

ЛЬВІВСЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ УНІВЕРСИТЕТ ім. І. ФРАНКА

На правах рукопису

КУШНІР

Олег Степанович

ОПТИЧНА АНІЗОТРОПІЯ СГІНЕТОВЕЛЕКТРИЧНИХ КРИСТАЛІВ  
З ДОМЕННОЮ ТА НЕСПІВМІРНО МОДУЛЬОВАНОЮ СТРУКТУРОЮ

01.04.07. - фізика твердого тіла

А в т о р е ф е р а т  
дисертації на здобуття вченого ступеня  
кандидата фізико-математичних наук

Львів - 1994

ЛННБ України ім. В. Стефаника



00810457 (P)

Робота виконана на кафедрі нелінійної оптики Львівського державного університету ім. І. Франка.

Науковий керівник: доктор фізико-математичних наук, професор ВЛОХ Орест Григорович.

Офіційні опоненти: доктор фізико-математичних наук, професор СТАСЮК Ігор Васильович; кандидат фізико-математичних наук, доцент СЛОВДЯНИК Олександр Валентинович.

Провідна установа: Ужгородський державний університет.

Захист відбудеться "4" травня 1994 р. о 15<sup>15</sup> год. на засіданні спеціалізованої ради Д 068.26.05 при Львівському державному університеті ім. І. Франка за адресою: 290005, м. Львів-5, вул. Ломоносова, 8а, Велика фізична аудиторія.

З дисертацією можна ознайомитись в науковій бібліотеці Львівського державного університету ім. І. Франка, м. Львів, вул. Драгоманова, 5.

Вчений секретар  
спеціалізованої ради,  
доктор фізико-математичних наук,  
професор

*А. В. Носенко* А. В. Носенко

## ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

**Актуальність теми.** Останнім часом спостерігається значний інтерес до сегнетоелектричних (СЕ) кристалів як у зв'язку з вирішенням фундаментальних проблем фізики твердого тіла (природа параметра порядку, доменна структура, роль ґраткової та електронної підсистем при фазових переходах та ін.), так і по причині широкого використання даних матеріалів в оптико-електронній техніці. Особливу увагу дослідників привертають сегнетоелектрики та сегнетоеластики з неспівмірно модульованими фазами, оригінальна внутрішня будова і властивості яких є перспективними у застосуванні до практичних потреб сучасної інформатики. Неспівмірні (НС) кристали є фактично проміжними між строго впорядкованими кристалічними і розупорядкованими аморфними тілами, відзначаючись, зокрема, унікальною чутливістю до зовнішніх факторів та присутніх структурних дефектів.

Широке застосування оптичних методів у фізиці сегнетоелектриків у значній мірі сприяло інтенсивному розвитку галузі. Дані методи, завдяки високій точності та ряду інших переваг, є одним з важливих інструментів вивчення аномальної поведінки СЕ кристалів в області фазових переходів. Надзвичайно ефективними є кристалооптичні методи вивчення структурної перебудови та змін в симетрії середовища, що базуються на дослідженні компонент оптичної анізотропії.

Незважаючи на значне число експериментальних і теоретичних робіт, усе ще відсутнє послідовне розуміння деяких фундаментальних питань кристалооптики СЕ та НС матеріалів і багатьох їхніх конкретних властивостей. Так, недостатньо дослідженими є наслідки просторової неоднорідності сегнетоелектриків із-за наявності доменної структури чи НС модуляції. Слабо вивчено особливості полідоменних сегнетофаз. У літературі ведеться дискусія стосовно присутності та походження явища оптичної активності (ОА) в НС фазах, які по відношенню до більшості фізичних властивостей поведуть себе як макроскопічно центросиметричні. Не проводилися комплексні дослідження кристалооптичних характеристик поглинаючих та низькосиметричних кристалів. Вирішення проблем аналізу процесу поширення світлових хвиль в анізотропному середовищі та проявів структурних особливостей сегнетоелектриків в оптичних явищах стимується фактичною

відсутністю надійних і універсальних експериментальних методів вимірювання компонент оптичної анізотропії кристалів (ОА, лінійного двопроменезаломлення (ЛДЗ), повороту оптичної індикатрис, дихроїзму). Викладені аргументи доводять актуальність теми дисертаційної роботи.

Метою роботи є комплексне дослідження оптичної анізотропії СЕ кристалів та впливу на їхні оптичні характеристики реальної доменної і неспівмірно модульованої структури.

Для досягнення поставленої мети вирішувалися наступні завдання:

- аналіз стану поляризації світла при проходженні крізь прозорий та слабодихроїчний еліптично двопроменезаломлюючий кристал і в'яснення джерел систематичних поляриметричних похибок за рахунок неідеальності елементів оптичної системи;

- розробка на цій основі високоточної універсальної нуль-поляриметричної методики визначення ОА, ЛДЗ, повороту оптичної індикатрис, лінійного та циркулярного дихроїзму кристалів;

- вивчення температурних залежностей параметрів природньої та індукованої зовнішнім електричним полем оптичної анізотропії СЕ кристалів, у тому числі в полідоменному стані;

- експериментальне дослідження оптичних параметрів неспівмірно модульованих сегнетоелектриків і впливу на ці параметри відпалу й рентгенівського опромінення кристалу;

- феноменологічний аналіз кристалооптичних характеристик просторова модульованих фаз із врахуванням взаємодії структури з дефектами.

Об'єктами досліджень було обрано СЕ кристали германату свинцю  $Pb_5Ge_3O_{11}$ , тригліцинусульфату  $(NH_2CH_2COOH)_3 \cdot H_2SO_4$  та неспівмірно модульовані кристали тетрафторцианату тетраметиламонію  $(N(CH_3)_4)_2ZnCl_4$ . Вибір об'єктів був зумовлений наступними міркуваннями:

- вони є модельними в фізиці СЕ та неспівмірно модульованих фаз, але їхня оптична анізотропія вивчена недостатньо;

- сегнетофази та НС фази даних кристалів знаходяться в температурних інтервалах, зручних для експериментальних досліджень;

- вихідні високотемпературні фази цих кристалів є негіротропними, і можна очікувати деяких спільних рис у поведінці їхніх оптичних властивостей, зокрема ОА.

Наукова новизна дисертаційної роботи полягає в оригінальності її основних експериментальних і теоретичних результатів. Зокрема, у роботі вперше:

- побудовано високоточний універсальний нуль-поляриметр;
- запропоновано спосіб усунення апаратурних похибок, що полягає в поляриметричних вимірюваннях в околі обох головних осей у кристалі;

- досліджено поведінку усіх компонент оптичної анізотропії СЕ кристалів германату свинцю і тригліцинсульфату при фазових переходах;

- виявлено ОА і поворот оптичної індикатриси в полідоменних сегнетофазах даних кристалів;

- проведено кількісні дослідження впливу відпалу та рентгенівського опромінення на кристалооптичні параметри НС кристалів  $(N(CH_3)_4)_2ZnCl_4$ ;

- розроблено феноменологічну модель, яка пояснює особливості кристалооптики реальних модульованих фаз, зокрема наявність, величину й температурну поведінку ОА в НС кристалах;

- показано, що одним із наслідків модуляції діелектричних параметрів може бути відмінність еліптичностей власних світлових хвиль у слабодихроїчному кристалі.

Практична цінність роботи визначається найперше можливістю застосування розробленої універсальної поляриметричної методики для вирішення експериментальних задач фотопружності та визначення параметрів монокристалічних елементів поляризаційно-оптичних пристроїв. Зокрема, запропоновано поляриметричний спосіб контролю якості поляризаційних призм.

На захист виносяться наступні положення:

1. Основні принципи, аналітичні співвідношення, процедури вимірювань і обробки експериментальних даних та особливості апаратурної реалізації універсальної нуль-поляриметричної методики визначення параметрів оптичної анізотропії кристалів.

2. Метод усунення систематичних апаратурних похибок за допомогою поляриметричних вимірювань в околі двох кристалофізичних осей і спосіб контролю якості поляризаційних призм на цій основі. Причини обмеженості методу.

3. Результати експериментальних досліджень природних та інду-

кованих зовнішнім електричним полем ОА і ЛДЗ в кристалах германату свинцю і тригліцинсульфату та їхнє пояснення в рамках феноменологічної теорії власних сегнетоелектриків.

4. Експериментальне виявлення аномальних ОА й повороту оптичної індикатриси в полідомених сегнетофазах германату свинцю і тригліцинсульфату.

5. Існування в усереднено центросиметричній НС фазі кристалів  $(N(CH_3)_4)_2ZnCl_4$  явищ ОА та повороту індикатриси. Температурна поведінка кристалооптичних параметрів і вплив зміни концентрації структурних дефектів на них.

6. Феноменологічний розгляд особливостей кристалооптики реальних просторово модульованих фаз у діелектриках. Механізми ОА та повороту індикатриси і відмінності цих механізмів для випадків слабкої та сильної оптичної анізотропії середовища.

**Структура і об'єм роботи.** Дисертаційна робота складається із вступу, 5 глав, висновків, додатку та бібліографічного списку. Вона викладена на 173 сторінках машинописного тексту, включаючи 37 рисунків і 1 таблицю. Основний текст доповнюється додатком (3 стор.) та списком літератури з 230 бібліографічних найменувань (26 стор.).

У першій главі, що має оглядовий характер, розглянуто кристалооптичні явища в СЕ та неспівмірно модульованих кристалах, подано коротку характеристику досліджуваних об'єктів та описано основні експериментальні методи дослідження кристалооптичних параметрів. У другій главі викладено і обґрунтовано робочі принципи та будову високоточного універсального нуль-поляриметра. Третю та четверту глави присвячено опису та обговоренню основних експериментальних результатів по оптичній анізотропії кристалів германату свинцю, тригліцинсульфату та тетрахлорцинкату тетраметиламонію. У п'ятій главі проведено теоретичний аналіз особливостей кристалооптики реальних просторово модульованих фаз. У додатку описано нуль-поляриметричний метод контролю якості оптичних поляризаційних призм.

**Апробація роботи.** Викладені в дисертації результати доповідались та обговорювались на 7-й та 8-й міжнародних конференціях по сегнетоелектриці (Діжон, Франція, 1991 та Гейтерсберг, США, 1993), 18-й міжнародній школі по фізиці сегнетоелектриків (Боровіце, Польща, 1991), 12-й загальній конференції Європейського фізичного товариства по фізиці конденсованого середовища (Прага, Чехословач-

чина, 1992), 2-ому міжнародному симпозиумі по доменній структурі сегнетоелектриків і споріднених матеріалів (Нант, Франція, 1992), міжнародній конференції по фізиці дефектів у діелектриках (Нордкірхен, Німеччина, 1992), всесоюзному семінарі "Оптика анізотропних середовищ" (Звенигород, Росія, 1990), 2-ому семінарі СНД-США по сегнетоелектриці (Санкт-Петербург, Росія, 1992), республіканській науково-технічній конференції "Параметрична кристалооптика та її застосування" (Львів, 1990), ювілейній науковій конференції до 40-річчя фізичного факультету Львівського університету (Львів, 1993), міжнародній школі по оптиці конденсованого стану (Київ, 1993), 4-й регіональній конференції молодих учених (Ужгород, 1989) та на щорічних конференціях у Львівському університеті (Львів, 1990-1993).

**Публікації.** По матеріалах дисертаційної роботи опубліковано 12 статей в наукових журналах. І препринт та одержано авторське свідоцтво на винахід.

#### КОРОТКИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

У вступі обґрунтовано актуальність теми дисертаційної роботи, сформульовано її мету, висвітлено наукову новизну і практичну цінність одержаних результатів, перераховано основні положення, що виносяться на захист, а також викладено короткий зміст глав.

**Перша глава** має оглядовий характер. У ній викладено основи феноменології оптичної анізотропії кристалів, розглянуто особливості кристалооптичних характеристик СЕ та неспівмірно модульованих фаз, описано основні фізичні властивості досліджуваних у роботі кристалів германату свинцю, тригліцинсульфату та тетрахлорцинка-тетраметиламонію, а також проведено критичний аналіз відомих з літературних джерел експериментальних методів дослідження параметрів оптичної анізотропії кристалів.

На початку глави визначено основні оптичні параметри, що характеризують еліптично двопробнезаломаючі кристали, у тому числі за наявності слабого поглинання: ЛДЗ, кути орієнтації оптичної індикатриси, ОА, лінійний і циркулярний дихроїзм. Зазначено суттєвий вплив на ці параметри спонтанної поляризації та доменної структури, наявних у СЕ кристалах. Аналіз експериментальних даних показує, що характер спонтанних електрооптичного та електрогіраційного ефектів у СЕ кристалах визначається симетрією вихідної неупорядкованої

фази. Згідно з відомою класифікацією, стосовно гіротропних властивостей власні сегнетоелектрики поділено на гіроелектрики та гіпергіроелектрики. Описано основні закономірності температурної поведінки спонтанних та індукованих параметричних ефектів для вказаних груп.

Специфічні фізичні властивості мають СЕ кристали, що володіють неспівмірно модульованими структурними фазами. Феноменологічно фазовий перехід в НС фазу описують на мові термодинамічного потенціалу, який включає інваріант Ліфшица, побудований на нормальних координатах двокомпонентного параметра порядку. У роботі обговорено поведінку ЛДЗ НС кристалів, у тому числі так званих незворотніх ефектів (гістерезис, пам'ять і т.п.), пов'язаних із впливом фази модуляції на оптичні сприйнятливості. Найбільшу увагу надано розгляду явища ОА в НС сполуках. Експериментальні дані по цьому питанню є надзвичайно суперечливими. Дискутується сама наявність гіротропії в усереднено макроскопічно центросиметричних НС фазах, а також можливі механізми ОА. Як протилежні, у літературі представлено дві точки зору. Згідно з першою, ОА є наслідком просторової модуляції діелектричних параметрів в ідеальній НС структурі, а, згідно з другою, вона виникає за рахунок відхилення структури від ідеальності внаслідок уніполярності як результату залишкових явищ СЕ фази чи впливу дефектів. Зроблено висновок, що перший підхід потребує як істотних уточнень стосовно проявів напівмакроскопічної неоднорідності НС фаз у кристалооптичних явищах, так і розробки наочних трактувань. У рамках другого підходу відсутні конкретні моделі виникнення гіротропії.

У першій главі подано також стислу загальну характеристику кристалів  $Pb_5Ge_3O_{11}$ ,  $(NH_2CH_2COOH)_3 \cdot H_2SO_4$  та  $(N(CH_3)_4)_2ZnCl_4$ .

Завершує главу огляд основних експериментальних методів вимірювання ОА, ЛДЗ, повороту оптичної індикатриси та дихроїзму кристалів. Описано як фотометричні, так і нуль-поляриметричні методики. Зазначено, що надійні експериментальні методи розроблено тільки для досліджень окремих компонент оптичної анізотропії у випадку домінування того чи іншого ефекту. У той же час, універсальні та зручні на практиці методи визначення оптичних параметрів, особливо для низькосиметричних двовісних та поглинаючих кристалів, відсутні. Існуючі методики характеризуються складністю апаратурної реаліза-

ції, відсутність аналізу джерел систематичних поляриметричних похибок, або неповним і непослідовним їх усуненням.

Другу главу присвячено методичним аспектам роботи. У ній досліджено прояви оптичної анізотропії кристалів у поляриметричних експериментах. Проаналізовано параметри поляризації світла, яке пройшло крізь прозорий і слабодихроїчний еліптично двопробнезало-млюючий кристал при малих азимутах поляризації падаючого світла  $\theta$  та врахуванні його еліптичності  $p$ . Розглянуто систему двох зразків в оптичній системі, і на цій основі пояснено відповідні результати, відомі з літератури.

Внесок паразитної еліптичності  $p$  у поляризаційні параметри світла на виході кристалу запропоновано відділяти, використовуючи процедуру поляриметричних вимірювань в околі обох головних осей.

Базуючись на проведених дослідженнях, розроблено універсальну високоточну нуль-поляриметричну методику визначення компонент оптичної анізотропії кристалів. Сформульовано її принципи, обґрунтовано аналітичні співвідношення і відповідні процедури вимірювань і обробки експериментальних даних. В основі методу покладено нуль-поляриметричні вимірювання азимута  $\chi$  та еліптичності  $\epsilon$  світла на виході кристалу при малих азимутах  $\theta$ . Виконано аналіз вимірвальних процедур у системах PA, PCA, PSA та PSCA і усунено систематичні поляриметричні похибки за рахунок неідеальності елементів оптичної системи. Враховано вплив недосконалих поляризатора, аналізатора, компенсатора, оптичних вікон і модулятора світла. Поляризатор і аналізатор описано, відповідно, малими параметрами недосконалості  $p$ ,  $\delta\theta$  та  $q$ ,  $\delta V$ , де  $p$  і  $q$  визначають еліптичності світла, а  $\delta\theta$  і  $\delta V$  - кутові похибки визначення орієнтації осей пропускання поляризаторів. Всупереч традиційним поглядом в еліпсометрії, параметр аналізатора  $\delta V$  не можна виключити з розгляду перевизначенням осей пропускання. Причиною є сукупна дія відхилень світлового пучка в оптичних системах і неоднорідності їхніх елементів. Це відповідає чисто оптичним джерелам виникнення систематичних поляриметричних похибок і приводить, зокрема, до відмінності величин  $q$  і  $\delta V$  у різних системах (PA, PSA і т.д.). Неідеальності поляризаторів зумовлюють також неможливість точного виставлення кристалічної пластинки на "погасання" між схрещеними поляризаторами.

У лінійному по малих величинах наближенні одержано наступні

вирази для  $\chi$  і  $\varepsilon$  у випадку слабодихроїчного кристалу:

$$\chi = (1-E)[\theta \cos \Delta + (k-p) \sin \Delta - k'(1+E \cos \Delta)] + \delta \chi,$$

$$\varepsilon = (1-E)[\theta \sin \Delta + k(1+E \cos \Delta) + p \cos \Delta + k' \sin \Delta] + \delta \varepsilon,$$

де  $\Delta$  і  $k$  - відповідно, різниця фаз і еліптичність власних хвиль у кристалі, які характеризують ЛДЗ і ОА,  $E$  і  $k'$  - параметри лінійного та циркулярного дихроїзму,

$$\delta \chi = \delta V_{PA} - \delta V_{PSA},$$

$$\delta \varepsilon = \frac{1}{2}(-p - q_{PSA} + \delta V_{PA} + \delta V_{PSA} - 2\delta V_{PSCA}).$$

Встановлено необхідний набір експериментальних величин, визначення яких дозволяє одержати інформацію про оптичні параметри кристалу. ЛДЗ і лінійний дихроїзм знаходять із кутових нахилів лінійних залежностей  $\chi(\theta)$  і  $\varepsilon(\theta)$ :

$$\cos \Delta = (\delta \chi / d\theta) / (1 + \frac{1}{2}\sigma), \quad \sin \Delta = (d\varepsilon / d\theta) / (1 + \frac{1}{2}\sigma),$$

$$E = -\frac{1}{2}\sigma,$$

де

$$\sigma = (\delta \chi / d\theta)^2 + (d\varepsilon / d\theta)^2 - 1,$$

а поворот індикатриси  $\Delta\theta$  і ОА  $k$  - із величин, відповідно, інваріантного азимута  $\theta_0$  (по визначенню  $\chi_0 = \theta_0 - \delta V_{PA}$ ) та характеристичної еліптичності  $\varepsilon_0 = \varepsilon(\theta_0)$ :

$$\theta_0 = (k-p) \operatorname{ctg}(\Delta/2) + \delta \chi / [2 \sin^2(\Delta/2)] + \Delta\theta + \Delta\theta_0,$$

$$\varepsilon_0 = 2k - p_0 + \delta \chi \operatorname{ctg}(\Delta/2) + \Delta\varepsilon_0,$$

де

$$p_0 = p - \delta \varepsilon,$$

а  $\Delta\theta_0$  і  $\Delta\varepsilon_0$  - внески за рахунок дихроїзму:

$$\Delta\theta_0 = \frac{-E[(k-p) \sin \Delta + \delta \chi \cos \Delta]}{(1 - \cos \Delta)(1 + E \cos \Delta)} - k',$$

$$\Delta\varepsilon_0 = \frac{-E[2(k-p) + \delta \chi \operatorname{ctg}(\Delta/2)]}{1 + E \cos \Delta}.$$

Усунення систематичних похибок  $p$ ,  $p_0$ ,  $\delta \chi$  досягають, вживаючи процедуру розвороту зразка на  $90^\circ$  навколо напрямку світлового променя або наявність у кристалі негіротропної ( $k=0$ ) фази. У першому випадку слід рахуватись із істотним пониженням точності знаходження оптичних параметрів з причин, зазначених вище. Ті ж самі явища, хоч і слабше виражені, матимуть місце і при використанні еліпсометричних процедур зонних усереднень.

Друга глава закінчується описом апаратного забезпечення універсального нуль-поляриметра. Його особливістю є, зокрема, відсут-

ність оптичних вікон.

У третій главі описано результати експериментальних досліджень гіротропних і лінійно двопронезаломлюючих властивостей СЕ кристалів германату свинцю (фазовий перехід  $\bar{6} \rightarrow 3$ ) та тригліцинусульфату (фазовий перехід  $2/m \rightarrow 2$ ). Для монодоменого  $x$ -зрізу кристалів германату свинцю вивчено температурну поведінку ЛДЗ (Рис.1) і гіраційної компоненти  $g_{11}$  (Рис.2). Рис.2 ілюструє той факт, що врачу-

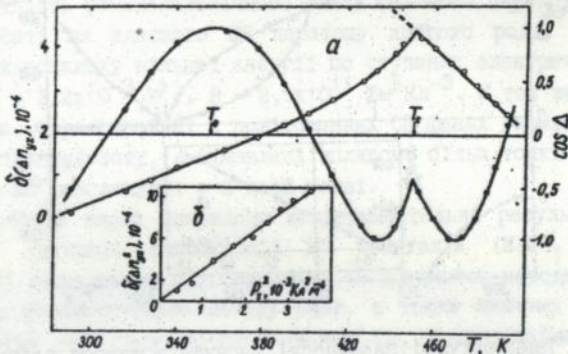


Рис.1. Температурні залежності  $\cos \Delta$  (●) і  $\Delta/(\Delta n_{yz})$  (○) германату свинцю (а) і співвідношення між спонтанним приростом  $\Delta/(\Delta n_{yz}^S)$  та квадратом спонтанної поляризації  $P_S^2$  у СЕ фазі (б).

вання недосконалості оптичної апаратури є принциповою умовою коректного визначення ОА, оскільки по порядку величин  $k \approx P_0, \delta x$ .

Зміни ОА та ЛДЗ при фазовому переході визначаються температурними змінами параметра порядку за рахунок лінійного спонтанного електрогіраційного та квадратичного спонтанного електрооптичного ефектів. Енантіоморфізм СЕ доменів підтверджено також звичайною петлею гістерезису ОА, яка має місце при переполаризації зразка зовнішнім електричним полем. Це дозволило віднести германат свинцю до гіроелектриків. Пораховано значення коефіцієнтів спонтанних ефектів.

Встановлено присутність малих аномальних ОА та повороту індикатрисы в околі точки  $T_0$  (див. Рис.1) у полідомінійній сегнетофазі гер-

манату свинцю, хоча полідоменний зразок інтегрально повинен би описуватися симетричною групою  $\bar{6}$ . При температурі  $T_0$  різниця фаз набуває значення  $\Delta = 2\pi n$ , де  $n$  - ціле число. Пояснення явища побудовано на врахуванні впливу спотворення періодичної доменної структури

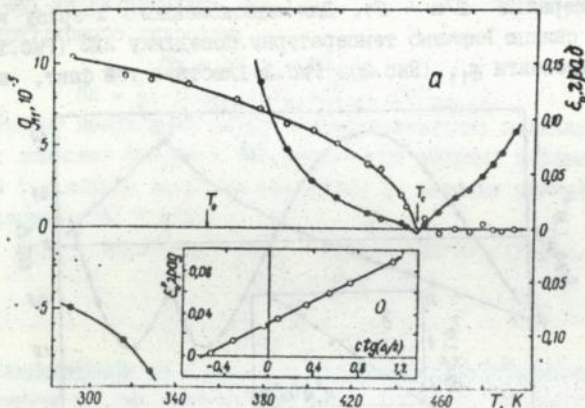


Рис.2. Температурні залежності характеристичної еліптичності  $\epsilon_0$  (●) і гіраційної компоненти  $g_{11}$  (○) монодоменого кристалу германату свинцю (а) і залежність  $\epsilon_0^P$  від  $ctg(\Delta/2)$  у парафазі (б). Апаратурні параметри дорівнюють  $p_0 = -5,4 \times 10^{-4}$  рад і  $\delta\chi = 9,1 \times 10^{-4}$  рад.

за наявності уніполярності та дефектів, що показує обмеженість опису просторово неоднорідних кристалічних середовищ точковою симетрією.

Досліджено ЛДЗ, поворот індикатриси та ОА для усіх головних зрізів кристалів тригліцинсульфату. Результати для добре вивченого у-зрізу узгоджуються із літературними даними, одержаними за допомогою інших методів. Це підтверджує надійність обраної нами експериментальної методики. Визначено температурну поведінку ЛДЗ  $\delta(\Delta n_{yz})$ ,  $\delta(\Delta n_{xy})$  і компонент тензора гірації  $g_{11}$ ,  $g_{33}$ . Їхні спонтанні зміни добре описуються на мові, відповідно, лінійної електрогірації та квадратичної електрооптики. При дослідженні x- і z-зрізів тригліцинсульфату знайдено також явища, якісно схожі до

зарєєстрованих у полідоменній СЕ фазі германату свинцю, але слабше виражені.

На прикладі кристалів  $\alpha$ -зрізу ми вивчали індуковані електрооптичний і електрогіраційний ефекти. Аналіз їхньої поведінки, принаймі в інтервалі близько 10 К навколо точки фазового переходу, підтвердив діелектричну природу температурних особливостей польових коефіцієнтів індукованих ефектів. Дані експериментів засвідчують адекватність феноменологічного опису фазового переходу в тригліцинсульфаті як власного СЕ переходу другого роду. Визначено коефіцієнти розкладу вільної енергії по ступенях електричної поляризації:  $A = 2,2 \times 10^{-3} \text{ К}^{-1}$ ,  $B = 2,9 \times 10^{11} \text{ Вм}^5 \text{ Кл}^{-3}$ . У той же час, оптичні явища, зарєєстровані в полідоменних СЕ фазах германату свинцю і тригліцинсульфату, є зумовлені впливом більш тонких механізмів, детально розглянутих у п'ятій главі.

У четвертій главі викладено експериментальні результати, які стосуються оптичної анізотропії НС кристалів  $(\text{N}(\text{CH}_3)_4)_2\text{ZnCl}_4$ . Вперше дані дослідження було виконано за допомогою методики, відмінної від фотометричного методу НАУР, а також вивчено кореляцію між оптичними характеристиками, зокрема ОА, і зовнішніми впливами на кристал. ЛДЗ, поворот індикатриси, лінійний дихроїзм і ОА досліджено для напрямку поширення світла вздовж осі НС модуляції. На одному зразку проведено п'ять послідовних поляриметричних експериментів. У цих експериментах досліджували, відповідно, свіжовирощений, відпалений у парафазі протягом 3, 6 і 20 год та опромінений рентгенівським випромінюванням протягом 50 хв кристал, що дозволило прослідкувати вплив концентрації структурних дефектів на оптичну анізотропію.

Виявлено незначний по величині ефективний лінійний дихроїзм ( $\Delta\alpha \approx 3,6 \times 10^{-7}$ ), зумовлений анізотропним розсіянням світла в зразку. Знайдено, що ЛДЗ кристалів  $(\text{N}(\text{CH}_3)_4)_2\text{ZnCl}_4$  змінюється при зміні концентрації дефектів. Визначено температурний діапазон  $\Delta T_f$  вище температури  $T_1$  переходу парафаза-НС фаза, де спостерігаються флуктуації параметра порядку:  $\Delta T_f \approx 5 + 7 \text{ К}$ . Виявлено закономірність, згідно з якою температура  $T_1$  понижується для більш досконалих зразків.

Всередині НС фази спостережено аномальне явище повороту оптичної індикатриси навколо осі  $z$  (усереднена макроскопічна симетрія

НС структури - *тит*). В околі температури  $T_0$ , де ЛДЗ проходить через нуль, ефект володіє критичною поведінкою типу  $\Delta\theta \approx \text{ctg}(\Delta/2)$ . Розбіжність  $\Delta\theta$  біля  $T_0$  стає виразнішою з ростом концентрації дефектів. Проведений аналіз свідчить, що зареєстрований поворот індикатриси не може бути виключно наслідком недоліків експериментального методу та неврахування лінійного дихроїзму.

Експериментально доведено існування ОА в макроскопічно центросиметричній НС фазі кристалів  $(N(CH_3)_4)_2ZnCl_4$  (див. Рис.3). Для свіжовирощеного зразка в максимумі  $\theta_{33}^{\text{max}} = 2,9 \times 10^{-7}$ . Оскільки компонента  $\theta_{33}$  не може виникнути в СЕ фазі за рахунок спонтанного

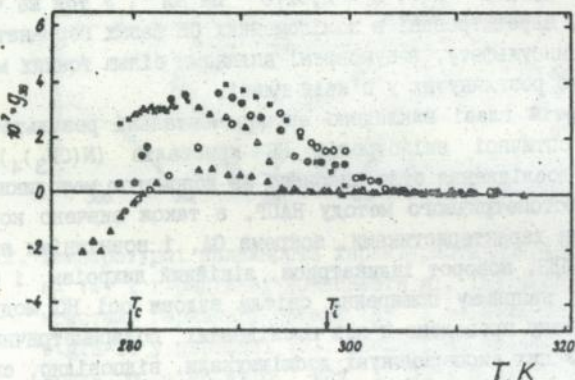


Рис.3. Температурні залежності гіраційної компоненти  $\theta_{33}$  кристалів  $(N(CH_3)_4)_2ZnCl_4$  в експериментах 1 (o), 2 (e), 3 (▲), 4 (△) і 5 (x).

електрогіраційного ефекту, ОА не є залишковим явищем сегнетофази. Як наслідок прекурсивного впливу НС фази та наявних дефектів, у свіжовирощеному та опромінену зразку гіротропія присутня і в парафазі до температур  $T_1 + 5K$ . Однак, на відміну від даних, наявних у літературі, нами одержано фізично реальні результати, згідно з якими ОА зменшується до нуля при підвищенні температури в парафазі.

Показано, що вплив дефектів на ОА  $(N(CH_3)_4)_2ZnCl_4$  є суттєвішим, ніж на ЛДЗ. Зміни концентрації дефектів у зразку приводять до змін основних характеристик гіротропії- її величини і характеру темпера-

турної поведінки, зокрема в околі точки інверсії ЛДЗ. У сильно відпаленому зразку (експеримент 4 - Рис.3) величина гіротропії складає близько 30% од відповідної величини в свіжовирощеному зразку.

У п'ятій главі проведено феноменологічний аналіз кристалооптичних характеристик неоднорідних просторово модульованих фаз у діелектриках при врахуванні взаємодії структури з дефектами. Представлена модель описує НС та полідоменні СЕ і сегнетоеластичні фази. Розглянуто модуляцію як дійсної ( $\epsilon_{ij}^{(0)}$ ), так і уявної ( $g_{ij}$ ) частин діелектричного тензора для аналітично простих випадків П-подібної та трикутної форм модуляційної хвилі. Такий підхід виявився виправданим, оскільки дозволив дослідити вплив спотворень фази модуляції на оптичні властивості середовища. З іншої сторони, результати досліджень показали, що висновки моделі, швидше за все, не залежать од точної форми хвилі модуляції.

За допомогою методів Джонсівського числення проаналізовано типи модульованих структур - ідеальну та уніполярну структури, а також відповідні структури, що ілюструють вплив локальних дефектів на модуляційну хвилю. Інформацію про ЛДЗ одержували із власних значень матриць Джонса неоднорідних структур, а про орієнтацію оптичної індикатриси та ОА - відповідно, із азимута та еліптичності їхніх власних хвиль. Звідси на основі єдиних підходів визначено наступні причини появи ОА в макроскопічно центросиметричному діелектричному кристалі:

1) неоднорідність (навіть досконалої) структури в напівмакроскопічному масштабі;

2) поляризація структури, що зумовлює загальну уніполярність;

3) локальні спотворення фази хвилі модуляції, вплив яких може акумулюватися.

Згідно з моделлю, гіротропія  $e$ , найперше, наслідком просторової неоднорідності середовища, а не факту неспівмірності модуляції.

Доведено, що в модульованому середовищі, крім ОА, додатково виникає поворот оптичної індикатриси, і механізми його є подібними до механізмів гіротропії. Виходячи із симетрії згаданих ефектів, вказано на різницю в їхніх проявах у поляриметричних експериментах. Зазначено цікаву рису оптичних властивостей реальних модульованих систем - їхню залежність від конкретної товщини зразка, зв'язаної із загальною фазовою різницею для власних хвиль. Знайдено, що ЛДЗ

відчуває неоднорідність структури лише в наближенні, квадратичному по модульованих параметрах. У той же час, механізми, пов'язані із впливом фази модуляції параметра порядку, відіграють визначальну роль у появі ОА та повороту індикатриси в НС фазі.

Розглянуто фізичні причини локальних спотворень модуляційної хвилі. Зокрема, підкреслено вплив пінінгу хвилі на фіксованих дефектах із низькою рухливістю. Експериментальні дані глави 4 по дії рентгенівських дефектів на оптичні властивості тетрачлоридкату тетраметиламонію узгоджуються з висновками моделі. Виявлено причини відмінностей у величині та поведінці зареєстрованої в експериментах гіротропії вздовж оптичних осей 1 в суттєво анізотропних напрямках НС кристалів. У першому випадку гіротропія визначається лише інтегральною уніполярністю зразка, а взаємодія НС структури з дефектами, в силу експериментальних умов, є менш ефективною.

Обговорено значення граничних умов для фази модуляційної хвилі і співвідношення ролей поверхні та кристалічного об'єму в кристалооптиці НС фаз. Передбачено малість величини ОА в модульованих фазах, у порівнянні з ацентричними однорідними фазами. Проведено порівняння з наявними в літературі теоретичними підходами і експериментальними даними для НС сполук. Із аналізу температурних залежностей параметрів, включених у модель, одержано температурну поведінку ОА; у т.ч. біля  $T_1$ , температури фазового переходу НС фаза - СЕ фаза  $T_C$  та в околі точки інверсії ЛДЗ  $T_0$ .

Розглянуто також особливості моделі в застосуванні до слабодихроїчного середовища. Порівняння оптичних параметрів однорідного та модульованого слабодихроїчного кристалу свідчить про те, що модуляція діелектричної функції може привести до додаткової відмінності величин еліптичностей власних світлових хвиль.

#### ОСНОВНІ РЕЗУЛЬТАТИ ТА ВИСНОВКИ

1. Проведено аналіз стану поляризації світла при проходженні крізь еліптично двопронезаломлюючий кристал для малих азимутів падаючого світла із врахуванням його еліптичності. Розглянуто практично важливий випадок двох кристалічних зразків в поляризаційно-оптичній системі. Досліджено прояви оптичної анізотропії прозорих та слабодихроїчних кристалів в поляриметричних експериментах.

2. Сформульовано методологічні принципи, обґрунтовано аналіти-

чні співвідношення та відповідні процедури вимірювань і обробки експериментальних даних, що лежать в основі комплексної високоточної нуль-поляриметричної методики визначення параметрів оптичної анізотропії кристалів, яка характеризується усуненням систематичних похибок за рахунок недосконалості елементів оптичної системи та відносно простою апаратною реалізацією. Проаналізовано вплив неідеальних поляризатора й аналізатора, оптичних вікон, компенсатора і модулятора світла на результати вимірювань поляризаційних параметрів світла. Встановлено необхідний набір характеристичних величин, визначення яких дозволяє дослідити всі компоненти оптичної анізотропії. Створено відповідну експериментальну установку.

3. Запропоновано процедуру поляриметричних вимірювань при азимутах падаючого світла, що знаходяться в околі двох головних напрямків у кристалі, для усунення апаратних похибок та спосіб контролю якості поляризаційних призм на цій основі. Виявлено чисто оптичні джерела походження куткових поляриметричних похибок внаслідок комбінованої дії відхилень світлового пучка в оптичній системі та неоднорідності властивостей елементів останньої. Це обмежує сферу застосовності запропонованої процедури, так само як і еліпсометричної процедури зонних усереднень.

4. Досліджено температурні залежності природних та індукованих ЛДЗ, ОА та повороту оптичної індикатриси в парафазі та сегнетофазі СЕ кристалів  $Pb_5Ge_3O_{11}$  і  $(NH_2CH_2COOH)_3 \cdot H_2SO_4$ . Результати пояснено в рамках підходу до даних кристалів як до гіроелектриків. Знайдено коефіцієнти спонтанних та індукованих електрооптичного й електрогіраційного ефектів. На основі проведених оптичних досліджень розраховано термодинамічні коефіцієнти, що характеризують власний СЕ фазовий перехід у тригліцинсульфаті.

5. Виявлено малі аномальні ОА і поворот індикатриси в полідоменних сегнетофазах германату свинцю і тригліцинсульфату. Показано, що дані явища є наслідком впливу на оптичні властивості доменної структури кристалів. Це ілюструє обмеженість підходу точкової симетрії в кристалооптиці неоднорідних середовищ.

6. Експериментально доведено існування ОА та повороту індикатриси в НС фазі кристалів  $(N(CH_3)_4)_2ZnCl_4$ , яка має макроскопічно усереднену симетрію *mm*.

7. Вивчено температурну поведінку параметрів оптичної анізотро-

пії  $(N(CH_3)_4)_2ZnCl_4$  та вплив на ці параметри відпалу й рентгенівського опромінення зразка. Встановлено чутливість оптичних властивостей кристалу в НС фазі до концентрації структурних дефектів. Визначено температурні діапазони вище  $T_1$  у парафазі, де істотними є флуктуації параметра порядку та залишкові оптичні явища НС фази. Виявлено ефективний лінійний дихроїзм за рахунок анізотропії розсіяння світла на поверхнях і в об'ємі кристалу.

8. Розроблено джонсівську модель середовища з модульованими діелектричними параметрами, яка описує НС та полідоменні СЕ і сегнетоеластичні кристали при врахуванні взаємодії структури з дефектами. Проаналізовано кристалооптичні характеристики такого середовища і визначено механізми виникнення ОА та повороту індикатрисы в просторово неоднорідних кристалічних структурах. Проілюстровано, що висновки, одержані в рамках моделі, не залежать від точної форми модуляційної хвилі. Обговорено роль граничних умов для фази модуляції в кристалооптиці НС кристалів.

9. Показано малість передбачуваної величини гіротропії в порівнянні з ацентричними однорідними кристалами. Проведено порівняння з наявними в літературі експериментальними даними. Пояснено відмінності спостережуваних величин гіротропії в експериментах для випадків поширення світла вздовж оптичних осей та суттєво анізотропних напрямків у НС кристалах.

10. Передбачено, що модуляція структури приводить до відмінності величин еліптичностей власних хвиль в слабодихроїчному еліптично двоприменезаломлючому кристалі.

Основні результати дисертації опубліковано в наступних роботах:

1. *Влох О.Г., Кулинич О.С., Шопя Я.І.* Дослідження еліптичного двоприменезаломлення кристалів// Вісник Львів. ун-ту, сер. фіз.- 1990.- № 23.- С.17-19.
2. *Влох О.Г., Кулинич О.С., Шопя Я.І.* Поляризаційні характеристики світла при проходженні крізь еліптично двоприменезаломлючий кристал// УФЖ.- 1990.- Т.35, № 5.- С.664-667.
3. *Кулинич О.С., Шопя Я.И.* Изучение анизотропии поляризационно-оптических свойств кристаллов// 4 региональная конференция молодых ученых: Тезисы докладов.- Ужгород.- 1989.- С.42.

4. Влох О.Г., Кушнір О.С., Шопя Я.И. Учет несовершенства поляризаторов при исследовании оптической активности кристаллов// Кристаллография.- 1992.- Т.37, вып. 2.- С.529-530.
5. Влох О.Г., Кушнір О.С., Шопя Я.И.; Бережной И.В. Проявление параметров оптической анизотропии кристаллов в поляризационных исследованиях// Препринт № 6-91 ИПММ АН УССР.- Львов, 1991.- 22 с.
6. Vlokh O.G., Kushnir O.S., Shopa Y.I. Study of the optical activity of ferroelectric lead germanate// Acta Physica Polonica A.- 1992.- V.81, N 4-5.- P.571-578.
7. Кушнір О.С., Шопя Я.И. Влияние несовершенств оптических окон, компенсатора и модулятора на измерения гиротропии кристаллов// Депонировано в УкрНИИТИ 30.04.91, № 763-УК91.- С.91-93.
8. Vlokh O.G., Kushnir O.S., Shopa Y.I. Gyrotropic properties of  $Pb_5Ge_3O_{11}$  ferroelectric crystals// Ferroelectrics.- 1992.- V.126.- P.97-102.
9. Vlokh O.G., Kushnir O.S., Shopa Y.I. The gyrotropy of the layered ferroelectric crystals// 7th International Meeting on Ferroelectricity: Abstracts book.- Dijon, France.- 1991.- P.351.
10. Влох О.Г., Кушнір О.С., Шопя Я.И. Гиротропія періодичних шаруватих кристалічних середовищ// Республіканська науково-технічна конференція "Параметрична кристалооптика та її застосування": Тези доповідей.- Львів.- 1990.- С.44.
11. Влох О.Г., Кушнір О.С., Шопя Я.И. Гиротропія шаруватих кристалічних структур// УФЖ.- 1991.- Т.36, № 5.- С.682-686.
12. Kushnir O.S., Shopa Y.I., Vlokh O.G. Optical activity of ferroelectric TGS crystals// 12th General Conference of the Condensed Matter Division: Abstract book, V.16A.- Praha, Czechoslovakia.- 1992.- P.115.
13. Влох О.Г., Кушнір О.С., Шопя Я.И. Природня оптична активність та лінійне дьопроменезаломлення сегнетоелектричних кристалів ТГС// УФЖ.- 1993.- Т.38, № 7.- С.1027-1031.
14. Kushnir O.S., Shopa Y.I., Vlokh O.G. Gyrotropic and birefringent properties of ferroelectric TGS// Ferroelectrics.- 1993.- V.143.- P.187-193.
15. Kushnir O.S., Shopa Y.I., Vlokh O.G. Optical activity in incommensurate  $(N(CH_3)_4)_2ZnCl_4$ // 2nd International Symposium on

- Domain Structure of Ferroelectrics and Related Materials. Abstracts book.- Nantes, France.- 1992.- P.118.
16. Влох О.Г., Кушнір О.С., Шопя Я.І. Про оптичну активність неспівмірних кристалів  $(N(CH_3)_4)_2ZnCl_4$ // УФЖ.- 1993.- Т.38, № 6.- С.869-871.
  17. Kushnir O.S., Shopa Y.I., Vlokh O.G. Optical study of incommensurately modulated  $(N(CH_3)_4)_2ZnCl_4$  crystals// Europhysics Letters.- 1993.- V.22, N 5.- P.389-393.
  18. Kushnir O.S., Shopa Y.I., Vlokh O.G., Polovinko I.I., Sveleba S.A. The influence of annealing and X-irradiation on the optical anisotropy in incommensurate  $(N(CH_3)_4)_2ZnCl_4$ // J. Phys.: Condens. Matter.- 1993.- V.5.- P.4759-4766.
  19. Kushnir O.S., Shopa Y.I., Vlokh O.G. Influence of defects on optical activity of modulated ferroelectric crystals// International Conference on Defects in Insulating Materials: Abstracts.- Nordkirchen, Germany.- 1992.- P.124.
  20. Кушнір О.С. Оптическое пропускание гиротропного несоизмерного кристалла в поляризационной системе // Депонировано в УкрНИИТИ 30.04.91, № 763-УК91.- С.94-96.
  21. Kushnir O.S., Vlokh O.G. Peculiar properties of crystal optics in real modulated phases// J. Phys.: Condens. Matter.- 1993.- V.5.- P.7017-7032.
  22. Влох О.Г., Кушнір О.С., Шопя Я.І. Кристалооптичні характеристики слабодихроїчного модульованого середовища// Наукова конференція до 40-річчя Фіз. Ф-ту Львів. ун-ту: Тези доповідей (Секція "Експериментальна фізика").- Львів.- 1993.- С.97.
  23. Kushnir O.S., Polovinko I.I., Shopa Y.I., Vlokh O.G. Peculiarities of optical activity in incommensurate phases// 8th International Meeting on Ferroelectricity: Program summary and Abstract book.- Gaithersburg, USA.- 1993.- P.212.
  24. Влох О.Г., Кушнір О.С., Шопя Я.І. Способ контролю качества поляризационных призм// А.с. СССР № 1746263 от 8.03.92 г.

Підписано до друку 27.01.94 Формат 60x84/16. Друк офсет. Папір офс.  
 Умов друк. арк. 1,16 Умов фарбо - відб. 1,16 Обл.вид. арк. 1,09.  
 Тираж 100 прим. Зам. 2106

Обласна книжкова друкарня 290000, м. Львів вул. Стефаніка, II