ЖУРНАЛ ФІЗИЧНИХ ДОСЛІДЖЕНЬ
т. 7, № 3 (2003) с. 349–352

JOURNAL OF PHYSICAL STUDIES
v. 7, No. 3 (2003) p. 349–352

КРИСТАЛООПТИЧНЕ ВИЧЕННЯ НЕСУМІРНОЇ ФАЗИ КРИСТАЛІВ $LiRbSO_4$

В. Й. Стадник, М. О. Романюк, Л. Т. Карплюк
Львівський національний університет імені Івана Франка, кафедра експериментальної фізики, вул. Кирила і Мефодія, 8, Львів, 79005, Україна

(Отримано 7 жовтня 2002 р.; в остаточному вигляді — 4 липня 2003 р.)

Виміряно температурні зміни лінійного розширення $\Delta l/l_i$, показника заломлення n_c і п'єзооптичних констант π_{ij} кристалів $LiRbSO_4$ (ЛРС) в ділянці фазових переходів: параелектрична–несумірна–сумірна–сеґнетоелектрична–параелектрична фази. Виявлено значні аномалії $\Delta l/l_i(T)$, $n_c(T)$ і $\pi_{ij}(T)$ при цих переходах. Установлено, що в несумірній фазі ЛРС зміни $n_i(T)$ зумовлені змінами параметра порядку і спонтанної деформації. У сумірній фазі при пониженні температури переважають внесок від квадратичного електрооптичного ефекту, тоді як внески від параметра порядку зменшуються до нуля. Припущено існування метастабільного хаотичного стану в температурному інтервалі 475–468 K.

Ключові слова: показники заломлення, п'єзооптика, термічне розширення, фазові переходи, несумірна фаза.

PACS number(s): 78.20.Ci, 78.20.Hp, 64.70.Kb, 64.70.Rh

ВСТУП

Кристали $LiRbSO_4$ мають незвичайну послідовність фазових переходів (ФП): параелектрична фаза (фаза I, симетрія $Pcmn$, $T_i = 477$ K) $\rightarrow$ несумірна (фаза II, $T_{c1} = 475$ K) $\rightarrow$ сумірна сеґнетоеластична (фаза III, $P12_1/c1$, $T_{c2} = 458$ K) $\rightarrow$ сеґнетоелектрична (фаза IV, $P11n$, $T_{c3} = 439$ K) $\rightarrow$ параелектрична (фаза V, $P112_1/n$) [1–3]. Несумірна фаза (НФ) кристала ЛРС виявлена за наявністю сателітних відбивань у дифракції X-променів і характеризується хвильовим вектором $\mathbf{k}_0 = (2-\delta)/5\mathbf{c}$. Інтенсивність дифузного розсіювання в НФ записується як $I(2\ 0\ (3-\delta)/5) \sim (T_i - T)^{2\beta}$ із $\beta = 0.36 \pm 0.05$ [4]. Температурний діяпазон НФ доволі вузький, і величина параметра несумірности більша порівняно з кристалами K_2SeO_4 і $(NH_4)_2BeF_4$. В НФ є аномальна температурна зміна хвильового вектора несумірної модуляції. Незвичайна послідовність ФП в ЛРС зумовлена нестандартною поведінкою параметра комірки вздовж c-осі і дуже малою деформацією зміщення в низькотемпературних фазах від орторомбічної форми у фазі I [3].

Недавні моделювання динаміки ґратки кристалів ЛРС [4] підтвердили значну нестабільність вихідної високотемпературної фази та передбачили можливість існування нової проміжної фази в інтервалі температур 475–525К. Крім того, установлено, що НФ мала відповідати конденсації м'якої моди в несиметричній точці зони Бріллюена.

Незважаючи на відповідний інтерес до ФП кристалів ЛРС, їхні оптичні властивості практично не вивчали, за винятком дослідження доменної структури за допомогою поляризаційного мікроскопа і вимірювання температурних змін двопроменезаломлення з допомогою компенсатора [4].

Мета цієї роботи — дослідити термічне розширення, п'єзооптичні константи, температурні і спектральні зміни показників заломлення n_i, щоб установити природу аномальних змін останніх при ФП парафаза–несумірна–сумірна фази.

I. МЕТОДИКА ЕКСПЕРИМЕНТУ

Кристали ЛРС вирощені з водного стехіометричного розчину солей Li_2SO_4 і Rb_2SO_4 методом пониження температури. Орієнтацію кристалів проводили з допомогою поляризаційного мікроскопа за погасанням і виглядом коноскопічних фігур. При кімнатній температурі кристали ЛРС мали псевдогексагональну кристалічну структуру. Вона містить три "двійники", c-осі яких паралельні псевдогексагональній осі вирощеного блоку, а осі a лежать під кутом 120° градусів між собою в площині, перпендикулярній до c-осі. Всі позначення кристалофізичних напрямів подано відповідно до просторової групи $Pcmn$.

Термічне розширення кристалів ЛРС вимірювали з допомогою кварцового дилатометра, що забезпечував точність $\pm 2 \cdot 10^{-4}$. Температурний діяпазон 290–500 K охоплював фазові переходи ЛРС. Температурні і спектральні залежності показників заломлення виміряно інтерференційним методом Обреїмова. Реперні значення показників заломлення отримано за допомогою імерсійного методу Обреїмова в спектральному діяпазоні 400–700 нм. Показники заломлення визначали, використовуючи таку формулу:

$$n_{kp}(\lambda, T) = 1 + m\lambda/d(T), \tag{1}$$

де m — порядок інтерференційного максимуму, d — товщина кристала при цій температурі (визначалась із результатів термічного розширення).

Ми визначали п'єзооптичні константи за індукованими одновісними механічними навантаженнями змінами двопроменезаломлення й обчислювали їх за відомою методикою [5].

II. РЕЗУЛЬТАТИ ЕКСПЕРИМЕНТУ

Результати вимірювання термічного розширення подано на рис. 1. Виявлено значні температурні зміни лінійних розмірів уздовж a- і b-осей, тоді як уздовж c-напрямку розміри кристала практично не змінюються. Це зумовлено зв'язком параметра порядку з деформацією кристалічної ґратки й електричною поляризацією. Анізотропія коефіцієнтів термічного розширення в районі НФ є аномально великою порівняно з іншими фазами. Температурні зміни коефіцієнтів термічного розширення в околі НФ є доволі значними. Цей факт може бути зумовлений виникненням і знищенням несумірної модуляції в цій фазі або закріпленням розсумірностей домішками.

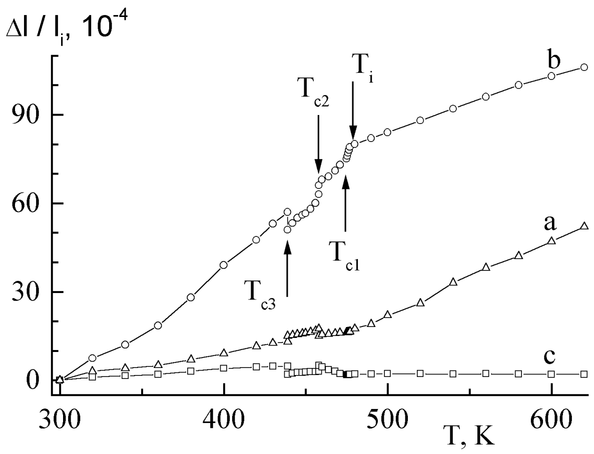

Рис. 1. Температурні зміни відносного видовження кристалів $LiRbSO_4$.

Величини стрибків лінійного видовження $\delta(\Delta l/l_i)$ становили при 439 К: $\delta(\Delta l/l_a) = 2\cdot 10^{-4}$, $\delta(\Delta l/l_b) = 6\cdot 10^{-4}$, $\delta(\Delta l/l_c) = 2.2\cdot 10^{-4}$, а при 458 К: $\delta(\Delta l/l_a) = 0.5\cdot 10^{-4}$, $\delta(\Delta l/l_b) = 2.5\cdot 10^{-4}$, $\delta(\Delta l/l_c) = 1.2\cdot 10^{-4}$. Враховуючи результати дослідження термічного розширення, розраховано температурні залежності спонтанних деформацій χ_i^s кристалів ЛРС. Виявлено такі стрибки $\delta\chi_i^s$ при фазових переходах: $\delta\chi_a^s = 0.5\cdot 10^{-4}$, $\delta\chi_b^s = 5.5\cdot 10^{-4}$, $\delta\chi_c^s = 1.5\cdot 10^{-4}$ (439 К) і $\delta\chi_a^s = 0.4\cdot 10^{-4}$, $\delta\chi_b^s = 4.2\cdot 10^{-4}$, $\delta\chi_c^s = 1.3\cdot 10^{-4}$ (458 К).

Дослідження спектральних змін показників заломлення кристалів ЛРС при кімнатній температурі показали, що в ділянці 300–800 нм дисперсія $n_i(\lambda)$ нормальна і з наближенням до краю поглинання значно зростає (табл. 1).

Для опису спонтанних приростів показників заломлення ЛРС розглянемо розклад компонент тензора діелектричної непроникності $B_{ij} = \partial E_i/\partial D_j$, з якого отримаємо:

$$\delta n_i^s(T) = \frac{n_i^3(T)}{2} \times \left(\zeta_i \Delta T + R_{ij}^*(T) P_s^2(T) + \sum_{i=j}^{3} p_{ij}\chi_j + \omega_i \rho^2\right), \tag{2}$$

де 1-й, 2-й і 3-й члени описують внески від термооптичного, квадратичного електрооптичного і пружньооптичного ефектів, 4-й член описує вклади від параметра порядку. Розділення внесків від доданків у формулі (2) дасть змогу проаналізувати механізм формування $n_i(T)$ при ФП ПФ–НФ–СФ.

λ/осі	a	b	c
300 нм	29.34	31.19	29.98
500 нм	5.67	5.99	5.78
700 нм	2.01	2.12	2.05

Таблиця 1. Дисперсія показника заломлення ($-dn_i/d\lambda\cdot 10^5$, нм$^{-1}$) кристалів ЛРС при кімнатній температурі.

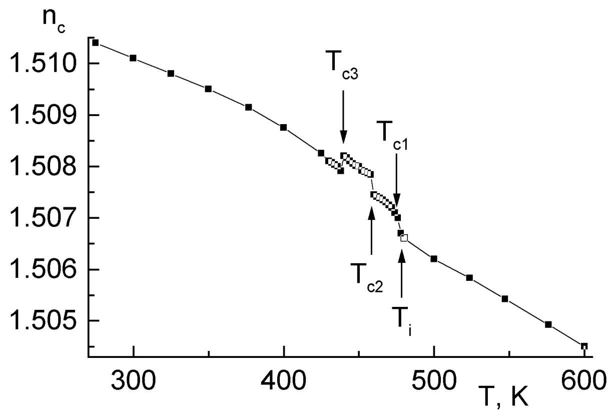

Рис. 2. Температурні зміни показника заломлення n_c кристалів $LiRbSO_4$ для $\lambda = 500$ нм.

На рис. 3 зображено температурні зміни спонтанних приростів показників заломлення δn_c^s кристалів ЛРС, отриманих як різниця між показниками заломлення в ділянці температур нижче T_i і прямолінійною екстраполяцією $n_c(T)$ з парафази.

Як видно з рисунка, найсуттєвіші зміни спонтанних приростів показників заломлення виявлено в НФ: зростання показника заломлення становить $\sim 0.5\cdot 10^{-3}$, тоді як у сумірній фазі вони майже не змінюються з температурою. Величина стрибка δn_c^s при ФП І-го НФ–СФ незначна і становить $\sim 0.05\cdot 10^{-3}$. ФП фаза III — фаза IV і фаза IV — фаза V супроводжуються значними стрибкоподібними змінами: $\Delta\delta n_i^s \sim 3.3\cdot 10^{-4}$ (458 К) і $\delta n_i^s \sim 8.2\cdot 10^{-4}$.

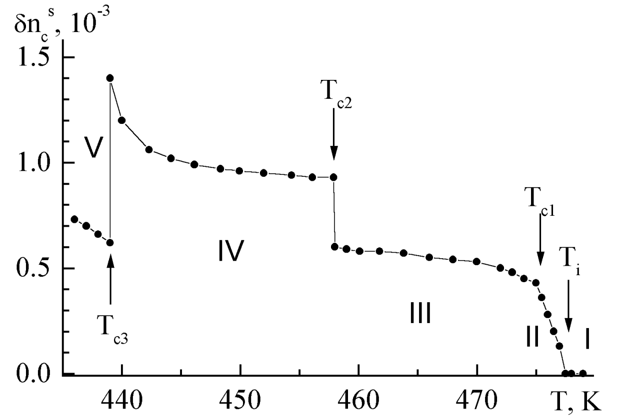

Рис. 3. Температурні зміни спонтанних приростів показників заломлення кристалів LiRbSO$_4$ для $\lambda = 500$ нм.

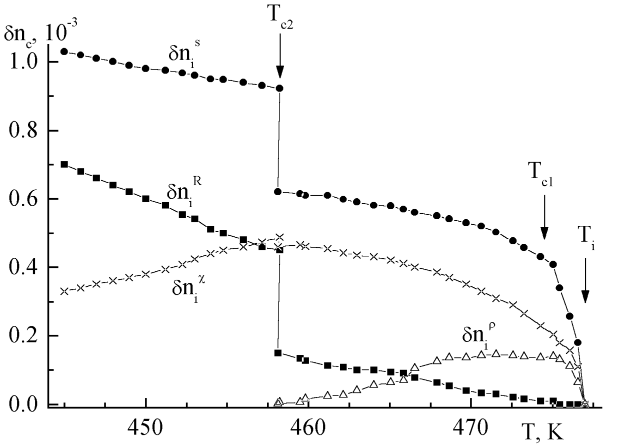

Рис. 4. Температурні залежності спонтанних приростів показників заломлення кристалів LiRbSO$_4$ для $\lambda = 500$ нм: δn_i^χ — внески від спонтанної деформації, δn_i^R — від спонтанної поляризації, δn_i^ρ — від параметра порядку.

Аналіз внесків від різних ефектів в температурні зміни показника заломлення кристалів LiRbSO$_4$ подано на рис. 4. Тут δn_i^χ — внески від спонтанної деформації, розраховані за формулою:

$$\delta n_i^\chi(T) = \frac{n_i^3}{2} \sum_{i=j}^{3} \sum_{i=j}^{3} \pi_{ij}(T) c_{kj}(T) \chi_j(T), \tag{3}$$

де π_{ij} — виміряні п'єзооптичні константи, c_{kj} — пружні константи, узяті з [4], δn_i^R — внески від спонтанної поляризації, розраховані за формулою:

$$\delta n_i^R(T) = \sum_{i=1}^{3} \frac{n_i^3(T)}{2} R_{ij}^*(T) P_s^2(T), \tag{4}$$

δn_i^ρ — внески від параметра порядку, отримані як різниця:

$$\delta n_i^\rho(T) = \delta n_i^s(T) - (\delta n_i^\chi(T) + \delta n_i^R(T)). \tag{5}$$

Як видно з рисунка, в НФ основний внесок ($\sim 60\%$) дає пружньооптичний ефект. Внески від квадратичного електрооптичного ефекту незначні і становлять $\sim 2\%$, що добре узгоджується з припущенням про практичну рівність нулеві макроскопічного значення спонтанної поляризації в НФ. Тоді як внески від параметра порядку в температурні зміни показників заломлення кристала ЛРС в НФ становлять $\sim 40\%$. Тобто, в НФ кристала ЛРС значний вплив на формування температурних змін показників заломлення мають зміни параметрів елементарної комірки, а також зміни параметра порядку, які, в свою чергу, пов'язані зі зміною хвильового вектора модуляційної хвилі, виникненням солітонної ґратки і зміною густини солітонів.

У сумірній фазі внески від спонтанної деформації залишаються майже незмінними, тоді як внески від спонтанної деформації незначно зростають ($\sim 60\%$). Внески від параметра порядку в СФ при зниженні температури спочатку залишаються також майже незмінними, а потім ($T \sim 467$ K) зменшуються до нуля при $T = 458$ K. Відповідно внески від спонтанної поляризації зі зниженням температури зростають до 40%. Саме існування внесків від δn_i^ρ в сумірній фазі може бути зумовлене існуванням солітонів при температурах нижче ФП НФ–СФ, тобто наявністю мультисолітонного стану. Мультисолітонний стан (температурний інтервал співіснування сумірної та несумірної фази) раніше був виявлений у низці кристалів групи A_2BX_4–K_2ZnCl_4, LiKSO$_4$ і Rb_2ZnCl_4 [6–8]. Можна припустити, що температурний інтервал, який відповідає постійності δn_i^ρ, визначає інтервал існування метастабільного хаотичного стану, де є закріплення фазових солітонів дефектами кристалічної ґратки. Протяжність цього інтервалу для кристала ЛРС становить близько 8 K. Цей інтервал приблизно збігається з температурним інтервалом, у якому виявлено існування хвильового вектора модуляції [5]. За дослідженням відбивання X-променів було встановлено, що в температурному діяпазоні 470–475 K поступово виникають і зникають нові сателітні відбивання (2 0 1/2) і 2 0 4/7). Автори пояснюють таку поведінку взаємодією несумірної модуляції з дефектами кристала в цьому інтервалі температур. Таким чином, у сумірній фазі температурні зміни показників заломлення, передусім, визначаються температурними змінами спонтанної поляризації, а також залишковими внесками від солітонної структури.

ФП при 458 K супроводжується як різкою зміною спонтанних приростів показників заломлення, так і зростанням внесків від квадратичних електрооптичних ефектів. У фазі IV внески від спонтанної поляризації суттєво зростають ($\sim$55–60%), що підтверджує сеґнетоелектричність цієї фази. Внески від спонтанної деформації зі зниженням температури поступово зменшуються до $\sim 40\%$. Тобто зміна з температурою спонтанної поляризації є визначальною в температурних залежностях показників заломлення в цій фазі.

П'єзооптичні константи кристалів ЛРС виміряні поляризаційним оптичним методом, який дає змогу за індукованими одновісними механічними напругами двопроменезаломленням визначити спектральні й температурні залежності комбінованих п'єзооптичних констант. Ураховуючи, що матриця п'єзооптичних констант кристалів ЛРС містить 12 незалежних коефіцієнтів, і використовуючи відомі співвідношення Поккельса для п'єзодвопроменезаломлення кристалів ромбічних сингоній [9], ми отримали температурні зміни матриці п'єзооптичних констант кристалів ЛРС (таблиця 2). У зв'язку з громіздкістю в таблиці наведено лише п'єзооптичні константи, що відповідають поширенню світла вздовж c-напрямку, які були використані при розрахунках. Установлено, що п'єзооптичні константи зі зниженням температури, в основному, зменшуються. Слід відзначити, що при ФП фаза I — фаза II і фаза II — фаза III виявлено значні стрибкоподібні зміни π_{ij}.

Таким чином, вимірявши температурні зміни лінійного розширення, показників заломлення та п'єзооптичних констант кристалів ЛРС і використовуючи розклад компонент тензора діелектричної проникности, встановлено, що в НФ цього кристала зміни $n_i(T)$ зумовлені, насамперед, змінами параметра порядку і спонтанної деформації. В СФ зі зниженням температури переважають внески від квадратичного електрооптичного ефекту, тоді як внески від параметра порядку зменшуються до нуля. Припущено існування метастабільного хаотичного стану — локінґ-фази в кристалі ЛРС. Установлено, що анізотропія коефіцієнтів термічного розширення в околі НФ є аномально великою порівняно з іншими фазами, що зумовлено виникненням і знищенням несумірної модуляції чи розсумірностей у цій фазі або закріпленням розсумірностей домішками.

T, K	π_{31}	π_{32}	π_{33}
294	5.3	4.4	4.1
440	4.1	3.1	2.9
465	3.2	2.2	1.8
476	3.3	2.2	1.8
480	3.1	2.0	1.7

Таблиця 2. Значення п'єзооптичних констант кристалів $LiRbSO_4$.

[1] H. Mashiyama, H.-G. Unruh, J. Phys. Soc. Jpn **54**, 822 (1985).
[2] W. Steurer, H. Wittmann, H. Jagodzinski, Acta Crystallogr. B **42**, 11 (1986).
[3] H. Dohata, S. Kawada, J. Phys. Soc. Jpn **57**, 4284 (1988).
[4] A. Kunishge, H. Mashiyama, J. Phys. Soc. Jpn **56**, 3189 (1987).
[5] V. Y. Stadnyk, M. O. Romanjuk, Phys. Status Solidi A **158**, 1 (1996).
[6] T. Sakata, K. Hamano, K. Ema, Journal Phys. Soc. Jpn **57**, 4242 (1988).
[7] R. Blinc, P. Prelovsek, C. Filipic, Phys. Rev. **29**, 1508 (1984).
[8] В. М. Габа, В. И. Стадник, Н. А. Романюк, Изв. Акад. наук, сер. физ. **53**, 559 (1991).
[9] Т. Нарасимхамурти, *Фотоупругие и электрооптические свойства кристаллов* (Мир, Москва, 1984).

CRYSTAL OPTICAL STUDY OF INCOMMENSURATE PHASE IN $LiRbSO_4$

V. Yo. Stadnyk, M. O. Romanyuk, L. T. Karplyuk
Ivan Franko National University of Lviv, Department for Experimental Physics
8 Kyryla i Mefodia Str., Lviv, UA–79005, Ukraine

The temperature changes of the linear expansion $\Delta l/l_i$, the refractive indices n_c and the piezooptical constants π_{ij} of $LiRbSO_4$ (LRS) crystals are measured in the regions of the paraelectric–incommensurate–commensurate–ferroelectric–paraelectric phase transitions. Considerable anomalies of $\Delta l/l_i(T)$, $n_c(T)$ and $\pi_{ij}(T)$ are revealed at those transitions. It is shown that the $n_i(T)$ changes in the incommensurate phase of LRS are associated with the order parameter and the spontaneous strain changes. Under lowering temperature within the commensurate phase, the contributions from the spontaneous quadratic electrooptical effect become overwhelming, while the contributions from the order parameter decrease to zero. The existence of a metastable chaotic state in the temperature region 475–468 K is assumed.