

РЕФРАКТОМЕТРІЯ ОДНОВІСНО ЗАТИСНУТИХ КРИСТАЛІВ K_2SO_4

М. О. Романюк¹, В. Й. Стадник¹, В. Ю. Курляк¹, Б. В. Андрієвський², О. С. Кушнір³, Р. С. Брезвін¹

¹Львівський національний університет імені Івана Франка, фізичний факультет,
вул. Кирила і Мефодія, 8, Львів, 79005, Україна, e-mail: vasylstadnyk@ukr.net,

²Кошалінський технологічний університет, вул. Снядецького, 2, Кошалін, 75-453, Польща,

³Львівський національний університет імені Івана Франка, факультет електроніки,
вул. Тарнавського, 107, Львів, 79005, Україна

(Отримано 01 серпня 2014 р.; в остаточному вигляді — 22 жовтня 2014 р.)

Описано вплив одновісних тисків на показники заломлення n_i , двоприменезаломлення Δn_i і характеристики осциляторів для кристалів K_2SO_4 . Показано, що одновісне стиснення не змінює характеру, а лише величини дисперсії $dn_i/d\lambda$ і $d\Delta n_i/d\lambda$. Установлено, що збільшення n_i під впливом одновісного тиску, головню, зумовлено зміною параметрів і густини ефективних осциляторів. З'ясовано, що одночасне прикладання тисків може спричинити появу нових ізотропних станів у кристалах K_2SO_4 . Помічено суттєве баричне зміщення точки сегнетоеластичного фазового переходу (ФП) і температурного інтервалу проміжної фази поблизу цього ФП. Обчислено спектральні криві $\pi_{13}(T)$ і $\pi_{31}(T)$, а також $\pi_{21}(T)$ і $\pi_{32}(T)$ за температур, які відповідають положенню їх ізотропних точок. Розраховано зонну електронну структуру кристалів K_2SO_4 , визначено природу валентної зони та зони провідності. Установлено, що одновісні тиски $\sigma < 1.5$ ГПа уздовж кристалофізичних напрямів приводять до зростання ширини забороненої зони E_g . Показано, що експериментальні результати, одержані для показників заломлення в області ФП, задовільно описуються в межах феноменологічного підходу першої флуктуаційної поправки до теорії Ландау та із урахуванням впливу точкових структурних дефектів на поведінку $n_i(T)$ в околі порівняно малих відносних температур. Побудовано узагальнену температурно-спектрально-баричну діаграму ізотропного стану для кристалів K_2SO_4 . Запропоновано спосіб контролю величини Δn_i для оптично двовісних кристалів, що базується на вимірюванні параметрів коноскопічної картини.

Ключові слова: кристали, показник заломлення, двоприменезаломлення, п'єзооптичні коефіцієнти, одновісний тиск, фазові переходи, критичні індекси, параметри осциляторів.

PACS number(s): 78.20.Ci, 78.20.Fm, 77.80.-e, 71.20.Ps, 42.65.An, 42.25.Lc

ЗМІСТ

I. ВСТУП

I	Вступ	1
II	Рефрактометрія механічно вільних кристалів	2
III	Параметри електрон-фотонної взаємодії кристалів K_2SO_4	5
IV	Вплив одновісного навантаження на двоприменезаломлення кристалів K_2SO_4	7
V	П'єзооптичні властивості кристала K_2SO_4	10
VI	Баричні зміни показників заломлення	12
VII	Особливості температурних змін показників заломлення кристала K_2SO_4 в околі фазового переходу	14
VIII	Зонна структура й оптичні функції кристалів K_2SO_4 та вплив на них тисків	15
IX	Температурно-спектрально-баричні діаграми одновісного стану кристалів сульфату калію	17
X	Можливості практичного використання кристалів сульфату калію	19
A	Використання досліджень деформації оптичної індикатриси для визначення оптичної якості анізотропних кристалів	19
B	Використання кристалів сульфату калію для зміни параметрів фотоелектронної емісії з вуглецевих конденсатів	20
XI	Підсумки	21

Кристали сульфату калію (СК) K_2SO_4 є типовими представниками групи діелектриків-сегнетоеластиків, що мають складну систему фазових переходів (ФП). У них параметром переходу є спонтанна деформація, а спонтанна поляризація виступає як вторинний ефект. ФП пов'язаний із розм'якшенням довгохвильових акустичних фононів. У невластних сегнетоеластиках поблизу ФП в неупорядкованій фазі спостерігають м'яку моду на межі зони Бріллюена. Нижче точки ФП м'яка мода конденсується в центрі зони Бріллюена [1, 2].

Високотемпературну фазу кристала K_2SO_4 характеризують просторовою групою симетрії $P6_3/mmc$ ($6/mmm$, α - K_2SO_4) [3–7]. Елементарна комірка кристалів α - K_2SO_4 з параметрами a_h і c_h містить дві формульні одиниці ($Z = 2$). Структура типу α - K_2SO_4 може існувати, якщо наявний динамічний або статичний безлад в орієнтаціях тетраєдрів SO_4 .

Зі зниженням температури у зв'язку зі зменшенням орієнтаційної рухливості тетраєдричних груп гексагональна фаза стає нестійкою й переходить в інший структурний тип. Симетрію новоутвореної фази визначає положення та взаємна орієнтація тетраєдрів SO_4 у кристалічній ґратці.

Структуру кристала СК у низькотемпературній фазі ($T < 860$ K, β -K₂SO₄) описують просторовою групою симетрії $D_{2h}^{16} - Pnam$ (точкова група симетрії mmm , $a = 5.763$; $b = 10.071$; $c = 7.476$, $Z = 4$) [3–6].

Структура, характеристики ФП та низка інших фізичних властивостей змінюються під впливом тиску. Тут відомі дослідження при гідростатичному та одно-вісному стисканні зразка. Баричні зміни властивостей ефективно простежуються оптичними методами, які базуються на інтерференції поляризованого світла й реєструють зміни за напрямками [8–14].

Під дією гідростатичного тиску зменшується об'єм кристалу, збільшується його густина і, відповідно, показник заломлення повинен зростати. Дія одно-вісного тиску на рефрактивні властивості кристалів може бути подібною. Для низки кристалічних діелектриків дослідження впливу одно-вісного тиску виявило, що показники заломлення здебільшого зростають [11–14]. Однак для анізотропних кристалів вплив одно-вісного тиску вздовж певного кристалофізичного напрямку не завжди приводить до подібних змін об'єму й показників заломлення в інших напрямках. Тому цікаво встановити: вплив одно-вісних тисків уздовж різних кристалофізичних осей на рефрактивні параметри (двопроменезаломлення й показники заломлення) кристалів; вигляд спектральної залежності змін показників заломлення та двопроменезаломлення за наближення до смуг поглинання; можливість індукування ізотропного стану; особливості поведінки точок фазових переходів в умовах одно-вісних тисків; характер зміни вимірюваних величин в околі ФП; характер поведінки п'єзооптичних коефіцієнтів в околі фазових переходів та ізотропних точок.

Розраховано зонну структуру, її зміни під впливом одно-вісного тиску та встановлено генетичне походження окремих смуг у ділянці вакуумного ультрафіолету.

Нижче описано вплив дослідження впливу одно-вісних механічних тисків на оптико-спектральні властивості; поведінку точок фазових переходів і можливість індукування ізотропного стану та перехресні температурно-баричні зміни властивостей на прикладі кристала K₂SO₄ як модельного представника кристалів групи A_2BX_4 .

II. РЕФРАКТОМЕТРІЯ МЕХАНІЧНО ВІЛЬНИХ КРИСТАЛІВ

Перші дослідження температурних змін двопроменезаломлення кристалів СК були виконані методом компенсації на базі поляризаційного мікроскопа [15]. Згодом показники заломлення вимірювали фотографічним методом Обреїмова [16], двопроменезаломлення — інтерференційним методом. На базі досліджень баричних змін двопроменезаломлення розраховували абсолютні п'єзооптичні коефіцієнти, а за їх допомогою — баричні зміни показників заломлення. Такий підхід дав змогу охопити широкі ділянки спектра й

температур та визначити зміни показників заломлення уздовж напрямку стискання зразка.

Установлено, що температурні залежності $n_i(\lambda)$ у сегнетоеластичній фазі зменшуються під час нагрівання зразка, причому $|dn_z/dT| > |dn_x/dT| > |dn_y/dT|$ (рис. 1) [17, 18]. Таке співвідношення приводить до перетину кривих $n_z(T)$ з $n_x(T)$ за температури $T' \sim 617$ K та $n_z(T)$ з $n_x(T)$ за температури $T'' \sim 700$ K. Значення цих температур задовільно узгоджуються з даними, де подібні зміни індикатриси K₂SO₄ зафіксовані під час спостереження зразків у білому світлі під мікроскопом. Цікаво, що для всіх довжин хвиль у спектральній ділянці 250–850 нм температури перетинів T' і T'' практично є однаковими.

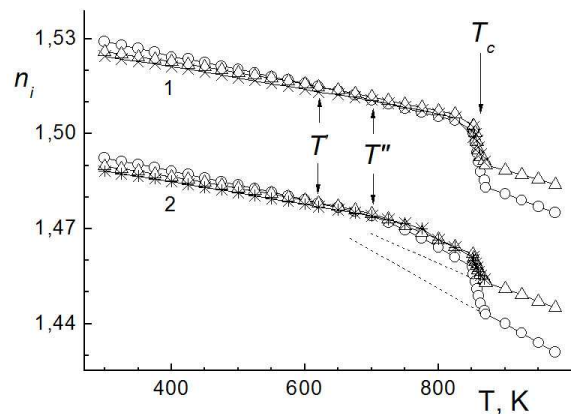


Рис. 1. Температурні залежності показників заломлення кристалів K₂SO₄ для довжин світлових хвиль $\lambda = 300$ нм (1) і 800 нм (2) (світлі точки — Z, трикутники — X, зірки — Y-напрями) [17, 18].

Під час ФП чисельні значення $n_{x,z,y}(\lambda)$ різко зменшуються і у високотемпературній гексагональній α -фазі кристал стає оптично одно-вісним ($n_x(\lambda, T) = n_y(\lambda, T)$) і ($|dn_z/dT| > |dn_{x,y}/dT|$). Загалом зміна показника заломлення кристалів СК у ділянці ФП не характерна для ФП I-го роду, а є ніби поєднанням ФП I- і ФП II-го родів.

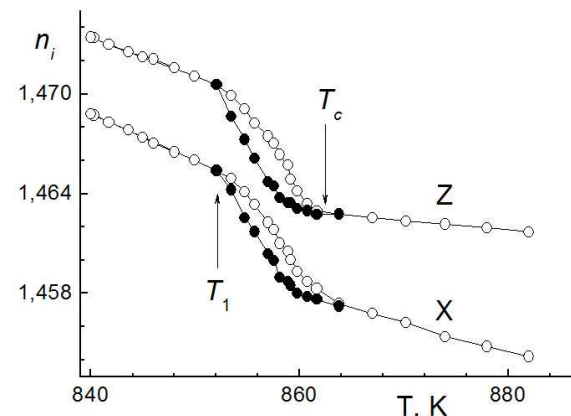


Рис. 2. Температурні залежності показників заломлення кристалів K₂SO₄ в околі фазового переходу для довжини світлової хвилі $\lambda = 500$ нм [18].

Якщо розглянути детальніше поведінку $n_i(T)$ в околі ФП (рис. 2), то можна побачити наявність проміжної фази (α - β -фази). У цій фазі кристал є оптично двовісним, але з дуже відмінними температурними коефіцієнтами зміни $n_i(T)$: $dn_x/dT = -5.5 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ для $T > T_c$; $dn_x/dT = -9.9 \cdot 10^{-4} \text{ K}^{-1}$ для $(T_c - 7) < T < T_c$; $dn_x/dT = -1.9 \cdot 10^{-4} \text{ K}^{-1}$ для $T < (T_c - 7)$. Під час переходу виявлено температурний гістерезис.

Перехід α - β -фази відбувається за температури T_c , коли робиться нестійким стан із відмінною від нуля спонтанною деформацією χ_i^s . Однак з подальшим охолодженням зразка стан зі спонтанною деформацією, яка дорівнює нулеві, є стійким до температур $T_c - 2.5$, що й спричиняє виявлений гістерезис.

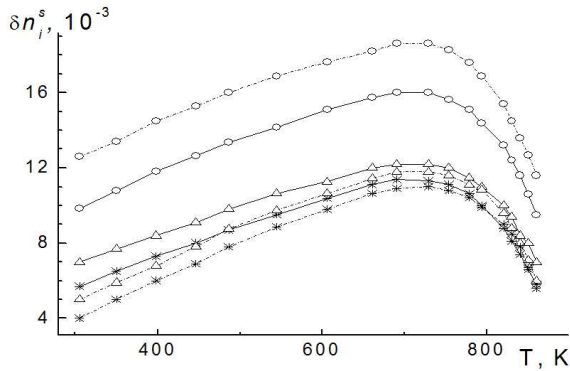


Рис. 3. Температурні залежності спонтанних приростів показників заломлення кристалів K_2SO_4 для довжин світлових хвиль $\lambda = 300 \text{ нм}$ (штрихові лінії) і 800 нм (суцільні лінії) (світлі точки — Z , трикутники — X , зірки — Y -напрями) [22].

На рис. 3 показано спонтанні прирости показників заломлення δn_i^s кристалів K_2SO_4 , отриманих як різниця $n_i(T)$ в β -фазі та їх прямолінійною екстраполяцією в α -фазі. Якщо зміни, з погляду теорії фазових переходів Ландау, записати так:

$$\Phi = \Phi_0 + \frac{1}{2}\alpha\eta^2 + \frac{1}{4}\beta\eta^4 + \frac{1}{6}\gamma\eta^6 \dots, \quad (1)$$

де η — параметр порядку, який описує ступінь деформації ромбічної сингонії, то з умови рівноваги $\frac{d\Phi}{d\eta} = 0$ знаходять вираз для параметра порядку

$$\eta^2 = \left[-\beta + \sqrt{\beta^2 - 4\gamma\alpha'(T - T_c)} \right] / 2\gamma, \quad (2)$$

звідки впливає непараболічна залежність η^2 від температури.

У працях [19,20] показано, що спонтанні деформації χ_i^s ромбічної фази та спонтанні прирости n_i є пропорційними до параметра порядку, тобто $\chi_i^s \approx \delta n_i^s \approx \eta^2$. Отримані величини $\delta n_i^s(T)$ за характером поведінки є подібними до експериментально отриманої залежності $\chi_i^s(T)$ [21]. Однак ні $\delta n_i^s(T)$, ні $\chi_i^s(T)$ не можна описати параболічною кривою.

Спостережувана незбіжність, на думку авторів, зумовлена необхідністю врахувати внесок вищих степенів параметра порядку. Тому подібно зміни $\delta n_i^s(T)$ записують так:

$$\delta n_i^s = A\eta^2 + B\eta^4, \quad (3)$$

де A і B — константи. За умови $B < 0$ рівняння (3) описує залежності $\delta n_i^s(T)$ в діапазоні температур від $T_c - 20 \text{ К}$ до кімнатної для довжин світлових хвиль $250 \text{ нм} < \lambda < 850 \text{ нм}$.

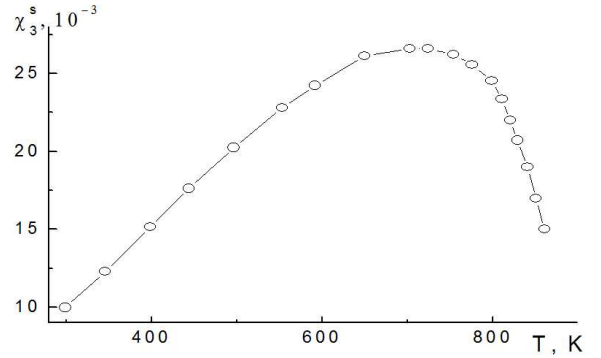


Рис. 4. Температурні залежності спонтанної деформації кристалів K_2SO_4 для Z -напрямку.

Таким чином, використовуючи (1), (2) та значення dn_i/dT в α -фазі, можна записати рівняння температурних змін показників заломлення:

$$n_i(T) = n_0 + A\eta^2 + B\eta^4 + bT, \quad (4)$$

де n_0 — показник заломлення, отриманий лінійною екстраполяцією $n_i(T)$ з α -фази до $T = 0 \text{ К}$; b — коефіцієнт нахилу прямолінійної зміни $n_i(T)$ в α -фазі.

Поблизу ФП експериментальні залежності $n_i(T)$ дещо відхиляються від залежності, яку описує співвідношення (4). У проміжній фазі ($T_c - 7 < T < T_c - 2$):

$$\delta n_{x,y}^s(T) \approx (T_c - T)^{0.62 \pm 0.02}, \quad (5)$$

$$\delta n_z^s(T) \approx (T_c - T)^{0.42 \pm 0.01},$$

Поблизу α - β -фази ($T_c - 13 < T < T_i$):

$$\delta n_{x,y,z}^s(T) \approx (T_c - T)^{0.18 \pm 0.01}, \quad (6)$$

Виявлені залежності можуть бути зумовлені проявом критичних явищ, які здебільшого можна описати за допомогою теорії Ландау з урахуванням аналітичності функції Φ від η^2 , але неаналітичності від $(T_c - T)$. У такому випадку коефіцієнт α в рівнянні (2) записуємо так:

$$\alpha(T) = -\alpha'(T_c - T)^{2\nu}, \quad \text{для } T < T_c, \quad (7)$$

звідки

$$\delta n_i^s \approx \eta^2 \approx (T_c - T)^\nu. \quad (8)$$

Тут ентропія системи зазнає стрибка на границі стійкості, якщо $0 \leq \nu \leq 1/4$, і є неперервною, якщо $1/4 \leq \nu \leq 1/2$.

Залежність показників заломлення та їх дисперсій від температури, а також анізотропія цих величин за кристалографічними напрямками приводять до цікавих спектрально-температурних деформацій оптичних індикатрис. Згідно з принципом Неймана, можливе зростання симетрії оптичної індикатрис за незмінної симетрії ґратки. Параметрами такого зростання симетрії можуть слугувати температура й довжина хвилі. Точка температурно-спектральної діаграми з установленими значеннями λ і T , за якої відбувається зміна симетрії індикатрис, є точкою інверсії знака двопронезаломлення. Переходу двовісний-одновісний кристал відповідає виникнення ізотропного напрямку, а переходу одновісний-ізотропний — ізотропна точка.

Кристал сульфату калію є представником типу кристалів з ізотропною точкою. У діапазоні 300–850 К він двічі переходить в оптично одновісний стан, не зв'язаний зі структурними змінами.

За кімнатної температури кристал СК — оптично двовісний, оптично додатний, з гострою бісектрисою, напрямленою вздовж Z -осі; $2V = 60^\circ$ для 632.8 нм і 58° для 441.1 нм. Із підвищенням температури дисперсія $2V$ зменшується (рис. 5, б), кут зростає і за температури 540 К переходить через 90° , а потім зменшується. Кристал у такому випадку змінює оптичний знак з додатного на від'ємний, а за температури 617 К його оптична індикатриса перетворюється в еліпсоїд обертання і він стає оптично одновісним, від'ємним з оптичною віссю, яка напрямлена вздовж осі Y . Далі за температури 700 К кристал СК знову стає оптично одновісним, однак його оптична вісь є напрямленою вздовж осі X . В околі обох точок інверсії Δn_i відбуваються найрізкіші зміни $2V(T)$ ($dV/dT = 7 \dots 9$ град·К⁻¹).

Незначна спектральна залежність $2V$, що існує за кімнатної температури, зникає після 500 К. Ця обставина дає змогу порівняно легко досліджувати експериментально спостережувані зміни стану оптичної індикатрис. Наприклад, у NaNH_4 — тартраті через велику дисперсію $2V$ подібні циклічні перетворення можна передбачити лише за допомогою екстраполяції [22].

Із наближенням до сегнетоеластичного ФП температурна залежність $dV(T)$ зменшується й зазнає аномальних змін: $dV/dT = -3$ град·К⁻¹ і -11 град·К⁻¹ за температур $T < 850$ К і 853 К $< T < 860$ К. Спостережувана аномалія за температурою збігається з початком проміжної фази, яка існує у кристалі СК перед ФП. У точці ФП $T_c = 860$ К величина $2V \rightarrow 0$ і потім кристал стає одновісним аж до температури плавлення.

Уперше проведені спектральні дослідження $\Delta n_i(T)$ підтвердили результати, отримані за вимірюваннями кута між оптичними осями, а також виявили нестандартну поведінку $\Delta n_i(\lambda)$.

Температурні залежності $\Delta n_i(T)$ для низки дов-

жин хвиль показано на рис. 5, а. Для всіх кристалофізичних напрямів у сегнетоеластичній фазі $\Delta n_i(T)$ є нелінійними. Найзначніші зміни Δn_i відповідають поширенню світла вздовж напрямів X і Y . У ділянці сегнетоеластичного ФП всі Δn_i стрімко змінюються: $\delta \Delta n_x = 4.8 \cdot 10^{-3}$, $\delta \Delta n_y = 4.1 \cdot 10^{-3}$ і $\delta \Delta n_z = 0.6 \cdot 10^{-3}$, (для $\lambda = 500$ нм). Однак чіткого стрибка не виявлено, як це спостерігається в інших кристалах групи A_2BX_4 .

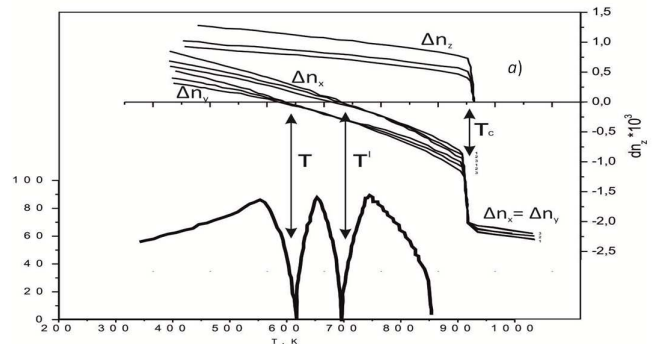


Рис. 5. Температурні залежності двопронезаломлення кристалів K_2SO_4 для: 1 — $\lambda = 700$ нм; 2 — $\lambda = 500$ нм; 3 — $\lambda = 300$ нм (а) та температурні залежності кута між оптичними осями кристалів K_2SO_4 для $\lambda = 633$ нм (б) [30].

Така поведінка узгоджується з уявленнями про те, що ФП в кристалі K_2SO_4 є ФП 1-го роду з внесками 2-го роду. Ділянка різких змін двопронезаломлення становить 7 К і відповідає проміжній фазі, для якої $d\Delta n_{x,y}/dT = -5.0 \cdot 10^{-4}$ К⁻¹, тоді як у сегнетоеластичній фазі $d\Delta n_z/dT = -2.5 \cdot 10^{-4}$ К⁻¹. У парафазі $\Delta n_{x,y}(T)$ лінійно змінюється з температурою $d\Delta n_{x,y}/dT = 1.0 \cdot 10^{-5}$ К⁻¹.

За температурними змінами $\Delta n_i(T)$ для низки довжин хвиль видно, що температури точок ІЗД в напрямках X і Y не залежать від спектрального діапазону. Це дає підстави говорити про “ізоспектральний” характер ізотропних точок в СК, або точок із дуже великим значенням $d\lambda_0/dT \rightarrow \infty$. Останню обставину дуже чітко підтверджує спектральна залежність Δn_i для низки температур (рис. 6). Характер дисперсійних змін Δn_i в X -напрямі є цілком подібний до відповідних змін в Y -напрямі, причому “ізоспектральна ізотропна точка” тут виникає за температури 700 К.

У разі підвищення температури дисперсія Δn_y зменшується і за температури 617 К $\Delta n_y(\lambda) = 0$ одночасно для всього спектрального діапазону. Після ізотропної точки наявне майже дзеркальне відображення кривої у площині, яка проходить через нульові значення Δn_y . У гексагональній фазі змінюються знаки першої та другої похідних $\Delta n_{y,x}$ за λ .

Оскільки обидві ізотропні точки виникають за певних температур одночасно в широкому спектральному діапазоні від 250 до 850 нм, то їх природу, зрозуміло, потрібно пов'язувати зі структурними перетвореннями. Однак, оскільки за таких умов кристал не стає

оптично ізотропним за всіма напрямками, то спостережуваний ефект потрібно пов'язувати зі взаємними температурними змінами параметрів УФ та ІЧ осциляторів, які визначають дисперсійні та температурні залежності показників заломлення.

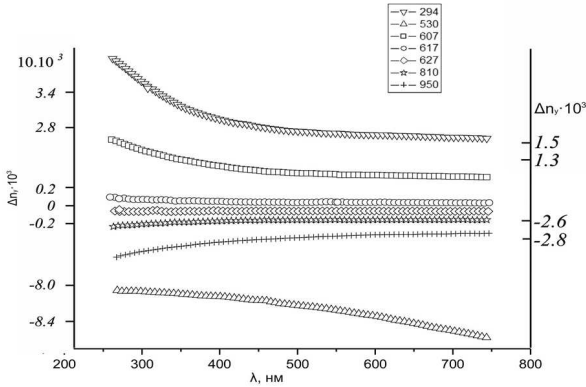


Рис. 6. Спектральні залежності двоприменезаломлення $\Delta n_y(\lambda)$ кристалів K_2SO_4 для низки температур [30].

Аналіз температурних змін сил осциляторів ультрафіолетових (УФ) B_{1i} та інфрачервоних (ІЧ) B_{2i} на основі дисперсійної формули Зельмайера:

$$n_i^2 = 1 + \frac{B_{1i}\lambda^2\lambda_{0i}^2}{\lambda^2 - \lambda_{0i}^2} + \frac{B_{2i}\lambda^2\Lambda_{0i}^2}{\lambda^2 - \Lambda_{0i}^2}, B_i = \frac{e^2 N f}{\pi m_0 c^2}, \quad (9)$$

(тут N — кількість частинок в одиниці об'єму; $\lambda_{0i}, \Lambda_{0i}$ — довжини хвиль максимуму смуг поглинання УФ і ІЧ ефективних осциляторів відповідно) показав, що вони у кристалах СК мають специфічну поведінку. Після 540 К відмінність між параметрами $B_{2i}, B_{1i}(T)$ і $\lambda_0(T)$ за кристалофізичними напрямками стає незначною аж до сегнетоеластичного ФП. В околі точок ІЗД графіки цих параметрів, які визначають одновісність, перетинаються або збігаються.

Тобто в цьому кристалі реалізується найпростіший і найочевидніший випадок, коли $B_{1i} \sim B_1, B_{2i} \sim B_{2j}, \lambda_{0i} \sim \lambda_{0j}$. Величини й дисперсія показників заломлення кристала K_2SO_4 в напрямках i та j дуже близькі й за певних температур збігаються по всьому спектру, тобто наявна "ізоспектральність" ізотропних точок.

III. ПАРАМЕТРИ ЕЛЕКТРОН-ФОТОННОЇ ВЗАЄМОДІЇ КРИСТАЛІВ K_2SO_4

Уперше досліджено електронні спектри фундаментального відбивання кристалів СК в ділянці енергій від 1 еВ до 12 еВ [23–25]. Автори [23, 24] встановили, що перша смуга відбивання в околі 8.4 еВ пов'язана зі збудженням в аніоні SO_4^{2-} . У праці [25] виміряно спектри дифузного відбивання сульфатів Na, K, Ca, Cu, а також спектри дзеркального відбивання та пропускання сульфатів калію й міді. Заміна атомів у катіонній підґратці слабо впливає на структуру спектрів цих сульфатів. Водночас є розбіжності в

положеннях екстремумів та формі спектрів відбивання. Наприклад, у праці [25] не виявлено піка в околі 8.6 еВ, тоді як у роботах [23, 24] він яскраво виражений. Є також суттєві незбіжності в розміщенні інших смуг відбивання.

Окрім експериментальних результатів, розраховано електронну енергетичну структуру кристалів СК у фундаментальній області. Ці спектри стосуються аніону SO_4^{2-} [26–29], який є основним складником кристала СК. Однак є значні розбіжності в отриманих результатах. Наприклад, у [26] встановлено, що мінімальна енергія переходу становить 10.0 еВ, тоді як, згідно з [27], вона дорівнює 8.4 еВ.

Різну енергію смуг, що стосується до тих самих переходів, пояснюють різними електронними властивостями катіонів досліджуваних речовин та відмінностями у структурі цих сполук, насамперед, симетрії найближчого оточення SO_4^{2-} . Наприклад, у кристалах Na_2SO_4 аніони SO_4^{2-} оточені десятьма катіонами Na^+ на різних відстанях: 0.303 та 0.345 нм, а у кристалах K_2SO_4 — двома типами катіонів K^+ з різною координацією. На основі цих фактів зроблено висновок, що незначні відмінності в електронних спектрах обох кристалів можна пояснити незначним внеском ковалентності в хімічний зв'язок лужного металу зі сульфат-аніоном.

Спектри дзеркального відбивання кристалів СК досліджено в частково поляризованому світлі в області 6–22 еВ за кута падіння світла на зразок 70° і на цій основі розраховано інші оптичні функції методом Крамерса–Кроніґа [30, 31]. Аналіз розрахованих спектрів s - та p -компонент коефіцієнта відбивання R_s/R_p (характеризує ступінь поляризації спектрів оптичних сталей) показав, що R_s/R_p приймає такі значення: $R_s/R_p > 10$ (область 4–10 еВ); $R_s/R_p > 5$ (область 10–13 еВ) і $R_s/R_p > 2$ (область 13–22 еВ). Останнє означає, що в діапазоні 4–13 еВ можна достатньо впевнено обговорювати поляризаційні відмінності у спектрах відбивання зразків СК різної кристалофізичної орієнтації.

Спектри відбивання для кристалів СК для різних поляризацій світла мають багату структуру та значну анізотропію [30, 31], яка задовільно узгоджується з неполяризованими спектрами, отриманими в [23, 24], де виявлено дві смуги при 8.6 та 10.2 еВ. У спектральній ділянці 4–8 еВ виявлено монотонне зростання коефіцієнта відбивання для трьох поляризацій світла. У спектрах відбивання [25] є одна смуга з максимумом при 9.6 еВ. Вона має складну структуру з декількома компонентами. Найбільш низькоенергетична компонента $\omega = 9.6$ еВ цієї смуги також має чітку анізотропію. Оскільки екситонне збудження йона K^+ проявляється тільки в ділянці високих енергій $\omega > 20$ еВ [32], то можна стверджувати, що значна частина особливостей в одержаному спектрі відбивання пов'язана з аніоном SO_4^{2-} .

Автори [24] на основі порівняння теоретичних та експериментальних даних підтвердили, що максимуми спектра відбивання кристала СК в області 8–9 еВ

слід пов'язувати з екситоном Френкеля, який повинен анізотропно проявлятися в спектрах. В одержаних спектрах відбивання та інших оптичних функціях максимумами першої екситонної смуги виявлено за різних енергій фотонів ($\omega_x = 8.95$ еВ, $\omega_y = 8.6$ еВ і $\omega_z = 8.96$ еВ).

Отож, спектри відбивання кристалів СК мають суттєву анізотропію. Максимальну анізотропію спостерігають у ділянці $\omega = 12.5$ еВ і за коефіцієнтом відбивання вона досягає 7%. Коефіцієнт відбивання для поляризації $E \parallel X$ є вищим, ніж для $E \parallel Z$. Різниця коефіцієнтів відбивання ($R_x - R_z$) навіть змінює свій знак, на відміну від низькоенергетичної та високоенергетичної ділянок спектра, де анізотропія R узгоджується з відповідним співвідношенням між показниками заломлення в області прозорості $n_z > n_x > n_y$. Деяку анізотропію відбивання світла спостерігають і для смуги в ділянці $\omega = 16$ еВ.

На основі експериментально отриманих спектрів відбивання кристалів СК розраховано відповідні основні функції в області фундаментального поглинання [31, 32], а саме, інтегральні оптичні функції: ефективну кількість електронів $N_{\text{еф}}$ та ефективну діелектричну проникність $\varepsilon_{\text{еф}}$, які дають змогу одержати додаткову інформацію про електронну енергетичну структуру досліджуваного кристала. Адже відомо, що квадрат показника заломлення в області прозорості, порівняно далеко від краю фундаментального поглинання, дорівнює значенню функції $\varepsilon_{\text{еф}}$ на ділянці спектра, що відповідає насиченню залежності $\varepsilon_{\text{еф}}(\omega)$. Автори встановили, що анізотропія ефективної діелектричної проникності $\varepsilon_{\text{еф}}^Y < \varepsilon_{\text{еф}}^X < \varepsilon_{\text{еф}}^Z$ для досягнутого максимального рівня енергії фотонів $\omega = 22$ еВ відповідає анізотропії показників заломлення в області прозорості $n_y < n_x < n_z$.

Виявлено також іншу кореляцію. Властива для цих кристалів СК тенденція до зближення кривих $n_x(\lambda)$ і $n_y(\lambda)$ зі збільшенням енергії фотонів проявлялась у дещо іншому співвідношенні між частотами ефективних осциляторів $\omega_0^X > \omega_0^Y > \omega_0^Z$. Це пояснено тим, що в разі наближення до першої смуги поглинання в області 8–9 еВ з боку менших енергій анізотропія n_i здебільшого визначається параметрами цього найближчого осцилятора. Дійсно, наявність у спектрі поглинання найбільш низькоенергетичного максимуму при $\omega = 8.5$ еВ для поляризації $E \parallel Y$ визначає згадану більшу дисперсію $dn/d\omega$ для $E \parallel Y$, ніж для $E \parallel X$ [30].

Ефективна кількість електронів $N_{\text{еф}}$, що визначає концентрацію електронів, для яких можливі переходи аж до частоти ω кристала СК, монотонно зростає. В області $11.5 < \omega < 13.5$ еВ величина $N_{\text{еф}}$ в напрямку $E \parallel Z$ є більшою, ніж у напрямі $E \parallel X$. Поляризаційні особливості $N_{\text{еф}}$ у досліджуваній ділянці спектра добре корелюють з поляризаційними особливостями інших оптичних функцій. В області $\omega = 22$ еВ величина $N_{\text{еф}}$ є невеликою порівняно з кількістю зв'язувальних валентних електронів $N_{\text{ВЗ}} = 16$. Ефективна кількість електронів для X -напрямку $N_{\text{еф}} = 8$, а для Y -напрямку $N_{\text{еф}} = 8$. Ці дані, а також те,

що $\sqrt{\varepsilon_{\text{еф}}(22\text{еВ})} < n(4\text{ еВ}) \approx 1.5$, не узгоджуються з тим, що ефективні УФ-осцилятори (визначають дисперсію $n_i(\lambda)$ в області прозорості кристала) перебувають в області енергій 13.6–13.8 еВ [32, 33]. Причину цього варто шукати в первинному спектрі відбивання, а точніше, у досить великій частці спектрально залежного, розсіяного на шорсткій поверхні світла порівняно з дзеркально відбитим його складником.

Для кристала СК досліджено температурно-спектральні особливості довгохвильового краю фундаментального поглинання в поляризованому світлі [33, 34]. Показано, що анізотропія поглинання $\alpha_z < \alpha_x < \alpha_y$ відповідає анізотропії показників заломлення $n_z > n_x > n_y$ в області прозорості. Одержаний результат узгоджується з існуванням точки ІЗД ($n_x = n_y$) в околі краю власного поглинання. Температурні зміни положення довгохвильового краю поглинання кристалів СК виявили помітну анізотропію положення краю $\omega_K^Y > \omega_K^X > \omega_K^Z$, яка корелює з анізотропією показників заломлення $n_z > n_x > n_y$ у випадку зміни температури.

Поляризовані спектри крайового поглинання виміряно для шести значень температури, три з яких відносять до параелектричної фази (873 К, 903 К та 1000 К), інші три — до сегнетофази (293 К, 588 К та 853 К). Температурні зміни положення краю $\omega_K(T)$ кристала свідчать про від'ємні значення $d\omega_K/dT$ та про аномалію поглинання в околі температури T_c . Під час ФП за температури $T_c = 860$ К виявлено практичне стрибкоподібне зменшення значення ω_K : $\Delta\omega_K^Y = 0.5$ еВ для поляризації світла $E \parallel Y$.

Температурний коефіцієнт зміни положення краю поглинання за температури 400 К становить $d\omega_K/dT = -2.125 \cdot 10^{-3}$ еВ/К і з підвищенням температури помітно зростає. У парафазі спектр поглинання має максимальні значення $d\omega_K/dT$ у досліджуваній області температур 300–1000 К. Отож, температурну область в околі точки Кюри можна охарактеризувати близькими до максимальних значеннями $d\omega_K/dT$.

Діапазон поляризаційних змін значень енергії ω_0 практично збігається з діапазоном відповідних змін положення першого максимуму ω_{max} у спектрах відбивання кристала СК [61]. Зіставлення енергій ω_0 і ω_{max} , згідно з [35], дає змогу визначити ступінь локалізації екситону Френкеля в кристалі СК.

Отож, параметри поляризованого крайового поглинання дають інформацію про анізотропію електрон-фононної взаємодії, яка для кристала СК змінюється зі зміною температури, особливо в точці ФП. Величина електрон-фононної взаємодії у температурній області ФП кристала СК має близькі до максимальних значення. Останнє узгоджується з відомим уявленням про відносно посилення тих хімічних зв'язків тетраедричних груп SO_4^{2-} , унаслідок яких відбувається зміна їх просторової орієнтації.

Вивчення форми довгохвильового краю поглинання дало змогу визначити тип оптичних переходів та частоти фононів, що беруть участь у його формуванні. Виявлено три різні прямолінійні ділянки, які

свідчать про непрямі екситонні переходи, що відповідають мінімальній енергетичній щільності кристала СК. Два злами між прямолінійними ділянками цих залежностей зумовлені фононами з двома різними енергіями, які беруть участь у формуванні краю поглинання.

Згідно з роботами [38–41], присвяченими дослідженню ГЧ-поглинання та комбінаційного розсіювання світла монокристаллами СК в ділянці спектра 400–4000 cm^{-1} , спостережувани в них максимуми пов'язані лише з коливаннями групи SO_4^{2-} . Найінтенсивніші максимуми в цих спектрах мають частоти 450, 620 і 1100 cm^{-1} . Залежно від поляризації світла частоти коливань дещо зміщуються в той чи інший бік.

IV. ВПЛИВ ОДНОВІСНОГО НАВАНТАЖЕННЯ НА ДВОПРОМЕНЕЗАЛОМЛЕННЯ КРИСТАЛІВ K_2SO_4

На рис. 7 наведено дисперсії двоприменезаломлення $\Delta n_z(\lambda)$ кристалу СК для різних напрямів одновісного стискування σ_m за кімнатної температури. Бачимо, що дисперсія $\Delta n_z(\lambda)$ є нормальною і з наближенням до краю поглинання різко зростає. Також бачимо, що напруження σ_x і σ_y спричиняють різні за величиною зміни Δn_z : $\delta(\Delta n_z) = 1.15 \cdot 10^{-4}$ і $0.56 \cdot 10^{-4}$ ($\sigma_x = 100$ бар) і $\delta(\Delta n_z) = -1.80 \cdot 10^{-4}$ і $-0.71 \cdot 10^{-4}$ ($\sigma_y \simeq 100$ бар) для $\lambda = 400$ і 700 нм відповідно [42]. Криві $\Delta n_z(\lambda)$ під впливом одновісного напруження якісно не змінюються, однак їхня дисперсія зменшується для одновісного стискування σ_x , яке приводить до зростання Δn_z , і зростає для σ_y , що зумовлює зменшення Δn_z (табл. 1).

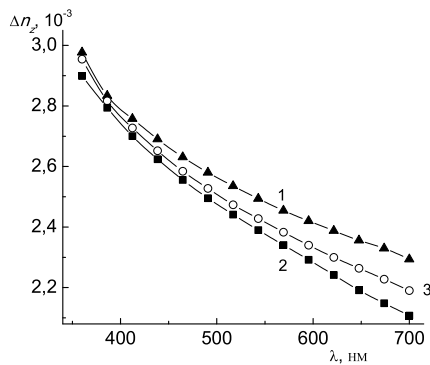


Рис. 7. Дисперсія двоприменезаломлення одновісних кристалів K_2SO_4 за кімнатної температури: 1 – $\sigma_x = 200$ бар; 2 – $\sigma_y = 200$ бар; 3 – без тиску [42].

Подібні залежності виявлено для Δn_x і Δn_y та напружень σ_y , σ_z і σ_x . Тут також є різні знаки, величини та дисперсійні зміни Δn_x , хоча загалом вони дещо більші, ніж для Δn_z : $\delta\Delta n_x = 1.58 \cdot 10^{-4}$ і $2.79 \cdot 10^{-4}$ для σ_y і $-1.92 \cdot 10^{-4}$ і $-1.07 \cdot 10^{-4}$ для тисків σ_z і $\lambda = 400$ і 700 нм відповідно. Також виявлено зміну величини дисперсії $d\Delta n_i/d(\lambda)$ (табл. 1).

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

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

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

і свідчать про те, що наведені в дужках вирази мають різну величину й різний знак (тут використано загальноприйняті позначення головних показників заломлення та п'єзооптичних констант π_{im}).

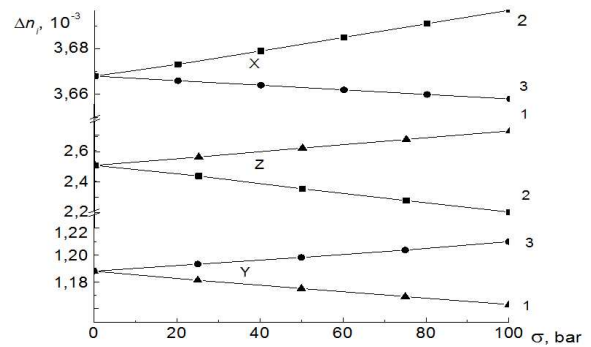


Рис. 8. Барична залежність двоприменезаломлення кристалів K_2SO_4 за кімнатної температури для $\lambda = 500$ нм: X, Y, Z – напрями поширення світла; 1 – σ_x , 2 – σ_y , 3 – σ_z [45].

Із матриць п'єзооптичного ефекту для точкової групи симетрії СК випливає, що для напружень зсуву поляризаційні константи $a_{ii} = a_{ii}^{-1}$ не змінюються. Відомо [43], що поворот оптичної індикатрис ϕ_r , зумовлений сталими π_{44} , π_{55} або π_{66} , є незначним ($\phi = 0.5 - 1^\circ$), що приводить до змін поляризаційних констант у межах похибки експерименту, і тому його не враховано. Його дослідження можливе з використанням методик високоточної поляриметрії.

На рис. 8 показано баричні залежності двоприменезаломлення кристалів K_2SO_4 за кімнатної температури для $\lambda = 700$ нм. Як видно з рисунка, Δn_i кристалів K_2SO_4 досить чутливе й майже лінійно змінюється під час дії одновісних тисків [42–44].

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

Оскільки для кристала СК є справедливим співвідношення між показниками заломлення $n_x > n_z > n_y$ або двоприменезаломленнями $\Delta n_x = n_x - n_y$, $\Delta n_y = n_x - n_z$ і $\Delta n_z = n_x - n_y$, то, аналізуючи отримані результати, можна зробити висновок, що під впливом одновісного механічного тиску σ_m анізотропія оптичної індикатрис зростає. Під час стискування зразка вздовж осі більшого показника заломлення

($\sigma_{ii} \parallel X \parallel N_y$) зміна двопронезаломлення $\delta(\Delta n_z) > 0$, під час стискання вздовж осі меншого показника заломлення ($\sigma_{ii} \parallel Y \parallel N_m$) — $\delta(\Delta n_z) < 0$. Дисперсії

$d\Delta n_z/d\lambda$ під впливом тисків мають протилежні знаки приростів. Точніше так: якщо $\Delta n_i = n_j - n_k > 0$, то $\delta\Delta n_i > 0$ при $\sigma_i \parallel n_{ji}$ і $\delta\Delta n_j < 0$ при $\sigma_i \parallel n_k$.

Тиск	$\sigma_m = 0$ бар		$\sigma_x = 100$ бар		$\sigma_y = 100$ бар		$\sigma_z = 100$ бар	
	$d\Delta n_i/d\lambda$	$dn_i/d\lambda$	$d\Delta n_i/d\lambda$	$dn_i/d\lambda$	$d\Delta n_i/d\lambda$	$dn_i/d\lambda$	$d\Delta n_i/d\lambda$	$dn_i/d\lambda$
$\lambda = 400$ нм								
X	3.16	22.5	—	—	3.16	22.97	3.35	22.95
Y	0.60	23.7	0.56	23.82	—	—	0.64	22.95
Z	3.45	21.8	2.98	21.14	3.61	21.20	—	—
$\lambda = 700$ нм								
X	0.56	3.11	—	—	0.58	3.18	0.47	3.18
Y	0.12	2.62	0.10	2.25	—	—	0.12	3.28
Z	0.94	2.5	0.78	2.25	0.94	2.22	—	—

Таблиця 1. Дисперсія двопронезаломлення й показників заломлення кристалів K_2SO_4 ($(-d\Delta n_i/d\lambda, -dn_i/d\lambda)$, 10^{-4} нм^{-1}) за кімнатної температури для різних напрямів одновісного стискання [42–44].

Із рис. 8 бачимо, що одночасне прикладання тисків σ_x і σ_z приводить до зменшення Δn_x і зростання Δn_z . Шляхом екстраполяції прямих $\Delta n_i = f(\sigma_m)$ або розв’язування рівняння

$$\Delta n_z(\sigma = 0) + b_1 \Sigma_x = \Delta n_x(\sigma = 0) - b_2 \sigma_z \quad (11)$$

установлено, що за тисків $\sigma_z \sim \sigma_x \sim 1.66$ кбар у кристалі K_2SO_4 можна спостерігати рівність двопронезаломлення $\Delta n_z \sim \Delta n_x \sim 3.49 \cdot 10^{-3}$, що відповідати ізотропному стану цього кристала.

Окрім того, бачимо, що одночасне прикладання тисків σ_y і σ_z спричиняє зменшення Δn_z і збільшення Δn_y . Екстраполяцією прямих $\Delta n_i = f(\sigma_m)$ або розв’язуванням рівняння, подібного до (10), установлено, що за одновісних тисків $\sigma_z \sim \sigma_y \sim 293$ бар у кристалі також можна спостерігати рівність $\Delta n_z \sim \Delta n_y \sim 1.25 \cdot 10^{-3}$, що відповідатиме новому ізотропному стану цього кристала. Тобто під дією одновісного навантаження σ_z, σ_x і σ_y різної величини в кристалі K_2SO_4 можна індукувати нові “псевдоізотропні точки”.

Використовуючи відомі співвідношення між двопронезаломленням для кристалів K_2SO_4 , можна записати для верхньої “псевдоізотропної точки” (ППТ), що

$$\Delta n_x(\sigma_z) = n_z - n_y \sim \Delta n_z(\sigma_x) = n_x - n_y, \quad (12)$$

яке відповідатиме рівності показників заломлення n_x і n_z , відповідно, нижня ППТ існуватиме за умови $n_y \sim n_z$.

На рис. 9 показано температурні залежності Δn_i кристала СК для $\lambda = 500$ нм для різних напрямів одновісного стискання. У сегнетоеластичній фазі залежності $\Delta n_i(T)$ нелінійні для всіх кристаліфізичних напрямів. Значні зміни Δn_i виявлено для напрямів X та Y ($\partial\Delta n_{x,y}/\partial T \sim -2.5 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$), у напрямі Z вони є меншими ($\partial\Delta n_z/\partial T \sim -0.1 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$).

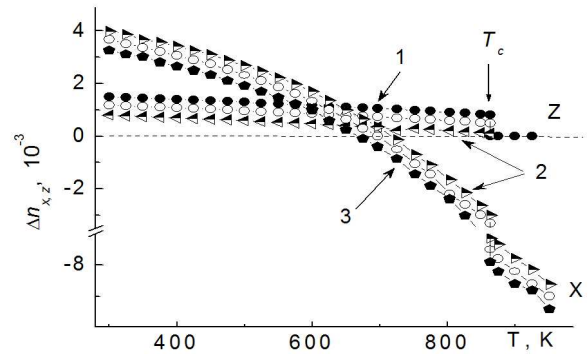


Рис. 9. Температурні залежності двопронезаломлення $\Delta n_{x,z}$ кристалів K_2SO_4 для різних напрямів одновісного стискання: 1 — $\sigma_x = 200$ бар; 2 — $\sigma_y = 200$ бар; 3 — $\sigma_z = 200$ бар [46].

В області сегнетоеластичного ФП усі величини Δn_i різко змінюються ($\delta\Delta n_x = 4.8 \cdot 10^{-3}$, $\delta\Delta n_y = 4.1 \cdot 10^{-3}$, $\delta\Delta n_z = 0.7 \cdot 10^{-3}$). Така поведінка зумовлена тим, що ФП у кристалі СК є ФП 1-го роду з деяким внеском 2-го роду. Область різких змін Δn_i становить 7 K і відповідає проміжній фазі, для якої $\partial\Delta n_i/\partial T \sim 50 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$. У параелектричній фазі $\Delta n_i(T)$ змінюються лінійно $\partial\Delta n_{x,y}/\partial T \sim -1 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$, тоді як $\Delta n_z = 0$, оскільки кристал стає оптично одновісним, $\delta n_z = n_x = n_y$.

Загалом, завжди одновісні напруження вздовж взаємно-перпендикулярних напрямів приводять до різних за величиною і знаком змін двопронезаломлення. Криві $\Delta n_i(T)$, подібно до $\Delta n_i(\lambda)$, під впливом одновісних напружень якісно не змінюються, відбувається лише незначна зміна величини дисперсії $\partial\Delta n_i/\partial\lambda$.

На рис. 10 показано температурні залежності Δn_i кристалів СК в околі ФП. Видно, що одновісні напруження, не змінюючи характеру залежностей $\Delta n_i(T)$, суттєво зміщують точку ФП з парафазу в сегнетоеластичну фазу. Напруження $\sigma_x = 200$ бар зміщує

точку ФП в бік вищих температур ($T_c^X = 863.1$ К), а напруження вздовж осей Y і Z — у бік нижчих температур ($T_c^Y = 858.1$ К і $T_c^Z = 858.2$ К).

Сумарний коефіцієнт (аналог гідростатичного) баричного зміщення точки сегнетоеластичного ФП становить [45]:

$$\frac{\partial T_c}{\partial \sigma_m} = \frac{\partial T_c}{\partial \sigma_X} + \frac{\partial T_c}{\partial \sigma_Y} + \frac{\partial T_c}{\partial \sigma_Z} = +0.0155 - 0.009 - 0.0095 = 0.003 \text{ К/бар.}$$

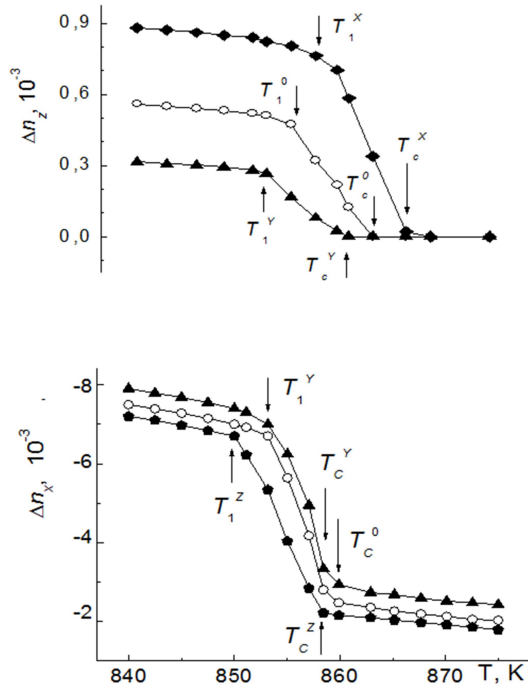


Рис. 10. Температурні залежності двоприменезаломлення кристалів K_2SO_4 в околі сегнетоеластичного фазового переходу для $\lambda = 500$ нм і різних напрямів одновісних напружень: 1 — $\sigma_x = 200$ бар; 2 — $\sigma_y = 200$ бар; 3 — $\sigma_z = 200$ бар [48].

Подібні баричні зміщення точок фазових переходів виявлено для низки ізоморфних до K_2SO_4 кристалів $LiKSO_4$ і $(NH_4)_2SO_4$ [46–48] і пояснено впливом одновісних напружень на структуру кристалів і механізм фазових переходів. Установлено, що залежно від напрямку одновісного стиснення точки ФП цих кристалів можуть зміщуватися в бік вищих і нижчих температур.

Розгляньмо з цього погляду кристал СК.

Відомо, що зі зниженням температури через зменшення орієнтаційної рухливості тетраедричних груп (SO_4^{2-} або Т-група) гексагональна фаза стає нестійкою й переходить в інший структурний тип. Симетрія утвореної фази визначатиметься положенням та взаємною орієнтацією тетраедрів SO_4^{2-} у кристалічній ґратці.

На рис. 11, а схематично показано структуру кристала СК у вихідній фазі. Положення кожного тетраедра задається стрілкою, яка відповідає вектору S–O,

найближчому до осі Z . У парафазі тетраедр може займати одне з двох положень “вгору–вниз”, які можуть відхилитися від осі Z у площинах симетрії m на деякий кут [49, 50].

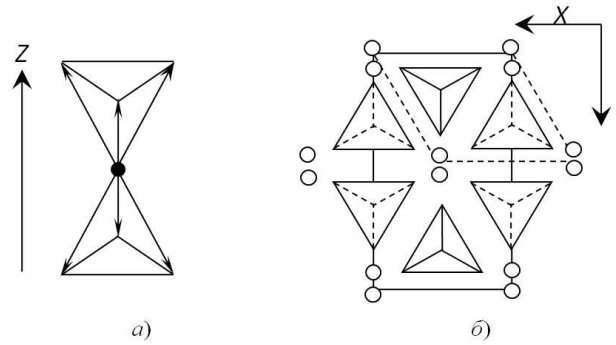


Рис. 11. Структура кристала K_2SO_4 у вихідній парафазі (а) (короткими стрілками вказані можливі орієнтації SO_4^{2-} -груп) і в сегнетофазі (б), світлі точки — атоми калію. Великі стрілки вказують напрямок кристалологічних осей і відповідно — напрямок прикладання одновісних напружень [49].

Фазовий перехід із вихідної парафазі в орторомбічну сегнетоеластичну відносять до типу “лад–безлад”. Упорядкованим фрагментом структури є Т-групи, і процес установлення їх взаємних орієнтацій займає досить широкий інтервал у сегнетофазі. Ця структура водночас не є повністю упорядкованою в області існування сегнетофазі. У сегнетофазі одна з вершин кожної Т-групи напрямлена вздовж $-Z$, друга — уздовж $+Z$, а інші три вершини тетраедра SO_4^{2-} перебувають у площині $(00Z)$ (рис. 11, б).

Із наведеного випливає, що якщо напрямок одновісного стиснення збігається з напрямком довертання тетраедра SO_4^{2-} , то ФП відбуватиметься за вищих температур, якщо ж напрямок обертання тетраедра є протилежним до напрямку прикладання одновісного стиснення, то — за нижчих температур. Оскільки повертання тетраедра SO_4^{2-} відбувається у площині (XY) , то зрозуміло, що в одному випадку (σ_x) точка ФП зміщується в бік вищих температур, а в іншому (σ_y) — у бік нижчих температур.

Зміщення точок ФП при дії σ_z у бік нижчих температур зумовлено тим, що повертання тетраедра відбувається навколо осі Z . Навантаження σ_z ніби затискає тетраедр і тим самим “утруднює” його перехід у новий термодинамічний стан.

Зміщення точок ФП під впливом одновісних навантажень спричинено також впливом останніх на двійники, які виникають під час переходу кристала в сегнетоеластичний стан. Раніше [51, 52] показано, що трійники кристалів СК можуть зміщуватися під впливом механічного навантаження й за певних, залежних від температури напружень в об’ємі однієї з компонент можуть виникати області іншої орієнтації. Величини критичних механічних навантажень

зменшуються з підвищенням температури. Проведений аналіз впливу механічних напружень на доменну структуру дав змогу порівняти енергії взаємодії трійника зі зовнішніми напруженнями й показати, що стискувальне напруження вздовж осі Z у площині вихідної фази домену I приводить до його зростання за рахунок інших. Повторюючи цю процедуру через 60° , можна монодоменизувати кристал у сегнетофазі, залишивши у зразку довільну з компонент трійника.

Аномальні зміни $\Delta n_i(T)$ кристала СК в ділянці переходу не характерні для ФП 1-го роду (стрибок Δn_i), а є ніби поєднанням ФП 1-го і 2-го роду. З рисунка 10 видно, що значні зміни $\Delta n_i(T)$ відбуваються у проміжній фазі (853 К–860 К, $\Delta T_{\text{пром}} = 7$ К). Її існування такої фази зумовлено тим, що поблизу ФП локально можуть виникати і зникати ділянки “неправильної” відносно до цього домену сегнетофазної структури, а також тим, що упорядкування орієнтації в міру зниження температури часто проходить у декілька етапів. Це проявляється в послідовностях частково або повністю упорядкованих фаз, які пов’язані або не пов’язані між собою симетрійними співвідношеннями “група–підгрупа”.

Установлено, що одновісні напруження впливають на температурний інтервал існування цієї проміжної фази. Наприклад, за тисків $\sigma_x = 200$ бар ця фаза спостерігається в інтервалі 856 К–863.1 К ($\Delta T_{\text{пром}} = 7.1$ К), а за тисків σ_y і $\sigma_z = 200$ бар — в інтервалах 850.7 К–858 К ($\Delta T_{\text{пром}} = 7.3$ К) і 850 К–858.2 К ($\Delta T_{\text{пром}} = 8.2$ К) відповідно.

V. П’ЕЗООПТИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ КРИСТАЛА K_2SO_4

Комбіновані п’езооптичні коефіцієнти визначали з баричних змін температурних та спектральних залежностей двопронезаломлення з використанням формули

$$\pi_{\text{им}}^0 = \frac{2\delta\Delta n_i}{\sigma_m} - 2\Delta n_i s_{\text{им}}, \quad (13)$$

де $\delta\Delta n_i$ — індукована зміна двопронезаломлення для напрямку поширення світла вздовж кристалографічної осі i та стискання зразка уздовж осі m . Другий член ураховує пружні зміни розмірів зразка вздовж осі i , $s_{\text{им}}$ — коефіцієнт пружної податливості [53].

На рис. 12 показано дисперсійні залежності п’езооптичних констант $\pi_{\text{им}}^0$ кристала СК за кімнатної температури. Особливістю поведінки $\pi_{\text{им}}^0$ кристалів СК є їх значна дисперсійна залежність ($d\pi_{\text{им}}^0/d\lambda \approx 7 \dots 9 \cdot 10^{-11} \text{ м}^2/\text{Н}$), причому характер дисперсії $d\pi_{\text{им}}^0/d\lambda < 0$ відповідає дисперсії показників заломлення $dn_i/d\lambda < 0$ в області прозорості.

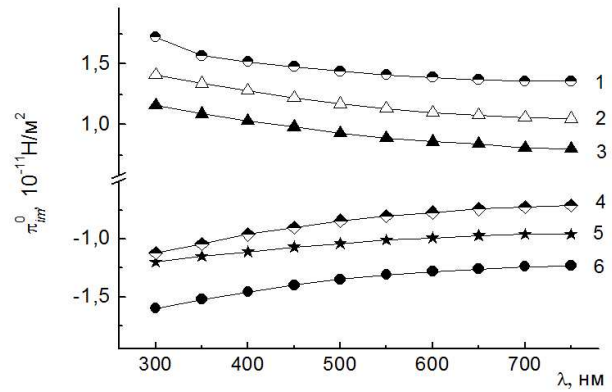


Рис. 12. Спектральні залежності комбінованих п’езооптичних констант кристалів K_2SO_4 за кімнатної температури: 1 — π_{12}^0 ; 2 — π_{23}^0 ; 3 — π_{31}^0 ; 4 — π_{21}^0 ; 5 — π_{32}^0 ; 6 — π_{13}^0 [55].

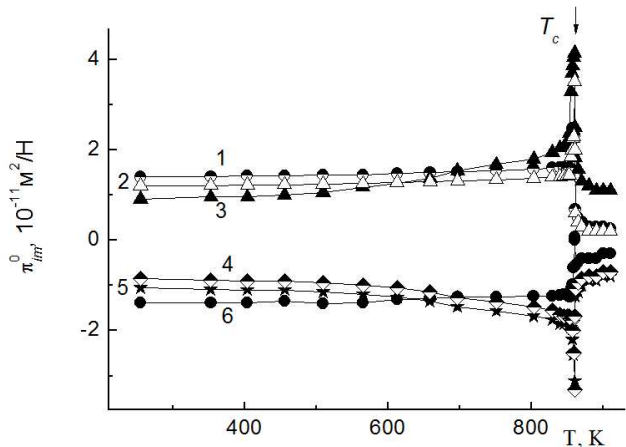


Рис. 13. Температурні залежності комбінованих п’езооптичних констант кристалів K_2SO_4 для довжини світлової хвилі $\lambda = 500$ нм: 1 — π_{12}^0 ; 2 — π_{23}^0 ; 3 — π_{31}^0 ; 4 — π_{21}^0 ; 5 — π_{32}^0 ; 6 — π_{13}^0 [55, 56].

Різні знаки та спектральні зміни $\pi_{\text{им}}^0$ вказують на те, що вплив одновісного механічного навантаження вздовж кристалофізичних осей X , Z і Y приводить до різного характеру змін індукованого двопронезаломлення Δn_i кристала СК.

На рис. 13 показано температурні залежності коефіцієнтів $\pi_{\text{им}}^0$ кристалів СК. Температурні залежності Δn_i кристала СК показали, що й сегнетоеластичній фазі залежності $\Delta n_i(T)$ є нелінійними для всіх кристалофізичних напрямів. В околі ФП виявлено значні зміни нахилу кривих $\pi_{\text{им}}^0(T)$, так що величина $d\pi_{\text{им}}^0/dT$ здебільшого змінює свій знак. Результати поведінки $n_i(T)$ і $\Delta n_i(T)$ підтверджують відомі результати поведінки $n_i(T)$ і $\Delta n_i(T)$ під час ФП. Подібні залежності вперше виявлено й пояснено на кристалах групи тригліцинсульфату $(NH_2CH_2COOH)_3 \cdot H_2SO_4$ [45, 54].

У всій температурній області існування сегнетоеластичної фази практично всі константи π_{im}^0 майже лінійно зменшуються за абсолютною величиною зі знизженням температури. В області існування проміжної фази виявлено незначні, а під час переходу зі сегнетоеластичної в параелектричну фазу — значні аномалії коефіцієнтів π_{im}^0 .

Значні аномалії π_{im}^0 в точці T_c кристалів СК зумовлені зміною індукованого двопронезаломлення Δn_i за рахунок виникнення спонтанної деформації та баричного зміщення температури ФП.

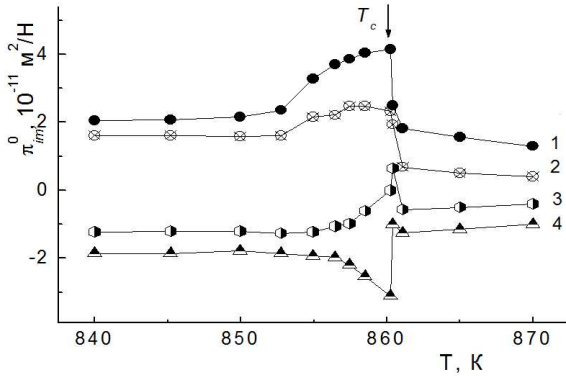


Рис. 14. Температурна залежність комбінованих п'єзооптичних констант кристалів K_2SO_4 в околі фазового переходу: 1 — π_{12}^0 ; 2 — π_{31}^0 ; 3 — π_{32}^0 ; 4 — π_{13}^0 [55, 56].

Розгляньмо як приклад коефіцієнт π_{31}^0 (відповідає зміні Δn_i у разі поширення світла вздовж осі Z , що визначає напрям найбільших спонтанних деформацій кристала після ФП та одновісного стиснення зразка уздовж осі X). Значну аномалію коефіцієнта π_{31}^0 під час ФП можна пояснити так. У сегнетоеластичній фазі у зв'язку зі залежністю спонтанної деформації χ^s і спонтанної поляризації P_c від температури та їх зміщення вздовж осі температур під впливом механічного стиснення σ_m значення χ^s і P_c у сегнетофазі змінюються на величини $d(\chi^s)$ і dP_c , які викликають додаткові зміни двопронезаломлення. Отож, сумарний п'єзооптичний ефект у сегнетофазі визначають "істинний" п'єзооптичний і вторинний внески від спонтанної деформації $d\Delta n_k/d\chi^s$ і спонтанної поляризації $d\Delta n_k/dP_c$

$$\begin{aligned} \pi_{im}^0 &= \frac{2d\Delta n_k}{d\sigma_m} \\ &= 2 \left[\left(\frac{2d\Delta n_k}{d\sigma_m} \right)_{icc} + \frac{d\Delta n_k}{dP_c} \frac{dP_c}{d\sigma_m} + \frac{d\Delta n_k}{d\chi^s} \frac{d\chi^s}{d\sigma_m} \right], \end{aligned} \quad (14)$$

де $(d\Delta n_k/d\sigma_m)_{icc}$ — внесок істинного п'єзооптичного ефекту в п'єзооптичний коефіцієнт π_{im}^0 ; 2-й і 3-й члени формули (12) описують вторинні внески від спонтанної поляризації та спонтанної деформації в п'єзоконстанти π_{im}^0 .

Лінійною екстраполяцією температурних залежностей $\pi_{31}^0(T)$ з парафази в область температур нижче $T_c = 860$ К можна отримати зміни коефіцієнта π_{31}^0

у сегнетофазі, зумовлені спонтанною деформацією і спонтанною поляризацією.

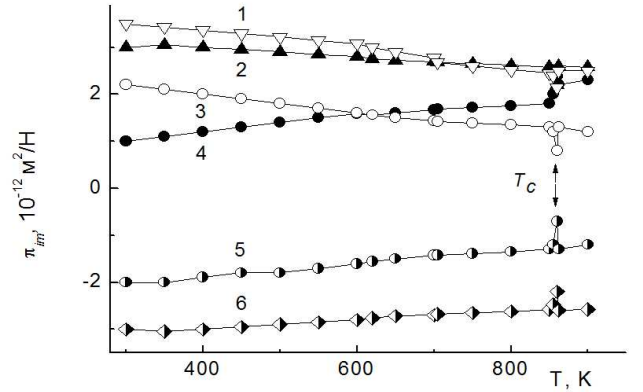


Рис. 15. Температурні залежності абсолютних п'єзооптичних констант кристалів K_2SO_4 для довжини світлової хвилі $\lambda = 500$ нм: 1 — π_{32} ; 2 — π_{21} ; 3 — π_{31} ; 4 — π_{13} ; 5 — π_{23} ; 6 — π_{12} [56].

Проведено розділення внесків від спонтанної поляризації (електрооптичного ефекту) і спонтанної деформації (пружнооптичного ефекту) у спонтанні зміни п'єзоконстанти π_{31}^0 . Установлено, що в сегнетофазі максимальний внесок у спонтанні зміни π_{31}^0 робить спонтанна деформація (до 85%), тоді як внесок від спонтанної поляризації становить — 15%.

На рис. 15 наведено температурні залежності абсолютних п'єзоконстант π_{im} кристалів СК для $\lambda = 500$ нм. Установлено, що константи π_{im} слабо, майже лінійно зменшуються з підвищенням температури $d\pi_{im}^0/d\lambda \sim 1.5 \dots 2.2 \cdot 10^{-14}$ м²/Н, за винятком константи π_{13} , яка зростає.

Варто зазначити цікаву особливість — перетин кривих $\pi_{13}(T)$ і $\pi_{31}(T)$ за температури $T_1 \sim 615$ К, а також $\pi_{21}(T)$ і $\pi_{32}(T)$ за температури $T_2 \sim 708$ К.

Вище вказано, що кристал СК має дві ізотропні точки: за температури ~ 607 К величина $\Delta n_y = 0$, а за температури ~ 702 К $\Delta n_x = 0$. Виявлені точки T_1 і T_2 перетину кривих $\pi_{mi}^0(T)$ відповідають точкам існування ізотропного стану в цьому кристалі.

Оскільки поблизу ізотропної точки константи

$$\pi_{13} = \frac{2\delta n_1}{\sigma_3 n_1^3} \sim \pi_{31} = \frac{2\delta n_3}{\sigma_1 n_3^3}$$

(тут δn_2 і δn_3 — індуковані механічним напруженням природи показників заломлення в напрямках $1 \equiv X$ і $3 \equiv Z$), а $\Delta n_y = n_z - n_x = 0$, то видно, що природи показників заломлення або деформація оптичної індикатриси під впливом механічного навантаження буде однаковою. Також можна записати, що в області другої ізотропної точки (702 К)

$$\pi_{21} = \frac{2\delta n_2}{\sigma_1 n_2^3} \sim \pi_{32} = \frac{2\delta n_3}{\sigma_2 n_3^3}.$$

Тут δn_2 і δn_3 — індуковані механічним навантаженням прирости показників заломлення в напрямках $2 \equiv Y$ і $3 \equiv Z$), а $\Delta n_x = n_z - n_y = 0$ [55, 56].

Тобто в ізотропній точці відбувається не лише температурна, але й механічна деформація оптичної індикатриси, за якої показники заломлення будуть рівними між собою, що свідчить про підвищення її симетрії.

VI. БАРИЧНІ ЗМІНИ ПОКАЗНИКІВ ЗАЛОМЛЕННЯ

На рис. 16 показано дисперсійні залежності показників заломлення n_i механічно вільних та затиснутих одновісними тисками кристалів СК за кімнатної температури. Бачимо, що у спектральній ділянці 300–700 нм дисперсія $n_i(\lambda)$ механічно вільних й затиснутих кристалів є нормальною і з наближенням до краю поглинання різко зростає. Установлено, що одновісний

тиск не змінює характеру кривих $n_i(\lambda)$, слабо змінюється лише величина дисперсії $dn_i/d\lambda$. У таблиці 2 наведено відповідні величини для всіх кристалофізичних напрямів за умови дії різних тисків.

Розгляньмо зв'язок $n_i(\lambda, \sigma)$ з характеристиками кристала, які впливають із дисперсійної формули Зельмайера (9) і формули Лорентц–Лоренца, що описує рефракцію й електронну поляризованість:

$$\alpha = \frac{3}{4\pi N} \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \quad (15)$$

$$R = 4\pi/3N_A \alpha = \frac{\mu n^2 - 1}{\rho n^2 + 2} \quad (16)$$

Тут N — кількість частинок в одиниці об'єму; N_A — число Авогадро; μ — молярна маса; ρ — густина кристала; $\lambda_{0i}, \Lambda_{0i}$ — довжини хвиль максимуму смуг поглинання УФ і ІЧ ефективних осциляторів відповідно.

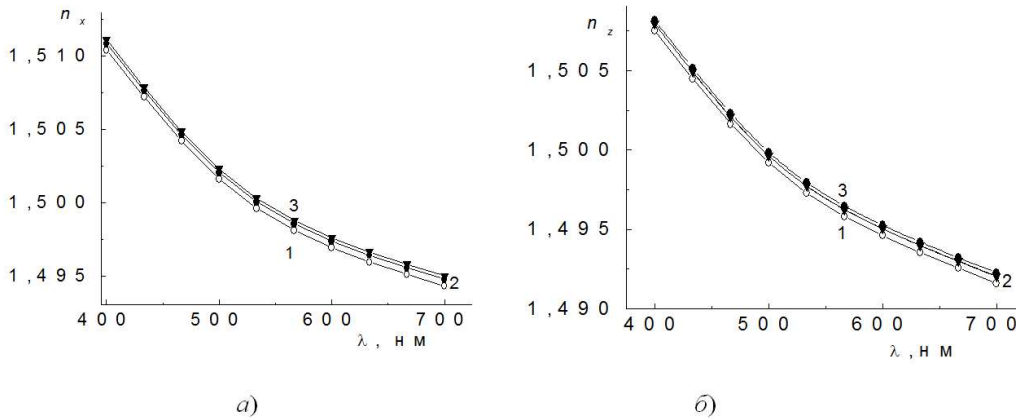


Рис. 16. Дисперсія $n_x(\lambda)$ (а) і $n_z(\lambda)$ (б) кристалів K_2SO_4 для різних напрямів одновісного стискування: 1 — $\sigma_m = 0$ бар, 2 — $\sigma_z = 60$ бар, 3 — $\sigma_x = 60$ бар [42].

Параметри	$\sigma_m = 0$ бар	$\sigma_x = 200$ бар	$\sigma_y = 200$ бар	$\sigma_z = 200$ бар
$\alpha \times 10^{24}, \text{ см}^3$	7.642	7.662	7.682	7.683
$\alpha_y \times 10^{24}, \text{ см}^3$	7.588	7.620	7.592	7.612
$\alpha_z \times 10^{24}, \text{ см}^3$	7.608	7.612	7.632	7.611
$R_x, \text{ см}^3$	19.402	19.421	19.423	19.451
$R_y, \text{ см}^3$	19.275	19.298	19.279	19.289
$R_z, \text{ см}^3$	19.302	19.321	19.339	19.330
$\lambda_{0x}, \text{ нм}$	91.130	91.185	91.235	91.256
$\lambda_{0y}, \text{ нм}$	90.329	91.392	90.521	91.026
$\lambda_{0z}, \text{ нм}$	90.332	90.832	91.523	91.421
$B_x \times 10^6, \text{ нм}^{-2}$	146.175	146.021	146.002	145.992
$B_y \times 10^6, \text{ нм}^{-2}$	147.527	147.532	147.529	148.023
$B_z \times 10^6, \text{ нм}^{-2}$	148.033	149.001	148.563	148.365

Таблиця 2. Баричні залежності електронної поляризованості α і питомої рефракції R_i ($\lambda = 500$ нм) та параметрів ефективних осциляторів одноосциляторної формули Зельмайера для кристалів K_2SO_4 за температури $T = 294$ К [57].

Використовуючи отримані залежності $n_i(\lambda, \sigma)$, за формулами (9), (15) і (16) обчислено характеристики матеріалу, які подані в таблиці 2. Розраховані рефракції кристалів СК добре узгоджуються зі сумою рефракцій окремих елементів структури:

$$R_{K_2SO_4} \Rightarrow 2R_K + R_{SO_4} = 41 \text{ см}^3$$

і свідчать про те, що катіони K^+ дають незначний внесок ($\sim 17\%$) в загальну рефракцію досліджуваних кристалів. Установлено, що одновісні тиски ведуть, здебільшого, до зростання ефективної сили УФ осцилятора ($(0.2-0.5) \times 10^{-6} \text{ нм}^{-2}$) і незначного зростання сили ГЧ осцилятора.

Установлено, що зростання абсолютного значення показника заломлення під дією тиску зумовлено зменшенням ефективної сили УФ осцилятора і зсувом ефективного центра УФ смуги поглинання в довгохвильову ділянку спектра зі швидкістю $\partial\lambda_{0i}/\sigma_m = 5 - 7 \times 10^{-3} \text{ нм/бар}$.

Із таблиці видно, що тиски $\sigma \sim 200 \text{ бар}$ збільшують λ_i в середньому на $(2-4) \times 10^{-26} \text{ см}^3$, що за порядком величин збігається з баричними змінами об'єму та лінійних розмірів зразка вздовж напрямку стиску, які можна отримати на основі закону Гука:

$$(\Delta l/l_0)_i = s_{im}\sigma_m, \quad (17)$$

де $\Delta l/l_0$ — коефіцієнти відносного видовження, а s_{im} — елементи тензора пружної піддатливості. Для тисків $\sigma_m \sim 200 \text{ бар}$ і $s_{im} \sim 10^{-6} \text{ бар}^{-1}$ знаходимо, що $\Delta l/l_0 \sim 10^{-4}$. На основі (16) отримаємо співвідношення:

$$\frac{dR}{d\sigma} = -\left(\frac{\mu n^2 - 1}{\rho^2 n^2 + 2} \frac{d\rho}{d\sigma}\right)_n + \left(\frac{\mu}{\rho} \frac{6n}{(n^2 + 2)^2} \frac{dn}{d\sigma}\right)_N, \quad (18)$$

яке дає змогу оцінити внески в баричні зміни R_i від доданків із похідними $\partial\rho/\partial\sigma$ і $\partial n/\partial\sigma$, якщо б можна було забезпечити сталість n і N під час відповідного експерименту. Якщо нехтувати такою особливістю експерименту, то, використовуючи чисельні дані: $\mu = 174 \text{ г/моль}$, $\rho \sim 2.66 \text{ г/см}^3$, $\frac{\partial\rho}{\partial\sigma} \cong s_{im} = 0.4 \times 10^{-10} \text{ бар}^{-1}$, $n_i = 1.5$ і $\partial n/\partial\sigma \cong 5 \times 10^{-6} \text{ бар}^{-1}$, отримаємо для першого доданка $2 \cdot 10^{-4} \text{ бар}^{-1}$, для другого — $4.8 \cdot 10^{-4} \text{ бар}^{-1}$, тобто геометричний фактор визначає $\sim 30\%$ від загального баричного приросту R .

На основі формули Зельмайера з одним осцилятором можна отримати такі внески в баричні зміни показників заломлення:

$$\begin{aligned} \frac{\partial n}{\partial\sigma} &\cong \frac{1}{2n} \cdot \frac{e^2}{\pi m c^2} \\ &\times \left\{ \frac{\lambda^2 \lambda_0^2}{\lambda^2 - \lambda_0^2} \left[f \frac{\partial N}{\partial\sigma} + N \frac{\partial f}{\partial\sigma} \right] + \frac{2Nf\lambda_0\lambda^4}{(\lambda^2 - \lambda_0^2)^2} \frac{\partial\lambda_0}{\partial\sigma} \right\} \\ &= 0.033 \frac{\partial f}{\partial\sigma} + 10^{-7} f + 3 \cdot 10^{-6} f \frac{\partial\lambda_0}{\partial\sigma}, \end{aligned} \quad (19)$$

звідки випливає, що переважаючий внесок у баричні зміни показників заломлення дає складник з $\frac{\partial f}{\partial\sigma}$.

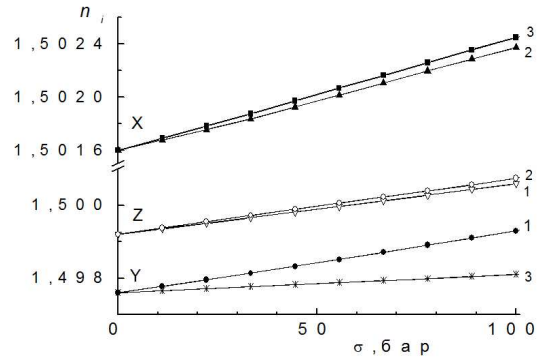


Рис. 17. Баричні залежності показників заломлення кристалів K_2SO_4 за кімнатної температури і $\lambda = 500 \text{ нм}$: X, Y, X — напрямки поширення світла; 1 — σ_x , 2 — σ_y , 3 — σ_z [57].

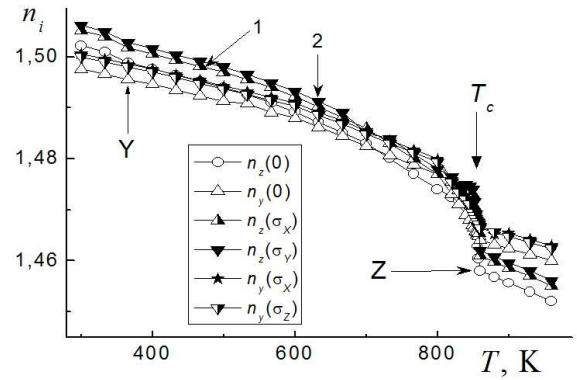


Рис. 18. Температурні залежності показників заломлення n_y і n_z механічно вільних (світлі символи) й одновісно затиснутих (темні й частково затемнені символи; 1 — $\sigma_x = 200 \text{ бар}$, 2 — $\sigma_y = 200 \text{ бар}$) кристалів K_2SO_4 при $\lambda = 500 \text{ нм}$ [59].

Із табл. 2 видно, що з підвищенням тиску σ зростає також величина λ_0 , тобто центр ефективної смуги зміщується в довгохвильову ділянку спектра, однак не зрозуміло, чи зміщується вся смуга. З цією метою оцінено зміну ширини забороненої зони, тобто і краю смуги на основі співвідношення Мосса [58], із використанням отриманих баричних змін показників заломлення n_i :

$$n^4 E_g = \text{const}, \quad (20)$$

звідки випливає, що:

$$\frac{\partial E_g}{\partial\sigma} = -\frac{4}{n} E_g \frac{\partial n}{\partial\sigma}. \quad (21)$$

За баричними змінами n_i ($\frac{\partial n}{\partial\sigma} \sim 10^{-6} \text{ бар}^{-1}$, $n_i \sim 1.5$ та $E_g \sim 7.6 \text{ еВ}$) оцінено відповідні зміни ширини забороненої зони. Отримано значення $\partial E_g/\partial\sigma \sim$

$2 \cdot 10^{-5}$ еВ/бар, яке узгоджується зі значеннями баричного зміщення ефективного центра УФ смуги поглинання $\partial\lambda_0/\partial\sigma \sim 4 \cdot 10^{-5}$ нм/бар (табл. 2).

На рис. 18 показано температурні залежності показників заломлення кристалів СК. Видно, що числові значення $n_i(T)$ різко зменшуються з підвищенням температури й наближенням до точки ФП, а у високотемпературній парафазі кристал стає оптично одновісним ($n_x(\lambda, T) = n_y(\lambda, T)$, $|\partial n_z/\partial T| > |\partial n_{y,x}/\partial T|$).

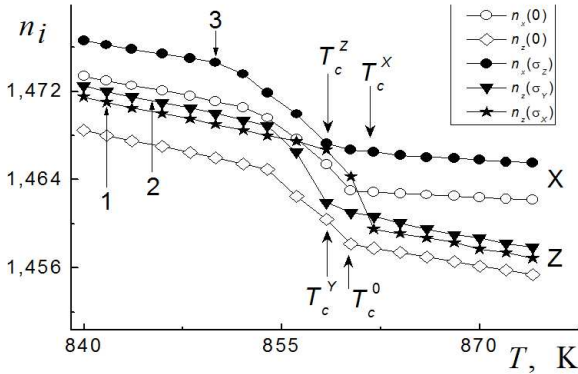


Рис. 19. Температурні залежності показників заломлення n_x і n_z поблизу ФП параелектрично-сегнетоеластична фази механічно вільних (світлі символи) й одновісно затиснутих (темні символи) кристалів K_2SO_4 при $\lambda = 500$ нм; 1 – $\sigma_x = 200$ бар, 2 – $\sigma_y = 200$ бар, 3 – $\sigma_z = 200$ бар [59].

На рис. 19 показано детальніші температурні залежності показників заломлення n_x і n_z в околі точки ФП [59]. Бачимо, що в діапазоні 853–860 К в кристалі СК існує проміжна фаза, у якій кристал залишається оптично двовісним, але дещо з іншими температурними параметрами порівняно зі сегнетофазою. Так, у проміжній фазі залежності $n_i(T)$ характеризуються крутішим нахилом: для n_z під впливом напруження маємо такі абсолютні величини термооптичних коефіцієнтів: $\partial n_i/\partial T = 2.2 \cdot 10^{-4}$, $19.9 \cdot 10^{-4}$ і $2.3 \cdot 10^{-4}$ відповідно для парафазі, проміжної фази й сегнетофазі. За відсутності зовнішніх напружень проміжна фаза займає діапазон 653–660 К шириною близько 7 К.

VII. ОСОБЛИВОСТІ ТЕМПЕРАТУРНИХ ЗМІН ПОКАЗНИКІВ ЗАЛОМЛЕННЯ КРИСТАЛА K_2SO_4 В ОКОЛІ ФАЗОВОГО ПЕРЕХОДУ

Поблизу температури ФП T_c зміну показників заломлення можна описувати за допомогою першої флуктуаційної поправки [60]:

$$\begin{aligned} \xi^+ &= \xi_B + \lambda^+ \tau^{-1/2} \xi & (\tau > 0), \\ \xi^- &= \xi_B + \xi_L + \lambda^- \tau^{-1/2} & (\tau > 0), \end{aligned} \quad (22)$$

де стрибок похідної $\xi_L = dn_i/dT$ і параметри λ^\pm не залежать від температури, ξ_B – “фоновий” термооптичний коефіцієнт, $\tau = (T - T_c)/T_c$ – відносна температура, а індекси $-i+$ тут i надалі стосуються відповідно вихідної параелектричної та низькотемпературної полярної фаз. Для сегнетоелектричних і сегнетоеластичних ФП другого роду з однокомпонентним параметром порядку повинно виконуватися співвідношення $\lambda^-/2\sqrt{2}\lambda^+ \simeq 1$ [60, 61]. Згідно з формулами (22), точку Кюрі можна найточніше визначити саме за температурним положенням критичної розбіжності $\xi(T)$.

Апроксимацію залежностей $\xi(T)$ з рис. 18 виразами (22) проведено у припущенні $\xi_B = \text{const}$, а всі параметри є вільними. Основні результати апроксимації наводять на думку, що підхід флуктуаційної поправки принаймні якісно пояснює вплив ФП на температурну поведінку $n(T)$ в кристалах СК для всіх кристалофізичних осей.

Усереднені значення відношення $\lambda^-/2\sqrt{2}\lambda^+$, яке за теорією повинно бути одиницею, для СК становить 1.4. Враховуючи відтворюваність цього результату, можна виключити його випадковий характер у зв'язку з похибками вихідних даних і самої апроксимації і припустити, що цей результат пов'язаний із наявністю в кристалі точкових структурних дефектів типу “випадкова локальна температура переходу”, які не знижують локальної симетрії матеріалу, зокрема ізоморфних атомів заміщення [61].

Виявлено, що число Гінзбурга для сегнетофазі у 2–4 рази вище, ніж для парафазі. Точної природи такої асиметрії критичної поведінки наразі не встановлено.

Описаний вище підхід безпосередньо не враховує впливу структурних дефектів, які перетворюють кристалічну структуру на неоднорідну. Найпринциповіше тут урахування дефектів типу “випадкове локальне поле напружень”, які знижують локальну симетрію кристала [62, 63], особливо т. зв. дефектів S-типу. Це, зокрема, точкові дипольні дефекти (або заряджені дефекти в сегнетоелектрику), атоми в міжвузлях тощо. Відомо, що степінь τ , який у формулах (22) дорівнює $-1/2$, не змінюється за наявності дефектів типу “випадкова температура”, але дефекти S-типу модифікують ці вирази так, що за низки додаткових умов маємо степінь $-3/2$ [60]. Найзагальнішим у цьому плані був би вираз $\xi \sim \lambda_1 \tau^{-1/2} + \lambda_2 \tau^{-3/2}$, який об'єднує вплив флуктуацій і дефектів останнього типу [40]).

Відношення коефіцієнтів λ^-/λ^+ для сегнетофазі і парафазі, одержане в межах теорії з урахуванням впливу дефектів, становить 0.8 і дещо відрізняється від величини, указаної в роботі [65].

На основі наведених даних з'ясуємо тепер особливості температурної поведінки параметра порядку ФП в кристалах СК. Тут виникають труднощі, пов'язані з наявністю згаданого вище проміжного фазового стану. Оскільки він відрізняється нахилом залежностей $n_i(T)$, корисну інформацію можна отримати з температурних похідних показників заломлення $\xi(T) = \partial n_i/\partial T$ (рис. 20).

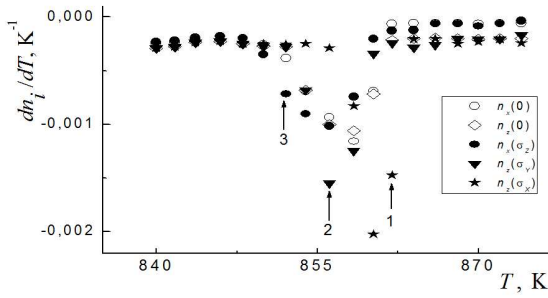


Рис. 20. Температурні залежності похідних $\partial n_i/\partial T$ поблизу ФП парафаза-сегнетоеластична фаза в механічно вільних (світлі символи) і одновісно затиснутих (темні символи кристалів K_2SO_4 при $\lambda = 500$ нм: 1 – $\sigma_x = 200$ бар, 2 – $\sigma_y = 200$ бар, 3 – $\sigma_z = 200$ бар) [59].

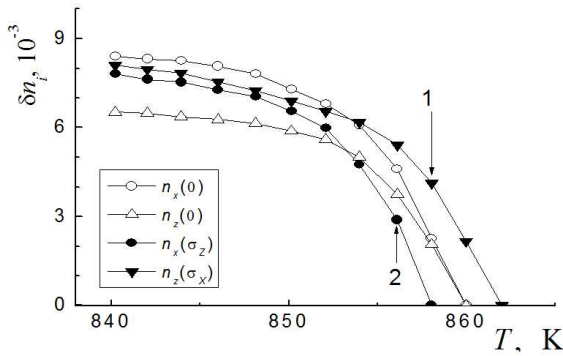


Рис. 21. Температурні залежності приростів Δn_i показників заломлення механічно вільних (світлі символи) і одновісно затиснутих (темні символи; 1 – $\sigma_x = 200$ бар, 2 – $\sigma_z = 200$ бар) кристалів K_2SO_4 при $\lambda = 500$ нм [59].

З рисунка видно, що у разі наближення до точки Кюрі похідна різко зростає, а “стрибок” похідної під час ФП є порівняно невеликим.

У кристалах СК, крім згаданих вище причин, аномалії похідних $\xi(T)$, напевно, додатково пов’язані з наявністю проміжної фази. Це підтверджується й тим, що діапазон різких змін залежностей $\xi(T)$ і діапазон проміжної фази, по суті, збігаються. Урахування останнього фактора містить спроби відповідного кількісного аналізу $\xi(T)$ у межах підходу першої флуктуаційної поправки для кристалів СК.

Розгляньмо спонтанні прирости показників заломлення $\Delta n_i(T)$ для кристалів СК. Приклади залежностей $\Delta n_i(T)$ для окремих напрямів поширення світла й механічних напружень наведено на рис. 21.

Із погляду теорії Ландау, якщо прийняти до уваги симетрію вихідної фази кристалів СК і дозволеній симетрією зв’язок між показниками заломлення та параметром порядку ρ ($\Delta n_i \approx \rho^2$), можна записати так $\Delta n_i(T) \sim |\tau|^{2\beta}$. Побудувавши залежність $\Delta n_i(T)$ у подвійному логарифмічному масштабі, можна знайти критичний індекс β параметра порядку ФП. Однак помилково включати в цей аналіз діпазони істотних

флуктуацій поблизу T_c і проміжної фази, де похідна n_i має особливості. Тут теорія Ландау стає дещо неточною.

Визначений таким способом критичний індекс β дорівнює 0.17 ± 0.05 . Зміни параметра β в умовах прикладання одновісних напружень $\sigma_x, \sigma_y, \sigma_z$, порівняно незначні й потрапляють у діапазон похибок вимірювань і розрахунків. Можна вважати, що механічне напруження (у використаних межах) не приводить до помітних змін критичного індексу. Раніше [64] для механічно вільних кристалів СК було отримано значення $\beta \approx 0.19$, що добре узгоджується з одержаними результатами. Загалом наведені величини β приблизно відповідають значенню $\beta = 1/4$, яке випливає з теорії Ландау для ФП в кристалах СК, близького до трикритичної точки [64]. Практика показує [64–68], що в таких випадках вивчення показника заломлення або двопронезаломлення часто дає величини порядку $\beta = 0.15 - 0.20$. Тобто за межами області проміжної фази й області впливу критичних флуктуацій і дефектів ФП в кристалах СК поводитья практично згідно з класичною теорією.

VIII. ЗОННА СТРУКТУРА Й ОПТИЧНІ ФУНКЦІЇ КРИСТАЛІВ K_2SO_4 ТА ВПЛИВ НА НИХ ТИСКІВ

Для *ab initio* розрахунків зонної структури кристалів K_2SO_4 за допомогою патентованих програм CASTEP [69–71] вибрано такі початкові параметри елементарної комірки: $a = 7.476$ Å, $b = 5.763$ Å і $c = 10.071$ Å за температури $T = 298$ К (орторомбічна просторова група $D_{2h}^{16} = Pnma$) і відповідні положення 28 складових атомів (чотири формульні одиниці елементарної комірки K_2SO_4) [72]. Зонну структуру обчислено для 18 k -точок зони Бріллюена. Окрім того, використано відносно стандартне відхилення D_r матриці відстаней d_{ij} [73, 74],

$$D_r = \sqrt{\frac{2}{n(n-1)} \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j=i+1}^n \frac{(d_{ij}^{\text{opt}} - d_{ij}^{\text{exp}})^2}{d_{ij}^{\text{exp}2}}, \quad (23)$$

де n – кількість усіх атомів, d_{ij}^{opt} і d_{ij}^{exp} – оптимізаційна й експериментальна відстань між i та j атомами відповідно.

Отримані відносно малі величини стандартних відхилень $D_r = 0.024$ (2.4%) вказують на близькість оптимізаційної і експериментальної структури кристала β - K_2SO_4 . Величина $D_r = 0.024$ приблизно дорівнює відносній зміні розміру усередненої елементарної комірки

$$d_r = \frac{V_c^{(\text{opt})1/3} - V_c^{(\text{exp})1/3}}{V_c^{(\text{exp})1/3}} = 0.021. \quad (24)$$

Установлено, що у валентній зоні (ВЗ) в інтервалі від -28 до 0 eВ є вісім енергетичних груп (рис. 22). Усі рівні у ВЗ мають відносно малу дисперсію $E(k)$.

Найнижчих два рівні в зоні провідності (ЗП) володіють найбільшою дисперсією $E(k)$. Подібну структуру виявлено у кристалі RbNH_4SO_4 , який містить сульфатну групу SO_4 [75]. Установлено, що ширина ЗЗ кристала K_2SO_4 становить $E_g = 5.2$ еВ (рис. 22) [76]. Вершина ВЗ є плоскою (мала дисперсія $E(k)$), що вказує на відносно слабкий хімічний зв'язок між атомними групами, які формують ВЗ.

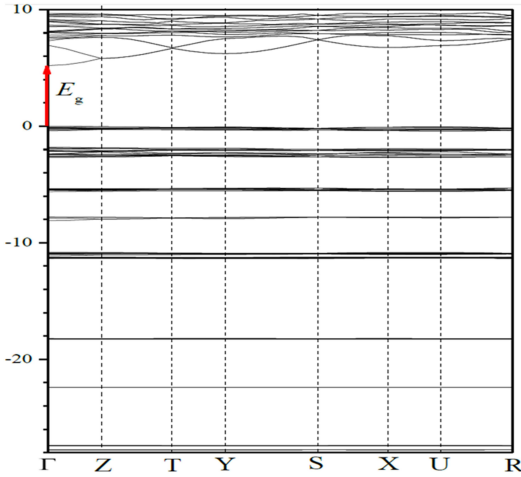


Рис. 22. Зонна структура $E(K)$ кристала K_2SO_4 для симетрії $Pnma$. $\Gamma \equiv [000]$, $Z \equiv [00\frac{1}{2}]$, $T \equiv [\frac{1}{2}0\frac{1}{2}]$, $Y \equiv [-\frac{1}{2}00]$, $S \equiv [-\frac{1}{2}\frac{1}{2}0]$, $X \equiv [0\frac{1}{2}0]$, $U \equiv [0\frac{1}{2}\frac{1}{2}]$, $R \equiv [-\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}]$ є K -точки зони Бріллюена. Пряма ширина забороненої зони вказана стрілкою [75].

Подібна плоскість дисперсії $E(k)$ є типовою для кристалів боратів [77, 78], де комплекси боратів відіграють роль, подібну до групи SO_4 . Це можна розглядати як принципову рису кристалів, що мають сильні оксидні кластери з високим ступенем міжатомних ковалентних зв'язків у кластерах.

Дві найвищі смуги у ВЗ утворені головню p -станами кисню (рис. 22). Дно зони провідності — s -станами кисню. Найвище розташований рівень ЗП найбільш гібридизований, що є загальною рисою цих матеріалів. Смуга ВЗ за енергій близько -11 еВ утворена головню p -станами калію. Низький ступінь гібридизації цієї ВЗ вказує на слабкий ковалентний характер калію в міжатомних зв'язках. Найнижче розташована смуга у ВЗ ($E < -18$ еВ) має здебільшого s -характер, що загалом очікувано.

Отримано також зонну структуру кристала $\beta\text{-K}_2\text{SO}_4$ для одновісних тисків, прикладених уздовж кристалологічних осей. Унаслідок дії одновісних тисків відбувається енергетичне зміщення зони: негативне для ВЗ ($E_{ВЗ} < 0$) і позитивне для ЗП ($E_{ЗП} > 0$) (рис. 23). Окрім того, для різних напрямів і не дуже великих значень одновісні тиски спричиняють зростання E_g . Подібну ситуацію виявлено і для гідростатичних тисків. Зміни густини станів ВЗ біля -10 еВ і -26 еВ, які головню відповідають станам калію, є найбільшими, і вони зростають під впливом одновісного тиску σ_x (рис. 23).

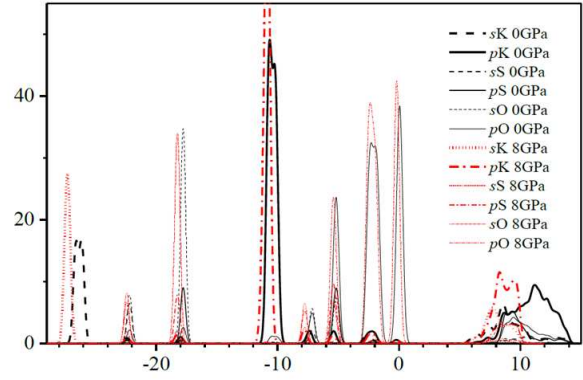


Рис. 23. Густина оптичних станів s - і p -орбіталей кристала $\beta\text{-K}_2\text{SO}_4$ для одновісних тисків $\sigma_x = 0$ і 8 ГПа [75,76].

Залежно від відносної зміни об'єму кристала величина E_g збільшується для невеликих стискань $V_0/V < 1.01$, що відповідає зростанню відносної густини ρ/ρ_0 (рис. 24). Для великих стискань $V_0/V > 1.01$ характер цих залежностей різний для різних напрямів одновісного тиску (рис. 24).

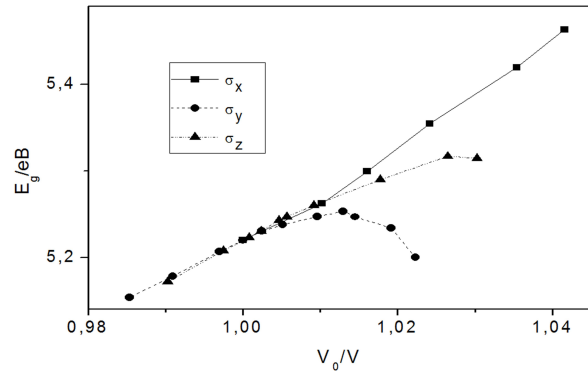


Рис. 24. Залежність ширини ЗЗ E_g кристала K_2SO_4 від відносної зміни об'єму елементарної комірки V_0/V для одновісних тисків σ_x, σ_y і σ_z [75,76].

Так, для тиску σ_y виявлено зменшення E_g для $(V_0/V)_z > 1.13$, тоді як для σ_z подібне зменшення відбувається при $(V_0/V)_y > 1.28$. Загалом виявлену вище зміну в поведінці $E_g(V_0/V)_y$ і $E_g(V_0/V)_z$ пов'язують зі зміною знака ефективного потенціалу екранування для електронних станів ВЗ і ЗП, які формують заборонену зону E_g цього кристала. Ці потенціали, можливо, утворені електронними станами, які безпосередньо не беруть участі в оптичних переходах, що формують ЗЗ E_g . Можна помітити, що гідростатичний тиск на кристал величиною до $V_0/V = 1.10$ також спричиняє зростання ЗЗ E_g . Для зручнішого порівняння з експериментом отримано баричні залежності зміни ширини ЗЗ для одновісних тисків: $dE_g/d\sigma_x = 0.080$ еВ/ГПа, $dE_g/d\sigma_y = 0.058$ еВ/ГПа, $dE_g/d\sigma_z = 0.054$ еВ/ГПа.

На основі зонної структури кристалів K_2SO_4 , обчисленої для різних одновісних тисків σ_j , отримано

відповідні баричні залежності показників заломлення $n_i(\sigma_j)$ ($i, j = x, y, z$) (рис. 25). Виявлено загальну тенденцію зростання показників заломлення кристала під впливом одновісного стиснення. Це зумовлено очікуваною обернено пропорційною залежністю показників заломлення від об'єму елементарної комірки довольного матеріалу.

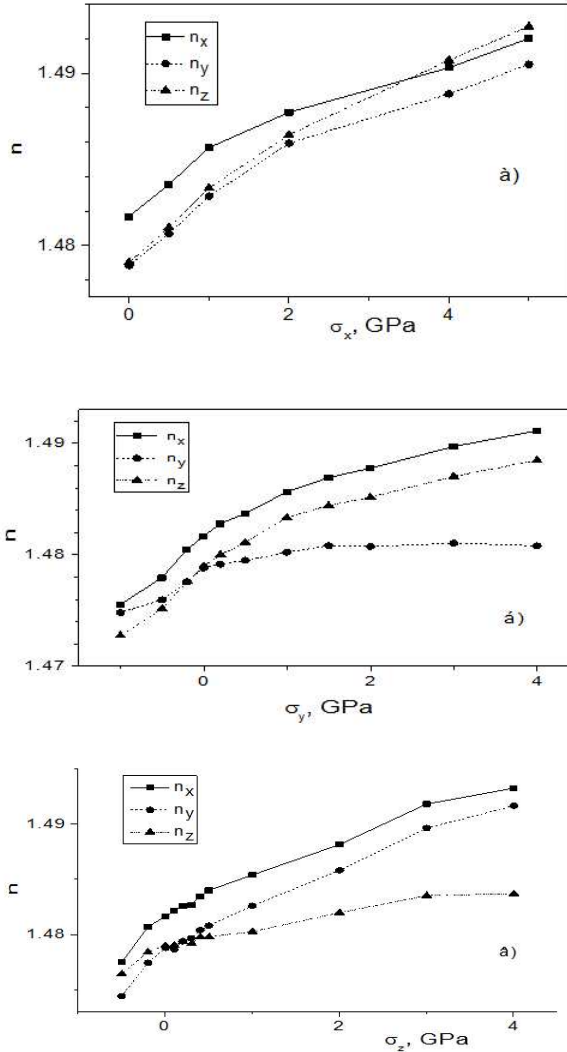


Рис. 25. Барична залежність показників заломлення $n_i(\sigma_j)$ ($i = x, y, z$) кристала K_2SO_4 для тисків σ_x (а), σ_y (б) і σ_z (в) [75, 76].

Установлено дві точки перетину кривих $n_i(\sigma_j)$ (ізотропні точки), $n_x = n_z$ за тисків $\sigma_x = 3.5$ ГПа (рис. 25, а) і $n_y = n_z$ при $\sigma_z = 0.2$ ГПа (рис. 25, в). Можна також отримати ізотропну точку $n_y = n_z$, але для тисків розширення $\sigma_y = -0.2$ ГПа (рис. 25, б).

Проаналізовано залежності $(n^2 - 1)V$ від відносної зміни об'єму V_0/V . Величина $(n^2 - 1)V$ є подібною до рефракції $R = (n^2 - 1)M/(n^2 + 2)/\rho$, яка водночас є пропорційною до поляризованості кристала $R = 4\pi N\alpha/3$ [79]. Тобто функціональна залежність величини $(n^2 - 1)V$ може бути подібною до функціональної залежності поляризованості.

Оцінено залежності $(n^2 - 1)V$ від V_0/V . Установлено, що максимальне відносне зменшення величини $(n^2 - 1)V$ у випадку зростання $(V_0/V)_x$ становить 0.5 %, тоді як для Y - і Z -осей вони є значно більшими (2 %). Отож чутливість електронної системи кристала до дії одновісного тиску вздовж X -осі є найменшою порівняно з відповідними тисками вздовж Y - і Z -осей.

Також у випадку стиснення вздовж Y - і Z -напрямів величина $(n^2 - 1)V$ для двох із трьох поляризацій світла майже не залежить від величини V_0/V . Окрім того, у випадку σ_y відбувається повільне зростання $(n^2 - 1)V$ залежно від V_0/V . Найбільші зміни величини $(n^2 - 1)V$ виявлено для напрямів, які збігаються з напрямками одновісного стиснення. І в цьому разі такі зміни є негативними для трьох осей. Це можна якісно інтерпретувати відштовхуванням електронних p -орбіталей за межами напрямку стиснення. Унаслідок цього відбувається зростання компонент p -орбіталей перпендикулярно до декартових координат.

ІХ. ТЕМПЕРАТУРНО-СПРЕКТРАЛЬНО-БАРИЧНІ ДІАГРАМИ ОДНОВІСНОГО СТАНУ КРИСТАЛІВ СУЛЬФАТУ КАЛІЮ

Температурні вимірювання $\Delta n_i(T)$ показали, що положення ІТ в напрямках X і Y не залежать від спектрального діапазону, і це дає змогу говорити про “ізо-спектральний” характер ізотропних точок у кристалі СК або точок з дуже великим значенням $d\lambda_0/dT \rightarrow \infty$. Останню обставину підтверджує спектральна залежність Δn_y для низки температур й одновісних напружень (рис. 26). Характер дисперсійних змін Δn_i в X -напрямі повністю подібний до відповідних змін в Y -напрямі, причому “ізо-спектральна ізотропна точка” тут виникає за температури 700 К.

Із підвищенням температури дисперсія Δn_y зменшується і за температури 617 К $\Delta n_y(\lambda) = 0$ одночасно для всього спектрального діапазону. Після ізотропної точки маємо практично дзеркальне відображення кривої в площині, яка проходить через нульові значення Δn_y . У гексагональній фазі змінюються знаки першої та другої похідних $d\Delta n_{y,x}/d\lambda$.

Із рис. 26 також видно, що одновісні напруження $\sigma_x = 200$ бар і $\sigma_z = 200$ бар зміщують дисперсійні криві в бік більших і менших значень Δn_y . Тим самим зміщується область існування ізотропного стану. Так, одновісне напруження $\sigma_x = 200$ бар зменшує Δn_y так, що “ізо-спектральність ізотропної точки” виникає за температури $T \sim 605$ К, тоді як напруження $\sigma_z = 200$ бар збільшує Δn_y так, що “ізо-спектральність ізотропної точки” виникає за температури $T \sim 630$ К [80].

На рис. 27 наведено температурно-баричні залежності ізотропних точок кристала в напрямках X і Y . Бачимо, що у випадку зростання одновісного тиску до 200 бар ІТ майже лінійно зміщуються в бік вищих або нижчих температур. Найчутливішого до впливу одновісних напружень є ізотропна точка в X -напрямі. Так під час одновісного стиснення вздовж

осі Z ІТ зміщується в бік вищих температур зі швидкістю $dT/d\sigma = \sim +0.13$ К/бар, тоді як під час стискування вздовж осі Y вона зміщується в бік нижчих температур зі швидкістю $dT/d\sigma = -0.15$ К/бар. Тобто одновісні напруження істотно розширюють температурний інтервал існування ізотропного стану цього кристала.

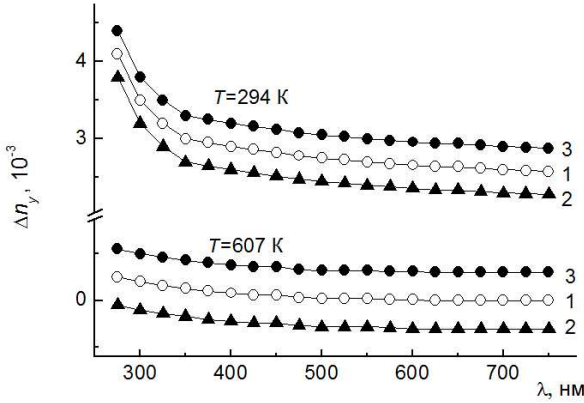


Рис. 26. Спектральні залежності двоприменезаломлення $\Delta n_y(\lambda)$ кристалів K_2SO_4 для різних температур: 1 — вільний; 2 і 3 — механічно затиснутий одновісними напруженнями (2 — $\sigma_x = 200$ бар і 3 — $\sigma_z = 200$ бар) [80].

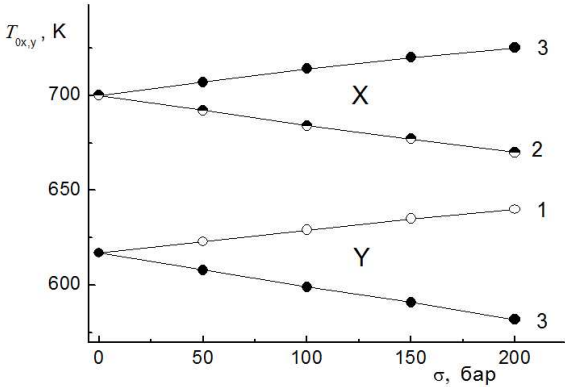


Рис. 27. Температурно-барична залежність ізотропного стану кристалів K_2SO_4 [80].

Оскільки обидві ізотропні точки виникають за певних температур для фіксованих значень одновісного стискування одночасно в широкому спектральному діапазоні від 350 до 750 нм, то їхню природу потрібно зв'язувати зі структурними перетвореннями. Однак, оскільки за таких умов кристал не стає оптично ізотропним по всіх напрямках, то виявлений ефект потрібно пов'язувати зі взаємними температурними або баричними змінами параметрів УФ і ГЧ осциляторів, які визначають дисперсійні, температурні і баричні залежності показників заломлення.

Для ІТ в Y -напрямі умова $\Delta n_y = 0$ виконуватиметься для фіксованої довжини хвилі або температури

залежно від напруження. Величину цих змін можна записати так:

$$\frac{d\Delta n_y}{d\sigma_m} \cdot \Delta\sigma_m = \left[\frac{dn_x}{d\sigma_m} - \frac{dn_z}{d\sigma_m} \right] \cdot \Delta\sigma_m \quad (25)$$

$$= \left[\frac{1}{2}(\pi_{3m}n_{30}^3 - \pi_{1m}n_{10}^3) \cdot \Delta\sigma_m = \left(\frac{\partial \Delta n}{\partial \lambda} \cdot \Delta \lambda \right) \right]_{\lambda_0 + \Delta \lambda}$$

Під час одновісного стискування вздовж осі X зміни поляризаційних констант можна записати так:

$$a_{11} - a_{10}^0 = \pi_{11}\sigma_1 \quad \text{і} \quad a_{33} - a_{30}^0 = \pi_{31}\sigma_1,$$

а зміну двоприменезаломлення:

$$\frac{d\Delta n_y}{d\sigma_x} = \frac{1}{2}(\pi_{31}n_3^3 - \pi_{11}n_1^3) \quad (26)$$

Тобто величину зміщень точок температурно-спектральної діаграми під час одновісного стискування σ_x будуть, насамперед, визначати п'єзооптичні константи π_{11} і π_{31} . Оскільки для кристала СК виявлені такі значення п'єзооптичних констант: $\pi_{11} = 1.9$, а $\pi_{31} = 1.7$ Бр, то зміщення ІТ під впливом σ_x у бік вищих температур забезпечуватимуть, головню, більші зміни n_x .

Під час одновісного стискування вздовж осі Z отримаємо:

$$\frac{d\Delta n_y}{d\sigma_z} = \frac{1}{2}(\pi_{33}n_3^3 - \pi_{13}n_1^3). \quad (27)$$

Оскільки $\pi_{13} = 1.1$ Бр, а $\pi_{33} = 1.4$ Бр, то зміщення ІТ у бік вищих температур під час одновісного стискування σ_z буде також, головню, визначати більші зміни показників заломлення n_x під впливом σ_z [81].

Подібні міркування стосуються також ІТ, яка виникає вздовж напрямку X . Під час одновісного стискування вздовж осі Y зміщення ІТ у бік вищих температур пов'язане з більшими змінами показників заломлення n_y під дією σ_y , тоді як під час одновісного стискування вздовж осі Z зміщення ІТ у бік вищих температур визначатиметься більшими змінами показників заломлення n_y під впливом σ_z .

Із використанням експериментально отриманих температурних і спектральних залежностей двоприменезаломлення кристалів СК для різних значень одновісного стискування побудовано узагальнені температурно-спектрально-баричні діаграми ізотропного стану кристалів сульфату калію (рис. 28).

Ці діаграми дають змогу знайти співвідношення між деформаціями оптичної індикатриси, зумовленої змінами температури за постійного напруження σ_m і довжини хвилі λ_{0i} , змінами одновісного напруження за постійної температури T і довжини хвилі λ , а також деформаціями, зумовленими змінами довжини хвилі за постійної температури T і одновісного напруження σ_m :

$$\int_{\sigma_2}^{\sigma_1} \frac{\partial[d(\sigma, T) \cdot \Delta n_x(\sigma, \lambda_{01}, T_1)]}{\partial \sigma} d\sigma = \int_{\lambda_{01}}^{\lambda_{02}} \frac{\partial[d(\sigma, T) \cdot \Delta n_x(\sigma, T_1, \lambda_{02})]}{\partial \lambda} d\lambda = \int_{T_2}^{T_1} \frac{\partial[d(\sigma, T) \cdot \Delta n_x(\sigma, T_1, \lambda_{02})]}{\partial T} dT, \quad (28)$$

де точки $(T_1, \lambda_{01}, \sigma_1)$ і $(T_2, \lambda_{02}, \sigma_2)$ відповідають двом довільним точкам узагальненої температурно-спектрально-баричної діаграми ізотропного стану кристала СК.

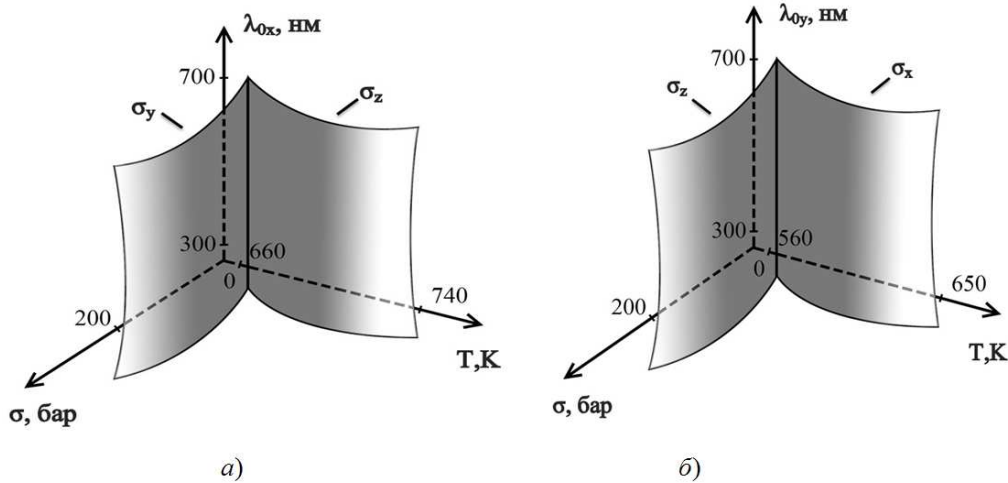


Рис. 28. Температурно-спектрально-баричні діаграми ізотропного стану кристала K₂SO₄: а) — X-напряв, б) — Y-напряв [55].

Ця діаграма дозволяє визначити ізотропний стан кристалів СК у певних температурному, спектральному і баричному діапазонах.

їв, а також установлювати величину природного або індукованого двопронезаломлення [82].

Х. МОЖЛИВОСТІ ПРАКТИЧНОГО ВИКОРИСТАННЯ КРИСТАЛІВ СУЛЬФАТУ КАЛІЮ

А. Використання досліджень деформації оптичної індикатриси для визначення оптичної якості анізотропних кристалів

Ідеальний кристал не має дефектів структури, і внутрішні електричні поля в ньому однорідні і змінюються за строго періодичним законом, який визначається симетрією кристала, відповідно однорідними є величини показників заломлення. У реальних кристалах наявність точкових дефектів, дислокацій, механічно напружених областей, двійників, доменів тощо приводить до локальних змін внутрішніх електричних полів, змін показників заломлення і відповідно до деформації оптичної індикатриси в дефектних ділянках. У сегнетоелектричних кристалах внутрішні електричні поля мають надзвичайно великі напруженості і, відповідно, визначають поляризованість кристалів, а відтак і величини показників заломлення. Отож, спостерігаючи за змінами показників заломлення в об'ємі кристала або за зміною форми його оптичної індикатриси, можна вибрати найбільш оптично однорідні області кристалів, придатні для виготовлення тих чи інших активних елементів оптоелектронних пристро-

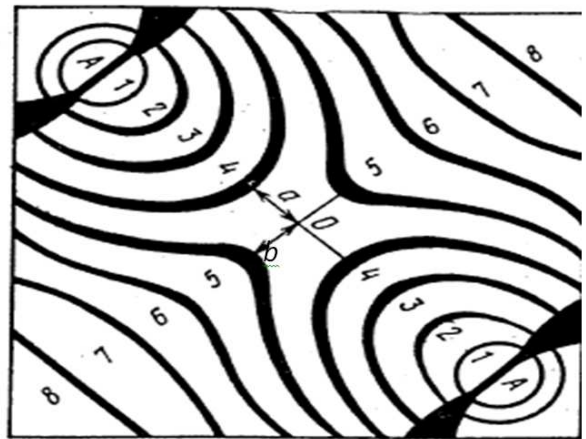


Рис. 29. Коноскопична фігура, яка спостігається для кристала K₂SO₄ у світлі гелій-неонового лазера з довжиною хвилі 632.8 нм: А та А' — точки виходу оптичних осей кристала; О — центр коноскопичної фігури; цифри на рисунку — порядкові номери інтерференційних мінімумів [82].

Запропоновано методику, яка базується на спостереженні коноскопичної інтерференційної картини, що виникає внаслідок проходження поляризованого світла крізь кристал, і апробовано її у процесі контролю оптичної однорідності монокристалів СК.

Схема для визначення оптичної однорідності крис-

талів коноскопічним методом складається із джерела світла, яким зазвичай слугує гелій-неоновий лазер з $\lambda = 632.8$ нм, схрещених поляризатора й аналізатора, виготовлених із високоякісного кальциту, між якими на столику, що може переміщуватися за двома координатами, розташовувався досліджуваний зразок. Поверхня зразка повинна бути перпендикулярною до напрямку поширення світла.

Коноскопічна фігура досліджуваного оптично дво-вісного кристала K_2SO_4 має вигляд чергування системи ізогир та ізохром (рис. 29). Визначити величини n_i можна за інтенсивністю світла, що пройшло крізь кристал, або виміривши відстані між інтерференційними смугами.

Різниця ходу між сусідніми мінімумами інтенсивності світла є кратною до цілого числа довжин хвиль і відповідно становить один порядок. Головним ізогірам коноскопічної картини — лініям мінімумів інтенсивності світла, які проходять через точки виходу оптичних осей A та A' , відповідає нульова різниця ходу, і вони, відповідно, мають нульовий порядок ($k = 0$). Це зумовлено тим, що вздовж напрямку оптичної осі двопронезаломлення кристала дорівнює нулеві ($n' - n'' = 0$). Загалом різниця ходу між точкою виходу оптичної осі (A чи A') та центром коноскопічної картини O не є цілим числом. Її можна записати як суму цілої частини Δ_1 та дробової частини Δ_2 : $\Delta = \Delta_1 + \Delta_2$. Величина $\Delta_1 = k_x \lambda$, де k_x — порядковий номер останнього мінімуму інтенсивності, спостережуваного на цьому відрізку, якщо відлік проводити від мінімуму в точці A (або A'), вважаючи, що йому відповідає $k = 0$.

Дробову частину різниці ходу можна знайти з вимірювань інтенсивності світла I_x . Оскільки різницю ходу визначають як $\Delta = \Delta_1 + \Delta_2 = (n' - n'')d$, а $\Delta_1 = k_x \lambda$ є цілим числом, то $I_x = I_0 \sin^2 \left(\Delta_2 \frac{\pi}{\lambda} \right)$, звідки

$$\Delta_2 = \frac{\lambda}{\pi} \arcsin \sqrt{\frac{I_x}{I_0}}. \quad (29)$$

Таким чином, величина двопронезаломлення дорівнює

$$n' - n'' = \frac{k_x \lambda + \Delta_2}{d} \text{ або } n' - n'' = \frac{k_x \lambda + \lambda - \Delta_2}{d}. \quad (30)$$

Нааявність двох формул для розрахунку двопронезаломлення зумовлена періодичністю зміни інтенсивності світла на величину I_x , яку реєструють для двох значень дробової частини різниці ходу: Δ_2 та $\lambda - \Delta_2$. Установити, яке значення дробової частини різниці ходу потрібно використовувати в конкретному випадку для розрахунку величини двопронезаломлення, можна зі спостережень коноскопічної фігури. Дробову частину різниці ходу можна обчислити через співвідношення відстаней a та b . Із геометричних міркувань величину інтенсивності світла можна записати так:

$$I_x = I_0 \sin^2 \left[\pi \left(\frac{a}{b+a} \right) \right], \quad (31)$$

де $(b+a)$ — відстань між k_x та $k_x + 1$ мінімумами.

Якщо порівняти вирази (30) та (32), то для дробової частини різниці ходу можна записати

$$\Delta_2 = \frac{a}{a+b} \lambda. \quad (32)$$

Отже, якщо на спостережуваній коноскопічній картині виміряти відстані b та a , то, знаючи товщину кристала та довжину хвилі світла, на якій проводиться спостереження, легко розрахувати величину двопронезаломлення за одним із виразів (31).

За допомогою пропонованого методу досліджено однорідності величини Δn_i кристала сульфату калію. Установлено, що значення Δn_i у різних точках пластини практично не відрізняються (зміни відбуваються в сьомому знаку після коми), що свідчить про добру оптичну якість кристалів, а також про придатність цього методу для контролю оптичних характеристик оптично дво-вісних кристалів.

В. Використання кристалів сульфату калію для зміни параметрів фотоелектронної емісії з вуглецевих конденсатів

Актуальним на сьогодні є дослідження напруженості електричного поля в космічній плазмі. З цією метою використовують вуглецеві плівки. Однак під час роботи поверхні, покриті вуглецевим конденсатом, піддаються жорсткому електромагнітному опроміненню квантами з енергіями $h\nu \gg 6$ еВ, що приводить до зростання їх поверхневого потенціалу. Одним з методів зменшення потенціалу заряджання робочих поверхонь за рахунок фотоелектронної емісії може слугувати покриття їх шаром прозорого діелектрика [83]. Запропоновано використати сульфат калію для покриття вуглецевих плівок із метою зменшення інтегрального струму фотоелектронів із таких конденсатів [84].

Оскільки кристали СК пропускають УФ-випромінювання з енергіями до 7.6 еВ, то дослідження параметрів фотоелектронної емісії системи “склографіт–тонкий шар СК” є цікавим з погляду зменшення потенціалу заряджання такої системи порівняно зі склографітом. Для цього на склографіт йонно-плазмовим методом напильють плівки СК. Товщина плівки, яку оцінювали за допомогою металографічного методу, становила близько 0.5 мкм. За термічного відпалу в атмосфері аргону за температури 970 К упродовж 8 год аморфна структура плівок СК перетворюється в мікроструктурну, що підтверджено рентгеноструктурними дослідженнями на установці ДРОН-2. Стехіометричні дослідження плівок СК, проведені на установці КАМЕВАХ, показали, що стехіометрія після температурного відпалу за калієм виконується повністю, але є незначний надлишок кисню (близько 2%) і нестача сірки (близько 1.8%).

У разі опромінення системи “склографіт–тонкий шар СК” її потенціал електричного заряджання може

зменшуватися за рахунок таких факторів: а) у спектральній ділянці прозорості тонкого шару СК зменшення потенціалу відбуватиметься за рахунок гальмування вибитих зі склографіту фотоелектронів у шарі СК; б) у спектральній ділянці власного поглинання СК ($h\nu > 7.6$ еВ) фотоемісія відбуватиметься зі шару СК; в) за рахунок нижчого значення квантового виходу фотоемісії у СК, ніж у склографіті.

Установлено, що тонкий шар СК ($d \sim 0.5$ мкм) передусім визначає характер фотоелектронного спектра системи “склографіт–СК”. Це впливає з того, що фотоелектронний спектр такої системи є подібним до спектру кристала СК, ніж до спектра склографіту. Інтегральний струм фотоемісії, який визначають за максимальною частотою імпульсів вторинного електронного помножувача, для склографіту ($N_{\text{макс}} \approx 2 \cdot 10^4$ Гц) є більшим від струму для системи “склографіт–шар СК” ($N_{\text{макс}} 0.8 \cdot 10^4$ Гц).

Тобто тонкий шар СК ($d \sim 0.5$ мкм), який нанесено на склографіт, суттєво зменшує середню енергію фотоелектронів. Це спричиняє зменшення потенціалу заряджання поверхні, що, своєю чергою, підвищує ефективність роботи відповідних пристроїв на основі вуглецевих конденсатів.

ХІ. ПІДСУМКИ

1. Доведено, що електронна підсистема кристалів K_2SO_4 суттєво реагує на зміни температури та одновісних механічних тисків. Установлено, що одновісний тиск не змінює характеру залежностей $\Delta n_i(\lambda)$ і $\Delta n_i(T)$, а лише величину $d\Delta n_i/d\lambda$, а також $d\Delta n_i/dT$.

2. Виявлено, що в точці інверсії знака двопронезаломлення поряд із підвищенням симетрії тензора другого рангу ε_{ij} підвищується симетрія тензора π_{ijkl} , що проявляється в перетині кривих $\pi_{13}(T)$ і $\pi_{31}(T)$, а також $\pi_{21}(T)$ і $\pi_{32}(T)$ за температур, які відповідають положенню їхніх ізотропних точок.

3. З'ясовано генетичне походження смуг власного поглинання кристалів K_2SO_4 та їх зміни під впливом одновісного тиску. Зокрема: дві верхні енергетичні смуги ВЗ кристала сформовані p -станами кисню. Дно зони провідності сформоване s -станами калію.

Установлено, що одновісні тиски $\sigma < 1.5$ ГПа уздовж кристалофізичних напрямів спричиняють збільшення ширини ЗЗ E_g кристала K_2SO_4 : $dE_g/d\sigma_x = 0.080$ еВ/ГПа, $dE_g/d\sigma_y = 0.058$ еВ/ГПа і $dE_g/d\sigma_z = 0.054$ еВ/ГПа. Зростання E_g виявлено і у випадку гідростатичного стискування кристала.

4. Показано, що температурна залежність показників заломлення кристалів K_2SO_4 в околі фазового переходу спричиняється також точковими дефектами структури та дефектами типу “випадкове поле”. Виявлено баричне зміщення температурного інтервалу проміжної фази поблизу ФП. Така поведінка зумовлена впливом одновісних напружень на структуру кристала, а саме, на повертання і упорядкування тетраедрів, які є домінуючим механізмом фазового переходу в цьому кристалі.

5. Баричні зміни показників заломлення кристалів K_2SO_4 зумовлені зміною параметрів осциляторів (74%) та густини ефективних осциляторів (26%) кристалів.

6. Побудовано узагальнену температурно-спектрально-баричну діаграму ізотропного стану кристала K_2SO_4 , що матиме практичне значення для використання цього кристала як датчика температури або одновісного тиску. Запропоновано спосіб контролю величини Δn_i оптично двовісних кристалів, оснований на вимірюванні параметрів коноскопичної картини. Показано, що тонкий шар сульфату калію, який нанесено на склографіт, суттєво зменшує потенціал поверхні й підвищує ефективність роботи пристроїв на основі вуглецевих конденсатів для дослідження напруженості електричного поля в космічній плазмі.

Загалом, в огляді охоплено роботи переважно з доступної ділянки спектра й температур. Перехід в область низьких частот і температур дасть змогу простежити подальші зміни структури та вплив фонної підсистеми на електронну поляризованість кристалів СК. Виявлення радіаційних дефектів допоможе перевірити висновки про їх роль у температурному ході спонтанної деформації в околі ФП та інші властивості кристала, пов'язані з рухливістю тетраедричних груп кристалів СК.

-
- [1] Г. А. Смоленский, *Физика сегнетоэлектрических явлений* (Наука, Ленинград, 1985).
- [2] М. Лайнс, А. Гласс, *сегнетоэлектрики и родственные им материалы* (Мир, Москва, 1981).
- [3] H. Arnold, W. Kurtz, A. Richter-Zinnius, J. Bethke, *Acta Crystallogr. B* **37**, 1643 (1981).
- [4] M. Mijake, S. Iwai, *Phys. Chem. Mater.* **7**, 211 (1981).
- [5] S. Shiozaki, A. Sawada, J. Ishibashi, *J. Phys. Soc. Jpn* **43**, 1314 (1977).
- [6] F. A. I. El-Kabbany, *Phys. Status Solidi A* **58**, 373 (1980).
- [7] A. I. Berg, H. Tuinstra, *Acta Crystallogr. B* **34**, 3177 (1978).
- [8] S. R. Jin, S. J. Sweeney, A. R. Adams, T. Higashi, H. Riechert, *Phys. Status Solidi B* **235**, 491 (2002).
- [9] S. C. Jones, B. A. M. Vaughan, Y. M. Gupta, *J. Appl. Phys.* **90**, 4990 (2001).
- [10] S. C. Jones, M. C. Robinson, Y. M. Gupta, *J. Appl. Phys.* **93**, 1023 (2003).
- [11] K. Uchino, S. Nomura, *Phys. Rev. B* **29**, 6921 (1986).
- [12] J. Fousek, *Ferroelectrics* **20**, 11 (1978).
- [13] V. Yo. Stadnyk, M. O. Romanyuk, *Ferroelectrics* **317**, 255 (2005).
- [14] V. Yo. Stadnyk, M. O. Romanyuk, *Ferroelectrics* **317**, 287 (2005).
- [15] Н. А. Романюк, З. М. Урсул, В. М. Габа, Б. В. Анд-

- риевский, в сб. *Оптика анизотропных сред* (Изд-во МФТИ, Москва, 1985), с. 41.
- [16] М. О. Романюк, *Практикум з кристалооптики і кристаллофізики* (ЛНУ ім. І. Франка, Львів, 2012).
- [17] И. С. Желудев, В. М. Габа, Н. А. Романюк, З. М. Урсул, Изв. АН СССР, сер. физ. **7**, 386 (1986).
- [18] Н. А. Романюк, В. М. Габа, З. М. Урсул, В. И. Стадник, Опт. спектроск. **62**, 94 (1987).
- [19] K. S. Aleksandrov, V. V. Beznosikov, D. H. Blat, Ferroelectrics **95**, 3 (1989).
- [20] Ш. Савада, Ш. Хироцу, Т. Сузуки, Изв. АН СССР, сер. физ. **41**, 656 (1977).
- [21] M. Miyake, M. Matsumo, M. Hata, Phys. Chem. Minerals **7**, (1981).
- [22] В. М. Габа, И. С. Желудев, Н. А. Романюк, А. М. Костецкий, Изв. АН СССР, сер. физ. **47**, 633 (1983).
- [23] В. Г. Плеханов, В. С. Осминин, Опт. спектроск. **39**, 604 (1975).
- [24] В. Г. Плеханов, В.С. Осминин, Опт. спектроск. **38**, 120 (1975).
- [25] В. Г. Шолох, А. И. Комяк, Н. И. Алекшкевич, Журн. прикл. спектроск. **42**, 400 (1987).
- [26] R. Manne, J. Chem. Phys. **46**, 4645 (1967).
- [27] J. A. Connor, I. H. Hillier, V. R. Sanders, Mol. Phys. **23**, 81 (1972).
- [28] R. Prins, J. Chem. Phys. **61**, 2580 (1974).
- [29] K. H. Johnson, F. C. Smith, Chem. Phys. Lett. **7**, 541 (1970).
- [30] Б. В. Андриевский, В. Ю. Курляк, Н. А. Романюк, З. М. Урсул, Опт. спектроск. **66**, 623 (1989).
- [31] В. Ю. Курляк, Б. В. Андриевский, М. О. Романюк, В. Ф. Вахулович, Вісн. Львів. ун-ту. Сер. фіз. **22**, 68 (1989).
- [32] . S. Saito, R. Onaka, Ferroelectric **1/4**, 553 (1978).
- [33] Б. В. Андриевский, В. Ю. Курляк, Н. А. Романюк, Изв. АН СССР. Сер. физ. **53**, (1989).
- [34] Б. В. Андриевский, В. Ю. Курляк, Н. А. Романюк, В. И. Стадник, в *Тезисы IX Всесоюз. конф. "Физика вакуумного ультрафиолета и его взаимодействия с веществом"*, Томск, 1991 (Изд-во Моск. ун-та, Москва, 1991), с. 41.
- [35] M. V. Kurik, Phys. Status Solidi A **8**, 3 (1971).
- [36] H. Sumi, A. Sumi, J. Phys. Soc. Jpn **56**, 2211 (1987).
- [37] V. A. Aliev, E. F. Bagirzade, N. Z. Gazanov, Phys. Status Solidi A **143**, 155 (1987).
- [38] F. A. I. El-Kabbany, Phys. Status Solidi A **67**, 339 (1981).
- [39] F. Meserole, J. C. Decius, R. E. Carlson, Spectrochim. Acta A **30**, 2179 (1974).
- [40] M. Ishigame, S. Jamashita, Phys. Status Solidi B **116**, 49 (1983).
- [41] R. E. Hester, K. Krishuan, J. Chem. Phys. **49**, 4356 (1978).
- [42] В. И. Стадник, Н. А. Романюк, О. З. Чиж, Опт. спектроск. **102**, 689 (2007).
- [43] Б. Г. Мицик, *Фотопружність анизотропних матеріалів* (Ліга-Прес, Львів, 2012).
- [44] V. Yo. Stadnyk, M. O. Romanyuk, O. Z. Chyzh, V. F. Vachulovych, in *VIII Ukrainian-Polish and III East-European Meeting on Ferroelectrics Physics, Lviv, Ukraine: Book of Abstracts* (Lviv, 2006), p. 119.
- [45] В. Й. Стадник, О. З. Кашуба, Р. С. Брезвин, І. М. Матвійшин, М.Я. Рудиш, Укр фіз. журн. **58**, 855 (2013).
- [46] V. Yo. Stadnyk, M. O. Romanyuk, Ferroelectrics **317**, 255 (2005).
- [47] V. Y. Stadnyk, M. O. Romanyuk, M. R. Tuzyak, V. Yu. Kurlyak, Ukr. J. Phys. **54**, 587 (2009).
- [48] V. Yo. Stadnyk, O. S. Kushnir, R. S. Brezvin, V. M. Gaba, Opt. Spectrosc. **106**, 614 (2009).
- [49] К. С. Александров, Б. В. Безноси́ков, *Структурные фазовые переходы в кристаллах* (Наука, Новосибирск, 1993).
- [50] Б. В. Безноси́ков, К. С. Александров, *Кристаллохимические закономерности изменения структур, родственных типу α - K_2SO_4* (Наука, Красноярск, 1994).
- [51] Y. Makita, A. Sawada, Y. Takagi, J. Phys. Soc. Jpn **49**, 429 (1980).
- [52] A. Sawada, Y. Makita, Y. Takagi, J. Phys. Soc. Jpn **41**, 174 (1976).
- [53] В. Стадник, В. Габа, *Рефрактометрия діелектричних кристалів з несумірними фазами* (Ліга-Прес, Львів, 2010).
- [54] Б. Г. Мицик, Н. А. Романюк, Укр. физ. журн. **25**, 538 (1983).
- [55] В. И. Стадник, Н. А. Романюк, Б. В. Андриевский, Р. С. Брезвин, О. З. Кашуба, Опт. спектроск. **115**, 94 (2013).
- [56] В. И. Стадник, О.З. Кашуба, Р. С. Брезвин, Б. В. Андриевский, В. М. Габа, Кристаллография **59**, 101 (2014).
- [57] V. Yo. Stadnyk, M. O. Romanyuk, O. Z. Chyzh, V. F. Vachulovych, Condens. Matter Phys. **10**, 45 (2007).
- [58] T. S. Moss, *Optical properties of semiconductors* (Butterworths, London, 1961).
- [59] V. M. Gaba, V. Y. Stadnyk, O. S. Kushnir, O. Z. Chyzh, Opt. spectrosc. **110**, 967 (2011).
- [60] N. R. Ivanov, A. P. Levanyuk, S. A. Minyukov, J. Kroupa, J. Fousek, J. Phys.: Condens. Mat. **2**, 5777 (1990).
- [61] A. P. Levanyuk, A. S. Sigov, *Defects and structural phase transitions* (Gordon and Breach, New York, 1988).
- [62] А. П. Леванюк, Изв. АН СССР. Сер. физ. **29**, 879 (1965).
- [63] А. А. Исавердиев, А. П. Леванюк, А. С. Сигов, Физ. тверд. тела **31**, 184 (1989).
- [64] A. Oleaga, A. Salazar, M. Massot, Yu. M. Vysochanskii, Termochim. Acta **459**, 73 (2007).
- [65] Б. А. Струков, А. П. Леванюк, *Физические основы сегнетоэлектрических явлений в кристаллах* (Наука, Москва, 1983).
- [66] M. M. Maior, P. H. M. van Loosdrecht, van H. Kempen, S. B. Molnar, V. Yu. Slivka, Physica B **202**, 152 (1994).
- [67] Y. Makita, A. Sawada, Y. Takagi, J. Phys. Soc. Jpn **41**, 167 (1976).
- [68] М. О. Романюк, Б. В. Андриевський, В. Й. Стадник, О. С. Кушнір, Журн. фіз. досл. **17**, 3701 (2013).
- [69] S. J. Clark *et al.*, Z. Kristallogr. **220**, 567 (2005).
- [70] J. P. Perdew, J. A. Chevary, S. H. Vosko, Phys. Rev. B **46**, 6671 (1992).
- [71] D. Vanderbilt, Phys. Rev. B **41**, 7892 (1990).
- [72] J. A. McGinney, Acta Crystallogr. B **28**, 2845 (1972).
- [73] K. Doll, G. Zwicky, J. Phys. Chem. A **105**, 8500 (2001).
- [74] B. Andriyevsky, K. Doll, J. Phys. Chem. Solids. **70**, 84 (2009).
- [75] B. Andriyevsky, W. Ciepluch-Trojanek, V. Stadnyk,

- M. Tuzyak, M. Romanyuk, V. Kurlyak, *J. Phys. Chem. Solids*. **68**, 1892 (2007).
- [76] B. Andriyevsky *et al.*, *Comp. Mater. Sci.* **79**, 442 (2013).
- [77] I. V. Kityk, *Physica B* **262**, 170 (1999).
- [78] P. Smok, I.V. Kityk, J. Berdowski, *Physica B* **328**, 163 (2003).
- [79] M. Born, E. Wolf, *Principles of Optics* (Pergamon, Oxford, 1984).
- [80] О. Кашуба, В. Стадник, І. Матвіїшин, *Електрон. інформ. технол.* **3**, 40 (2013).
- [81] V. Yo. Stadnyk, M. O. Romanyuk, Z. O. Kogut, O. Z. Kashuba, in *Abstracts of VIII International school-conference "Actual problems of semicond. Physics", Drohobych, 2013*, p. 112.
- [82] Я. В. Бурак *та ін.*, *Укр. фіз. журн.* **36**, 1638 (1991).
- [83] B. Fenerbacher, B. Fitton, *J. Appl. Phys.* **43**, 1563 (1972).
- [84] Б. В. Андриевский, В. Ф. Вахулович, В. Ю. Курляк, Н. А. Романюк, *Опт. спектроск.* **65**, 136 (1988).

REFRACTOMETRY OF UNIAXIALLY LOADED K₂SO₄ CRYSTALS

M. O. Romanyuk¹, V. Yo. Stadnyk¹, V. Yu. Kurlyak¹, B. Andriyevskiy², O. S. Kushnir³, R. S. Brezvin¹

¹*Faculty of Physics, Ivan Franko National University of Lviv,*

8, Kyryla i Mefodija St., Lviv, UA-79005, Ukraine, e-mail: vasylstadnyk@ukr.net,

²*Koszalin University of Technology, 2, Śniadeckich St., Koszalin, 75-543 Poland,*

³*Faculty of Electronics, Ivan Franko National University of Lviv,*

107, Tarnavsky St., Lviv, UA-79005, Ukraine

We describe the effect of uniaxial pressures on the refractive indices n_i , the birefringences Δn_i , and the characteristics of optical oscillators for K₂SO₄ crystals. The uniaxial compression is shown not to change the nature of the dispersion effect but to influence only its magnitudes $dn_i/d\lambda$ and $d\Delta n_i/d\lambda$. It is established that the increase in n_i due to the uniaxial pressure is mainly caused by changing parameters of the oscillators and their effective density. We find that a simultaneous application of the pressures can lead to the appearance of new isotropic states in K₂SO₄ crystals. We have also found significant baric shifts of the ferroelastic phase transition (PT) point and the temperature interval where an intermediate phase exists near that PT. We have calculated spectral and temperature changes in the absolute piezooptic constants of K₂SO₄ crystals and have found intersections of $\pi_{13}(T)$ and $\pi_{31}(T)$ curves and $\pi_{21}(T)$ and $\pi_{32}(T)$ curves at the temperatures that correspond to positions of their isotropic points. The electronic band structure of K₂SO₄ is calculated, and the nature of their valence and conduction bands is ascertained. The uniaxial pressures $\sigma < 1.5$ GPa applied along the principal crystallographic directions impose an increasing bandgap E_g . The experimental results obtained for the refractive indices near the PT are shown to be satisfactorily described in the framework of phenomenological approach of a first fluctuation correction to the Landau theory when taking into account the influence of point structural defects on the $n_i(T)$ behavior in the vicinity of small relative temperatures. A generalized temperature-spectral-baric diagram of the isotropic state is constructed for the K₂SO₄ crystals. A method for monitoring the Δn_i magnitude in optically biaxial crystals is suggested, which is based on the measurements of the conoscopic pattern parameters.