

ИЗМЕНЕНИЕ ТОЧЕЧНОЙ СИММЕТРИИ И ОПТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ АНТИСЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ КРИСТАЛЛОВ ПРИ ВОЗНИКНОВЕНИИ В НИХ ОБЪЕМНЫХ КОНФИГУРАЦИЙ ВЕКТОРОВ СПОНТАННОЙ АНТИПОЛЯРИЗАЦИИ

П. А. АПКАРЬЯНЦ

Проведено рассмотрение возможных изменений точечной симметрии антисегнетоэлектрических кристаллов при фазовых переходах и возникновении в них спонтанной антиполяризации. По наиболее вероятным кристаллографическим направлениям получены уравнения оптических индикатрис спонтанного квадратичного электрооптического эффекта и дан анализ общих закономерностей преломляющих свойств в таких кристаллах.

Наряду с сегнетоэлектриками существует большой класс кристаллов, близких и часто изоморфных в параэлектрической фазе сегнетоэлектрикам, но отличающихся от последних отсутствием макроскопической поляризации. По аналогии с антиферромагнетиками эти кристаллы получили название антисегнетоэлектриков [1]. Антисегнетоэлектрические кристаллы (АК), как и антиферромагнитные, имеют попарно антиполяризованные подрешетки. Их отличие от любых других дипольных кристаллов состоит в том, что их свободные энергии близки к свободным энергиям сегнетоэлектриков и при благоприятных условиях (при температурах, близких к точке Кюри, и в больших электрических полях) антисегнетоэлектрические конфигурации антиполяризации могут переходить в сегнетоэлектрические [2].

Вопрос о кристаллографии АК впервые был рассмотрен в [3], где было показано, что АК может возникнуть в результате фазового перехода из некоторой параэлектрической фазы с незначительным искажением структуры. Такие структуры можно представить в виде совокупности двух или некоторого другого четного числа вложенных друг в друга подрешеток с равными по величине, но противоположными по направлению векторами спонтанной антиполяризации P_{ai} и P_{bi} , причем макроскопическая поляризация антисегнетоэлектрика равна нулю, т. е.

$$\sum_i (P_{ai} + P_{bi}) = 0 \quad \text{и} \quad P_{ai} = -P_{bi}, \quad (1)$$

а в исходной фазе $P_{ai} = P_{bi} = 0$.

Различные конфигурации векторов P_{ai} и P_{bi} могут реализовываться в разных кристаллографических классах, причем при рассмотрении точечной симметрии АК можно считать, что эти векторы имеют общую точку.

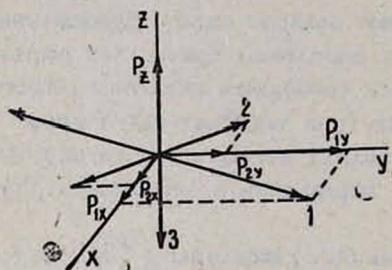
В простейшем случае двух антиполяризованных подрешеток совокупность антипараллельных векторов [1] описывается предельной точечной

группой $\infty/m\bar{3}m$. Согласно принципу Неймана, такая конфигурация может возникнуть в кристаллах, принадлежащих ко всем точечным группам, являющимся подгруппами группы $\infty/m\bar{3}m$. Таким образом, АК могут формально принадлежать к любому из кристаллографических классов, кроме кубических (27 из 32).

В АК возникновение спонтанной антиполяризации равновероятно вдоль всех направлений, кристаллографически одинаковых в исходной параэлектрической фазе, благодаря чему кристалл, разбившись на домены, в идеальном случае равномерно распределенные вдоль таких направлений, должен макроскопически сохранять симметрию исходной фазы. Поэтому векторы антиполяризации могут образовывать линейные, плоские и объемные конфигурации, наиболее интересными из которых в кристаллографическом отношении являются именно последние. В этом случае [3] реализуются лишь следующие различные по симметрии трехмерные конфигурации:

$$m\bar{3}m, 4/m\bar{3}m, m\bar{3}m, 2/m, \bar{1}, 6/m\bar{3}m, \bar{3}m.$$

Никаких иных по симметрии конфигураций быть не может, поэтому АК должен принадлежать к классам симметрии, являющимся подгруппами этих групп.



Расположение компонент антиполяризации объемной конфигурации $4/m\bar{3}m$ вдоль направления $\langle h k 0 \rangle$ без учета эффекта порога.

Из ранее сформулированных ограничений следует, что конфигурация $m\bar{3}m$ невозможна ни в одном из классов, взятых в качестве исходного: антисегнетоэлектрический фазовый переход обязательно понижает симметрию кристалла, поэтому АК не может иметь кубическую симметрию.

Изменение точечной симметрии АК может быть найдено с помощью принципа суперпозиции Кюри [4], что делается в настоящей работе, причем известные в настоящее время антисегнетоэлектрические фазовые переходы согласуются с этим принципом [5].

В табл. 1 приведено изменение точечной симметрии АК в классах моноклинной (1), орторомбической (2) и тетрагональной (3—4) сингоний, а в табл. 2 — в классах тригональной (5—6) и гексагональной (7) сингоний при возникновении в них соответствующих объемных конфигураций векторов антиполяризации.

Анализ изменения точечной симметрии АК показывает, что при возникновении в них объемных конфигураций антиполяризации у низкосимметричных кристаллов вдоль главных направлений исходная симметрия

Таблица 1

			$4/\bar{m}\bar{m}\bar{m}$	$\bar{m}\bar{m}\bar{m}$	$2/m$
1	$2/m$	$\langle 001 \rangle, \langle 100 \rangle$	2, m , $2/m$	2, m , $2/m$	2, 1, 1
	$2/m$	$\langle 010 \rangle, \langle h0l \rangle$	2, m , $2/m$	2, m , $2/m$	2, m , $2/m$
	$2/m$	$\langle hko \rangle, \langle okl \rangle$	2, 1, 1	2, 1, 1	1, 1, 1
2	$22\bar{2}$	$\langle 001 \rangle, \langle 010 \rangle$	$222, m\bar{m}2, m\bar{m}m$	$222, m\bar{m}2, m\bar{m}m$	2, m , $2/m$
	$m\bar{m}2$	$\langle 100 \rangle$			
	$m\bar{m}m$	$\langle hko \rangle, \langle okl \rangle$	2, 1, $2/m$	2, 2, $2/m$	1, 1, 1
3	$4/\bar{4}$	$\langle 001 \rangle$	4, $\bar{4}$, $4/m$	2, 2, $2/m$	2, 2, $2/m$
	$4/\bar{4}$	$\langle 100 \rangle, \langle 110 \rangle$	1, 1, $2/m$	1, 1, $2/m$	1, 1, 1
	$4/m$	$\langle hko \rangle$	2, 2, $2/m$	2, 2, $2/m$	1, 1, 1
4	422	$\langle 001 \rangle$	$422, 4/m, 42m, 4/m\bar{m}$	$222, m\bar{m}2, 222, m\bar{m}m$	2, 2, 2, $2/m$
	$4/m\bar{m}$	$\langle 100 \rangle$	$222, m\bar{m}2, 222, m\bar{m}m$	$222, 2/m, 222, m\bar{m}m$	2, m , 2, $2/m$
	$4/m\bar{m}$	$\langle 110 \rangle$	$222, m\bar{m}2, m\bar{m}2, m\bar{m}m$	$222, m\bar{m}2, m\bar{m}2, m\bar{m}m$	2, m , m , $2/m$
4	$4/m\bar{m}$	$\langle hhl \rangle, \langle hoh \rangle$	1, m , 1, 2	1, m , 1, 2	1, m , 1, 2
	$4/m\bar{m}$	$\langle hko \rangle$			

Таблица 2

			$6/mmm$	$\bar{3}m$
5	$3\bar{3}$	$\langle 001 \rangle$	3, $\bar{3}$	3, $\bar{3}$
	$3\bar{3}$	$\langle 100 \rangle, \langle 110 \rangle$ $\langle hhl \rangle, \langle hoh \rangle$ $\langle hko \rangle$	1, 1	1, 1
6	32	$\langle 001 \rangle$	$32, 3m, \bar{3}m$	$32, 3m, \bar{3}m$
	$3m$	$\langle 100 \rangle$	2, m, m	1, m, m
6	$3m$	$\langle 110 \rangle, \langle hhl \rangle$ $\langle hoh \rangle, \langle hko \rangle$	1, 1, 1	1, 1, 1
	$6, 622$	$\langle 001 \rangle$	$6, 622, 6/m, 6/m\bar{m}, 6/m\bar{m}m, 6, 6/m2$	$3, 32, 3, 3m, \bar{3}m, 3, \bar{3}m$
7	$6/m$	$\langle 100 \rangle$	2, $222, m, 2/m, m\bar{m}m, \bar{6}, \bar{6}m2$	2, $222, m, 2, 2/m, m, m$
	$6/m\bar{m}$	$\langle 110 \rangle$	2, 2, $m, 1, 1, m, m\bar{m}2$	1, 2, $m, 1, 1, m, m$
	$6/m\bar{m}$	$\langle hoh \rangle$	1, 1, 1, $m, 1, 1, m$	
	$\bar{6}, \bar{6}m2$	$\langle hko \rangle$	2, 2, $m, 2, m, m, m$	1, 2, $m, 2, m, m, m$

сохраняется, тогда как во всех других направлениях она понижается. В классах тетрагональной и гексагональной систем исходная симметрия сохраняется только при расположении определяющей направление оси вдоль $\langle 001 \rangle$ (оси 6 и $\bar{3}$), во всех остальных случаях симметрия понижается, за редким исключением, до моноклинной или триклинной. Можно сделать вывод, что появление объемных конфигураций антиполяризации благодаря их высоким симметриям приводит к ограниченно возможным изменениям точечной симметрии АК. Таким образом, АК высокой симметрии при антисегнетоэлектрическом фазовом переходе переходят в большинстве случаев в низкосимметричные кристаллы, т. е. становятся двухосными.

Экспериментальные данные [6—8] показывают, что с возникновением в кристаллах спонтанной антиполяризации их оптические свойства меняются, т. е. изменяется ориентация и величина главных осей оптической ин-

дикатрисы. Поскольку антиполяризация описывается полярным тензором второго ранга, то спонтанный электрооптический эффект в АК следует считать квадратичным. Поэтому изменения оптических индикатрис АК могут быть найдены из их уравнений в параэлектрической фазе и соответствующих матриц тензоров квадратичного электрооптического эффекта.

Приведем их аналитические выражения:

$$1. (a_0^2 + R_{11}P_x^2 + R_{12}P_y^2 + R_{13}P_z^2 + R_{15}P_xP_z) x^2 + (b_0^2 + R_{21}P_x^2 + R_{22}P_y^2 + R_{23}P_z^2 + R_{25}P_xP_z) y^2 + (c_0^2 + R_{31}P_x^2 + R_{32}P_y^2 + R_{33}P_z^2 + R_{35}P_xP_z) z^2 + 2(R_{44} + R_{66}) P_yP_z yz + 2(R_{51}P_x^2 + R_{52}P_y^2 + R_{53}P_z^2 + R_{55}P_xP_z) xz + 2(R_{61} + R_{66}) P_xP_y xy = 1.$$

$$2. (a_0^2 + R_{11}P_x^2 + R_{12}P_y^2 + R_{13}P_z^2) x^2 + (b_0^2 + R_{21}P_x^2 + R_{22}P_y^2 + R_{23}P_z^2) y^2 + (c_0^2 + R_{31}P_x^2 + R_{32}P_y^2 + R_{33}P_z^2) z^2 + 2R_{44}P_yP_z yz + 2R_{55}P_xP_y xy + 2R_{66}P_xP_z xz = 1.$$

$$3. (o^2 + R_{11}P_x^2 + R_{12}P_y^2 + R_{13}P_z^2 + R_{16}P_xP_y) x^2 + (o^2 + R_{21}P_x^2 + R_{22}P_y^2 + R_{23}P_z^2 + R_{16}P_xP_y) y^2 + [e^2 + R_{31}(P_x^2 + P_y^2) + R_{33}P_z^2] z^2 + 2R_{44}(P_xP_z xz + P_yP_z yz) + 2(R_{61}P_x^2 + R_{62}P_y^2 + R_{66}P_xP_y) xy = 1.$$

$$4. (o^2 + R_{11}P_x^2 + R_{12}P_y^2 + R_{13}P_z^2) x^2 + (o^2 + R_{21}P_x^2 + R_{22}P_y^2 + R_{23}P_z^2) y^2 + [e^2 + R_{31}(P_x^2 + P_y^2) + R_{33}P_z^2] z^2 + 2R_{44}(P_xP_z xz + P_yP_z yz) + 2R_{66}P_xP_y xy = 1.$$

$$5. (o^2 + R_{11}P_x^2 + R_{12}P_y^2 + R_{13}P_z^2 + R_{14}P_yP_z + R_{25}P_xP_z) x^2 + (o^2 + R_{21}P_x^2 + R_{22}P_y^2 + R_{23}P_z^2 + R_{14}P_yP_z + R_{25}P_xP_z) y^2 + [e_2 + R_{31}(P_x^2 + P_y^2) + R_{33}P_z^2] z^2 + 2[R_{41}(P_x^2 + P_y^2) + R_{44}P_yP_z + R_{25}P_yP_z] yx + 2[R_{51}(P_x^2 + P_y^2) + R_{55}P_xP_y + R_{14}P_xP_y] xz + 2[R_{52}P_yP_z + R_{41}P_xP_z + 2(R_{11} - R_{12})P_xP_y] xy = 1.$$

$$6. (o^2 + R_{11}P_x^2 + R_{12}P_y^2 + R_{13}P_z^2 + R_{14}P_yP_z) x^2 + (o^2 + R_{21}P_x^2 + R_{22}P_y^2 + R_{23}P_z^2 + R_{14}P_yP_z) y^2 + [e^2 + R_{31}(P_x^2 + P_y^2) + R_{33}P_z^2] z^2 + 2[R_{41}(P_x^2 + P_y^2) + R_{44}P_yP_z] yz + 2(R_{44} + R_{41}) P_xP_z xz + 2[R_{41} + 2(R_{11} - R_{12})] P_xP_y xy = 1.$$

$$7. (o^2 + R_{11}P_x^2 + R_{12}P_y^2 + R_{13}P_z^2) x^2 + (o^2 + R_{21}P_x^2 + R_{22}P_y^2 + R_{31}P_z^2) y^2 + [e^2 + R_{31}(P_x^2 + P_y^2) + R_{33}P_z^2] z^2 + 2R_{44}P_yP_z yz + 2R_{55}P_xP_z xz + 2(R_{11} - R_{12}) P_xP_y xy = 1.$$

Обозначения здесь следующие: a_0 , b_0 и c_0 — обратные величины главных показателей преломления двухосных кристаллов, o и e — обратные показатели преломления одноосных кристаллов, R_{ij} — коэффициенты спонтанно-

го квадратичного электрооптического эффекта в матричной записи. Для главных кристаллографических направлений $\langle 001 \rangle$, $\langle 010 \rangle$ и $\langle 100 \rangle$ P_x , P_y и P_z представляют собой истинные значения спонтанной антиполяризации, а для всех других направлений под этими величинами следует понимать проекции антиполяризации на соответствующие оси кристаллографической системы координат.

Поскольку объемные конфигурации антиполяризации имеют три или четыре компоненты, то оптические индикатрисы будут содержать все компоненты тензоров соответствующих классов независимо от выбранного кристаллографического направления, поэтому последнее, для простоты, задавалось с помощью оси, определяющей симметрию конфигурации, т. е. вертикальной компоненты антиполяризации (эффект поворота индикатрисы не учитывался). Это следует учитывать и при пользовании табл. 1 и 2. Вдоль главных направлений этих классов необходимо учитывать, что для конфигурации b $P_x = P_y \neq P_z$, для v и z — $P_x = P_z \neq P_y$ и для d — $P_x \neq P_y = P_z$. Вдоль $\langle 100 \rangle$ уже две компоненты дают вклад в поляризацию вдоль осей x и y , так что P_x и P_y есть сумма проекций этих компонент соответственно на оси x и y , а третья компонента даст истинную величину поляризации вдоль оси z .

В качестве примера рассмотрим объемную конфигурацию $4/m\bar{3}m$ (см. рисунок). Видно, что вдоль $\langle hk0 \rangle$ компоненты 1 и 2 имеют проекции на оси плоскости xy , а третья компонента располагается вдоль оси z , т. е. фактически $P_x = P_{1x} + P_{2x}$, $P_y = P_{1y} + P_{2y}$ и $P_z = P_z$. Вдоль $\langle hkl \rangle$ все три компоненты имеют проекции на оси x , y , z , поэтому $P_x = P_{1x} + P_{2x} + P_{3x}$, $P_y = P_{1y} + P_{2y} + P_{3y}$ и $P_z = P_{1z} + P_{2z} + P_{3z}$.

Приведенное рассмотрение позволяет выявить на основе симметричного подхода некоторые общие закономерности преломляющих свойств АК при возникновении в них спонтанной антиполяризации.

Ереванский политехнический
институт им. К. Маркса

Поступила 5. III. 1981

ЛИТЕРАТУРА

1. С. Kittel. Phys. Rev., 82, 729 (1951).
2. П. А. Апкарянц, Л. Г. Ломова, А. С. Сонин. Изв. АН АрмССР, Физика, 4, 25 (1969).
3. Л. А. Шувалов, А. С. Сонин. Кристаллография, 6, 324 (1961).
4. Дж. Най. Физические свойства кристаллов, Изд. ИЛ, М., 1960.
5. П. А. Апкарянц. Кандидатская диссертация, ЕГУ, 1971.
6. А. С. Сонин, П. А. Апкарянц. ФТТ, 10, 296 (1968).
7. П. А. Апкарянц, А. С. Сонин. ФТТ, 11, 196 (1969).
8. П. А. Апкарянц, А. Н. Израиленко, А. С. Сонин. ФТТ, 12, 3193 (1970).

ԱՆՏԻՍԵԳՆԵՏՈՒԼԵԿՏՐԻԿ ԲՅՈՒՐԵՂՆԵՐԻ ԿԵՏԱՅԻՆ ՍԻՄԵՏՐԻԱՅԻ
ԵՎ ՕՊՏԻԿԱԿԱՆ ՀԱՏԿՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ՓՈՓՈԽՈՒԹՅՈՒՆԸ ՆՐԱՆՑՈՒՄ
ՍՊՈՆՏԱՆ ԱՆՏԻԲԵՎԵՌԱՑՄԱՆ ՎԵԿՏՈՐՆԵՐԻ ԾԱՎԱԼԱՅԻՆ
ԿՈՆՖԻԳՈՒՐԱՑԻԱՆԵՐԻ ԱՌԱՋԱՑՄԱՆ ԴԵՊՔՈՒՄ

Պ. Ա. ԱՊԿԱՐՅԱՆՑ

Աշխատանքում ստացված են անտիսեգնետուլեկտրիկ բյուրեղների կետային սիմետրիայի փոփոխությունները ֆազային անցումների ժամանակ և տրված են սպոնտան բառակուսային էլեկտրական էֆեկտի օպտիկական ինդիկատրիսների անալիտիկ արտահայտությունները, որոնց հիման վրա դիտարկված են ալդպիսի բյուրեղների բեկող հատկությունների ընդհանուր օրինալարությունները:

THE CHANGE OF POINT SYMMETRY AND OF OPTICAL
PROPERTIES OF ANTISEGNETOELECTRIC CRYSTALS UNDER
THE RISE IN THEM OF VOLUMETRIC CONFIGURATIONS
OF SPONTANEOUS ANTIPOLARIZATION VECTORS

P. A. APKARIANTS

The changes of point symmetry of antisegetoelectric crystals in the case of phase transitions are investigated. Analytical expressions for optical indicatrices of spontaneous square electrooptical effect are given, on the basis of which general regularities of refracting properties of such crystal are considered.