ЖУРНАЛ ФІЗИЧНИХ ДОСЛІДЖЕНЬ
т. 5, № 1 (2001) с. 65–69
JOURNAL OF PHYSICAL STUDIES
v. 5, No. 1 (2001) p. 65–69

РЕФРАКТОМЕТРІЯ МЕХАНІЧНО ДЕФОРМОВАНИХ КРИСТАЛІВ $RbNH_4SO_4$

В. Й. Стадник, М. О. Романюк
Львівський національний університет імені Івана Франка, кафедра експериментальної фізики
вул. 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) залежності показників заломлення n_i механічно вільних і затиснутих уздовж головних кристалофізичних напрямів кристалів $RbNH_4SO_4$ (РАС). Установлено, що під впливом одновісних напруг показники заломлення, в основному, зменшуються. Досліджено температурні і спектральні залежності п'єзооптичних констант. Розраховано зміни рефракцій, електронної поляризовности, положення центра ефективної ультрафіолетової смуги поглинання РАС. Проаналізовано температурну і спектральну залежність точки інверсії знака двопроменезаломлення вільного й механічно затиснутого кристала РАС.

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

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

I. ВСТУП

Дослідження температурних і спектральних залежностей показників заломлення n_i кристалів групи A_2BX_4 (K_2SO_4, Rb_2SO_4, $LiKSO_4$, $(NH_4)_2BeF_4$) дало змогу виявити точки інверсії знака двопроменезаломлення (ІЗД) — перетину дисперійних кривих n_i при цій температурі й довжині хвилі. У кристалі Rb_2SO_4 виявлено три точки ІЗД. У коротко-хвильовому діяпазоні спектра точки ІЗД виявляють незначну температурну залежність, при цьому $|\partial\lambda_{0y}/\partial T \leq \partial\lambda_{0x}/\partial T|$, а в довгохвильовому діяпазоні швидкість їх переміщення чимала, особливо в Y-напрямку. У кристалі K_2SO_4 виявлено дві точки ІЗД у спектральному діяпазоні 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 діяпазону. У кристалі $(NH_4)_2BeF_4$ теж виявлено дві точки ІЗД: у ділянці спектра 400–1000 нм температурне положення першої з них різко залежить від довжини хвилі ($\partial\lambda_0/\partial T \to \infty$), а в ділянці 200–400 нм ця залежність слабша ($\partial\lambda_0/\partial T = -50$ нм/К). У кристалі $LiKSO_4$ виявлено одну точку ІЗД, яка при зниженні температури рухається в довгохвильову ділянку спектра [1–3].

Вивчення двопроменезаломлюючих властивостей кристалів $RbNH_4SO_4$ (РАС) виявило наявність точки ІЗД при $T = 189$ К з високим значенням $\partial\lambda_0/\partial T$ [4,5].

Мета цієї работи — дослідити температурні, баричні та спектральні залежності головних показників заломлення кристалів РАС в околі точки ІЗД.

II. МЕТОДИКА ЕКСПЕРИМЕНТУ

Кристали РАС були вирощені методом випаровування з водного розчину стехіометричного складу вихідних компонентів Rb_2SO_4 і $(NH_4)_2SO_4$. За зовнішнім виглядом кристалів і поляризаційно-оптичним методом установлено, що вони належать до ромбічної синґонії. Головні показники заломлення були визначені імерсійним і фотографічним методами Обреїмова. Одновісний механічний стиск зразка здійснювали за допомогою спеціяльного 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 РАС нормальна (рис. 1) і добре описується двоосциляторною формулою Зельмаєра:

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

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 залежностей $n_i(\lambda)$ розраховано ефективні параметри формули Зельмаєра за формулою Лоренц–Лорентца:

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

— 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 $(NH_4)_2SO_4$ [1] показало, що при катіонному заміщенні $(NH_4)^+ \to Rb^+$ показники заломлення зростають у середньому на 3...5·10^{-3}, λ_{1x} зменшується приблизно на 7 нм, а λ_{1z} зростає на 3 нм. При цьому електронна поляризовність зростає на 0.2...0.3·10^{-24} см^3, а питома рефракція — на 0.3...0.7 см^3. Розраховані повні рефракції кристалів $RbNH_4SO_4$ добре узгоджуються із сумою атомних рефракцій компонент цих кристалів: $R_{RbNH_4SO_4} \to R_{Rb^+} + R_{NH_4^+} + R_{SO_4^{2-}} = 5.0+4.5+14.5=24$ см^3 і показують, що катіони Rb^+ дають внесок 21%, а NH_4^+ -´– 22% у загальну рефракцію розгляданих кристалів.

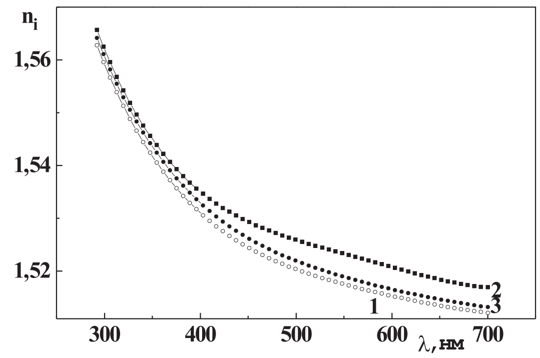

Рис. 1. Дисперсія показників заломлення n_i кристалів $RbNH_4SO_4$ при кімнатній температурі: 1 — n_x, 2 — n_y, 3 — n_z.

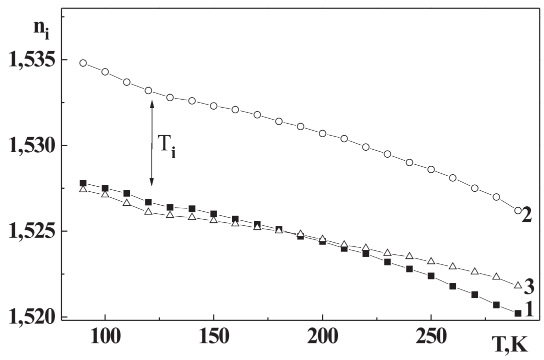

Рис. 2. Температурні зміни показників заломлення n_i кристалів $RbNH_4SO_4$ для $\lambda = 500$ нм: 1 — n_x, 2 — n_y, 3 — n_z, $T_i = 120$ К — температура фазового переходу.

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 $T = 195$ К і $\lambda = 500$ нм наявна точка ІЗД, при цьому $n_x = n_z = 1.52471$. При фазовому переході ($T = 120$ К) спостерігаємо зміну нахилу кривих $n_i(T)$: $dn_i/dT = -3.7\cdot10^{-5}$; $-4.2\cdot10^{-5}$ і $-2.4\cdot10^{-5}$ для X, Y і Z напрямів, відповідно (T <120 К) і $-4.5\cdot10^{-5}$; $-5.5\cdot10^{-5}$ і $-5.1\cdot10^{-5}$ К$^{-1}$ ($T >$ 120 К). Виявлено, що величини α_i і R_i збільшуються зі зниженням температури.

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

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

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

розрахували температурні (77–300 К) і спектральні (300–700 нм) залежності комбінованих п’єзооптичних констант π_{im}^0 кристалів РАС (де $\delta\Delta n_i$ — індукована зміна двопроменезаломлення для напряму світла вздовж оси i; σ_m — механічний тиск уздовж оси m, s_{im} — коефіцієнти пружної податливости. Другого члена формули (3), що описує баричну зміну геометричних 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 й температурні залежності абсолютних п’єзооптичних констант (рис. 3 і 4) кристалів РАС шляхом розв’язку системи рівнянь:

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

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

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

Як видно з рисунків, дисперсія більшости коефіцієнтів π_{im} від’ємна, лише для π_{11} і π_{31} — додатна, для $\lambda = 500$ нм числові значення $-\partial\pi_{im}/\partial\lambda$ становлять −1.4; 1.2; $-2.1\cdot10^{-2}$ Бр/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.

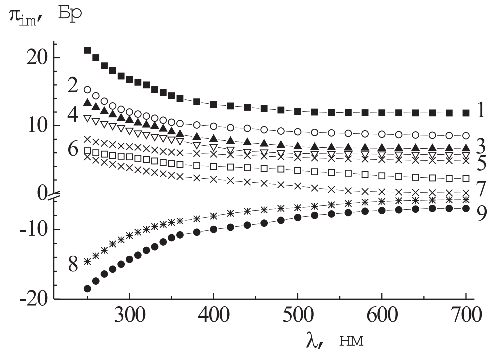

Рис. 3. Дисперсія абсолютних п'єзооптичних констант кристалів $RbNH_4SO_4$ при кімнатній температурі: 1 — π_{12}; 2 — π_{22}; 3 — π_{33}; 4 — π_{13}; 5 — π_{32}; 6 — π_{23}; 7 — π_{21}; 8 — π_{11}; 9 — π_{31}.

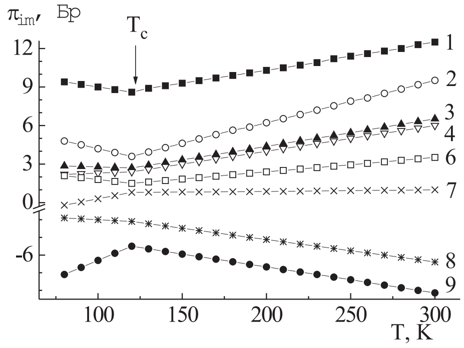

Рис. 4. Температурні зміни абсолютних п'єзооптичних констант кристалів $RbNH_4SO_4$ для $\lambda = 500$ нм: 1 — π_{12}; 2 — π_{22}; 3 — π_{33}; 4 — π_{13}; 5 — π_{32}; 6 — π_{23}; 7 — π_{21}; 8 — π_{11}; 9 — π_{31}.

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 сеґнетофазі, для $\pi_{im} < 0$ відповідні похідні мають протилежні знаки. Злам у точці ФП свідчить про фазовий перехід II роду, а відсутности 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'єзооптичних 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 абсолютних п'єзооптичних констант і суттєвими зміщеннями смуги УФ поглинання.

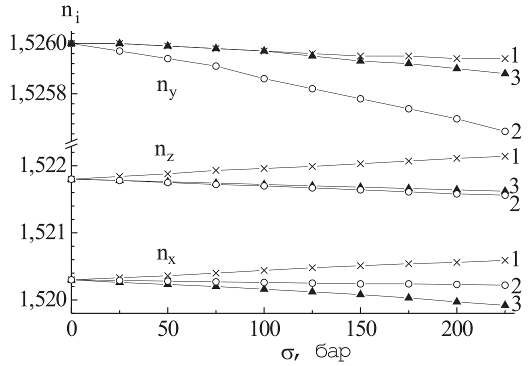

Рис. 5. Баричні зміни показників заломлення n_i кристалів $RbNH_4SO_4$ при T = 294 K для $\lambda = 500$ нм: 1 — σ_x, 2 — σ_y, 3 — σ_z.

Для напрямків світла вздовж осей X, Y, Z відповідно з отриманих залежностей $n_i(\lambda, \sigma)$, використовуючи формулу (2), розрахували зміни електронної поляризовности 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 $\sim 1 \cdot 10^{-2}$ см^3) й електронну поляризовність кристала. Імовірно, одновісні тиски змінюють ступінь упорядкування структури кристала і ведуть до незначної деформації та поворотів тетраедричної групи SO_4^{2-} і зміщення йонів Rb^+ і NH_4^+, що проявляється в зміні рефракцій і електроних поляризовностей. Використовуючи залежності $n_i(\lambda, \sigma)$, за формулою Зельмаєра (1) також розрахували баричні зміни параметрів ультрафіолетових (λ_{1i}, B_i) осциляторів (табл.).

Установлено, що зменшення абсолютного 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...0.12 Å/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 оси 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 $RbNH_4SO_4$ при $T = 294$ K і $\sigma_i = 200$ бар, $\lambda = 500$ нм.

Розгляньмо 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 $T = 194$ 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: $n_x = n_z = 1.52515$; $T = 187$ K (рис. 6).

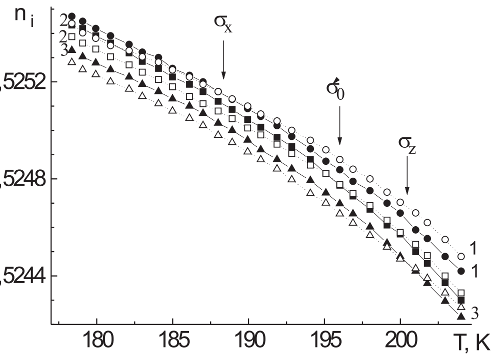

Рис. 6. Температурні залежності показників заломлення n_x і n_z кристалів $RbNH_4SO_4$ для $\lambda = 500$ нм: 1 — $\sigma_x = 200$ бар, 2 — $\sigma_y = 0$ бар, 3 — $\sigma_z = 200$ бар, n_x та n_z — штрихова й суцільна лінії відповідно.

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 $T = 200$ K), тобто одновісний тиск σ_x зміщує точку ІЗД в бік низьких температур, а σ_z — в бік високих. Прикладання одновісних тисків розширює температурний діяпазон існування ІЗД при постійній довжині хвилі або спектральний діяпазон при постійній температурі. Виявлені значні зміни показників заломлення під впливом напруг у ділянці існування ІЗД свідчать про суттєву деформацію оптичної індикатриси 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 ізотропну точку кристала РАС у різні діяпазони 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, В. 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 $RbNH_4SO_4$ 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 нм) dependencies of refractive indices n_i of mechanically unstressed and stressed by the pressures along general crystallophysic directions $RbNH_4SO_4$ crystals were studied. The refractive indices were observed to dicrease under pressure. The temperature and spectral dependencies of piezooptic constants were investigated. The changes of refraction, electron polarizibility and the position of ultraviolet absorption effective center were calculated. The temperature and spectral dependencies of birefrigence sign inversion of the mechanically unstressed and stressed $RbNH_4SO_4$ crystals were analyzed.