

РЕФРАКТОМЕТРІЯ МЕХАНІЧНО ДЕФОРМОВАНИХ КРИСТАЛІВ RbNH₄SO₄

В. Й. Стадник, М. О. Романюк

Львівський національний університет імені Івана Франка, кафедра експериментальної фізики
бул. Кирила і Мефодія, 8, Львів, 79005, Україна

(Отримано 20 лютого 2001 р.; в остаточному вигляді — 22 травня 2001 р.)

Досліджено температурні (77–300 К) і спектральні (300–700 нм) заломності показників за-ломлення n_i механічно вільних і затиснутих уздовж головних кристалофізичних напрямів кристалів RbNH₄SO₄ (PAC). Установлено, що під впливом одновісних напруг показники за-ломлення, в основному, зменшуються. Досліджено температурні і спектральні заломності п'єзооптичних констант. Розраховано зміни рефракцій, електронної поляризовності, положення центра ефективної ультрафіолетової смуги поглинання PAC. Проаналізовано температурну і спектральну заломність точки інверсії знака двопроменезаломлення вільного й механічно затиснутого кристала PAC.

Ключові слова: показники заломлення, п'єзооптичні константи, механічні одновісні на-пруги, інверсія знака двопроменезаломлення.

PACS number(s): 78.20.Ci, 78.20.H, 61.50.Ks.

I. ВСТУП

Дослідження температурних і спектральних заломностей показників заломлення n_i кристалів групи A₂BX₄ (K₂SO₄, Rb₂SO₄, LiKSO₄, (NH₄)₂BeF₄) дало змогу виявити точки інверсії знака двопроменезаломлення (ІЗД) — перетину диспергійних кривих n_i при цій температурі й довжині хвилі. У кристалі Rb₂SO₄ виявлено три точки ІЗД. У короткохвильовому діапазоні спектра точки ІЗД виявляють незначну температурну заломність, при цьому $|\partial\lambda_{0y}/\partial T| \leq |\partial\lambda_{0x}/\partial T|$, а в довгохвильовому діапазоні швидкість їх переміщення чимало, особливо в Y-напрямку. У кристалі K₂SO₄ виявлено дві точки ІЗД у спектральному діапазоні 250–850 нм, а також “ізоспектральність”, яка полягає в тому, що положення точок перетину n_y і n_z , а так само n_x і n_z , слабо залежать від спектрального діапазону. У кристалі (NH₄)₂BeF₄ теж виявлено дві точки ІЗД: у ділянці спектра 400–1000 нм температурне положення першої з них різко залежить від довжини хвилі ($\partial\lambda_0/\partial T \rightarrow \infty$), а в ділянці 200–400 нм ця заломність слабша ($\partial\lambda_0/\partial T = -50$ нм/К). У кристалі LiKSO₄ виявлено одну точку ІЗД, яка при зниженні температури рухається в довгохвильову ділянку спектра [1–3].

Вивчення двопроменезаломлюючих властивостей кристалів RbNH₄SO₄ (PAC) виявило наявність точки ІЗД при $T = 189$ К з високим значенням $\partial\lambda_0/\partial T$ [4,5].

Мета цієї роботи — дослідити температурні, баричні та спектральні заломності головних показників заломлення кристалів PAC в околі точки ІЗД.

II. МЕТОДИКА ЕКСПЕРИМЕНТУ

Кристали PAC були вирощені методом випаровування з водного розчину стехіометричного складу вихідних компонентів Rb₂SO₄ і (NH₄)₂SO₄. За зовніш-

нім виглядом кристалів і поляризаційно-оптичним методом установлено, що вони належать до ромбічної сингонії. Головні показники заломлення були визначені імерсійним і фотографічним методами Обреїмова. Одновісний механічний стиск зразка здійснювали за допомогою спеціального пристрою, який давав змогу спостерігати зміщення інтерференційних смуг при фіксованій температурі та змінному тиску або при постійному тиску і змінній температурі.

За баричними змінами двопроменезаломлення були розраховані п'єзооптичні коефіцієнти, а за ними — баричні зміни показників заломлення. Прямі вимірювання баричних змін показників заломлення при одновісному стиску є технічно складною і сьогодні, здається, ще не розв'язаною задачею.

III. РЕЗУЛЬТАТИ ЕКСПЕРИМЕНТУ

Установлено, що в досліджуваній ділянці спектра дисперсія показників заломлення n_i кристалів PAC нормальна (рис. 1) і добре описується двоосциляторною формулою Зельмаєра:

$$n_i^2(\lambda, T) = 1 + \frac{B_i(T)\lambda_{1i}^2(T)\lambda^2}{\lambda^2 - \lambda_{1i}^2(T)} - B'_i\lambda_{2i}^2, \quad (1)$$

де B_i і B'_i — параметри, зв'язані із силою, ефективною масою та зарядом УФ і ІЧ осциляторів; λ_{1i} , λ_{2i} — положення ефективного центра УФ та ІЧ смуги поглинання. Останній член в (1) подібний до другого, але відповідає умові $\lambda \ll \lambda_{2i}$.

На підставі експериментальних заломностей $n_i(\lambda)$ розраховано ефективні параметри формули Зельмаєра за формулою Лоренц–Лорентца:

$$\frac{n_i^2 - 1}{n_i^2 + 2} = \frac{4}{3}\pi N_0 \alpha_i = \frac{\rho}{\mu} R_i, \quad (2)$$

— електронна поляризовність α_i та питома рефракція R_i (Табл.), де N_0 — число Авогадро, ρ і μ — густина й молярна маса кристала.

Порівняння параметрів оптичної індикатриси кристалів RbNH_4SO_4 та ізоморфних кристалів Rb_2SO_4 і $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ [1] показало, що при катіонному заміщенні $(\text{NH}_4)^+ \rightarrow \text{Rb}^+$ показники заломлення зростають у середньому на $3 \dots 5 \cdot 10^{-3}$, λ_{1x} зменшується приблизно на 7 нм, а λ_{1z} зростає на 3 нм. При цьому електронна поляризовність зростає на $0.2 \dots 0.3 \cdot 10^{-24} \text{ см}^3$, а питома рефракція — на $0.3 \dots 0.7 \text{ см}^3$. Розраховані повні рефракції кристалів RbNH_4SO_4 добре узгоджуються із сумою атомних рефракцій компонент цих кристалів: $R_{\text{RbNH}_4\text{SO}_4} \rightarrow R_{\text{Rb}^+} + R_{\text{NH}_4^+} + R_{\text{SO}_4^{2-}} = 5.0 + 4.5 + 14.5 = 24 \text{ см}^3$ і показують, що катіони Rb^+ дають внесок 21%, а NH_4^+ — 22% у загальну рефракцію розглядалих кристалів.

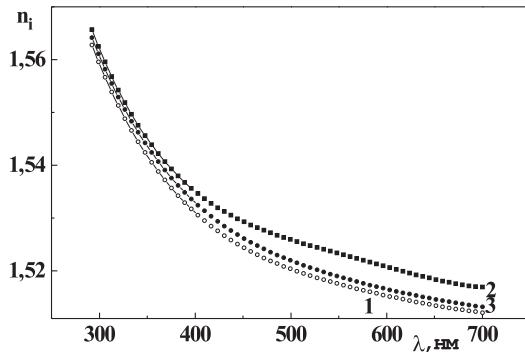


Рис. 1. Дисперсія показників заломлення n_i кристалів RbNH_4SO_4 при кімнатній температурі: 1 — n_x , 2 — n_y , 3 — n_z .

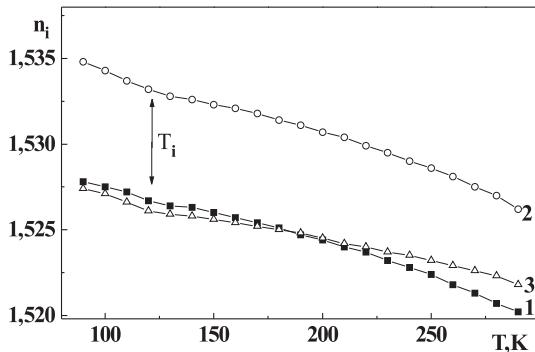


Рис. 2. Температурні зміни показників заломлення n_i кристалів RbNH_4SO_4 для $\lambda = 500 \text{ нм}$: 1 — n_x , 2 — n_y , 3 — n_z , $T_i = 120 \text{ К}$ — температура фазового переходу.

Дисперсія показників заломлення при кімнатній температурі підтверджує існування точки ІЗД у ділянці кварцового ультрафіолету.

Установлено, що зі зниженням температури показники заломлення зростають (рис. 2) і при $T = 195 \text{ К}$ і $\lambda = 500 \text{ нм}$ наявна точка ІЗД, при цьому $n_x = n_z = 1.52471$. При фазовому переході ($T = 120 \text{ К}$) спостерігаємо зміну нахилу кривих $n_i(T)$: $dn_i/dT = -3.7 \cdot 10^{-5}; -4.2 \cdot 10^{-5}$ і $-2.4 \cdot 10^{-5}$ для X , Y і Z направлів, відповідно ($T < 120 \text{ К}$) і $-4.5 \cdot 10^{-5}; -5.5 \cdot 10^{-5}$ і $-5.1 \cdot 10^{-5} \text{ К}^{-1}$ ($T > 120 \text{ К}$). Виявлено, що величини α_i і R_i збільшуються зі зниженням температури.

Аналогічні дослідження показників заломлення кристалів РАС проведено на механічно напруженіх кристалах за баричними змінами двопроменезаломлення.

Установлено, що дія тиску вздовж осі X веде до зменшення Δn_z ; уздовж осі Y — до збільшення Δn_x і Δn_y . Використовуючи температурні і спектральні зміни Δn_i під впливом одновісного тиску σ_m , на основі формули

$$\pi_{im}^0 = \frac{2\delta\Delta n_i}{\sigma_m} + 2\Delta n_i s_{im} \quad (3)$$

розрахували температурні (77–300 К) і спектральні (300–700 нм) залежності комбінованих п'єзооптических констант π_{im}^0 кристалів РАС (де $\delta\Delta n_i$ — індукована зміна двопроменезаломлення для напряму світла вздовж осі i ; σ_m — механічний тиск уздовж осі m , s_{im} — коефіцієнти пружності податливості. Другого члена формули (3), що описує баричну зміну геометрических розмірів зразків уздовж променя, в нашому випадку не враховували, оскільки його внесок у зміну π_{im}^0 становив 2–5%, що сумірно з точністю відповідного експерименту. Використовуючи відомі вирази для п'єзодвопроменезаломлення ромбічних кристалів [6], розрахували спектральні і температурні залежності абсолютнох п'єзооптических констант (рис. 3 і 4) кристалів РАС шляхом розв'язку системи рівнянь:

$$\delta\Delta n_i^m = \frac{1}{2} (n_m^3 \pi_{mm} - n_k^3 \pi_{km}) \sigma_m, \quad (4)$$

$$(i, k, m = 1, 2, 3)$$

з дев'ятьма невідомими π_{km} , де $\delta\Delta n_i^m$ — зміна двопроменезаломлення в напрямку i при одновісному стиску вздовж осі m ; n_k , n_m — абсолютно значення показників заломлення механічно вільного кристала РАС. Система двох рівнянь типу (5) для цього напрямку стиску доповнювалась третім, що випливає з відомої тотожності $\sum \Delta n_i = 0$, поворотні члени π_{ii} ($i = 4, 5, 6$) не враховані.

Як видно з рисунків, дисперсія більшості коефіцієнтів π_{im} від'ємна, лише для π_{11} і π_{31} — додатна, для $\lambda = 500 \text{ нм}$ числові значення $-\partial\pi_{im}/\partial\lambda$ становлять -1.4 ; 1.2 ; $-2.1 \cdot 10^{-2} \text{ Бр}/\text{нм}$ — для $im=11, 21,$

31; 1.8; 1.2; $1.0 \cdot 10^{-2}$ Бр/нм — для $im=12, 22, 23$ та $0.6; 1.0; 1.4 \cdot 10^{-2}$ Бр/нм — для $im = 13, 23, 33$.

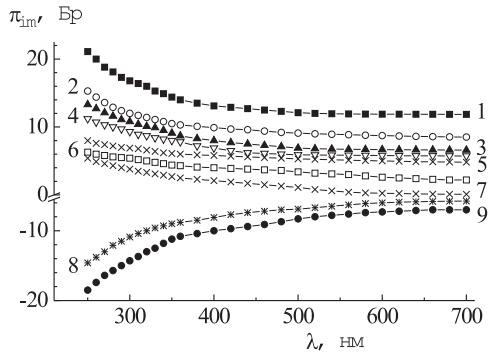


Рис. 3. Дисперсія абсолютнох п'єзооптических констант кристалів RbNH₄SO₄ при кімнатній температурі: 1 — π_{12} ; 2 — π_{22} ; 3 — π_{33} ; 4 — π_{13} ; 5 — π_{32} ; 6 — π_{23} ; 7 — π_{21} ; 8 — π_{11} ; 9 — π_{31} .

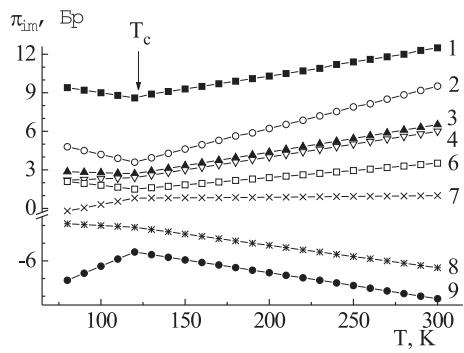


Рис. 4. Температурні зміни абсолютнох п'єзооптических констант кристалів RbNH₄SO₄ для $\lambda = 500$ нм: 1 — π_{12} ; 2 — π_{22} ; 3 — π_{33} ; 4 — π_{13} ; 5 — π_{32} ; 6 — π_{23} ; 7 — π_{21} ; 8 — π_{11} ; 9 — π_{31} .

Температурну залежність π_{im} для $\lambda = 500$ нм описано двома прямолінійними відрізками різного нахилу, які зазнають злому при ФП. Для $\pi_{im} > 0$ у парафазі $d\pi_{im}/dT$ додатна та від'ємна в сегнетофазі, для $\pi_{im} < 0$ відповідні похідні мають протилежні знаки. Злам у точці ФП свідчить про фазовий перехід II роду, а відсутності аномалій, характерних для кристалів ТГС, тут не виявлено. Останнє може бути пов'язане з малим значенням спонтанної поляризації та слабким баричним зміщенням температури ФП (не виключено, що такі аномалії є лише поблизу точки ФП).

Аналіз змін головних показників заломлення кристала РАС проведено на основі п'єзооптических констант (рис. 3, 4) з використанням формули:

$$n_i(\lambda, T\sigma) = n_{i0}(\lambda, T) - \frac{1}{2}\pi_{im}(\lambda, T)\sigma_m n_{i0}^3(\lambda, T), \quad (5)$$

де $n_{i0}(\lambda, T)$ — температурні і спектральні залежності механічно вільного кристала. На рис. 5 подано залежності головних показників заломлення n_i кристалів РАС при кімнатній температурі для $\lambda = 500$ нм і різних напрямів дії механічної напруги. Показники заломлення, в основному, зменшуються, лише n_x і n_z під впливом тиску σ_x збільшуються. В УФ частині спектра виявлено велику чутливість показників заломлення до впливу тиску, що пов'язано зі значною дисперсією абсолютнох п'єзооптических констант і суттєвими зміщеннями смуги УФ поглинання.

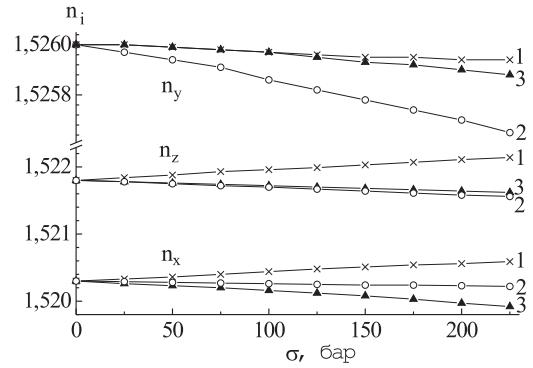


Рис. 5. Баричні зміни показників заломлення n_i кристалів RbNH₄SO₄ при $T = 294$ К для $\lambda = 500$ нм: 1 — σ_x , 2 — σ_y , 3 — σ_z .

Для напрямків світла вздовж осей X, Y, Z відповідно з отриманих залежностей $n_i(\lambda, \sigma)$, використовуючи формулу (2), розрахували зміни електронної поляризовності α_i і питомої рефракції R_i механічно деформованих кристалів РАС для $\lambda = 500$ нм (таблиця). Установлено, що одновісні тиски $\sigma_i \sim 200$ бар зменшують рефракцію (в середньому на $\sim 1 \cdot 10^{-2}$ см³) й електронну поляризовність кристала. Імовірно, одновісні тиски змінюють ступінь упорядкування структури кристала і ведуть до незначної деформації та поворотів тетраедричної групи SO₄²⁻ і зміщення йонів Rb⁺ і NH₄⁺, що проявляється в зміні рефракцій і електронних поляризовностей. Використовуючи залежності $n_i(\lambda, \sigma)$, за формулою Зельманера (1) також розрахували баричні зміни параметрів ультрафіолетових (λ_{1i}, B_i) осциляторів (табл.).

Установлено, що зменшення абсолютноого показника заломлення під впливом тиску зумовлено зменшенням сили ефективного УФ осцилятора і зміщенням центра ефективної УФ смуги поглинання в короткохвильову ділянку ($d\lambda_{0i}/d\sigma_m \sim 0.08 \dots 0.12 \text{ \AA/бар}$) і відповідно навпаки, що узгоджується за порядком величини з літературними даними [7]. Ріст або зменшення n_i під впливом тиску може

бути пов'язаний з ростом густини ефективних осциляторів при стиску зразка або їх зменшенням у напрямку, нормальному до осі стиску за рахунок відповідного розширення препарату (через коефіцієнт Пуассона).

Параметри	$\sigma_i = 0$ бар	$\sigma_x = 200$ бар	$\sigma_y = 200$ бар	$\sigma_z = 200$ бар
$\alpha_x \cdot 10^{-24}$, см ³	9.040	9.042	9.033	9.036
$\alpha_y \cdot 10^{-24}$, см ³	9.150	9.148	9.144	9.147
$\alpha_z \cdot 10^{-24}$, см ³	9.180	9.185	9.178	9.176
R_x , см ³	23.290	23.298	23.273	23.282
R_y , см ³	23.320	23.319	23.312	23.317
R_z , см ³	23.490	23.501	23.482	23.480
λ_{1x} , нм	87.31	88.15	88.62	85.81
λ_{1y} , нм	93.82	93.62	91.91	90.02
λ_{1z} , нм	97.04	97.82	96.09	96.51
$B_x \cdot 10^6$, см ³	168.46	168.51	168.42	168.37
$B_y \cdot 10^6$, см ³	143.34	143.30	143.27	143.26
$B_z \cdot 10^6$, см ³	135.34	135.38	135.30	135.27

Таблиця. Електронна поляризовність α_i , питома рефракція R_i й ефективні параметри формули Зельмаєра для кристала RbNH₄SO₄ при $T = 294\text{K}$ і $\sigma_i = 200$ бар, $\lambda = 500$ нм.

Розглянемо поведінку показників заломлення n_x і n_z кристалів РАС під впливом одновісних напруг σ_x і σ_z . Криві $n_x(T)$ і $n_z(T)$ вільного кристала перетинаються при $T = 194\text{K}$ і $\lambda = 500$ нм ($n_x = n_z = 1.52487$), тобто наявна ІЗД. Тиск $\sigma_x = 200$ бар збільшує n_x і n_z : $\delta n_x = 0.54 \cdot 10^{-4}$ і $\delta n_z = 0.71 \cdot 10^{-4}$, однак точка перетину кривих $n_x(T)$ і $n_z(T)$ зміщується в бік вищих значень показників заломлення і менших температур: $n_x = n_z = 1.52515$; $T = 187\text{K}$ (рис. 6).

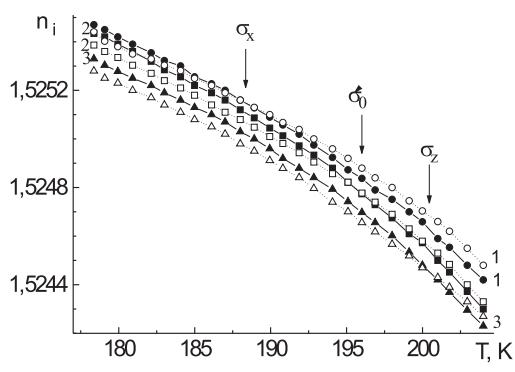


Рис. 6. Температурні залежності показників заломлення n_x і n_z кристалів RbNH₄SO₄ для $\lambda = 500$ нм: 1 — $\sigma_x = 200$ бар, 2 — $\sigma_y = 0$ бар, 3 — $\sigma_z = 200$ бар, n_x та n_z — штрихова й суцільна лінії відповідно.

Одновісний тиск $\sigma_z = 200$ бар, навпаки, зменшує абсолютні значення показників заломлення: $\delta n_x = -0.45 \cdot 10^{-4}$ і $\delta n_z = -0.41 \cdot 10^{-4}$. При цьому точка перетину кривих $n_x(T)$ і $n_z(T)$ зміщується в бік вищих температур ($n_x = n_z = 1.52462$ і $T = 200\text{K}$), тобто одновісний тиск σ_x зміщує точку ІЗД в бік низьких температур, а σ_z — в бік високих. Прикладання одновісних тисків розширяє температурний діапазон існування ІЗД при постійній довжині хвилі або спектральний діапазон при постійній температурі. Виявлені значні зміни показників заломлення під впливом напруг у ділянці існування ІЗД свідчать про суттєву деформацію оптичної індикаториси кристала.

IV. ВИСНОВКИ

Таким чином, при дослідженні температурних і спектральних залежностей показників заломлення вільних і механічно затиснутих зразків РАС уздовж головних кристалофізичних напрямків установлено, що n_i суттєво зменшуються під впливом тиску близько 200 бар і менше (n_y для всіх тисків, n_z та n_x для тисків σ_y , σ_z) або зростають (n_z та n_x для тисків σ_x).

Показано, що одновісний тиск зміщує центр ефективної смуги поглинання в короткохвильову ділянку спектра з баричним коефіцієнтом близько 10^{-5} еВ/бар.

Установлено, що взаємно перпендикулярні напруги

σ_x і σ_z ведуть до різних за величиною і знаком змін показників заломлення і відповідно зміщують ізо-

тропну точку кристала РАС у різні діапазони за спектром і шкалою температур.

- [1] Н. А. Романюк, В. М. Габа, З. М. Урсул, В. И. Стадник, Опт. спектроскоп. **62**, 94 (1987).
- [2] К. С. Александров, Б. В. Безносиков *Структурные фазовые переходы в кристаллах (семейство сульфата калия)* (Наука, Новосибирск, 1993).
- [3] В. И. Стадник, В. М. Габа, Н. А. Романюк, Опт. спектроскоп. **68**, 701 (1990).
- [4] В. И. Стадник, Н. А. Романюк, Р. С. Брезвин,
- Б. Ю. Курляк, Опт. спектроскоп. **77**, 830 (1994).
- [5] Н. А. Романюк, В. И. Стадник, Р. С. Брезвин, В. И. Кардаш, Кристаллография **41**, 1 (1996).
- [6] Т. Нарасимхамурти, *Фотоупругие и электрооптические свойства кристаллов* (Мир, Москва, 1984).
- [7] М. Кардона, *Модуляционная спектроскопия* (Мир, Москва, 1972).

THE REFRACTOMETRY OF THE MECHANICALLY STRESSED RbNH₄SO₄ CRYSTALS

V. Yo. Stadnyk, M. O. Romanjuk

*Ivan Franko National University of Lviv, Chair of Experimental Physics,
8 Kyrylo and Mefodij Str., Lviv, UA-79005, Ukraine*

The temperature (77–300 K) and spectral (300–700 nm) dependencies of refractive indices n_i of mechanically unstressed and stressed by the pressures along general crystallophysic directions RbNH₄SO₄ crystals were studied. The refractive indices were observed to decrease under pressure. The temperature and spectral dependencies of piezooptic constants were investigated. The changes of refraction, electron polarizability and the position of ultraviolet absorption effective center were calculated. The temperature and spectral dependencies of birefringence sign inversion of the mechanically unstressed and stressed RbNH₄SO₄ crystals were analyzed.