

Посвящается памяти Б.Н. Гречушникова

ПЬЕЗООПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НЕСОРАЗМЕРНО МОДУЛИРОВАННЫХ КРИСТАЛЛОВ K_2ZnCl_4

© 2011 г. В. И. Стадник, З. О. Когут*, Р. С. Брезвин

Львовский национальный университет, Украина

E-mail: vasylstadnyk@ukr.net

**Национальный университет “Львовская политехника”, Украина*

Поступила в редакцию 26.01.2010 г.

Исследовано влияние одноосных давлений вдоль главных кристаллофизических направлений на дисперсионные и температурные зависимости двулучепреломления кристаллов K_2ZnCl_4 , владеющих несоизмерной фазы в широком температурном диапазоне. Установлено, что двулучепреломление достаточно чувствительно к действию одноосных давлений. Исследованы спектральные и температурные зависимости комбинируемых пьезооптических коэффициентов. При фазовом переходе из несоизмерной в соизмерную фазу обнаружены значительные аномалии π_{im}^0 , которые обусловлены изменением индуцированного двулучепреломления за счет возникновения спонтанной поляризации, а также значительным влиянием одноосного механического напряжения на солитонную структуру кристалла. Проведено разделение вкладов от электрооптического, упругооптического эффектов и параметра порядка в спонтанные изменения пьезоконстант.

ВВЕДЕНИЕ

Исследование пьезооптических коэффициентов π_{im}^0 кристаллов имеет самостоятельный характер, что позволяет его изучать как один из важнейших кристаллооптических параметров, так и проанализировать температурно-спектральную деформацию оптической индикатрисы в поле механических усилий. Кроме того, интересно изучить поведение пьезооптических коэффициентов в области фазовых переходов (ФП) параэлектрической—несоизмерная—соизмерная фазы.

Ранее были обнаружены значительные аномалии π_{im}^0 в области сегнетоэлектрического ФП, что для некоторых кристаллов на 1–2 порядка больше значения этих коэффициентов в сегнетоэлектрической или параэлектрической фазах [1], а также в области ФП из парафазы (ПФ) в несоизмерную (НФ) и далее соизмерную (СФ) фазы кристаллов $LiKSO_4$ [2] и $(NH_4)_2BeF_4$ [3]. Для кристаллов $LiKSO_4$ в области перехода НФ—СФ обнаружены значительные аномалии коэффициентов π_{im}^0 .

Цель данной работы — исследовать спектральные и температурные зависимости пьезооптических коэффициентов π_{im}^0 кристаллов K_2ZnCl_4 в области ФП, охватывающих несоизмерную фазу.

Кристаллы тетрахлорцинканата калия (ТХЦК) K_2ZnCl_4 являются типичными представителями одномерно модулированной несоизмерной структуры типа A_2BX_4 . Они претерпевают стандартную для таких кристаллов последовательность ФП: парафаза (mmm , $Z = 4$, $T_i = 553$ К) \rightarrow НФ ($T_c = 403$ К) \rightarrow соизмерная сегнетофаза ($P2_1cn$ ($mm2$), $q = c^*/3$, $Z = 12$) [4, 5].

Высокотемпературная фаза I кристалла ТХЦК является параэлектрической с пр. гр. $Pm\bar{c}n$ подобно кристаллам группы β - K_2SO_4 . Промежуточная фаза II ($T_c < T < T_i$) является несоизмерно модулированной в c -направлении с волновым вектором $\mathbf{q} = (1 - \delta)c^*/3$. Низкотемпературная фаза III ($T < T_c$) является несобственной сегнетоэлектрической (СФ) со спонтанной поляризацией вдоль b -оси и утроенным параметром элементарной ячейки вдоль псевдогексагональной c -оси.

НФ кристалла ТХЦК была определена по положению спутанных пиков в рентгеновских лучах отражения и по дифракции нейтронов [6, 7]. Авторами установлено, что атомное смещение, обусловленное модуляционными волнами, для атомов хлора является достаточно большим. Это связано с тем, что при ФП фаза I — фаза II наблюдают значительное искривление тетраэдра $ZnCl_4$.

ФП парафаза — несоизмерная в кристаллах ТХЦК связан с конденсацией фонона в точке q зоны Бриллюэна, при этом мода имеет релакса-

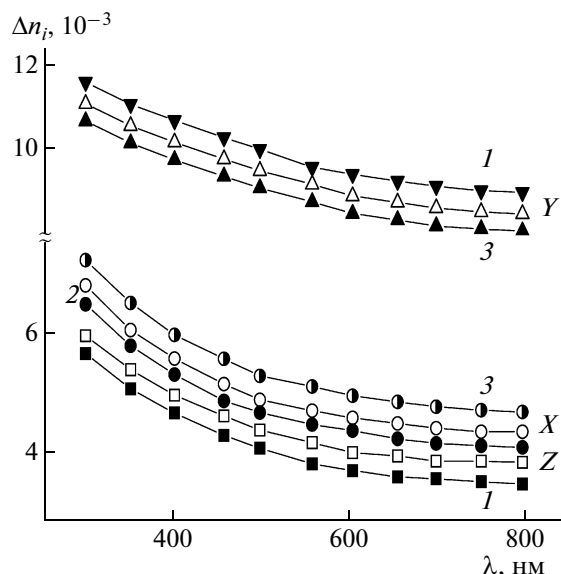


Рис. 1. Спектральная зависимость двулучепреломления кристаллов K_2ZnCl_4 при комнатной температуре (светлые точки соответствуют механически свободному кристаллу; темные и полутемные точки – механически зажатому: 1 – $\sigma_x = 200$, 2 – $\sigma_y = 200$, 3 – $\sigma_z = 200$ бар).

ционный характер. В кристалле K_2ZnCl_4 достаточно высокая температура существования НФ, что ослабляет дальнедействующие корреляции смещений и поэтому температурная зависимость параметра порядка $\delta(T)$ здесь очень слабая. В кристаллах с элементами беспорядка дальнедействующие корреляции смещений ионов малы, поэтому упорядочение структуры слабо влияет на характер пространственного распределения областей до тех пор, пока степень упорядочения не станет достаточно большой [8–10].

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Кристаллы ТХЦК были выращены из водного раствора методом медленного охлаждения. Выращенные кристаллы имели вид ромбических призм с большим количеством граней.

Комбинированная разность пьезооптических констант была рассчитана по формуле

$$\pi_{im}^0 = \frac{2\delta\Delta n_i}{\sigma_m} - 2\Delta n_i s_{im}, \quad (1)$$

где $\delta\Delta n_i$ – индуцированное изменение двулучепреломления для направления распространения света вдоль кристаллографической оси i и давления на образце вдоль оси m . Второе слагаемое учитывает изменение размеров образца вдоль оси m , s_{im} – коэффициент упругой податливости.

Барические изменения двулучепреломления изучались по изменениям интерференционной

картины поляризованных лучей, что регистрировалось с помощью спектрального комплекса КСВУ-23. Исследуемый образец устанавливался в криостат в диагональное положение между скрещенными николями. При прохождении через такую систему пучка белого света в фокальной плоскости спектрографа возникала интерференционная картина. Интенсивность пропускания такой системы определялась согласно известному соотношению:

$$I = I_0 \sin^2\left(\frac{\pi}{\lambda} \Delta n_i d_i\right), \quad (2)$$

где I_0 – интенсивность света, падающего на образец; Δn_i , d_i – величина двулучепреломления и толщина образца в направлении просвечивания соответственно.

При одноосном сжатии образца, которое осуществлялось с помощью специального приспособления, наблюдается спектральное смещение интерференционных полос, за которое отвечает изменение двулучепреломления. Зависимость величины Δn_i от давления при этом определяется выражением:

$$\Delta n_i(\lambda, \sigma_i) = k\lambda/d(\sigma). \quad (3)$$

Измерения проводились до давлений $\sigma_i \sim 200$ бар. Погрешность измерения двулучепреломления составляла $\delta\Delta n_i = \pm 2 \times 10^{-5}$.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Барические изменения двулучепреломления кристаллов. На рис. 1 представлена дисперсия двулучепреломления Δn_i кристалла ТХЦК при комнатной температуре для трех кристаллографических направлений и разных значений одноосного напряжения, измеренная интерференционным методом Обреимова. Как видно из рисунка, двулучепреломления Δn_i обладает значительной анизотропией, что свидетельствует об отсутствии изотропных точек в данном кристалле в нормальных условиях. Кроме того, видно, что дисперсия Δn_i кристалла ТХЦК нормальная ($d\Delta n_i/d\lambda < 0$). Установлено, что двулучепреломление кристаллов ТХЦК чувствительно к действию одноосных давлений вдоль главных кристаллофизических направлений. На рисунке показана спектральная зависимость двулучепреломления кристаллов K_2ZnCl_4 при комнатной температуре для трех кристаллофизических направлений X , Y , Z (направления распространения пучка света) для механически свободного кристалла (им соответствуют светлые точки) и для тех же двулучепреломлений только под действием одноосных напряжений вдоль направлений X , Y , Z (им соответствуют

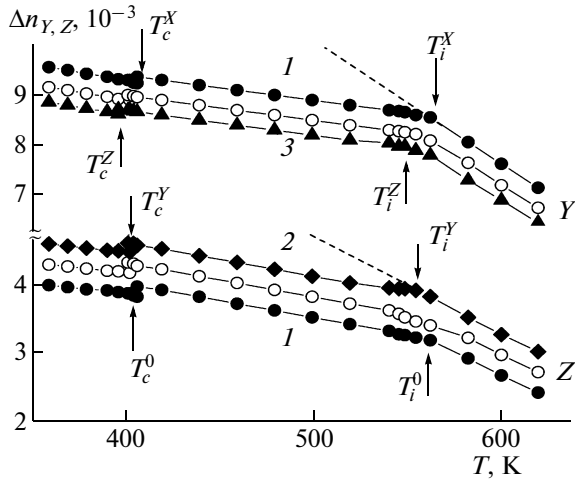


Рис. 2. Температурная зависимость двулучепреломления кристаллов K_2ZnCl_4 при $\lambda = 500$ нм для разных направлений одноосного напряжения. Светлые точки – механически свободный кристалл, темные точки – механически зажатый кристалл: 1 – $\sigma_x = 200$ бар; 2 – $\sigma_y = 200$ бар; 3 – $\sigma_z = 200$ бар.

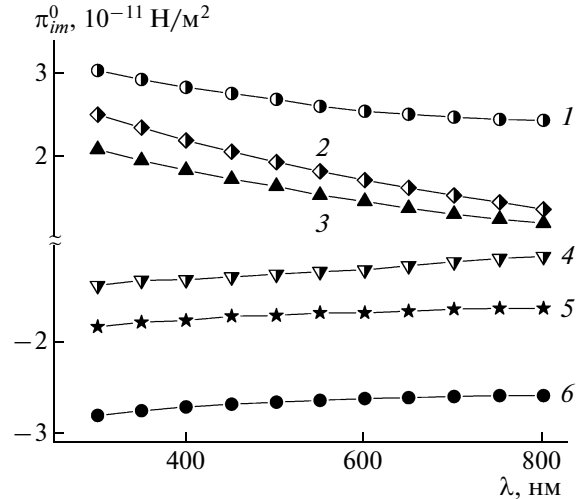


Рис. 3. Дисперсия пьезооптических констант кристаллов K_2ZnCl_4 при комнатной температуре: 1 – π_{21}^0 ; 2 – π_{32}^0 ; 3 – π_{13}^0 ; 4 – π_{12}^0 ; 5 – π_{31}^0 ; 6 – π_{32}^0 .

темные или темно-светлые точки), т.е. Δn_x кристалла механически свободного и зажатого одноосными напряжениями σ_y и σ_z ; Δn_y также механически свободного и зажатого одноосными напряжениями σ_x и σ_z и Δn_z – механически свободного и зажатого напряжениями σ_x и σ_y . В сумме должно быть девять кривых, но поскольку кривые Δn_x для напряжения σ_y и Δn_z для σ_y практически совпадают, то кривые – восемь. Цифрами обозначены кривые $\Delta n_i(\lambda)$ для зажатых кристаллов: 1 – $\sigma_x = 200$, 2 – $\sigma_y = 200$, 3 – $\sigma_z = 200$ бар.

Из рисунка видно, что напряжения σ_m ведут к разным по знаку изменениям двулучепреломления Δn_i : одноосное давление σ_x увеличивает Δn_y и уменьшает Δn_z ; одноосное давление σ_y увеличивает Δn_z и уменьшает Δn_x , тогда как σ_z увеличивает двулучепреломление в направлении X и уменьшает – в направлении Y . Кривые $\Delta n_i(\lambda)$ под действием давления качественно не изменяются, однако их дисперсия уменьшается при действии одноосных напряжений.

Температурные зависимости двулучепреломления Δn_i кристаллов ТХЦК в районе ФП парафазы-НФ-СФ для разных значений одноосного давления представлены на рис. 2.

Обнаружено, что в кристаллах ТХЦК одноосные напряжения влияют на точки ФП и температурный ход двулучепреломления. Установлено, что давление не изменяет характера температурных зависимостей двулучепреломления, а изменяет только величину $d\Delta n_i/dT$. Установлено, что зависимость $\Delta n_i(T)$ практически линейна для всех фаз. В парафазе обнаружены наиболее существен-

ные изменения $\Delta n_i(T)$: $d\Delta n_x/dT = 5.1 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, $d\Delta n_y/dT = 9.0 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ и $d\Delta n_z/dT = 8.2 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ для механически свободных кристаллов. Для зажатых одноосными напряжениями кристаллов ТХЦК эти величины существенно не различаются. В НФ наблюдаются следующие коэффициенты $d\Delta n_x/dT = 1.5 \times 10^{-6}$, $d\Delta n_y/dT = 6.0 \times 10^{-6}$ и $d\Delta n_z/dT = 5.1 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$. Температурные различия в поведении $\Delta n_i(\sigma)$ для механически свободного и зажатого образцов обнаружены только в НФ. Видно, что в НФ одноосные напряжения в основном увеличивают температурную чувствительность двулучепреломления. При ФП НФ-СФ обнаружены скачкообразные изменения Δn_i : $\delta\Delta n_x = 2.9 \times 10^{-4}$, $\delta\Delta n_y = 1.2 \times 10^{-4}$ и $\delta\Delta n_z = 1.1 \times 10^{-4}$. При действии одноосных напряжений величины этих скачков несколько меньше: $\delta\Delta n_x = 2.2 \times 10^{-4}$ и 2.5×10^{-4} для σ_y и $\sigma_z = 200$ бар соответственно; $\delta\Delta n_y = 1.0 \times 10^{-4}$ и 0.9×10^{-4} для σ_z и $\sigma_x = 200$ бар соответственно и $\delta\Delta n_z = 0.9 \times 10^{-4}$ и 0.8×10^{-4} для σ_y и $\sigma_x = 200$ бар соответственно.

Пьезооптические свойства кристаллов K_2ZnCl_4 . На рис. 3 представлены дисперсионные зависимости пьезооптических констант π_{im}^0 кристалла ТХЦК при комнатной температуре. Особенностью поведения π_{im}^0 кристаллов ТХЦК является значительная дисперсионная зависимость, при этом характер дисперсии $d\pi_{im}^0/d\lambda < 0$ отвечает дисперсии показателей преломления $dn_i/d\lambda < 0$ (таблица). Наиболее спектрально зависимой является константа π_{32}^0 , тогда как константы π_{12}^0 и

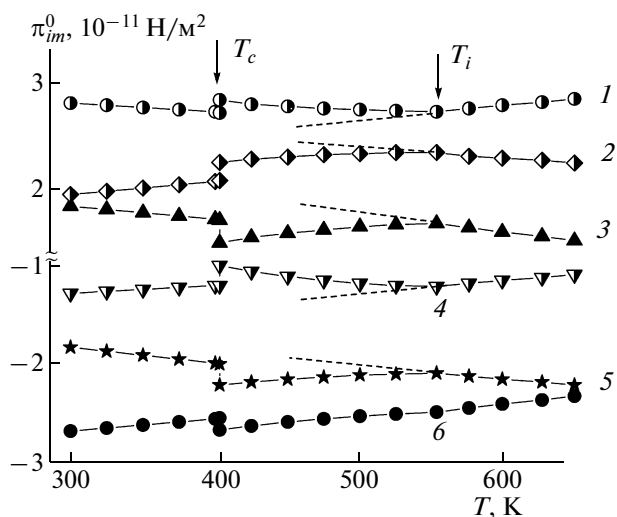


Рис. 4. Температурные зависимости пьезооптических констант кристаллов K_2ZnCl_4 для $\lambda = 500$ нм: 1 – π_{21}^0 ; 2 – π_{32}^0 ; 3 – π_{13}^0 ; 4 – π_{12}^0 ; 5 – π_{31}^0 ; 6 – π_{32}^0 .

π_{31}^0 очень слабо изменяются в исследуемом спектральном диапазоне.

Разные знаки и спектральные изменения π_{im}^0 указывают на то, что влияние одноосного механического давления вдоль кристаллофизических осей X , Z и Y приводит к разному характеру изменения индуцированного двулучепреломления кристалла ТХЦК.

На рис. 4 представлены температурные зависимости пьезооптических коэффициентов π_{im}^0 кристаллов ТХЦК. При переходах ПФ-НФ обна-

ружены значительные изменения наклона кривых $\pi_{im}^0(T)$, так что параметр $\frac{d\pi_{im}^0}{dT}$ в большинстве случаев изменяет свой знак (таблица) за исключением констант π_{23}^0 , где параметр $\frac{d\pi_{im}^0}{dT}$ изменяет лишь свою величину. Результаты поведения $\pi_{im}^0(T)$ подтверждают известные результаты поведения $n_i(T)$ и $\Delta n_i(T)$ при данном ФП. Во всей температурной области существования НФ большинство констант π_{im}^0 практически линейно уменьшаются при понижении температуры, за исключением констант π_{12}^0 и π_{21}^0 . При переходе из несоизмерной в сегнетоэлектрическую фазу обнаружены значительные скачкообразные изменения коэффициентов π_{im}^0 (таблица).

Значительные аномалии π_{im}^0 в точке T_c кристаллов ТХЦК обусловлены изменением индуцированного двулучепреломления за счет возникновения спонтанной поляризации, а также значительным влиянием одноосного механического напряжения на солитонную структуру кристалла при температуре $T = 403$ К.

Рассмотрим в качестве примера коэффициент π_{32}^0 (отвечает изменению двулучепреломления при распространении света вдоль оси несоизмерной модуляции Z при одноосном сжатии вдоль оси возникновения спонтанной поляризации Y). Значительная аномалия коэффициента π_{32}^0 при ФП может быть объяснена следующим

Дисперсия ($d\pi_{im}^0/d\lambda$, 10^{-14} м²/Н нм) при комнатной температуре, коэффициенты температурных изменений ($d\pi_{im}^0/dT$, 10^{-14} м²/Н К) и величины скачкообразных изменений ($\delta\pi_{im}^0$, 10^{-12} м²/Н) при фазовом переходе несоизмерная–соизмерная фазы пьезооптических коэффициентов π_{im}^0 кристаллов K_2ZnCl_4

Пьезооптические константы	π_{12}^0	π_{13}^0	π_{21}^0	π_{23}^0	π_{31}^0	π_{32}^0
$d\pi_{im}^0/d\lambda$						
400 нм	0.64	-1.68	-1.77	0.68	0.48	2.78
600 нм	0.63	-1.61	-1.01	0.32	0.46	-2.26
$d\pi_{im}^0/dT$						
ПФ	1.33	0.65	1.41	1.44	-0.78	0.43
НФ	-1.15	-1.05	-0.80	0.93	0.98	-0.95
$\delta\pi_{im}^0$						
	-2.1	2.2	-1.1	1.3	2.2	-1.2

образом. В несоразмерной фазе в связи с зависимостью параметра порядка (в данном случае это плотность солитонов) $\omega\rho^2$ и спонтанной поляризации P_c от температуры и их смещения вдоль оси температур под действием механического давления σ_m значения $\omega\rho^2$ и P_c в НФ изменятся на величины $d(\omega\rho^2)$ и dP_c . Эти изменения вызовут дополнительные изменения двулучепреломления. Поэтому суммарный пьезооптический эффект в НФ будет определяться “истинным” пьезооптическим и вторичным вкладами от параметров порядка $d\Delta n_k/d(\omega\rho^2)$, спонтанной деформации $d\Delta n_k/d\chi^s$ и спонтанной поляризации $d\Delta n_k/dP_c$

$$\pi_{im}^0 = \frac{2d\Delta n_k}{d\sigma_m} = 2 \left[\left(\frac{d\Delta n_k}{d\sigma_m} \right)_{\text{ист}} + \frac{d\Delta n_k}{dP_c} \frac{dP_c}{d\sigma_m} + \frac{d\Delta n_k}{d\chi^s} \frac{d\chi^s}{d\sigma_m} + \frac{d\Delta n_k}{d(\omega\rho^2)} \frac{d(\omega\rho^2)}{d\sigma_m} \right], \quad (4)$$

где $(d\Delta n_k/d\sigma_m)_{\text{ист}}$ – вклад истинного пьезооптического эффекта в пьезооптические коэффициенты π_{im}^0 ; 2-й, 3-й и 4-й члены формулы (4) описывают вторичные вклады от параметров порядка, спонтанной поляризации и спонтанной деформации в пьезоконстанты π_{im}^0 .

Путем линейной экстраполяции температурных зависимостей $\pi_{32}^0(T)$ с парафазы в область температур ниже $T_i = 553$ К можно получить изменения коэффициента π_{32}^0 в НФ и СФ, обусловленные параметром порядка и спонтанной поляризацией.

Проведено разделение вкладов от спонтанной поляризации (электрооптического эффекта), спонтанной деформации (упругооптического эффекта) и параметра порядка в спонтанные изменения пьезоконстанты π_{32}^0 . Установлено, что в НФ при понижении температуры вклады от параметра увеличиваются до 60%, тогда как от спонтанной деформации уменьшаются до 40%. ФП сопровождается скачкообразным уменьшением $\delta\pi_{32}^0$. Спонтанная поляризация, которая возникает при этом, приводит к появлению вкладов от электрооптического эффекта.

В сегнетофазе максимальный вклад в спонтанные изменения вносит спонтанная поляризация (до 65%). Температурная зависимость вклада от параметра порядка имеет более сложный характер: при уменьшении температуры от T_i до 320 К он сначала увеличивается до 20%, а потом уменьшается практически до 0%.

Наблюдаемые изменения вкладов от параметра порядка $\delta\pi_{32}^0$ в НФ и СФ могут быть объяснены при учете их пропорциональности 4-й и 6-й степени параметра порядка. В этом случае рассмотренные вклады можно представить так

$$\delta\pi_{32}^{0,p} \sim \omega_1\rho^2 + \omega_2\rho^4 + \omega_3\rho^6. \quad (5)$$

Аномалии пьезооптических констант в области фазовых переходов из несоразмерной в соразмерную фазы можно также объяснить тем, что сжатие кристалла изменяет плотность солитонов в кристалле $n_s = d_0/x_0$ (d_0 – ширина солитона; x_0 – междусолитонное расстояние). Это свою очередь приводит к изменению энергии солитон-солитонного взаимодействия $E_{SS} = \exp(-\pi/n_s)$ и энергии взаимодействия солитона с дефектами $U_B = n_\alpha x_0 E_B$ (n_α – концентрация дефектов, E_B – энергия связи солитона с дефектом). Энергия E_B – это энергия, которая необходима для перемещения одного солитона на расстояние, равное параметру решетки [11]. Очевидно, что механическое напряжение σ изменяет величину E_B , что приводит к изменению плотности солитонов и условий взаимодействия солитонов с дефектами решетки и проявляется в скачкообразных изменениях пьезооптических коэффициентов в районе несоразмерной фазы исследуемых кристаллов.

Таким образом, исследовано влияние одноосных давлений вдоль главных кристаллофизических направлений на дисперсионные и температурные зависимости двулучепреломления Δn_i кристаллов K_2ZnCl_4 несоразмерной фазы в широком температурном диапазоне. Установлено, что Δn_i достаточно чувствительно к действию одноосных давлений. Показано, что напряжения σ_m ведут к разным по знаку изменениям двулучепреломления Δn_i .

Установлено, что давление не изменяет характера температурных и спектральных зависимостей двулучепреломления, а изменяет только величины $d\Delta n_i/dT$ и $d\Delta n_i/d\lambda$. Установлено, что зависимость $\Delta n_i(T)$ практически линейна для всех фаз.

Исследованы спектральные и температурные зависимости комбинируемых пьезооптических коэффициентов π_{im}^0 . При переходе НФ-СФ обнаружены значительные аномалии π_{im}^0 , которые обусловлены изменением индуцированного двулучепреломления за счет возникновения спонтанной поляризации, а также значительным влиянием одноосного механического напряжения на солитонную структуру кристалла при температуре $T = 403$ К.

Проведено разделение вкладов от спонтанной поляризации (электрооптического эффекта), спонтанной деформации (упругооптического эффекта) и параметра порядка в спонтанные изме-

нения пьезоконстанты π_{32}^0 и показано, что наблюдаемые изменения вкладов от параметра порядка $\delta\pi_{32}^0$ в НФ и СФ могут быть объяснены при учете их пропорциональности 4-й и 6-й степени параметра порядка.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Романюк Н.А., Мыцык Б.Г., Варикаш В.М. // ФТТ. 1983. Т. 25. № 6. С. 1670.
2. Стадник В.И., Романюк Н.А., Брезвин Р.С. // Оптика и спектроскопия. 1995. Т. 79. № 6. С. 714.
3. Stadnyk V.Y., Romanjuk M.O. // Phys. Status Solidi. A. 1996. V. 158. P. 289.
4. Kucharczyk D., Paciorek W., Kalicinska-Karut // Phase Transitions. 1982. V. 2. P. 277.
5. Milia F., Kind R., Slak J. // Phys. Rev. B. 1983. V. 27. № 11. P. 6662.
6. Gesi K., Iizumi M. // J. Phys. Soc. Jpn. 1984. V. 53. № 12. P. 4271.
7. Itoh K., Kataoka T., Natsunaga H. // J. Phys. Soc. Jpn. 1980. V. 48. № 3. P. 1039.
8. Gesi K., Iizumi M. // J. Phys. Soc. Jpn. 1979. V. 46. № 2. P. 697.
9. Катков В.Ф., Моисеенко В.Н., Пастухов В.И., Флерова С.А. // ФТТ. 1982. Т. 24. № 9. С. 296.
10. Горелик В.С., Агальцов А.М., Пастухов В.И., Моисеенко В.Н. // Изв. АН СРСР. Сер. физ. 1987. Т. 51. № 12. С. 2179.
11. Aubry S. // J. Phys. 1983. V. 44. № 2. P. 147.