

УДК 535.323, 535.53, 537.226, 548
PACS number(s): 78.20.Ci, 78.20.Np, 81.40.Vw

ДВОПРОМЕНЕЗАЛОМЛЕННЯ МЕХАНІЧНО ЗАТИСНУТИХ КРИСТАЛІВ K_2SO_4

В. Стадник, М. Романюк, О. Чиж, В. Вахулович

Львівський національний університет імені Івана Франка
вул. Кирила і Мефодія, 8, 79005 Львів, Україна

Досліджено вплив одновісного механічного тиску $\sigma_m \leq 100$ бар на спектральну (300–800 нм) залежність двоприменезаломлення Δn_i кристалів K_2SO_4 . Показано, що дисперсія $\Delta n_i(\lambda)$ і $n_i(\lambda)$ нормальна і при наближенні до краю поглинання різко зростає. Встановлено, що одновісний тиск не змінює характеру, а лише величину дисперсії $d\Delta n_i/d\lambda$. Виявлено, що одночасне прикладання тисків σ_x і σ_z , а також σ_y і σ_z приводить до виникнення нових ізотропних станів в кристалі K_2SO_4 , що проявляється в рівності відповідних двоприменезаломлень.

Ключові слова: двоприменезаломлення, одновісний тиск, фазовий перехід.

Кристали сульфату калію (СК) K_2SO_4 – типові сегнетоеластики, в яких при 860 К відбувається фазовий перехід (ФП) з протофази в орторомбічну сегнетоеластичну з просторовою групою симетрії $D_{2h}^{16} - Pmcn$ ($c_0=7,48$ Å, $b_0=10,07$ Å, $a_0=5,76$ Å, $Z=4$ [1]). Дослідження дифракції рентгенівських променів [2] засвідчили, що структура протофази кристалів СК є центросиметричною з просторовою групою симетрії $D_{6h}^6 - P6_3/mmc$ ($c_1=7,90$ Å, $b_1=10,12$ Å, $a_1=5,84$ Å, $Z=2$, причому $a_0 \parallel c_1$ [3]). Сегнетоеластичний ФП в кристалах СК відбувається через проміжну фазу (853–860 К) і є ФП I-го роду з внесками II-го роду, зумовлений розм'ягченням акустичних коливань [4]. Авторами встановлено, що при сегнетоеластичному ФП виникає поздовжня акустична мода, пов'язана із впорядкуванням груп SO_4^{2-} .

Раніше під час вимірювання дисперсійних залежностей показників заломлення $n_i(\lambda)$ і двоприменезаломлення (ДПЗ) $\Delta n_i(\lambda)$ при кімнатній температурі було виявлено, що в ділянці спектра 250–800 нм дисперсія усіх $n_i(\lambda)$ нормальна, з наближенням до краю поглинання різко зростає і задовільно описується двоосциляторною формулою Зельмейєра [5].

За кімнатної температури кристал СК – оптично двовісний, додатний, з гострою бісектрисою, напрямленою вздовж осі Z, кут між оптичними осями становить $2V=60^\circ$ ($\lambda=632,8$ нм) і 58° ($\lambda=441,1$ нм). У разі зростання температури дисперсія $2V$ зменшується, а сам кут зростає і за 540 К проходить через 90° , а

потім зменшується і при цьому кристал змінює оптичний знак з додатнього на від'ємний [6].

Незважаючи на певний інтерес до кристалів СК, в літературі майже немає досліджень впливу одновісних тисків на параметри їхньої оптичної індикатрис. Хоча такі тиски загалом змінюють симетрію кристала і цим можуть впливати на досліджувані величини, проте вони дають можливість вибірково впливати на певні групи зв'язків та певні структурні одиниці, полегшуючи аналіз механізмів ФП.

Мета нашої роботи – дослідження впливу одновісного тиску на спектральні зміни показників заломлення n_i , ДПЗ Δn_i , а також їхні баричні зміни для кристалів СК.

Кристали K_2SO_4 були вирощені з водного розчину методом повільного охолодження. Вирощені кристали мають вигляд ромбічних призм з великою кількістю граней.

У спектральному діапазоні 250–800 нм дисперсія ДПЗ вивчалась за змінами інтерференційної картини поляризованих променів, що реєструвалась з допомогою спектрального комплексу КСВУ-23. Досліджуваний зразок встановлювався в кріостат в діагональне положення між схрещеними ніколями. Коли через таку систему проходить пучок білого світла, в фокальній площині спектрографа виникає інтерференційна картина. Умовою появи інтерференційних екстремумів в спектрі є рівність

$$d(n_i - n_j) = k\lambda, \quad (1)$$

де k – порядок інтерференційної смуги; d – товщина зразка по ходу променя; n_i і n_j – показники заломлення в кристалофізичних напрямках i та j . Порядок інтерференційної картини визначався за відомими значеннями показника заломлення.

В спектральному діапазоні 500–2000 нм на базі спектрального приладу КСВУ-23 записувалась спектральна залежність інтенсивності пропускання схрещених поляризаторів і зразка між ними в діагональному положенні, яка описується відомим співвідношенням [7]:

$$I = I_0 \sin^2 \frac{\pi}{2} \Delta n_i d_i, \quad (2)$$

де I_0 – інтенсивність світла, що падає на зразок, Δn_i , d_i – величина ДПЗ і товщина зразка в напрямку просвічування. За екстремумами інтерференційної картини знаходимо спектральну залежність різниці ходу (1) та Δn_x .

При одновісному стиску зразка, який здійснювався з допомогою спеціальної приставки, спостерігається спектральне зміщення інтерференційних смуг, що відповідає зміні двоприменезаломлення. Барична зміна Δn_i при цьому буде визначатись виразом

$$\Delta n_i(\lambda, \sigma) = k\lambda/d(\sigma) \quad (3)$$

Вимірювання проводили до тисків $\sigma \sim 200$ бар. Точність вимірювання двоприменезаломлення становила $\delta\Delta n_i = \pm 2 \cdot 10^{-5}$.

На рис. 1–3 показано дисперсію ДПЗ $\Delta n_i(\lambda)$ кристала СК для різних кристалофізичних напрямів і значень одновісного тиску σ_m при кімнатній температурі. Як видно з рисунків, дисперсія $\Delta n_i(\lambda)$ нормальна і при наближенні до краю поглинання різко зростає.

З рисунка видно, що напруги σ_x і σ_y спричинюють різні за величиною зміни Δn_z : $\delta(\Delta n_z) = 1,15 \cdot 10^{-4}$ і $0,56 \cdot 10^{-4}$ ($\sigma_x = 100$ бар), і $\delta(\Delta n_z) = -1,80 \cdot 10^{-4}$, і $-0,71 \cdot 10^{-4}$

($\sigma_y=100$ бар) для $\lambda=400$ і 700 нм, відповідно. Криві $\Delta n_z(\lambda)$ під дією тиску якісно не змінюються, однак їхня дисперсія зменшується для тиску σ_x , який зумовлює зростання Δn_z , і збільшується для σ_y , що призводить до зменшення Δn_z (табл. 1).

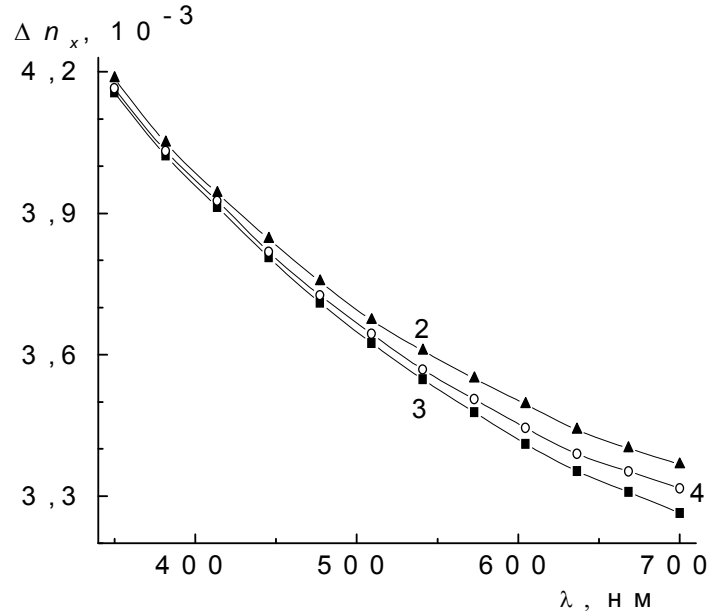


Рис. 1. Дисперсія ДПЗ $\Delta n_x(\lambda)$ кристалів K_2SO_4 за кімнатної температури для різних напрямів тиску: 2 – $\sigma_y=100$ бар, 4 – $\sigma_x=0$, 3 – $\sigma_z=100$ бар

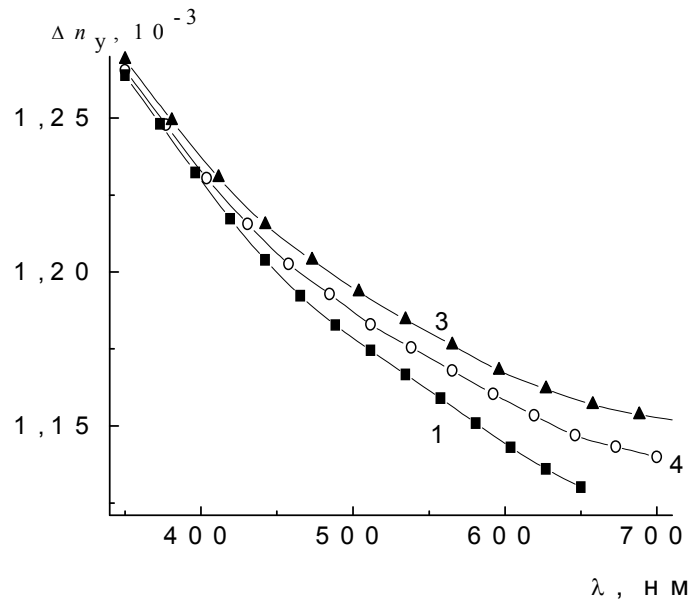


Рис. 2. Дисперсія ДПЗ $\Delta n_y(\lambda)$ кристалів K_2SO_4 за кімнатної температури для різних напрямів одновісного тиску: 3 – $\sigma_z=100$ бар, 4 – $\sigma_x=0$, 1 – $\sigma_x=100$ бар

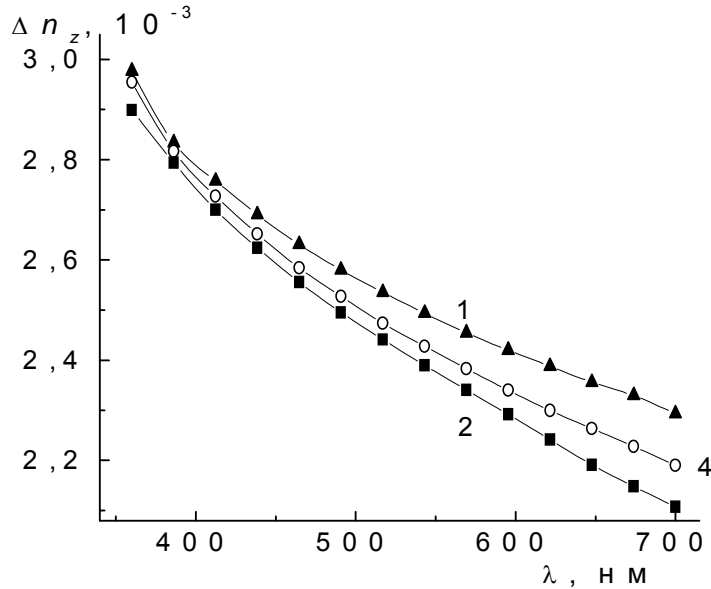


Рис. 3. Дисперсія ДПЗ $\Delta n_z(\lambda)$ кристалів K_2SO_4 для різних напрямків тиску: 1 – $\sigma_x = 100$ бар, 4 – $\sigma_i = 0$, 2 – $\sigma_y = 100$ бар

Аналогічні залежності є для Δn_x і напруг σ_y і σ_z . Тут також маємо різні знаки, величини і дисперсійні зміни Δn_x , хоча, в цілому, ці зміни дещо більші, ніж у випадку Δn_z : $\delta\Delta n_x = 1,58 \cdot 10^{-4}$ і $2,79 \cdot 10^{-4}$ для σ_y і $-1,92 \cdot 10^{-4}$ і $-1,07 \cdot 10^{-4}$ для тисків σ_z і $\lambda = 400$ і 700 нм, відповідно. При тому також відбувається зміна величини дисперсії $d\Delta n_i/d(\lambda)$ (табл. 1).

Наведені експериментальні факти якісно узгоджуються з очікуваними змінами поляризаційних констант кристалів точкової групи *mmm*

$$\begin{aligned} \Delta n_3(\sigma_{11}) &= (n_2 - n_1)' = \Delta n_{30} - 1/2(n_{20}^3 \pi_{21} - n_{10}^3 \pi_{11})\sigma_{11}, \\ \Delta n_3(\sigma_{22}) &= (n_2 - n_1)'' = \Delta n_{30} - 1/2(n_{10}^3 \pi_{22} - n_{20}^3 \pi_{12})\sigma_{22}. \end{aligned} \quad (5)$$

Вони свідчать про те, що наведені в дужках вирази мають різну величину і різний знак (тут використовуємо загальноприйняті позначення головних показників заломлення і п'єзооптичних констант π_{ij}). Для напруг зсуву поляризаційна константа $a_{ii} = \epsilon_{ii}^{-1}$ не змінюється, а поворот оптичної індикатриси φ_r , зумовлений постійними π_{44} , π_{55} або π_{66} , незначний ($\varphi = 0,5-1^\circ$).

Інакше кажучи, при стисненні зразка вздовж осі більшого показника заломлення ($\sigma_{ii} \parallel X \parallel N_e$) зміна двоприменезаломлення $\delta(\Delta n_z) > 0$, при стиску вздовж осі меншого показника заломлення ($\sigma_{ii} \parallel Y \parallel N_e$) маємо $\delta(\Delta n_z) < 0$. Дисперсії ж $d\Delta n_z/d\lambda$ під дією тиску мають протилежні знаки приростів. Точніше так: якщо $\Delta n_i = n_j - n_k > 0$, то $\delta\Delta n_i > 0$ при $\sigma \parallel n_{ji}$ і $\delta\Delta n_j < 0$ при $\sigma \parallel n_k$.

Дисперсія ДПЗ і показників заломлення кристалів K_2SO_4 ($(-dn_i/d\lambda, -dn_i/d\lambda)$, 10^{-4} нм^{-1}) при кімнатній температурі для різних напрямків тиску

Тиск Світло	$\sigma_m=0$ бар		$\sigma_x=50$ бар		$\sigma_y=50$ бар		$\sigma_z=50$ бар	
	$d\Delta n_i/d\lambda$	$dn_i/d\lambda$	$d\Delta n_i/d\lambda$	$dn_i/d\lambda$	$d\Delta n_i/d\lambda$	$dn_i/d\lambda$	$d\Delta n_i/d\lambda$	$dn_i/d\lambda$
	$\lambda=400$ нм							
X	3,16	22,5	–	–	3,06	22,97	3,35	22,95
Y	0,60	23,7	0,64	23,82	–	–	0,56	22,95
Z	3,45	21,8	2,98	21,14	3,61	21,20	–	–
	$\lambda=700$ нм							
X	0,56	3,11	–	–	0,47	3,18	0,58	3,18
Y	0,12	2,62	0,14	2,25	–	–	0,10	3,28
Z	0,94	2,5	0,78	2,25	0,98	2,22	–	–

На рис. 4 зображено баричні залежності ДПЗ кристалів K_2SO_4 при кімнатній температурі для $\lambda = 700$ нм. Як видно з рисунка, ДПЗ кристалів K_2SO_4 є достатньо чутливе і майже лінійно змінюється за дії одновісних тисків.

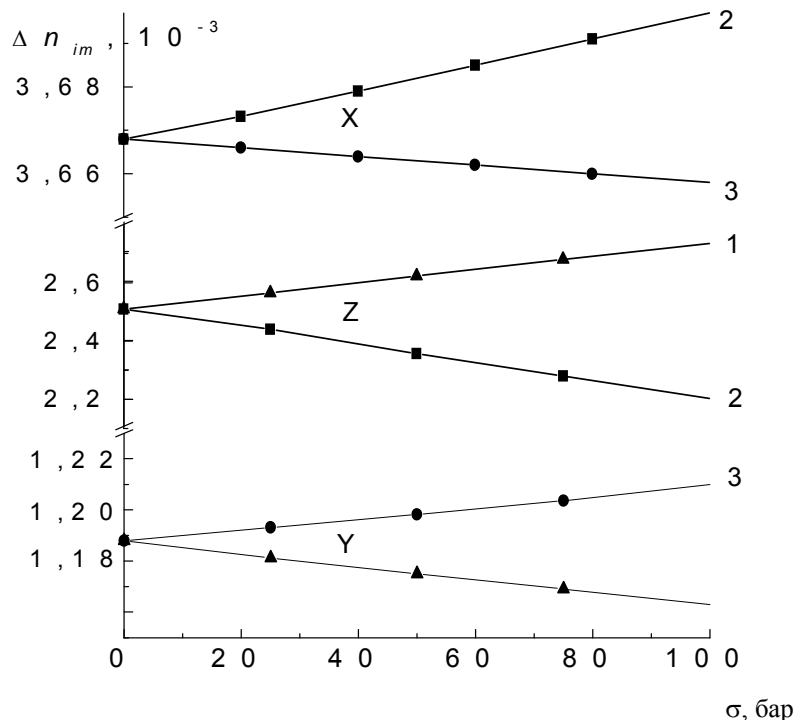


Рис. 4. Барична залежність ДПЗ кристалів K_2SO_4 за кімнатної температури для $\lambda = 500$ нм: 1 – σ_x , 2 – σ_y , 3 – σ_z .

Загалом встановлено, що дія одновісного механічного тиску уздовж осі X приводить до збільшення Δn_z і зменшення Δn_y ; уздовж осі Y – ДПЗ Δn_z зменшується, а Δn_x зростає і при тиску вздовж осі Z – Δn_x збільшується, а Δn_y зменшується.

Оскільки для кристала СК справедливе співвідношення між показниками заломленнями $n_x > n_z > n_y$ або ДПЗ $\Delta n_x = n_z - n_y$, $\Delta n_y = n_x - n_z$ і $\Delta n_z = n_x - n_y$, то, аналізуючи отримані результати, можна зробити висновок, що під дією одновісного механічного тиску σ_m анізотропія оптичної індикатриси збільшується. Підтверджено закономірність, виявлену раніше для низки інших кристалів групи A_2BX_4 і KDP [9]: дія тисків уздовж взаємно перпендикулярних напрямів приводить до різних за величиною і модулем змін Δn_i .

Як видно з графіка, одночасне прикладання тисків σ_x і σ_z спричинює зменшення Δn_x і зростання Δn_z . Шляхом екстраполяції прямих $\Delta n_i = f(\sigma_m)$ або розв'язку рівняння

$$\Delta n_z(\sigma_x=0) + b_1 \sigma_x = \Delta n_x(\sigma_x=0) - b_2 \sigma_z \quad (6)$$

встановлено, що при тисках $\sigma_z \approx \sigma_x \approx 1,66$ кбар в кристалі K_2SO_4 спостерігатиметься рівність ДПЗ $\Delta n_z \approx \Delta n_x \approx 3,49 \cdot 10^{-3}$, що відповідатиме ізотропному стану даного кристалу.

Крім того, як видно з графіка, одночасне прикладання тисків σ_y і σ_z спричинить зменшення Δn_z і зростання Δn_y . Шляхом екстраполяції прямих $\Delta n_i = f(\sigma_m)$ або розв'язку рівняння, схожого до (6), можна встановити, що при тисках $\sigma_z \approx \sigma_y \approx 293$ бар в кристалі спостерігатиметься також рівність ДПЗ $\Delta n_z \approx \Delta n_y \approx 1,25 \cdot 10^{-3}$, що відповідатиме новому ізотропному стану цього кристала. Тобто, під впливом тисків σ_z , σ_x і σ_y різної величини в кристалі K_2SO_4 можна індукувати нові “псевдоізотропні” точки.

Із відомих співвідношень між двоприменезаломленням для кристалів K_2SO_4 можна записати для верхньої “псевдоізотропної” точки, що

$$\Delta n_x(\sigma_z) = n_z - n_y \sim \Delta n_z(\sigma_x) = n_x - n_y. \quad (7)$$

це відповідатиме рівності показників заломлення n_x і n_z . Відповідно, нижня ПІТ буде за умови, що $n_y \sim n_z$.

Схожу ситуацію раніше було виявлено для кристалів $LiRbSO_4$, де при напрузі $\sigma_z = 200$ бар і довжині світлової хвилі $\lambda \sim 423$ нм було простежено перетин кривих $\Delta n_d(\lambda)$ і $\Delta n_c(\lambda)$, що відповідало точці “псевдоізотропного” стану, яка при збільшенні тиску переміщалась у бік менших довжин хвиль зі швидкістю $d\lambda_0/d\sigma = 0,51$ нм·бар⁻¹ [10].

На основі отриманого експериментального матеріалу і відомих співвідношень Поккельса для п'єзодвоприменезаломлення ромбічних кристалів [11]

$$\begin{aligned} \delta(\Delta n_y)\sigma_x &= 1/2[n_x^3 \pi_{11} - n_z^3 \pi_{31}]\sigma_{21} + s_{12}(n_z - n_x)\sigma_{21} = \pi_{21}^0 \sigma_1, \\ \delta(\Delta n_y)\sigma_z &= 1/2[n_z^3 \pi_{33} - n_x^3 \pi_{13}]\sigma_{23} + s_{23}(n_z - n_x)\sigma_{21} = \pi_{23}^0 \sigma_3, \\ \delta(\Delta n_x)\sigma_y &= 1/2[n_y^3 \pi_{22} - n_z^3 \pi_{32}]\sigma_{12} + s_{12}(n_y - n_z)\sigma_{12} = \pi_{12}^0 \sigma_2, \\ \delta(\Delta n_x)\sigma_z &= 1/2[n_y^3 \pi_{23} - n_z^3 \pi_{33}]\sigma_{13} + s_{13}(n_y - n_z)\sigma_{13} = \pi_{13}^0 \sigma_3, \\ \delta(\Delta n_z)\sigma_x &= 1/2[n_x^3 \pi_{11} - n_y^3 \pi_{21}]\sigma_{31} + s_{31}(n_x - n_y)\sigma_{31} = \pi_{31}^0 \sigma_1, \\ \delta(\Delta n_z)\sigma_y &= 1/2[n_x^3 \pi_{12} - n_y^3 \pi_{22}]\sigma_{32} + s_{32}(n_x - n_y)\sigma_{32} = \pi_{32}^0 \sigma_2, \end{aligned} \quad (8)$$

було оцінено комбіновані п'єзооптичні константи π_{im}^0 кристалів K_2SO_4 за кімнатної температури (табл. 2), які згодом були використані для розрахунку баричних залежностей показників заломлення.

Як видно з таблиці, п'єзоконстанти π_{im}^0 кристалів K_2SO_4 сильно анізотропні і мають значну дисперсію, особливо π_{21}^0 ($d\pi_{21}^0/d\lambda \sim 2 \cdot 10^{-2}$ Бр/нм). Протилежні знаки п'єзоконстант кристалів СК підтверджують різний вплив одновісних тисків уздовж взаємно перпендикулярних напрямів на Δn_i .

Таблиця 2

Комбіновані п'єзооптичні константи π_{im}^0 (Бр) кристалів K_2SO_4

λ (нм)	π_{12}^0	π_{13}^0	π_{21}^0	π_{23}^0	π_{31}^0	π_{32}^0
400	-0,6	0,3	1,685	-1,022	-1,338	1,708
500	-0,974	0,517	3,737	-1,738	-1,809	3,558
700	-1,776	1,119	9,784	-3,256	-3,866	7,821

У статті вивчено баричні зміни ДПЗ. Показано, що дисперсія ДПЗ $\Delta n_i(\lambda)$ і показників заломлення $n_i(\lambda)$ кристала СК нормальна і за умови наближення до краю поглинання різко зростає. Визначено, що одновісний тиск не змінює типу, а лише величину дисперсій $d\Delta n_i/d\lambda$ і $dn_i/d\lambda$.

З'ясовано, що одночасне прикладання тисків σ_x і σ_z , а також σ_y і σ_z спричинює виникнення нових ізотропних станів у кристалі K_2SO_4 при довжині світлової хвилі $\lambda=500$ нм та тисках $\sigma_z \sim \sigma_x \sim 1,66$ кбар і $\sigma_z \sim \sigma_y \sim 293$ бар, що виявляється у рівності ДПЗ $\Delta n_z \sim \Delta n_x$ і $\Delta n_z \sim \Delta n_x$, відповідно.

1. *Jonh A., Mc. Ginnety M.* // Acta Crystallogr. 1972. Vol. B28. N 10. P. 2845–2852.
2. *Berg A.J., Tuinstra F.* // Acta Crystallogr. 1972. Vol. B34. P. 3177–3181.
3. *Miyake M., Iwai S.* // Phys. Chem. Minerals. 1981. Vol. 7. N 2. P. 211–215.
4. *Arnold H., Kurtz W.* // Ferroelectrics. 1980. Vol. 25. N 3. P. 557–560.
5. *Желудев И.С., Габа В.М., Романюк Н.А., Урсул З.М.* // Известия АН СССР. – 1986. Т. 7. № 2. С.386–390.
6. *Романюк Н.А., Габа В.М., Урсул З.М., Стадник В.И.* // Оптика и спектроскопия. 1987. Т. 62. Вып. 1. С. 94–100.
7. *Романюк М.О.* Кристалооптика. К.: ІЗМН. 432 с.
8. *Romanjuk M.O., Stadnyk V.Yo.* // Condensed Matter Physics. 1999. Vol. 2. N 4 (20). P. 711–720.
9. *Стадник В.Й., Романюк М.О., Карплюк Л.Т.* // Укр. фіз. журн. 2004. Т. 49. № 8. С. 808–814.
10. *Нарасимхамурти Т.* Фотоупругие и электрооптические свойства кристаллов. М.: Мир, 1984.
11. *Мосс Т.* Оптические свойства полупроводников. М.: 1969. 279 с.
12. *Андрієвський Б.В., Курляк В.Ю., Романюк Н.А.* // Изв. АН СССР. 1989. Т. 53. № 7. С. 1335–1338.

**BIREFRINGENCE OF MECHANICALLY COMPRESSED
K₂SO₄ CRYSTALS****V. Stadnyk, M. Romanyuk, O. Tchyg, V. Vakhulovych***Ivan Franko National University of Lviv, Faculty of Physics
8 Kyryla i Mefodiya Str., Lviv, 79005, Ukraine*

The effect of a uniaxial mechanical compression ($\sigma_m \cong 100$ bar) on the spectral dependences (300–800 nm) of the birefringence Δn_i and refractive indices n_i of K₂SO₄ crystals is studied. It is shown that the dispersions of $\Delta n_i(\lambda)$ are normal and sharply increase near the absorption edge. It is found that the uniaxial compression changes the value of the dispersions $d\Delta n_i/d\lambda$ rather than their character. It is ascertained that the simultaneous action of the compressions σ_x and σ_z , as well as of σ_y and σ_z , leads to the appearance of new isotropic states in the K₂SO₄ crystal, which manifests itself in the equality of corresponding birefringences.

Key words: .birefringence, uniaxial mechanical compression, phase transition.

Стаття надійшла до редколегії 17.05.2006

Прийнята до друку 09.06.2008