

## СПЕКТРАЛЬНА РЕФРАКТОМЕТРІЯ ФЕРОЇКІВ ГРУПИ ТРИГЛІЦИНСУЛЬФАТУ, СЕГНЕТОВОЇ СОЛІ ТА СУЛЬФАТУ КАЛІЮ

М. О. Романюк

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

(Отримано 30 жовтня 2006 р.; в остаточному вигляді — 12 січня 2007 р.)

Описано методику вимірювань показників заломлення, анізотропію, температурні (4.2–1000 K) та спектральні (230–800 нм) залежності електронної поляризації діелектричних фероїків, виявлено інверсію знака двопронезаломлення ( $\Delta n = 0$ ), інверсію знака радіаційних змін показників заломлення, аномалії п'єзооптичних коефіцієнтів при фазовому переході, розраховано параметри ефективних осциляторів. Запропоновано кристалооптичний метод створення реперних температурних точок, вимірювання температури та дози жорсткої радіації. Установлено, що показники заломлення та двопронезаломлення фероїків груп сегнетової солі, тригліцинусульфату та сульфату калію є у межах  $1.4 < n < 1.7$  та  $0.002 < \Delta n < 0.1$ , є точки з  $\Delta n = 0$ . У полярній та несумірній фазах наявні характерні температурні аномалії  $n$ ,  $\Delta n$  та п'єзооптичних коефіцієнтів  $\pi_{ijkl}$ . Полярному напрямку кристалів відповідають екстремальні значення  $n$ ,  $\Delta n$  та їх похідних за частотою й зовнішніми полями. Спектральна залежність  $n(\lambda)$  задовільно ( $\pm 2 \cdot 10^{-4}$ ) описується двочленною дисперсійною формулою, яка включає УФ та ГЧ-осцилятори, усі параметри яких залежать від температури. Реальні смуги їх поглинання лежать у ділянці 9–15 еВ і мають 2–3 максимуми, між якими є максимуми ефективних осциляторів. Подано параметри дисперсійної формули та реперні значення показників заломлення для 25 кристалів і параметри інверсії знака двопронезаломлення 15 кристалів.

**Ключові слова:** електронна поляризованість, показники заломлення, двопронезаломлення, інверсія знака двопронезаломлення, спектри поглинання, датчик температури, реперні температурні точки.

PACS number(s): 78.20.Nr, 77.80.Bh, 77.84.Fa, 78.20.Ci

### I. ЗАСТОСУВАННЯ РЕФРАКТОМЕТРИЧНИХ ХАРАКТЕРИСТИК МАТЕРІАЛІВ

Показники заломлення та двопронезаломлення — оптичні характеристики діелектричних матеріалів у ділянці прозорості, які давно знайшли застосування в габаритних та абераційних розрахунках оптичних фокусуючих і диспергуючих систем, а в наш час — у виробках оптоелектроніки: світлопроводи, пристрої управління світловими пучками, запису, зберігання, відображення інформації, градієнтні виробки та інші аналоги класичних елементів оптичних систем.

Крім технічного застосування, показники заломлення широко використовують для дослідження анізотропії фізичних характеристик матеріалів, передусім, електронної поляризованості, наявності, положення у шкалі температур та роду фазового переходу у фероїках, розрахунку коефіцієнтів розкладу термодинамічного потенціалу фероїків за степенями параметра порядку, їх спонтанної поляризації та антиполяризації, візуалізації доменів, вивчення різних нестабільностей у несумірних фазах [1–3] та ін.

Низку застосувань вони мають при дослідженні структури молекул і кристалів, установлення орієнтації складних молекул у кристалах, визначення ступеня йонності та ковалентності хемічних зв'язків [4],

а також у петрографічній практиці — для ідентифікації кристалів [5].

Самостійне значення з відомим практичним виходом мають зміни показників заломлення під впливом зовнішніх полів (електро- та п'єзооптичний ефекти, електро- та п'єзогірація, градієнтні ефекти, акустооптичні взаємодії, фоторефракція). У магнетних кристалах виникає низка ефектів, пов'язаних із магнетооптичними взаємодіями — оптичний запис, передача, зберігання та зчитування інформації. Використання рідких кристалів дало змогу створити компактні енергоощадні системи відображення інформації.

Більшість із перерахованих застосувань рефракційних властивостей кристалів ґрунтується на використанні однієї довжини хвилі. Розширення спектрального діяпазону відкриває нові можливості у вивченні та застосуванні матеріалу.

Спектральна залежність показників заломлення та двопронезаломлення дала змогу наблизитись до розкриття природи електронної поляризованості конкретних матеріалів, розрахувати параметри ефективних осциляторів на базі дисперсійної формули Зельмаера, їх зміни при фазових переходах та реакцію на зовнішні впливи. Можна бути незадоволеним розрахованими ефективними характеристиками матеріалу, та все ж вони фізично прозоріші, ніж часто використовувані численні підгінні параметри.

Розширення спектральної ділянки досліджень дало змогу виявити нові ефекти: інверсію знака двопронезаломлення в ряді двовісних кристалів, наявність ділянки спектра, у якій показники заломлення практично не змінюються при опроміненні кристалів жорсткою радіацією, відтворити загальні риси спектрів поглинання у вакуумному ультрафіолеті (ВУФ) на базі спектральної залежності показників заломлення в ділянці прозорості матеріалу. Перші дві особливості теж мають практичне значення для термометрії та реєстрації жорсткої радіації [7]. Спектральні та поляризаційні залежності показників заломлення є важливими для синхронізації мод у нелінійній оптиці та в акустооптиці.

У цьому огляді описано рефракційні властивості складних водневомісних фероїків групи сегнетової солі, тригліцинсульфату, дигліцинітрату та їм подібних [1] і ряду простих фероїків типу  $A_2BX_4$  [6], їх зміни під впливом зовнішніх чинників та заміни елементів структури, а також застосування в метрології.

## II. ПОКАЗНИКИ ЗАЛОМЛЕННЯ, ЕЛЕКТРОННА ПОЛЯРИЗОВАНІСТЬ, РЕФРАКЦІЯ ТА ОПТИЧНІ ФУНКЦІЇ

Наведемо основні співвідношення, вживані в рефрактометрії.

Феноменологічний опис взаємодії світла з речовиною базується на матеріальних рівняннях [8], які для електричного поля мають вигляд:

$$\mathbf{D} = \varepsilon \mathbf{E} = \mathbf{E} + 4\pi \mathbf{P} = \mathbf{E} + 4\pi \chi \mathbf{E}, \quad (2.1)$$

де  $\mathbf{D}$  — електрична індукція,  $\mathbf{E}$  — напруженість електричного поля,  $\chi$  — діелектрична сприйнятливість,  $\varepsilon$  — діелектрична проникність середовища,  $\mathbf{P}$  — дипольний момент одиниці об'єму, рівний густині поверхневих зарядів.

Рівняння (2.1) стосується немагнетних ізотропних діелектриків без урахування ефектів просторової дисперсії, класичного випадку “різкої” оптичної межі “кристал–вакуум” та слабких полів, коли можна обмежитись лінійним зв'язком між полем і поляризацією:

$$\mathbf{P} = N \mathbf{p} = N \alpha \mathbf{E} = \chi \mathbf{E}, \quad (2.2)$$

де  $N$  — кількість молекул в одиниці об'єму,  $\mathbf{p}$  — індукований дипольний момент в одній молекулі (частинці),  $\alpha$  — поляризованість окремої молекули.

Ці величини пов'язані між собою співвідношенням Клаузіуса–Мосотті, яке враховує дію на цю молекулу зовнішнього поля  $\mathbf{E}$  та поля, створеного сусідніми частинками, і для кубічних кристалів має вигляд:

$$\frac{M}{\rho} \cdot \frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} = \frac{4\pi}{3} L \alpha. \quad (2.3)$$

Для оптичних частот, коли  $\varepsilon = n^2$ , воно має назву формули Лорентц–Лоренца [8]. Тут  $M$  — молекулярна вага,  $\rho$  — густина досліджуваної речовини,  $L$  — число Авогадро,  $n$  — показник заломлення.

Величина

$$r = \frac{1}{\rho} \cdot \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \quad (2.4)$$

називається питомою рефракцією, а добутки  $m \cdot r$  та  $M \cdot r$  — відповідно атомною та молярною рефракціями ( $m$  — атомна вага).

Досвід показує, що рефракції складних молекул або сумішей з достатньою точністю складаються адитивно:

$$m_c r = \sum_i m_i r_i, \quad (2.5)$$

де  $m_c$  — маса складної частинки (сполуки чи суміші),  $m_i$  та  $r_i$  — маси та рефракції компонент.

Сьогодні створена система атомних, ковалентних, йонних, кристалічних рефракцій, рефракцій зв'язків та груп атомів, що дозволяє оцінити рефракцію складних сполук [4].

На цьому шляху накопичено багатий фактичний матеріал, встановлено низку емпіричних закономірностей, зокрема показано, що принцип адитивності рефракцій виконується тим краще, чим ближчий хемічний зв'язок до ковалентного й чим менша поляризує дія катіона (найгірші умови для розрахунків у сполуках берилію та магнію). Встановлено, що рефракції подвійних зв'язків у 2–3 рази більші, ніж одинарних, що тут також слід урахувати просторову орієнтацію та вплив оточення зв'язку.

Електронна хмаринка зв'язку — еліпсоїд із головною віссю по лінії зв'язку, який видовжується зі зростанням полярності зв'язку та зі зменшенням його кратності. Зв'язок із воднем веде до сплюсненості еліпсоїда поляризованості внаслідок наявності  $S$ -електронів водню. Він може мати форму сфери (C–H) або сплюсненого еліпсоїда (N–H).

Встановлено, що показник заломлення збільшується зі зростанням координаційного числа, валентності атомів, які оточують цей катіон, та концентрації електронів на зв'язку. Розрив водневого зв'язку веде до суттєвих змін рефракцій. На цій основі можна робити висновки про посилення чи послаблення зв'язків, про утворення хемічної сполуки або суміші компонент (у сполуці буде відхилення рефракцій від адитивності, оскільки рефракція й сила зв'язку симбатні).

Відповідні числові характеристики можна отримати на базі вимірювання дисперсії показників заломлення, якщо запишемо формулу Зельмаєра у вигляді [9, 10]:

$$n^2 - 1 = \frac{E_d E_0}{E_0 - (h\nu)^2}, \quad (2.6)$$

де  $E_d$  — енергія дисперсії показника заломлення, яку на базі експериментальних даних можна записати так:

$$E_d = \beta K N_e Z_{\text{ан}}. \quad (2.7)$$

Тут  $\beta = 0.26$  для йонних та  $0.39$  — для ковалентних кристалів;  $K$  — координаційне число;  $N_e$  — число валентних електронів;  $Z_{ан}$  — від’ємні заряди на аніонах, які роблять основний внесок у дисперсію та поляризованість кристала.

Йонність зв’язку, рівна його дипольному моменту, визначається зі співвідношення

$$i = \frac{\varepsilon - n^2}{\varepsilon - 1}, \quad (2.8)$$

де  $\varepsilon$  — діелектрична стала на низьких частотах,  $n$  — показник заломлення в оптичній ділянці спектра.

Показники заломлення допомагають установити сингонію кристала, орієнтацію кристалофізичних осей та просторову орієнтацію елементів структури. Показано, що напрям найбільшого показника заломлення  $N_g$  відповідає орієнтації великих осей видовжених структурних одиниць, а плоскі структурні одиниці лежать у площині, перпендикулярній до найменшого показника заломлення. В ізотропних середовищах такі елементи орієнтовані хаотично.

Ці дані особливо важливі при дослідженні шаруватих кристалів та фероїків, у яких чітко виділяються різко неізометричні утворення (площини, блоки, диполі).

Нову інформацію про показники заломлення можна отримати, виходячи з певної моделі речовини та певних закономірностей її взаємодії зі світлом. Зокрема, на базі моделі гармонічного осцилятора для

електронної поляризованості одержуємо вираз [8]:

$$\alpha = \sum_k \frac{e^2 \cdot f_k}{m(\omega_{0k}^2 - \omega^2 + 2\omega \gamma_k i)}, \quad (2.9)$$

де  $m$  та  $e$  — маса та заряд електрона;  $\omega_{0k}$  — власна частота коливань  $k$ -го осцилятора;  $\gamma_k$  — коефіцієнт загасання його коливань;  $f_k$  — сила осцилятора;  $i$  — уявна одиниця. Аналогічний вираз дає й відповідний квантовомеханічний розрахунок [11], при цьому:

$$f_{kl} = \frac{4\pi m}{3e^2 \hbar} |P_{kl}|^2 \omega_{kl}, \quad (2.10)$$

де  $P_{kl}$  — дипольний момент електрона між енергетичними станами  $k$  та  $l$ ;  $\omega_{kl}$  — відповідна частота переходу; інші позначення загальноприйняті.

Відповідно до (2.6)  $\alpha$  комплексне, і тому комплексними стають діелектрична проникність  $\varepsilon$ , показник заломлення  $n$  та коефіцієнт відбивання  $R$ :

$$\begin{cases} \bar{\varepsilon} = \varepsilon_1 - i\varepsilon_2, \\ \bar{n} = n - i\kappa, \\ \bar{R} = R_0 \exp(-i\Phi), \\ \varepsilon_1 = n^2 - \kappa^2, \\ \varepsilon_2 = 2n\kappa. \end{cases} \quad (2.11)$$

На основі (2.1) або (2.3) та (2.4) отримуємо відому формулу Зельмаера для частотної залежності показників заломлення в ділянці прозорості матеріалу

$$n^2 = 1 + \frac{4\pi N e^2}{m} \sum_k \frac{f_k}{\omega_k^2 - \omega^2}. \quad (2.12)$$

Вона отримана для системи невзаємодіючих частинок (газів), для конденсованих систем ця залежність матиме аналогічний вигляд, правда, тут вузькі резонанси, що наявні в газових середовищах, замінюються широкими смугами поглинання. Для діелектричних кристалів ці смуги лежать у ВУФ, що ускладнює вимірювання передусім через відсутність серійних джерел чистого суцільного спектра в широкій ділянці частот (хоча б до 25 еВ).

Кристали всіх сингоній, крім кубічної, оптично анізотропні, а діелектрична проникність  $\varepsilon$  тензором другого рангу. У ділянці прозорості ( $\varkappa = 0$ ) тензор  $\varepsilon_1$  є симетричним і може бути зведеним до діагонального вигляду, що значно спрощує експерименти та розрахунки. Для поглинаючих кристалів ситуація ускладнюється. Якщо для кристалів ромбічної й вищих сингоній осі тензорів  $\varepsilon_1$  і  $\varepsilon_2$  збігаються, то для кристалів моноклінної сингонії збігається лише одна вісь (домовилися позначати її через  $Y$ ), для кристалів триклінної сингонії загалом усі осі не збігаються між собою, так що тензори  $\varepsilon_1$  і  $\varepsilon_2$  одночасно не зводяться до діагонального вигляду в одній системі координат, що ускладнює вивчення відповідних матеріалів.

Тривалий час у цій галузі досліджень уважалось, що комплексні тензори другого рангу можуть бути так само спрощені, як і дійсні, що спричиняло до помилки, доки на цю обставину не звернув уваги Федоров Ф.І. [12, 13]. Користуючись безкоординатним апаратом, він “переписав” класичну кристалооптику й поряд з відомими закономірностями отримав низку нових результатів.

До залежності між  $\varepsilon_1$  і  $\varepsilon_2$ ,  $n$  та  $\varkappa$  або  $R$  та  $\Phi$  приходимо також на основі дисперсійних співвідношень Крамерса-Кроніґа, які виражають причинно-наслідковий зв’язок між дійсною (наслідок) та уявною (причина) частиною комплексної величини [14, 15]:

$$\begin{cases} \varepsilon_1(\omega) = \frac{2}{\pi} p \int_0^\infty \frac{\omega' \varepsilon_2(\omega') d\omega'}{\omega'^2 - \omega^2}, \\ \varepsilon_2(\omega) = -\frac{2}{\pi} p \int_0^\infty \frac{\omega' \varepsilon_1(\omega') d\omega'}{\omega'^2 - \omega^2}, \end{cases} \quad (2.13)$$

$$\begin{cases} n(\omega) - 1 = \frac{2}{\pi} p \int_0^\infty \frac{\omega' \varkappa(\omega') d\omega'}{\omega'^2 - \omega^2}, \\ \varkappa(\omega) = -\frac{2}{\pi} p \int_0^\infty \frac{\omega' n(\omega') d\omega'}{\omega'^2 - \omega^2}, \end{cases} \quad (2.14)$$

$$\begin{cases} \ln R(\omega) - 1 = \frac{2}{\pi} p \int_0^{\infty} \frac{\omega' \Phi(\omega') d\omega'}{\omega'^2 - \omega^2}, \\ \Phi(\omega) = -\frac{2}{\pi} p \int_0^{\infty} \frac{\omega' R(\omega') d\omega'}{\omega'^2 - \omega^2}, \end{cases} \quad (2.15)$$

$p$  означає головне значення інтеграла.

На їхній основі можна розрахувати комбіновану густину станів  $G$ , функцію електронних утрат  $-\text{Im} \varepsilon^{-1}$ , ефективну кількість електронів, які беруть участь у переходах у ділянці частот  $0 \dots \omega$ , та ефективну діелектричну проникність  $\varepsilon_{0 \text{ еф}}$ :

$$\begin{cases} G = \varepsilon_2 (\hbar\omega)^2, \\ -\text{Im} \varepsilon^{-1} = \frac{\varepsilon_2}{\varepsilon_1^2 + \varepsilon_2^2}, \\ N_{\text{еф}} = \frac{m}{2\pi^2 N e^2} \int_0^{\infty} t \cdot \varepsilon_2(t) dt, \\ \varepsilon_{0 \text{ еф}} = 1 + \frac{2}{\pi} \int_0^{\infty} t^{-1} \varepsilon_2(t) dt \end{cases} \quad (2.16)$$

(позначення мають раніше визначений зміст).

Як бачимо, розрахунок однієї компоненти комплексної величини на заданій частоті вимагає знання другої в усьому діапазоні частот, що технічно важко реалізувати, і тому результат обчислення залежить від ступеня адекватності екстраполяції ділянок спектра, які не охоплені експериментально. Спосіб розрахунку, вибір інтерполяції та екстраполяції поза ділянкою вимірювання описано в низці праць, зокрема у [14]. Для діелектриків визначальною є ділянка ВУФ, де вдається виміряти лише спектри відбивання. Ці результати залежать від якості обробки поверхні, її стійкості у вакуумі, ступеня поляризації падаючого пучка та інших чинників. Усі ці вимоги тут є вагомішими, ніж у видимій ділянці спектра, а можливості їх реалізації у ВУФ значно нижчі (наприклад, нижчий ступінь поляризації пучка). Синхротронне випромінювання, яке має чистий поляризований суцільний спектр у ВУФ, сьогодні не завжди доступне.

Крім того, це значення  $n(\lambda)$  базується на великій кількості вимірювань  $\varkappa(\lambda)$  для різних довжин хвиль, що повинно впливати на точність розрахованого значення  $n(\lambda)$ . Це — принципові труднощі рефрактометричних розрахунків. Є й інші несприятливі обставини. Зокрема, якщо випромінювання світла, виникнення магнетних моментів та надпровідності апіорі прив'язується до певних центрів (напр., елементів із незаповненою внутрішньою оболонкою), то в рефрактометрії потрібно розглядати внески в поляризованість невідомого числа і природи осциляторів.

У ділянці прозорості показники заломлення та поглинання можна розрахувати за результатами вимірювань коефіцієнтів пропускання  $T = I_{\text{п}}/I_0$  та відбивання  $R = I_{\text{в}}/I_0$  світла зразком на цій довжині хвилі

( $I_0$  — інтенсивність падаючого пучка,  $I_{\text{п}}$  та  $I_{\text{в}}$  — інтенсивності світла після зразка).

При нормальному падінні світла на зразок товщиною  $d$  ці величини пов'язані такими співвідношеннями:

$$\begin{cases} T = \frac{(1 - R^2) \exp(-kd)}{1 - R^2 \exp(-2kd)}, \\ R = \frac{(n - 1)^2 + k^2}{(n + 1)^2 + k^2}. \end{cases} \quad (2.17)$$

У ділянці сильного поглинання, коли  $T \rightarrow 0$ , вимірюють  $R$  у широкій ділянці спектра, розраховують  $\Phi(\omega)$  згідно з (2.15), і користуючись формулами

$$\begin{cases} k(\omega) = \frac{2\sqrt{R(\omega)} \sin \Phi(\omega)}{1 + R(\omega) - 2\sqrt{R(\omega)} \cos \Phi(\omega)}, \\ n(\omega) = \frac{1 - R(\omega)}{1 + R(\omega) - 2\sqrt{R(\omega)} \cos \Phi(\omega)}, \end{cases} \quad (2.18)$$

знаходять  $n(\omega)$  та  $k(\omega)$ .

На жаль, отримані тут значення  $n(\omega)$  та  $k(\omega)$  менш точні порівняно з даними прямих вимірювань. Варто згадати, що точність вимірювання  $n$  і  $k$  залежить також від кута падіння: вона найменша при кутах падіння  $0$  та  $45^\circ$ , найвища — при кутах падіння  $65$ – $85^\circ$ .

Далі складні спектри фундаментального поглинання розкладають на елементарні компоненти за допомогою діаграм Арганда або на лоренцівські чи гауссові контури, користуючись відомими програмами для ЕОМ, однак тут є певні неоднозначності і також не вирішується питання про природу окремих смуг.

Для встановлення джерела поляризованості матеріалу розраховують спектр енергетичної структури електронів у зоні Бріллюена і на цій основі отримують інформацію про генетичне походження окремих смуг суміжних та віддалених енергетичних зон. Правда, для уточнення енергетичних проміжків і тут бажано мати експериментальні дані про положення смуг поглинання, краю поглинання та про показники заломлення в ділянці прозорості поблизу краю фундаментальної смуги. Такі розрахунки виконано для ряду одинарних, бінарних та потрійних сполук (напр., [17]).

Наразі найчастіше обмежуються представленням кривої дисперсії за дво- або й одноосциляторною формулою Зельмаера (відомі приклади, коли такий опис здійснюється за допомогою десяти й більше параметрів).

Тоді отримують певні ефективні значення частот та сил осциляторів. Вони корисні для формального відтворення експериментальної залежності  $n(\lambda)$ , дають змогу простежити за змінами спектрів при фазовому переході, при зміні температури, заміні елементів структури та ін. Разом з інформацією про край поглинання ці дані створюють певну картину спектра поглинання у ВУФ.

### III. МЕТОДИ ВИМІРЮВАНЬ ПОКАЗНИКІВ ЗАЛОМЛЕННЯ ТА ДВОПРОМЕНЕЗАЛОМЛЕННЯ

В основі прецизійних методів вимірювання показників заломлення лежать закони заломлення, повного внутрішнього відбивання та інтерференції світла (відповідно гоніометричний, рефрактометричний та інтерференційний методи). Усі вони найліпше пристосовані для роботи у видимій ділянці спектра та в околі кімнатних температур. Розширення ділянки спектра й температур найлегше реалізувати на базі інтерферометра. Добре пристосований для таких цілей метод Обреїмова, який, по суті, не потребує інтерферометра як незалежного приладу [7].

Класичним методом вимірювання показника заломлення є метод призми. Вимірюють кут мінімального відхилення променя призмою  $\beta$  та заломлюючий кут  $\alpha$  призми, і на цій основі розраховують показник заломлення  $n$ :

$$n = \sin\left(\frac{\alpha + \beta}{2}\right) / \sin\left(\frac{\alpha}{2}\right). \quad (3.1)$$

Для досягнення максимальної чутливості методу потрібна призма великих розмірів (сторона близько кількох сантиметрів;  $\alpha \sim 60^\circ$ , але менший від кута повного внутрішнього відбивання променя цієї частоти, повинна також виконуватися зрозуміла умова  $n \sin(\alpha/2) = \sin[(\alpha + \beta)/2] < 1$ ); грані мають бути плоскими з точністю до  $\lambda/20$ , а вісь оптичної індикатриси кристала мусить бути бісектрисою заломлюючого кута. Із двовісних кристалів слід виготовляти дві призми з різними осями індикатриси в ролі бісектрис заломлюючого кута.

На малих зразках ( $\sim 1$  см) та при малих кутах  $\alpha$  точність вимірювань знижується. Така ситуація є вимушеною при дослідженні поглинаючих кристалів, коли  $\alpha$  може не перевищувати одного градуса.

Метод забезпечує точність вимірювань  $\sim 10^{-5}$ . Величина зразків, складність їх орієнтації, можливі значні градієнти температур та зрозумілі труднощі в невидимих ділянках спектра обмежують використання цього методу в широкій ділянці спектра й температур.

У цьому плані значні переваги порівняно з описаним має метод Обреїмова [7], у якому визначається спектральне положення екстремумів інтерференційної картини променів, що пройшли через досліджувану плоскопаралельну пластину та сусідній шар повітря або іншого середовища (рис. 1).

Показники заломлення розраховують із співвідношення

$$d[n(\lambda) - n_c] = k\lambda, \quad (3.2)$$

де  $d$  — розмір зразка по ходу променя,  $n(\lambda)$  — показник заломлення для довжини хвилі  $\lambda$ ,  $n_c$  — показник заломлення середовища, переважно повітря. На практиці приймається  $n_c = 1$ , хоча показник заломлення

повітря залежить від тиску, температури та вологості. Правда, ці зміни лежать у межах  $2 \cdot 10^{-4}$ , що відповідає точності цього експерименту. Врахування цих залежностей можна зробити на базі даних, наведених у [18, 19], вони є важливими при прецизійних вимірюваннях з абсолютною похибкою  $\sim 10^{-5} - 10^{-6}$ .

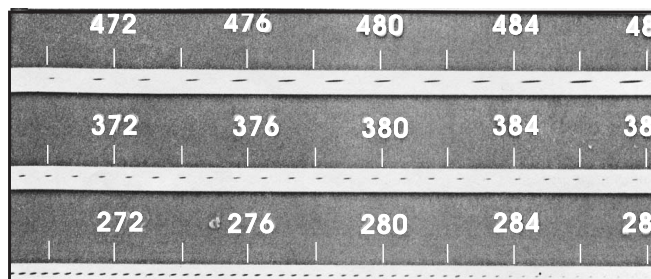


Рис. 1. Фрагмент інтерференційних екстремумів Обреїмова (похилі еліпси) та вдрукована шкала довжин хвиль (у нм).

Тут характерні такі величини:  $d \sim 0.1 \dots 0.2$  мм,  $220 < \lambda < 800$  нм,  $k \sim 200$  для  $\lambda \sim 5000$  Å. При фотоелектричній реєстрації екстремумів ділянка спектра може бути дещо розширеною. Ділянка робочих температур забезпечується стандартними оптичними кріостатами та муфельними печами опору. Звичайно, слід враховувати температурні зміни товщини зразків, що вимагає незалежного дослідження. (У статті [20] описано спосіб одночасного вимірювання температурних змін товщини  $d$  та показника заломлення  $n$  в одній ділянці зразка.)

Порядок екстремуму  $k$  і товщину зразка  $d$  ліпше визначати на основі рівнянь типу (3.2) за відомою спектральною залежністю  $n(\lambda)$  для кількох довжин хвиль у доступній ділянці спектра. Це можна зробити на тому ж зразку імерсійним методом Обреїмова [7]. Є труднощі з вибором імерсійної рідини для високих показників заломлення ( $n > 1.8$ ).

Температурні зміни  $k$  встановлюють візуально за зміщенням певного екстремуму при відповідній зміні температури зразка. Тут достатньо встановити, у який бік по спектру зміщається певний екстремум і в межах яких порядків проходить це зміщення. Так встановлюється сітка  $k(T)$  для досліджуваного зразка у вибраній ділянці спектра й температур.

Метод забезпечує точність  $\pm 2 \cdot 10^{-4}$ . Зміни  $n$  можуть бути зафіксованими з меншою похибкою.

У ділянці анізотропного поглинання метод втрачає придатність насамперед через відмінності інтенсивності променів, що інтерферують, та зв'язану з цим втрату чіткості екстремумів.

Спектральну залежність двоприменезаломлення  $\Delta n$  кристалів досліджують за інтерференційною картиною, утвореною променями, що пройшли через плоскопаралельну пластинку, поміщену в діагональне положення між схрещеними поляризаторами. Розрахунок  $\Delta n$  ведеться за формулою, аналогічною до (3.2), точність методу  $\pm 1 \cdot 10^{-4}$ .

Тонші ефекти двоприменезаломлення досліджують

методом Сенармона [7] та високоточних поляриметрів, які пристосовані для роботи на одній довжині хвилі. Чутливість цих методів близько  $10^{-7}$ , але для її забезпечення накладаються жорсткі умови щодо якості поверхні зразка, його плоскопаралельності, можливих градієнтів температур.

Такі методи вимагають також урахування можливих недосконалостей елементів оптичної системи (напр., ступеня поляризації падаючого світлового пучка, недосконалості лінз, дзеркал, вікон та ін.), набору та монохроматичності пластинок  $\lambda/4$  для ряду довжин хвиль та ін.

#### IV. СПЕКТРАЛЬНА ЗАЛЕЖНІСТЬ ПОКАЗНИКІВ ЗАЛОМЛЕННЯ

Дослідженню спектральної залежності показників заломлення присвячено сотні робіт, і увага до них не спадає. Оглядові праці групувалися за типами кристалів: діелектрики [26, 27], напівпровідники [28], сегнетоелектрики [29], нелінійно-оптичні [30, 31], прозорі в інфрачервоній ділянці спектра [32], а також різноманітні сорти звичайного, технічного та спектрального скла [33, 34].

Чимало з цих робіт присвячено аналітичному опису спектральної залежності показників заломлення, аналізу можливостей і варіантів використання формули Зельмаєра та співвідношень Крамерса–Кроніґа для розрахунків спектрів оптичних констант за спектрами відбивання. Класична теорія дисперсії світла у кристалах описана в низці праць, напр., [35].

Останнім часом активізуються дослідження електронної поляризованості багатокомпонентних тонких плівок та багатопарових модифікованих кристалічних утворень і наноструктур [36].

Нові можливості в рефрактометрії відкривають роботи, що ґрунтуються на розрахунках зонної енергетичної структури електронів, які дають змогу встановити генетичне походження окремих смуг [37–41].

Нижче опишемо спектральні залежності показників заломлення кристалів групи сегнетової солі  $\text{KNaC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (СС) та її амонієвого й дейтерованого аналога, кристалів групи тригліцинсульфату (ТГС):  $(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH})_3 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH})_3 \cdot \text{H}_2\text{SeO}_4$  і  $(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH})_3 \cdot \text{H}_2\text{BeF}_4$ , тобто кристалів ТГС, у яких замінено тетраедричні групи  $\text{SO}_4^{2-}$  на  $\text{SeO}_4^{2-}$  та  $\text{BeF}_4^{2-}$  (рис. 2).

Із численної групи кристалів  $A_2BX_4$  розглянемо найпростіші типові представники  $\text{K}_2\text{SO}_4$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{BeF}_4$  та ін.

Кристали групи СС і ТГС прозорі до  $\sim 5$  еВ. Поглинання в околі 230 нм має екситонну природу й формується за участю міжмолекулярних і внутрімолекулярних коливань карбоксильних груп СС та тетраедричних груп ТГС з енергіями 0.200 та 0.05 еВ і 0.100 та 0.02 еВ відповідно [42–46].

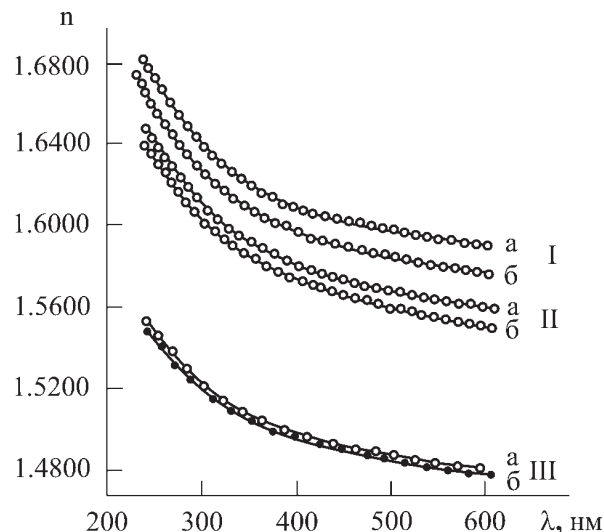


Рис. 2. Дисперсія показників заломлення кристалів тригліцинсульфату в ділянці прозорості при 193 К (а) та 353 К (б). I —  $E \parallel X$ , II —  $E \parallel Z$ , III —  $E \parallel Y$ .

У глибині власного поглинання кристали СС і ТГС мають подібні спектри у вигляді двох смуг — інтенсивної і порівняно вузької смуги з максимумом у ділянці  $\sim 7$  еВ та слабкої широкої смуги з максимумом в околі 10–13 еВ. Ці дані отримано на базі спектрів відбивання у ВУФ (рис. 3).

Центри відповідних ефективних смуг поглинання, розраховані на базі формули Зельмаєра з одним УФ-осцилятором, лежать у ділянці 10.7... 13.8 еВ, вони розташовані ближче до реального високочастотного максимуму, що свідчить про необхідність урахування переходів при енергіях, вищих за 18 еВ, як це має місце і в методі Крамерса–Кроніґа.

Енергія ефективного осцилятора, що визначає дисперсію показника заломлення для всіх поляризацій світла у кристалах групи ТГС, визначена з експериментально отриманої лінійної залежності [47]:

$$\frac{\partial n}{\partial \lambda} = k(\lambda)(\lambda_0 - A), \quad (4.1)$$

припадає на ділянку 17.7 еВ і відповідає максимуму густини станів та плазмовій частоті в реальних спектрах.

У ділянці енергій до 7–8 еВ кристали групи ТГС мають нормальну дисперсію показника заломлення, у ділянці смуг поглинання вона, звичайно, аномальна. У видимій та УФ ділянках спектра залежність  $n(\lambda)$  ілюструє таблиця 1, вона описана формулою Зельмаєра, а відповідні константи наведено в таблиці 2.

Відношення сталих  $B/B' \sim 10^4 \dots 10^5$  свідчить про переважаючий вплив ультрафіолетових осциляторів на показники заломлення кристалів СС і ТГС в ділянці їх прозорості.

Центр широкої смуги поглинання (8... 20 еВ) кристалів  $(\text{NH}_4)_2\text{BeF}_4$  лежить в ділянці 14 еВ, що відповідає ефективному осцилятору з максимумом при  $\lambda_0 \sim 840 \text{ \AA}$ , розрахованому за формулою Зельмаєра [48].

№ п/п	Кристал	Симетрія	Знак	Вісь	Показник заломлення					Примітки
					3000 Å	4000 Å	5000 Å	6000 Å	7000 Å	
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
1	CC	2 : 2 → 2	+ $P_c \parallel x$	$x$ $y$ $z$	1.5380 1.5339 1.5319	1.5116 1.5078 1.5055	1.5002 1.4965 1.4945	1.4940 1.4906 1.4883	1.4899 1.4867 1.4849	$T = 303$ K
2	ДСС	2 : 2 → 2	+ $P_c \parallel x$	$x$ $y$ $z$	1.5404 1.5327 1.5323	1.5112 1.5074 1.5058	1.4989 1.4956 1.4936	1.4929 1.4890 1.4869	1.4880 1.4848 1.4826	$T = 313$ K
3	АСС	2 : 2 → 2	$P_c \parallel y$	$x$ $y$ $z$	1.5449 1.5438 1.5402	1.5165 1.5170 1.5131	1.5039 1.5051 1.5009	1.4973 1.4988 1.4944	1.4929 1.4944 1.4904	$T = 303$ K
4	CC		+ $P_c \parallel x$	$x$ $y$ $z$	1.5368 1.5338 1.5322	1.511 1.5074 1.5052	1.4996 1.4953 1.4935	1.4942 1.4895 1.4879	1.4895 1.4856 1.4841	
5	ТГС	2 : $m$ → 2	- $P_c \parallel y$	$x$ $y$ $z$	1.6315 1.5187 1.6034	1.6014 1.4985 1.5736	1.5876 1.4889 1.5617	1.5800 1.4835 1.5551	1.5749 1.4799 1.5509	$T = 333$ K
6	ТГСс	2 : $m$ → 2	- $P_c \parallel y$	$x$ $y$ $z$	1.6571 1.5427 1.6184	1.6186 1.5160 1.5845	1.6017 1.5043 1.5693	1.5926 1.4978 1.5624	1.5866 1.4936 1.5576	$T = 333$ K
7	ТГФБ	2 : $m$ → 2	- $P_c \parallel y$	$x$ $y$ $z$	1.5729 1.4584 1.5421	1.5441 1.4415 1.5183	1.5326 1.4338 1.5081	1.5285 1.4301 1.5028	1.5228 1.4279 1.4996	$T = 353$ K
8	ТГС $9.8 \cdot 10^5 P$		- $P_c \parallel y$	$x$ $y$ $z$	1.6390 1.5193 1.6037	1.6213 1.4982 1.5736	1.5894 1.4876 1.5614	1.5814 1.4820 1.5548	1.5757 1.4781 1.5506	$T = 333$ K
9	$K_2Ca(SO_4)_2 \cdot H_2O$	$P2_1/m$	-	$x$ $y$ $z$			1.5054 1.5228 1.5219	1.5010 1.5176 1.5168	1.4984* 1.5142* 1.5135*	*) $\lambda =$ 6900 Å, $T = 293$ K
10	$K_2ZnCl_4$	$mm2$		$a$ $b$ $c$	1.6390 1.6347 1.6279	1.5927 1.5877 1.5829	1.5711 1.5670 1.5620	1.5639 1.5601 1.5553	1.5587 1.5544 1.5500	8000 Å: 1.5558 1.5517 1.5469
11	$Rb_2ZnCl_4$		$P_c \parallel a$	$a$ $b$ $c$	1.6459 1.6268 1.6317	1.6007 1.5854 1.5938	1.5830 1.5688 1.5742	1.5740 1.5607 1.5632	1.5697 1.5565 1.5564	1.5671 1.5537 1.5513
12	LiKSO <sub>4</sub>	гексагон.	- $c$	$a = b$ $c$	1.5014 1.5011	1.4837 1.4831	1.4758 1.4752	1.4718 1.4711	1.4694 1.4688	1.4678 1.4672
13	LiRbSO <sub>4</sub>	моноклін.	$a$	$a$ $b$ $c$	1.5099 1.5148 1.5105	1.4914 1.4940 1.4931	1.4834 1.4860 1.4849	1.4792 1.4813 1.4800	1.4768 1.4788 1.4772	1.4749 1.4771 1.4760
14	$K_2SO_4$	$Pna2_1$	+ $a$	$a$ $b$ $c$	1.5291 1.5244 1.5259	1.5016 1.4976 1.4992	1.5016 1.4976 1.4992	1.4969 1.4933 1.4946	1.4943 1.4904 1.4916	1.4923 1.4881 1.4897
15	$Rb_2SO_4$	ромбічна	+ $c$	$a$ $b$ $c$	1.5466 1.5462 1.5478	1.5261 1.5260 1.5273	1.5173 1.5173 1.5184	1.5127 1.5128 1.5138	1.5102 1.5102 1.5112	1.5087 1.5087 1.5097
16	$(NH_4)_2SO_4$	$Pna2_1a$	+ $c$	$a$ $b$ $c$	1.5570 1.5592 1.5721	1.5349 1.5371 1.5482	1.5252 1.5272 1.5372	1.5197 1.5218 1.5311	1.5160 1.5181 1.5271	1.5134 1.5156 1.5239
17	$(NH_4)_2BeF_4$	ромбічна	- $b$	$a$ $b$ $c$	1.4270 1.4170 1.4243	1.4109 1.4038 1.4107	1.4046 1.3976 1.4043	1.4009 1.3940 1.4006	1.3983 1.3916 1.3980	
18	$RbNH_4SO_4$			$x$ $y$ $z$	1.5605 1.5640 1.5620	1.5310 1.5350 1.5336	1.5208 1.5263 1.5224	1.5161 1.5216 1.5169	1.5128 1.5176 1.5146	
19	$RbKSO_4$			$x$ $y$ $z$	1.5246 1.5342 1.5286	1.5091* 1.5121 1.5086	1.5016 1.5033 1.4998	1.4981 1.4913 1.4952	1.4960 1.4966 1.4929	*) ІЗД при 3700 Å
20	$KH_2PO_4$	тетрагон.	-	$z \parallel n_c$ $x = y$	1.4987 1.5462	1.4800 1.5365	1.4738 1.5350	1.4693 1.5212	1.4675 1.5187	
21	$NH_4H_2PO_4$	тетрагон.	-	$z \parallel n_c$ $x = y$	1.5142 1.5650	1.4921 1.5410	1.4841 1.5296	1.4785 1.5255	1.4674 1.5195	
22	$(CH_3)_2NH_2Ga \cdot (SO_4)_2 \cdot 6H_2O$	2/ $m$ → $m$				1.493 1.487 1.456	1.484 1.480 1.452	1.479 1.477 1.450	1.477 1.474 1.449	
23	$NH_4HSeO_4$			$a$ $b$ $c$	3500 Å 1.567 1.6184 1.5542	1.5635 1.6133 1.5522	1.5540 1.6009 1.5410	1.5468 1.5911 1.5333	1.5421 1.5842 1.5264	
24	$NH_2CH_2COOH \cdot H_3PO_4$	$P2_1/a$	$P_c \parallel Y$	$x$ $y$ $z$		4500 Å: 1.5875 1.5735 1.513	1.5763 1.5693 1.5115	1.5683 1.5609 1.5063	1.5661 1.5556 1.5046	

Таблиця 1. Показники заломлення ряду фероїків\*).

\*) Наведені у таблицях результати отримано в лабораторії кристалооптики кафедри експериментальної фізики фізичного факультету Львівського національного університету імені Івана Франка [47, 48, 52–58, 62, 98–101, 106–110].

## СПЕКТРАЛЬНА РЕФРАКТОМЕТРІЯ ФЕРОЇКІВ...

№ п/п	Кристал	Вісь	$A,$	$B,$	$\lambda_i,$ нм
			$10^{-6}, \text{ нм}^{-2}$	$10^{-9}, \text{ нм}^{-2}$	
1	2	3	4	5	6
1	СС $\text{KNaCuH}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	X	108	16.0	105.3
		Y	107.2	9.8	105.2
		Z	106	5.8	105.55
2	ДСС	X	110.6	97.1	9.7
		Y	105.0	107.2	18.5
		Z	106.8	103.4	16.0
3	АСС $\text{NaNH}_4\text{CuH}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	X	109.0	24	108
		Y	109.33	30.1	104.1
		Z	109.15	25	105
4	ТГСе $(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH})_3 \cdot \text{H}_2\text{SeO}_4$	X	111.2	25.2	116
		Y	116.5	22.2	102.2
		Z	111.2	-2	114.3
5	ТГС $(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH})_3 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$	X	130.3	25.7	106.6
		Y	123.9	6.8	105.2
		Z	131.7	20.2	94.6
6	ТГФБ $(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH})_3 \cdot \text{H}_2\text{BeF}_4$	X	115.5	-0.5	106.2
		Y	128	13	88
		Z	122	2.5	100.5
7	ТГС $D = 8 \cdot 10^5 \text{ P}$	X	118.0	29.3	111.4
		Y	129.4	22.0	95.5
		Z	122.9	5.1	108.5
8	СС $D = 2 \cdot 10^5 \text{ P}$	X	104	14.8	107.3
		Y	103	15	106
		Z	103	6	106.8
9	$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	X	140.484	13.243	95.482
		Y	140.967	14.014	95.552
		Z	135.666	19.808	98.448
10	$(\text{NH}_4)_2\text{BeF}_4$	X	133.010	15.954	84.468
		Y	131.697	14.452	84.034
		Z	132.990	16.126	84.447
11	$\text{K}_2\text{SO}_4$	X	146.175	4.576	91.130
		Y	147.527	6.137	90.329
		Z	148.033	6.738	90.332
12	$\text{Rb}_2\text{SO}_4$	X	141.517	6.161	94.151
		Y	143.866	5.163	93.415
		Z	141.897	5.722	94.151
13	$\text{RbNH}_4\text{SO}_4$	X	168.46	41.30	87.31
		Y	143.34	10.02	93.82
		Z	135.34	12.05	97.04
14	$\text{RbKSO}_4$	X	128.91	15.31	97.118
		Y	134.03	6.96	94.708
		Z	172.20	3.69	84.198
15	$\text{K}_2\text{ZnCl}_4$	X	84.575	0.321	127.765
		Y	83.682	0.658	127.913
		Z	84.423	0.902	126.712
16	$\text{RbZnCl}_4$	X	90.201	0.442	125.08
		Y	91.540	1.431	122.44
		Z	91.492	0.385	122.96
17	$\text{LiKSO}_4$	X	137.20	1.84	91.06
		Y	137.20	1.84	91.06
		Z	136.49	2.15	90.96
18	$\text{LiRbSO}_4$	X	136.97	0.12	90.01
		Y	130.92	1.20	94.30
		Z	134.83	1.32	92.81
19	TGS + L-треонін	X	176.17	19.4	111.7
		Y	134.51	7.5	98.76
		Z	120.81	17.4	102.1
20	$(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH}) \cdot \text{H}_3\text{PO}_4$	$N_g$	1.83343	$b \text{ (eB}^{-2}\text{)}$ -0.011272	$\omega_0 \text{ (eB)}$ 12.40
		$N_m$	1.85122	-0.061	10.72
		$N_p$	2.01852	-0.00938	14.67
21	$\text{NH}_4\text{HSeO}_4$	$a$	$a$	$b \text{ (eB}^{-2}\text{)}$ $\omega_0^2 = a/b \text{ (eB)}^2$	
		X	1.93364	0.0219377	88.1
		Y	1.80189	0.0226863	79.4
Z	1.98671	0.0240954	82.5		

Таблиця 2. Параметри формули Зельмаера ряду фероїків при кімнатній температурі\*).

$$*) n^2 = 1 + \frac{A\lambda^2\lambda_0^2}{\lambda^2 - \lambda_0^2} - B\lambda^2; \quad [n(\omega) - 1]^{-1} = a + b\omega^2.$$



Кристали  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  (КДР) мають три широкі смуги поглинання з максимумами при 9.5, 11 та 12.65 еВ [49]. Енергія ефективного осцилятора, розрахована за формулою Зельмаера, становить 12.5 еВ.

У роботі [37] у наближенні сильно зв'язаних електронів показано, що електронні властивості кристалів КДР у ділянці ВУФ визначаються головно переходами в йонних групах  $\text{H}_n\text{PO}_4$  ( $n = 0, 1, 2, 3, 4$  —

кількість протонів у найближчих положеннях рівноваги навколо групи  $\text{PO}_4$ ). Показано, що внески конфігурації  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  становлять до 90% від розрахованої величини  $n$ . Цей результат, крім іншого, вказує на обґрунтованість виділення “головного осцилятора”, як це часто практикується багатьма експериментаторами, і пояснює емпіричні дані.

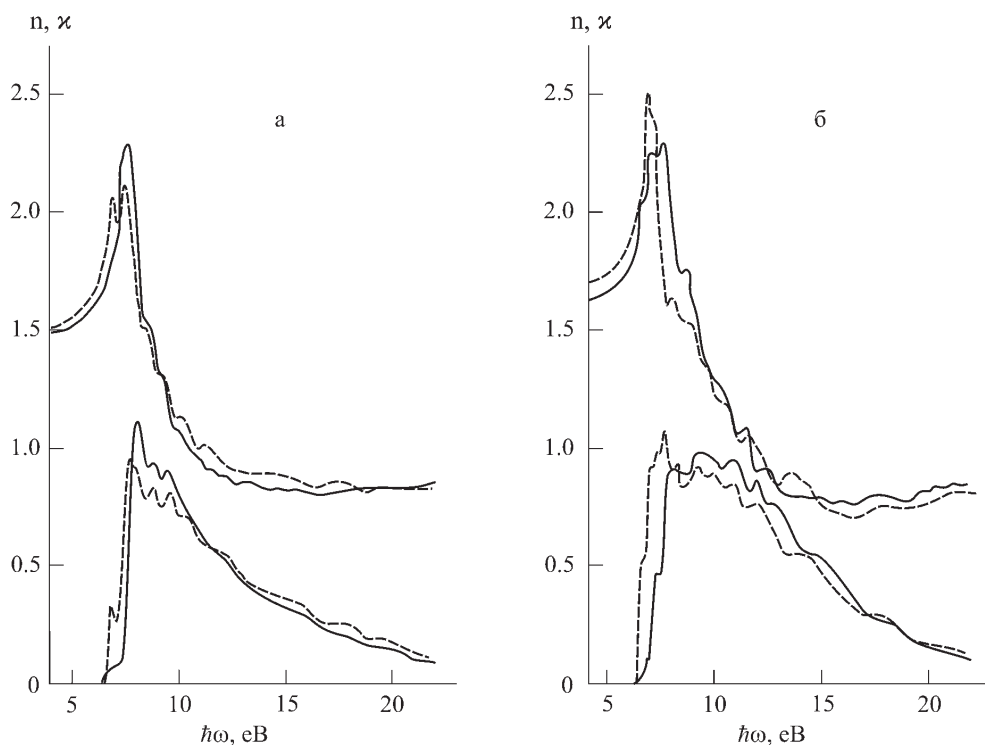


Рис. 3. Спектри показників заломлення  $n$  та поглинання  $k$  номінально чистого (суцільні лінії) та опроміненого (штрихові лінії) кристала тригліцинсульфату в ділянці ВУФ при 293 К.  $E \parallel Y$  (а) та  $E \parallel X$  (б).

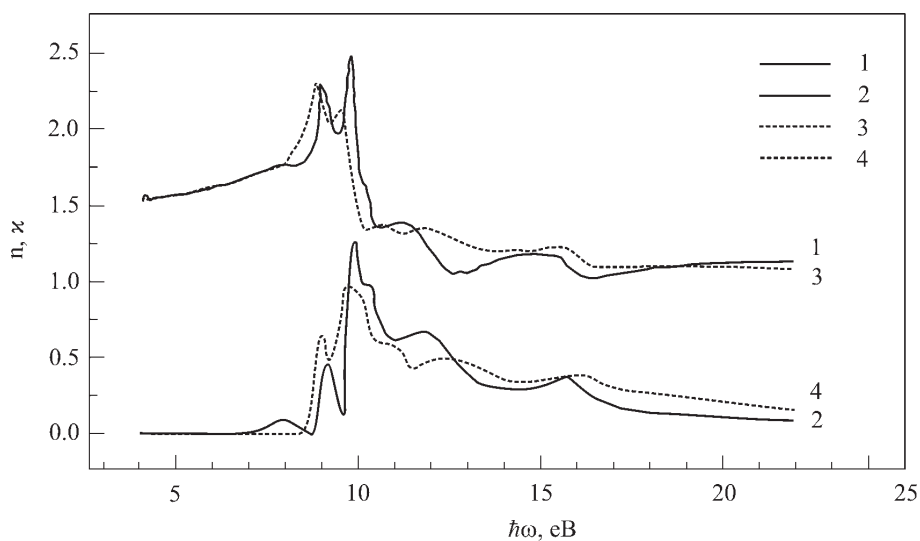


Рис. 4. Спектри показників заломлення  $n$  (1, 3) та поглинання  $k$  (2, 4) кристалів  $\text{K}_2\text{SO}_4$  у ВУФ при 293 К. 1, 2 —  $E \parallel X$ , 3, 4 —  $E \parallel Z$ .

У цьому ж наближенні досліджено залежність зонного електронного спектра кристалів КДР від зовнішнього гідростатичного тиску [39], розрахована комбінована густина електронних станів, дійсна та уявна частини діелектричної проникливості для різної поляризації світла, показники заломлення, коефіцієнт гірації, коефіцієнти поглинання та відбивання світла. Досліджено їх баричну та спектральну залежність. Показано, що аномалії оптичних констант при тиску 17 Кбар зумовлені трансформацією потенціалу протона на зв'язку з двомінімумного в одномінімумний. Узгодження результатів розрахунку п'єзооптичних коефіцієнтів із даними експерименту є добрим.

Для кристалів  $K_2SO_4$  головний максимум поглинання лежить у ділянці 10 еВ (рис. 4), два слабші — при 11 та 16 еВ. Ефективне значення  $\lambda_0$  відповідає енергії  $\sim 14$  еВ [50, 51].

Розрахунки енергетичних зон електронів у ділянці ВУФ для кристалів  $K_2SO_4$  та  $K_2SeO_4$  на базі методу приєднаних сферичних хвиль дали змогу встановити генетичне походження зон [40, 41]. Зокрема для кристала  $K_2SO_4$  встановлено, що валентна зона між

енергіями  $-20$  та  $-24$  еВ має, в основному, характер  $2S$ -станів кисню та ширину 1.1 еВ. Зони кисню  $2P$  розділені на три підзони ( $-0.5 \dots -3.2$  еВ,  $-7 \dots -8$  еВ,  $-14 \dots -16$  еВ) з ширинами 1.2, 2.0 та 2.4 еВ відповідно. До трьох останніх підзон валентної зони суттєво підмішані  $3P$ -стани сірки, а до  $2S$ -станів кисню —  $2P$ -стани сірки.

Зони провідності сформовані, в основному,  $5S$ -станами калію, гібридизованими з антизв'язуючими  $2P$ -станами кисню.

На жаль, ці дані наразі не використані для розрахунку показників заломлення.

### V. ПОЛЯРИЗАЦІЙНІ ЗАЛЕЖНОСТІ $N(\lambda)$ ФЕРОЇКІВ

При виникненні спонтанної поляризації симетрія кристала знижується, і це веде до появи або зміни анізотропії показників заломлення, показників поглинання та інших характеристик матеріалу.

№ п/п	Кристал	Полярний напрямок	$n$	$\Delta n$	$\frac{\partial n}{\partial T}$	$\frac{\partial n}{\partial \lambda}$	$\frac{\partial \Delta n}{\partial T}$	$\frac{\partial \Delta n}{\partial \lambda}$
1	Сегнетова сіль	X	max	min	min	max	min	max
2	Дейтерована сегнетова сіль	X	max	min	min	max	min	min
3	Амонієва сегнетова сіль	Y	max	max	max	min	max	max
4	Тригліцинсульфат	Y	min	min	min	min	min	max
5	Тригліцинселенат	Y	min	min	min	min	min	min
6	Тригліциндіфтороберилат	Y	min	min	min	min	min	min
7	$LiKSO_4$	Z	min	min		min		min
8	$(NH_4)_2BeF_4$	Y	min	min	min	max	min	max
9	$Rb_2ZnCl_4$	X	max	min	max	max	min	min
10	$K_2SO_4$	X	max	min		min		min
11	$K_2ZnCl_4$	X	max		max	max		
12	$RbLiSO_4$	X	min	max		min		max

Таблиця 3. Взаємна орієнтація напрямку спонтанної поляризації (осі деформації зсуву) та екстремальних характеристик оптичної індикатриси ряду фєроїків.

На багаточисленному експериментальному матеріалі ([47, 48, 52–58], таблиця 3) встановлено, що полярному напрямку кристала відповідають екстремальні значення показників заломлення, двопроренезалом-

лення та їх температурних і спектральних залежностей. Сказане особливо зручно проілюструвати на сильно анізотропному кристалі ТГС [59] ( $n_x > n_z > n_y$ ), у якому електронна поляризованість уздовж полярної

осі  $Y \parallel P_c$  є найменшою, а спонтанна поляризація цих кристалів є досить великою ( $P_y \sim 3$  мкКл/см<sup>2</sup>). Із цього порівняння випливає, що роль електронної підсистеми кристала, в основному, зводиться до формування зміни зв'язків між частинками, яка викликає зміну симетрії, зміщення масивних заряджених частинок та виникнення спонтанної поляризації. Таку поведінку електронної підсистеми кристалів ТГС вдається логічно пов'язати з їхньою структурою (рис. 5).

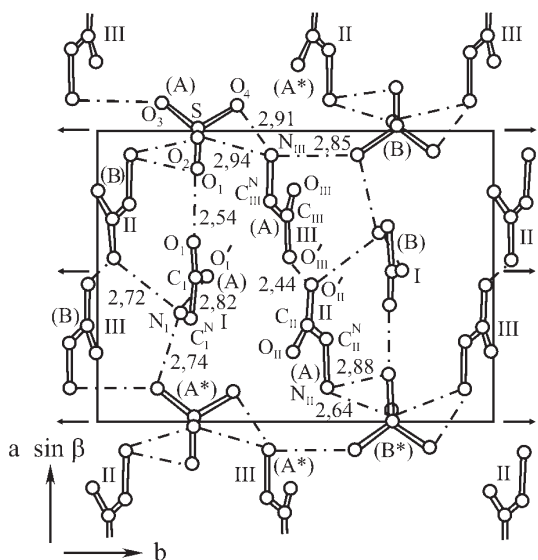


Рис. 5. Проекція структури кристала  $(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH})_3 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$  (ТГС) на площину  $XY$ ,  $b$  — полярна вісь [59].

Справді, ці кристали містять плоскі (майже дво-мірні) гліцинові групи, розташовані в парафазі ( $T > 322$  К перпендикулярно до напрямку спонтанної поляризації ( $P_c \parallel Y$ ). Поява й температурна зміна  $P_c$  пов'язується з відхиленням площини гліцину  $I$  від його положення в парафазі на кут до  $12^\circ$ , зміщенням через цю площину його амонієвої групи  $\text{NH}_3$  та поворотом тетраедрів  $\text{SO}_4^{2-}$ . Отож, природно, що по нормалі до площини гліцину показник заломлення найменший, а два інші (у площині гліцину) — більші.

Зміни показників заломлення при ФП (322 К) можна частково пов'язати з поворотами гліцинів II та III у своїх площинах, нормальних до напрямку спонтанної поляризації. Такі зміни в літературі не описані, однак вони мають "потрібну" анізотропію рефракцій зв'язку і можуть дати додаткову інформацію про механізм ФП в кристалах цього типу (рис. 5).

### VI. ТЕМПЕРАТУРНІ ЗАЛЕЖНОСТІ ПОКАЗНИКІВ ЗАЛОМЛЕННЯ В ПОЛЯРНІЙ ФАЗІ ФЕРОЇКІВ

Розглядаючи температурні зміни показників заломлення в полярній фазі, варто прив'язуватись і до відомих механізмів фазових переходів у відповідних матеріалах. Показовим тут можна розглядати кристал ТГС, для якого  $\partial n_x / \partial T > \partial n_z / \partial T \gg \partial n_y / \partial T$ , тобто при заглибленні в полярну фазу зростає зв'язок між

групами гліцину й тетраедрів  $\text{SO}_4^{2-}$ , який веде до повертання (а може й деформації) цих структурних груп.

У параелектричній фазі ТГС  $\partial n_i / \partial T$  та  $\partial n_i / \partial \lambda$  малі. Це можна пояснити тим, що електронна поляризованість ТГС значною мірою пов'язана з внутрішніми переходами в жорстких структурних групах ґратки та з глибокими міжзонними переходами, які добре екрановані стосовно зовнішніх впливів. Експеримент показує, що у полярній фазі спершу проявляються зміни в довгохвильовій ділянці спектра поглинання, що веде до деформацій та поворотів жорстких елементів структури й позначатиметься, в основному, на  $X$ - та  $Z$ -компонентах електронної поляризованості.

Якщо розглядати рефракцію зв'язків, то найбільш анізотропними елементами структури виступають гліцини, насамперед великі складові поляризованості зв'язків на осі  $X$  та  $Z$  мають гл. II та гл. III, так що невеличкі їх повороти навколо осі  $Y$  або зростання поляризованості зв'язків  $\text{C}=\text{O}$  та  $\text{C}-\text{OH}$  можуть забезпечити спостережуваний приріст показників заломлення нижче від  $T_c$ .

Температурні зміни показників заломлення і дво-променезаломлення фероїків мають низку особливостей, характерних для різних фаз і типів фазових переходів (рис. 6, 7).

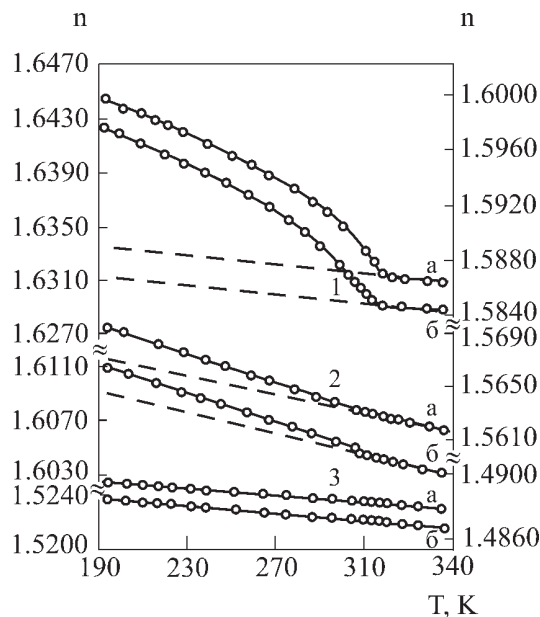


Рис. 6. Температурна залежність показників заломлення кристалів ТГС для 500 нм (а) — права шкала та для 300 нм (б) — ліва шкала. 1 —  $E \parallel X$ , 2 —  $E \parallel Y$ , 3 —  $E \parallel Z$ .

У параелектричній фазі ці зміни лінійні, подібно як і в інших діелектриках. У точках фазових переходів наявні стрибки  $n$  та  $\Delta n$  для ФП першого роду та плавні зміни в інших випадках. У ділянці температур між фазовими переходами  $n(T)$  змінюються нелінійно і формально описуються як параметричні спонтанні електрооптичний та п'єзооптичний ефекти, а в несумірній фазі — ще й як ефекти специфічного параметра порядку, фізичний зміст якого часто є не розшиф-

рованим. Уважається, що це може бути конденсація фонона не в центрі зони Бріллюена, який має релаксаційний характер, упорядкування тетраедричних груп із сильною ангармонічною взаємодією коливань ґратки.

Багато особливостей фероїків у несумірній фазі пов'язують із упорядкованими ділянками, розділеними доменними стінками, на яких стрибком змінюється амплітуда й фаза параметра порядку. Це — фазові солітони. Залежність їх параметрів від температури,

взаємодії між собою, ґраткою та з дефектами структури веде до впорядкування або хаосу, розмиття ФП у впорядковану фазу. Ділянка температур між сегнетофазою та глибиною несумірної фази відповідає мультисолітонному стану, у якому переважають ефекти закріплення солітонів на дефектах. Такі впорядковані блоки можуть зберігатись і в сусідніх фазах. Для кристалів  $K_2ZnCl_4$ , наприклад, вважається, що такий стан проявляється далеко в сегнетофазі (до 100 К), в  $Rb_2ZnCl_4$  — до 20–30 К нижче від  $T_c$ .

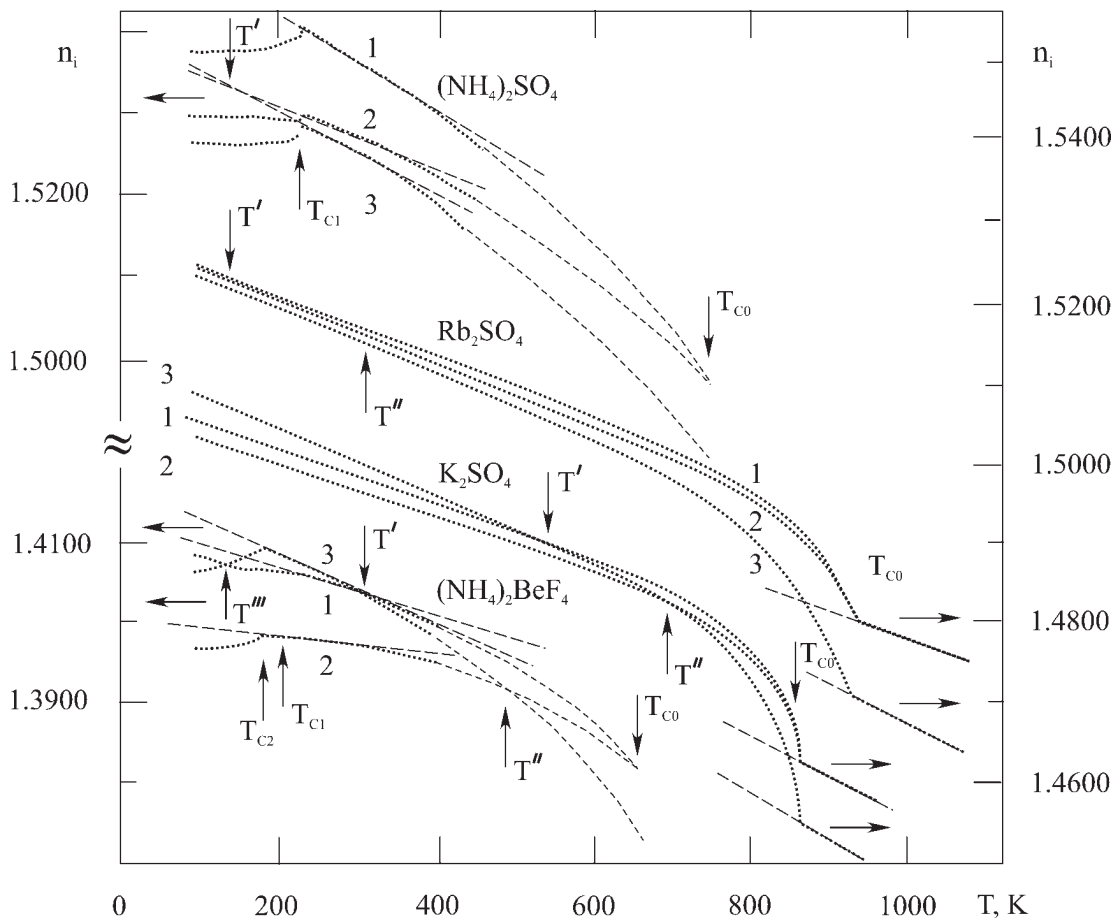


Рис. 7. Температурна залежність показників заломлення кристалів групи  $A_2BX_4$  для  $\lambda = 500$  нм, 1 —  $n_x$ , 2 —  $n_y$ , 3 —  $n_z$ . Стрілками вказано температури аномалій.

Відомі спроби розділяти прирости показників заломлення на компоненти відповідно до їх походження згідно зі співвідношенням [60, 61]:

$$\delta n_i = \frac{1}{2} n_i^3 [\xi_i \Delta T + R_i P_c^2 + p_{ij} \xi_j + \omega_i \rho^2] . \quad (6.1)$$

Такий розрахунок вимагає незалежного визначення електрооптичних (ЕО) та п'єзооптичних (ПО) коефіцієнтів  $R_i$  та  $p_{ij}$ , що є складною задачею у зв'язку з їх залежністю від солітонної будови, термооптичного коефіцієнта  $\xi_i$  та параметра порядку  $\omega_i$ . (У несумірній фазі середнє значення спонтанної поляризації дорівнює нулеві, що нагадує антисегнетоелектрики, однак у кожній точці зразка є певна поляризація, яка повин-

на реєструватись як прояв електрооптичного ефекту).

Дослідження температурної залежності двопробне заломлення в несумірній фазі фероїків, за аналогією до результатів відповідних досліджень на технічних та радіотехнічних частотах, пов'язані з поняттями глобального гістерезису, часткових циклів, термооптичної пам'яті, в'язкої взаємодії, "чортової драбини" та часових змін (рис. 8). Ці назви пов'язані зі взаємним пристосуванням системи дефектів у зразку та хвилі модуляції параметра порядку в ділянці температур між парафазою та упорядкованою сумірною фазою.

Швидка зміна температури не дає змоги сформува-

тися стабільному періодичному розподілові дефектів, а витримування зразка при певній температурі веде до формування такої структури й закріплення хвилі дефектів. Це буде основою термооптичної пам'яті.

Глобальний гістерезис — наслідок різних значень  $\Delta n$  при нагріванні та охолодженні зразка; при по-

рівняно швидкій зміні температури ( $\sim 1$  К/год) спостерігаються плавні зміни  $\Delta n(T)$ , при швидкостях  $\sim 0.3$  К/год проявляються періодичні аномалії, далі — сходинки шириною 0.2 К. Це наслідок взаємодії рухомих дефектів із дислокаціями. Ці зміни можна трактувати як прояв динаміки солітонів.

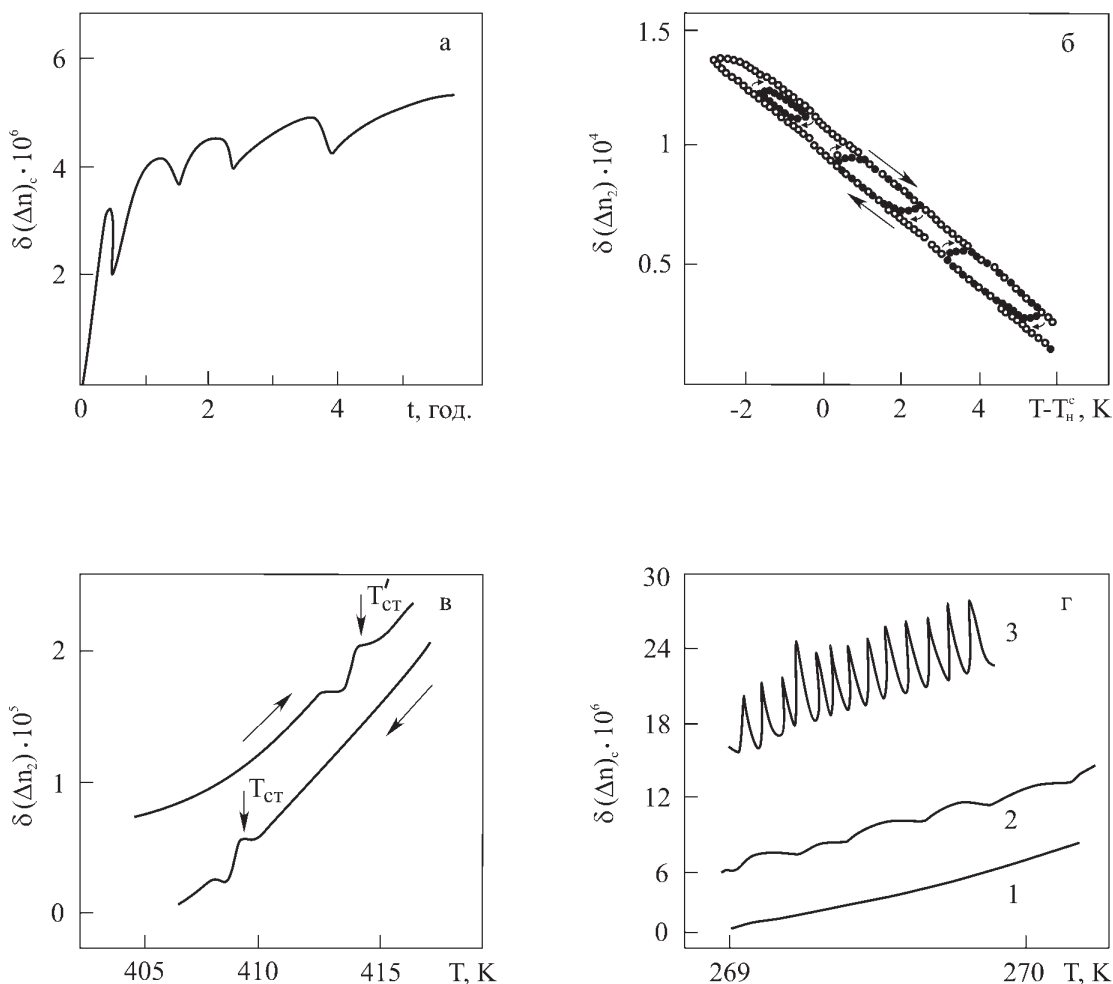


Рис. 8. Особливості двоприменезаломлення фероїків у несумірній фазі: релаксація кристала  $[N(CH_3)_4]_2FeCl_4$  (а), глобальний гістерезис кристала  $(NH_4)_2BeF_4$  (б), термооптична пам'ять кристала  $K_2ZnCl_4$  (в) та в'язка взаємодія у кристалі  $[N(CH_3)_4]_2FeCl_4$  (г) для  $dT/dt = 300$  мК/год. (1), 150 мК/год. (2) та 15 мК/год. (3).

У низці праць описують температурні зміни  $n$  або  $\Delta n$  у полярній фазі степеневими залежностями типу  $n \sim p_c^2 \sim (T_c - T)^{2\beta}$ , де  $T_c$  — температура ФП,  $T$  — поточна температура, з метою визначення критичних індексів  $\beta$ , які, згідно з феноменологічним описом ФП другого роду, повинні дорівнювати одиниці.

Температурні зміни  $n$  та  $\Delta n$  звичайно ж пов'язані з певними змінами характеристик смуг поглинання. Відповідну зміну параметрів ефективних осциляторів досліджено для ряду кристалів [52, 62]. Приклад подано на рис. 9.

Якщо розглядати залежність  $n$  лише від частоти коливачь  $\nu$  та густини осциляторів ( $V$  — об'єм зраз-

ка), то очевидним є таке співвідношення [63]:

$$\frac{dn}{dT} = \frac{\partial n}{\partial \nu} \cdot \frac{\partial \nu}{\partial V} \cdot \frac{\partial V}{\partial T} + \left( \frac{\partial n}{\partial \nu} \cdot \frac{\partial \nu}{\partial T} \right)_V. \quad (6.2)$$

Перший член описує залежність  $dn/dT$  від зміни густини осциляторів, другий — від зміни хемічного зв'язку. Ці доданки можуть мати різну величину і знак, але перший з них практично завжди від'ємний. На практиці не можна реалізувати умову  $V = \text{const}$  при зміні температури. Тут потрібні розрахунки.

Мовою поляризованості електронів і ґратки залежність  $dn/dT$  можна записати так [64]:

$$\frac{dn}{dT} = \left( \frac{dn}{dT} \right)_e + \left( \frac{dn}{dT} \right)_i = \frac{1}{2n} \left[ 4\pi \chi_e \left( -3\alpha - 2 \frac{d\omega_q}{dT} \cdot \frac{\omega_q}{\omega_0^2 - \omega_q^2} \right) \right]$$

$$+ \frac{1}{2n} \left[ 4\pi\chi_l \left( -3\alpha + \frac{2}{e} \frac{dP}{dT} - 2 \frac{d\omega_0}{dT} \frac{\omega_0}{\omega_0^2 - \omega^2} \right) \right], \quad (6.3)$$

де  $\alpha$  — коефіцієнт термічного розширення; інші позначення мають очевидний зміст (тут не враховано температурної залежності сили осцилятора).

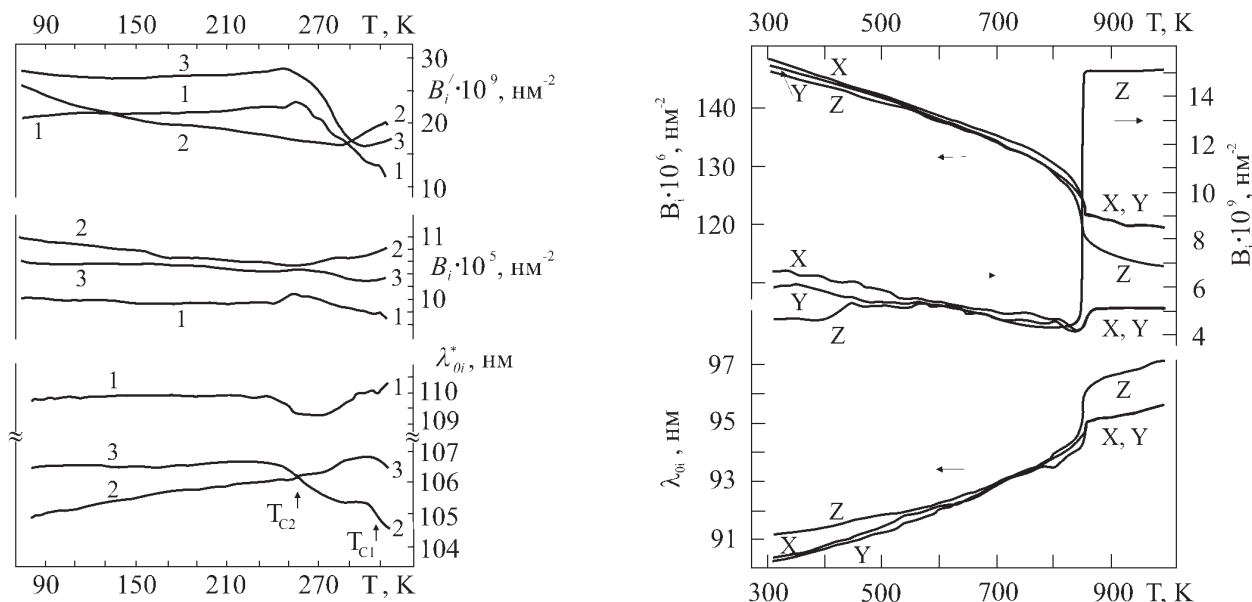


Рис. 9. Температурна залежність параметрів формули Зельмаера  $B$ ,  $B'$ ,  $\lambda_0$  кристалів дейтерованої сегнетової соли (а) та сульфату калію (б). 1, 2, 3 — кристаллофізичні осі  $X$ ,  $Y$ ,  $Z$  відповідно.

Електронний і ґратковий складники  $dn/dT$  пропорційні до коефіцієнта термічного розширення та до зміни частоти УФ та ГЧ-осциляторів при  $V = \text{const}$ , що теж вимагає розрахунків. (Правда, експеримент може дати інформацію про те, наскільки суттєвим є вплив температурних залежностей власних частот).

Отож, для опису температурних змін показника заломлення потрібно мати його значення при вихідній температурі, коефіцієнт термічного розширення  $\alpha$  матеріалу, температурні похідні  $\omega_0$ ,  $\omega_q$ , ефективного поперечного заряду  $e$  та сили осциляторів, тобто кількість параметрів суттєво зростає, навіть якщо обмежитись явно спрощеною моделлю одного УФ та одного ГЧ осциляторів.

Загалом, у випадку напівпровідникових матеріалів (серед них є і сегнетоелектрики) внесок члена  $(dn/dT)_l$  у температурні зміни показника заломлення переважає в ділянці прозорості, за винятком ділянки  $(d\omega_0/dT)_V$ , а в електронному внеску переважає складник  $(d\omega_0/dT)_V$ .

Для йонних кристалів електронні та ґраткові члени сумірні, хоча  $(dn/dT)_l$  дещо переважає.

У ґратковому члені всі складники важливі, а їх співвідношення залежить від кристала та частоти. На основі цих міркувань можна пояснити величину і знак  $dn/dT$ .

У напівпровідниках, де складник з  $d\omega_q/dT$  набагато більший за складник термічного розширення,  $dn/dT > 0$ , а  $\omega_q^{-1} \cdot (d\omega_q/dT) \simeq 10^{-4} \text{ K}^{-1}$ .

Для високоіонних кристалів складник теплового

розширення переважає електронний внесок і  $dn/dT < 0$ , будучи значним за модулем ( $\sim 3 \cdot 10^{-5}$ ). У ділянці  $\omega \rightarrow \omega_0$  похідна  $dn/dT$  змінює знак.

### VII. ІНВЕРСІЯ ЗНАКА ДВОПРОМЕНЕЗАЛОМЛЕННЯ

Симетрія оптичної індикатрисы допускає спектральну залежність показників заломлення, двопроміненезаломлення, знака кристала, кута між оптичними осями та площини оптичних осей [7]. Із цього випливає, що при певній довжині хвилі можливе підвищення цієї симетрії і при  $\Delta n_i = 0$  одновісний кристал стає оптично ізотропним (виникає “ізотропна точка”), а двовісний — оптично одновісним (рис. 10). У цьому випадку ніби порушується принцип Ноймана, оскільки група симетрії оптичної властивості для цієї довжини хвилі перестає бути підгрупою симетрії ґратки (температура стала!). Однак тут ідеться про спектральну (часову) залежність електронної поляризованості й не розглядається її просторова залежність, відома як просторова дисперсія, яка, проте, веде до ряду нових оптичних ефектів [65, 66]. Зокрема, при її врахуванні кубічні кристали стають оптично анізотропними, оскільки там завжди проявляється тензор четвертого рангу, який описує гірацію другого порядку.

Якщо ж розглядати поляризованість, зумовлену часовою та просторовою дисперсією, то її симетрію ви-

значають сукупність тензорів другого, третього, четвертого та вищих рангів, унаслідок чого вона втрачає осі нескінченного порядку й усе більше наближається до симетрії ґратки, тобто навіть у точці інверсії знака двопронезаломлення (ІЗД) залишаються несиметричні компоненти, описувані тензорами третього і (або) четвертого рангу.

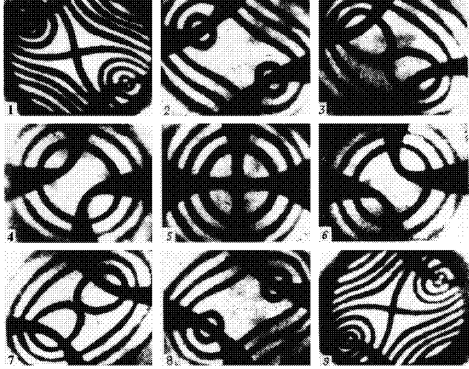


Рис. 10. Зміна коноскопичної фігури двовісного кристала при переході через температуру інверсії знака двопронезаломлення (5). 1–5 — наближення до точки ІЗД, 5–9 — відхилення від неї при  $\lambda = \text{const}$ .

Сьогодні ІЗД виявлена на десятках кристалів, але іноді трактується як випадковий ефект [21]. Спочатку її використовували в петрографічній практиці як діагностичну ознаку матеріалу [5], починаючи з 60-х рр. XX ст. її досліджували на кристалах широкозонних напівпровідників групи CdS [67, 68], їх змішаних розчинів [69], потрібних сполук типу CdGaS<sub>4</sub> [70], CdSiP<sub>2</sub> [71], AgGaS<sub>2</sub> [72], CdGaSn [73], Sn<sub>2</sub>P<sub>2</sub>S<sub>6</sub> [74], фероїків групи A<sub>2</sub>BX<sub>4</sub> [56–58, 75] та складніших кристалів [55, 78]. У двовісних кристалах симетрія оптичної індикатрисы підвищувалась до рівня одновісних, у зв'язку з чим поряд з “ізотропною точкою”, яка виникала при ІЗД в одновісних кристалах, слід було говорити про ізотропний напрям, або ІЗД. У такій точці  $\Delta n = 0$ , а якщо в кристалі є ефекти просторової дисперсії першого порядку, то залишиться циркулярне двопронезаломлення, що приводить до повертання площини поляризації, яка виявляється та ідентифікується надійно. Цю властивість використовують, вимірюючи певні компоненти тензора гірації.

Наявність ефектів просторової дисперсії та можливість їх легкого виявлення в точці ІЗД зумовила назву “псевдоперетин” [76], оскільки в цій точці дорівнює нулеві лише лінійне двопронезаломлення.

Якщо кристал є центросиметричним, то можливі прояви тільки ефектів просторової дисперсії другого порядку, однак вони дуже малі й вагомих досліджень тут не зроблено. Це — поле досліджень методики високоточної поляриметрії [25].

Більше робіт присвячено дослідженню параметричних ефектів у точці інверсії знака двопронезаломлення [76–81], однак розділити ефекти просторової й часової дисперсії дуже важко, оскільки переважають останні.

Такі дослідження виконані на зразках мікронних товщин, оскільки в цих матеріалах ізотропні точки розташовані поблизу смуг поглинання ( $\chi \sim 100 \dots 1000 \text{ см}^{-1}$ ). Звідси відразу напрошується пояснення природи явища — наявність поляризованих різко анізотропних смуг поглинання, при наближенні до яких показники заломлення змінюються з різною швидкістю, унаслідок чого може наступити їх рівність, а потім і зміна знака їх різниці. У більшості досліджених тут кристалів показники заломлення теж високі (2...4), що характерне для ділянки сильного поглинання.

У низці праць ІЗД пояснюється як взаємодія мод, перекачування енергії хвилі з одної поляризації в іншу. Правда, тут потрібно запропонувати механізм такого перекачування (напр., наявність механічних напруг і т.п. впливів) [82].

На досліджених чистих кристалах температурне зміщення точки ІЗД незначне ( $\sim 1 \text{ Å/K}$ ), на змішаних кристалах CdS–CdSe та інших така точка зміщується по спектру залежно від складу, а її температурна рухливість зростає порівняно з чистими матеріалами.

Концентраційну залежність положення точки  $\Delta n = 0$  у напівпровідникових матеріалах описують на основі моделі, яка включає внески крайових оптичних переходів і переходів із глибини власного поглинання. Вважається, що перший внесок зумовлює дисперсію, другий — величину показників  $n_o$  та  $n_e$ .

Крайовий внесок у  $\Delta n$  описується виразом [80]:

$$\delta n \simeq \frac{\tilde{n}^2 - 1}{2\tilde{n}} \cdot \frac{\Delta}{\tilde{E}_g - E} \quad (7.1)$$

де  $\tilde{n}$  — середній показник заломлення,  $\tilde{E}_g$  — середнє значення ширини забороненої зони;  $\Delta$  — кристалічне розщеплення вершини валентної зони (позначення  $\parallel$  і  $\perp$  відповідають орієнтації вектора  $E$  щодо оптичної осі кристала);

$$\begin{cases} \tilde{E}_g = \frac{E_{g\parallel} + E_{g\perp}}{2}, \\ \Delta = E_{g\parallel} - E_{g\perp}. \end{cases} \quad (7.2)$$

Концентраційна залежність  $\tilde{E}_g$  та  $\Delta$  визначає величину й напрям спектрального зміщення точки ІЗД  $\Delta n = 0$ .

Дослідження концентраційної залежності  $\Delta n(x)$  показали, що в ділянці прозорості визначальною є залежність  $\Delta(x)$ , а в ділянці краю поглинання —  $\tilde{E}(x)$ .

Локалізація точки ІЗД в районі краю поглинання свідчить про те, що саме тут відбувається компенсація внесків від  $\Delta(x)$  та  $\tilde{E}(x)$ ; зростання  $\Delta$  при  $\tilde{E} = \text{const}$  веде до зміщення точки ІЗД у довгохвильову ділянку, а зростання  $\tilde{E}$  при  $\Delta = \text{const}$  — зміщує її в ділянку високих енергій:

$$\begin{aligned} \delta n_{\text{cr}}(E, x) &= \Delta n_{\text{cr}}(E, 0) + \frac{d\Delta n_{\text{cr}}}{dx} \cdot \delta x = \\ &= \frac{\tilde{n}^2 - 1}{2\tilde{n}} \cdot \frac{1}{\tilde{E}_g - E} \cdot \left[ E + \left( \frac{d\Delta}{dx} - \frac{\Delta}{\tilde{E}_g - E} \cdot \frac{dE_g}{dx} \right) \delta x \right]. \end{aligned} \quad (7.3)$$

Важливість змін у спектрах поглинання у зв'язку з концентраційною залежністю координат точки ІЗД у кристалах  $\text{CdS}_x\text{-CdSe}_{1-x}$  установлено ще в перших роботах, присвячених дослідженню цього явища [69]. Зокрема показано, що точка  $\nu_0 = 19600 \text{ см}^{-1}$  зміщується в межах  $1000\text{--}600 \text{ см}^{-1}$  для зміни вмісту Se від 0 до 50%. Залежності від товщини  $\nu_0$  не виявлено, і на цій основі зроблено висновок, що ефект не пов'язаний із просторовою дисперсією світла.

Та й у чистому кристалі CdS [67] установлено важливу роль зміни в глибині фундаментальної смуги, оскільки  $n_{\parallel C} > n_{\perp C}$  ( $n \sim 2.42$  при  $\lambda = 6000 \text{ \AA}$ ,  $\lambda_0 = 5080 \text{ \AA}$  при 290 та 4880  $\text{ \AA}$  при 20 К, крайове поглинання для  $E \perp C$  сильніше, ніж для  $E \parallel C$ , а в околі 2300  $\text{ \AA}$  уже  $n \parallel C \gg n \perp C$ ). Виявлено також точку ІЗД в околі  $\sim 15000 \text{ \AA}$ , але це вже трактується як наслідок інфрачервоного дихроїзму.

На кристалах з інверсією знака двопронезаломлення досліджували ряд тонких параметричних ефектів: гірацію [25], п'єзогірацію [77], електрогірацію [77], вираховували ймовірності переходу в актуальних смугах поглинання та їхні частоти [78].

Постійно звертається увага на можливість створення оптичних фільтрів на оптично активних кристалах з ізотропною точкою [26, 83].

У ділянці прозорості кристалів теж виявлено точки ІЗД й описано її як наслідок конкуренції внесків двох осциляторів [59], але тепер ультрафіолетового (УФ) та інфрачервоного (ІЧ), тобто за умов, що показник заломлення описується такою формулою:

$$n_i^2 - 1 = \frac{A_i \lambda_i^2 \lambda^2}{\lambda^2 - \lambda_i^2} + \frac{B_i \lambda_i^2 \lambda^2}{\lambda^2 - \lambda_i^2} \simeq \frac{A_i \lambda_i^2 \lambda^2}{\lambda^2 - \lambda_i^2} - B_i \lambda^2, \quad (7.4)$$

де константи мають загальноприйняте позначення, а другий член спрощений на основі нерівності  $\lambda \ll \lambda_i$ .

Із рівності нулевій різниці виразів (7.4) для осей  $i$  та  $j$  отримуємо рівняння для визначення довжини хвилі  $\lambda_0$ , на якій є інверсія знака двопронезаломлення:

$$\lambda^4 - \lambda^2 \left[ \frac{A_i \lambda_i^2 - A_j \lambda_j^2}{B_i - B_j} + \lambda_i^2 + \lambda_j^2 \right] - \lambda_i^2 \lambda_j^2 \left[ \frac{A_j - A_i}{B_i - B_j} - 1 \right] = \lambda^4 - b\lambda^2 + c = 0, \quad (7.5)$$

звідки:

$$\lambda_{ok} = \sqrt{\frac{b \pm \sqrt{b^2 - 4c}}{2}}. \quad (7.6)$$

При  $(b^2 - 4c) > 0$  і  $c < 0$  маємо два корені, що спостерігається в ряді кристалів. При  $c \geq 0$  — один корінь, інверсія знака двопронезаломлення наявна лише в одній ділянці спектра. При  $(b^2 - 4c) < 0$  ІЗД немає. При  $(b^2 - 4c) = 0$  точка ІЗД  $\lambda_0$  лежить в інфрачервоній ділянці спектра. Температурна рухливість точки ІЗД  $\partial \lambda_0 / \partial T$  впливає з (7.6) і, залежно від знаків констант  $b$  та  $c$  та їх температурних похідних, може мати різну величину і знак. Таку залежність можна отримати й на основі формального диференціювання неявної функції, яка містить прозорішу і практичну інформацію, основу на експериментальних даних:

$$\frac{\partial \lambda_0}{\partial T} = - \frac{\partial \Delta n_i}{\partial T} / \frac{\partial \Delta n_i}{\partial \lambda}. \quad (7.7)$$

З останнього співвідношення видно, що температурна рухливість точки ІЗД  $\lambda_0$  буде значною для речовин із великою температурною та слабкою спектральною залежністю двопронезаломлення  $\Delta n$ .

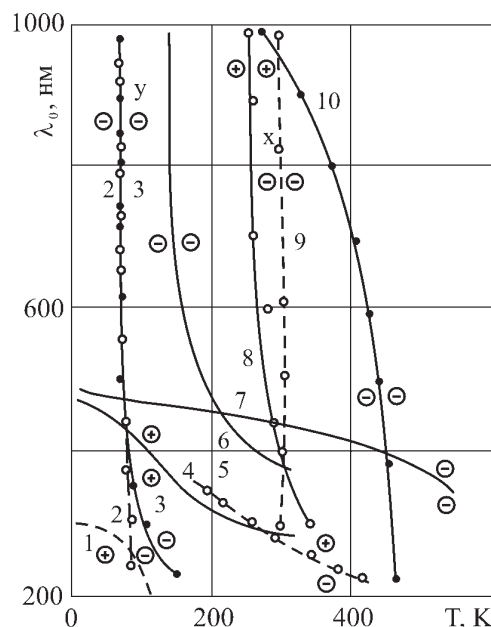


Рис. 11. Температурно-спектральні діаграми інверсії знака двопронезаломлення ряду фероїків. 1 — амонієва сегнетова сіль (X-зріз), 2 — фтороберилат амонію (Y-зріз), 3 — сульфат рубідію (Y-зріз), 4 — звичайна та дейтерована сегнетова сіль (X-зріз), 5 — сульфат кальцію-літію (Z-зріз), 6 — амонієва сегнетова сіль (Z-зріз), 7 — фтороберилат амонію (Z-зріз), 8 — сульфат рубідію (X- та Z-зріз), 9 — фтороберилат амонію (Y-зріз), 10 — сингеніт (X-зріз).

Рисунок 11 ілюструє температурно-спектральні діаграми інверсії знака двопронезаломлення, у таблиці 4 наведено відповідні числові характеристики ряду фероїків та інших кристалів.

## VIII. ОПТИЧНІ ПАРАМЕТРИЧНІ ЕФЕКТИ В МОНОХРОМАТИЧНОМУ СВІТЛІ

Якщо описувати оптичну індикатрису кристалів  $a_{ij}x_ix_j = 1$  через поляризаційні константи  $a_{ij} = (\epsilon^{-1})_{ij} = (1/n_{ij})^2$ , де  $\epsilon_{ij}$  — діелектрична проникність,  $n_{ij}$  — показники заломлення, то зміна цих констант під дією електричного, механічного та ін. полів називається відповідно електрооптичним, п'єзооптичним і т. п. ефектами [84, 85].

Переважно розглядають лінійні залежності від поля, оскільки більшість прозорих матеріалів не витримує високих одинісних механічних напруг та високих електричних полів, часто їх важко створити та рекомендувати для практики.



№ р/р	Кристал	Вісь	Досліджена ділянка існування точки ІЗД $\Delta n = 0$		Температурні зміщення точки ІЗД $\partial\lambda_0/\partial T$ , Å/K		Література
			$\lambda_0$ , нм	$T$ , К	середнє	максимум	
1	СС	X	465–280	4.2–330	–5.6	–8	[62]
2	ДСС	X	463–279	4.2–330	–5.7	–8	[62]
3	АСС	Z	1200–380	130–330	–41	–140	[107]
4	АСС	X	295–250	4.2–95	5	10	[107]
5	БФК	Z	500–350	4.2–560	–2.6	–2.9	[56]
6	СР	Y	1100–250	72–160	–100	–800	[62]
7	СР	X	1100–300	270–350	–100	–200	[62]
8	СК	Y	850–250	617	$\infty$	$\infty$	[52]
9	СК	X	850–250	700	$\infty$	$\infty$	[52]
10	ЛКС	Z	360–240	180–420	5	8	[57]
11	ФБА	Y	1100–240	76–78	–	$\infty$	[48, 108]
12	ФБА	Y	1100–240	304–312	–1100	$\infty$	[48, 108]
13	Сингеніт	X	1000–200	270–470	–40	–40	[109]
14	RbKSO <sub>4</sub>	X	500	730	–3.2		[106, 110]
		Y	–	–			
		Z	500	600			
15	RbNH <sub>4</sub> SO <sub>4</sub>	Y	633	183	–3.3		[106, 110]

СС – KNaC<sub>4</sub>H<sub>4</sub>O<sub>6</sub> · 4H<sub>2</sub>O; АСС – NaNH<sub>4</sub>C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>O<sub>6</sub> · 4H<sub>2</sub>O; БФК – KHC<sub>8</sub>H<sub>4</sub>O<sub>4</sub>; Сингеніт – K<sub>2</sub>Ca(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> · H<sub>2</sub>O.

Таблиця 4. Характеристики температурно-спектральної діаграми інверсії знака двопронезаломлення деяких кристалів.

Для запису та відтворення звуку від використання рідин перейшли до кристалів саме через можливість працювати з лінійним ефектом і порівняно низькими полями. Отож, зміну поляризаційних констант можна записати так:

$$\delta a_{ij} = r_{ijk} E_k + R_{ijkl} E_k E_l + \pi_{ijkl} \sigma_{kl}, \quad (8.1)$$

де  $r_{ijk}$  та  $R_{ijkl}$  – коефіцієнти лінійного та квадратичного електрооптичного ефекту (ЕОЕ),  $\pi_{ijkl}$  – коефіцієнти п'єзооптичного ефекту,  $E$  – напруженість електричного поля,  $\sigma$  – механічні напруги. Матриці цих коефіцієнтів відомі для всіх точкових груп [70], а характерні їхні числові значення мають такі порядки величин:  $r_{ijk} \sim 10^{-8}$  см/В,  $\pi_{ijkl} \sim 10^{-12}$  м<sup>2</sup>/Н,  $R_{ijkl} \sim 10^{-10}$  см<sup>2</sup>/В<sup>2</sup>. У фероїках дуже високі числові значення мають коефіцієнти, спряжені зі спонтанною поляризацією або деформацією, що нерідко веде до розтріскування кристала. Інші можуть бути на порядки менші та сумірні з відповідними коефіцієнтами парафази фероїків чи лінійних діелектриків.

Якщо розглядати діелектричну проникливість кристала з урахуванням просторової дисперсії світла, коли важливою є її залежність від частоти  $\omega$  та хвильового вектора  $\mathbf{k}$  [85]:

$$\varepsilon_{ij}(\omega, \mathbf{k}) = \varepsilon_{ij}(\omega, 0) + g_{ijl} k_l + G_{ijlm} k_l k_m + \dots \quad (8.2)$$

( $g$  та  $G$  – тензори гірації), то прикладання електричного поля веде до зміни всіх доданків правої частини (8.2) – показників заломлення відповідно до (8.1) та гірації відповідно до (8.3):

$$\delta g_{ijl} = A_{ijlm} E_m. \quad (8.3)$$

Виявилось, що зовнішнє поле може не тільки змінити величину наявних компонент тензора гірації, але й індукувати їх, якщо у вихідному стані кристал був центросиметричним, унаслідок чого маємо рівність  $g_{ijl} = 0$ . Це – явище електрогірації: під дією електричного поля в кристалі виникає або змінюється циркулярне чи еліптичне двопронезаломлення [86]. Аналогічно описується явище п'єзогірації, коли  $\Delta g_{ijl} = B_{ijlmn} \sigma_{mn}$ .

Мікроскопічну теорію ряду параметричних оптичних ефектів у кристалах розвинено в роботах [87–89]. Зрозуміло, що ці ефекти дуже малі, вони перебиваються переважаючим лінійним двопронезаломленням і тому важко доступні для дослідження. Однак у нелінійній оптиці, коли маємо справу з потужними світловими пучками, їх необхідно врахувати.

Для практичних цілей обмежуються різними параметричними коефіцієнтами для однієї довжини хвилі.

Досліди показали, що окремі п'єзооптичні та ЕО коефіцієнти мають значну спектральну залежність, інші — слабку.

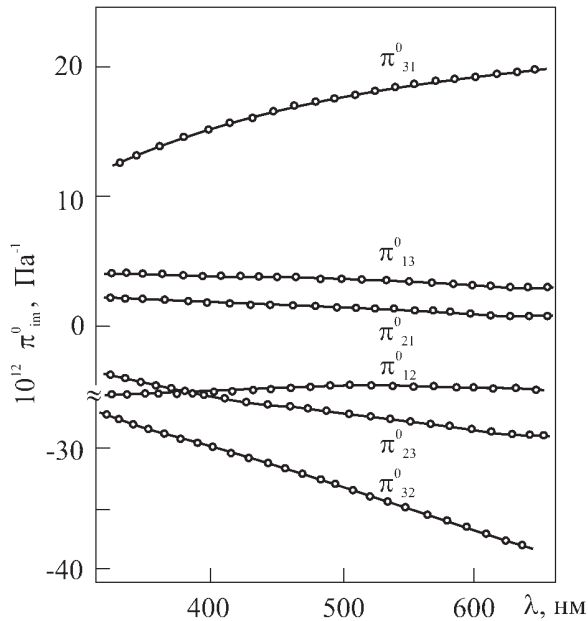


Рис. 12. Спектральні залежності п'єзооптичних коефіцієнтів кристалів ФБА при 293 К.

Рис. 12 ілюструє такі залежності для кристала ФБА. Цікавими є термооптичні ефекти у фероїках: при переході в полярну фазу спонтанна поляризація

або деформація викликають суттєві зміни оптичної індикатриси, в т. ч. п'єзогірацію, яку важко досліджувати прямою постановкою експерименту.

П'єзооптичні коефіцієнти в околі ФП мають значну температурну залежність (рис. 13), що пояснюється баричним зміщенням точки фазового переходу, можливістю забезпечення граничних умов експерименту [90, 91]:

$$\pi_{ijkl} = \frac{d(\Delta n_{ij})}{d\sigma_{kl}} = \left( \frac{\partial \Delta n_{ij}}{\partial P_m} \cdot \frac{\partial P_m}{\partial \sigma_{kl}} \right)_T + \frac{\partial n_{ij}}{\partial P_m} \cdot \frac{\partial P_m}{\partial T} \cdot \frac{\partial T}{\partial \sigma_{kl}} + \left( \frac{\partial \Delta n_{ij}}{\partial \sigma_{kl}} \right)_{T,P} \quad (8.4)$$

Баричні зміщення точки ІЗД ілюструє рис. 14, вони бувають значними, що може бути корисним для створення відповідних датчиків тиску.

Своєю чергою врахування баричних змін розмірів зразка  $d$ , важливих при вимірюванні індукованої різниці ходу  $d \cdot \Delta n$ , приводить до необхідності брати до уваги температурні та польові зміни пружних властивостей матеріалу.

Такі закономірності чітко проявляються в околі ФП й особливо в несумірній фазі фероїків, що пов'язано з високою податливістю й рухливістю солітонів та з їх перебудовою. Останнє нагадує відповідні зміни доменів у полярній фазі, хоча безпосередньо ще не спостерігалось.

Подібні залежності виявлені для електрооптичних та інших параметричних ефектів [91].

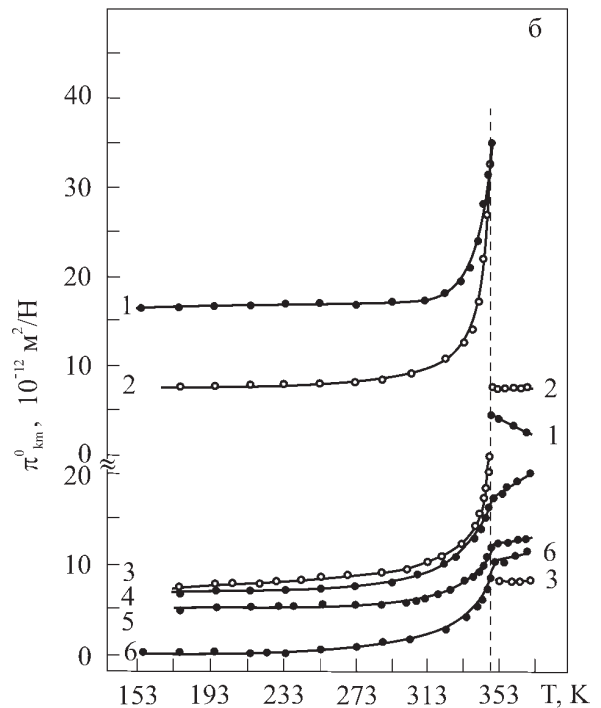
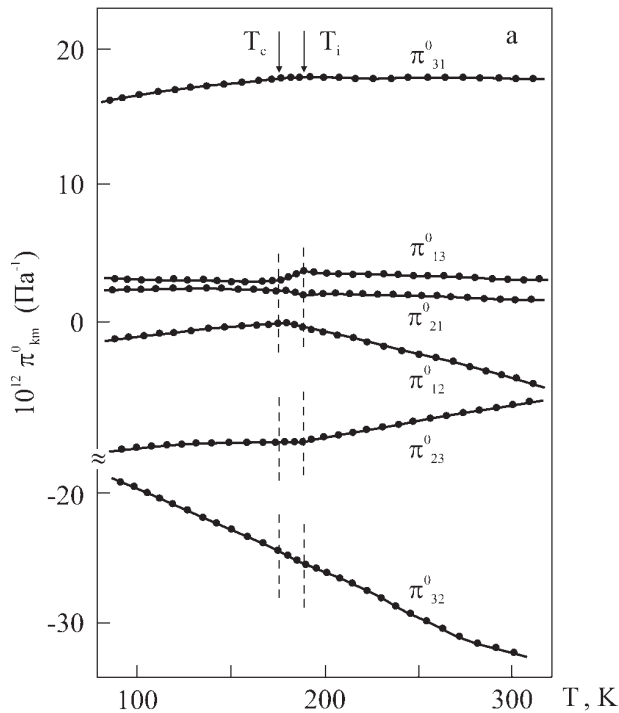


Рис. 13. Температурні залежності комбінованих п'єзооптичних коефіцієнтів  $\pi_{km}$  кристалів ФБА (а) та ТГС (б) при 500 нм:  $\pi_{13}^0$  (1),  $\pi_{12}^0$  (2),  $\pi_{32}^0$  (3),  $\pi_{31}^0$  (4),  $\pi_{23}^0$  (5),  $\pi_{21}^0$  (6).  $k$  — напрям поширення світла,  $m$  — напрям стиску зразка.

Низка ефектів просторової дисперсії може нагадувати ефекти, пов'язані з оптичною неоднорідністю зразка, яка буває навіть при ідеальній будові ґратки та відсутності домішок. Ідеться про просторову залежність власної частоти осциляторів при переході від поверхні до об'єму зразка [92], врахування оптичної нерізкості межі зразка.

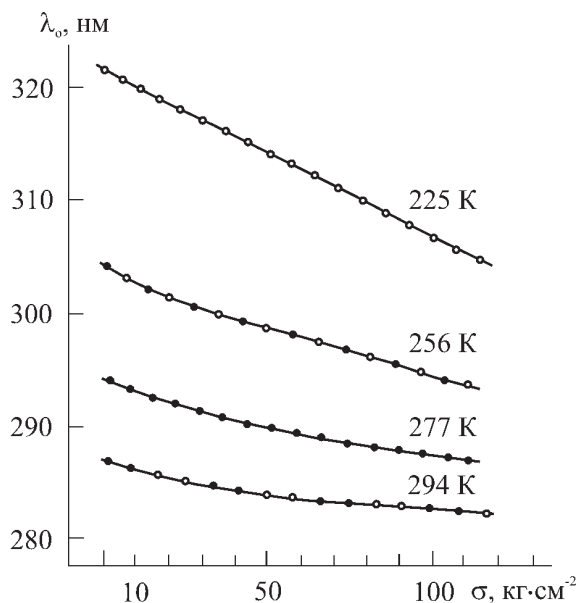


Рис. 14. Баричні зміщення спектрального положення точки ІЗД кристалів LiKSO<sub>4</sub> для ряду температур.

**ІХ. РЕКОНСТРУКЦІЯ СПЕКТРІВ У ВУФ**

За формулою Зельмаєра розраховують параметри одного-двох ефективних осциляторів у ділянці фундаментального поглинання. У діелектричних кристалах таке поглинання припадає на ВУФ, де прямі вимірювання наштовхуються на технічні, а нерідко й на фізичні труднощі: дегідратація певних кристалів у вакуумі, виділення летких компонент та ін.

У працях [93–95] запропоновано метод відтворення загальних рис спектра поглинання або дихроїзму у ВУФ за даними спектральної залежності показників заломлення в ділянці прозорості. Задача належить до типу некоректно визначених, однак вона дає змогу отримати додаткову інформацію про спектри порівняно з параметрами формули Зельмаєра. Привабливою є та обставина, що розрахунки проводяться на базі прецизійних вимірювань у видимій та УФ ділянках спектра. Задача спрощується, якщо взяти до уваги отримані на експерименті хоча б частоти головних екстремумів поглинання.

**Х. РЕФРАКТОМЕТРІЯ РАДІАЦІЙНО ПОШКОДЖЕНИХ КРИСТАЛІВ**

Під впливом жорсткої (та навіть ультрафіолетової) радіації суттєво змінюються діелектричні та інші властивості фероїків. Малочутливими до впли-

ву радіації є кристали з міцними групами (SO<sub>4</sub>, PO<sub>4</sub>, TiO<sub>3</sub> і т.п.), досить чутливими є кристали з органічною підґраткою (ТГС, СС, ДГН та ін., дози ~ 10<sup>4</sup> Р), особливо чутливі матеріали групи A<sub>2</sub>BX<sub>4</sub> зі складними органічними катіонами (напр., тип [NH<sub>n</sub>(C<sub>m</sub>H<sub>2m+1</sub>)]<sub>2</sub>MeX<sub>4</sub>, m = 1...3, n = 0...3, X = Cl, Br), на яких легко фіксується вплив дози γ – опромінення Co<sup>60</sup> близько 1–10 Р [96].

Поява радіаційних смуг поглинання в ділянці прозорості неопроміненого зразка [97–100], природно, веде до зміни показників заломлення та двопронезаломлення.

До дози 10<sup>4</sup> Р показники заломлення кристалів групи ТГС та СС змінюються слабо, іноді спостерігався радіаційний відпал первинних дефектів. При більших дозах показники заломлення різко змінюються. Для кристалів ТГС ((NH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>COOH)<sub>3</sub> · H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) і СС (KNaC<sub>4</sub>H<sub>4</sub>O<sub>6</sub> · 4H<sub>2</sub>O) такою межею є 10<sup>5</sup>–10<sup>6</sup> Р. Зміни показників заломлення δn такі, що при опроміненні зменшується анізотропія оптичної індикатриси, вони залежать від дози опромінення, температури та довжини хвилі. Прирости δn додатні в УФ-ділянці спектра та від'ємні в довгохвильовій, а спектральне положення точки інверсії знака δn залежить від поляризації світла та температури. Особливо чітко це проявляється на найбільшому показнику заломлення n<sub>x</sub> кристала ТГС.

Ці зміни легко пояснити конкуренцією впливу утворених радіацією УФ- та ІЧ-осциляторів. Окремі особливості радіаційних змін показників заломлення можна пов'язувати з повертанням осей індикатриси в моноклінних та триклінних кристалах. Сказане ілюструє рис. 15, який описує спектральні зміни найбільшого n<sub>x</sub> та найменшого n<sub>y</sub> показників заломлення кристалів ТГС, опроміненних різними дозами γ-радіації [99–101].

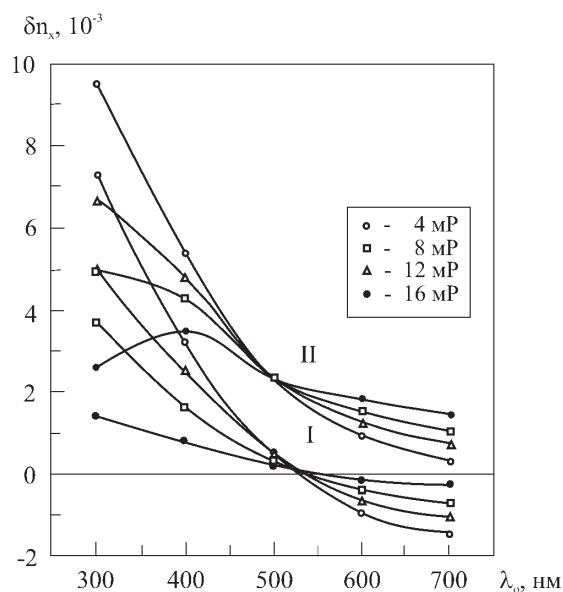


Рис. 15. Спектральна залежність показників заломлення n<sub>x</sub> кристалів тригліцинусульфату при 294 К (І) та 333 К (ІІ) для доз опромінення 4, 8, 12, 16 МР.

### ХІ. ПРАКТИЧНІ ЗАСТОСУВАННЯ РЕФРАКТОМЕТРИЧНИХ ХАРАКТЕРИСТИК ФЕРОЇКІВ

Поряд із класичними та сучасними застосуваннями (акустооптика, оптоакустика, запис інформації, оптоелектроніка) можна вказати на деякі нові використання рефрактометричних параметрів кристалів.

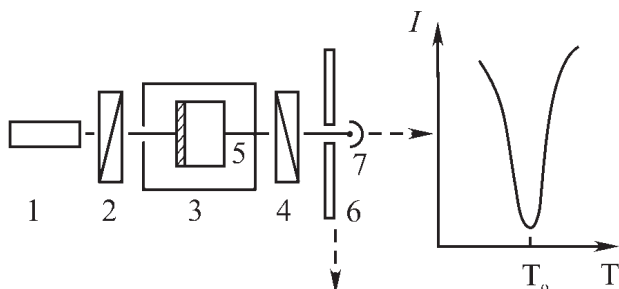


Рис. 16. Схема установки для вимірювання температури або створення реперної температурної точки на базі ІЗД (1 — джерело монохроматичного світла, 2, 4 — поляризатори, 3 — термостат, 5 — датчик температури на базі ІЗД, 6 — екран, 7 — фотоприймач) і температурна залежність фотоструму в околі точки ІЗД.

1. Інверсію знака двоприменезаломлення запропоновано для створення шкали температур [102]. Вона ґрунтується на тому, що точка  $\Delta n(\lambda, T) = 0$  може бути легко ідентифікована за формою коноскопічної картини і не залежить від геометричних розмірів зразка.

Змінюючи довжину хвилі використовуюваного джерела світла, можна отримати відповідну картину при іншій температурі й на цій основі зіставити з набором довжин хвиль набір температурних точок. Маючи кілька лазерних ліній та кілька препаратів з різних кристалів, можна перекрити ділянку температур від гелієвих до  $\sim 1000$  К. Для відтворення та перенесення шкали температур, по суті, потрібно мати лише певним чином орієнтовану пластинку двовісного кристала з ІЗД, розмірами близько  $5 \times 5 \times 1$  мм.

Про робочі ділянки спектра та температур можна судити з таблиці 4 та рис. 11.

Використання акустооптичного фільтра замість ОКГ створює нові можливості в цьому питанні, зокрема забезпечить дистанційність керування та компактність пристрою в цілому.

2. Для вимірювання температури використовують температурну залежність двоприменезаломлення (точніше — різниці ходу) на певній довжині хвилі. У цьому випадку реперною точкою для перевірки стабільності датчика та відліку початкової температури можна використовувати точку ІЗД [103]. На виході установки (рис. 16) інтенсивність світла описується таким виразом:

$$I = I_0 \sin^2 2\alpha \sin^2 \frac{\pi d(n_1 - n_2)}{\lambda}, \quad (11.1)$$

де використано стандартні позначення.

Якщо температурні зміни  $\Delta = d(n_1 - n_2)$  лінійні, то екстремуми фотоструму будуть розташовані на однаковій відстані по шкалі температури і шукана температура  $T$  задаватиметься виразом:

$$T = T_0 + (k + \Delta k) \Delta T, \quad (11.2)$$

де  $T_0$  — вихідна температура, для якої  $\Delta n = 0$  і  $k = 0$ ,  $k$  — порядок екстремуму,  $\Delta k$  — дробова частина  $k$ ,  $\Delta T$  — інтервал температур, що відповідає одному періоду зміни інтенсивності  $I$  на виході системи (рис. 14, (11.1)). Якщо залежність  $\Delta(T)$  нелінійна, то і  $\Delta T = f(T)$  буде нелінійною, але це можна врахувати у градуювальній кривій.

Якщо знак приросту температури є сталим, то вимірювання прості, при зміні знака цього приросту через квадратичну залежність  $I(T)$  потрібні додаткові рішення, які враховують зміну знака  $\Delta$ , та реверсивний лічильник імпульсів. Ця задача вже розв'язана. Зрозуміло, така проблема виникає при великих змінах температури, коли різниця фаз виходить за межі одного півперіоду або не лежить в околі екстремумів фотоструму. Вибором датчика та його розмірів можна досягти чутливості методу порядку  $0.1 \dots 0.001$  К.

3. Залежність різниці ходу від тиску можна використати для вимірювання сили [104]. Тут тиск замінює описану вище температуру. Наявність точки ІЗД дає змогу надійно фіксувати рівень сталого тиску ( $P = 0$  атм.), що важливо при переключеннях у гідравлічних системах, барокамерах. Слід мати, однак, на увазі, що одновісний тиск, на відміну від температури, змінює симетрію кристала, що може вплинути на орієнтацію осей індикатриси.
4. Залежність  $n$  та  $\Delta n$  від дози опромінення можна використати для реєстрації великих доз радіації ( $\sim 10$  МР) [105]. Метод зручний для інтегрування радіації протягом тривалого часу, він не вимагає джерел живлення та догляду за датчиком під час накопичення інформації. Нагадує фотографічний метод, але не вимагає хімічної обробки датчика перед зчитуванням інформації, а останній можна використати для наступного накопичення інформації (правда, при великих дозах опромінення настає механічна деструкція зразка).
5. Спектральна залежність радіаційних змін  $n$  та  $\Delta n$  дає змогу вибрати оптимальну ділянку спектра для зчитування інформації (максимальні зміни різниці ходу), а наявність точки, у якій ці зміни малі, — для створення датчиків певних полів, слабо чутливих до опромінення і придатних для роботи в радіаційних зонах [100, 101].

6. На кристалах групи  $A_2BX_4$  зі складними органічними катіонами можна реєструвати гранично малі дози жорсткої радіації близько 1–10 Р за зміною спектрів поглинання зразка [96].
7. Використання кристалооптичних методів для дослідження спонтанної антиполяризації  $P$  фероїків, яка іншими методами вимірюється складніше. Тут використовуються відомі співвідношення для квадратичного ЕОЕ:  $\Delta n \sim RP^2$ .
8. Вимірювання піроелектричних коефіцієнтів та спонтанної поляризації кристалів, коли прямі методи вимірювань можуть наштовхнутись на труднощі, зумовлені невідомою двійниковою будовою кристала та динамікою доменів під дією електричного поля або зміни температури зразка [100, 101].

## ХІІ. ВИСНОВКИ

Показники заломлення  $n$  та двоприменезаломлення  $\Delta n$  фероїків визначають величину й анізотропію їхньої електронної поляризованості та використання її в техніці й науковому експерименті.

У полярній фазі вони мають високу нелінійну температурну, баричну та польову залежність. Полярному напрямку кристала відповідають екстремальні зна-

чення  $n$  та  $\Delta n$  та їх температурних, спектральних і польових залежностей. Температурні зміни  $n$  та  $\Delta n$  трактуються як спонтанні параметричні ефекти.

Наявність доменів і фазових солітонів веде до певних релаксаційних і гістерезисних залежностей  $n$  та  $\Delta n$  від зовнішніх полів і відображає закономірності такого макроскопічного і мезоскопічного впорядкування структури.

Показники заломлення та двоприменезаломлення кристалів з органічною підґраткою чутливіші до дії жорсткої радіації, ніж неорганічні фероїки.

Серед фероїків часто трапляються кристали з ІЗД в ділянці прозорості, яка характеризується високою температурно-спектральною й температурно-баричною рухливістю точки ІЗД.

Показники заломлення та двоприменезаломлення фероїків використовують при дослідженні їхніх неоптичних характеристик: двійникової будови, спонтанної поляризації й антиполяризації, роду фазових переходів (ФП), їх положення в шкалі температур і реакцій ФП на зовнішні впливи.

Рефракційні характеристики давно використовують у системах керування оптичними пучками, у нелінійній оптиці та в акустооптиці для узгодження фаз падаючого, генерованого чи дифрагованого світлових і звукових пучків. На їх основі можна створити кристалооптичну шкалу температури, датчики температури, електричних та механічних полів та інтегральних доз жорсткої радіації.

- 
- [1] Б. А. Струков, А. П. Леванюк, *Физические основы сегнетоэлектрических явлений в кристаллах* (Наука, Москва, 1983).
  - [2] О. Г. Влох, А. В. Кітик, *Кристаллические диэлектрики с неспівмірно модульованою структурою* (Вид. Нац. ун-ту "Львівська політехніка", Львів, 2002).
  - [3] I. Polovinko, S. Kałuża, *Optyczne właściwości faz niewspółmierznych kryształów typu  $A_2MX_4$*  (Politechnika Świętokrzyska, Kielce, 1998).
  - [4] С. С. Бацанов, *Структурная рефрактометрия* (Высшая школа, Москва, 1976).
  - [5] А. Н. Винчелл, Г. Винчелл, *Оптические свойства искусственных минералов* (Мир, Москва, 1967).
  - [6] К. С. Александров, Б. В. Безносиков, *Структурные фазовые переходы в кристаллах (семейство сульфата калия)* (Наука, Новосибирск, 1993).
  - [7] М. О. Романюк, *Кристаллооптика* (ІЗМН, Київ, 1997).
  - [8] М. Борн, Э. Вольф, *Основы оптики* (Наука, Москва, 1970).
  - [9] S. Wemple, Phys. Rev. B **7**, 3767 (1973).
  - [10] S. H. Wemple, M. Jr. Di Domenico, Phys. Rev. B **3**, 1338 (1971).
  - [11] І. О. Вакарчук, *Квантова механіка* (Львів. держ. ун-т ім. І. Франка, Львів, 1998).
  - [12] Ф. И. Федоров, *Оптика анизотропных сред* (Изд-во АН БССР, Минск, 1958).
  - [13] Ф. И. Федоров, *Теория гиротропии* (Наука и техника, Минск, 1976).
  - [14] Я. О. Довгий, І. В. Кітик, *Електронна будова і оптика нелінійних кристалів* (Вид. "Світ", Львів, 1996).
  - [15] І. М. Болеста, *Фізика твердого тіла* (Видавн. центр ЛНУ ім. І. Франка, Львів, 2003).
  - [16] Ю. И. Уханов, *Оптические свойства полупроводников* (Наука, Москва, 1977).
  - [17] В. В. Соболев, *Зоны и экситоны халькогенидов галлия, индия, таллия* (ШТИИЦа, Кишинев, 1982).
  - [18] Дж. Кэй, Т. Лэби, *Таблицы физических и химических постоянных* (Гос. изд. Ф-М.Л., Москва, 1962).
  - [19] J. Owens, Appl. Optics **6**, 51 (1967).
  - [20] Б. В. Андрієвський, М. О. Романюк, О. Я. Луцишин, Вісн. Львів. ун-ту, сер. фіз. **27**, 131 (1995).
  - [21] В. А. Афанасьев, *Оптические измерения* (Высшая школа, Москва, 1981).
  - [22] Y. Shora, Ukr. J. Phys. Opt. **2**, 58 (2001).
  - [23] О. С. Кушнір, Журн. фіз. досл. **6**, 354 (2002).
  - [24] Я. І. Шопя, Журн. фіз. досл. **5**, 70 (2001).
  - [25] О. С. Кушнір, Журн. фіз. досл. **8**, 63 (2004).
  - [26] Л. М. Сусликов, В. Ю. Сливка, М. П. Лисица, *Твердотельные оптические фильтры на гиротропных кристаллах* (Интерпрес ЛТД, Киев, 1998).
  - [27] S. H. Wemple, M. Jr. Di Domenico, Phys. Rev. Lett. **23**, 1156 (1969).
  - [28] А. Н. Пихтин, А. Д. Яськов, Физ. техн. полупр. **22**, 969 (1988).
  - [29] А. С. Сонин, А. С. Василевская, *Электрооптические*

- кристаллы* (Атомиздат, Москва, 1971).
- [30] Г. Г. Гурзадян, В. Г. Дмитриев, Д. Н. Никогосян, *Нелинейно-оптические кристаллы* (Радио и связь, Москва, 1991).
- [31] А. А. Блистанов, *Кристаллы квантовой и нелинейной оптики* (Изд-во МИСиС, Москва, 2000).
- [32] Е. М. Воронкова, Б. Н. Гречушников, Г. И. Дистлер, И. П. Петров, *Оптические материалы для ИК техники* (Наука, Москва, 1965).
- [33] Л. М. Андрушко, В. А. Вознесенский, В. Б. Каток и др., *Справочник по волоконно-оптическим линиям связи*, под ред. С. В. Свечникова и Л. М. Андрушко (Тэхника, Киев, 1988).
- [34] А. М. Ефимов, *Физ. хим. стекла* **3**, 434 (1977).
- [35] R. W. Christy, *Amer. J. Phys.* **40**, 1403 (1972).
- [36] A. M. Zheltikov, *Laser Phys.* **11**, 1024 (2001).
- [37] І. В. Стасюк, Р. Я. Стеців, *Изв. Акад. Наук СССР, сер. физ.* **55**, 522 (1991).
- [38] R. Ya. Stetsiv, *Condens. Matter Phys. (Lviv)* **2**, 173 (1999).
- [39] І. В. Стасюк, Р. Я. Стеців, Т. В. Голубець, *Укр. фіз. журн.* **41**, 910 (1996).
- [40] I. V. Kityk, V. V. Andriyevsky, V. O. Yurshenko, *Phys. Status Solidi B* **182**, 79 (1994).
- [41] I. V. Kityk, V. V. Andriyevsky, *Phys. Status Solidi B* **188**, 711 (1995).
- [42] Н. А. Романюк, Б. В. Андриевский, *Опт. спектроскоп.* **44**, 276 (1978).
- [43] Б. В. Андриевский, Н. А. Романюк, *Укр. фіз. журн.* **23**, 1351 (1978).
- [44] Н. А. Романюк, И. И. Половинко, И. Ф. Виблый, *Опт. спектроскоп.* **42**, 572 (1977).
- [45] Н. А. Романюк, И. И. Половинко, И. Ф. Виблый, *Опт. спектроскоп.* **43**, 793 (1977).
- [46] Н. А. Романюк, Б. В. Андриевский, В. М. Габа, *Опт. спектроскоп.* **50**, 126 (1981).
- [47] Н. А. Романюк, А. М. Костецкий, Б. В. Андриевский, *Физ. тверд. тела* **19**, 3095 (1977).
- [48] В. М. Габа, З. М. Урсул, Н. А. Романюк, *Кристаллография* **34**, 1038 (1989).
- [49] S. Saito, K. Sawada, R. Opaka, *J. Phys. Soc. Jpn* **37**, 711 (1974).
- [50] Б. В. Андриевский, В. Ю. Курляк, Н. А. Романюк, *Изв. Акад. Наук СССР, сер. физ.* **53**, 1335 (1989).
- [51] Б. В. Андриевский, В. Ю. Курляк, Н. А. Романюк, З. М. Урсул, *Опт. спектроскоп.* **66**, 623 (1989).
- [52] Н. А. Романюк, В. М. Габа, З. М. Урсул, В. Й. Стадник, *Опт. спектроскоп.* **62**, 94 (1987).
- [53] Н. А. Романюк, В. М. Габа, З. М. Урсул, *Укр. фіз. журн.* **33**, 1381 (1988).
- [54] З. М. Урсул, Н. А. Романюк, В. М. Габа, В. Ф. Вахулович, *Укр. фіз. журн.* **34**, 181 (1989).  
Н. А. Романюк, А. М. Швайка, В. М. Габа, С. М. Мохняк, З. М. Урсул, *Укр. фіз. журн.* **34**, 769 (1989).
- [55] Н. А. Романюк, В. М. Габа, А. М. Костецкий, *Кристаллография* **25**, 1076 (1980).
- [56] Н. А. Романюк, И. С. Желудев, В. М. Габа, В. Ф. Вахулович, *Изв. Акад. Наук СССР, сер. физ.* **54**, 729 (1990).
- [57] В. Й. Стадник, В. М. Габа, Н. А. Романюк, *Опт. спектроскоп.* **68**, 701 (1990).
- [58] Н. А. Романюк, В. Й. Стадник, Р. С. Брезвин, В. И. Кардаш, *Кристаллография*, **41**, 882 (1996).
- [59] И. С. Желудев, *Основы сегнетоэлектричества* (Атомиздат, Москва, 1973).
- [60] J. Fousek, *Ferroelectrics* **20**, 11 (1978).
- [61] C. Konac, *Phys. Status Solidi A* **54**, 99 (1978).
- [62] В. М. Габа, Н. А. Романюк, А. В. Франив, *Укр. фіз. журн.* **27**, 333 (1982).
- [63] G. Ramachandran, *Proc. Indian Acad. Sci A* **25**, 263 (1947).
- [64] Yet-ful Tsay, Bernard Bendow, Mitra Shashanka S., *Phys. Rev. B* **8**, 2688 (1973).
- [65] В. М. Агранович, В. Л. Гинзбург, *Кристаллооптика с учетом пространственной дисперсии и теория экситонов* (Наука, Москва, 1979).
- [66] С. А. Пекар, *Кристаллооптика и добавочные световые волны* (Наукова думка, Киев, 1982).
- [67] М. С. Бродин, *Физ. тверд. тела* **3**, 2152 (1960).
- [68] H. Gobrecht, A. Bartschat, *Z. Phys.* **156**, 131 (1959).
- [69] С. В. Марісова, *Укр. фіз. журн.* **9**, 1084 (1964).
- [70] Л. М. Сусликов, З. П. Гальдмаши, И. Ф. Кожинец, Е. Ю. Переш, В. Ю. Сливка, *Опт. спектроскоп.* **49**, 97 (1980).
- [71] Г. Амбразявичюс, Г. Бабопас, В. Карпус, *Физ. техн. полупр.* **12**, 2034 (1978).
- [72] M. V. Hobden, *Acta Crystal.* **A-24**, 676 (1968).
- [73] M. V. Hobden, *Nature* **220**, 781 (1968).
- [74] Ю. М. Высочанский, В. Ю. Сливка, *Сегнетоэлектрики семейства Sn<sub>2</sub>P<sub>2</sub>S<sub>6</sub>: свойства в окрестности точки Лифшица* (Світ, Львів, 1994).
- [75] М. О. Романюк, *Фіз. зб. НТШ у Львові* **1**, 291 (1993).
- [76] А. Х. Зильберштейн, Л. Е. Соловьев, И. Г. Ляпичев, А. Г. Сисоев, *Физ. техн. полупр.* **12**, 407 (1978).
- [77] А. Х. Зильберштейн, С. Ю. Казицына, Л. Е. Соловьев, *Опт. спектроскоп.* **41**, 513 (1976).
- [78] Я. О. Довгий, А. С. Крочук, в сб.: *Совр. проблемы спектроскопии молекул. кристаллов.* (Наукова думка, Киев, 1976), с. 101.
- [79] М. О. Романюк, М. М. Романюк, В. Й. Стадник, *Журн. фіз. досл.* **1**, 596 (1997).
- [80] Л. М. Сусликов, З. П. Гальдмаши, Е. Ю. Переш, *Укр. фіз. журн.* **46**, 553 (2001).
- [81] Ю. А. Хазитарханов, С. А. Груцо, Л. М. Сусликов, Л. А. Маковецкая, *Журн. прикл. спектроскоп.* **56**, 81 (1992).
- [82] C. N. Henry, *Phys. Rev.*, **143**, 627 (1966).
- [83] О. С. Кушнір, Л. О. Локоть, Л. П. Луців-Шумський, Я. І. Шопя, *Вісн. Львів. ун-ту, сер. фіз.* **30**, 43 (1998).
- [84] Т. Нарасимхамурти, *Фотоупругие и электрооптические свойства кристаллов* (Мир, Москва, 1984).
- [85] Ю. И. Сиротин, М. П. Шаскольская, *Основы кристаллофизики* (Наука, Москва, 1973).
- [86] О. Г. Влох, *Явления пространственной дисперсии в параметрической кристаллооптике* (Вища школа, Изд-во при ЛГУ, Львов, 1984).
- [87] А. Л. Иванкив, И. В. Стасюк, *Укр. фіз. журн.* **33**, 513 (1988).
- [88] А. М. Попель, И. В. Стасюк, *Укр. фіз. журн.* **20**, 600 (1975); А. М. Попель, препринт ИТФ-75-133Р, Киев (1976).
- [89] О. Г. Влох, И. В. Стасюк, Ю. С. Коробий и др., *Изв. Акад. Наук СССР, сер. физ.* **47**, 665 (1983); I. V. Stasyuk, S. S. Kotsur, *Phys. Status Solidi B* **130**, 103 (1985); I. V. Stasyuk, S. S. Kotsur, *Phys. Status So-*

- lidi В **129**, 577 (1985).
- [90] М. О. Романюк, Журн. фіз. досл. **4**, 327 (2000).
- [91] Б. Г. Мицик, Журн. фіз. досл. **8**, 252 (2004).
- [92] Б. В. Андрієвський, М. О. Романюк, Укр. фіз. журн. **40**, 174 (1995).
- [93] Б. В. Андрієвський, М. О. Романюк, І. О. Хвищун, Укр. фіз. журн. **40**, 176 (1995).
- [94] Б. Андрієвський, М. Романюк, Журн. фіз. досл. **1**, 110 (1996).
- [95] В. Б. Капустяник, Ю. М. Корчак, С. А. Свелеба, І. І. Половинко, *Спосіб визначення дози іонізуючого випромінювання*. Патент Ф.В.–15, вих. 15380 (2000).
- [96] Н. А. Романюк, Н. С. Пидзырайло, Кристаллографія **9**, 870 (1964).
- [97] Н. А. Романюк, І. Ф. Виблій, Кристаллографія **15**, 746 (1970).
- [98] О. М. Костецький, М. О. Романюк, Вісн. Львів. ун-ту, сер. фіз. **33**, 79 (2000).
- [99] М. О. Романюк, О. М. Костецький, Укр. фіз. журн. **45**, 1465 (2000).
- [100] О. М. Костецький, М. О. Романюк, М. М. Романюк, Укр. фіз. журн. **45**, 967 (2000).
- [101] О. Костецький, М. Романюк, Вісн. Львів. ун-ту, сер. фіз. **33**, 79 (2000).
- [102] М. О. Romanyuk, В. Andriyevsky, О. Kostetsky, М. М. Romanyuk, V. Stadnyk, Condens. Matter Phys. (Lviv) **5**, 579 (2002).
- [103] М. О. Romanyuk, М. М. Romanyuk, Ferroelectrics **317**, 51/[244] (2005).
- [104] V. I. Stadnyk, R. S. Brezvin, N. A. Romanуuk, Funct. Mater. **4**, 97 (1997).
- [105] М. О. Романюк, О. М. Костецький, Р. Й. Кравців, *Спосіб вимірювання великих інтегральних доз іонізуючого випромінювання*. Патент МПК 6 G 01T1/202 (2000).
- [106] Н. А. Романюк, В. Й. Стадник, Р. С. Брезвін, В. І. Кардаш, Кристаллографія **41**, 882 (1996).
- [107] В. М. Габа, І. С. Желудев, А. М. Костецький, Н. А. Романюк, Изв. Акад. Наук СССР, сер. физ. **47**, 633 (1983).
- [108] В. М. Габа, З. М. Уреул, Н. А. Романюк, Кристаллографія **34**, 1038 (1989).
- [109] Н. А. Романюк, А. М. Костецький, В. М. Габа, А. І. Киц, В. Б. Дунец, Опт. спектроскоп. **50**, 203 (1981).
- [110] V. J. Stadnyk, M. O. Romanyuk, R. S. Brezvin, Ferroelectrics **192**, 203 (1997).
- [111] М. С. Бродин, Э. Н. Мясников, С. В. Марисова, *Поляритоны в кристаллооптике* (Наукова думка, Киев, 1984).

## SPECTRAL REFRACTOMETRY OF THE FERROICS OF TRIGLYCINE SULFATE GROUP, ROCHELLE SALT AND POTASSIUM SULFATE CRYSTALS

М. О. Romanyuk

*Ivan Franko National University of Lviv, Department for Experimental Physics  
8, Kyryla i Mefodija St., Lviv, UA-79005, Ukraine*

The methods for measuring of refractive indices, optical anisotropy, temperature (4.2–1000 K) and spectral (230–800 nm) dependencies of the electronic polarization of the dielectric ferroics are described. The optical birefringence sign-inversion ( $\Delta n = 0$ ), radiation-induced refraction indices changing sign inversion, anomalies of piezooptic coefficients at phase transitions are detected. The parameters of effective oscillators are computed. The crystal optic method for creating the temperature reference points, for measuring temperature and doses of hard radiation is presented.

It is determined that the refraction indices and birefringence of ferroics of the groups of Rochelle salt, triglycinesulfate and potassium sulfate are in the range  $1.4 < n < 1.7$  and  $0.02 < \Delta n < 0.1$ ; there are points with  $\Delta n = 0$ . In the polar and incommensurate phases there are observed characteristic temperature anomalies of  $n$ ,  $\Delta n$ , and piezooptic coefficients  $\pi_{ijkl}$ . The extremal values of  $n$ ,  $\Delta n$ , and their derivatives with respect to frequency and external fields correspond to polar direction.

The spectral dependence  $n(\lambda)$  is satisfactorily ( $\pm 2 \cdot 10^{-4}$ ) described by binomial dispersion expression which includes UV and IR oscillators. All oscillator parameters depends on temperature. Their real absorption bands are in the range 9–15 eV and has 2–3 maximums, between which there are the maximums of the effective oscillators.

There are presented parameters of dispersion expression and reference values of refractive indices for 25 crystals and parameters of optical birefringence sign inversion for 15 crystals.