

535.5

## ЭЛЕКТРООПТИЧЕСКИЕ ЯВЛЕНИЯ В КРИСТАЛЛАХ

И. С. Желудев

Под действием электрического поля кристаллы диэлектриков изменяют свои оптические свойства и, в частности, показатели преломления  $n_{ij}$ . Характеризовать изменения показателей преломления принято не непосредственно, а через изменения поляризационных констант  $a_{ij}$ , являющихся квадратами обратных величин показателей преломления. В наиболее простом случае изотропной среды, обладающей только электронной поляризацией, между ее поляризационной константой  $a$ , показателем преломления  $n$  и диэлектрической проницаемостью  $\epsilon$  существует соотношение

$$a = \frac{1}{n^2} = \frac{1}{\epsilon}$$

В некоторых кристаллах изменения (приращения) поляризационных констант оказываются пропорциональными первой степени электрического поля (поляризации). В этом случае говорят, что кристалл обладает линейным электрооптическим эффектом. Все кристаллы диэлектриков, в принципе, должны обладать квадратичным электрооптическим эффектом, т. е. обладать свойством получать приращения поляризационных констант, пропорциональные квадрату электрического поля (поляризации)\*).

Электрооптические явления (эффекты) в кристаллах начали интенсивно изучаться сравнительно недавно. Основы теории линейного электрооптического эффекта были заложены Покельсом в 1894 г.<sup>1</sup>. Он же в 90-х годах прошлого столетия выполнил один из первых экспериментальных исследований этого явления. В течение длительного времени, однако, электрооптический эффект исследовался слабо и находил весьма ограниченное применение. Главной причиной этого была необходимость применять довольно высокие электрические напряжения (десятки и даже сотни киловольт) для получения достаточно ощутимого эффекта. Сравнительно интенсивное развитие исследований по электрооптике началось примерно 15 лет назад. Оно связано, во-первых, с тем, что к этому времени были обнаружены высокие электрооптические свойства кристаллов KDP ( $\text{KH}_2\text{PO}_4$ ) (и ему изоморфных соединений). Электрооптические коэффициенты этих кристаллов более чем на порядок превышали коэффициенты известных к тому времени линейных диэлектриков. Во-вторых, развитие исследований по электрооптике стимулируется в последние годы развитием квантовой радиоэлектроники. Электрооптические кристаллы

\* ) Наиболее наглядно оптические свойства кристаллов описываются эллипсоидами показателей преломления. Учитывая это, можно сказать (для наглядного понимания), что электрооптические явления есть результат «деформирования» указанных эллипсоидов под действием электрического поля.

начинают применяться в устройствах, предназначенных для модуляции излучений оптических квантовых генераторов.

Исследование электрооптических свойств кристаллов имеет не только практическое, но и важное научное значение. Электрооптические свойства кристаллов так или иначе характеризуют их поляризуюемость. Для сегнетоэлектриков особенно важным является изучение спонтанного электрического эффекта, т. е. изменения оптических свойств сегнетоэлектриков в результате возникновения спонтанной поляризации. Исследование спонтанного эффекта позволяет судить о роли электронной поляризации в процессах, связанных с возникновением спонтанной поляризации, поскольку, как известно, показатели преломления кристаллов характеризуют главным образом их электронную поляризуюемость. При этом следует подчеркнуть, что сама по себе проблема спонтанной поляризации является важнейшей во всей проблеме сегнетоэлектричества. Исследования электрооптических свойств кристаллов важны также для выяснения природы спонтанной поляризации линейных пироэлектриков.

Количественные измерения электрооптических свойств к настоящему времени проведены на небольшом числе кристаллов — около 20, в том числе примерно на десяти сегнетоэлектриках.

С теоретической точки зрения проблемы электрооптики эквивалентны проблемам электронной поляризуюемости кристаллов<sup>62, 63 \*</sup>). Вместе с тем к настоящему времени практически нет работ, посвященных рассмотрению поляризуюемостей кристаллов применительно к их электрооптическим свойствам. Чаще всего при теоретическом рассмотрении электрооптических явлений ограничиваются термодинамическим описанием электрооптического эффекта.

Электрооптические свойства кристаллов имеют широкое практическое применение. Некоторые из этих применений будут рассмотрены в конце данной работы.

## 1. СООТНОШЕНИЯ, ОПИСЫВАЮЩИЕ ЭЛЕКТРООПТИЧЕСКИЙ ЭФФЕКТ

Оптические свойства анизотропных сред можно описать эллипсоидом показателей (оптической индикаторной), определяемым (в главной системе координат) уравнением

$$\frac{x^2}{n_1^2} + \frac{y^2}{n_2^2} + \frac{z^2}{n_3^2} = 1. \quad (2)$$

Трехосным эллипсоидом описываются оптические свойства кристаллов низших систем (ромбической, моноклинной, триклинической), эллипсоидом вращения — кристаллы средних систем (тетрагональной, ромбоэдрической и гексагональной) и шаром — оптические свойства кубических кристаллов.

Сделав в уравнении (2) замену

$$\frac{1}{n_1^2} = a_0^2, \quad \frac{1}{n_2^2} = b_0^2, \quad \frac{1}{n_3^2} = c_0^2,$$

запишем его в виде

$$a_0^2 x^2 + b_0^2 y^2 + c_0^2 z^2 = 1. \quad (3)$$

В произвольной системе координат уравнение (3) запишется в виде

$$a_{11}^0 x^2 + a_{22}^0 y^2 + a_{33}^0 z^2 + 2a_{23}^0 yz + 2a_{31}^0 zx + 2a_{12}^0 xy = 1, \quad (4)$$

\*). Здесь имеется в виду электрооптика видимой части спектра. В инфракрасной области, естественно, электрооптические явления могут быть связаны и с ионной поляризуемостью кристаллов.

где индекс 0 указывает на состояние кристалла в отсутствие электрического поля. Коэффициенты  $a_{ik}^0$ , называемые поляризационными константами, выражаются через обратные величины главных показателей  $a_0$ ,  $b_0$ ,  $c_0$  по известным формулам преобразования компонент полярного тензора:

$$\left. \begin{array}{l} a_{11}^0 = c_{11}^2 a_0^2 + c_{21}^2 b_0^2 + c_{31}^2 c_0^2, \\ a_{22}^0 = c_{12}^2 a_0^2 + c_{22}^2 b_0^2 + c_{32}^2 c_0^2, \\ a_{33}^0 = c_{13}^2 a_0^2 + c_{23}^2 b_0^2 + c_{33}^2 c_0^2, \\ a_{23}^0 = c_{12} c_{13} a_0^2 + c_{22} c_{23} b_0^2 + c_{32} c_{33} c_0^2, \\ a_{31}^0 = c_{13} c_{11} a_0^2 + c_{23} c_{21} b_0^2 + c_{33} c_{31} c_0^2, \\ a_{12}^0 = c_{11} c_{12} a_0^2 + c_{21} c_{22} b_0^2 + c_{31} c_{32} c_0^2. \end{array} \right\} \quad (5)$$

В главной системе координат эллипсоида показателей (ср. (3) и (4))

$$a_{11}^0 = a_0^2, \quad a_{22}^0 = b_0^2, \quad a_{33}^0 = c_0^2, \quad a_{23}^0 = a_{31}^0 = a_{12}^0 = 0.$$

После наложения электрического поля эллипсоид претерпит изменения и в общем случае его новые главные оси не будут совпадать со старыми. Обозначим новые поляризационные константы (с учетом приложенного поля) символами  $a_{ik}$ , а новые обратные величины главных показателей символами  $a^*$ ,  $b^*$ ,  $c^*$ . Эти новые поляризационные константы в старой (исходной) главной системе координат через обратные величины новых главных показателей запишутся в виде

$$\left. \begin{array}{l} a_{11} = c_{11}^2 a^{*2} + c_{21}^2 b^{*2} + c_{31}^2 c^{*2}, \\ a_{22} = c_{12}^2 a^{*2} + c_{22}^2 b^{*2} + c_{32}^2 c^{*2}, \\ a_{33} = c_{13}^2 a^{*2} + c_{23}^2 b^{*2} + c_{33}^2 c^{*2}, \\ a_{23} = c_{12} c_{13} a^{*2} + c_{22} c_{23} b^{*2} + c_{32} c_{33} c^{*2}, \\ a_{31} = c_{13} c_{11} a^{*2} + c_{23} c_{21} b^{*2} + c_{33} c_{31} c^{*2}, \\ a_{12} = c_{11} c_{12} a^{*2} + c_{21} c_{22} b^{*2} + c_{31} c_{32} c^{*2}. \end{array} \right\} \quad (6)$$

Приращения (изменения) поляризационных констант, обусловленные приложением поля, отнесенные к старой системе координат, будут равны (из (5) и (6))

$$\left. \begin{array}{l} a_{11} - a_0^2, \quad a_{23}, \\ a_{22} - b_0^2, \quad a_{31}, \\ a_{33} - c_0^2, \quad a_{12}. \end{array} \right\} \quad (7)$$

При аналитическом описании электрооптического эффекта рассматривается именно связь между этими изменениями поляризационных констант и электрическим полем (поляризацией).

Введем обозначения:

$$\begin{aligned} \Delta a_{11} &= a_{11} - a_0^2, & \Delta a_{23} &= a_{23}, \\ \Delta a_{22} &= a_{22} - b_0^2, & \Delta a_{31} &= a_{31}, \\ \Delta a_{33} &= a_{33} - c_0^2, & \Delta a_{12} &= a_{12} \end{aligned}$$

$$(\Delta a_{23} = \Delta a_{32}, \Delta a_{31} = \Delta a_{13}, \Delta a_{12} = \Delta a_{21}).$$

Тогда, на основе сказанного выше, уравнения линейного электрического эффекта будут иметь вид

$$\Delta a_{ij} = r_{ijk} E_k, \quad (8)$$

$$\Delta a_{ij} = m_{ijk} P_k, \quad (9)$$

где  $r_{ijk}$  и  $m_{ijk}$  — коэффициенты линейного электрооптического эффекта — полярные тензоры третьего ранга, а  $E_k$  и  $P_k$  — напряженность электрического поля и поляризация \*) соответственно.

В матричной записи, использующей два индекса для тензора третьего ранга, вводя обозначения

$$\Delta a_1 = a_{11} - a_0^2, \quad \Delta a_4 = a_{23},$$

$$\Delta a_2 = a_{22} - b_0^2, \quad \Delta a_5 = a_{31},$$

$$\Delta a_3 = a_{33} - c_0^2, \quad \Delta a_6 = a_{12},$$

уравнения (8) и (9) можно записать в виде

$$\Delta a_i = r_{ij} E_j, \quad (8a)$$

$$\Delta a_i = m_{ij} P_j. \quad (9a)$$

Матричная форма записи, например, первого из этих уравнений представляется в виде таблицы

	$E_1$	$E_2$	$E_3$	
$a_{11} - a_0^2$	$r_{11}$	$r_{12}$	$r_{13}$	
$a_{22} - b_0^2$	$r_{21}$	$r_{22}$	$r_{23}$	
$a_{33} - c_0^2$	$r_{31}$	$r_{32}$	$r_{33}$	(8б)
$a_{23}$	$r_{41}$	$r_{42}$	$r_{43}$	
$a_{31}$	$r_{51}$	$r_{52}$	$r_{53}$	
$a_{12}$	$r_{61}$	$r_{62}$	$r_{63}$	

При принятых здесь обозначениях матрицы коэффициентов  $r_{ij}$  и  $m_{ij}$  оказываются целиком эквивалентными матрицами пьезокоэффициентов  $n_{ij}$  и  $e_{ij}$  \*. Формальная связь электрооптических (линейный эффект) и пьезоэлектрических явлений, как описываемых тензорами третьего ранга, простирается и дальше: по соображениям симметрии все кристаллы пьезоэлектриков должны обладать линейным электрооптическим эффектом. Отсюда следует, например, что электрооптическими свойствами должны обладать все кристаллы, не имеющие центра симметрии (за исключением ацентрического кубического класса  $O$ ) \*\*).

Симметрия кристаллов накладывает определенные ограничения на матрицы коэффициентов  $r_{ij}$  (см. (8б)) и  $m_{ij}$ . Одни из этих коэффициентов для некоторых классов оказываются равными друг другу, другие — равными нулю и т. д. В табл. I приведены матрицы коэффициентов  $r_{ij}$  всех электрооптических классов кристаллов (линейный эффект). Матрицы коэффициентов  $m_{ij}$  целиком эквивалентны матрицам коэффициентов  $r_{ij}$ .

Из того факта, что линейный электрооптический эффект возможен только в кристаллах пьезоэлектриков, следует, что линейный электрооптический эффект и обратный пьезоэффект осуществляются в кристалле

\*) Связывать электрооптические свойства кристаллов с поляризацией (а не с электрическим полем) имеет смысл главным образом при рассмотрении спонтанного электрооптического эффекта в сегнетоэлектриках. При возникновении спонтанной поляризации в сегнетоэлектриках в реальных условиях, из-за конечной проводимости кристалла и окружающей среды, реализуются равенства  $E_{\text{деп}} = 0$ ,  $D = 4\pi P$  (где  $E_{\text{деп}}$  — деполяризующее поле). Именно эта связь между  $D$  и  $P$  ( $D/4\pi = P$ ) и предусматривается уравнением (9). Заметим, что в условиях «вынужденного» электрооптического эффекта в сегнетоэлектриках (под действием внешнего поля) равенство  $D/4\pi = P$  также приближенно выполняется, так как из-за высокой поляризуемости сегнетоэлектриков приближенно выполняется соотношение  $\epsilon \approx 4\pi\alpha$  ( $\epsilon \gg 1$ ).

\*\*) Здесь принято обозначение классов кристаллов по Шенфлису (см. 2).

Таблица I

Форма матриц электрооптических коэффициентов ( $r_{ij}$ ) и ( $m_{ij}$ ) для кристаллов:  
 • компонента равна нулю, • компонента, отличная от нуля,  $\bullet$ — $\circ$  равные компоненты,  $\bullet$ — $\circ$  компоненты, равные по величине, но противоположные по знаку.

В скобках после каждой матрицы указано число различных отличных от нуля коэффициентов.

## Триклинная система

Класс  $C_1$ 

$$\begin{pmatrix} \bullet & \bullet & \bullet & \bullet & \bullet & \bullet \\ \bullet & \bullet & \bullet & \bullet & \bullet & \bullet \\ \bullet & \bullet & \bullet & \bullet & \bullet & \bullet \end{pmatrix} \quad (18)$$

## Моноклинная система

Класс  $C_2$  $2 \parallel y$ 

$$\begin{pmatrix} \bullet & \bullet & \bullet & \bullet & \bullet & \bullet \\ \bullet & \bullet & \bullet & \bullet & \bullet & \bullet \\ \bullet & \bullet & \bullet & \bullet & \bullet & \bullet \end{pmatrix} \quad (8)$$

Класс  $C_2$  $2 \parallel z$ 

$$\begin{pmatrix} \bullet & \bullet & \bullet & \bullet & \bullet & \bullet \\ \bullet & \bullet & \bullet & \bullet & \bullet & \bullet \\ \bullet & \bullet & \bullet & \bullet & \bullet & \bullet \end{pmatrix} \quad (8)$$

Класс  $C_s$  $m \perp y$ 

$$\begin{pmatrix} \bullet & \bullet & \bullet & \bullet & \bullet & \bullet \\ \bullet & \bullet & \bullet & \bullet & \bullet & \bullet \\ \bullet & \bullet & \bullet & \bullet & \bullet & \bullet \end{pmatrix} \quad (10)$$

Класс  $C_s$  $m \perp z$ 

$$\begin{pmatrix} \bullet & \bullet & \bullet & \bullet & \bullet & \bullet \\ \bullet & \bullet & \bullet & \bullet & \bullet & \bullet \\ \bullet & \bullet & \bullet & \bullet & \bullet & \bullet \end{pmatrix} \quad (10)$$

## Ромбоэдрическая система

Класс  $C_3$ 

$$\begin{pmatrix} \bullet & \circ & \bullet & \bullet & \circ & \circ \\ \circ & \bullet & \bullet & \bullet & \circ & \circ \\ \bullet & \bullet & \bullet & \bullet & \bullet & \bullet \end{pmatrix} \quad (6)$$

Класс  $D_3$ 

$$\begin{pmatrix} \bullet & \circ & \bullet & \bullet & \circ & \circ \\ \circ & \bullet & \bullet & \bullet & \circ & \circ \\ \bullet & \bullet & \bullet & \bullet & \bullet & \bullet \end{pmatrix} \quad (2)$$

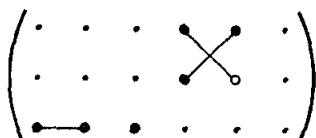
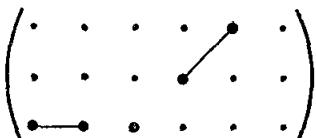
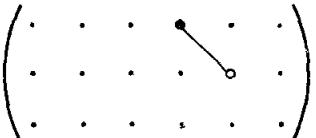
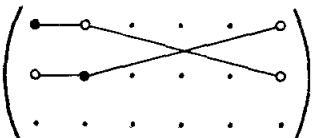
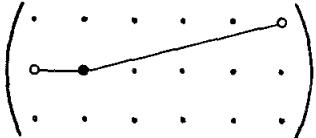
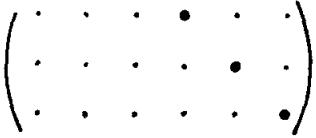
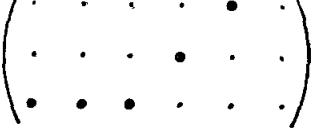
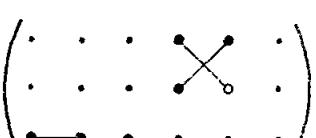
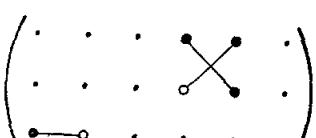
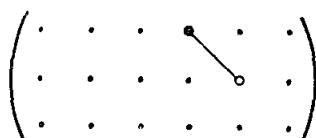
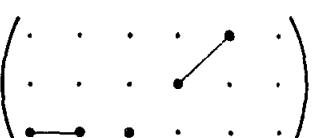
Класс  $C_{3v}$  $m \perp x_1$ 

$$\begin{pmatrix} \bullet & \bullet & \bullet & \bullet & \bullet & \bullet \\ \circ & \bullet & \bullet & \bullet & \bullet & \bullet \\ \bullet & \bullet & \bullet & \bullet & \bullet & \bullet \end{pmatrix} \quad (4)$$

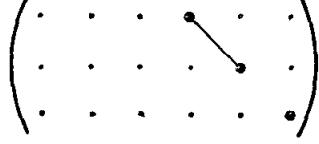
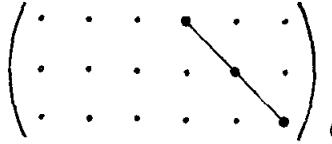
Класс  $C_{3v}$  $m \perp x_2$ 

$$\begin{pmatrix} \bullet & \circ & \bullet & \bullet & \circ & \circ \\ \circ & \bullet & \bullet & \bullet & \circ & \circ \\ \bullet & \bullet & \bullet & \bullet & \bullet & \bullet \end{pmatrix} \quad (4)$$

Продолжение табл. I

Гексагональная система	
Класс $C_6$	Класс $C_{6v}$
 (4)	 (3)
Класс $D_6$	Класс $C_{3h}$
 (1)	 (3)
Класс $D_{3h}$ $m \perp x$	Класс $D_{3h}$ $m \perp y$
 (1)	 (1)
Ромбическая система	
Класс $V$	Класс $C_{2v}$
 (3)	 (5)
Тетрагональная система	
Класс $C_4$	Класс $S_4$
 (4)	 (4)
Класс $D_4$	Класс $C_{4v}$
 (2)	 (3)

## Продолжение табл. I

<p><i>Класс</i> <math>V_d</math></p>  <p>(2)</p>
<p><i>Кубическая система</i></p> <p><i>Классы</i> <math>T_d</math> и <math>T</math></p>  <p>(1)</p>

параллельно друг с другом. Последнее обстоятельство требует при описании электрооптического эффекта учитывать пьезооптический эффект: изменение оптических констант за счет деформаций, вызванных обратным пьезоэлектрическим эффектом. Изменение поляризационных констант при приложении электрического поля к кристаллу, не связанное с обратным пьезоэлектрическим эффектом (т. е. пьезооптическим эффектом), составляет истинный линейный электрооптический эффект. Таким образом, истинный линейный электрооптический эффект есть результат только прямого воздействия электрического поля на заряды диэлектрика, состоящего в перераспределении плотности электронных облаков, образующих его частиц. Под ложным линейным электрооптическим эффектом будем понимать изменения поляризационных констант, обусловленные обратным пьезоэлектрическим эффектом (через пьезооптический эффект). Деление электрооптического эффекта на истинный и ложный аналогично во многом делению пироэффекта на истинный и ложный. В противоположность пироэффекту, истинный электрооптический эффект значительно превосходит ложный электрооптический эффект.

Уравнения электрооптического эффекта (с учетом как истинного, так и ложного) имеют вид

$$\begin{aligned} \Delta a_{ij} &= r_{ijk} E_k = r_{ijk}^* E_k + p_{ijlm} r_{lm}, \\ \Delta a_{ij} &= m_{ijk} P_k = m_{ijk}^* P_k + p_{ijlm} r_{lm}, \end{aligned} \quad (10)$$

где  $r_{ijk}^*$  и  $m_{ijk}^*$  — коэффициенты истинного электрооптического эффекта,  $r_{lm}$  — тензор деформации (тензор второго ранга).  $P_{ijlm}$  — тензор упругооптических коэффициентов (тензор четвертого ранга). Заметим, что ложный электрооптический эффект (вторые слагаемые в правых частях уравнений (10)) может быть записан и с использованием другого пьезооптического коэффициента, а именно коэффициента  $\pi_{ijlm}$ . Тензоры  $\pi$  и  $r$  связаны соотношениями

$$\begin{aligned} p_{ijrs} &= \pi_{ijkl} c_{klrs}, \\ \pi_{ijkl} &= p_{ijrs} s_{rskl}, \end{aligned} \quad (11)$$

где  $c$  — упругая жесткость,  $s$  — податливость кристалла<sup>2</sup>. Матрицы тензора коэффициентов  $\pi$  совпадают с матрицами коэффициентов электрострикции  $G$  и  $H$ <sup>3</sup>. Коэффициенты тензоров  $p_{ijkl}$  и  $\pi_{ijkl}$  перестановочны по внутренним индексам  $i, j$  и  $k, l$ , но не перестановочны по парам индексов.

В условиях эксперимента измеряется суммарный эффект — истинный и ложный электрооптические эффекты. Доля ложного эффекта определяется вторыми слагаемыми в правых частях уравнений (10). Можно, однако, ложный электрооптический эффект трактовать как поправку к истинному. Для этой цели, учитывая уравнения пьезоэффекта<sup>2</sup>

$$r_{lm} = d_{klm} E_k,$$

$$r_{lm} = g_{klm} P_k,$$

где  $d_{klm}$  и  $g_{klm}$  — пьезоэлектрические коэффициенты, уравнения (10) можно преобразовать к виду

$$\begin{aligned}\Delta a_{ij} &= (r_{ijk}^* + p_{ijlm} d_{klm}) E_k, \\ \Delta a_{ij} &= (m_{ijk}^* + p_{ijlm} g_{klm}) P_k.\end{aligned}\quad (12)$$

Произведения  $rd$  и  $rg$  в последней записи действительно выглядят как поправки к коэффициентам истинного электрооптического эффекта  $r^*$  и  $m^*$ <sup>4</sup>.

Влохом и Желудевым<sup>4</sup> дано общее рассмотрение изменений оптических свойств кристаллов всех классов за счет линейного электрооптического эффекта. Представление об указанных изменениях можно получить из табл. II, где дается рассмотрение двух кубических классов  $T_d$  и  $T$  для случаев, когда поле  $E$  направлено по некоторым наиболее важным направлениям. Рассмотрение табл. II и ее аналогичных для других кристаллов, а также простые симметричные соображения позволяют высказать несколько общих замечаний по электрооптическим свойствам кристаллов.

Так, в частности, в оптически одноосных кристаллах (кристаллах средних систем, за исключением кристаллов классов  $V_d$  и  $S_4$ ) приложение поля вдоль оси высшего порядка (оптической оси) не меняет симметрии индикаторы, кристалл остается одноосным. Более того, для некоторых классов кристаллов ( $D_4, D_3, C_{3h}, D_6, D_{3h}$ ) электрическое поле, направленное по [001] или [0001], вовсе не изменяет оптических свойств кристаллов (в линейном приближении). В кристаллах классов  $V_d$  и  $S_4$  поле любого направления (в том числе направления [001]) изменяет симметрию оптической индикаторы, и такие кристаллы из одноосных становятся двуосными. В кубических кристаллах классов  $T$  и  $T_d$  поле, направленное по [111], делает их оптически одноосными, а поле любого другого направления — оптически двуосными.

Наряду с линейным электрооптическим эффектом, который свойствен только пьезоэлектрическим кристаллам, все кристаллы диэлектриков обладают квадратичным электрооптическим эффектом. Этот эффект состоит в пропорциональных квадрату напряженности электрического поля ( $E^2$ ).

<sup>2</sup>) Иногда истинный электрооптический эффект называют «первичным», а ложный — «вторичным». Первичный эффект, таким образом, наблюдается в кристалле при условии, что его деформации при приложении поля целиком запрещены, а полный — в кристалле, могущем деформироваться при приложении поля (за счет пьезоэффекта). Отсюда следует, что вторичный эффект равен разности между полным и первичным:

$$r^* = r^r, \quad r = r^t, \quad r_{\text{втор}} = r - r^* = r^t - r^r.$$

Таблица II

Изменение оптических свойств кубических кристаллов под действием электрического поля (линейный электрооптический эффект)

Исход- ный класс сим- мет- рии	Направле- ние поля	Класс симметрии после нало- жения поля		Уравнение инди- каторцы в кристал- лофизической сис- теме координат исходного класса $x, y, z$	Каноническое уравне- ние индикаторцы в главной системе координат $x', y', z'$	Угол между осами крис- тalloфизи- ческой и главной сис- тем координат
		для $T$	для $T_d$			
$T, T_d$	$<001>$	$C_2(6)$	$C_{2v}(6)$	$a^2(x^2+y^2+z^2)+2r_{41}E_zxy=1$	$(a^2+r_{41}E_z^2)x'^2+(a^2-r_{41}E_z)^2y'^2+a^2z'^2=1$	$\xi_3=\pm 45^\circ$
	$<010>$	$C_2(6)$	$C_{2v}(6)$	$a^2(x^2+y^2+z^2)+2r_{41}E_yzx=1$	$(a^2+r_{41}E_y)x'^2+a^2y'^2+(a^2-r_{41}E_y)z'^2=1$	$\xi_2=\pm 45^\circ$
	$<100>$	$C_2(6)$	$C_{2v}(6)$	$a^2(x^2+y^2+z^2)+2r_{41}E_xyza=1$	$a^2x'^2+(a^2+r_{41}E_x)y'^2+(a^2-r_{41}E_x)z'^2=1$	$\xi_1=\pm 45^\circ$
	$<111>$	$C_3(4)$	$C_{3v}(4)$	$a^2(x^2+y^2+z^2)+2r_{41}(E_{xyz}+E_{yzz}+E_{zxy})=1$		
	$<110>$	$C_1(12)$	$C_s(12)$	$a^2(x^2+y^2+z^2)+2r_{41}(E_{xyz}+E_{yzz})=1$	$(a^2+r_{41}\sqrt{E_x^2+E_y^2})x'^2+(a^2-r_{41}\sqrt{E_x^2+E_y^2})\times y'^2+a^2z'^2=1$	$\xi_1=\xi_2=\pm 45^\circ$

или поляризации ( $P^2$ ) \*) изменениях поляризационных констант кристаллов

$$\begin{aligned}\Delta a_{ij} &= L_{ijkl}E_kE_l, \\ \Delta a_{ij} &= M_{ijkl}P_kP_l,\end{aligned}\quad (13)$$

где  $L$  и  $M$  — коэффициенты квадратичного электрополярического эффекта, являющиеся тензорами 4-го ранга. Коэффициенты этих тензоров, аналогично коэффициентам электрострикций, перестановочны по внутренним индексам  $i, j$  и  $k, l$ , но не перестановочны по парам индексов.

Используя принятые в этом параграфе обозначения для величин  $\Delta a_{ij}$  при переходе к одному индексу и обозначая  $E_1E_1 = E_1^2; E_2E_2 = E_2^2; E_3E_3 = E_3^2; E_3E_2, E_2E_3 = E_4^2; E_4E_3, E_3E_1 = E_5^2; E_1E_2, E_2E_1 = E_6^2$ , получим матричную запись первого из уравнений (13) в виде

	$E_1^2$	$E_2^2$	$E_3^2$	$E_4^2$	$E_5^2$	$E_6^2$
$\Delta a_1$	$L_{11}$	$L_{12}$	$L_{13}$	$L_{14}$	$L_{15}$	$L_{16}$
$\Delta a_2$	$L_{21}$	$L_{22}$	$L_{23}$	$L_{24}$	$L_{25}$	$L_{26}$
$\Delta a_3$	$L_{31}$	$L_{32}$	$L_{33}$	$L_{34}$	$L_{35}$	$L_{36}$
$\Delta a_4$	$L_{41}$	$L_{42}$	$L_{43}$	$L_{44}$	$L_{45}$	$L_{46}$
$\Delta a_5$	$L_{51}$	$L_{52}$	$L_{53}$	$L_{54}$	$L_{55}$	$L_{56}$
$\Delta a_6$	$L_{61}$	$L_{62}$	$L_{63}$	$L_{64}$	$L_{65}$	$L_{66}$

Аналогично может быть записано и второе из уравнений (13). При принятых здесь обозначениях величин  $\Delta a_{ij}, E_m, E_n, P_m, P_n$  матрицы коэф-

\*) Смысл  $P$  тот же, что и в уравнении (9).

фициентов  $L_{pq}$  и  $M_{pq}$  оказываются целиком совпадающими с матрицами коэффициентов электрострикции  $G$  и  $H^3$ .

Первое из уравнений (13) целесообразно использовать при описании квадратичного электрооптического эффекта, вызванного приложением поля к кристаллу, в то время как второе — при описании изменения оптических свойств кристаллов, связанных с возникновением (или изменением) спонтанной поляризации в сегнетоэлектриках.

Нетрудно видеть, что и квадратичный эффект может быть также подразделен на истинный и ложный. Истинный квадратичный электрооптический эффект состоит в изменениях поляризационных констант, пропорциональных квадрату приложенного поля (поляризации) за счет непосредственного воздействия электрического поля (поляризации) на заряды диэлектрика — истинный квадратичный электрооптический эффект не связан с деформацией кристалла, которая всегда имеет место при приложении поля (изменении поляризации) благодаря пьезоэффекту или электрострикции. Под ложным квадратичным электрооптическим эффектом будем понимать изменение поляризационных констант, пропорциональное квадрату электрического поля (поляризации), обусловленное деформацией кристалла за счет электрострикции.

Одновременный учет истинного и ложного эффектов описывается соотношениями

$$\begin{aligned}\Delta a_{ij} &= L_{ijkl}^* E_k E_l + p_{ijmn} r_{mn}, \\ \Delta a_{ij} &= M_{ijkl}^* P_k P_l + p_{ijmn} r_{mn},\end{aligned}\quad (15)$$

которые с учетом соотношений (см. § 3)

$$r_{mn} = R_{mnkl} E_k E_l,$$

$$r_{mn} = Q_{mnkl} P_k P_l$$

(где  $R_{mnkl}$ ,  $Q_{mnkl}$  — электрострикционные коэффициенты) могут быть записаны в виде

$$\begin{aligned}\Delta a_{ij} &= (L_{ijkl}^* + p_{ijmn} R_{mnkl}) E_k E_l, \\ \Delta a_{ij} &= (M_{ijkl}^* + p_{ijmn} Q_{mnkl}) P_k P_l.\end{aligned}\quad (16)$$

Последняя запись позволяет трактовать ложный квадратичный электрооптический эффект, описываемый произведениями  $pR$  и  $pQ$ , как поправку к коэффициентам истинного квадратичного электрооптического эффекта  $L^*$  и  $M^*$ .

Квадратичный электрооптический эффект (как, например, и электрострикция), являясь эффектом второго порядка, дает, вообще говоря, малые (по сравнению с линейным электрооптическим эффектом) изменения оптических свойств диэлектриков. Вместе с тем, для полярных жидкостей, для которых, кстати, квадратичный электрооптический эффект носит название эффекта Керра<sup>5</sup>, и для сегнетоэлектриков этот эффект (так же, как и электрострикция) может быть значителен. В кристаллах линейных диэлектриков, обладающих пьезоэффектом, квадратичным электрооптическим эффектом можно пренебречь по сравнению с линейным. Укажем, что в переменном электрическом поле частоты  $f$  за счет квадратичного электрооптического эффекта оптические свойства кристалла меняются с частотой  $2f$ .

Исследование электрооптических свойств кристаллов в конечном счете сводится к определению изменения поляризационных констант кристалла под действием электрического поля (поляризации). Изменения

поляризационных констант наиболее просто рассчитать по приращениям показателей преломления  $\Delta n$  и углу поворота оптической индикатрисы  $\chi$ .

Измерения величин  $\Delta n$  и  $\chi$  можно проводить разными методами (рефрактометрическими, интерферометрическими и пр.). В конкретных кристаллах эта задача может свестись к непосредственному измерению не этих величин, а величин, связанных с ними, по которым можно вычислить электрооптические коэффициенты. Подобные измерения, как правило, производятся в плоско или циркулярно поляризованном свете путем визуального или фотоэлектрического измерения изменяющейся интенсивности света, пропускаемого системой при наложении на кристалл электрического поля. При этом электрооптические коэффициенты можно рассчитать по величине напряжения, необходимого для получения разности хода  $\lambda/2$ , по углу поворота оптической индикатрисы под действием поля, по углу компенсации, используя различные компенсаторы двупреломления.

Другие методы основаны на измерениях изменений интерференционной коноскопической картины под действием поля (измерение угла между оптическими осями, определение смещения интерференционных полос). Возможны также спектральные методы определения электрооптических коэффициентов. Один из них заключается в измерении смещения интерференционных полос в сплошном спектре, получаемом в спектрографе, перед щелью которого между скрещенными поляризаторами установлена в положении просветления двупреломляющая пластина из исследуемого кристалла.

## 2. ОПТИЧЕСКИЕ СИСТЕМЫ, ИСПОЛЬЗУЕМЫЕ ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ ЭЛЕКТРООПТИЧЕСКОГО ЭФФЕКТА<sup>6, 7</sup>

При исследовании электрооптического эффекта имеют дело с плоско-параллельными пластинками или параллелипипедами, вырезанными из кристалла. Сечение оптической индикатрисы, параллельное плоскости пластиинки, представляет собой в общем случае эллипс, полуоси которого равны показателям преломления двух лучей, идущих в кристалле с разными скоростями и имеющих направления колебания светового вектора, совпадающие с этими осями. Под действием поля это сечение индикатрисы изменяется (рис. 1), т. е. эллипс в общем случае может повернуться и изменить свои полуоси — показатели преломления (рис. 1, а). В частных случаях это изменение может быть трех типов: поворот эллипса (рис. 1, б), деформация эллипса (рис. 1, в) и, наконец, в случае кругового сечения индикатрисы (рис. 1, г) круг может превратиться в круг другого радиуса или вытянуться в эллипс в определенном направлении (в частности, под углом  $\pm 45^\circ$  к кристаллофизическим осям), или же оставаться неизменным (если эффект отсутствует).

В зависимости от характера изменения оптической индикатрисы под действием поля в настоящее время для исследования электрооптического эффекта и его применений используются в основном следующие четыре типа оптических систем (рис. 2):

I. Кристалл помещается между скрещенными плоскими поляризаторами; через такую систему пропускается параллельный или сходящийся пучок монохроматических лучей, регистрируемый фотоумножителем.

II. Кристалл помещается между левым и правым циркулярными поляризаторами, состоящими из поляроидов и слюдяных пластинок  $\lambda/4$ , кристаллофизические оси которых составляют соответственно  $\pm 45^\circ$  с плоскостями поляризации скрещенных поляроидов.

III. В первую систему перед поляризатором вставляется лишь одна пластинка  $\lambda/4$ , ориентированная под углом  $\pm 45^\circ$ , так же как и во второй системе.

IV. В первую систему добавляется компенсатор двупреломления того или иного типа, который помещается за поляризатором или перед

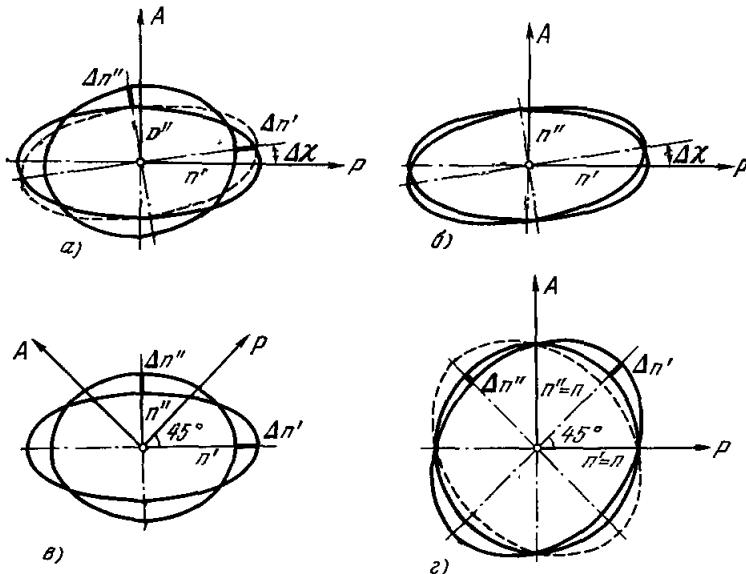


Рис. 1. Различные типы изменений оптических индикатрис кристаллов под действием электрического поля и ориентация сечения индикатрисы в скрещенных поляризаторах, используемая при различных типах изменений индикатрис.

*A* — анализатор; *P* — поляризатор;  $n'$  и  $n''$  — показатели преломления;  $\Delta n'$  и  $\Delta n''$  — приращения показателей преломления;  $\Delta\chi$  — угол поворота эллипса сечения оптической индикатрисы.

анализатором. Эта система используется в основном для измерительных целей, а первые три системы — для модуляции света.

Ориентация кристаллической пластиинки в оптической системе зависит от характера изменения эллипса сечения оптической индикатрисы и от поставленной задачи (измерение констант, модуляция света и пр.).

В случае эллиптического сечения индикатрисы пластиинка устанавливается в системе I нормально к ходу лучей или наклонно под определенным углом (*AT*- и *BT*-срезы кварца) в положение погасания. В этом положении пластиинка устанавливается, когда электрическое поле вызывает в основном поворот эллипса сечения индикатрисы при незначительной его деформации. Интенсивность пропускаемого света будет увеличиваться по мере возрастания напряженности поля, приложенного к кристаллу.

Если же эллипс под действием поля на кристалле только деформируется, пластиинка устанавливается в положение максимального просветления в отсутствие поля, т. е. так, что оси эллипса образуют угол  $45^\circ$  с плоскостями поляризации скрещенных поляризаторов. При наложении и изменении величины электрического поля интенсивность пропускаемого света будет изменяться. Свет, пропускаемый системой в отсутствие поля, может быть погашен при помощи введенного в систему компенсатора двупреломления (например, такой же точно пластиинки, но повернутой на  $90^\circ$  вокруг оси системы, что соответствует системе IV).

В случае кругового сечения индикатрисы могут быть использованы I, II и III системы. При этом, если под действием поля круг вытягивается в эллипс, без поля пластинка устанавливается так, чтобы главные оси этого эллипса были повернуты под углом  $45^\circ$  по отношению к направлениям колебаний скрещенных поляроидов. При этом по мере возрастания поля интенсивность света будет возрастать от нуля (в случае I и II систем), достигая максимума при разности хода в полволны.

Следует отметить, что в системе II с правым и левым циркулярными поляризаторами и анализаторами не требуется специальной ориентировки кристаллической пластиинки с круговым сечением индикатрисы. При

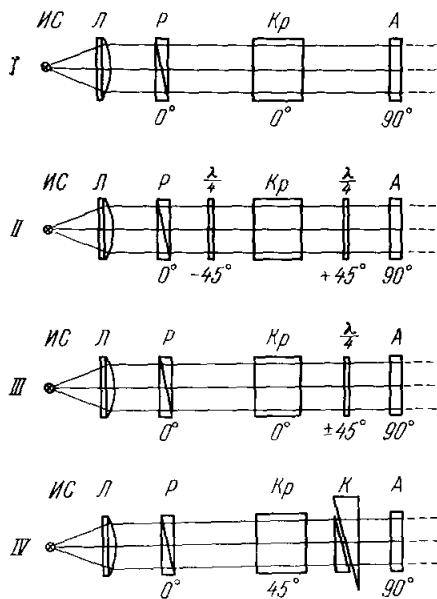


Рис. 2. Типы оптических систем для наблюдения электрооптического эффекта, модуляции и прерывания света.  
ИС — источник света; Л — линза; Р — поляризатор; А — анализатор;  $\lambda/4$  — четвертьвольновая пластиинка; Кр — кристалл; К — компенсатор. Градусы указывают ориентацию соответствующих элементов.

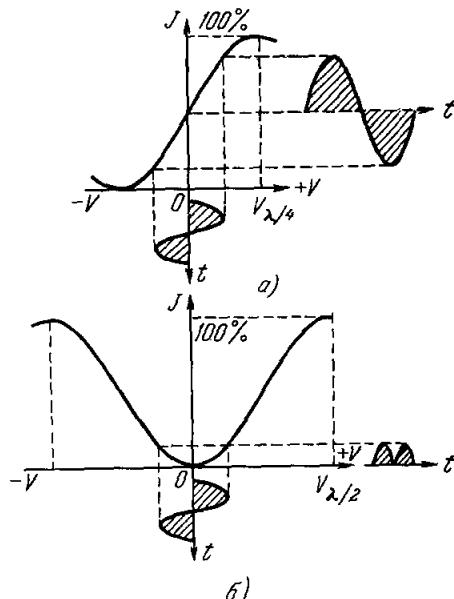


Рис. 3. Характер пропускания и модуляции света электрооптических систем:  
а) I, II, IV, б) III.  
J — пропускание; V — напряжение; t — время.

использовании системы III наличие пластиинки приводит к тому, что в отсутствие поля интенсивность пропускаемого света не равна нулю, а уменьшается или увеличивается в зависимости от направления вектора напряженности приложенного поля. Она уменьшается до нуля или увеличивается до максимума при такой величине поля, при которой возникает дополнительная разность хода в четверть волны света ( $\lambda/4$ ). Поэтому для получения полной модуляции света в системе III необходимо эффективное напряжение в два раза меньшее, чем в системах I и II.

В системах I, II и IV в отсутствие поля свет не пропускается, а частота модуляции в два раза больше частоты приложенного к кристаллу переменного электрического поля. В системе III, наоборот, в отсутствие поля на кристалле пропускается половина максимальной интенсивности света и при наложении на кристалл переменного поля свет модулируется с той же частотой. На рис. 3 приведены характеристики световой модуляции при использовании систем I, II, IV и системы III.

При приложении полей к кристаллам используются различные типы электродов. Непрозрачные электроды применяются в тех случаях, когда свет должен проходить через кристалл поперек поля. Прозрачные или решетчатые электроды применяются в тех случаях, когда свет должен проходить в направлении поля. Прозрачные электроды наносятся или непосредственно на поверхность кристалла (окись цинка, полупрозрачные золотые электроды), или на стеклянные пластиинки (закись олова), находящиеся в контакте с кристаллом. Иногда используются проводящие жидкостные электроды. Решетчатые электроды наносятся на поверхности кристалла в виде достаточно толстых пленок с малым сопротивлением. Наиболее рациональными по форме из таких электродов являются кольцевые и решетчатые.

В последнее время для получения сверхвысоких частот модуляции света кристалл помещают в пучность стоящей волны напряженности электрического поля в волноводе того или иного типа. При этом свет, проходящий через кристалл, имеет направление, совпадающее с вектором напряженности приложенного к кристаллу электрического поля или перпендикулярное к нему. Кристалл помещают иногда в бегущий СВЧ волне.

Прозрачные электроды из-за их большого сопротивления используются в низкочастотных модуляторах<sup>8, 9</sup> (до 100 ГГц) и при постоянных полях. Решетчатые электроды позволяют повысить частоту модуляции; при кольцевом электроде из индия она повышается до 50 МГц<sup>10</sup>, волноводная же техника приложения поля к кристаллу не устанавливает определенного предела по частоте. Практически осуществлено измерение диэлектрической проницаемости с использованием СВЧ техники на частоте 36 ГГц<sup>11</sup>.

### 3. НЕКОТОРЫЕ ЗАМЕЧАНИЯ ПО НЕПОСРЕДСТВЕННОМУ ОПРЕДЕЛЕНИЮ ЭЛЕКТРООПТИЧЕСКИХ КОЭФФИЦИЕНТОВ

В тетрагональных кристаллах ADP ( $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ ) и KDP ( $\text{KH}_2\text{PO}_4$ ) \* под действием поля  $E_z$  (вдоль оптической оси) круговое  $z$ -сечение оптической индикатрисы вытягивается в эллипс, ориентированный под углом  $\pm 45^\circ$  к кристаллофизическим осям. При использовании системы I интенсивность света, пропускаемого вдоль оси, при соответственной установке кристалла в зависимости от поля  $E_z$  выражается следующей формулой<sup>12</sup>:

$$J = \frac{I}{I_0} = \sin^2 \frac{\pi V n_0^3 r_{63}}{\lambda}, \quad (17)$$

где  $\lambda$  — длина волны,  $n_0$  — обычновенный показатель преломления,  $V = E_z d$  — напряжение на кристалле. Из формулы следует, что интенсивность будет максимальной ( $J = 1$ ) при напряжении  $V'$ , обеспечивающем разность хода  $\lambda/2$ , т. е. при условии

$$r_{63} = \frac{\lambda}{2V' n_0^3}. \quad (18)$$

По приведенной формуле, пропуская через кристалл монохроматический свет разных длин волн и измеряя соответствующие напряжения  $V'$ , необходимые для получения разности хода  $\lambda/2$ , можно определить электрооптический коэффициент  $r_{63}$  и его дисперсию.

\*) Кристаллы ADP и KDP принадлежат к классу  $V_d$  (зеркальная ось четвертого порядка — оптическая ось кристалла, две перпендикулярные к ней оси второго порядка и две плоскости симметрии, проходящие через зеркальную ось четвертого порядка и образующие углы  $45^\circ$  с осями второго порядка).

Используя систему II, электрооптический коэффициент  $r_{63}$  в кристаллах типа АДР можно определить по углу компенсации, т. е. по углу, на который необходимо повернуть анализатор, чтобы скомпенсировать (привести к минимуму) интенсивность света, полученную при данном напряжении на кристалле. Угол компенсации  $\Phi$  зависит линейно от величины напряжения на кристалле

$$\Phi = \frac{r_{63} n_0^2 \pi}{\lambda} V,$$

что дает возможность определить  $r_{63}$  при любом напряжении на кристалле.

Вид интерференционной коноскопической картины, возникающей при прохождении линейно поляризованного и циркулярно поляризованного

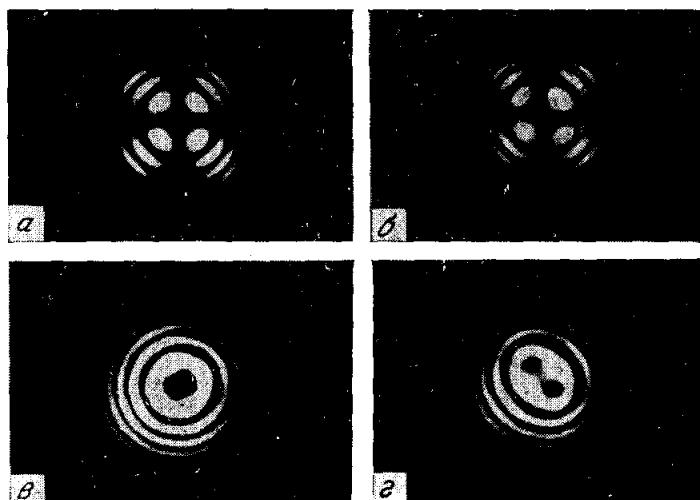


Рис. 4. Интерференционные коноскопические картины, получаемые при прохождении света через пластинку  $z$ -среза кристалла АДР.

Линейно поляризованный свет, поляризаторы скрещены: а) без поля; б) при поле  $V_z = 5$  кв. Циркулярно поляризованный свет, темные точки соответствуют выходу оптических осей: в) без поля; г) при поле  $V=5$  кв.

света через пластину  $z$ -среза кристаллов, имеющих симметрию АДР и КДР, представлен на рис. 4.

Выше мы уже отмечали, что система I используется и в тех случаях, когда угол поворота оптической индикатрисы зависит от поля  $E$ . Зная зависимость угла поворота индикатрисы от напряжения на кристалле, по экспериментально измеренным углам поворота оптической индикатрисы, соответствующим данному напряжению на кристалле, можно определить соответствующие электрооптические коэффициенты. Так, в кристаллах пентаэритрита при действии поля перпендикулярно к плоскости спайности, т. е. в направлении оси симметрии 2, и пропускании света в том же направлении, соответствующее сечение оптической индикатрисы, которое, как оказывается, в отсутствие поля является эллиптическим<sup>13</sup>, поворачивается на угол  $\xi_2$ , причем<sup>14</sup>

$$\operatorname{tg} 2\xi_2 = \frac{2r_{52}E_y}{(a_0^2 - c_0^2) + (r_{42} - r_{32}) E_y}, \quad (19)$$

где  $a_0$  и  $c_0$  — обратные величины главных показателей преломления в данном сечении в отсутствие поля. Определив экспериментально значения углов  $\xi_2$  при двух разных значениях напряжения на кристалле и составив по этим измерениям систему двух уравнений (19), можно определить  $r_{52}$  и  $r_{12} = r_{32}$ .

В кристаллах, принадлежащих к классу  $D_3$ , в частности, в кристаллах кварца, измерение электрооптических коэффициентов проще всего проводить с использованием двух пластинок  $y$ -среза, расположенных между скрещенными николями и установленных так, чтобы компенсировать двупреломление (ось  $x$  первой пластиинки совпадает с осью  $z$  второй и наоборот). Электрическое поле в этом случае прикладывается к одной из пластинок и ориентировано по оси  $x$ , а свет распространяется по  $y$ .

Для случая ориентации главных осей оптической индикатрисы указанных пластинок под углом  $\pm 45^\circ$  по отношению к плоскостям поляризации николей, в соответствии с формулой интенсивности света для этого случая, полное (максимальное) просветление системы будет иметь место при создании полем разности хода в  $\lambda/2$

$$\frac{1}{2} \frac{\pi d_y r_{11} n_0^3 E'_x}{\lambda} = \frac{\pi}{2}. \quad (20)$$

Здесь  $d_y$  — толщина пластиинки в направлении оси  $y$ ,  $n_0$  — обычновенный показатель преломления кристалла,  $\lambda$  — длина волны используемого света и  $E'_x$  — напряженность поля, обеспечивающая разность хода  $\lambda/2$ . Из (20) электрооптический коэффициент  $r_{11}$  равен

$$r_{11} = \frac{\lambda}{E'_x d_y n_0^3}. \quad (21)$$

В случае кубических кристаллов, принадлежащих к классу  $T_d$  ( $ZnS$ ,  $CuCl$ , уротропин), электрооптические коэффициенты сравнительно просто определить, по-разному направляя поле и свет. Наиболее просто, однако, исследовать поперечный эффект — прикладывать поле по направлению [110], посыпая свет в направлении [110]. Возникающее при приложении поля двупреломление для указанного направления света составляет  $\frac{1}{2} n_0^3 r_{41} E$ . При толщине пластиинки в направлении распространения  $d$  в этом случае обеспечивается разность хода

$$\Gamma = \frac{\pi}{\lambda} d n_0^3 r_{41} E, \quad (22)$$

где  $n_0$  — обычновенный показатель преломления,  $E$  — напряженность поля,  $\lambda$  — длина волны света. Зная двупреломление или разность хода, таким образом можно определить величину коэффициента  $r_{41}$ .

#### 4. ЛИНЕЙНЫЙ ЭЛЕКТРООПТИЧЕСКИЙ ЭФФЕКТ В ЛИНЕЙНЫХ ДИЭЛЕКТРИКАХ

Как уже отмечалось выше, все кристаллы пьезоэлектриков в принципе должны обладать линейным электрооптическим эффектом. Это следует хотя бы из того обстоятельства, что последний описывается полярным тензором третьего ранга, совпадающим для всех кристаллов с пьезоэлектрическим тензором. Следует, однако, указать, что из-за малости эффекта, трудности его обнаружения и измерения, а также незначительных практических применений электрооптических свойств кристаллов

(что, правда, имело место только до последнего времени), электрооптические свойства изучены только у весьма небольшого числа кристаллов (меньше двух десятков). Необходимо добавить, что у большинства этих кристаллов электрооптические свойства изучены не полностью.

Кварц и турмалин были первыми кристаллами, в которых был обнаружен электрооптический эффект<sup>1, 15, 16</sup>. В турмалине определен лишь один электрооптический коэффициент  $r_{22}$  (табл. III).

Таблица III

## Электрооптические коэффициенты некоторых линейных диэлектриков

Кристалл	Симметрия	$r_{ij} \cdot 10^8$ CGSE	Напряжения, необходимые для создания разности хода $\lambda/2$ ( $\lambda=5461\text{Å}$ ), кв	Литература
1. Кварц	$D_3$	$r_{11}=0,59$ $r_{41}=4,4$	~33	1, 15-20
2. Турмалин	$C_{3v}$	$r_{22}=0,9$		1
3. $\text{NaClO}_3$	$T$	$r_{41}=1,19$	200	1
4. $\text{ZnS}$	$T_d$	$r_{41}=5,0$	~40	21, 22
5. $\text{CuCl}$	$T_d$	$r_{41}=18,4$	6,2	23
6. Пентаэритрит	$S_4(C_2)$	$r_{52}=4,38$ $r_{32}-r_{12}=2,09$		14
7. $\text{CdS}$	$C_{6v}$	$r_{51}=11,1$		24
8. Уротропин	$T_d$	$r_{41}=5,4$	~15	25, 26
9. $\text{GaAs}$	$T_d$	$r_{41}=12,5$		27
10. $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_6$	$D_3$	$r_{11}=0,79$		25
11. $\text{Cs}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6$	$D_3$	$r_{11}=3,00$		25
12. $(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6)_2 \cdot \text{NaBr} \cdot \text{H}_2\text{O}$	$D_3$	$r_{11}=0,30$		25
13. $\text{LiKSO}_4$	$C_6$	$r_{11}-r_{33}=4,80$		25
14. $(\text{NH}_4)_2\text{Cd}_2(\text{SO}_4)_3$	$T_d$	$n_0^3 r_{41}=8,70$		28
15. $(\text{NH}_4)_2\text{Mn}_2(\text{SO}_4)_3$	$T_d$	$n_0^3 r_{41}=6,30$		28
16. $\text{Na}_3\text{SbS}_4 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	$T$	$n_0^3 r_{41}=16,32$		29
17. $\text{ZnSe}$	$T_d$	$r_{41}=4,82$		30
18. $\text{Na}_8(\text{AlSiO}_4)(\text{OHCl})_2$	$T_d$	$r_{41}=5,00$		31

В кварце измерены оба электрооптических коэффициента  $r_{11}$  и  $r_{41}$ . Электрооптические свойства кристаллов можно интерпретировать характеристическими поверхностями полярных тензоров третьего ранга. Для кварца характеристическая поверхность электрооптических свойств (линейного эффекта) целиком аналогична характеристической поверхности пьезоэффеクта.

Применительно к использованию кварца для модуляции и, в частности, в светодальномерах, исследовались электрооптические свойства пластин  $AT$ - и  $BT$ -срезов<sup>41-45</sup>. На срезах  $BT$  получено, что в постоянном поле  $E_y = E \sin 49^\circ$  изменение обыкновенного показателя преломления при изменении напряженности поля на 1 CGSE равно величине  $\frac{\Delta n_0}{\Delta E_y} = 3,3 \cdot 10^{-8}$ , а в переменном поле на резонансной частоте это изменение равно  $3,3 \cdot 10^{-5}$ . Таким образом, в соответствии с высокой добротностью кварца, одно и то же переменное поле при резонансных колебаниях вызывает изменение показателя преломления в 1000 раз большее, чем постоянное. Но следует отметить, что используя пластинки кварца, работающие на резонансной частоте, не удается получить 100%-ную модуляцию

света, так как требуемые для этого поля оказываются большие тех, при которых кварц разрушается из-за слишком больших деформаций.

Приведенные в табл. III значения электрооптических коэффициентов кварца соответствуют суммарному эффекту — истинному и ложному. Используя выражение (12), однако, нетрудно оценить долю ложного эффекта. Расчет показывает, что  $\sim 80\%$  коэффициента  $r_{11}$  характеризует истинный эффект, а  $\sim 20\%$  — ложный. По-видимому, вообще доля ложного электрооптического эффекта в линейных пьезоэлектриках выше доли спонтанного ложного электрооптического эффекта в сегнетоэлектриках (см. ниже), по крайней мере в области фазового перехода.

Электрооптические свойства изучены за последнее время в ряде других тригональных кристаллов ( $K_2S_2O_6$ ,  $Cs_2C_4H_4O_6$ ,  $(C_6H_{12}O_6)_2 \cdot NaBr \cdot H_2O$ ), в гексагональном кристалле  $LiKSO_4$ . Сведения об их электрооптических свойствах также приведены в табл. III.

Электрооптические свойства изучены в ряде кубических линейных диэлектриках: хлорате натрия  $NaClO_3$ , сфалерите  $ZnS$ , хлористой меди  $CuCl$ , арсениде галия  $GaAs$ , уротропине ( $C_6H_{12}N_4$ ), лангбейните  $[NH_4]_2Cd_2(SO_4)_3$ ,  $[NH_4]_2Mn_2(SO_4)_3$ , в кристаллах содалита  $[Na_8(AlSiO_4)(OHCl)_2 \cdot ZnSe]$  и некоторых других. Электрооптические свойства кубических кристаллов вообще привлекают значительный интерес благодаря возможности использовать при работе с этими кристаллами источники света, имеющие большие угловые апертуры. Значения электрооптических коэффициентов этих кристаллов приведены в табл. III. Велик по сравнению с другими линейными диэлектриками электрооптический коэффициент  $r_{41}$  в  $CuCl$ . К сожалению, эти кристаллы хорошего качества трудно получить искусственным путем.

Весьма своеобразны электрооптические свойства кристаллов пентаэритрита  $C(CH_2OH)_4$ . Оказалось<sup>13</sup>, что отдельные пирамиды роста этого кристалла, по-видимому, из-за механических напряжений, возникающих при росте, имеют моноклинную симметрию (класс  $C_2$ ), в то время как кристалл, образованный из четырех пирамид роста, имеет симметрию  $S_4$ . Эта же симметрия устанавливается и из рентгеновских исследований кристалла. Исследование электрооптических свойств пентаэритрита выполнено только на моноклинно-искаженных образцах. В соответствии с симметрией так искаженного кристалла (класс  $C_2$ ), он имеет восемь независимых электрооптических коэффициентов (ось 2 кристалла выбрана за ось  $y$ ). Экспериментально определены коэффициенты  $r_{52}$  и разность  $r_{32} - r_{12}$  (см. табл. III). Поле в опытах прикладывалось в направлении оси  $y$ , свет распространялся в направлении оси  $y$  пластиинки, помещенной между полароидами. Расчет коэффициента  $r_{52}$  производился по углу поворота оптической индикатрисы под действием указанного поля (см. уравнение (19)).

Электрооптические свойства недавно обнаружены у гексагонального кристалла  $CdS$  (класс  $C_{6h}$ ). Значение пьезокоэффициента  $r_{52}$  для этого кристалла также дано в табл. III. Наличие электрооптических свойств в кристаллах  $CdS$  представляет значительный интерес в связи с тем, что, используя эти кристаллы, можно производить усиление ультразвука с помощью электронов проводимости (возбуждаемых за счет внутреннего фотоэффекта).

## 5. ЛИНЕЙНЫЙ ЭЛЕКТРООПТИЧЕСКИЙ ЭФФЕКТ В СЕГНЕТОЭЛЕКТРИКАХ

Электрооптические свойства сегнетоэлектриков существенно зависят от того, электрически закорочен ( $E = \text{const}$ ) или разомкнут ( $D = \text{const}$ ) кристалл в процессе измерения. Из уравнения (8) следует, что коэффи-

циент  $r_{ijk}$  определяется в условиях постоянства напряженности электрического поля, а коэффициент  $m_{ijk}$  — в условиях постоянства электрической индукции. Известно, что ряд коэффициентов, характеризующих свойства сегнетоэлектриков в области фазового перехода (упругие коэффициенты, пьезоэффициенты), меняются в указанной области несущественно, если они измеряются в режиме постоянства индукции (разомкнутое состояние), и меняются существенно, если их измерять при постоянном поле (закороченное состояние). Как оказывается, аналогичное положение дел имеет место и для электрооптических коэффициентов. При  $D = \text{const}$  электрооптический эффект не зависит от изменения диэлектрической проницаемости  $\epsilon$  кристалла. Электрооптический эффект зависит, однако, от изменений  $\epsilon$ , если потребовать постоянства напряженности поля. Таким образом, в этом, последнем, случае электрооптический эффект будет определяться не только спонтанной поляризацией, но и дополнительным зарядом, полученным извне. Другими словами, электрооптические свойства сегнетоэлектриков более целесообразно описывать уравнением (9) и характеризовать коэффициентом  $m_{ijk}$ . Этот коэффициент, как показывают исследования ряда сегнетоэлектриков, не имеет аномалий в области фазового перехода.

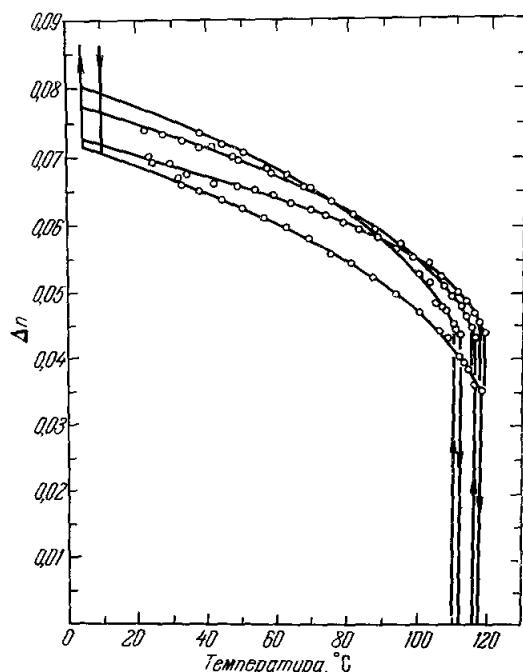


Рис. 6. Двупреломление четырех различных кристаллов тетрагонального  $\text{BaTiO}_3$  в зависимости от температуры (по Майерхорферу<sup>57</sup>).

изменение показателей преломления  $\Delta n = -0,03$ . Это позволяет оценить электрооптический коэффициент  $m_{33}$  кристалла:

$$m_{33} = 1,87 \cdot 10^{-7} \text{ CGSE}.$$

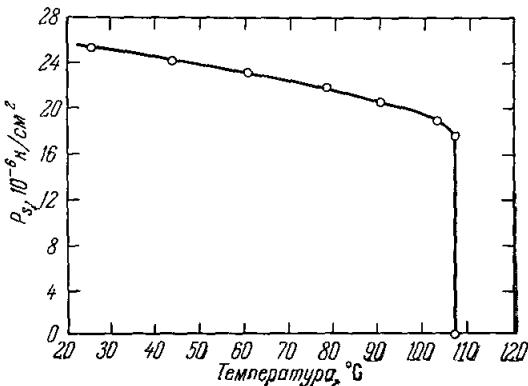


Рис. 5. Зависимость спонтанной поляризации от температуры для  $\text{BaTiO}_3$  (по Мерцу<sup>56</sup>).

Спонтанный электрооптический эффект в титанате бария ( $\text{BaTiO}_3$ ) можно оценить, используя зависимость спонтанной поляризации (рис. 5) и показателей преломления (рис. 6) от температуры. Согласно этим рисункам в тетрагональной модификации (которая обладает линейным электрооптическим эффектом), приращению поляризации в  $8 \cdot 10^{-6} \text{ C/cm}^2$  соответствует изменение показателей преломления  $\Delta n = -0,03$ . Это позволяет оценить электрооптический коэффициент  $m_{33}$  кристалла:

Оценка произведения  $pg$  (см. второе из уравнений (12)) показывает, что только 5% этой величины может быть отнесено за счет ложного электрооптического эффекта. Описаний прямых измерений электрооптических свойств тетрагональной модификации  $\text{BaTiO}_3$  в литературе не имеется.

Из всех сегнетоэлектриков наиболее детально исследован линейный электрооптический эффект в кристаллах KDP. Следует отметить, что вообще высокие электрооптические свойства этого кристалла (и других, ему изоморфных соединений) способствовали в значительной мере изучению и применению электрооптических свойств кристаллов вообще.

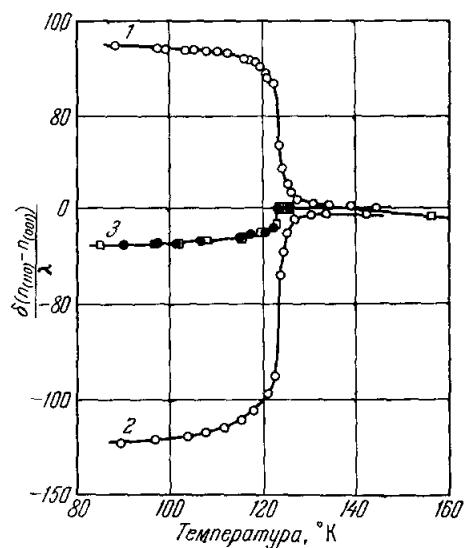


Рис. 7. Спонтанное изменение двойного лучепреломления кристалла  $\text{KН}_2\text{РO}_4$ .

1 — Кристалл «заполяризован» «вверх» полем  $+3000 \text{ е}\cdot\text{см}^{-1}$ ; 2 — кристалл «заполяризован» «вниз» полем  $-3000 \text{ е}\cdot\text{см}^{-1}$ , 3 — кривая, полученная путем усреднения соответствующих значений для кривых 1 и 2, идентичная кривой для разомкнутого кристалла (по Цвикеру и Шереру<sup>32</sup>)

скости (001) — с его растяжением и  $[1\bar{1}0]$ . Зависимость приращения двупреломления, вызываемого спонтанной поляризацией, как функция температуры приведена на рис. 7. Это приращение накладывается на отмеченное выше имевшееся двупреломление.

В соответствии с уравнением (12) и табл. I спонтанное приращение поляризационной константы  $a_6$  в  $\text{KН}_2\text{РO}_4$  за счет линейного электрооптического эффекта может быть найдено из выражения

$$a_6 = (m_{63}^* + p_{66}g_{36}) P_s \quad (23)$$

или, через показатели преломления, из выражения

$$\frac{1}{n_1'^2} - \frac{1}{n_1^2} = (m_{63}^* + p_{66}g_{36}) P_s, \quad (24)$$

в котором штрих у показателя преломления соответствует его новому значению после фазового перехода в сегнетоэлектрической области. Значение коэффициента  $m_{63}$  может быть найдено из последнего уравнения, если будет известна величина показателя преломления  $n_1'$  (величина  $p_{66}$  может быть принята такой:  $p_{66} = -2 \cdot 10^{-2} \text{ CGSE}$ ,  $g_{36} = 5 \cdot 10^{-7} \text{ CGSE}$ ).

Рис. 7 позволяет рассчитать величину этого коэффициента. Действительно, две ветви 1 и 2 соответствуют: 1 — увеличению двупреломления, являющегося разностью между наибольшим показателем преломления  $n'_1 = (n_1 + \alpha)$  и показателем  $n'_3$ , и 2 — уменьшению двупреломления, являющегося в этом случае разностью между уменьшившимся показателем  $n'_2 = (n_1 - \alpha)$  и показателем  $n'_3$  ( $\alpha$  — величина, характеризующая изменение коэффициентов  $n_1 = n_2$  при возникновении спонтанной поляризации; изменение направления поля, ориентирующего домены в условиях

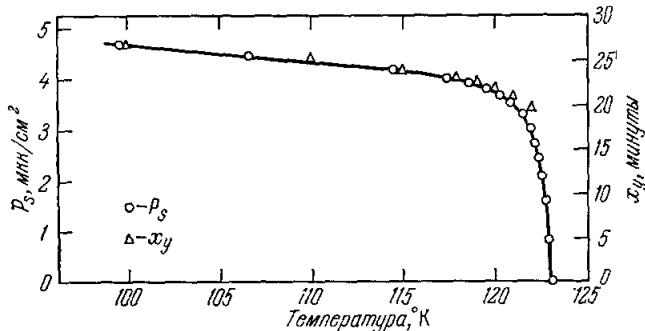


Рис. 8. Спонтанная поляризация и спонтанный сдвиг как функция температуры для  $\text{KН}_2\text{РO}_4$  (по Арксу и Бентлу<sup>58</sup>).

опыта, приводит к измерениям именно указанных разностей, так как изменение направления поляризации доменов меняет длинные оси оптической индикаторы на короткие (и наоборот)). Итак, из рис. 7 для температуры 100°К имеем

$$n_1 + \alpha - n'_3 - \Delta n = 85,5893 \cdot 10^{-8}, \quad n_1 - \alpha - n'_3 - \Delta n = -120,5893 \cdot 10^{-8}. \quad (25)$$

Принимая  $\Delta n = -0,0411$ , из (25) получим  $n'_1 = n_1 + \alpha = 1,5155$ ,  $n'_2 = -n_1 - \alpha = 1,5035$ ,  $n'_3 = 1,4694$ . Подставляя теперь в (24) значение  $n'_1 = 1,5155^*$ ,  $P_s = 4 \cdot 10^3 \text{ CGSE}$  (из рис. 8), величина  $m_{63}$  оценивается как  $-2,43 \cdot 10^{-7}$ , что дает для коэффициента  $m_{63}^*$  значение  $m_{63}^* = -2,33 \cdot 10^{-7} \text{ CGSE}$ . Соотношение между величиной  $m_{63}^*$  и произведением  $p_{66}g_{36}$  показывает, что 96 % электрооптического коэффициента в  $\text{KН}_2\text{РO}_4$  при фазовом переходе составляет истинный линейный электрооптический эффект и 4 % — ложный электрооптический эффект, обусловленный пьезооптическим эффектом за счет обратного пьезоэлектрического эффекта.

Если считать, что коэффициент  $m_{63}$  примерно одинаков в сегнетоэлектрической и параэлектрической модификациях, то, используя его приведенное значение, можно оценить электрооптический коэффициент  $r_{63}$  для KDP. Принимая для KDP при комнатной температуре поляризуемость  $\alpha = 1,67$  ( $s \approx 22$ ), получим

$$r_{63} = -40,6 \cdot 10^{-8} \text{ CGSE}.$$

Известен ряд исследований, посвященных измерениям «наведенного» внешним электрическим полем электрооптического эффекта кристал-

\* ) Следует иметь в виду, что при изменении температуры кристалла не все изменения оптической индикаторы связаны с изменениями спонтанной поляризации (т. е. не все указанные изменения составляют спонтанный электрооптический эффект). При изменении температуры оптические свойства частично меняются и за счет теплового расширения кристалла (так называемый «термооптический эффект»<sup>67,68</sup>).

лов KDP. Экспериментальное определение величины коэффициента  $r_{63}$  может быть проведено как по методу, изложенному в п. 3, так и другими методами.

В частности, для определения этого коэффициента изучался<sup>32</sup> «продольный» электрооптический эффект в KDP (поле и свет по оси  $z$ ) и «поперечный» (поле по оси  $z$ , а свет по направлению  $[110]$  или  $[1\bar{1}0]$ ).

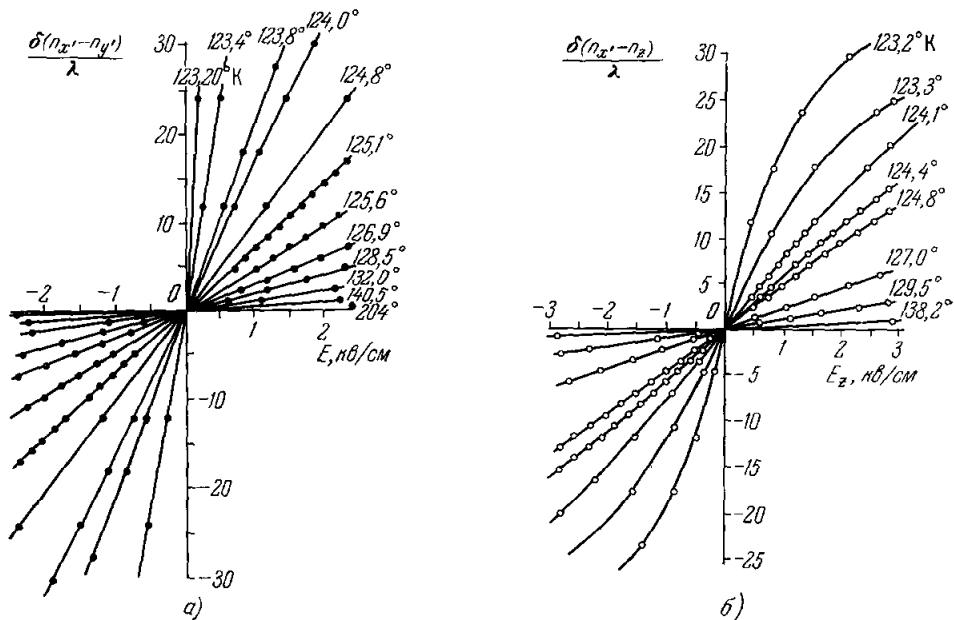


Рис. 9. Зависимость относительного изменения двупреломления кристалла KDP от напряженности поля  $E_z$  при разных температурах выше точки Кюри (по Цвикеру и Шереру<sup>32</sup>).

$$a) \frac{\delta(n_{x'} - n_{y'})}{\lambda} = \frac{\delta(n_{110} - n_{1\bar{1}0})}{\lambda} = f(E_z), \quad b) \frac{\delta(n_{x'} - n_z)}{\lambda} = \frac{\delta(n_{110} - n_{001})}{\lambda} = f(E_z).$$

Использование уравнения оптической индикатрисы при поле по оси  $z$  (индекс оси 3) для этого класса кристаллов

$$\frac{x'^2}{n_1^2} (1 + r_{63} n_1^2 E_3) + \frac{y'^2}{n_1^2} (1 - r_{63} n_1^2 E_3) + \frac{z^2}{n_3^2} = 1 \quad (26)$$

приводит (при «продольном» эффекте) к выражению

$$n_{x'} - n_{y'} \cong n_1^3 r_{63} E_3, \quad (27)$$

из которого может быть вычислена величина  $r_{63}$ , если известна величина двупреломления, возникшего под действием поля, и показатель  $n_1$  (рис. 9, а). Аналогичные соотношения получаются и при «поперечном» эффекте (рис. 9, б):

$$\left. \begin{aligned} n_z - n_{x'} &\cong (n_3 - n_1) + \frac{1}{2} n_1^3 r_{63} E_3, \\ n_z - n_{y'} &\cong (n_3 - n_1) - \frac{1}{2} n_1^3 r_{63} E_3. \end{aligned} \right\} \quad (28)$$

Наблюдаемое при поперечном эффекте значительное отклонение от линейной связи между относительным приращением двупреломления и полем вблизи температуры Кюри связано с квадратичным электроопти-

ческим эффектом и обусловлено изменением коэффициента  $n_z$ . Действительно, коэффициент  $n_z$  может изменяться при поле  $E_3$  только пропорционально квадрату этого поля (см. ниже уравнение (35)). При температурах, далеких от  $T_k$ , изменение  $n_z$ , по-видимому, выражено слабо, и линейная связь величины  $\delta(n_x - n_z)/\lambda$  с  $E_3$  обусловлена главным образом линейным эффектом — изменением  $n_x$ , пропорциональным полю.

Расчетные значения  $r_{63}$ , в зависимости от температуры, полученные из измерений при «продольном» и «поперечном» эффектах, совпадают (рис. 10). Из рисунка следует, что коэффициент  $r_{63}$  подчиняется выше  $T_k$  закону Юри — Вейсса и имеет аномально большое значение в точке перехода. Аномалии  $r_{63}$  следуют аномалиям  $\epsilon_c$  и являются прямым следствием аномалий  $\epsilon_c$ . Отсюда непосредственно следует, что электронная поляризуемость в кристаллах KDP изменяется с температурой так же, как общая поляризуемость, обусловленная всеми механизмами.

Многочисленные измерения коэффициента  $r_{63}$  KDP, в том числе приведенные на рис. 10, дают при комнатной температуре для  $r_{63}$  значение

$$r_{63} \approx -30 \cdot 10^{-8} \text{ CGSE},$$

которое удовлетворительно согласуется с приведенным выше значением  $r_{63}$ , оцененным через величину коэффициента  $m_{63}$  в точке фазового перехода.

При приложении к кристаллу переменных электрических полей низкой частоты соблюдаются условия измерения свободного кристалла (определяется коэффициент  $r$ ). При частотах более высоких, чем резонансная частота колебаний образца, его деформация не успевает следовать за полем, кристалл перестает быть механически свободным. В этом случае в кристалле будет проявляться истинный электрооптический эффект, описываемый коэффициентом  $r^*$ . Таким образом, измеряя электрооптический эффект в кристалле на низкой частоте и на частоте более высокой, чем частота пьезоэлектрического резонанса, можно определить разницу между полным и истинным эффектами. Эту же разницу можно оценить из расчета, используя уравнения (см. (11) и (12)) \*):

$$\left. \begin{aligned} r_{ijk} - r_{ijk}^* &= p_{ijlm} d_{klm}, \\ r_{ijk} - r_{ijk}^* &= \pi_{ijlm} e_{klm} \end{aligned} \right\} \quad (29)$$

(где  $d$  и  $e$  — пьезоэлектрические коэффициенты).

Соотношение между полным и истинным электрооптическими эффектами соответствует соотношению между поляризуемостями свободного

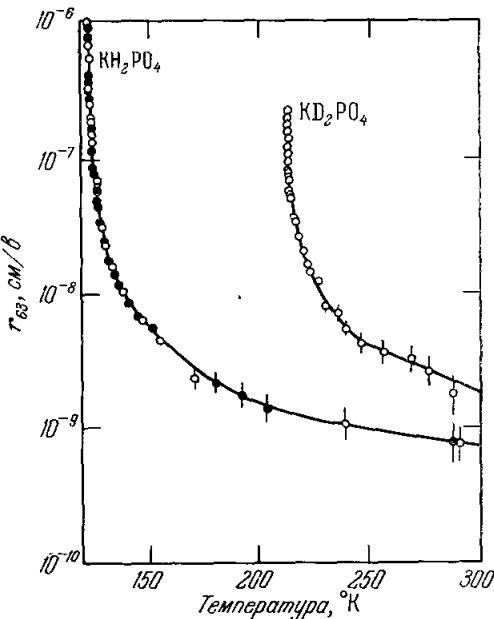


Рис. 10. Зависимость электрооптического коэффициента  $r_{63}$  в кристаллах  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  и  $\text{KD}_2\text{PO}_4$  от температуры выше точки Юри (по Цвикеру и Шереру <sup>32</sup>).

\* ) Аналогично можно оценить разницу между полным и истинным электрооптическими эффектами через коэффициенты  $m_{ijk}$ .

и зажатого кристаллов. В свою очередь это (последнее) соотношение характеризует электромеханическую связь в кристалле: при прочих равных условиях ложный электрооптический эффект выше в том кристалле, в котором выше коэффициент электромеханической связи  $k$ .

В кристаллах KDP (и ADP)  $\epsilon$  не зависит от частоты вплоть до частот  $\sim 10^{10}$  Гц. Следует ожидать в связи с этим и независимости электрооптических коэффициентов этих кристаллов от частоты вплоть до длин волн сантиметрового диапазона.

Коэффициенты электрооптического эффекта, в соответствии с их определением, должны зависеть от длины волны света в той мере, в какой показатели преломления (поляризационные константы) зависят от этой длины волны. Таким образом, в общем случае должна иметь место дисперсия коэффициентов электрооптического эффекта. На рис. 11 приведен график, характеризующий дисперсию коэффициентов  $r_{63}$  в кристаллах KDP и ADP.

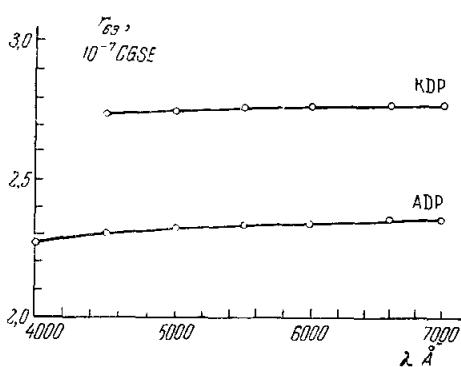


Рис. 11. Дисперсия электрооптического коэффициента  $r_{63}$  в кристаллах ADP и KDP (по Влоху<sup>59</sup>).

Все сказанное выше об электрооптическом эффекте сегнетоэлектриков относилось к монодоменным кристаллам. В случае кристаллов KDP (как, впрочем, и других) наличие доменов усложняет электрооптические явления. Так, в случае KDP возникновение спонтанной поляризации по оси  $z$  приводит к доменам противоположной ориентации; эллиптичес-

кие сечения оптических индикаторов противоположно ориентированных доменов в плоскости (001) кристалла повернуты друг по отношению к другу на  $90^\circ$ . Приложение электрического поля по оси  $z$  ориентирует все домены в одном направлении; переориентация доменов меняет знак электрооптического коэффициента в том смысле слова, что бывшая длинная ось оптической индикаторы становится короткой: приняв какую-либо из этих осей за  $x'$ , а её перпендикулярную за  $y'$ , будем иметь изменение знака разности  $n_x' - n_y'$ . Зависимость двупреломления от поля в сегнетоэлектрической области приобретает вид петель гистерезиса, аналогичный виду петель диэлектрического гистерезиса.

Значения электрооптического коэффициента  $r_{41}$  для KDP, а также коэффициентов  $r_{ij}$  для некоторых других изоморфных ему сегнетоэлектриков приведены в табл. IV<sup>12, 32-36</sup>.

Сегнетова соль (так же как и KDP) является интересным с точки зрения электрооптики кристаллом.

Выше верхней точки Кюри ( $+24^\circ\text{C}$ ) сегнетова соль, являясь ромбической, оптически двухосна и имеет показатели преломления  $n_1 = n_a = 1,4954$ ,  $n_2 = n_b = 1,4920$ ,  $n_3 = n_c = 1,4900$ . Плоскостью оптических осей является плоскость (010), а биссектрисой острого угла оптических осей (равного  $69^\circ 40'$ ) — ось  $a$ . Возникновение спонтанной поляризации в точке Кюри делает кристалл сегнетовой соли моноклинным (диэдрический осевой класс  $C_2$ ). В соответствии с симметрией паразелектрической модификации (класс  $V$ ) согласно табл. I, за счет спонтанного линейного электрооптического эффекта оптическая индикаторы кристалла (точнее, домена) поворачивается на угол  $\alpha$  вокруг оси  $a$ . Связь между углом  $\alpha$

Таблица IV  
Электрооптические коэффициенты некоторых сегнетоэлектриков

Кристалл	Симметрия	$r_{ij} \times 10^8$ CGSE	$m_{ij} \times 10^8$ CGSE	Напряжение, необходимое для создания разности хода $\lambda/2$ ( $\lambda=5461 \text{ \AA}$ ), кв
1. $\text{KH}_2\text{PO}_4$ (KDP)	$V_d$	$r_{63} = -30$ $r_{41} = 26$	$m_{63} = -24,3$	~8
2. $\text{KD}_2\text{PO}_4$	$V_d$	$r_{63} = -70$		3,4
3. $\text{KH}_2\text{AsO}_4$	$V_d$	$r_{63} = -39$		6,2
4. $\text{RbH}_2\text{PO}_4$	$V_d$	$r_{63} = -33$		7,3
5. $\text{KNaC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (сегнетова соль)	$V$	$r_{41} = -6$ $r_{52} = -5,1$ $r_{63} = 0,95$	$m_{41} = 2,24$	
6. $\text{BaTiO}_3$ (тетрагональная модификация)	$C_{4v}$		$m_{33} = 18,7$	
7. $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ (ADP)	$V_d$	$r_{63} = -25$ $r_{41} = 62$		~10
8. $\text{NH}_4\text{H}_2\text{AsO}_4$	$V_d$	$r_{63} = -19$		13

и величиной спонтанной поляризации через электрооптический коэффициент может быть найдена из уравнения индикатрисы для этого случая

$$\frac{x^2}{n_1^2} + \frac{y^2}{n_2^2} + \frac{z^2}{n_3^2} + 2m_{41}P_s r_{23} = 1, \quad (30)$$

из которого следует, что

$$\operatorname{tg} 2\alpha = \frac{2m_{41}P_s}{\frac{1}{n_2^2} - \frac{1}{n_3^2}}, \quad (31)$$

или, учитывая малость угла, получим для указанной связи соотношение

$$\alpha = \frac{m_{41}P_s}{\frac{1}{n_2^2} - \frac{1}{n_3^2}}. \quad (32)$$

Принимая для  $\alpha$  вблизи  $0^\circ$  С значение  $0,8^\circ$  (рис. 12), для  $P_s$  значение  $7,5 \cdot 10^2$  CGSE (рис. 13) и полагая, что показатели преломления  $n_2$  и  $n_3$  в рассматриваемом интервале температур меняются несущественно (см. ниже), получим величину  $m_{41} = 0,224 \cdot 10^{-7}$  CGSE, почти на порядок меньше аналогичного коэффициента  $m_{63}$  для  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ .

При определении величины  $m_{41}$  здесь использовалось значение угла поворота индикатрисы, наблюдаемое экспериментально. Этот угол обусловлен как истинным линейным эффектом, так и пьезооптическим эффектом, обусловленным обратным пьезоэлектрическим эффектом (сдвиг кристалла в плоскости (100)). Оценить соотношение между истинным и ложным эффектами можно, сравнив величину  $m_{41} = 0,224 \cdot 10^{-7}$  CGSE с величиной произведения  $p_{44}g_{14}$  (см. уравнение (12)). Принимая  $p_{44} = 0,009$  и  $g_{14} = 6,7 \cdot 10^{-7}$  CGSE, получим  $p_{44}g_{14} = 0,6 \cdot 10^{-8}$  CGSE, откуда следует, что ложный эффект в сегнетовой соли составляет около 27% истинного.

Принимая для сегнетовой соли при  $t = 0^\circ$  С диэлектрическую проницаемость  $\epsilon_a \approx 130$ , можно оценить значение коэффициента  $r_{41}$  по

коэффициенту  $m_{41}$ <sup>\*)</sup>:

$$r_{41} = 22,4 \cdot 10^{-8} \text{ CGSE.}$$

Это значение более чем в три раза превышает экспериментальное значение<sup>1, 37-40</sup> (см. табл. IV), определенное при комнатной температуре. В этой связи следует заметить, что приведенные выше оценки коэффициентов  $m_{41}$  и  $r_{41}$  можно рассматривать лишь как ориентировочные и что экспериментальные значения электрооптических коэффициентов сильно отличаются от образца к образцу.

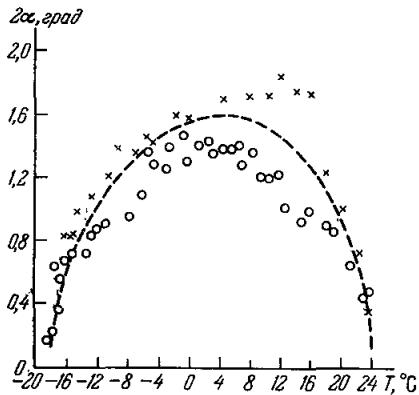


Рис. 12. Температурная зависимость угла между положениями погасания смежных доменов в пластинке  $a$ -реза кристалла сегнетовой соли (по Инденбому и Чернышевой<sup>60</sup>).

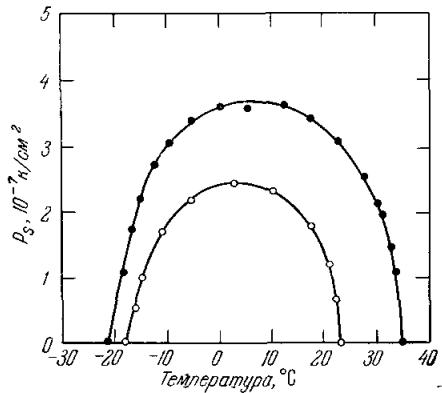


Рис. 13. Зависимость спонтанной поляризации от температуры для сегнетовой соли (по Хаблютцелю<sup>61</sup>).  
1—Обычная сегнетова соль; 2—дейтерированная.

В параэлектрической модификации (выше  $-124^\circ\text{C}$ )  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$  (ADP) обладает электрическими свойствами, близкими к свойствам  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  (KDP). Сопоставление свойств этих кристаллов можно провести по табл. IV.

С приближением к температуре антисегнетоэлектрического фазового перехода электрооптический коэффициент  $r_{63}$  свободного кристалла ADP возрастает согласно закону Кюри — Вейсса. Несмотря на то, что эта температура довольно низка,  $r_{63}$  имеет весьма высокое значение. По данным некоторых исследователей ложный («пьезоэлектрический») электрооптический эффект в ADP довольно велик и составляет более  $1/3$  полного эффекта (при  $20^\circ\text{C}$ )<sup>10</sup>. Примечательно высокое значение коэффициента  $r_{41}$  (при комнатной температуре) свидетельствует о высокой электронной поляризуемости кристаллов.

Возникновение спонтанной антиполяризации в  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$  делает кристалл (его домены) оптически двуосным. В соответствии с тензором линейного электрооптического эффекта для кристаллов класса  $V_d$  (табл. I), спонтанная антиполяризация сопровождается спонтанным линейным электрооптическим эффектом.

#### 6. КВАДРАТИЧНЫЙ ЭЛЕКТРООПТИЧЕСКИЙ ЭФФЕКТ

Наибольший интерес представляет квадратичный электрооптический эффект в центросимметричных кристаллах, так как в таких кристаллах линейный электрооптический эффект отсутствует, а квадратичный суще-

<sup>\*)</sup>  $r_{41} = \frac{\epsilon_a}{4\pi} m_{41}$ .

ствует в «чистом виде» и не маскируется (большим, чем квадратичный) линейным эффектом.

В некоторых кристаллах сегнетоэлектриков в паразелектрической центросимметричной области вблизи температуры Кюри электрооптический эффект сравнительно велик. Это в первую очередь относится к сегнетоэлектрикам со структурой кислородно-октаэдрического типа<sup>46</sup>.

В титанате бария вблизи точки Кюри ( $120^\circ\text{C}$ ) имеет место резкое изменение показателя преломления  $n_c = n_3$ . Этот коэффициент, будучи равным примерно 2,42 в кубической модификации, становится сразу же после перехода равным примерно 2,38. При комнатной температуре  $n_c \approx 2,35$  и, таким образом, тетрагональная модификация  $\text{BaTiO}_3$  является оптически отрицательной ( $\Delta n = n_c - n_a < 0$ ). Показатели преломления  $n_1 = n_a = n_2 = n_b$  кубической и тетрагональной модификаций практически не зависят от температуры. Сказанное хорошо иллюстрирует приведенная на рис. 6 зависимость двупреломления кристаллов от температуры.

Изменение оптических свойств при возникновении спонтанной поляризации может быть описано как спонтанный электрооптический эффект. Поскольку в паразелектрической модификации  $\text{BaTiO}_3$  не является пьезоэлектриком, электрооптический эффект в точке Кюри в нем является квадратичным. В соответствии с уравнением (15) приращение поляризационного коэффициента  $\Delta a_3$  при возникновении поляризации по оси  $c$  (индекс оси 3) будет записываться в виде

$$\Delta a_3 = (M_{33}^* \cdot p_{3m} Q_{m3}) P_s^2. \quad (33)$$

Учитывая соотношение

$$\Delta a_3 = \frac{1}{n_3'^2} - \frac{1}{n_3^2}$$

и принимая в точке Кюри  $n_3' = 2,38$ ,  $n_3 = 2,42$  ( $\Delta n = -0,04$ ),  $P_s = 54 \cdot 10^3 \text{ CGSE}$ , получим, что величина, стоящая в скобках в выражении (33), равна  $1,88 \cdot 10^{-12} \text{ CGSE}$ . Первый из членов в скобках, величина  $M^*$ , описывает истинный квадратичный электрооптический эффект, а второй — поправку к нему, возникающую за счет электрострикции кристалла. По значениям<sup>47</sup>  $Q_{33} (= Q_{11} = Q_{22}) = 1,17 \cdot 10^{-12} \text{ CGSE}$ ,  $Q_{12} = Q_{13} = -0,53 \cdot 10^{-12} \text{ CGSE}$ , полагая, что пьезооптические коэффициенты  $p_{3m}$  (как и для большинства ионных кристаллов) равны  $\sim 10^{-1}$ , можно оценить второй член в скобках как  $\sim 10^{-14} \text{ CGSE}$ . Это позволяет принять для коэффициента  $M_{33}^*$  значение  $M_{33}^* = 1,87 \cdot 10^{-12} \text{ CGSE}$ . Эта величина может быть принята и для характеристики квадратичного электрооптического эффекта  $\text{BaTiO}_3$  в паразелектрической модификации выше температуры Кюри ( $M_{33} \approx M_{33}^*$ ).

Таким образом, в титанате бария в точке Кюри имеет место квадратичный электрооптический эффект, 99% которого может быть оценено как истинный и 1% как ложный. Коэффициент  $M_{33}$ , как связанный с поляризацией, практически не зависит от температуры и примерно одинаков в паразелектрической и сегнетоэлектрической областях. Коэффициент  $L$ , однако, как связанный с напряженностью поля  $E$ , при росте  $\epsilon$ , по мере приближения к точке Кюри, также возрастает по закону Кюри — Вейсса. Имеющееся в литературе экспериментальное значение разности  $M_{33} - M_{12}$  ( $M_{33} = M_{11} = M_{22}$ ) для  $\text{BaTiO}_3$  приведено в табл. V<sup>48</sup>.

Высокие значения коэффициентов квадратичного электрооптического эффекта  $M_{pq}$  найдены в паразелектрической модификации  $\text{KTaO}_3$  ( $T_c \approx 1^\circ\text{K}$ ) в интервале температур  $2 - 77^\circ\text{K}$ , в  $\text{SrTiO}_3$  — в интервале температур  $4 - 300^\circ\text{K}$  и в  $\text{KTa}_{0,65}\text{Nb}_{0,35}\text{O}_3(\text{KTN})$  — в интервале температур

285 — 310° К ( $T_c \cong 283^{\circ}$  К). Сведения об этих коэффициентах также приведены в табл. V. Электрооптические свойства обнаружены<sup>49</sup> в кристаллах  $\text{LiNbO}_3$ .

Таблица V  
Коэффициенты квадратичного электрооптического эффекта  
для некоторых сегнетоэлектриков

Кристалл	Симметрия	Показатель преломления	$M \cdot 10^{12}$ CGSE
1. $\text{BaTiO}_3$	$O_h$	2,42	$M_{33} = 1,88$ $M_{11} - M_{12} = 1,44$
2. $\text{SrTiO}_3$	$O_h$	2,38	$M_{11} - M_{12} = 1,55$
3. $\text{KTaO}_3$	$O_h$	2,24	$M_{11} - M_{12} = 1,77$ $M_{44} = 1,33$
4. $\text{KTa}_{0,65}\text{Nb}_{0,35}\text{O}_3$	$O_h$	2,29	$M_{11} - M_{12} = 1,93$ $M_{11} = 1,5$ $M_{12} = 0,43$ $M_{44} = 1,83$
5. $\text{KH}_2\text{PO}_4$	$V_d$		$M_{33} = -2,86$
6. $\text{KNaC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (сегнетова соль)	$V$		$M_{11} = -1500$

Деформация оптической индикатрисы в направлении возникновения поляризации в KDP может быть обусловлена только квадратичным электрооптическим эффектом (электрооптический коэффициент  $m_{33}$  кристаллов класса  $V_d$  равен нулю; см. табл. I). Оценим величину коэффициента спонтанного квадратичного электрооптического эффекта в данном направлении из уравнения (15)

$$\Delta a_3 = (M_{33}^* + P_{3m}Q_{m3}) P_s^2, \quad (34)$$

которое через показатели преломления записывается в форме

$$\frac{1}{n_3'^2} - \frac{1}{n_3^2} = (M_{33}^* + P_{3m}Q_{m3}) P_s^2. \quad (35)$$

Принимая, в соответствии с приведенными выше данными,  $P_s = 14 \cdot 10^3$  CGSE ( $T = 100^{\circ}$  К),  $n_3' = 1,4694$ ,  $n_3 = 1,4684$ ,  $p = -2,0 \cdot 10^{-2}$ ,  $Q = 4,3 \cdot 10^{-12}$  CGSE, можно оценить коэффициент  $M_{33}$  для KDP:

$$M_{33} = -2,86 \cdot 10^{-12} \text{ CGSE}.$$

97 % этой величины составляет истиный эффект, 3 % — ложный.

Сравнение коэффициентов  $M_{33}$  для KDP и  $\text{BaTiO}_3$  показывает, что в KDP этот коэффициент примерно в полтора раза превышает соответствующую величину для  $\text{BaTiO}_3$ . В свою очередь подчеркнем тот факт, что  $\text{BaTiO}_3$  имеет исключительно высокий показатель преломления. Спонтанная поляризация в этом кристалле, по-видимому, доводит его электронную поляризуемость до состояния, близкого к насыщению. Именно этим можно объяснить тот факт, что оптическая диэлектрическая поляризуемость в тетрагональном  $\text{BaTiO}_3$  в направлении спонтанной поляризации ниже, чем в перпендикулярном направлении. В  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ , наоборот, показатели преломления малы. Спонтанная поляризация в этом случае не приводит к насыщению электронной поляризуемости (по крайней мере в направлении оси  $c$ ), что и обеспечивает для  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  большую (по сравнению с  $\text{BaTiO}_3$ ) величину коэффициента  $M_{33}^*$ .

Как и в случае  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ , электрооптический эффект в направлении спонтанной поляризации в сегнетовой соли является квадратичным. Величина коэффициента  $M_{11}$  этого эффекта находится из уравнения (15)

$$\Delta a_1 = (M_{11}^* + P_{1m}Q_{m1}) P_s^2 \quad (m = 1, 2 \dots 6) \quad (36)$$

или, что одно и то же, из уравнения

$$\frac{1}{n_1'^2} - \frac{1}{n_1^2} = (M_{11}^* + P_{1m}Q_{m1}) P_s^2.$$

Известно, что в рассматриваемом интервале температур ( $0 \rightarrow 30^\circ \text{C}$ ) коэффициент  $n_1$  сегнетовой соли с повышением температуры уменьшается линейно и что изменение этого коэффициента в указанном интервале составляет около 0,0014. Это позволяет оценить величину выражения

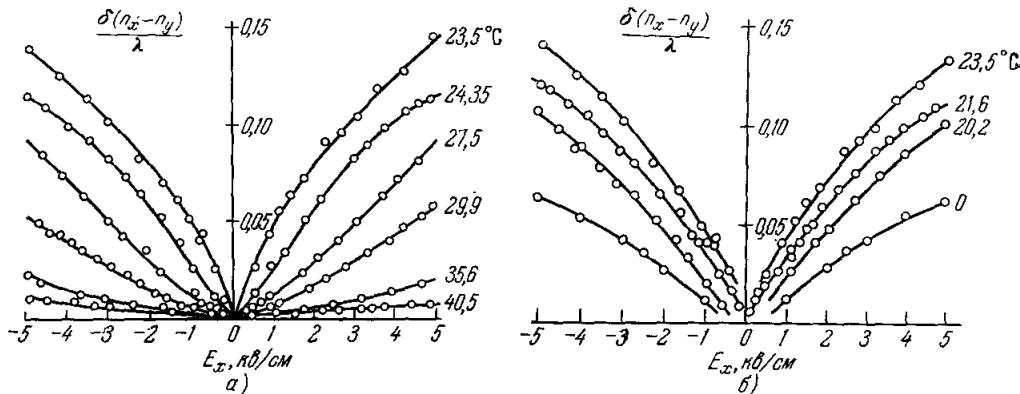


Рис. 14. Относительное изменение двупреломления сегнетовой соли в зависимости от напряженности поля  $E_x$  (по Мюллеру <sup>37</sup>).

а)  $\delta(n_x - n_y)/\lambda = f(E_x)$  при различных температурах выше верхней точки Кюри; б)  $\delta(n_x - n_y)/\lambda = f(E_x)$  при разных температурах в сегнетоэлектрической модификации.

в скобках в уравнении (36) как  $-1.5 \cdot 10^{-9}$  CGSE. Поскольку произведение  $P_{1m}Q_{m1}$  имеет порядок  $\sim 10^{-13}$ , приведенное значение может быть принято за величину коэффициента истинного квадратичного электрооптического эффекта  $M_{11}^* = -1.5 \cdot 10^{-9}$  CGSE. Весьма важным является тот факт, что этот коэффициент на три порядка превышает соответствующие коэффициенты для  $\text{BaTiO}_3$  и  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ . Это свидетельствует об исключительной «ненасыщенности» электронной поляризуемости в кристаллах сегнетовой соли в направлении сегнетоэлектрической оси.

Сегнетова соль была подвержена детальному исследованию «вынужденного» (под действием внешнего поля) электрооптического эффекта. Результаты исследования эффекта, характеризуемые приращением относительного двупреломления  $\delta(n_x - n_y)/\lambda$  для сегнетовой соли выше верхней точки Кюри (симметрия  $V$ , линейный эффект, характеризующий это приращение, отсутствует, так как в этом случае  $r_{11} = r_{21} = 0$ ), приведены на рис. 14, а.

На рис. 14, б приведено приращение относительного изменения разности показателей  $n_x$  и  $n_y$  в сегнетовой соли под действием поля  $E_x$  в сегнетоэлектрической области, ниже верхней точки Кюри. Из рис. 14, б видно, что указанная разность квадратично зависит от поля. Эта «квадратичность» может быть понята следующим образом. В сегнетовой соли ниже точки Кюри имеет место и линейный эффект (домены с симметрией

$C_2$  имеют отличные от нуля электрооптические коэффициенты ( $r_{11}$  и  $r_{21}$ ), и квадратичный. Именно благодаря наличию квадратичного эффекта связь между величиной  $\delta(n_x - n_y)/\lambda$  и полем отклоняется от линейной зависимости. Вклад квадратичного эффекта, как и следует из его определения, не должен меняться с изменением поля на противоположное. Вклад же линейного эффекта выглядит как вклад квадратичного эффекта за счет того, что при изменении направления внешнего поля домены переориентируются и характер искажения оптической индикаторы под действием поля остается тем же самым. Такая особенность линейного эффекта, связанная с переориентацией доменов, аналогична особенности пьезоэффекта полидоменного кристалла, состоящей в том, что указанный пьезоэффект выглядит как электрострикция<sup>2</sup>.

Сопоставление изменений показателей преломления с величиной спонтанной поляризации в сульфате аммония  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ <sup>50</sup> приводит к большому (как и в случае сегнетовой соли) значению коэффициента  $M'_{33} = 1,9 \cdot 10^{-9}$  CGSE.

## 7. ПРАКТИЧЕСКИЕ ПРИМЕНЕНИЯ ЭЛЕКТРООПТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ КРИСТАЛЛОВ

Электрооптические устройства в последнее время находят все более широкое практическое применение. Так, модуляторы света применяют в светодальномерах, для световой связи, для модуляции лазерного излучения, для звукозаписи в кинофильмах, для воспроизведения изображения (цветное телевидение, фототелеграфия, электронная микроскопия), в автоматических поляриметрах.

Световые затворы используют для фото- и скоростной киносъемки, в световой телеграфии. Электрооптические преобразователи используются в управляемых узкополосных интерференционно-поляризационных светофильтрах, в устройствах для измерения высоких напряжений, в оптических элементах счетно-решающих систем. Остановимся кратко на некоторых из перечисленных применений.

### а) ВЫСОКОЧАСТОТНАЯ МОДУЛЯЦИЯ СВЕТА

За последнее время, в связи с развитием квантовой радиоэлектроники, возрос интерес к устройствам, обеспечивающим СВЧ модуляцию света. Из электрооптических кристаллов к настоящему времени для высокочастотной модуляции света применяются кристаллы KDP и ADP, кварца и  $\text{BaTiO}_3$  (в кубической модификации). Измерения показывают, что в кристаллов ADP не меняется вплоть до достигнутых частот  $3,6 \cdot 10^{10}$  Гц<sup>51</sup>. Можно думать, таким образом, что кристаллы ADP (и, вероятно, KDP) можно использовать для модуляции света вплоть до этих частот и более высоких.

В настоящее время осуществлена модуляция на частотах порядка  $10^9$  Гц<sup>11, 52</sup>. При таких частотах электрооптические элементы работают в режиме пьезоэлектрического зажатия (выше резонансной частоты). Модуляция в этом случае обусловлена только истинным эффектом, поэтому для 100%-ной модуляции необходимы напряжения более высокие, чем при частотах меньше резонансной частоты. Так, при длине волны 550 мкм на кристалл ADP необходимо приложить напряжение 14,8 кв, а на KDP — 8,5 кв, в то время как на низких частотах необходимо соответственно 9,3 и 7,7 кв.

Кварцевые модуляторы эффективно работают в резонансном режиме. В некоторых таких устройствах на кварце при поле 100 в и по-

требляемой мощности 1,8 вт можно получить 90%-ную модуляцию. Наибольшее применение кварцевые модуляторы находят в светодаль- номерах<sup>41-45</sup>.

Перспективны для модуляции света кубические кристаллы (CuCl, ZnS и др.), позволяющие использовать световые пучки большой апертуры. Монокристаллы BaTiO<sub>3</sub> могут быть использованы как эффективные электрооптические затворы, работающие на квадратичном электрооптическом эффекте выше температуры Кюри (+120° С). При 125° С в этом кристалле удается получить разность хода  $\lambda/2$  (максимальное просветление), приложив поле, равное всего 150 в<sup>46</sup>.

### б) Запись звука<sup>53, 54</sup>

Одним из методов записи звука на кинопленку, который применяется и в настоящее время, является метод, использующий ячейку Керра, заполненную нитробензолом. Однако применение ячеек Керра связано с рядом трудностей, которые можно устранить, применяя кристаллические модуляторы.

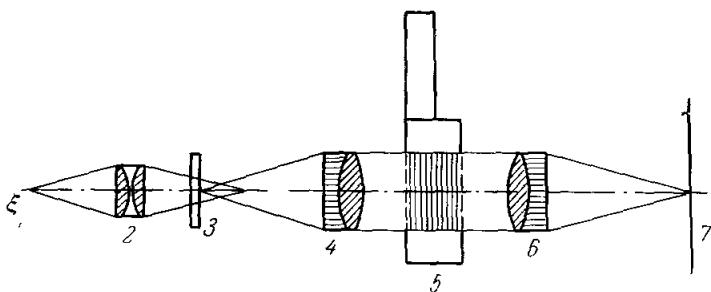


Рис. 15. Схема электрооптического модулятора звука.

1—Нить лампы; 2—конденсатор; 3—щель; 4—коллиматор; 5—ячейка, состоящая из стеклянной пластинки  $\lambda/4$  и кристалла ADP, помещенных между скрещенными пленочными поляризаторами; 6—фокусирующая линза; 7—кинопленка.

На рис. 15 приводится оптическая схема устройства для записи звука на кинопленку. Монохроматический параллельный пучок, пройдя через щель, выделяющую центральную часть коноскопической картины, просветляется. Накладывая на кристалл напряжение звуковой частоты, можно производить запись звука на кинопленку.

В устройствах для измерения высоких напряжений используется принципиально такая же установка. В этом случае по величине угла компенсации, т. е. угла поворота анализатора, необходимого для компенсации просветления системы под полем, определяется величина напряжения, приложенного к кристаллу.

### в) Узкополосные интерференционно-поляризационные светофильтры<sup>55</sup>

Действие интерференционно-поляризационных светофильтров основано на интерференции поляризованного света при его пропускании через анизотропный кристалл. В этом случае линейно поляризованный под углом 45° к главным осям оптической индикатрисы свет разлагается

на два пучка, которые выходят из кристалла с определенной разностью хода. Если теперь свет пройдет через анализатор, находящийся в параллельном с поляризатором положении, то две компоненты будут интерферировать. Когда через такую систему пройдет белый свет, спектр выходящего света будет состоять из правильно чередующихся светлых и темных полос.

Интервал между ближайшими светлыми полосами обратно пропорционален толщине пластинки. Если изготовить систему из ряда пластинок с отношением толщин  $1 : 2 : 4$  и т. д., то спектры, возникающие в каждой пластинке, будут накладываться, в результате чего будет получен спектр, состоящий из ряда узких далеко отстоящих полос, одну из которых можно выделить обыкновенным фильтром.

Расстояние между полосами будет равно расстоянию между максимумами пропускания кристалла наименьшей толщины; ширина же полос будет равна половине ширины максимума пропускания элемента наименьшей толщины.

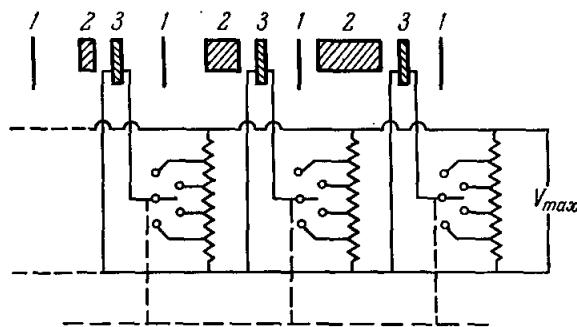


Рис. 16. Схема интерференционно-поляризационного фильтра с электрическим управлением, применяемым для установки полосы пропускания фильтра на четыре дискретные длины волн.

1 - Поляроиды; 2 - кварцевые пластинки; 3 - пластинки ADP.

Принцип действия управляемого фильтра также состоит в изменении толщин пластинок в отношении  $1 : 2 : 4$ , т. е. в изменении и поддерживании в таком отношении разности хода. Это достигается в управляемых светофильтрах путем регулирования напряжения на электрооптических кристаллах.

На рис. 16 представлен управляемый фильтр, состоящий из кварцевых пластинок с отношением толщин  $1 : 2 : 4$ , дающих фиксированные полосы пропускания. Введенные в систему пластинки ADP позволяют при действии на них электрического поля смешать и изменять ширину пропускания фильтра. Ширину пропускания можно изменять от долей ангстрема до нескольких сотен ангстрем. Кроме того, полосу пропускания можно сместить в любую желаемую область. Используя управляемые светофильтры, по-видимому, можно осуществить частотную модуляцию света.

Дополнительная литература по применению электрооптических устройств может быть найдена в обзорах<sup>4, 7</sup>.

## ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. F. Pockels, *Über den Einfluss des Elektrostatischen Feldes auf des optischen Verhalten piezoelektrischer Krystalle*, Göttingen, 1894; *Lehrbuch der Krystalloptik*, Leipzig, 1906.
2. У. Мэзон, Пьезоэлектрические кристаллы, М., ИЛ, 1952.
3. И. С. Желудев, А. А. Фотченков, *Кристаллография* 3, 308 (1958).
4. О. Г. Влох, И. С. Желудев, *Кристаллография* 5, 390 (1960).
5. J. Kerr, *Phil. Mag.* 4, 50, 5346, 337 (1875).
6. И. С. Желудев, О. Г. Влох, *Кристаллография* 3, 639 (1958).
7. В. А. Шамбуров, О. Г. Влох, *Радиотехника и электроника* 9, 505 (1964).
8. J. S. Jealat, *J. Opt. Soc. Amer.* 43, 335 (1953).
9. А. Б. Гильварг, Г. В. Колесов, *Приборы и тех. эксп.* 3, 123 (1961).
10. B. H. Billings, *Optics in Metrology*, London, 1960.
11. J. P. Kamionov, *Phys. Rev. Letts.* 6, 10 (1961).
12. B. H. Billings, *J. Opt. Soc. Amer.* 39, 797, 802 (1949).
13. И. С. Желудев, О. Г. Влох, *Кристаллография* 7, 5 (1962).
14. О. Г. Влох, И. С. Желудев, В. А. Шамбуров, *Кристаллография* 8, 51 (1963).
15. W. C. Röntgen, *Ann. Phys. und Chem.* 18 (1/2), 213; (4), 534; 19 (6), 319 (1883).
16. A. Kundt, *Ann. Phys. und Chem.* 18 (1/2), 228 (1883).
17. Ny Tsi-Ze, *Compt. rend.* 185 (3), 195 (1927).
18. Ny Tsi-Ze, *J. de phys. et radium* 2 (6), 43 (1928).
19. N. Guntner, *Ann. d. Phys.* 13 (5), 7, 783 (1932).
20. E. P. Tawil, *Compt. rend.* 183, 23, 1099 (1926).
21. Ch. Schramm, *Ann. d. Phys.* 25 (4), 309 (1936).
22. S. Nambara, *J. Appl. Phys. (Japan)* 28, 483 (1959); *J. Opt. Soc. Amer.* 51, 76 (1961).
23. C. D. West, *J. Opt. Soc. Amer.* 43, 335 (1953).
24. D. J. A. Gainon, *J. Opt. Soc. Amer.* 54, 270 (1964).
25. T. R. Sliker, *J. Opt. Soc. Amer.* 54, 1348 (1964).
26. R. W. McQuard, *Appl. Opt.* 2, 320 (1963).
27. E. H. Turner, J. P. Kamionov, *J. Opt. Soc. Amer.* 53, 523 (1963).
28. C. F. Buhler, L. Ho, *Appl. Opt.* 3, 314 (1964).
29. C. F. Buhler, L. Ho, J. Zuckeg, *Appl. Opt.* 3, 517 (1964).
30. R. W. McQuard, *Proc. IRE* 50 (12), 2484 (1962).
31. Ю. В. Шалдин, О. К. Мельников, В. В. Набатов, Ю. В. Писаревский, *Кристаллография* 10, 575 (1965).
32. B. Zwicker, P. Scherger, *Helv. Phys. Acta* 16, 214 (1943); 17, 346 (1944).
33. R. H. Jaffee, *Phys. Rev.* 73, 95 (1948).
34. M. Beck, H. Gränicher, *Helv. Phys. Acta* 23 (5), 522 (1950).
35. Y. Fujizawa, *J. Appl. Phys. (Japan)* 27, 657 (1958).
36. R. O. B. Carpenter, *Phys. Rev.* 76, 467 (1949); *J. Opt. Soc. Amer.* 40, 225 (1950).
37. H. Müller, *Phys. Rev.* 38, 1922 (1931); 40, 1051 (1932); *Phys. Rev.* 47, 175 (1935); 58, 805; 59, 829 (1940).
38. J. Valasek, *Phys. Rev.* 20, 639, 654 (1922).
39. R. H. Jaffee, *Phys. Rev.* 51, 43 (1937).
40. M. P. Bernard, *Compt. rend.* 250, 1235 (1960).
41. A. Bjerkhammar, *Svensk Lendmateritidskrift* 47 (2), 116 (1955).
42. A. Bjerkhammar, *Bull. geodesique* 40, 1 (1956).
43. A. Bjerkhammar, *Pure and Appl. Math. and Phys.* 4, 151, 3 (1960).
44. B. Sokolik, *Slaboproudny obzor* 19 (10), 673 (1958).
45. P. Neuman, B. Sokolik, B. Delong, *Jemna mech. a opt.* 5 (11), 336 (1960).
46. A. C. Koelsch, *Inst. Radio Engrs. Convention Rec.* 5 (3), 169 (1957).
47. F. Jona, G. Shirane, *Ferroelectric Crystals*, 1962.
48. J. E. Geusic, S. K. Kurtz, L. G. von Uittert, S. H. Wemple, *Appl. Phys. Letts.* 4, 141 (1964).
49. G. E. Peterson, A. A. Ballman, P. V. Lenzo, P. M. Birdenbaugh, *Appl. Phys. Letts.* 5, 62 (1964).
50. Б. А. Струков, *Кристаллография* 6, 635 (1961).
51. E. Rushton, *Brit. J. Appl. Phys.* 12, 417 (1961).
52. K. O. Froom, R. H. Bradstell, *J. Sci. Instrum.* 12, 38 (1961).
53. R. O. B. Carpenter, *J. Acoust. Soc. Amer.* 25, 6 (1953).
54. J. G. Jealat, *J. Opt. Soc. Amer.* 43, 4 (1953).

55. B. H. Billings, J. Opt. Soc. Amer. **37**, 738 (1947).
  56. W. J. Merz, Phys. Rev. **91**, 513 (1953).
  57. D. Meyerhofer, Phys. Rev. **112**, 413 (1958).
  58. A. Van Arx, W. Bantle, Helv. Phys. Acta **17**, 298 (1944).
  59. О. Г. Влох, Кристаллография **7**, 632 (1962).
  60. В. Л. Инденбом, М. А. Чернышева, ЖЭТФ **32**, 697 (1957).
  61. G. Hablitzel, Helv. Phys. Acta **12**, 489 (1939).
  62. В. Браун, Диэлектрики, М., ИЛ, 1961.
  63. Г. Фрелих, Теория диэлектриков, М., ИЛ, 1960.
  64. В. Кеничиг, Сегнетоэлектрики и антисегнетоэлектрики, М., ИЛ, 1960.
  65. У. Кэди, Пьезоэлектричество, М., ИЛ, 1949.
  66. Дж. Най, Физические свойства кристаллов, М., ИЛ, 1960.
  67. G. N. Ramachandran, S. Ramaseshan, Handb. d. Phys., Bd. 25/1, Berlin, 1961.
  68. Н. Р. Иванов, Л. А. Шувалов, Кристаллография **11** (1966).
-