

ПРИРОДА ЭЛЕКТРООПТИЧЕСКОГО ЭФФЕКТА И КОЛЕБАТЕЛЬНЫЙ СПЕКТР КРИСТАЛЛА KN_2PO_4

Б. Н. Гриб, И. И. Кондиленко, П. А. Коротков,
А. И. Писанский и Ю. П. Цяценко

Экспериментально исследован ИК спектр отражения монодоменизированного кристалла KN_2PO_4 (в области валентных колебаний иона PO_4^{3-}) в поляризованном свете в зависимости от взаимной ориентации светового вектора \mathbf{E} в отраженном пучке и направления спонтанной поляризации \mathbf{P}_s в сегнетоэлектрической (при $T \sim 100^\circ \text{K}$), а также параэлектрической (при $T = 293^\circ \text{K}$) фазах. На основе полученных данных предложена корреляционная диаграмма для анализа колебательного спектра кристалла KN_2PO_4 в параэлектрической фазе и проведено соответствующее отнесение полос в изученной области. По обнаруженному дихроизму колебательных полос симметрии B_1 и B_2 при температуре ниже точки Кюри оценен вклад ионной поляризуемости в спонтанный линейный электрооптический эффект, оказавшийся по порядку величины соизмеримым с самим электрооптическим эффектом в кристалле KN_2PO_4 .

Технические перспективы (например, для целей модуляции и сканирования световых пучков) использования электрооптического эффекта (ЭОЭ) обуславливают интенсивное изучение его природы. В настоящее время соответствующие исследования проводятся, в частности, методами УФ [1, 2], КР и ИК [3, 4] спектроскопии. Можно предположить, что наряду с электронной и электронно-ионной частями ЭОЭ, как определенно вытекает из этих исследований, существует и вклад ионного механизма. В первых двух случаях управляющее поле E_z вызывает когерентное изменение электронной поляризуемости кристалла, в последнем случае — ионной, что в конечном итоге и сказывается на величине его показателя преломления. Оценка ионного вклада в ЭОЭ кристалла KN_2PO_4 до сих пор не проводилась. Между тем учет этого вклада в случае индуцированного ЭОЭ необходим даже в видимой части спектра, не говоря уже о низкочастотной области, о чем свидетельствует, в частности, рост электрооптического коэффициента r_{63} при приближении к границе ИК поглощения KN_2PO_4 [5].

Согласно классической дисперсионной теории [6, 7], зависимость между главными значениями показателя преломления n_j и его спектром поглощения в поляризованном свете (с точностью до замены сил осцилляторов произведениями $\chi^m \gamma$) имеет вид

$$\frac{1}{n_j^2} = a_j^2 = 1 - 2 \sum_i \frac{\chi_{ij}^m \gamma_{ij} \omega_{ij}}{\omega_{ij}^2 - \omega^2}, \quad (1)$$

где ω_{ij} и χ_{ij}^m — частота и показатель поглощения в максимуме i -й полосы, полученной для j -й поляризации светового вектора \mathbf{E} ; γ_{ij} — полуширина этой полосы; ω — текущая частота.

Исследуя в поляризованном свете изменения в ИК спектре поглощения (отражения) кристалла под действием управляющего поля, можно, согласно (1), оценить ионный вклад в индуцированный ЭОЭ на частоте ω , поскольку последний непосредственно связан с изменением поляризацион-

ных констант кристалла a_j . Так, в случае линейного ЭОЭ в произвольной системе координат, согласно [8],

$$\Delta a_{ij} = a_{ij}(0) - a_{ij}(E_k) = \sum_k r_{ijk} E_k, \quad (2)$$

где r_{ijk} — коэффициент линейного ЭОЭ.

Методика эксперимента

Непосредственное изучение влияния электрического поля на ИК спектры поглощения (отражения) электрооптических кристаллов, т. е. связи индуцированного ЭОЭ с соответствующими изменениями в колебательном спектре, экспериментально затруднено, в частности из-за необходимости приложения больших управляющих полей. Однако при охлаждении кристалла KN_2PO_4 ниже точки Кюри ($T_k = 123^\circ \text{K}$) возникает линейный спонтанный ЭОЭ [8, 9], и в пределах одного домена или во всем объеме монодоменизированного кристалла происходит деформация индикатрисы показателей преломления точно такая же (рис. 1), как и в случае индуцированного линейного ЭОЭ, если поле E_z направлено вдоль оптической оси z кристалла. В этом случае изменение направления вектора спонтанной поляризации P_s эквивалентно смене знака E_z , т. е. меняет местами оси x' и y' (повернутые на 45° вокруг оси z относительно кристаллографических осей x и y) [9]. Таким образом, исследование связи спонтанного ЭОЭ с изменениями в колебательном спектре KN_2PO_4 равнозначно соответствующему рассмотрению индуцированного ЭОЭ.

С целью изучения ионного вклада в спонтанный линейный ЭОЭ были измерены ИК спектры отражения монодоменизированного кристалла KN_2PO_4 в поляризованном свете в пара- и сегнетоэлектрических фазах при различных направлениях P_s и ориентациях светового вектора E в отраженном пучке относительно оси z кристалла. Исследовались образцы в виде прямоугольных параллелепипедов размером $3 \times 20 \times 3 \text{ мм}^3$. Отражающей поверхностью служила широкая грань кристалла, меньшая сторона которой была направлена вдоль оптической оси z , а большая — вдоль оси $\langle 110 \rangle$, т. е. направления наибольшего сжатия или растяжения индикатрисы показателя преломления при фазовом переходе. Монодоменизация осуществлялась приложением вдоль короткой стороны образца электрического поля $E_z \sim 3000 \text{ в/см}$, изменение направления которого меняло знак P_s .

Спектры отражения регистрировались однолучевым спектрофотометром ИКС-12 с приемно-усилительным трактом ИМ ЭИК-1; в качестве источника радиации использовался высокотемпературный вакуумный графитовый излучатель [10].

Низкотемпературные измерения проводились при температуре $(170 \pm \pm 5)^\circ \text{K}$, для чего образец помещался в сосуд Дьюара вблизи поверхности жидкого азота. Промежуточное уменьшенное изображение источника фокусировалось на отражающую грань образца, а затем — на входную щель спектрофотометра с заполнением его апертурного угла. Для этой цели использовалась соответствующая система сферических и плоских зеркал. Угол падения радиации на образец не превышал 13° . Стандартный поляризатор ИПШ-12 помещался на входной щели прибора. К сожалению, ограниченный размер образца не позволил располагать поляризатор так, чтобы главное направление его составляло попеременно угол 45° со щелью спектрофотометра для исключения поляризующего действия последнего, что, однако, не имеет значения в наших измерениях, так как интенсивности полос в спектрах отражения, полученных при разных ориентациях E в отраженном пучке, не сравнивались.

Вследствие небольшой абсолютной отражательной способности кристалла KN_2PO_4 спектральная ширина щели монохроматора достигала 20 см^{-1} . Положение максимумов отражения определялось с точностью

до 5 см^{-1} . Воспроизводимость спектров по интенсивности от образца к образцу составляла 15%.

Абсолютные значения коэффициентов отражения в максимумах полос 1120 и 940 см^{-1} были оценены с помощью эталонного зеркала и набора сеток-ослабителей с известными пропусканиями; погрешность этой оценки не превышала 30%.

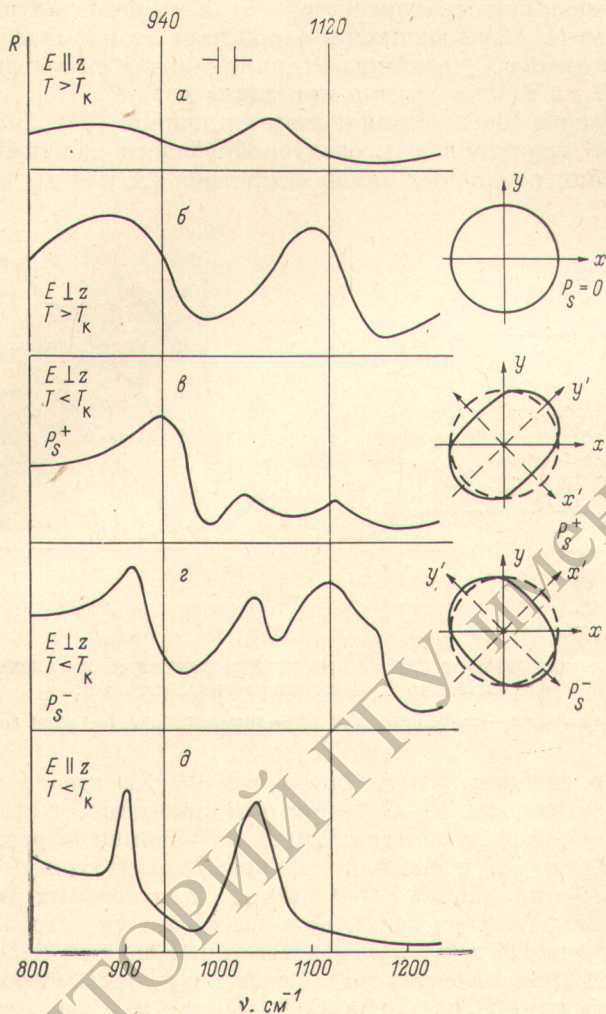


Рис. 1. Спектры ИК отражения ориентированных срезов монокристалла K_2HPO_4 в поляризованном свете в параэлектрической и сегнетоэлектрической фазах.

Справа — деформация индикатрисы показателя преломления при изменении знака спонтанной поляризации.

Результаты и их обсуждение

1. Сегнетоэлектрическая фаза. Типичные спектры отражения приведены в относительных единицах на рис. 1 (б, г, д). Как показал эксперимент, при геометрии $E \parallel z$ ИК спектр отражения практически не зависит от знака P_s , т. е. направления монодоменизирующего поля E_z (на рис. 1, д показан случай с P_s^+ для иллюстрации). В случае геометрии $E \perp z$ в спектре отражения наблюдаются характерные изменения, зависящие от направления P_s . Они заключаются в исчезновении (появлении) полосы с $\nu_{\text{max}} = 940 \text{ см}^{-1}$ и появлении (исчезновении) полосы с $\nu_{\text{max}} = 1120 \text{ см}^{-1}$ (рис. 1, б и г). Эти полосы практически не наблюдаются в случае $E \parallel z$, в то время как регистрируемые в этом спектре полосы

с $\nu_{\max} = 905$ и $\nu_{\max} = 1040$ см^{-1} (рис. 1, *д*) заметно ослаблены, когда $\mathbf{E} \perp z$ (см., например, рис. 1, *е*).

Колебательный спектр кристалла KN_2PO_4 изучался ранее как методами ИК спектроскопии [11–16], так и в комбинационном рассеянии [17–20]. Тем не менее в настоящее время не существует единой идентификации полос в области валентных колебаний $\nu_1 (A_1)$ и $\nu_3 (F_2)$ тетраэдра PO_4^{3-} . Общепринятым считается, что в сегнетоэлектрической фазе (с учетом атомов Н, смещающихся к одной паре атомов О и удаляющихся от двух других атомов О тетраэдра PO_4^{3-}) локальная симметрия иона PO_4^{3-} понижена до C_2 , а фактор-группа кристалла есть C_{2v} [21].

В таком случае в соответствии с корреляционной диаграммой в спектре ИК отражения кристалла в исследуемой области должны наблюдаться полосы колебаний различных типов симметрии (A или B) в зависимости

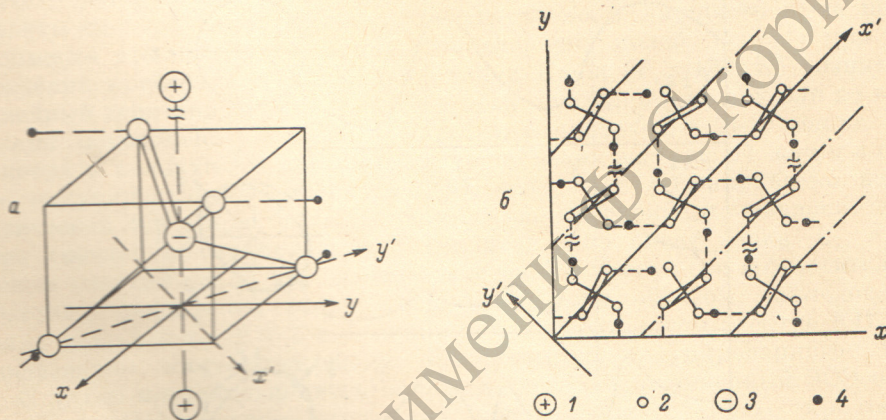


Рис. 2. Упрощенная (*а*) и точная (*б*) ориентации структурного элемента KN_2PO_4 относительно кристаллографических осей.

1 — ион калия, 2 — атом кислорода, 3 — ион фосфора, 4 — атом водорода.

от взаимной ориентации \mathbf{E} и z . Согласно [21, 22], в первом приближении можно считать, что связи P—O , к которым сместились и от которых удалились атомы Н, лежат соответственно во взаимно перпендикулярных плоскостях $x'z'$ (или $y'z'$) и $y'z'$ (или $x'z'$) (рис. 2, *а*). Поэтому симметричные валентные колебания связей P—O типа A_1 , для которых дипольный момент перехода параллелен оси z , должны в спектре отражения проявляться только при $\mathbf{E} \parallel z$, чему и соответствуют полосы 905 и 1040 см^{-1} . Полосы 940 и 1120 см^{-1} следует тогда отнести к антисимметричным валентным колебаниям типа B_1 и B_2 связей P—O , так как они регистрируются в спектрах отражения при $\mathbf{E} \perp z$, но при различных направлениях \mathbf{P}_s (P_s^+ или P_s^-), что эквивалентно ориентации вектора \mathbf{E} соответственно вдоль осей x' (y') или y' (x').

Справедливость предложенной идентификации подтверждается также тем, что она наилучшим образом удовлетворяет (табл. 1) соотношению, полученному в [23] для общего случая понижения локальной симметрии тетраэдрических ионов до C_2 .

$$\Phi(\nu_1\nu_3) \equiv \nu_1^2(A_1) + \nu_3^2(A_1) - \frac{1}{2} \left(1 + \frac{G_1}{G_2} \right) [\nu_3^2(B_1) + \nu_3^2(B_2)] - \frac{2}{\nu_3^2(B_1) + \nu_3^2(B_2)} \left[\nu_1^2(A_1)\nu_3^2(A_1) - \frac{G_1}{G_2} \nu_3^2(B_1)\nu_3^2(B_2) \right] = 0, \quad (3)$$

где $\nu_1(A_1)$ — частота полносимметричного валентного колебания тетраэдра, разрешенного в группе C_{2v} ; $\nu_3(A_1)$, $\nu_3(B_1)$ и $\nu_3(B_2)$ — компоненты соответствующих типов симметрии колебания ν_3 , с которого полностью снято вырождение; $G_1 = 1/m_0$, $G_2 = 1/m_0 + (4/3)(1/m_p)$, m_0 — масса атома О, m_p — масса атома Р.

Таблица 1

Отнесение частот валентных колебаний иона PO_4^{3-} в кристалле KN_2PO_4

Идентификация в представлении локальной симметрии C_{2v}	Данные работы [13], см^{-1}	Данные работы [12], см^{-1}	Данные настоящей работы, см^{-1}
$\nu_1 (A_1)$	860	920	905
$\nu_2 (A_1)$	1038	960	1040
$\nu_3 (B_1)$	952 (1148)	1120 (1170)	1120 (940)
$\nu_3 (B_2)$	1148 (952)	1170 (1120)	940 (1120)
$\Phi (\nu_1, \nu_3) (\times 4\pi^2c^2)$	-0.04	-0.14	-0.01

Применимость (3) к рассмотрению иона PO_4^{3-} в кристалле KN_2PO_4 допускается тем, что связи Р—О попарно разным образом возмущены атомами Н, а реальная симметрия иона, видимо, мало отличается от C_{2v} , поскольку водородная связь между тетраэдрами существенно слабее связи Р—О.

В действительности плоскости пар, эквивалентных по степени возмущения связей Р—О каждого из двух тетраэдров в элементарной ячейке KN_2PO_4 , составляют небольшие углы (15 и -15°) [21] с плоскостями $x'z$ и $y'z$ (рис. 2, б). Следовательно, в спектрах отражения при $E \perp z$ должны регистрироваться обе полосы колебаний типа B_1 и B_2 вне зависимости от направления P_s , что отчасти и объясняет неполное исчезновение полосы с $\nu_{\max} = 1120 \text{ см}^{-1}$ на рис. 1, в. Однако, как показывает оценка, интенсивность соответствующей полосы должна быть в несколько раз слабее интенсивности другой полосы. Поэтому трактовка колебательных спектров в поляризованном свете, приведенная выше, остается в силе.

По-видимому, из-за недостаточного разрешения прибора не удалось зарегистрировать давидовское расщепление, которое, согласно корреляционным соотношениям, следует ожидать на полосах колебаний типа B [20] в спектре отражения при $E \perp z$ и разных направлениях P_s . Максимумы на частотах 1170 и 960 см^{-1} (рис. 1, г и в), вероятнее всего, следует приписать обертонам полос компонентов типа B деформационного колебания ν_4 , резонирующим по Ферми с соответствующими асимметричными колебаниями связей Р—О.

2. Параллельная электрическая фаза. Корреляционная диаграмма колебательного спектра KN_2PO_4 в параллельной электрической фазе, предложенная авторами [20, 24], соответствует кристаллической фактор-группе D_{2d} и локальной симметрии иона $\text{PO}_4^{3-} S_4$. Такая пространственная структура кристалла KN_2PO_4 принята на основании данных рентгено- и нейтрографического анализа [22]. В таком случае в исследованной области валентных колебаний ν_1 и ν_3 в спектре отражения при $E \perp z$ должна наблюдаться только одна полоса (тип симметрии колебания E [24]) вне зависимости от ориентации E относительно осей x' и y' . Однако в действительности экспериментально при $T = 293^\circ \text{ К}$ (рис. 1, б) в области колебания ν_3 регистрируется полоса с $\nu_{\max} = 1105 \text{ см}^{-1}$, которую, по-видимому, следует отождествить со смещенной компонентой $\nu_3 (B_2)$ сегнетоэлектрической фазы и полоса компонента $\nu_3 (B_1)$ с $\nu_{\max} \sim 940 \text{ см}^{-1}$, явно не проявляющаяся на фоне интенсивного поглощения с центром $\sim 890 \text{ см}^{-1}$, но отчетливо смещающая край его распределения в коротковолновую сторону, что хорошо видно из сравнения спектров на рис. 1, а и б.

В спектре отражения $E \parallel z$ (рис. 1, а) выделяется полоса с $\nu_{\max} = 1050 \text{ см}^{-1}$, которую также можно сопоставить со смещенным компонентом $\nu_3 (A_1)$ в сегнетоэлектрической фазе и которая вообще не должна быть разрешена в случае локальной симметрии S_4 [25].

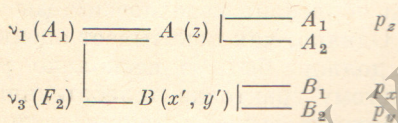
Таким образом, ИК спектр отражения KN_2PO_4 , регистрируемый в нашем случае в параллельной электрической фазе, не согласуется с локальной сим-

метрий S_4 иона PO_4^{3-} : вырождение, по-видимому, полностью снимается с колебания $\nu_3 (F_2)$. Этот результат не противоречит также данным работ [17, 18, 26], в которых исследовался немонодоменизированный кристалл KN_2PO_4 , и поэтому наблюдались полосы колебаний всех типов симметрии A и B одинаково в сегнетоэлектрической и параэлектрической фазах. Это расхождение между колебательными спектрами, наблюдаемыми в параэлектрической фазе и предсказываемыми корреляционной диаграммой в [20], можно объяснить, если иметь в виду, что структурный анализ дает в параэлектрической фазе усредненную картину туннелирования атомов Н вдоль $-\text{O} \dots \text{H} \dots \text{O}-$ возле положения, равноотстоящего от атомов О [17]. При спектральных измерениях необходимо учитывать частотную модуляцию внутримолекулярных колебаний иона PO_4^{3-} сегнетоэлектрической модой Ω , которая была предсказана в [27], как результат взаимосвязи полярного кристаллического колебания ионов K^+ и PO_4^{3-}

Таблица 2

Корреляционная диаграмма для валентных колебаний иона PO_4^{3-} в сегнетоэлектрической фазе кристалла KN_2PO_4

Симметрия свободного иона	Локальная симметрия	Фактор-группа
T_d	C_2	C_{2v}



например, при $E \perp z$ регистрируются обе полосы колебаний симметрии B_1 и B_2 сегнетоэлектрической фазы, которые должны быть «сближены», согласно [30], в результате частотной модуляции. В нашем случае вследствие недостаточной чувствительности методики это «сближение», как и характерное перераспределение интенсивности [30] между полосами B_1 и B_2 , в спектре ИК проявляется недостаточно четко. Однако в спектре КР при $T > T_k$ эти эффекты частотной модуляции наблюдаются весьма отчетливо для геометрий $y(xz)x$ и $y(zx)x$ [20].

Таким образом, и при температурах $T > T_k$, идентифицируя колебательный спектр KN_2PO_4 , следует пользоваться корреляционной диаграммой сегнетоэлектрической фазы (табл. 2), но с учетом частотной модуляции модой Ω .

3. Оценка ионного вклада в спонтанный электрооптический эффект в кристалле KN_2PO_4 . Из эксперимента по генерации второй гармоники в кристалле KN_2PO_4 следует, что электронный вклад в ЭОЭ довольно мал ($< 40\%$), а ионно-электронный вклад в ЭОЭ нужно учитывать лишь в области частот $< 100 \text{ см}^{-1}$ [3]. В связи с этим, по-видимому, можно предположить существование заметного вклада, связанного с ионной поляризуемостью кристалла. Это также подтверждается вышеупомянутой дисперсией коэффициента γ_{63} и обнаруженными в настоящей работе изменениями в колебательном спектре KN_2PO_4 при перемене направления вектора спонтанной поляризации P_s . Эти изменения должны быть аналогичными для полос колебаний симметрии B_1 и B_2 , как в области валентного колебания ν_3 , так и в области деформационного колебания ν_4 ($\sim 600 \text{ см}^{-1}$) иона PO_4^{3-} . Согласно (1) (рассматривается действие только валентных колебаний), соответствующее изменение показателя преломления при спонтанном линейном ЭОЭ

$$n_{x'} - n_{y'} = \Delta n' \approx n_0^3 \left[\frac{\chi_1^m \gamma_1 \omega_1}{\omega_1^2 - \omega^2} - \frac{\chi_2^m \gamma_2 \omega_2}{\omega_2^2 - \omega^2} \right]. \quad (4)$$

Поскольку максимумы отражения практически совпадают с максимумами полос поглощения, $\omega_1 = 1120 \text{ см}^{-1}$, $\omega_2 = 940 \text{ см}^{-1}$, а $\gamma_1^m \approx \gamma_2^m \approx 50-60 \text{ см}^{-1}$. Полуширины этих полос были оценены из измерений при $T < T_c$. ИК спектров пропускания поликристаллического KN_2PO_4 , запрессованного в таблетку КВг. Из этих же измерений и оценки абсолютной отражательной способности KN_2PO_4 оптимальное значение χ_1^m и χ_2^m получено ~ 0.5 . Полагая $\omega = 18\,000 \text{ см}^{-1}$ ($\lambda \approx 5500 \text{ \AA}$) и $n_0 \approx 1.5$, из (4) получаем $\Delta n_0 = 1 - 2 \cdot 10^{-4}$. Погрешность эксперимента и упрощения в расчетах снижают точность оценки до 50—60%. Однако даже при этом видно, что ионный вклад (и тем более с учетом действия аналогичных изменений в области $\sim 600 \text{ см}^{-1}$ деформационного колебания ν_4) в спонтанный линейный ЭОЭ, по крайней мере, по порядку величины соизмерим с самим эффектом в KN_2PO_4 [8].

Приведенная выше оценка дает, по-видимому, максимально достижимое значение вклада в индуцированный ЭОЭ механизма ионной поляризуемости кристалла KN_2PO_4 .

Авторы выражают благодарность В. И. Сугакову за полезную дискуссию.

Литература

- [1] S. K. Kurtz. Proc. Intern. Meet. Ferroelect., 1, 413, 1966.
- [2] A. Frova, P. I. Boddý. Phys. Rev., 153, 606, 1967.
- [3] I. P. Kaminow, T. C. Damen. Phys. Rev. Lett., 20, 1105, 1968.
- [4] I. P. Kaminow, W. D. Johnston. Phys. Rev., 160, 519, 1967.
- [5] О. Г. Влох, Л. Ф. Луцив-Шумский. Изв. АН СССР, сер. физ., 31, 1143, 1967.
- [6] М. В. Волькенштейн. Молекулярная оптика. ГИТТЛ, М.—Л., 1951.
- [7] Н. И. Калитевский. Волновая оптика. Изд. «Наука», М., 1971.
- [8] А. С. Соинн, А. С. Василевская. Электрооптические кристаллы. Атомиздат, М., 1971.
- [9] И. С. Желудев. Физика кристаллических диэлектриков. Изд. «Наука», М., 1968.
- [10] С. М. Чернин, А. А. Мальцев. ПТЭ, № 4, 188, 1964.
- [11] E. Wiener, J. Pelan. Phys. Rev., 13, 206, 1964.
- [12] Е. К. Галанов. Опт. и спектр., сб. 4, 120, 1969.
- [13] Y. Sato, Y. Machida. Sol. Stat. Comm., 7, 327, 1969.
- [14] G. M. Morphy. J. Chem. Phys., 22, 1322, 1954.
- [15] Y. Jmry, I. Pelan, E. Wiener. J. Chem. Phys., 43, 2332, 1965.
- [16] R. M. Hill, S. K. Ichiki. J. Chem. Phys., 48, 838, 1968.
- [17] Е. А. Попов, А. И. Стеханов. Изд. АН СССР, сер. физ., 33, 243, 1969.
- [18] Е. А. Попов, А. И. Стеханов. ФТТ, 10, 3708, 1969.
- [19] I. P. Coignac. Comp. Rend., 271, B583, 1970.
- [20] I. P. Coignac, H. Poulet. J. Phys., 32, 679, 1971.
- [21] G. E. Vascon, R. S. Pease. Proc. Roy. Soc., 230, 359, 1955.
- [22] G. E. Vascon, R. S. Pease. Proc. Roy. Soc., 220, 397, 1953.
- [23] В. П. Демьяненко, Ю. П. Цященко, Э. М. Верлан. ФТТ, 12, 545, 1970.
- [24] Е. А. Попова, А. И. Стеханов. ФТТ, 12, 51, 1970.
- [25] Е. Вильсон, Дж. Дешюс, П. Кросс. Теория колебательных спектров молекул. ИЛ, М., 1960.
- [26] Е. А. Попова. Изв. АН СССР, сер. физ., 35, 1812, 1971.
- [27] К. К. Kobayashi. J. Phys. Soc. Japan, 24, 497, 1968.
- [28] И. М. Арефьев, П. А. Бажулин, Т. В. Михальцева. ФТТ, 7, 8, 1965.
- [29] F. Vrehat, A. Hadni. Comp. Rend., 271, B1137, 1970.
- [30] С. Гольдман. Гармонический анализ, модуляция и шумы. ИЛ, М., 1951.

Поступило в Редакцию 8 января 1973 г.