

ДИФРАКЦИЯ ЭЛЕКТРОМАГНИТНЫХ ВОЛН НА ПЕРИОДИЧЕСКОЙ СВЕРХСТРУКТУРЕ В МОНОКРИСТАЛЛАХ ПРУСТИТА

М. С. Бродин, Д. Ф. Байга, Д. Д. Колендрицкий,
Н. В. Кухтарев, И. Ю. Роман

Проведены исследования аномального рассеяния света в монокристаллах прустита (Ag_3AsS_3) при фазовом переходе 1-го рода ($T_0 \approx 25$ К). Предложена феноменологическая теоретическая модель анизотропной дифракции на периодических сверхструктурах, удовлетворительно объясняющая экспериментальные результаты.

Монокристаллы прустита характеризуются широким спектром разнообразных физических свойств. Они одновременно являются полупроводниками, пиро- и пьезоэлектриками, сегнетоэлектриками, обладают большой фоточувствительностью и фотоструктурной памятью [1, 2]. Благодаря наличию в элементарной ячейке прустита пирамидальных анионных комплексов $(\text{AsS}_3)^{-3}$, внутренние связи (ковалентные) которых намного сильнее внешних (комплексы связаны с ионами серебра Ag^+ через преимущественно ионную связь $\text{S}-\text{Ag}-\text{S}$), а также подвижных ионов серебра, этот кристалл склонен к разнообразным структурным превращениям [3, 4]. Несмотря на разносторонние интенсивные исследования, кристалл прустита не перестает удивлять исследователей необычными свойствами и явлениями, наблюдающимися в нем, особенно при структурных фазовых переходах. Интенсивное изучение этих свойств представляет большой интерес как в научном плане, так и для более широкого практического применения кристаллов прустита в нелинейной оптике, квантовой электронике, акустооптике.

Ранее [5] мы уже кратко сообщали о необычном оптическом рассеянии света, обнаруженном нами в монокристаллах прустита при фазовом переходе 1-го рода. Проведены дальнейшие исследования этого эффекта, что позволило предложить теоретическую модель, удовлетворительно объясняющую экспериментальные результаты.

1. Экспериментальные результаты

Исследования проводились на монокристаллах прустита, ориентированных на рентгеновской установке ДРОН-3. Оси выбирались обычным для кристаллов тригональной симметрии образом: Z — вдоль оптической полярной оси C ; Y — перпендикулярно Z и лежит в плоскости симметрии m ; X — перпендикулярно m . Из ориентированных кристаллов вырезались тонкие плоскопараллельные пластинки X -, Y - и Z -срезов, которые затем полировались. Образцы в криостате размещались так, чтобы плоскость кристалла была перпендикулярной направлению распространения света, а оптическая ось C находилась в горизонтальной плоскости (второе условие связано с конструкцией окон криостата). На рис. 1 это соответствует тому, что ось C лежит в плоскости рисунка. В качестве источников I излучения использовались лампа накаливания КГМ-150 и оптиче-

ские квантовые генераторы ЛГН-105 и ЛГН-502. Толщины исследуемых кристаллов d находились в пределах 50—300 мкм. Для охлаждения кристаллов применялся металлический гелиевый криостат с точностью стабилизации температуры ± 0.01 град. Скорость охлаждения образцов в температурной области 300—70 К составляла 5 град/мин, а в области 70—4.2 К (наблюдаются фазовые переходы) — 0.5 град/мин.

Если на пластинку монокристалла прустита X- или Y-срезов нормально к его поверхности падает пучок белого неполяризованного света IO (рис. 1), то при температурах $T > 25$ К за кристаллом наблюдается только прошедший через него пучок света OP — также неполяризованный и белый (без учета части спектра, поглощенной кристаллом). Однако при охлаждении монокристаллической пластинки ниже $T_c \approx 25$ К, кроме основного прошедшего пучка OP , скачкообразно возникают два дополнительных пучка OD^o и OD^e , отклоненные от основного в противоположные стороны асимметрично на разные углы Φ^o и Φ^e (рис. 1). При этом интенсивность основного пучка OP уменьшается на 25—35 %.

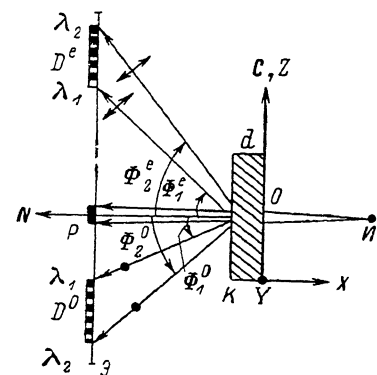


Рис. 1. Схема эксперимента.

Для кристаллов X-среза все три пучка лежат в плоскости, перпендикулярной к плоскости образца и проходящей через оптическую ось C исходной фазы. Для кристаллов Y-среза плоскость, в которой лежат все три пучка, также перпендикулярна к плоскости образца, но повернута относительно оси C исходной фазы на $15-20^\circ$.

Если прошедший основной пучок OP при этом остается белым и неполяризованным, то отклоненные пучки разлагаются в спектр от красного до зеленого цвета (свет с более короткими длинами волн поглощается кристаллом) и поляризуются во взаимно перпендикулярных плоскостях. Пучок света OD^e , поляризованный в плоскости, проходящей через дополнительные пучки и ось C , будем в дальнейшем называть необыкновенным пучком, а пучок OD^o , поляризованный перпендикулярно этой плоскости, — обыкновенным. Было обнаружено, что как в обыкновенном, так и в необыкновенном отклоненных пучках свет с большей длиной волны λ отклоняется на меньший угол $\Phi^{o,e}$ ($\Phi^{o,e} \sim 1/\lambda$), т. е. $\Phi_1^{o,e}(\lambda_1) < \Phi_2^{o,e}(\lambda_2)$ при $\lambda_1 > \lambda_2$. Следует отметить, что необыкновенный пучок OD^e отклоняется от нормали ON на угол Φ^e , который почти в два раза больше, чем угол отклонения обыкновенного пучка Φ^o (для длины волны $\lambda = 632.8$ нм $\Phi^o \approx 42^\circ$, $\Phi^e \approx 80^\circ$).

Если падающий на кристалл пучок света IO поляризован так, что вектор поляризации параллелен оси C , то за кристаллом будет наблюдаться основной пучок OP , поляризованный так же, как и падающий, и пучок OD^o , поляризованный перпендикулярно падающему. В этом случае необыкновенный пучок OD^e отсутствует. Если же вектор поляризации падающего пучка изменить на 90° (вектор поляризации перпендикулярен оси C), то за кристаллом будут наблюдаться только пучки OP и OD^e .

При вращении кристалла вокруг нормали ON , параллельной оси OX , отклоненные пучки вращаются вокруг пучка OP и при повороте на угол 180° OD^o и OD^e меняются местами, сохраняя угол отклонения и направление вектора поляризации. При повороте же кристалла вокруг вертикальной оси OY на угол 180° картина на экране не меняется и остается такой, как на рис. 1.

При освещении монокристаллической пластинки монохроматическим неполяризованным светом за кристаллом также наблюдаются три пучка (монохроматических), поляризованных так же, как и при освещении белым светом (рис. 1). Если монохроматический пучок поляризован

вдоль оси С, то за кристаллом наблюдаются пучок OP , поляризованный так же, как и падающий, и пучок OD° с поляризацией, перпендикулярной падающему пучку. При повороте поляризации падающего пучка на 90° пучок OD° исчезает, а пучок OD° появляется. Углы отклонения обыкновенного пучка для длин волн $\lambda=632.8$ и 514.5 нм составляют 42 и 72° соответственно.

Исследования показали, что в интервале мощностей $1-120$ мВт интенсивности основного и отклоненных пучков линейно зависят от интенсивности падающего света (рис. 2).

Были исследованы зависимости углов отклонения Φ° , Φ^e пучков OD° и OD^e от угла падения Φ света на кристалл. Эти зависимости приведены на рис. 3. Конструкция окон криостата позволяла изменять угол падения света на кристаллическую пластинку только в пределах $0-60^\circ$.

Обнаружено, что существует пороговое значение напряженности внеш-

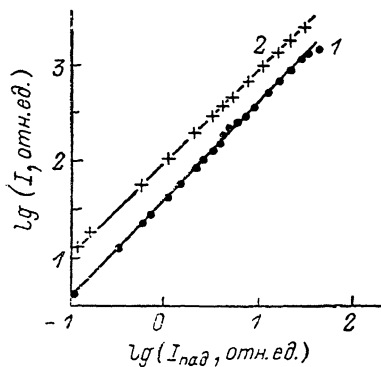


Рис. 2. Зависимость интенсивности прошедшего пучка OP (1) и OD° (2) от интенсивности падающего пучка IO для $\lambda=514.5$ нм.

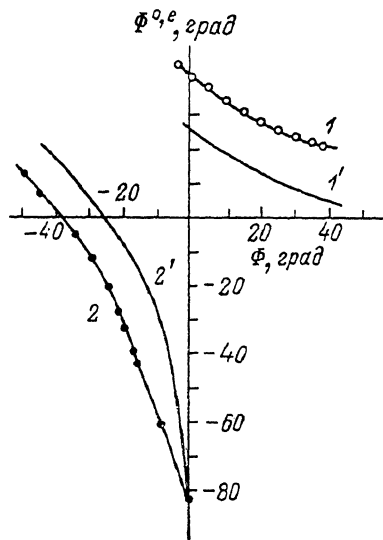


Рис. 3. Зависимость Φ° и Φ^e обыкновенного (1) и необыкновенного (2) пучков от угла падения Φ для $\lambda=632.8$ нм.

1', 2' — теоретические кривые.

него электрического поля ($E_{\parallel} \sim 8 \cdot 10^4 \div 10^5$ В/м), при котором отклоненные пучки исчезают, а интенсивность пучка OP увеличивается на $25-35\%$. Электрическое поле было направлено вдоль оси С исходной фазы, электроды наносились из Ag -пасты.

Следует отметить, что отклоненные пучки наблюдаются только на образцах X- или Y-срезов, тогда как для Z-среза за образцом (при углах падения $0-60^\circ$) ниже температуры фазового перехода первого рода наблюдается только пучок OP .

2. Обсуждение результатов

При комнатной температуре монокристаллы прустита являются линейными пьезоэлектриками с точечной группой симметрии $3m$. В них существует неориентируемая спонтанная поляризация P_{\parallel} , направленная вдоль оптической оси С. В работах [4, 6, 7] показано, что фазовый переход 1-го рода при $T_c \approx 25$ К по всей вероятности является сегнетоэлектрическим. В результате этого в кристалле образуются домены, причем оптические индикатрисы двух смежных доменов могут быть повернуты одна относительно другой на некоторый угол φ [8]. Тогда за счет отражения и преломления света на границе раздела двух доменов (доменной стенке) возможно появление дополнительных пучков электромагнитных волн. Анализ литературных данных [9-11] показал, что обнаруженное нами

аномальное рассеяние света нельзя объяснить преломлением и отражением световых волн на доменных стенках.

В работах [12-14] сообщалось об аномальном рассеянии света в малой температурной области ($T - T_c \leq 0.5$ K) вблизи температуры фазового перехода кристаллами кварца и Hg_2I_2 . Анализ картин френгоферовой дифракции показал, что в этой температурной области образуются фазовые неоднородности, представляющие собой нерегулярно (для кварца) и регулярно (для Hg_2I_2) расположенные столбики с поперечными размерами около 30 мкм и отличающимися от окружающей среды показателем преломления. Полученные в [12-14] результаты могут свидетельствовать о достаточно общем характере протекания структурных фазовых переходов через промежуточное пространственно-неоднородное состояние. Не исключено, что фазовый переход 1-го рода в прустите идет также через промежуточное состояние. Однако нами пока не обнаружено каких-либо качественных изменений дифракционной картины в малой температурной области возле $T_c \approx 25$ K. Наблюдаемая нами дифракционная картина возникала скачкообразно при $T_c \approx 25$ K и практически не претерпевала заметных изменений при

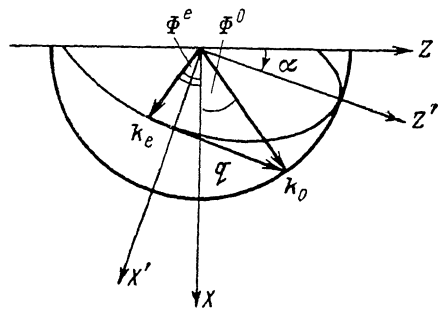


Рис. 4. Сечение нормальной поверхности волновых векторов плоскостью XZ монокристалла прустита при $T \leq 25$ K.

охлаждении монокристалла прустита вплоть до 4.2 K. Все это может свидетельствовать о том, что дифракция, наблюдаемая нами на кристаллах прустита, имеет несколько другую физическую природу.

Известно [6, 7], что в монокристаллах прустита при фазовом переходе 1-го рода возникает реориентируемая составляющая \mathbf{P}_\perp спонтанной поляризации, направленная перпендикулярно оси S исходной фазы и плоскости симметрии m . При этом сохраняется пьезоэлектрическая компонента \mathbf{P}_\parallel . Тогда вектор суммарной поляризации $\mathbf{P}_0 = \mathbf{P}_\parallel + \mathbf{P}_\perp$ будет направлен вдоль оси OZ' под углом α по отношению к оси S исходной фазы (рис. 4). Причем величина угла α зависит от отношения величин \mathbf{P}_\parallel и \mathbf{P}_\perp . Это в свою очередь должно приводить к деформации и повороту на угол α характеристической поверхности волновых векторов, описывающей распространение электромагнитных волн в кристалле прустита. Предположим, что в монокристалле прустита при структурном фазовом переходе возникает периодическая сверхструктура (периодическое слоистое распределение дефектов, примесей, ионов серебра), которая при освещении светом, в результате перераспределения зарядов, приводит к появлению решеток электрического поля с векторами решеток \mathbf{q} , направленными вдоль вектора суммарной поляризации \mathbf{P}_c (рис. 4).

Появление решеток электрического поля вследствие линейного электрооптического эффекта модулирует показатель преломления n , что и приводит к анизотропной дифракции, т. е. к появлению дифрагированных волн OD^o и OD^e . При этом волновые векторы падающей \mathbf{K}_n и дифрагированной \mathbf{K}_d волн связаны с векторами решеток показателя преломления \mathbf{q} условием волнового синхронизма

$$\mathbf{k}_n - \mathbf{k}_d = \mathbf{q}. \quad (1)$$

Для определения направления распространения дифрагированных волн необходимо решить уравнение (1) при условии

$$q_r = 0 \quad (2)$$

совместно с уравнением эллипса показателей преломления

$$\frac{\sin^2(\Phi^e - \alpha)}{n_0^2} + \frac{\cos^2(\Phi^e - \alpha)}{n_e^2} = \frac{1}{n_e^2(\Phi^e)}, \quad (3)$$

где n_0 , n_e — главные значения показателей преломления для обыкновенной и необыкновенной волн; Φ^e — угол распространения необыкновенной волны.

Для анизотропной дифракции (с поворотом плоскости поляризации), которая имеет место в этом случае, получаем связь между углами распространения обыкновенной и необыкновенной волн (отсчет углов распространения волн в среде)

$$\cos^2(\Phi^e - \alpha) = 1 - (n_0/n_e)^2 + \cos^2(\Phi^o - \alpha). \quad (4)$$

Так как численные значения n_0 и n_e для низкотемпературной модификации отсутствуют, то в первом приближении будем считать, что они равны значениям $n_0 = 3.0190$ и $n_e = 2.7391$ [15] для $\lambda = 632.8$ нм, измеренным при $T = 300$ К. Расчет показал, что при $\alpha = 24.83^\circ$ полученные теоретические зависимости Φ^o и Φ^e от угла падения Φ (3, 1, 2') достаточно хорошо описывают экспериментальные кривые (рис. 3, 1, 2). Количественное отличие расчетных и экспериментальных зависимостей, очевидно, обусловлено различными значениями n_0 и n_e при 300 и 25 К.

Используя полученное значение α , можно определить отношение компонент векторов реориентируемой P_\perp и неориентируемой P_\parallel спонтанных поляризацій

$$P_\perp/P_\parallel = \operatorname{tg} \alpha = 0.463. \quad (5)$$

Так как волновой вектор решетки \mathbf{q} равен $\mathbf{q} = 2\pi/\Lambda$, то из уравнения (1) можно определить минимальный период модуляции решетки Λ . Оценки показали, что $\Lambda = 0.7$ мкм.

При малых дифракционных эффективностях дифракции получаем для дифракционных эффективностей необыкновенной η_e и обыкновенной η_o волн выражение

$$\eta_{e,o} = \left(\frac{dk}{2 \cos \alpha} n_{e,o}^3 r_{\text{eff}} E_a \right)^2, \quad (6)$$

где d — толщина кристалла, $r_{\text{eff}} = r_{11} \sin \alpha + r_{13} \cos \alpha$, r_{ij} — компоненты электрооптического тензора, E_a — амплитудное значение внутреннего электрического поля, $k = \omega/c$ — волновое число, ω — частота электромагнитного излучения, c — скорость света. Из сопоставления (6) с экспериментом при известном r_{eff} можно определить амплитудное значение электрического поля в кристалле. Мы провели оценки амплитудного значения внутреннего поля для $\lambda = 632.8$ нм обыкновенного пучка. При этом $d = 2.7 \cdot 10^{-4}$ м, $k = 9.92 \cdot 10^6$ м⁻¹, $\cos \alpha = 0.9$, $\eta_o = 0.15$. Для монокристалла прустита $n_o^3 r_{\text{eff}} = 29 \cdot 10^{-12}$ м/В [16] при $T = 300$ К. Для монокристаллов прустита зависимость от температуры T величины $n_o^3 r_{\text{eff}}$ не исследовалась. Однако известно [17], что в сегнетоэлектриках электрооптические коэффициенты сильно зависят от температуры и при подходе к температуре фазового перехода T_c изменяются пропорционально $(T - T_c)^{-1}$. Поэтому оценки $n_o^3 r_{\text{eff}}$ для монокристалла прустита при температуре фазового перехода дают $\sim 2 \cdot 10^{-9}$ м/В. При этих численных параметрах получено амплитудное значение внутреннего поля $E_a \approx 1.3 \cdot 10^5$ В/м. Это хорошо согласуется с экспериментальным значением внешнего приложенного поля $E_n \approx 10^5$ В/м, при котором дифракционная картина пропадает.

В заключение отметим, что обнаруженное явление может быть с успехом использовано в устройствах анализа электромагнитных пучков, электрооптических ячейках, а также системах оптической связи.

Авторы считают своим долгом выразить благодарность С. Г. Одулову за интерес к работе и полезные замечания.

Список литературы

- [1] Буцко Н. И., Крушельницкая Т. Д., Жежич И. Д., Осипшин И. С. // УФЖ. 1973. Т. 18. № 9. С. 1552—1554.
- [2] Беляев А. Д., Мачулин В. Ф., Байса Д. Ф., Бондарь А. В., Гордон А. Я. // ФТТ. 1977. Т. 19. № 12. С. 3698—3700.
- [3] Байса Д. Ф., Бондарь А. В., Погребняк С. В. // Изв. АН СССР, сер. физ. 1976. Т. 42. № 10. С. 2081—2083.
- [4] Новик В. К., Дрождин С. Н., Попова Т. В., Копчик В. А., Гаврилова Н. Д. // ФТТ. 1975. Т. 17. № 12. С. 3499—3504.
- [5] Байса Д. Ф., Колендрицкий Д. Д., Мальцев С. В. // Письма в ЖЭТФ. 1985. Т. 41. № 3. С. 87—89.
- [6] Гаврилова Н. Д., Копчик В. А., Новик В. К., Попова Т. В. // Кристаллография. 1978. Т. 23. № 5. С. 1067—1070.
- [7] Гаврилова Н. Д., Попова Т. В., Новик В. К. // ФТТ. 1979. Т. 21. № 7. С. 2166—2168.
- [8] Шувалов Л. А., Иванов Н. Р., Ситник Т. К. // Кристаллография. 1967. Т. 12. № 2. С. 366—369.
- [9] Tsukamoto T., Komukae M., Suzuki S., Futama H., Makita Y. // J. Phys. Soc. Jap. 1983. V. 52. N 11. P. 3966—3973.
- [10] Tsukamoto T., Hatano J., Futama H. // Jpn. J. Appl. Phys. 1984. V. 23. N 5. P. 656—657.
- [11] Tsukamoto T. // Jpn. J. Appl. Phys. 1984. V. 23. N 4. P. 424—427.
- [12] Шустин О. А., Черневич Т. Г., Иванов С. А., Яковлев И. А. // Письма в ЖЭТФ. 1978. Т. 27. № 6. С. 349—352.
- [13] Shustin O. A., Chernevich T. G., Ivanov S. A., Yakovlev I. A. // Sol. St. Comm. 1981. V. 37. N 1. P. 65—68.
- [14] Барта Ч., Каплянский А. А., Марков Ю. Ф., Мировицкий В. Ю. // ФТТ. 1982. Т. 24. № 3. С. 875—878.
- [15] Богданов С. В., Зубринов И. И., Шелоцут Д. В. // Изв. АН СССР, сер. физ. 1971. Т. 35. С. 1013—1015.
- [16] Ярив А., Юх П. Оптические волны в кристаллах. М.: Мир, 1987. 250 с.
- [17] Василевская А. С., Сонин А. С. // ФТТ. 1971. Т. 13. № 6. С. 1550—1559.

Институт физики АН УССР
Киев

Поступило в Редакцию
22 июля 1988 г.
В окончательной редакции
20 декабря 1988 г.