ЖУРНАЛ ФІЗИЧНИХ ДОСЛІДЖЕНЬ
т. 5, № 1 (2001) с. 70–74

JOURNAL OF PHYSICAL STUDIES
v. 5, No. 1 (2001) p. 70–74

ВИМІРЮВАННЯ ОПТИЧНОЇ АКТИВНОСТИ В КРИСТАЛАХ ГРУПИ KDP МЕТОДАМИ ВИСОКОТОЧНОЇ ПОЛЯРИМЕТРІЇ

Я. І. Шопа
Львівський національний університет імені Івана Франка, кафедра нелінійної оптики,
вул. Кирила і Мефодія, 8, Львів, 79005, Україна
(Ортимано 25 січня 2001 р.)

Розглянуто методику вимірювання оптичної активности при наявності лінійного двопроменезаломлення. Для кристалів групи KDP (KH_2PO_4, $NH_4H_2PO_4$, CsH_2AsO_4 і RbH_2PO_4) одержано температурні залежності компоненти тензора ґірації g_{11}, якими охоплено інтервал від 295 K до температур плавлення.

Ключові слова: поляриметрія, оптична активність, KDP.

PACS number(s): 78.20.Ek, 95.75.Hi

I. ВСТУП

Перші спроби вимірювання оптичної активности (ОА) апаратурою HAUP (high accuracy universal polarimeter) [1,2] стосувалися кристалів KH_2PO_4. Однак високоточна поляриметрія, що була започаткована цими роботами, не одразу дала правильні результати. Деякі з них згодом були переглянуті, бо не врахували можливих систематичних похибок і як наслідок, приводили до суттєвого завищення вимірюваних величин [1,3]. Наприклад, компонента тензора ґірації g_{11}, наведена в [1] і [2], відрізняється майже в 6 разів. Суттєві розбіжності в експериментальних результатах не давали змоги адекватно оцінити правильність наближень, які використовували при побудові мікроскопічної теорії ОА в кристалах групи KDP [4–7].

У пізніших працях [8–11] експериментальні результати вже мало відрізняються, але при вимірюванні компонент тензора ґірації g_{11} у них усе ще непослідовно використовували принципи високоточної поляриметрії. Та все одно, особливості, виявлені в температурних залежностях g_{11} біля точок фазових переходів кристалів KDP, DKDP, CDA, RDP [8,9], а також коефіцієнтів індукованої квадратичної електроґірації, вказали на те, що циркулярне двопроменезаломлення чутливіше реагує на структурні особливості цих кристалів, ніж лінійне.

Однак у цілому ОА кристалів групи KDP експериментально та теоретично вивчена набагато менше порівняно з іншими їхніми оптико-фізичними властивостями. Основною причиною можна вважати те, що для точкової групи симетрії $\overline{4}2m$, до якої належать ці кристали, ОА вздовж оптичної оси заборонена, а методики її вимірювання в інших напрямках, зокрема при наявності лінійного двопроменезаломлення (ЛДЗ), досить складні. Теоретичний розгляд ускладнюється існуванням так званого "кристалічного" та "йонного" внесків в ОА та необхідністю врахування реальних йонних конфіґурацій [6,7]. Передбачувана теорією різна частотна та температурна поведінка внесків різної природи в ОА може частково бути перевірена дисперсійними дослідженнями, які також є складними в методичному плані.

Отже, продовження експериментального вивчення ОА в кристалах групи KDP залишається актуальним і повинно розширити відомості про таку важливу в практичному й теоретичному планах групу об'єктів. Сучасні методики вимірювання є досконалішими від попередніх і можуть забезпечити високу достовірність результатів. Оскільки всі відомі нам дослідження стосувалися лише низьких температур або кімнатної, то в нашій роботі, зокрема, одна із таких методик використана для вимірювання ґіраційної компоненти g_{11} в KH_2PO_4 (KDP), $NH_4H_2PO_4$ (ADP), CsH_2AsO_4 (CDA) і RbH_2PO_4 (RDP) в інтервалі температур від кімнатної аж до їх плавлення, яке настає в цих сполуках при різних температурах.

II. МЕТОДИКА ВИМІРЮВАННЯ

Використана в цій роботі методика вимірювань ОА в напрямках, відмінних від оптичних осей, відрізняється від HAUP [12], хоча також ґрунтується на точному вимірюванні інтенсивности світла I, яке пропускається поляризаційною системою поляризатор-зразок-аналізатор (PSA) і залежить від азимутів поляризатора θ та аналізатора χ, що відраховуються від головних кристалофізичних осей. Для оптично активного кристала за умови невеликих кутів θ і χ, що не перевищують 0.01 рад, та врахування основних систематичних похибок

$$\begin{aligned} I(\theta,\chi) &= (\theta-\chi)^2+4\theta\chi\sin^2(\Gamma/2) \\ &+ 2\theta[(k+q)\sin\Gamma-\delta\chi\cos\Gamma] \\ &- 2\chi[(k-p)\sin\Gamma-\delta\chi]+\mathrm{const}, \end{aligned} \tag{1}$$

де $\Gamma=(2\pi/\lambda)\Delta nd$, $\Delta n=n_o-n_e$ — ЛДЗ, λ — довжина світлової хвилі для вакууму, d — товщина зразка, k — еліптичність власних хвиль у кристалі, яка зумовлена його ОА (для кристалів групи KDP

$g_{11} = 2k\Delta n\bar{n}$), $\bar{n}$ — середній показник заломлення для цього напрямку поширення світла. У рівнянні (1) передбачено, що реальні поляризатори не дають строго лінійно поляризованого світла, воно має невелику залишкову еліптичність p для поляризатора і q для аналізатора. Крім того, враховано й т. зв. азимутальну систематичну похибку $\delta\chi$ у визначенні взаємного положення поляризатора й аналізатора.

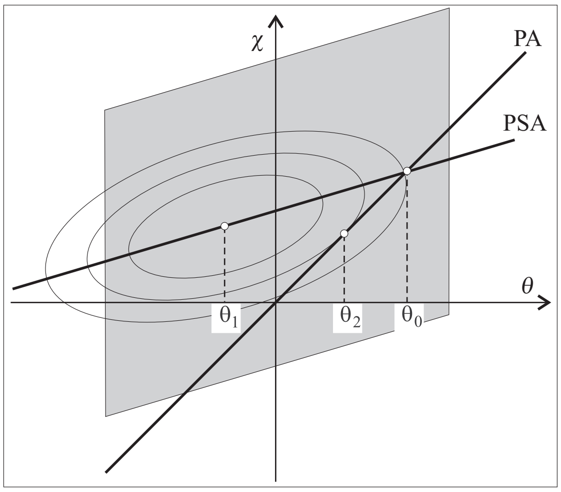

Рис. 1. HAUP-карта з положеннями характеристичних кутів, яка пояснює процес вимірювання за описаною методикою. Еліпси є перерізами поверхні $I(\theta,\chi)$ площинами однакових інтенсивностей. У вигляді паралелограма виділено ділянку сканування поляризатора й аналізатора в системі PSA.

Форма поверхні другого порядку, яка описується рівнянням (1), суттєво залежить від різниці фаз Γ, тому процес вимірювання доцільно коректувати, підбираючи відповідні умови експерименту. Перед установленням зразка вимірюємо пропускання поляризаційної системи PA (поляризатор-аналізатор) для 19-ти точок поляризатора з кроком 0.05° та 30-ти точок з кроком 0.04°. Одержані залежності апроксимуємо параболою і для кожного фіксованого азимута θ розраховуємо мінімум, що задовольняє умову $(\partial I/\partial\chi)_\theta = 0$.

У координатах (θ,χ) мінімуми інтенсивностей $I(\theta,\chi)$ при відсутності зразка знаходяться на прямій лінії з кутом нахилу 45° (рис. 1). Після встановлення зразка аналогічну процедуру проводимо вже для системи PSA. Мінімуми інтенсивностей також перебувають на прямій лінії, причому танґенс кута її нахилу дорівнює $\cos\Gamma$. Це означає, що оптимальна ділянка сканування аналізатора (коли мінімум перебуває на її середині) залежить від різниці фаз Γ. Для кожної температури її підбираємо так, щоб пряма PSA перетинала її посередині, як це показано на т. зв. HAUP–карті (рис. 1). Тут наведено також проєкції перетинів поверхні $I(\theta,\chi)$ площинами $I = \text{const}$, які в загальному випадку мають форму еліпсів. Їхньому центрові відповідає найменше значення інтенсивности — ґлобальний мінімум. Оптична активність та недосконалість поляризаційних пристроїв приводять до того, що ґлобальний мінімум не перебуває в початку координат.

У методиці HAUP аналогічна карта представлена в координатах (θ, Y), де $Y = \chi-\theta$, ділянка сканування $(\triangle\theta\times\triangle\chi)$ вибрана квадратною [13–15] і може містити несприятливі для подальшої апроксимації ділянки, оскільки положення ґлобального мінімуму, ексцентриситет та орієнтація еліптичних перетинів поверхні $I(\theta,Y)$ площинами рівної інтенсивности наперед невідомі. Тому визначення відповідних коефіцієнтів при Y^2, θ^2, θY, Y і т. д. та знаходження необхідних параметрів оптичної анізотропії досліджуваного кристала (k, Γ) також буде неточним. Коректувати процес вимірювання за HAUP-методикою неможливо, оскільки проміжних результатів вона не дає.

Наша методика полягає в експериментальному вимірюванні трьох характеристичних азимутів θ_i ($i = 0,1,2$) (вони схематично показані на рис. 1):

- інваріянтний азимут θ_0 (відповідає умові, коли азимут еліптично поляризованого (в загальному випадку) світла на виході з кристала дорівнює азимутові лінійно поляризованого світла на його вході) знаходимо з умови $\chi(\theta)_{\mathrm{PSA}} = \chi(\theta)_{\mathrm{PA}}$;
- азимут θ_1 (при якому на виході поляризаційної системи еліптичність світла дорівнює нулеві, що відповідає т. зв. ґлобальному мінімуму інтенсивности світла на виході з поляризаційної системи PSA);
- характеристичний азимут θ_2 (відповідає мінімуму пропускання при схрещених поляризаторах).

Абсолютні значення цих кутів виміряти неможливо, оскільки початок відліку для азимута θ (положення кристалофізичних осей щодо поляризатора) невідомий, тому експериментально вимірюємо лише їх різниці $\Delta\theta_{01} = \theta_0-\theta_1$, $\Delta\theta_{02} = \theta_0-\theta_2$, $\Delta\theta_{12} = \theta_1-\theta_2$, для яких справедливі співвідношення, одержані з наведених у [16] (нижче використано позначення $p-q = \gamma$):

$$\Delta\theta_{01}(1-\cos\Gamma) = (2k-\gamma)\,\mathrm{tg}(\Gamma/2) - \delta\chi, \tag{2}$$

$$2\Delta\theta_{02}\,\mathrm{tg}(\Gamma/2) = 2k-\gamma-\delta\chi\,\mathrm{ctg}(\Gamma/2), \tag{3}$$

$$2\Delta\theta_{12}\,\mathrm{ctg}(\Gamma/2) = -2k+\gamma+\delta\chi\,\mathrm{ctg}(\Gamma/2), \tag{4}$$

Із трьох характеристичних кутів θ_0, θ_1, θ_2 достатньо визначати лише два або одну з характеристичних величин (2–4). Однак експериментально характеристичні кути вимірюються незалежними процедурами. Можна зауважити, наприклад, що

$$\Delta\theta_{01}(1+\cos\Gamma) = 2\triangle\theta_{02}. \tag{5}$$

Це дає змогу перевіряти співвідношення (5) під час експерименту і в такий спосіб контролювати його хід. Слід узяти до уваги той факт, що точність визначення кутів θ_0, θ_1 і θ_2 суттєво залежить від різниці фаз Γ. Зокрема, при $\cos\Gamma \approx -1$ важко виміряти θ_1, оскільки ексцентриситет еліпсів на рис. 1 робиться дуже малим. Однак при цьому θ_0 і θ_2 визначаються найточніше, бо прямі лінії $\chi(\theta)_{\mathrm{PA}}$ і $\chi(\theta)_{\mathrm{PSA}}$ перетинаються практично під прямим кутом. Несприятливою з експериментальної точки зору є й ділянка, де $\cos\Gamma \approx 1$, тут усі характеристичні кути вимірюються дуже неточно, а прямі $\chi(\theta)_{\mathrm{PA}}$ і $\chi(\theta)_{\mathrm{PSA}}$ стають практично паралельними.

За нуль-поляриметричною методикою [17] передбачається вимірювання характеристичного кута θ_0 та додаткове використання систем PCA і PSCA (C — компенсатор у вигляді пластинки $\lambda/4$) для знаходження характеристичної еліптичности світла після зразка ε_0 при $\theta = \theta_0$, що ускладнює експеримент і збільшує ймовірність систематичних похибок. Перевагою нашого методу є також повна його автоматизація, яка полягає в комп'ютерному керуванні вимірюванням та обробкою результатів [18].

III. ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНІ РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

Використання принципів високоточної поляриметрії для вимірювання ОА дуже залежать від симетрійних властивостей досліджуваних кристалів, які можуть суттєво спрощувати процедуру використання цієї методики або ж, навпаки, ускладнювати її. Найсприятливішою є ситуація, коли існує доступна температурна ділянка, де ОА за умовами симетрії відсутня. Однак кристали групи KDP такої властивости не мають, вони оптично активні й в пара- та в сеґнетофазах, тому була застосована одна з можливих схем вилучення систематичних похибок γ і $\delta\chi$ для визначення еліптичности власних хвиль k і згодом компоненти тензора ґірації g_{11}.

Для цієї ситуації найкоректніше це можна зробити шляхом незалежних вимірювань характеристичних кутів для двох можливих положень зразка в поляризаційній системі, які одержуємо при його розвертанні навколо напрямку поширення світла на кут 90°. При такій зміні в орієнтації зразка еліптичність k і різниця фаз Γ, які входять до (2–4), змінюють свої знаки на протилежні.

Експериментально виміряні залежності $\Delta_{02} = 2\triangle\theta_{02}\,\mathrm{tg}(\Gamma/2)$ від $\mathrm{ctg}(\Gamma/2)$ для двох орієнтацій зразка наведені на рис. 2. Вони одержані для пластинки x-зрізу кристала KDP товщиною 0.82 мм і довжини хвилі $\lambda = 633$ нм. Необхідну зміну Γ забезпечували нагріванням зразка від 300 до 350 K. При цьому еліптичність власних хвиль k вважали постійною. Така властивість характерна для всіх кристалів групи KDP і встановлена як експериментально [19], так і теоретично [20].

Апроксимація експериментальних залежностей на рис. 2 прямою лінією, згідно зі співвідношенням (3), дозволила визначити систематичні похибки. Як видно з цього рисунка, кутова похибка змінює свій знак при розвертанні зразка на 90°, її середнє абсолютне значення $\delta\chi = 7.6 \times 10^{-5}$. Вплив паразитних еліптичностей поляризаторів $\gamma = p - q = 9.1 \times 10^{-5}$ на вимірювану величину $k = 3.3 \times 10^{-4}$ порівняно незначний.

Можлива й інша схема вилучення систематичних похибок, яка була застосована для кристалів ADP і ґрунтується на співвідношенні (2). Вимірювання $\Delta_{01} = \Delta\theta_{01}(1 - \cos\Gamma)$ для двох орієнтацій зразка при різних температурах також дає лінійні залежності від $\mathrm{tg}(\Gamma/2)$, наведені на рис. 3. Порівняно з кристалами KDP тут одержано майже в 2 рази меншу величину для еліптичности k, її можна вирахувати з кутів нахилу прямих на цьому рисунку. Однак і систематичні похибки тут менші, зокрема $\gamma = 8.7 \times 10^{-6}$.

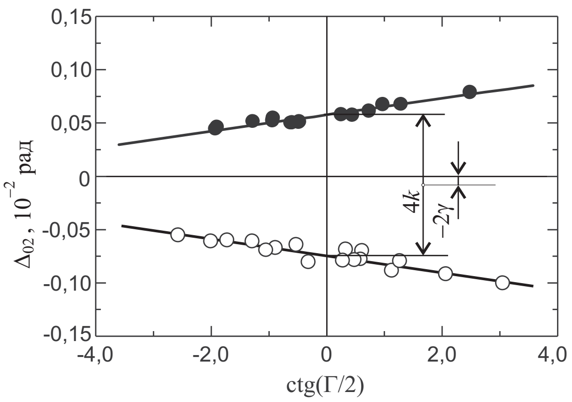

Рис. 2. Залежність характеристичної величини Δ_{02} від $\mathrm{ctg}(\Gamma/2)$ для кристала KDP: точки ○ і ● відповідають двом взаємно перпендикулярним орієнтаціям зразка в поляризаційній системі. Показано також вплив систематичної похибки γ на вимірювання еліптичности власних хвиль k.

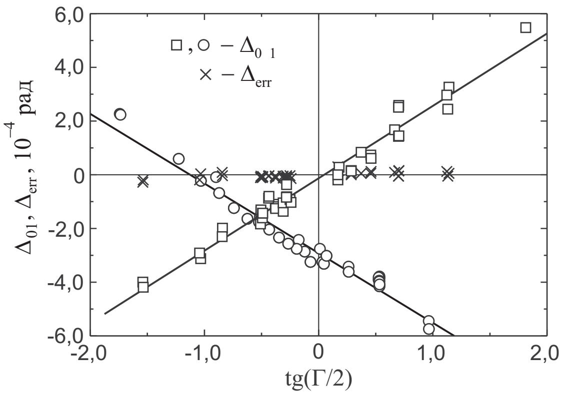

Рис. 3. Залежність характеристичних величин Δ_{01} (позначення експериментальних точок ○ і □) та Δ_{err} (позначення $\times$) від $\mathrm{tg}(\Gamma/2)$ для кристала ADP.

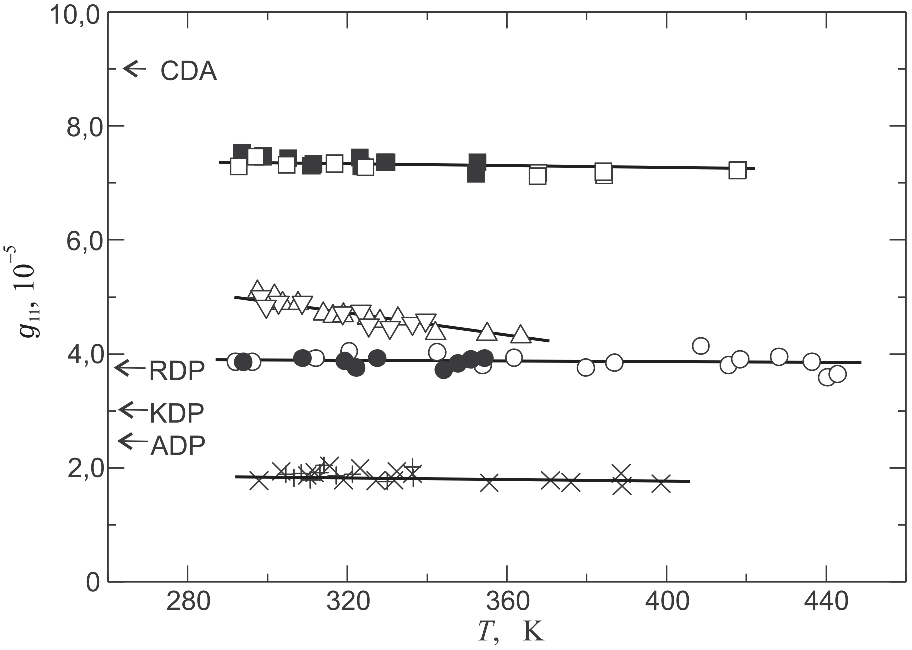

Рис. 4. Температурні залежності компоненти тензора ґірації g_{11} в кристалах групи KDP: □, ■ — CDA; △, ▽ — RDP; ○, ● — KDP; ×, + — ADP. Два різні позначення експериментальних точок на кожній залежності відповідають взаємно перпендикулярним орієнтаціям зразка в поляризаційній системі. Величини g_{11} для $T = 260\,\mathrm{K}$ з праці [19] позначені (←).

Залежність $\Delta_{\rm err} = \Delta\theta_{01}(1 + \cos\Gamma) - 2\Delta\theta_{02}$ від $\mathrm{tg}(\Gamma/2)$ (на рис. 3 вона наведена для однієї орієнтації зразка) використовували для оцінки надійности результатів вимірювання. Зауважимо, що відносна похибка для кристалів ADP виявилася найвищою, хоч експериментально одержані різниці між правою та лівою частинами рівности (5), тобто $\Delta_{\rm err}$, менші від 2.0×10^{-5}. Для інших кристалів похибка вимірювання характеристичних кутів, за яку можна приймати величину $\Delta_{\rm err}$, також не перевищувала цієї величини, тобто характеристичні кути вимірювали з однаковою точністю.

Послідовніша експериментальна методика, якісна поляризаційна оптика та оптико-механічна частина апаратури дозволили уточнити значення компонент тензора ґірації g_{11} та одержати їхні температурні залежності. Як видно з рис. 4, вони дещо відрізняються від отриманих раніше [19] при низькотемпературних дослідженнях ОА за методом осциляцій азимута еліпса поляризації, у якому не враховували всіх можливих систематичних похибок. Однак їх аналіз показує, що відносні температурні зміни, наведені в [9,19], можна вважати достатньо надійними. Похибки вплинули лише на абсолютні значення g_{11}.

При підвищенні температури аж до плавлення кристалів відбувається лише незначне зменшення g_{11}, яке зумовлене, в основному, відповідними змінами лінійного двопроменезаломлення Δn і середнього показника заломлення $\bar{n}$. Слабка температурна залежність ОА кристалів KDP пояснюється наявністю конкурентних внесків [20]. Цікавим є порівняння абсолютних значень g_{11} для кристалів різного складу. Зокрема, заміна катіона K^+ на Rb^+ або на NH_4^+ менше впливає на ОА, ніж заміна груп PO_4^{3-} на AsO_4^{3-}. Це свідчить про суттєву роль комплексів PO_4^{3-} в гіротропних властивостях кристалів групи KDP. Насправді ж, як показано теоретичними дослідженнями [4–7,20], ОА в цілому визначається йонними комплексами типу H_nPO_4 ($n = 0, 1, ..., 4$), причому внески від 16 різних конфіґурацій неоднакові. Мікроскопічна теорія природної та індукованої ОА в кристалах групи KDP, викладена в цих працях, передбачала для g_{11} на 54% більші величини від тих, що досі експериментально спостерігалися. Надійніші вимірювання ОА для довжини хвилі $\lambda = 633\,\text{нм}$, які представлені в нашій праці, дають для кристалів KDP на 35% менший результат.

[1] J. Kobayashi, T. Takahashi, T. Hosokawa, Y. Uesu, J. Appl. Phys., **49**, 809 (1978).
[2] J. Kobayashi, Y. Uesu, H. Sorimada, Ferroelectrics, **21**, 436 (1978).
[3] M. K. Kostov, Phys. Status Solidi A **57**, K165 (1980).
[4] И. В. Стасюк, Р. Я. Стецив, С. С. Коцур, препринт

ИТФ–84–188Р (1985).
[5] И. В. Стасюк, Р. Я. Стецив, С. С. Коцур, препринт ИТФ–87–34Р (1987).
[6] I. V. Stasyuk, S. S. Kotsur, R. Y. Stetsiv, Ferroelectric Lett. **8**, 71 (1988).
[7] И. В. Стасюк, Р. Я. Стецив, Изв. Акад. Наук СССР, сер. физ. **55**, 522 (1991).
[8] J. Kobayashi, M. Takada, N. Hosogawa, T. Someya, Ferroelectric Lett. **8**, 145 (1988).
[9] О. Г. Влох, Н. И. Клепач, Я. И. Шопа, Кристаллография, **31**, 195 (1986).
[10] О. Г. Влох, М. І. Клепач, О. С. Кушнір, Л. П. Луців-Шумський, Я. І. Шопа, Вісн. Львів. ун-ту, сер. фіз. **26**, 84 (1993).
[11] M. Koralewski, M. Surma, Phys. Status Solidi A **58**, K59 (1980).
[12] J. Kobayashi, Phase Transitions, **36**, 95 (1991).
[13] J. L. Moxon, A. N. Renshaw, J. Phys.: Cond. Matt. **2**, 6807 (1990).
[14] E. Dijkstra, H. Meekes, M. Kremers, J. Phys. D: Appl. Phys. **24**, 1861 (1991).
[15] J. Ortega et. al. Phys. Rev. B **45**, 5155 (1991).
[16] Y. I. Shopa, M. O. Kravchuk, Phys. Status Solidi A **158**, 275 (1996).
[17] O. G. Vlokh, O. S. Kushnir, Y. I. Shopa, Acta Phys. Pol. A **81**, 571 (1992).
[18] О. Г. Влох, М. О. Кравчук, Я. І. Шопа, Вісник Львів. ун-ту, сер. фіз. **27**, 142 (1995).
[19] O. G. Vlokh, N. I. Kletatch, Y. I. Shopa, Ferroelectrics, **69**, 267 (1986).
[20] І. Стасюк, С. Коцур, О. Іванків, Р. Стецiв, Фіз. збірн. НТШ, **2**, 65 (1996).

MEASURING OF OPTICAL ACTIVITY IN THE KDP GROUP CRYSTALS BY HIGH ACCURACY POLARIMETRIC METHODS

Y. I. Shopa
Ivan Franko National University of Lviv, Chair of Nonlinear Optics, 8 Kyrylo and Mefodij Str., Lviv, UA–79005, Ukraine

The measuring method of the optical activity by the presence of linear birefringence is considered. For the KDP group crystals (KH_2PO_4, $NH_4H_2PO_4$, CsH_2AsO_4 and RbH_2PO_4) the temperature dependence (from 295 K to melting temperatures) of g_{11} components of gyration tensor are obtained.