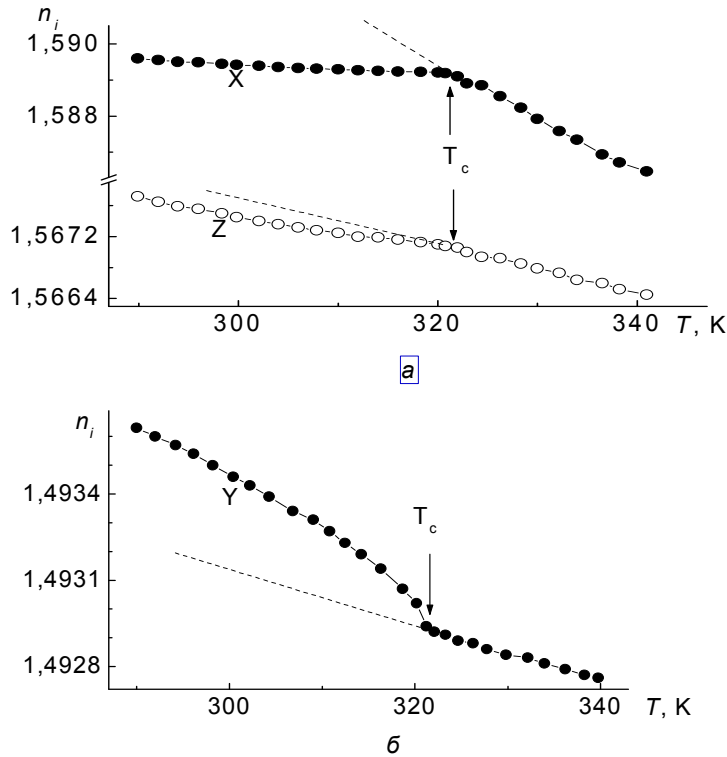


Рис. 1. Температурна залежність показників заломлення кристалів ТГС з 5 % домішкою L-валіну для $\lambda = 500$ нм.

Температурні зміни n_i в парафазі є лінійними, а в сегнетофазі – нелінійними (рис. 1). У табл. 1 наведено температурні коефіцієнти змін показників заломлення. Порівняння отриманих результатів з відповідними для чистих кристалів засвідчує, що тут також виконується співвідношення $|\partial n_x/\partial T| > |\partial n_z/\partial T| > |\partial n_y/\partial T|$, хоча самі значення $\partial n_i/\partial T$ домішкових кристалів є значно меншими, ніж у чистих кристалах. Тобто введення домішки L-валіну приводить до зменшення температурної чутливості $n_i(T)$.

На феноменологічному рівні це пояснюють впливом внутрішніх напружень та зменшенням спонтанної поляризації домішкових кристалів [13]. На мікроскопічному рівні ці зміни n_i якісно можна пов'язати з тим, що плоска молекула гліцину у кристалах ТГС орієнтована майже перпендикулярно до полярної осі Y , що частково визначає анізотропію n_i (зокрема, найменше значення n_y). Якщо молекула L-валіну розташована вздовж полярної осі, то це повинно зумовити зростання n_y і n_z та зменшення n_x , що і спостерігають.

На підставі експериментальних результатів та дисперсійної формули Зельмейєра

$$n_i^2 = 1 + \frac{B \lambda_{0i}^2 \lambda^2}{\lambda^2 - \lambda_{0i}^2} - B_i' \lambda^2, \quad (1)$$

розраховано положення ефективного центру смуги поглинання λ_{0i} та ефективної сили ультрафіолетового осцилятора B_i , а також значення рефракцій R_i та електронної поляризованості α_i кристалів LV-ТГС за співвідношенням

$$\frac{\rho}{\mu} R_i = \frac{4}{3} \pi N_0 \alpha_i = \frac{n_i^2 - 1}{n_i^2 + 2}, \quad (2)$$

де μ і ρ – молярна маса та густина кристала.

Отримані числові значення наведено в табл. 1. Порівняння даних табл. 1 з відповідними значеннями констант для чистого кристала ТГС [2] засвідчує, що введення домішки L-валіну спричиняє збільшення λ_{0y} і λ_{0z} на 7,4 і 2,5 нм і зменшення λ_{0x} на 4,3 нм. Тобто введення домішки зменшує анізотропію фундаментального поглинання кристалів ТГС.

Порівняння з чистим кристалом ТГС доводить, що введення домішки приводить до зменшення питомої рефракції в Z- і X-напрямах і зростання в полярному Y-напрямі в середньому на 1 см^3 . Відомо, що рефракція кристалів ТГС складається з приблизно однакових внесків чотирьох груп атомів (NH_3 , остова гліцину, карбоксил-іона, тетраедра) і водневих зв'язків. Оскільки молекула L-валіну складніша, ніж молекула гліцину, то збільшення структурних одиниць повинно б привести до зростання адитивної рефракції. Виявлене в ході експерименту її зменшення для осей X та Z і збільшення для осі Y можна пояснити зміною просторової орієнтації зв'язків.

Спонтанний електрооптичний ефект. Зміну нахилу кривих $n_i(T)$ під час ФП потрібно пов'язувати зі спонтанним електрооптичним ефектом (ЕОЕ). Беручи до уваги, що лінійний ЕОЕ у номінально чистих кристалах ТГС неможливий [1], і на підставі вигляду матриць коефіцієнтів квадратичного ЕОЕ [14] для спонтанних приростів показників заломлення можна записати

$$\delta n_i = \frac{1}{2} n_i^3 (R_{i2}^* P_2^2 + M_{i2}^* P_2^4), \quad (3)$$

де R_{i2}^* і M_{i2}^* – коефіцієнти ЕОЕ другого і четвертого порядку, відповідно; P_c – спонтанна поляризація; n_i – вихідне значення показника заломлення при $P_c = 0$. Значення δn_i визначали як різницю між кривою $n_i(T)$ в сегнетофазі та екстрапольованою лінією $n_i(T)$ з парафази.

На рис. 2 показано залежність $\delta n_y = f(P_c^2)$ (значення $P_c(T)$ взяті з [15]). Як бачимо, залежність $\delta n_y(P_c^2)$ майже лінійна і лише з віддаленням від ФП ($T < T_c - 25^\circ\text{C}$) стає нелінійною. Відхилення від лінійності пов'язують з тим, що за великого значення поляризації виявляється ЕОЕ вищих порядків і спонтанні прирости δn_i можна записати у вигляді таких складових, еквівалентних (3):

$$\delta n_y = \beta P_c^2 + \gamma P_c^4 \quad (4)$$

де β і γ – коефіцієнти розкладу.

З використанням виразів (3) і (4) можна отримати співвідношення для розрахунку коефіцієнтів ЕОЕ другого і четвертого порядку

$$R_{i2}^* = \frac{2\beta}{n_i^3} \quad (5)$$

$$M_{i2}^* = \frac{2\gamma}{n_i^3 P_c^2}. \quad (6)$$

Як впливає з наведеного, характер дисперсійної і температурної залежностей R_{i2}^* визначений головню залежностями $n_i(\lambda)$ і $n_i(T)$, оскільки розрахунок констант β і γ засвідчив, що за кімнатної температури вони мають незначну дисперсію: $\beta_y = 0,874, 0,873$ і $0,871 \text{ м}^4/\text{Кл}^2$ для $\lambda = 300, 500$ і 700 нм, відповідно. Аналіз внеску ЕОЕ четвертого порядку в спонтанні зміни показників заломлення, виконаний з використанням формули (6), дає змогу зробити висновок, що він є незначним ($\sim 3 - 5\%$) і ним можна знехтувати поблизу ФП. Тоді коефіцієнти ЕОЕ можна також розрахувати, на підставі співвідношення (3):

$$R_{i2}^* = \frac{2\delta n_i}{n_i^3 P_c^2} \quad (7)$$

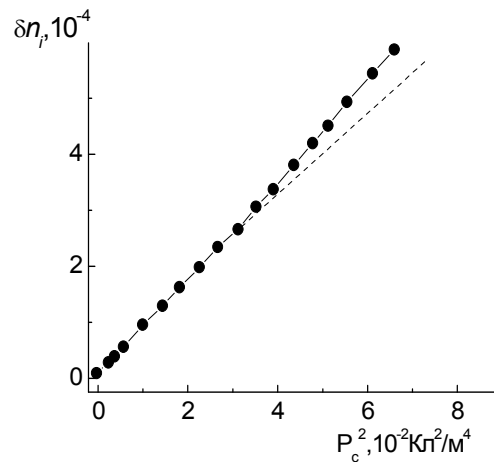


Рис. 2. Залежність приростів показників заломлення n_y від квадрату спонтанної поляризації кристалів ТГС з домішкою L-валіну

Таблиця 2
Температурні та спектральні залежності коефіцієнтів квадратичного електрооптичного ефекту кристалів LV-ТГС

	$R_{12}^*, \text{ м}^4/\text{Кл}^2$	$R_{22}^*, \text{ м}^4/\text{Кл}^2$	$R_{32}^*, \text{ м}^4/\text{Кл}^2$
Температура, К	$\lambda = 500 \text{ нм}$		
315	-8,212	0,533	5,128
310	-8,213	0,539	5,129
300	-8,214	0,545	5,131
290	-8,215	0,551	5,132
$\lambda, \text{ нм}$	$T = 293 \text{ К}$		
300	-8,201	0,539	5,128
500	-8,215	0,551	5,131
700	-8,241	0,569	5,135

Аналіз коефіцієнтів квадратичного ЕОЕ R_{12}^* кристалів LV-ТГС засвідчив, що вони слабо залежать від температури і довжини хвилі, у цьому разі $|R_{12}^*| > |R_{22}^*| > |R_{32}^*|$ (табл. 2). Зростання коефіцієнтів R_{12}^* у випадку зростання довжини хвилі відповідає зменшенню показників заломлення і збільшенню δn_i . На рис. 3 зображено температурну залежність квадратичного коефіцієнта R_{22} , обчисленого з використанням формули (7). Як бачимо, R_{22} незначно зменшується зі зниженням температури і його хід нагадує температурну поведінку спонтанної поляризації цього домішкового кристала. Порівняння з чистим кристалом ТГС засвідчує значне зростання цього коефіцієнта, що, передусім, зумовлене виникненням поля зміщення E_b в разі внесення домішки ($R_{22}^* = 0,424 \text{ м}^4/\text{Кл}^2$ [16]). Відомо, що внесення однаково орієнтованих полярних домішок у сегнетоелектричну матрицю призводить до виникнення в кристалі електричного поля зміщення, еквівалентного зовнішньому електричному полю, яке може бути компенсоване вибором відповідних електричних умов на границях зразка. Це поле діє на сегнетоелектричні домени і постійно підполяризовує кристал [17, 18]. Об'ємний ефект, який у цьому разі виникає, яскраво виявляється у зміні форми петлі гістерезису та у відповідних змінах електрооптичних коефіцієнтів. Наприклад, для кристала з 5% домішкою L-валіну $E_b \sim 2 - 5 \text{ кВ/м}$, що лише на порядок менше від значення коерцетивних полів. Тобто спонтанні зміни показників заломлення в сегнетоелектричній фазі зумовлені не лише виникненням спонтанної поляризації, й поля зміщення.

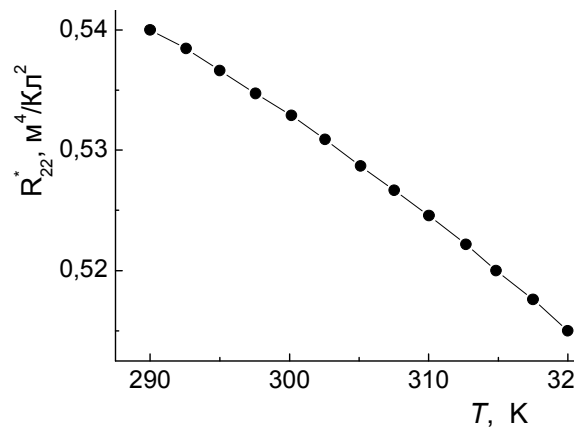


Рис. 3. Температурна залежність квадратичного електрооптичного коефіцієнту R_{22}^* кристалу ТГС з домішкою L-валіну.

Отже, досліджено температурні та спектральні залежності показників заломлення n_i і коефіцієнтів квадратичного електрооптичного ефекту кристалів LV-ТГС. З'ясовано, що внесення домішки L-валіну призводить до послаблення температурної залежності та анізотропії показників заломлення кристалів ТГС унаслідок зменшення n_x та зростання n_z і n_y . Спостережувані зміни n_i можна пов'язати з відомим зменшенням спонтанної поляризації домішкових кристалів, зміною значення та орієнтації рефракцій зв'язків домішки валіну порівняно з гліцином, спонтанним електрооптичним

ефектом та внутрішнім полем дефектів. Коефіцієнти квадратичного електрооптичного ефекту мають різні знаки, незначну спектральну і температурну залежності. У полярному напрямі домішкових кристалів вони суттєво відрізняються від аналогічних значень для чистих кристалів ТГС, що теж свідчить про виникнення поля зміщення і переважну орієнтацію дипольного моменту полярного дефекту вздовж вектора спонтанної поляризації.

1. Сонин А.С., Ломова Л.Г. // Изв. АН СССР. Сер. физ. – 1965. – Т. 29, № 6. С. 965–968.
2. Романюк Н.А., Костецкий А.М., Виблый И.Ф. // Укр. физ. журн. – 1976. – Т. 21, № 2. – С. 207–209.
3. Романюк Н.А., Костецкий А.М. // Кристаллография. – 1981. – Т. 26, № 1. – С. 125–130.
4. Романюк Н.А., Дикий С.С., Костецкий А.М., Габа В.М. // Физ. электроника. – 1983. – Т. 26. – С. 76–79.
5. Стадник В.Й., Кардаш В.І., Романюк М.О., Станковська Я. // Укр. физ. журн. – 1996. – Т. 41, № 10. – С. 940–943.
6. Stankowska J., Mielcarek S., Czarnecka A. and Musial M. // Ferroelectrics. – 1994. – Vol. 158. – P. 169–175.
7. Смолин Ю.И., Лапшин А.Е., Дроздова И.А. // Физ. тверд. тела. – 2002. – Т. 44. – Вып. 10. – С. 1881–1883.
8. Stankowska J., Bochynski Z., Czarnecka A. and Dejneka L. // Ferroelectrics. – 1991. – Vol. 124. – P. 55–60.
9. Stankowska J., Jasinski T. // Acta Phys. Pol. – 1987. – Vol. A71. 959 p.
10. Koralewski M., Stankowska J., Jasinski T. // Jpn. J. Appl. Phys. – 1987. – Vol. 26. 3831 p.
11. Стадник В.И., Кардаш В.И., Романюк М.О., Станковская Я. // Укр. физ. журн. – 1996. – Т. 41, № 10. – С. 940–943.
12. Stadnyk V.Yo, Kiryk Yu.I., Matviishyn I.M.. // Ukr. J. Phys. – 2010. – Vol. 55, N 4. – P. 431–433.
13. Fletcher S.R., Keve E.T., Skapski A.C. // Ferroelectricse. – 1973. Vol. 8. 479 p.
14. Сонин А.С. и Василевская А.С. Элетрооптические кристаллы. – М.: Атомиздат, 1971. – 327 с.
15. Stankowska J., Czarnecka A. and Dratwinska A. // Ferroelectrics. – 1993. – Vol. 140. – P. 65–70.
16. Etxebarria J., Ortega J., Brezewski T. // J. Phys.: Condens Matter, 1992. – Vol. 3. – P. 6851–6858.
17. Levanyuk A.P., Sigov A.S. Defects and Structural Phase Transitions. N.Y.: Gordon and Breach. – 1988.
18. Струков Б.А. // Соросовский Образовательный Журнал. – 1996. – № 4. – С. 81–89.

CALCULATION OF ELECTROOPTIC COEFFICIENTS FOR THE DOPED TGS CRYSTALS

V. Stadnyk, Yu. Kiryk, I. Matviishyn

*Ivan Franko National University of L'viv,
50 Dragomanov St., UA-79005 Lviv, Ukraine.
vasylstadnyk@ukr.net*

The temperature and spectral dependences of refractive indices n_i and the quadratic electrooptic coefficients are studied for the triglycine sulfate (TGS) crystals doped with L-valine. Decrease in the n_x and n_z parameters ($\sim 1-3 \cdot 10^{-3}$) and increase in n_y ($\sim 2 \cdot 10^{-3}$) are observed. The parameters of Sellmeier formula, the refraction and the electron polarizability are calculated. It is shown that doping of the TGS crystals with D-serine leads to weakening temperature dependences of n_i and Δn_i . Qualitatively, the observed changes are due to the known increase in the mechanical and dielectric rigidity of the doped crystals, together with the corresponding decrease in the spontaneous polarization and the changes in the refraction occurring for the components of organic sublattice.

Key words: crystals, refractive indices, quadratic electrooptic coefficients, L-valine admixture.

РАСЧЕТ ЭЛЕКТРООПТИЧЕСКИХ КОЭФФИЦИЕНТОВ ПРИМЕСНЫХ КРИСТАЛЛОВ ТРИГЛИЦИНСУЛЬФАТА

В. Стадник, Ю. Кирьк, И. Матвишин

*Львовский национальный университет имени Ивана Франко,
ул. Драгоманова, 50, Львов 79005, Украина.
vasylstadnyk@ukr.net*

Исследованы температурные и спектральные зависимости показателей преломления n_i и коэффициентов квадратичного электрооптического эффекта кристаллов триглицинсульфата с примесью 5 % L-валина. Обнаружено уменьшение n_x и n_z ($\sim 1-3 \cdot 10^{-3}$) и увеличение n_y ($\sim 2 \cdot 10^{-3}$). Рассчитаны параметры формулы Зельмеера, рефракции и электронные поляризуемости. Качественно наблюдаемые изменения можно связать с известным увеличением механической и диэлектрической жесткости примесных кристаллов, уменьшением спонтанной поляризации и изменением рефракций компонент органической подрешетки.

Ключевые слова: кристалл, показатели преломления, квадратичный электрооптический эффект, примесь L-валина.

Стаття надійшла до редколегії 29.04.2011

Прийнята до друку 31.05.2011