
**ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА
КРИСТАЛЛОВ**

УДК 535.323: 537.226

**О СПОНТАННОМ ЭЛЕКТРООПТИЧЕСКОМ ЭФФЕКТЕ В КРИСТАЛЛАХ
ТРИГЛИЦИНСУЛЬФАТА С ПРИМЕСЬЮ *L*-ТРЕОНИНА**

© 2013 г. В. И. Стадник, Ю. И. Кирык

Львовский национальный университет, Украина

E-mail: vasylstadnyk@ukr.net

Поступила в редакцию 01.11.2011 г.

С использованием температурных и спектральных зависимостей показателей преломления n_i рассчитаны температурные и спектральные зависимости коэффициентов квадратичного электрооптического эффекта R_{i2}^* кристаллов триглицинсульфата с 5%-ной примесью *L*-треонина. Установлено, что коэффициенты R_{i2}^* примесных кристаллов триглицинсульфата обладают незначительной спектральной и температурной зависимостями. В полярном направлении R_{i2}^* существенно отличаются от аналогичных величин для чистых кристаллов триглицинсульфата, что свидетельствует о возникновении поля смещения, преобладающей ориентации дипольного момента полярного дефекта и уменьшении спонтанной поляризации примесных кристаллов.

DOI: 10.7868/S0023476113030235

ВВЕДЕНИЕ

У номинально чистых кристаллов триглицинсульфата $(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH})_3\text{H}_2\text{SO}_4$ (ТГС) обнаружена высокая анизотропия показателей преломления n_i и двупреломления Δn_i [1, 2], коэффициентов термического расширения, а также изменения величин n_i и Δn_i при фазовом переходе (ФП) (322 К). Обнаружена также значительная чувствительность показателей n_i и Δn_i к наличию примесей и облучению [3], которая приводит к уменьшению анизотропии оптической индикатрисы кристалла. Изучены свойства показателей n_i и Δn_i кристаллов ТГС с примесью α -аланина [4], *L*-треонина и *L*-валина [5–7]. Обнаружено, что наличие примеси ведет к увеличению или уменьшению величин n_i и Δn_i по сравнению с номинально чистым кристаллом, а также к изменениям знака разности $(\Delta n_z^{\text{ч}} - \Delta n_z^{\text{п}})$ (индексы “ч” – номинально чистый, “п” – примесный кристалл). Установлено также, что эти примеси стабилизируют доменную структуру и существенно влияют на другие свойства кристаллов ТГС.

В настоящей работе изучены температурные и спектральные зависимости коэффициентов квадратичного электрооптического эффекта (ЭОЭ) кристаллов ТГС с органической примесью производной белковых аминокислот *L*-треонина.

Благодаря особенностям своего строения кристаллы органических производных белковых аминокислот вызывают большой интерес для поиска новых пиро- и пьезоэлектриков и понимания роли электрофизических характеристик белковых аминокислот в процессах, которые происходят в живых организмах.

L-треонин – аминокислота, имеющая химическую формулу $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CH}(\text{NH}_2)\text{COOH}$ ($\text{C}_4\text{H}_9\text{NO}_3$) и отличающаяся от глицина группой $\text{C}-\text{CH}_3(\text{OH})$ [8, 9]. Эти особенности в полной мере проявляются во время роста кристалла. Установлено, что кристаллы ТГС с примесью треонина (*LT*ТГС) растут асимметрично относительно затравки вдоль *b*-оси [10], распределение примеси по объему кристалла является неоднородным, примесь сдерживает рост кристалла в направлении *b*-оси. Установлено, что при внесении примеси диэлектрическая проницаемость ϵ_{max} уменьшается по сравнению с чистым кристаллом [11, 12]. Температура Кюри кристалла *LT*ТГС несколько выше ($T_C = 50.4^\circ\text{C}$), чем для чистого кристалла ТГС ($T_C = 49.0^\circ\text{C}$). При увеличении концентрации примеси в растворе спонтанная поляризация уменьшается, а коэрцитивное поле увеличивается. В отличие от кристаллов ТГС с *L*- α -аланином для свежевыращенных образцов *LT*ТГС величина поля смещения E_b существенно уменьшается, что приводит к значительному температурному гистерезису. Примесь *L*- α -аланина приводит к монодоменизации образца, а примеси треонина – к четкой доменной структуре [13]. Эти данные дают основание ожидать значительных изменений оптических характеристик кристаллов *LT*ТГС, а также кристаллов ТГС с другими примесями в сравнении с чистыми кристаллами ТГС.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Установлено, что температурные изменения величины n_i в парафазе линейны, а в сегнетофа-

зе – нелинейны. Как и в чистых кристаллах, для обеих фаз выполняется соотношение $|\partial n_x/\partial T| > |\partial n_y/\partial T| > |\partial n_z/\partial T|$, хотя величины $\partial n_i/\partial T$ примесных кристаллов значительно меньше, чем в чистых, поэтому введение примеси *L*-треонина приводит к уменьшению температурной чувствительности $n_i(T)$. На феноменологическом уровне последнее можно объяснить влиянием внутренних напряжений и уменьшением спонтанной поляризации примесных кристаллов [14]. На микроскопическом уровне эти изменения n_i качественно можно связать с тем, что плоская молекула глицина в кристаллах ТГС ориентирована практически перпендикулярно к полярной оси *Y*, что частично определяет анизотропию показателя n_i .

Изменение наклона кривых $n_i(T)$ при ФП необходимо связывать с спонтанным ЭОЭ. Принимая во внимание, что линейный ЭОЭ в номинально чистых кристаллах ТГС невозможен [1], и учитывая вид матриц коэффициентов квадратичного ЭОЭ [15], для спонтанных приращений показателей преломления можно записать:

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

где R_{i2}^* и M_{i2}^* – коэффициенты ЭОЭ 2-го и 4-го порядка соответственно; P_c – спонтанная поляризация; n_i – исходные значения показателей преломления при $P_c = 0$. Значения δn_i определялись как разница между точками кривой $n_i(T)$ в сегнетофазе и экстраполированной линией $n_i(T)$ для парафазы.

На рис. 1 показана зависимость $\delta n_y = f(P_c^2)$ (значения $P_c(T)$ взяты из [12]). Как видно из рисунка, зависимость $\delta n_y(P_c^2)$ практически линейна и только при удалении от ФП ($T < T_C - 25^\circ\text{C}$) она становится нелинейной. Отклонения от линейности связывают с тем, что при большом значении поляризации проявляется ЭОЭ более высоких порядков, и спонтанные приращения δn_i можно представить в виде следующих составляющих, эквивалентных (1):

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

где β и γ – коэффициенты разложения.

Используя (1) и (2), можно получить соотношения для расчета коэффициентов ЭОЭ 2-го и 4-го порядка

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

$$M_{i2}^* = \frac{2\gamma}{n_i^3 P_c^2}. \quad (4)$$

Как видно из (3) и (4), характер дисперсионной и температурной зависимостей R_{i2}^* определяется в

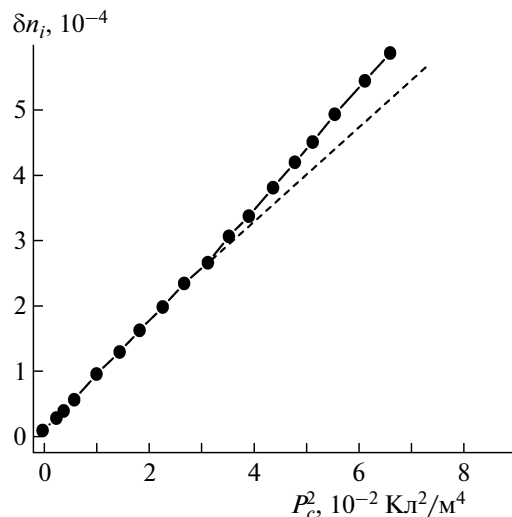


Рис. 1. Зависимость приращений показателей преломления n_y от квадрата спонтанной поляризации кристаллов ТГС с примесью *L*-треонина.

основном зависимостями $n_i(\lambda)$ и $n_i(T)$, поскольку расчет констант β и γ показал, что при комнатной температуре они обладают незначительной дисперсией: $\beta_y = 0.864; 0.861$ и $0.859 \text{ м}^4/\text{Кл}^2$ для $\lambda = 300, 500$ и 700 нм соответственно. Анализ вкладов ЭОЭ 4-го порядка в спонтанные изменения показателей преломления, проведенный с использованием (4), позволяет сделать вывод, что они незначительны (~3...5%) и ими можно пренебречь вблизи ФП. Тогда коэффициенты ЭОЭ можно также рассчитать, исходя из соотношения (1):

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

Анализ коэффициентов квадратичного ЭОЭ R_{i2}^* кристаллов ЛТТГС показал, что они слабо зависят от температуры и длины волны, при этом $|R_{12}^*| > |R_{22}^*| > |R_{32}^*|$ (таблица). Увеличение коэффициентов R_{i2}^* в случае увеличения длины волны отвечает уменьшению показателей преломления и увеличению приращений δn_i . На рис. 2 показана температурная зависимость квадратичного коэффициента R_{22}^* , рассчитанного с использованием формулы (5). Как видно из рис. 2, R_{22}^* незначительно уменьшается при уменьшении температуры, и его температурная зависимость напоминает поведение спонтанной поляризации данного примесного кристалла. Сравнение с чистым кристаллом ТГС показывает значительное увеличение данного коэффициента ($R_{22}^* = 0.424 \text{ м}^4/\text{Кл}^2$ [16]), что в первую очередь обусловлено возникновением поля смещения E_b при внесении примеси. Известно, что внесение одинаковым образом ориентированных полярных примесей в сегнетоэлек-

Температурные и спектральные зависимости коэффициентов квадратичного электрооптического эффекта кристаллов ЛТТГС

	R_{12}^* , м ⁴ /Кл ²	R_{22}^* , м ⁴ /Кл ²	R_{32}^* , м ⁴ /Кл ²
T , К	$\lambda = 500$ нм		
315	-8.119	0.533	5.211
310	-8.119	0.535	5.213
300	-8.120	0.537	5.215
290	-8.121	0.542	5.218
λ , нм	$T = 293$ К		
300	-8.115	0.539	5.213
500	-8.121	0.542	5.217
700	-8.124	0.545	5.218

трическую матрицу приводит к возникновению в кристалле электрического поля смещения, эквивалентного внешнему электрическому полю, которое может быть компенсировано выбором соответствующих *электрических* условий на границах образца. Это поле действует на сегнетоэлектрические домены и постоянно подполяризует кристалл [17–19]. Возникающий при этом объемный эффект четко проявляется в изменении формы петли гистерезиса и в соответствующих изменениях электрооптических коэффициентов. Так, для кристалла с 5%-ной примесью *L*-треонина величина $E_b \sim 2\text{--}5$ кВ/м, что только на порядок меньше величины коэрцитивных полей, т.е. спонтанные изменения показателей преломления в сегнетоэлектрической фазе обусловлены возникновением не только спонтанной поляризации, но и поля смещения.

Таким образом, используя ранее измеренные температурные и спектральные зависимости по-

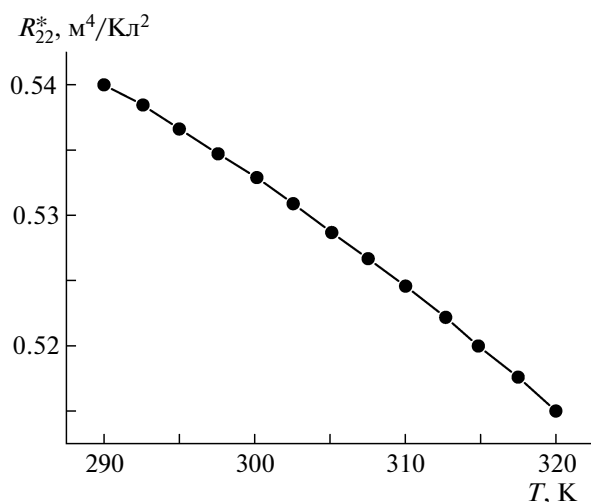


Рис. 2. Температурная зависимость квадратичного электрооптического коэффициента R_{22}^* кристалла ЛТТГС с примесью *L*-треонина.

казателей преломления n_i , рассчитали температурные и спектральные зависимости коэффициентов квадратичного электрооптического эффекта кристаллов ЛТТГС. Установили, что коэффициенты квадратичного электрооптического эффекта примесных кристаллов ТГС немного увеличиваются по сравнению с теми же характеристиками чистых кристаллов и обладают незначительной спектральной и температурной зависимостями. В полярном направлении в примесных кристаллах они существенно отличаются от аналогичных величин для чистых кристаллов ТГС, что свидетельствует о возникновении поля смещения и преобладающей ориентации дипольного момента полярного дефекта вдоль вектора спонтанной поляризации. Такие изменения можно объяснить уменьшением спонтанной поляризации примесных кристаллов, изменением величины и пространственной ориентации рефракций связей примеси треонина по сравнению с глицином.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Сонин А.С., Ломова Л.Г. // Изв. АН СССР. Сер. физ. 1965. Т. 29. № 6. С. 965.
2. Романюк Н.А., Костецкий А.М., Виблый И.Ф. // Укр. физ. журн. 1976. Т. 21. № 2. С. 207.
3. Романюк Н.А., Костецкий А.М. // Кристаллография. 1981. Т. 26. № 1. С. 125.
4. Романюк Н.А., Дикий С.С., Костецкий А.М., Габа В.М. // Физ. электроника. 1983. Т. 26. С. 76.
5. Стадник В.И., Кардаш В.И., Романюк М.О., Станковская Я. // Укр. физ. журн. 1996. Т. 41. № 10. С. 940.
6. Стадник В.И., Романюк Н.А., Кардаш В.И. // Кристаллография. 1996. Т. 41. № 6. С. 1146.
7. Стадник В.И., Романюк Н.А., Кирик Ю.И. // Кристаллография. 2010. Т. 55. № 6. С. 1169.
8. Czarnecka A., Stankowska J., Mielcarek S. // Acta Phys. Pol. A. 1994. V. 85. P. 849.
9. Stankowska J., Czarnecka A., Mielcarek S. // Ferroelectrics. 1995. V. 172. P. 221.
10. Czarnecka A., Stankowska J. // Phys. Status Solidi. B. 1988. V. 207. № 2. P. 557.
11. Смолин Ю.И., Лапшин А.Е., Дроздова И.А. // ФТТ. 2002. Т. 44. Вып. 10. С. 1881.
12. Stankowska J., Bochynski Z., Czarnecka A., Dejneka L. // Ferroelectrics. 1991. V. 124. P. 55.
13. Stankowska J., Jasinski T. // Acta Phys. Pol. A. 1987. V. 71. P. 959.
14. Koralewski M., Stankowska J., Jasinski T. // Jpn. J. Appl. Phys. 1987. V. 26. P. 3831.
15. Сонин А.С., Василевская А.С. Электрооптические кристаллы. М.: Атомиздат, 1971. 327 с.
16. Fletcher S.R., Keve E.T., Skapski A.C. // Ferroelectric. 1973. V. 8. P. 479.
17. Stankowska J., Czarnecka A., Dratwinska A. // Ferroelectrics. 1993. V. 140. P. 65.
18. Levanyuk A.P., Sigov A.S. Defects and Structural Phase Transitions. New York: Gordon and Breach, 1988.
19. Струков Б.А. // Соросовский образовательный журнал. 1996. № 4. С. 81.