

ВПЛИВ ДЕЙТЕРУВАННЯ НА ОПТИЧНУ АКТИВНІСТЬ КРИСТАЛІВ KDP

Я. І. Шопя, Л. П. Луців-Шумський, А. Є. Фтомин

Львівський національний університет імені Івана Франка, кафедра нелінійної оптики
вул. Тарнавського, 107, Львів, 79017, Україна
(Отримано 3 липня 2003 р.)

Розглянуто методику та результати вимірювання оптичної активності в кристалах $\text{KN}_{2(1-x)}\text{D}_{2x}\text{PO}_4$ (DKDP) та $\text{CsH}_{2(1-x)}\text{D}_{2x}\text{AsO}_4$ (DCDA) на високоточному комп'ютеризованому поляриметри. Установлено, що дейтерування майже не змінює величини оптичної активності в DKDP, тоді як у DCDA (60% дейтерію) вона на 36% менша, ніж у CDA. Порівнюються систематичні похибки використаної апаратури з відомими її аналогами.

Ключові слова: поляриметрия, оптична активність, KDP, дейтерування.

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

I. ВСТУП

Значний ізотопічний ефект у сегнетоелектричних та кристалооптичних властивостях є одним з найцікавіших експериментальних фактів для кристалів групи KDP (KN_2PO_4). Деякі з них винятково чутливі до дейтерування (заміни водню на дейтерій), наприклад, рухливість доменних стінок у кристалах DKDP ($\text{KN}_{2(1-x)}\text{D}_{2x}\text{PO}_4$) зменшується на сім порядків величини [1]. Тому й природно, що ізотопні явища в кристалах групи KDP давно привертають увагу дослідників [2]. Водночас вплив дейтерування на оптичну активність (ОА) досі майже не з'ясовували ні теоретично, ні експериментально. Результати праці [3] стосувалися лише однієї концентрації дейтерію в DKDP і були одержані на ранньому варіанті апаратури НАУР (high accuracy universal polarimeter), тому сьогодні їх не можна вважати достовірними. Так само недостатньо перевіреними є й дані, які подані в [4]. Використовуючи апробовану методику, реалізовану на високоточному комп'ютеризованому поляриметри, ми спробували визначити ОА для низки зразків із різним ступенем дейтерування. Ці результати доповнюють наявні дані щодо оптико-фізичних властивостей кристалів групи KDP, як важливих для оптоелектроніки матеріалів, та дають змогу узагальнити виконані теоретичні дослідження з питань впливу дейтерування на їхні оптичні властивості.

II. ОСОБЛИВОСТІ МЕТОДИКИ

У кристалах групи KDP уздовж оптичної осі ОА заборонена симетрія, її можна вимірювати перпендикулярно до неї на тлі лінійного двопронезаломлення (ЛДЗ). Тензор гірації \hat{g} для неантиоморфної групи симетрії $\bar{4}2m$ має лише дві однакові за абсолютною величиною компоненти з протилежними знаками $g_{22} = -g_{11}$. За таких умов методики визначення ОА передбачають точне вимірювання еліптичності нормальних хвиль k , яка безпосередньо пов'язана зі скалярним параметром гірації G співвідношенням

$$G = 2k\Delta n\bar{n}, \quad (1)$$

де Δn — величина ЛДЗ, \bar{n} — середнє значення показника заломлення. Для напрямку поширення світла вздовж кристалофізичної осі x величина $G = g_{11}$, а вздовж осі y $G = g_{22}$, тому гіраційна поверхня має характерний вигляд, зображений на рис. 1.

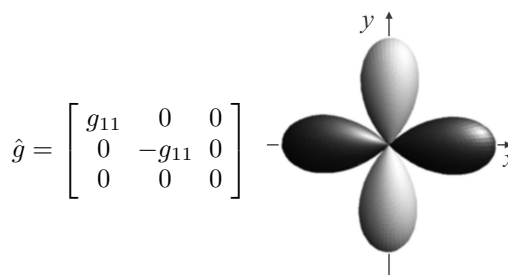


Рис. 1. Тензор гірації \hat{g} для точкової групи симетрії $\bar{4}2m$ та форма гіраційної поверхні кристалів групи KDP. Темні ділянки відповідають додатним значенням скалярного параметра гірації G , світлі — від'ємним.

Використано методику, яка описана в [5] і передбачає точне експериментальне вимірювання так званих характеристичних кутів (азимутів лінійно поляризованого світла) $\theta_0, \theta_1, \theta_2$ за умов плавної зміни різниці фаз $\Gamma = 2\pi\Delta nd/\lambda$. Позначення тут цілком збігаються із використаними в цитованій вище праці. Для фіксованої довжини хвилі λ можна забезпечити зміну величини Γ , якщо скористатися термооптичним ефектом. Майже всі сегнетоелектрики мають значні температурні зміни ЛДЗ. Правильно підбравши товщину зразка d , можна домогтися абсолютного приросту $\Gamma \approx 2\pi$ від його нагрівання на $30 \div 40$ К. Для кристалів групи KDP, зокрема, оптимальна товщина становить близько $0.5 \div 0.7$ мм.

Характеристичні кути виміряно на керованому від комп'ютера поляриметри [6] за схемою поляризатор–

зразок-аналізатор (PSA) з урахуванням залишкової еліптичності поляризатора p , аналізатора q та азимутальної похибки $\delta\chi$. Першим серед згаданих кутів є т. зв. інваріантний азимут

$$\theta_0 = (k - p) \operatorname{ctg} \frac{\Gamma}{2} - \frac{\delta\chi}{(1 - \cos \Gamma)}. \quad (2)$$

Другим характеристичним кутом є азимут θ_1 , при якому на виході системи PSA еліптичність світла нульова,

$$\theta_1 = (k - p) \operatorname{ctg} \Gamma - (k + q) / \sin \Gamma. \quad (3)$$

Третій характеристичний азимут θ_2 шукаємо з умови мінімуму пропускання системи PSA зі схрещеними поляризаторами.

$$\theta_2 = -\frac{1}{2}(p + q) \operatorname{ctg} \frac{\Gamma}{2} - \frac{1}{2}\delta\chi. \quad (4)$$

Характеристичні азимуты вимірюємо незалежно, але можна побачити, що існує аналітичний зв'язок між їхніми різницями $\Delta\theta_{01} = \theta_0 - \theta_1$, $\Delta\theta_{02} = \theta_0 - \theta_2$, $\Delta\theta_{12} = \theta_1 - \theta_2$, тому й одержуємо співвідношення, які були використані в праці [5].

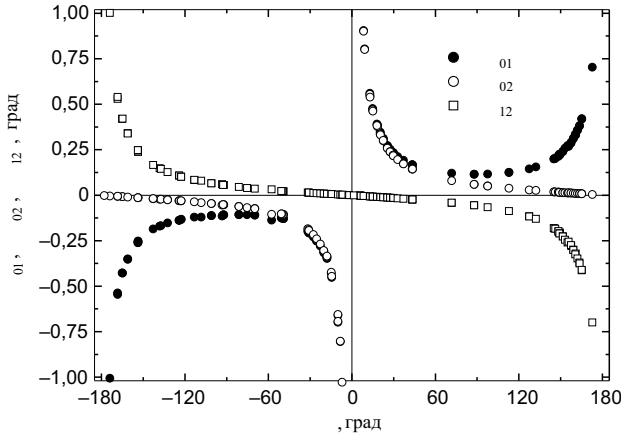


Рис. 2. Залежності між різницями характеристичних кутів $\Delta\theta_{01}$, $\Delta\theta_{02}$, $\Delta\theta_{12}$ і величиною Γ побудовані з вимірювань ОА кристала CDA для довжини хвилі $\lambda = 633$ нм.

Експериментально виміряні на поляриметрі величини $\Delta\theta_{01}$, $\Delta\theta_{02}$ та $\Delta\theta_{12}$ сильно залежать від різниці фаз Γ чи $\cos \Gamma$. На рис. 2 вони зображені для кристала CDA, але є типовими для подібних вимірювань. Інтервал температур, у якому одержані ці дані, становив $21 \div 53^\circ\text{C}$. З рис. 2 видно, що існують критичні ділянки Γ , у яких різниці характеристичних кутів стають надто великими. Вони обмежуються значеннями $\cos \Gamma$ між $0.99 \div 1$ та $-0.95 \div -1$.

Для опрацювання експериментальних даних, ви-

значення еліптичності нормальних хвиль k , систематичних похибок $\gamma = p - q$ та $\delta\chi$ найоптимальніше використовувати співвідношення

$$\Delta\theta_{01} \sin \Gamma = 2k - \gamma - \delta\chi \operatorname{ctg}(\Gamma/2), \quad (5)$$

якщо $-1 < \cos \Gamma < 0$, або також одержаний з (5) вираз

$$\Delta\theta_{01}(1 - \cos \Gamma) = (2k - \gamma) \operatorname{tg}(\Gamma/2) - \delta\chi, \quad (6)$$

якщо $0 \leq \cos \Gamma < 1$. Тоді можна апроксимувати ці залежності для пошуку невідомих параметрів $(2k - \gamma)$ та $\delta\chi$, вибравши аргументами відповідно $\operatorname{ctg}(\Gamma/2)$ і $\operatorname{tg}(\Gamma/2)$. У невеликому інтервалі температур часто така апроксимація може бути лінійною або квадратичною. Уникнути можливі похибки вимірювання характеристичних кутів можна перевіркою виконання співвідношення:

$$\Delta\theta_{01}(1 + \cos \Gamma) = 2\Delta\theta_{02}. \quad (7)$$

Однак з рис. 2 видно, що з наближенням до ділянки, де $\cos \Gamma \rightarrow -1$, характеристична різниця $\Delta\theta_{02} \rightarrow 0$, тому тут доцільніше перевіряти співвідношення між різницями $\Delta\theta_{01}$ та $\Delta\theta_{12}$, які мають задовольняти умову:

$$\Delta\theta_{01}(1 - \cos \Gamma) = -2\Delta\theta_{12}. \quad (8)$$

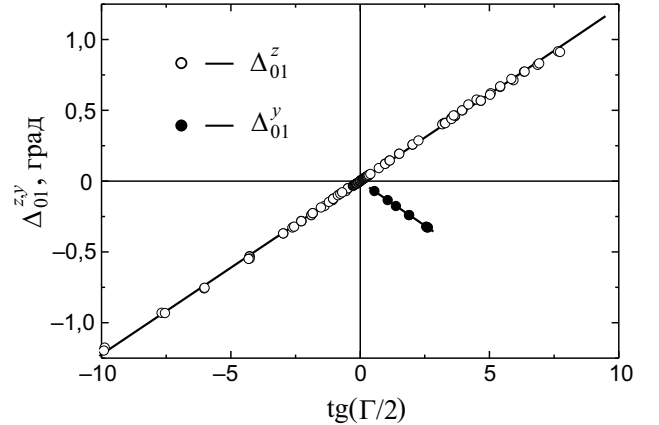


Рис. 3. Залежності між характеристичною різницею $\Delta\theta_{01} = \Delta\theta_{01}(1 - \cos \Gamma)$ і величиною $\operatorname{tg}(\Gamma/2)$ для кристала CDA.

Це дає змогу визначити величину $(2k - \gamma)$ та похибку $\delta\chi$. Вилучали систематичну похибку γ за схемою, яка аналогічна до описаної в [5]. Тобто вимірювання проводили для двох можливих орієнтацій зразка в поляризаційній системі. На рис. 3 зображено дві експериментально виміряні залежності $\Delta\theta_{01}^{z,y} = \delta\theta_{01}(1 - \cos \Gamma)$ від $\operatorname{tg}(\Gamma/2)$ для кристала CDA. Вони одержані для випадків, коли азимут θ поляризації

світла перед кристалом становить невеликий кут із кристалофізичними осями z та y відповідно.

Залежності на цьому рисунку добре апроксимуються прямими лініями, тому абсолютну величину еліптичності нормальних хвиль k можна вважати сталою для невеликого інтервалу температур. Оскільки знаки k на них протилежні, то систематичну похибку γ визначаємо за сумою:

$$\Delta_{01}^z + \Delta_{01}^y = -2\gamma. \quad (9)$$

Із рис. 3, зокрема, одержимо, що $\Delta_{01}^z = 0.1226 \pm 0.0002$ град, а $\Delta_{01}^y = -0.1253 \pm 0.0004$ град. Отже, систематична похибка $\gamma = p - q = 0.0014$ град становить лише близько 2% від вимірюваної величини еліптичності k , що винятково мало для поляриметрів типу НАУР. Азимутальні відхилення $\delta\chi^z = 0.0015 \pm 0.0007$ град, $\delta\chi^y = -0.0016 \pm 0.0007$ град також відрізняються знаками (це пояснюється зміною знака величини $\text{tg}(\Delta/2)$), але за абсолютним значенням вони однакові в межах похибки, це дає змогу використовувати їхнє середнє в розрахунках величини ОА.

III. РЕЗУЛЬТАТИ ТА СИСТЕМАТИЧНІ ПОХИБКИ

Щоб виявити вплив дейтерування кристалів KDP і CDA на їхню ОА, ми використали зразки, які вирошені понад 30 років тому, але ретельна перевірка температури фазового переходу показала, що процентний уміст дейтерію в них не змінився. Виготовляли пластинки x - чи y -зрізів, контроль орієнтації криста-

лофізичних осей здійснювали за допомогою коноскопічних інтерференційних картин, які спостерігаються за умов поздовжнього електрооптичного ефекту. Зважаючи на порівняно велике ЛДЗ ($\Delta n \sim 0.04$), особливу увагу приділяли плоскопаралельності зразків.

Заломлюючі властивості дейтерованих кристалів групи KDP активно вивчали [7–10], однак невеликі розбіжності між ними все ж існують. Тому вважаємо за доцільне подати також еліптичності нормальних хвиль k . Як бачимо з таблиці 1, дейтерування кристалів $\text{KN}_{2(1-x)}\text{D}_{2x}\text{PO}_4$ майже не змінює величини k . Значно суттєвіший внесок у розраховану величину компонент тензора гірації g_{11} дають зміни середнього показника заломлення \bar{n} та ЛДЗ Δn .

Хоча явище повертання площини поляризації світла вздовж оптичної осі в кристалах групи KDP не спостерігається, для оцінки величини ОА у них деколи використовують формально розраховане питоме повертання $\rho = \pi g_{11}/(\lambda n_e)$ [11,12]. Оскільки за умовами симетрії воно можливе лише перпендикулярно до осі z , тут фігурує незвичайний показник заломлення n_e . Порівняння величин ρ також підтверджує незначний вплив дейтерування на ОА кристалів KDP.

За нашими даними [5], найбільшу ОА серед представників групи KDP мають кристали CsH_2AsO_4 (CDA). Дослідивши також $\text{CsH}_{2(1-x)}\text{D}_{2x}\text{AsO}_4$ (DCDA) з відносним умістом дейтерію $x = 0.60$, ми виявили аналогічний ізотопічний ефект, але зменшення ОА тут значно виразніше. Зокрема розрахована величина компоненти тензора гірації g_{11} для DCDA зменшується на 36% порівняно з CDA (див. таблицю 1), тоді як у DKDP вона зменшується лише на 8%.

Кристал (дейтер.)	n_e	\bar{n}	Δn	$2k$, град	g_{11} , 10^{-5}	ρ , град/мм
KDP	1.4669	1.4871	0.0405	0.0370	3.89	7.53
DKDP (0.71)	1.4660	1.4852	0.0385	0.0380	3.79	7.35
DKDP (0.84)	1.4656	1.4846	0.0381	0.0375	3.70	7.17
DKDP (0.93)	1.4648	1.4836	0.0377	0.0377	3.68	7.13
CDA	1.5450	1.5560	0.0221	0.1240	7.41	13.62
DCDA (0.60)	1.5445	1.5528	0.0165	0.1060	4.74	10.56

Таблиця 1. Кристалооптичні параметри дейтерованих кристалів групи KDP ($T = 320$ К). Показники заломлення n_0 , \bar{n} та ЛДЗ Δn узяті з праць [7–9].

Паразитні еліптичності поляризаторів та інші систематичні похибки апаратури, які одержані з аналізу результатів вимірювання ОА дейтерованих кристалів, подано в таблиці 2. Зауважимо, що умови всіх експериментів (загалом їх виконано понад 20) максимально наближені, зразки виготовлено приблизно од-

накової товщини, об'ємна однорідність кристалів групи KDP традиційно досить висока. Незважаючи на гігроскопічність, вони добре обробляються, а поліровані поверхні зберігають свої властивості впродовж тривалого часу. Ці обставини дають змогу визначити кількісні параметри якості поляризаційної систе-

ми нашої апаратури. Порівняння одержаних даних з аналогічними параметрами недосконалості апаратури інших дослідників, які використовували методику НАУР [13, 17, 18], дають підстави вважати нашу апаратуру однією з найдосконаліших за рівнем систематичних похибок. Зауважимо, що в серії експериментів із кристалами DKDP, CDA, DCDA величина систематичної похибки p зазнає невеликих змін, причому зберігається її знак.

Вимірювання з кристалом KDP виконані раніше [5], тому й відповідний параметр є цілком іншим. Такий результат узгоджується з тими міркуваннями, що поляризатор є першим елементом поляризаційної системи, й навіть заміна зразків не впливає суттєво на величину паразитної еліптичності поляризатора p . Лише за таких умов можна використовувати допоміжні процедури з розвертанням кристала і вважати цю

систематичну похибку сталою.

Відмінності в аналогічних параметрах недосконалості можна зауважити в результатах праць [14–16], незважаючи на те, що вони стосуються серії вимірювань різних зразків одного кристала Rb_2ZnCl_4 , Rb_2ZnBr_4 чи $(\text{N}(\text{CH}_3)_4)_2\text{ZnCl}_4$ відповідно (таблиця 2). Найсуттєвішим недоліком у них є відмінності знаків, вони вказують на чутливість апаратури НАУР до переюстування оптичної схеми.

Можна припускати також, що оптична якість кристалів суттєво впливає на параметри недосконалості. Це підтверджується міркуваннями авторів праць [19, 20]. Оскільки якість кристалів з несумірними фазами, які досліджено в цитованих тут працях, є невисокою, то й систематичні похибки виявляються значно вищими порівняно з нашою апаратурою.

Кристал (дейтер.)	$\delta\chi$, 10^{-4}	γ , 10^{-4}	p , 10^{-4}	q , 10^{-4}
KDP	0.65	0.91	-2.11	-3.02
DKDP (0.71)	-0.77	0.05	0.66	0.61
DKDP (0.84)	0.52	0.32	0.26	-0.06
DKDP (0.93)	-0.17	0.26	1.65	1.39
CDA	-0.27	0.24	1.62	1.38
DCDA (0.60)	1.32	0.45	0.68	0.23
LiNbO_3 [13]	-	2.33	3.13	0.80
LiTaO_3 [13]	-	6.91	-1.85	-8.76
$(\text{N}(\text{CH}_3)_4)_2\text{ZnCl}_4$ [18]	-17.0	-2.0	-	-
	-7.0	-2.0	-	-
Rb_2ZnCl_4 [14]	6.59	3.52	-1.52	-5.04
	-7.68	-2.35	-4.48	-2.13
	10.80	-2.73	1.20	3.93
	4.93	1.56	-2.49	-4.05
Rb_2ZnBr_4 [15]	3.63	0.88	3.89	3.01
	3.48	0.40	-6.17	-6.57
	-11.57	11.90	9.63	-2.28
	3.47	-4.83	-1.55	3.28
$(\text{N}(\text{CH}_3)_4)_2\text{ZnCl}_4$ [16]	5.04	4.30	3.98	-0.32
	8.61	-6.04	1.93	7.97
	-3.81	-11.10	-3.52	7.58
	-3.90	8.52	3.22	-5.30

Таблиця 2. Систематичні похибки та параметри недосконалості поляризаторів, які зафіксовані під час вимірювань ОА дейтерованих кристалів групи KDP.

- [1] R. Blinc, S. Svetina, Phys. Rev. **147**, 430 (1966).
 [2] М. Лайнс, А. Гласс, *Сегнетоэлектрики и родственные им материалы* (Мир, Москва, 1981).
 [3] М. К. Kostov, Phys. Status Solidi (a) **57**, K165 (1980).
 [4] О. Г. Влох, Н. И. Клепач, Я. И. Шопы, Кристаллография **31**, 195 (1986).
 [5] Я. І. Шопы, Журн. фіз. досл. **5**, 70 (2001).
 [6] Y. Shopa, Ukr. J. Phys. Opt. **2**, 58 (2001).
 [7] F. Zernike, J. Opt. Soc. Amer. **54**, 1215 (1964).
 [8] О. Г. Влох, А. С. Крочук, Л. Ф. Луців-Шумський, Е. В. Смишко, Изв. АН СССР, сер. физ. **39**, 983 (1975).
 [9] О. Г. Влох, Л. Ф. Луців-Шумський, А. В. Хачикян, Кристаллография **25**, 418 (1980).
 [10] Л. Ф. Луців-Шумський, И. В. Карпович, В. Г. Грибик, Укр. физ. журн. **34**, 1182 (1989).
 [11] W. Kaminsky *et. al.* J. Crystal Growth **234**, 523 (2002).
 [12] W. Kaminsky, Rep. Prog. Phys. **63**, 1575 (2000).
 [13] J. Kobayashi, T. Asahi, S. Takahashi, A. M. Glazer, J. Appl. Cryst. **21**, 479 (1988).
 [14] J. Kobayashi *et. al.* Phys. Rev. B **50**, 2766 (1994).
 [15] J. Kobayashi *et. al.* Phys. Rev. B **49**, 2643 (1994).
 [16] J. Kobayashi *et. al.* Phys. Rev. B. **48**, 10038 (1993).
 [17] J. Ortega *et. al.* Phys. Rev. B **45**, 5155 (1992).
 [18] E. Dijkstra, H. Meekes, M. Kremers, J. Phys. D: Appl. Phys. **24**, 1861 (1991).
 [19] C. Hernandez-Rodriguez, P. Gymez-Garrido, S. Veintemillas, J. Appl. Cryst. **33**, 938 (2000).
 [20] J. Etxebarria, Proc. Intern. Conf. Aperiodic Structures. Les Diablerets, World Sci. Publishing. 219 (1994).

INFLUENCE OF DEUTERATION ON THE OPTICAL ACTIVITY IN KDP CRYSTALS

Y. I. Shopa, L. P. Lutsiv-Shumskiy, A. E. Ftomyn
Ivan Franko National University of Lviv, Department for Nonlinear Optics
 107 Tarnavskiy St., Lviv, UA-79056, Ukraine

Methods and results of optical activity measuring in $\text{KH}_{2(1-x)}\text{D}_{2x}\text{PO}_4$ (DKDP) and $\text{CsH}_{2(1-x)}\text{D}_{2x}\text{AsO}_4$ (DCDA) crystals with high-accuracy computerized polarimeter are considered. It is discovered that deuteration almost does not change the magnitude of optical activity in DKDP, while in DCDA (60% heavy hydrogen) it is reduced by 36%. The systematic errors of the used apparatus with its known analogues are compared.