

ПРО СПОНТАННИЙ ЕЛЕКТРООПТИЧНИЙ ЕФЕКТ В КРИСТАЛАХ ТРИГЛІЦИНСУЛЬФАТУ З ДОМІШКОЮ D-СЕРИНУ

В. Й. Стадник, М. О. Романюк, Ю. І. Кірик, В. Ю. Курляк

*Львівський національний університет імені Івана Франка,
вул. Кирила і Мефодія, 8, Львів, UA-79005, Україна*

(Отримано 12 лютого 2011 р.; в остаточному вигляді — 13 вересня 2011 р.)

Досліджено температурні й спектральні залежності показників заломлення n_i та коефіцієнтів квадратичного електрооптичного ефекту кристалів тригліцинсульфату (ТГС) з домішкою 5% (ваговий вміст) D-серину. 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 D-серину

PACS number(s): 77.84.Fa, 78.20.Ci

I. ВСТУП

У номінально чистих кристалах групи тригліцинсульфату $(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH})_3\text{H}_2\text{SO}_4$ (ТГС) установлено високу анізотропію показників заломлення n_i і двопронезаломлення 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 індикатрисы кристала. Виявлено спектральну точку, у якій відсутні радіаційні зміни показників заломлення, вивчено показники заломлення та двопронезаломлення кристалів ТГС із домішками α -аланіну [4] і L-треоніну [5]. Виявлено, що домішки спричиняють зростання чи спадання n_i і Δn_i номінально чистого кристалу, а також зміну знака $\Delta n_z^c - \Delta n_z^L$ (індекси "c" — номінально чистий, "L" — домішковий кристал) в околі 670 нм. Установлено також, що ці домішки стабілізують доменну структуру й суттєво впливають на інші властивості кристалів ТГС.

У нашій роботі досліджено дисперсію й температурні зміни показників заломлення та коефіцієнтів квадратичного електрооптичного ефекту кристалів ТГС з органічною домішкою похідної білкових амінокислот D-серину.

Кристали органічних похідних білкових амінокислот завдяки особливостям своєї будови викликають велику зацікавленість для пошуку нових піро- і п'єзоелектриків і розуміння ролі електрофізичних характеристик білкових амінокислот у процесах, що відбуваються в живих організмах. Молекула серину може мати L- або D- модифікацію, які відрізняються знаком оптичної активності [6, 7]. Своєю чергою, молекули L-серину реалізуються у структурі в двох різних формах: монопротонної позитивно зарядженої молекули $\text{CH}_2(\text{OH})\text{CH}(\text{NH}_3^+)\cdot\text{COOH}$ і цвіттер-йона $\text{CH}_2(\text{OH})\text{CH}(\text{NH}_3^+)\cdot\text{COO}^-$, пов'язаних між собою системою водневих зв'язків [8, 9]. Ці особливості пев-

ною мірою проявляються також під час росту кристала. Установлено, що кристали ТГС з домішкою серину (D-СТГС) ростуть асиметрично відносно затравки вздовж b -осі [10], а розподіл домішки за об'ємом кристала є неоднорідним, домішка стримує ріст кристала в напрямку b -осі. Установлено, що для кристалів з меншою концентрацією домішки діелектрична проникність ϵ_{max} є меншою, ніж для чистого кристала і зі зростанням концентрації цієї домішки в розчині ϵ_{max} зростає [11, 12]. Температура Кюрі кристала D-СТГС є нижчою ($T_c = 48.2^\circ\text{C}$), ніж для чистого кристала ТГС ($T_c = 49.0^\circ\text{C}$). Під час зростання концентрації домішки в розчині спонтанна поляризація зменшується, а коерцитивне поле зростає. На відміну від кристалів ТГС з L- α -аланіном для щойно приготовлених зразків D-СТГС величина поля зміщення E_b суттєво зменшується, що спричиняє значний температурний гістерезис. Домішка L- α -аланіну приводить до монденізації зразка, а домішка серину — до чіткої доменної структури [13]. Ці дані дають підстави очікувати значних змін оптичних характеристик кристалів ДСТГС порівняно з чистими кристалами ТГС або ТГС з іншими домішками.

II. РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

A. Показники заломлення

Показники заломлення виміряно імерсійним та фотографічним методами Обреїмова. Установлено, що порівняно з номінально чистим кристалом ТГС, показники заломлення кристала D-СТГС n_x та n_z — зменшуються, а n_y — зростає на відміну від впливу домішки L-треоніну, де: n_x та n_y — зростали, а n_z — спадали [5]. Притому співвідношення між їхніми величинами та дисперсіями $n_x > n_z > n_y$, $dn_x/d\lambda > dn_y/d\lambda > dn_z/d\lambda$ зберігаються незмінними. Абсолютні значення показників заломлення кристала D-СТГС

децю більші, ніж у випадку введення домішки L-треоніну, і становлять: $n_x^C - n_x^D = 2.9 \cdot 10^{-3}$ та $2.0 \cdot 10^{-3}$, $n_y^D - n_y^C = 3.6 \cdot 10^{-3}$ та $2.8 \cdot 10^{-3}$, $n_z^C - n_z^D = 2.8 \cdot 10^{-3}$ та $1.8 \cdot 10^{-3}$ для $\lambda = 300$ та 700 нм. Домішка D-серину спричиняє зменшення найбільшого показника заломлення n_x і зростання найменшого показника заломлення n_y , що означає зменшення анізотропії індикатриси домішкових кристалів. Порівняння даних результатів з аналогічними для ізоморфних кристалів тригліцинселенату (ТГСе) і тригліцинфторберилату (ТГФб), де є зміни, зумовлені змінами в підґратці тетраєдрів, показує, що зміни показників заломлення кристалів ТГС з домішками L-треоніну і D-серину значно менші, ніж у кристалах ТГСе (зростання n_i становить $\sim 4 - 9 \cdot 10^{-3}$) і ТГФб (зменшення на $\sim 4 - 8 \cdot 10^{-3}$) [4].

Температурні зміни n_i у парафазі є лінійними, а в сегнетофазі — нелінійними (рис. 1, таблиця 1). У полярній фазі найбільш температурно чутливим є n_x . Як і в чистих кристалах, тут виконується співвідношення $|\partial n_x / \partial T| > |\partial n_z / \partial T| > |\partial n_y / \partial T|$, хоча величини $\partial n_i / \partial T$ домішкових кристалів є значно меншими, ніж у чистих кристалах, так що введення домішки D-серину призводить до зменшення температурної чутливості $n_i(T)$. На феноменологічному рівні останнє пояснюють впливом внутрішніх напружень та зменшенням спонтанної поляризації домішкових кристалів [14]. 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 D-серину розташовується вздовж полярної осі, то це повинно викликати зростання n_y і зменшення n_x та n_z , що й спостерігаємо.

На основі 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 величини рефракцій R_i та електронної поляризованості α_i кристалів D-СТГС 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 кристалу.

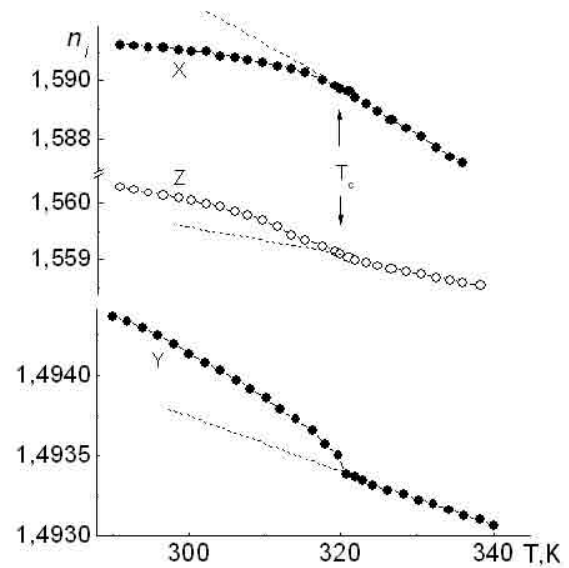


Рис. 1. Температурна залежність показників заломлення кристалів ЕГС з домішкою D-серину для $\lambda = 500$ нм.

λ нм,	осі	Показники заломлення n_i , $T = 293$ К			
		X	Y	Z	
300		1.6346	1.5268	1.6025	
500		1.5902	1.4936	1.5592	
700		1.5768	1.4833	1.5493	
$-\partial n_i / \partial \lambda \cdot 10^{-5}$, нм $^{-1}$, $T = 293$ К					
300		39.3	23.5	37.5	
500		11.0	6.7	7.9	
700		4.9	3.1	2.8	
λ_0 , нм		101.4	103.1	100.9	
$B_i \cdot 10^6$, нм $^{-2}$		119.8	143.4	117.4	
$\alpha_i \cdot 10^{24}$, см 3		0.7815	0.6743	0.7535	
R_i , см 3		67.58	59.32	65.18	
$-\partial n_i / \partial T \cdot 10^{-5}$, К $^{-1}$, $\lambda = 500$ нм					
X		Y		Z	
сегнетофаза	парафаза	сегнетофаза	парафаза	сегнетофаза	парафаза
5.03	14.87	3.15	1.56	3.89	2.70

Таблиця 1. Параметри оптичної індикатриси кристалів D-СТГС.

Отримані числові значення наведено в таблиці 1. Порівняння даних таблиці 1 із відповідними значеннями констант для чистого кристала ТГС [2] показує, що введення домішки D-серину спричиняє збільшення λ_{0y} на 8.5 нм і зменшення λ_{0x} та λ_{0z} на 5.2 і 4.3 нм відповідно. Тобто введення домішки зменшує анізотропію фундаментального поглинання кристалів ТГС.

Порівняння з чистим кристалом ТГС показує, що введення домішки приводить до зменшення питомої рефракції в Z- і X-напрямах і зростання в полярному Y-напряму в середньому на 1 см³. Відомо, що рефракція кристалів ТГС складається з приблизно однакових внесків чотирьох груп атомів (NH₃, остова гліцину, карбоксил-йона, тетраедра) і водневих зв'язків. Оскільки молекула D-серину (C₃H₇NO₃) складніша, ніж молекула гліцину (NH₂CH₂COOH), то збільшення структурних одиниць повинно б привести до зростання адитивної рефракції. Виявлене на експерименті її зменшення для осей X та Z і збільшення для осі Y можна пояснити зміною просторової орієнтації зв'язків.

В. 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 виходячи з виду матриць коефіцієнтів квадратичного ЕОЕ [15], 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 й екстрапольованою лінією $n_i(T)$ з парафаз.

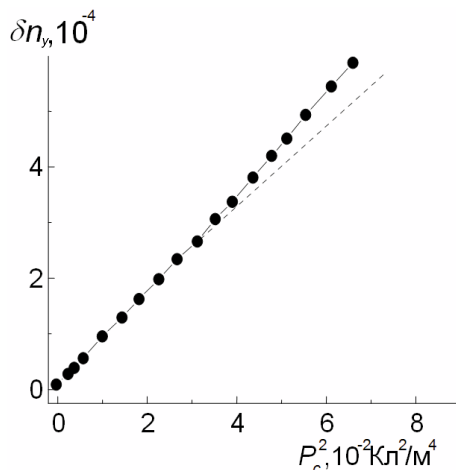


Рис. 2. Залежність приростів показників заломлення від квадрата спонтанної поляризації кристалів ТГС з домішкою D-серину.

На рис. 2 показано залежність $\delta n_y = f(P_c^2)$ (значення $P_c(T)$ взяті з [10, 12]). Як видно з рисунка, залежність $\delta n_y(P_c^2)$ майже лінійна і лише при віддаленні від ФП ($T < T_c - 25^\circ\text{C}$) вона стає нелінійною. Відхилення від лінійності пов'язують із тим, що за великого значення поляризації проявляється ЕОЕ вищих порядків і спонтанні прирости δn_i для полярного напрямку Y можна записати у вигляді таких складників, еквівалентних (3):

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

де β і γ — коефіцієнти розкладу.

Використовуючи вирази (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 видно, характер дисперсійної й температурної залежностей R_{i2}^* визначається головно залежностями $n_i(\lambda)$ і $n_i(T)$, оскільки розрахунок констант β і γ показав, 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, проведений із використанням формули (6), дає змогу зробити висновок, що він є незначним ($\sim 3 \dots 5\%$) і ним можна знехтувати поблизу ФП. Тоді коефіцієнти ЕОЕ можна також розрахувати виходячи зі співвідношення (3):

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

Аналіз коефіцієнтів квадратичного ЕОЕ R_{i2}^* кристалів D-СТГС показав, що вони слабо залежать від температури й довжини хвилі, притому $|R_{12}^*| > |R_{22}^*| > |R_{32}^*|$ (таблиця 2). Зростання коефіцієнтів R_{i2}^* у випадку зростання довжини хвилі відповідає зменшенню показників заломлення і зростанню δn_i . На рис. 3 зображено температурну залежність квадратичного коефіцієнта R_{22} , обчисленого з використанням формули (7). Як видно, R_{22} незначно зменшується зі зниженням температури і його хід нагадує температурну поведінку спонтанної поляризації цього домішкового кристала. Порівняння з чистим кристалом ТГС показує значне зростання цього коефіцієнта, що передусім зумовлено виникненням поля зміщення E_b при внесенні домішки ($R_{22}^* = 0.424 \text{ м}^4/\text{Кл}^2$ [16]). Відомо, що однакове внесення 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.

	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	-8.126	0.522	5.221
310	-8.126	0.528	5.222
300	-8.128	0.534	5.223
290	-8.129	0.540	5.225
λ , нм	$T = 293 \text{ К}$		
300	-8.105	0.533	5.213
500	-8.129	0.540	5.225
700	-8.154	0.549	5.235

Таблиця 2. Температурні і спектральні залежності коефіцієнтів квадратичного електрооптичного ефекту кристалів D-СТГС.

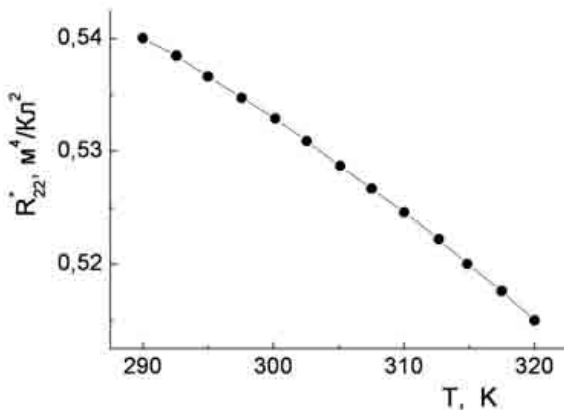


Рис. 3. Температурна залежність квадратичного електрооптичного коефіцієнта R_{22}^* кристалу ТГС з домішкою D-серину.

Це поле діє на сегнетоелектричні домени й постійно підполяризовує кристал [17, 18]. Об'ємний ефект, який при цьому виникає, знаходить яскравий прояв у зміні форми петлі гістерезису та у відповідних змінах електрооптичних коефіцієнтів. Так, для кристала з 5% домішкою D-серину величина $E_b \sim 2 \dots 5 \text{ кВ/м}$, що лише на порядок менше від величини коерцетивних полів. Тобто спонтанні зміни показників заломлення в сегнетоелектричній фазі зумовлені не лише виникненням спонтанної поляризації, але й поля зміщення.

Отже, досліджено температурні та спектральні залежності показників заломлення n_i та коефіцієнтів квадратичного електрооптичного ефекту кристалів D-СТГС. Установлено, що внесення домішки D-серину послаблює температурну залежність та анізотропію показників заломлення кристалів ТГС за рахунок зменшення n_x і n_z , та зростання n_y . Спостережувані зміни n_i можна пов'язати з відомим зменшенням спонтанної поляризації домішкових кристалів, зміною величини та орієнтації рефракцій зв'язків домішки серину порівняно з гліцином, спонтанним електрооптичним ефектом та внутрішнім полем дефектів. Коефіцієнти квадратичного електрооптичного ефекту мають різні знаки, характеризуються незначною спектральною й температурною залежностями. У полярному напрямі домішкових кристалів вони суттєво відрізняються від аналогічних величин для чистих кристалів ТГС, що теж свідчить про виникнення поля зміщення і переважну орієнтацію дипольного моменту полярного дефекту вздовж вектора спонтанної поляризації.

Автори вдячні професору Я. Станковській за надання для досліджень кристали.

[1] А. С. Сонин, Л. Г. Ломова, Изв. Акад. Наук СССР, сер. физ. **29**, 965 (1965).
 [2] Н. А. Романюк, А. М. Костецкий, И. Ф. Виблый, Укр. физ. журн. **21**, 207 (1976).
 [3] Н. А. Романюк, А. М. Костецкий, Кристаллография **26**, 125 (1981).
 [4] Н. А. Романюк, С. С. Дикий, А. М. Костецкий, В. М. Габа, Физ. електрони. **26**, 76 (1983).
 [5] В. Й. Стадник, В. І. Кардаш, М. О. Романюк, Я. Станковська, Укр. фіз. журн. **41**, 940 (1996).
 [6] P. J. Lock, Appl. Phys. Lett. **19**, 390 (1971).
 [7] D. O. Shoemaker, R. E. Variean, J. Donohue, Crystal Structures. **4**, Tabl. 13 (1960).
 [8] Ю. И. Смолин, А. Е. Лапшин, Г. А. Панкова, Физ. тверд. тела **45**, 1803 (2003).
 [9] Ю. И. Смолин, А. Е. Лапшин, И. А. Дроздова, Физ. тверд. тела, **44**, 1881 (2002).
 [10] J. Stankowska, Z. Bochynski, A. Czarnecka, L. Dejneka, Ferroelectrics **124**, 55 (1991).
 [11] J. Stankowska, T. Jasinski, Acta Phys. Pol. A **71**, 959 (1987).
 [12] M. Koralewski, J. Stankowska, T. Jasinski, Jpn. J. Appl. Phys. **26**, 3831 (1987).
 [13] S. R. Fletcher, E. T. Keve, A. C. Skapski, Ferroelectrics **8**, 479 (1973).
 [14] J. Stankowska, A. Czarnecka, A. Dratwinska, Ferroelectrics. **140** 65 (1993).
 [15] А. С. Сонин, А. С. Василевская, *Электрооптические кристаллы* (Атомиздат, Москва, 1971), с 327.
 [16] J. Etzbarria, J. Ortega, T. Breczewski, J. Phys.: Cond. Matt. **3**, 6851 (1992).
 [17] A. P. Levanyuk, A. S. Sigov, *Defects and Structural Phase Transitions* (Gordon and Breach, New York, 1988).
 [18] Б. А. Струков, Соросовский Образовательный Журнал №4, 81 (1996).

**ABOUT THE SPONTANEOUS ELECTROOPTICAL EFFECT OF TGS CRYSTALS
ADMIXTURED WITH D-SERINE**

V. Yo. Stadnyk, M. O. Romanyk, Yu. I. Kiryk, V. Yu. Kurliak
Ivan Franko National University of Lviv,
8, Kyryla i Mefodija St., Lviv, UA-79005, Ukraine,
vasylstadnyk@ukr.net

The temperature and spectral dependences of the refractive indices n_i and birefringence Δn_i of triglycine sulfate (TGS) crystals doped by D-serine were studied. The decreasing of n_x and n_z ($\sim 1-3 \cdot 10^{-3}$) and increasing of n_y ($\sim 2 \cdot 10^{-3}$) were observed. The Selmeier formula parameters, refraction and electron polarisability were calculated. The observed changes are due to the known increasing of mechanical and dielectric rigidity of doped crystals and decreasing of spontaneous polarization as well as changes of the refraction components of the organic sublattice.