

ЗМІНИ ТЕРМІЧНИХ І РЕФРАКТИВНИХ ПАРАМЕТРІВ КРИСТАЛІВ ГРУПИ СУЛЬФАТІВ У ДІЛЯНЦІ ФАЗОВОГО ПЕРЕХОДУ

П. А. Щепанський¹ , В. Й. Стадник¹ , І. А. Пришко¹, Р. С. Брезвін¹ , О. Р. Онуфрив², З. Когут^{3,4} 

¹Львівський національний університет імені Івана Франка,
вул. Драгоманова, 19, Львів, 79005, Україна
e-mail: vasylstadnyk@ukr.net

²Український національний лісотехнічний університет,
вул. Генерала Чупринки, 103, 79057 Львів, Україна

³Ченстоховський політехнічний університет,
вул. Домбровського 69, 42-201 Ченстохова, Польща

⁴Національний університет "Львівська політехніка",
вул. Устияновича 5, Львів, 79013, Україна

(Отримано 03 листопада 2023 р.; в остаточному вигляді — 03 грудня 2023 р.; прийнято до друку — 20 грудня 2023 р.;
опубліковано онлайн — 12 лютого 2024 р.)

На прикладі кристала Rb_2SO_4 досліджено зміни термічного розширення та показників заломлення n_i кристалів групи $AB\text{SO}_4$ у ділянці фазових переходів. Установлено, що з підвищенням температури лінійні розміри кристалів зростають: у напрямку виникнення сегнетоеластичної деформації ці зміни найбільші. Розраховано температурну залежність спонтанної деформації $\delta\chi_z$ і виявлено, що з підвищенням температури величина $\delta\chi_z$ параболічно зменшується.

За допомогою диференціального термічного аналізу виявлено чітку аномалію на дериватограмі за температури 923 К, що відповідає положенню точки фазового переходу (ФП), який має ендотермічний характер. Виявлено втрату маси зразка, що зумовлено термічним розпадом йонів OH_3^+ , а також емісією молекул H_2 і O_2 .

Під час ФП не виявлено стрибкоподібних змін $n_i(T)$, що характерно для ФП 2-го роду. Отримано значення спонтанних змін показників заломлення $\delta n_i^s(T)$ та оцінено критичний індекс змін $\delta n_i^s(T)$ в околі ФП ($\beta = 0.21$), що узгоджується з термодинамічною теорією Ландау для ФП. Розраховано температурну зміну електронної поляризованості $\alpha_i(T)$ та виявлено, що в ділянці ФП залежності $\alpha_i(T)$ мають складний аномальний характер: з підвищенням температури вони дещо зменшуються, а після ФП $\alpha_i(T)$ практично не змінюються з температурою.

Ключові слова: термічне розширення, спонтанна деформація, диференціальний термічний аналіз, показник заломлення, критичний індекс, електронна поляризованість.

DOI: <https://doi.org/10.30970/jps.28.1701>

I. ВСТУП

Діелектричні кристали групи $AB\text{SO}_4$ ($A, B = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}, \text{Cs}, \text{Rb}, (\text{NH}_4)$) є перспективними матеріалами для функціональної оптоелектроніки (сенсори тиску, температури, оптичні фільтри, пристрої керування електромагнітним випромінюванням тощо). Щоб використовувати ці кристали як відповідні активні елементи, потрібні точні значення їхніх оптичних параметрів, включно з інформацією щодо температурних змін останніх.

Раніше для низки кристалів цієї групи досліджено температурні зміни показників заломлення $n_i(T)$, двопронезаломлення $\delta n_i(T)$ та лінійного розширення $\frac{\Delta l}{l_0}(T)$. Виявлено значні аномалії під час ФП, а також наявність ізотропних точок (ІТ) — рівності показників заломлення для різних кристалофізичних напрямків за фіксованої довжини хвилі [1–9].

Дослідження властивостей цих фероїків актуальні, оскільки багато представників групи $AB\text{SO}_4$ поки що недостатньо вивчені. До таких належить кристал сульфату рубідію (СР) Rb_2SO_4 , якому властивий фазовий перехід (ФП) з псевдогексагональної в орторомбічну фазу ($P3m1 \rightarrow Pnam$) за температури $T_C \approx 922$ К [10–12]. Це оптично двовісний кристал,

для якого за кімнатної температури кут між оптичними осями становить $2V = 41.5^\circ$.

Раніше дослідили кристалічну структуру СР та з'ясували, що отримані кристали мають просторову групу симетрії $Pnma$ з такими уточненими параметрами ґратки: $a = 7.82079(10)$ Å, $b = 5.97778(7)$ Å, та $c = 10.44040(13)$ Å. Зонно-енергетична структура кристала має заборонену зону прямого типу ($E_g = 4.89$ eV) та слабку дисперсію енергетичних рівнів. З'ясовано, що для кристала Rb_2SO_4 , як і для багатьох інших кристалів групи A_2BX_4 , вершина валентної зони сформована $2p$ -станами атомів кисню, а дно зони провідності — $4s$ -електронами рубідію [13].

Також дослідили спектральну (300–700 нм) і температурну (300–77 К) залежності двопронезаломлення Δn_i та показників заломлення n_i кристала. Виявлено, що залежності $n_i(T)$ нелінійно зростають з пониженням температури, причому $|dn_z/dT| > |dn_x/dT| \geq |dn_y/dT|$. За кімнатної температури для $\lambda = 500$ нм виявлено перетин кривих $n_z(T)$ і $n_y(T)$, а за температури 85 К — перетин кривих $n_z(T)$ і $n_x(T)$, що свідчить про наявність другої ізотропної точки в цьому кристалі. З'ясовано, що дисперсія $\delta n_i(\lambda)$ є нормальною $d(\Delta n_i)/d\lambda < 0$, так що $d(\Delta n_x)/d\lambda > d(\Delta n_z)/d\lambda > d(\Delta n_y)/d\lambda$. Проаналізовано темпера-



турні трансформації оптичної індикатриси кристала сульфату рубідію за пониження температури, а саме: переходи з оптично двовісного в оптично одновісний стан.

Однак у літературі відсутні відомості про діелектричні параметри кристала Rb_2SO_4 поблизу точок ФП, де виявляється критична поведінка та флуктуації параметра порядку. Тому метою цієї роботи є точне встановлення точки ФП методом диференціального термічного аналізу та вивчення змін термічного розширення й показників заломлення в околі ФП. Порівняння отриманих результатів з відомими для ізоморфних кристалів групи ABSO_4 дасть змогу з'ясувати вплив катіонного заміщення $\text{Rb}^+ \rightarrow (\text{NH}_4)^+ \rightarrow \text{Na}^+ \rightarrow \text{K}^+$ на діелектричні параметри кристалів групи ABSO_4 з метою зміни та прогнозування фізичних параметрів кристалів цієї групи як активних елементів приладів функціональної оптоелектроніки.

Окрім того, аналіз температурних змін показників заломлення в околі ФП дасть змогу встановити вплив критичних флуктуацій та неоднорідностей матеріалів, пов'язаних з дефектами структури, і одержати якісні висновки стосовно типу цих дефектів.

II. МЕТОДИКА ДОСЛІДЖЕНЬ

Досліджувані кристали отримано методом повільного випаровування за кімнатної температури водного, багатократно рекристалізованого розчину солей чистого сульфату рубідію Rb_2SO_4 . Розчин був кімнатної температури, яку контролювали термостатом з точністю 0.5 К. Вирощували зі спонтанно утворених зародків із псевдо-гексагональною морфологією упродовж 20 діб. Отримані кристали були хорошою оптичної якості й мали форму видовженої призми розміром приблизно $6 \times 8 \times 8$ мм.

Термічне розширення кристалів Rb_2SO_4 досліджували за допомогою кварцового дилатометра, а коефіцієнт термічного розширення α визначали за формулою [14–19]:

$$\alpha = \frac{1}{l_0} \left(\frac{\Delta l}{\Delta T} \right)_P, \quad (1)$$

де l_0 — початкові розміри кристала; Δl — зміна розмірів кристала зі зміною температури на ΔT ; P — зовнішній тиск.

Ця установка дає змогу вимірювати термічне розширення зразків із розмірами у межах кількох сантиметрів, а відносні зміни розмірів зразка визначати з точністю 0.001 мм. Вимірювали температуру за допомогою термопар хромель-алюмель. Тривалість стабілізації для кожної температурної точки становила декілька хвилин.

Щоб визначити термовластивості, використано дериватограф Q-1000 (Угорщина), в основу роботи якого закладено термографічне вимірювання маси (ТГ) та температури (Т) досліджуваного зразка за безперервного рівномірного програмованого підвищення

температури середовища, у якому є зразок. Конструктивно дериватограф дає змогу одночасно на стрічці самописця реєструвати швидкість зміни маси зразка (ДТГ) та, використовуючи диференційно включені термопари для вимірювання температури зразка й речовини через порівняння, реєструвати теплові ефекти (ДТА), що супроводжують фізико-хімічні зміни в зразку під час його нагрівання.

Температурно-спектральні залежності показників заломлення кристалів досліджували відомим фотографічним методом Обреїмова [20–22], який базується на тому, що під час проходження паралельного світлового пучка променів уздовж межі плоскопаралельної кристалічної пластинки й зовнішнього середовища з показником заломлення $n_{\text{ен}}$ виникає різниця ходу:

$$\Delta = d(n_{\text{кр}} - n_{\text{ен}}). \quad (2)$$

Світлові пучки, які пройшли через зразок і середовище, частково перекриваються й будуть інтерферувати, і показник заломлення досліджуваного кристала можна записати так:

$$n_{\text{кр}}(\lambda) = 1 + k\lambda/d. \quad (3)$$

Тут $n_{\text{кр}}$ і d — показник заломлення й товщина досліджуваного зразка відповідно; λ — довжина хвилі, k — порядок інтерференційного екстремуму.

III. РЕЗУЛЬТАТИ ТА ОБГОВОРЕННЯ

На рис. 1 наведено термічне розширення кристалів Rb_2SO_4 у діапазоні від кімнатної температури до 1050 К. Бачимо, що з підвищенням температури лінійні розміри зростають. Для X - і Y -напрямків ці зміни не значні й практично однакові $\alpha_{X,Y} = \frac{1}{l_0} \left(\frac{\Delta l}{\Delta T} \right) \sim 2.1 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ і $1.9 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ відповідно. У Z -напрямку — напрямку виникнення сегнетоеластичної деформації — ці зміни значні. Так, в інтервалі температур 293. . . 780 К величина $\alpha_Z \sim 4.2 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$, а в околі ФП $\alpha_Z \sim 24.6 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$. У вихідній параелектричній фазі всі коефіцієнти термічного розширення стали й практично рівні між собою — $\alpha_i \sim 0.7 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$.

На цьому ж рисунку наведено температурну залежність спонтанної деформації $\delta\chi_z$ для Z -напрямку кристалів Rb_2SO_4 , отриману як результат віднімання екстрапольованих значень $\left(\frac{\Delta l}{l_0} \right)_i(T)$ з параелектричної й відповідних значень із сегнетоелектричної фаз. Бачимо, що з підвищенням температури величина $\delta\chi_z$ параболічно зменшується так, що за температури ФП $\delta\chi_z = 0$.

На рис. 2 наведено дериватограму кристала СР. Бачимо, що за температури 923 К спостерігається стрибкоподібна зміна залежності. Вона відповідає положенню точки ФП, який має ендотермічний характер. Зауважимо, що вимірювали температуру зразка термопарою через стінки в заглибленні тигля, який контактує з внутрішніми шарами зразка на великій поверхні, а стінки тигля з платини мають велику теплопровідність, сприймають і досить точно передають

зміни температури зразка. Повітряний простір між стінками заглиблення тигля й порцеляновим стрижнем, який підтримує терморпарі, завдяки незначній теплоємності сприймає температуру платинових стінок. Терморпара заміряє температуру вказаного повітряного простору, що дає змогу вирівнювати нерів-

номірності температури всередині зразка. Під час вимірювання температури в заглибленні тигля ця терморпара завжди розміщена в центрі заглиблення, яке має велику поверхню контакту з матеріалом, тому в цьому разі завжди заміряється середня температура внутрішнього шару матеріалу.

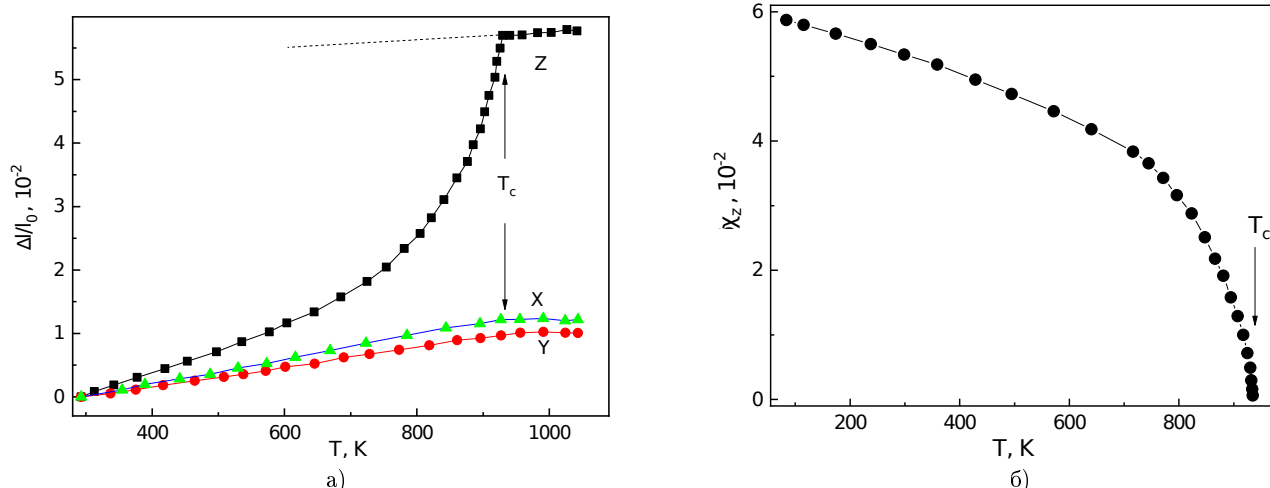


Рис. 1. Температурна залежність лінійного розширення вздовж кристалооптичних напрямів X, Y та Z (а) та спонтанної деформації для Z-напряму (б) кристалів Rb₂SO₄

Fig. 1. Temperature dependence of linear expansion along the crystal optical directions X, Y and Z (a) and spontaneous deformation for the Z-direction (b) of Rb₂SO₄ crystals

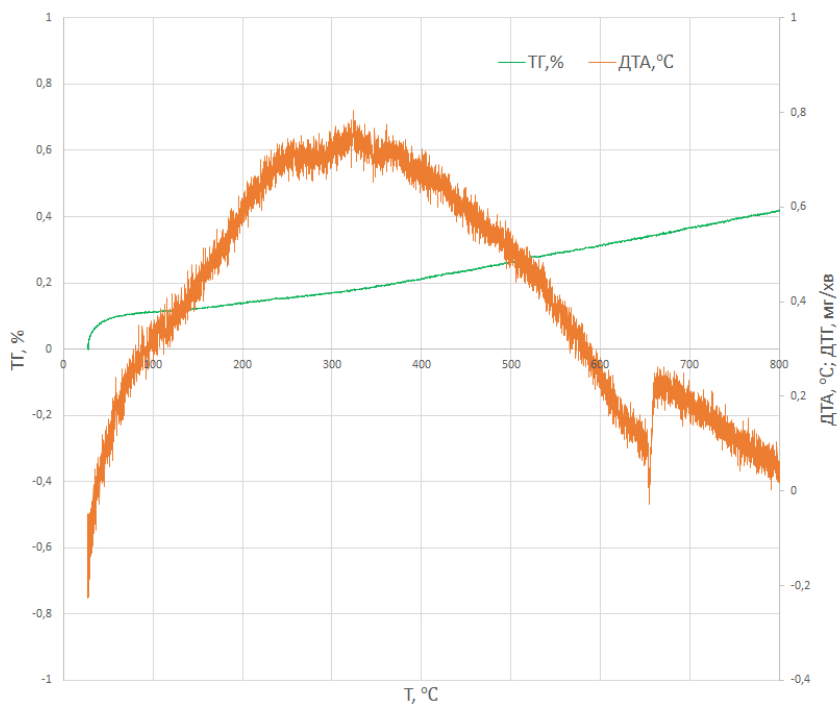


Рис. 2. Дериватограма та термограма кристалів Rb₂SO₄
 Fig. 2. Derivatogramm and thermogram of Rb₂SO₄ crystals

Окрім того, у всьому інтервалі температур виявлено втрату маси зразка, що зафіксовано за допомогою термогравіметрії (ТГ-аналіз). На ТГ-діаграмі по осях ординат наведено втрати ваги з підвищенням

температури. Такі зміни варто пов'язувати з термічним розпадом йонів OH₃⁺, а також емісією молекул H₂ і O₂. Загалом втрати маси максимально становлять ~ 0.4%.

Для підтвердження таких міркувань потрібно проводити незалежні мас-спектрометричні дослідження. Раніше для ізоморфного кристала K_2SO_4 у мас-спектрі під час нагрівання від $T \sim 423$ К виявлено молекули H_2 і H_2O , а від $T \sim 513$ К — молекули O_2 [23]. Концентрація цих молекул спершу зростає, а потім суттєво зменшується до температури ФП. Реакція виділення води зі зразка характерна для кристалів, вирощених з водного розчину. Загалом, реакцію виділення води можна записати так: $4\text{OH}_3 \rightarrow 2\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2 + 4\text{H}_2$.

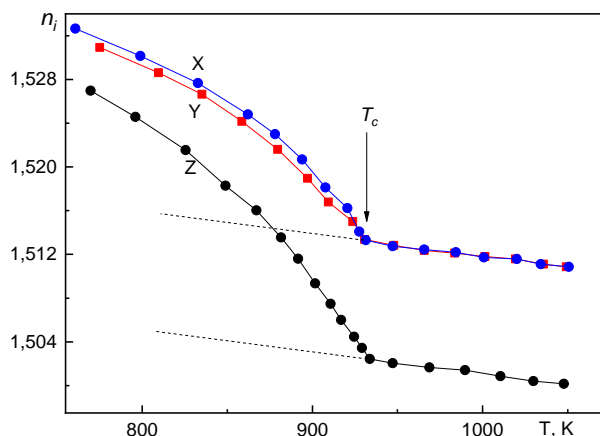


Рис. 3. Температурні зміни показників заломлення кристалів Rb_2SO_4
 Fig. 3. Temperature changes in the refractive indices of Rb_2SO_4 crystals

На рис. 3 наведено температурні зміни показників заломлення n_i кристалів Rb_2SO_4 в околі ФП. Бачимо, що залежності $n_i(T)$ нелінійно зменшуються з підвищенням температури, причому $|dn_z/dT| > |dn_x/dT| \geq |dn_y/dT|$. Під час ФП не виявлено стрибкоподібних змін $n_i(T)$, аномальні зміни останніх характерні для ФП 2-го роду. У вихідній гексагональній фазі кристал стає оптично одновісним, так що $n_x = n_y$.

Розгляньмо спонтанні прирости показників заломлення (рис. 3) та спонтанної деформації. Обмежимося Z -напрямком — напрямком виникнення спонтанної деформації. Ці зміни з погляду теорії ФП Ландау записують так:

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

де η — параметр порядку, який описує ступінь ромбічної деформації.

З умови рівноваги $\frac{d\Phi}{d\eta} = 0$ знаходять вираз для параметра порядку

$$\eta = \left(-\beta + \sqrt{\beta^2 - 4\gamma\alpha'(T - T_c)} \right) / 2\gamma, \quad (5)$$

звідки випливає параболічна залежність η від температури.

У працях [23–25] показано, що спонтанні деформації χ_i^s та спонтанні прирости n_i у ромбічній фазі пропорційні 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 подібні до експериментально отриманої залежності $\chi_i^s(T)$ і їх можна описати параболічною залежністю:

$$\delta n_i^s \sim a\chi_i^s \sim b\eta^2, \quad (6)$$

де a і b — константи.

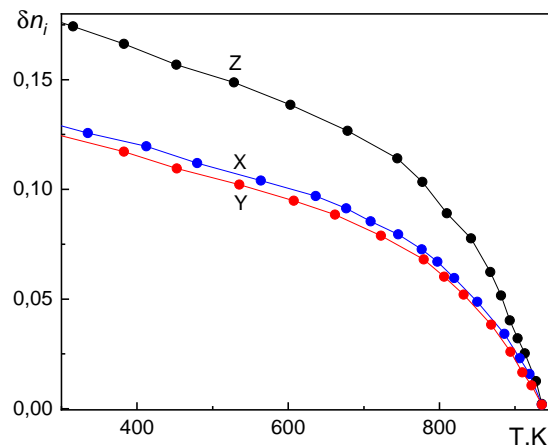


Рис. 4. Температурні залежності приростів показників заломлення кристалів Rb_2SO_4
 Fig. 4. Temperature dependences of increases in refractive indices of Rb_2SO_4 crystals

За умови використання (5), (6) та значення dn_i/dT у високотемпературній фазі можна записати рівняння для температурних змін показників заломлення в низькотемпературній фазі:

$$n_i(T) = n_0 + A\eta^2 + kT, \quad (7)$$

де n_0 — показник заломлення, отриманий екстраполяцією $n_i(T)$ з високотемпературної фази до кімнатної температури; k — коефіцієнт нахилу прямолінійної зміни $n_i(T)$.

Використовуючи отримані експериментальні значення, ми показали, що спонтанні зміни показників заломлення в околі фазового переходу можна описати такою залежністю:

$$\delta n_i^s \approx \eta^2 \approx (T_c - T)^{0.42}. \quad (8)$$

Загалом відомо, що ентропія кристалічної системи зазнає стрибка на межі стійкості, якщо $0 \leq \nu \leq \frac{1}{4}$, і є неперервною якщо $\frac{1}{4} \leq \nu \leq \frac{1}{2}$. Тобто під час ФП у кристали СР його ентропія змінюється неперервно.

Зі залежності $\delta n_i^s(T)$ можна також знайти критичний індекс β ($\beta \sim \frac{1}{2}\nu \sim 0,21$). Установлено, що критичний індекс для кристалів СР практично відповідає значенням, що випливають із термодинамічної теорії Ландау для ФП [26, 27] у кристалах групи сульфату калію ($\beta = \frac{1}{4}$).

ФП у кристалах СР пов'язаний з наявністю точкових структурних дефектів типу “випадкова локальна температура переходу”, які не понижують локальної симетрії матеріалу, зокрема ізоморфних атомів заміщення [28, 29], а також дефектів типу “випадкове локальне поле напружень”, які понижують локальну симетрію кристала [30, 31], особливо т. зв. дефектів S -типу. Це, зокрема, точкові дипольні дефекти (або заряджені дефекти в сегнетоелектрику), атоми в міжвузлях тощо.

Аналіз залежностей $n_i(T)$, $\delta n_i^s(T)$ та значення β дає змогу зробити висновок про флуктуаційні явища в кристалічних фероїках поблизу точки ФП, а саме: з'ясувати вплив неоднорідностей матеріалів, пов'язаних з дефектами структури, й одержати якісні висновки стосовно типу цих дефектів. Ми припустили, що основною причиною виявлених змін в околі ФП є дефекти типу „випадкова температура”. Поза ділянкою впливу дефектів і критичних флуктуацій ФП в кристалах СР поведуться майже за класичною теорією.

На основі відомих співвідношень

$$\frac{\mu n_i^2 - 1}{\rho n_i^2 + 2} = \frac{4}{3} \pi N \alpha_i = R_i \quad (9)$$

(тут N — кількість частинок в одиниці об'єму; μ — молярна маса; ρ — густина кристала відповідно) оцінено зміни електронної поляризованості α в околі ФП. Електронна поляризованість характеризує ступінь поляризації (зміщення елементів структури від положення рівноваги) діелектричного кристала під дією зовнішнього електричного поля (в нашому випадку — це поле падаючої світлової хвилі).

Виявилось (рис. 5), що в околі ФП залежності $\alpha(T)$ мають складний аномальний характер. З підвищенням температури електронна поляризованість незначно зменшується $d\alpha/dT \sim 4 \cdot 10^{-28} \text{ см}^3/\text{К}$. Після ФП величина $\alpha(T)$ практично не змінюється з температурою.

Використовуючи отримані температурні залежності показників заломлення, термічного розширення та електронної поляризованості, оцінено внески від спонтанної деформації та електронної поляризованості в зміни $\delta n_i(T)$. Установлено, що в усьому досліджуваному температурному інтервалі внески від $\alpha(T)$ у зміни $\delta n_i(T)$ становлять $\sim 25\text{--}28\%$. Відповідно, внески від спонтанної деформації в зміни $\delta n_i(T)$ становлять $\sim 72\text{--}75\%$.

Поведінка $\alpha(T)$ кристала СР є подібною до поведінки електронних поляризованостей ізоморфних кристалів групи ABSO_4 [32, 33]. Виявлені зміни рефрактивних та діелектричних параметрів у кристалах СР в ділянці ФП зумовлені відповідними структурними змінами. Відомо, що в них параметром переходу є спонтанна деформація, а спонтанна поляризація виступає як вторинний ефект. У такому разі ФП пов'язаний з розм'якшенням довгохвильових акустичних фононів. Нижче від точки ФП м'яка мода конденсується в центрі зони Бріллюена [34, 35]. У разі пониження температури через зменшення орієнтаційної рухливості

тетраедричних груп гексагональна фаза стає нестійкою й перетворюється на інший структурний тип. Симетрію новоутвореної фази визначає положення та взаємна орієнтація тетраедрів SO_4 у кристалічній ґратці.

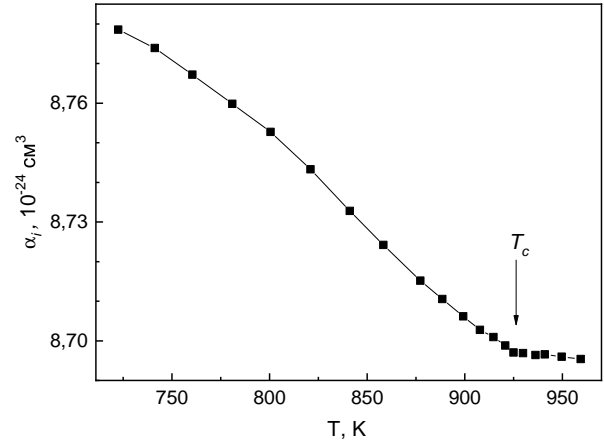


Рис. 5. Температурна залежність електронної поляризованості кристалів Rb_2SO_4 в околі фазового переходу вздовж напрямку Z

Fig. 5. Temperature dependence of the electronic polarizability of Rb_2SO_4 crystals in the vicinity of the phase transition along the Z direction

У високотемпературній фазі D_{6h}^4 тетраедри SO_4 розупорядковані по чотирьох положеннях рівноваги. З пониженням температури до T_C відбувається часткове впорядкування груп SO_4 і гексагональна фаза D_{6h}^4 переходить в інший структурний тип — у фазу з орторомбічною структурою типу $\beta\text{-K}_2\text{SO}_4$ з просторовою групою D_{2h}^{16} і чотирма молекулами в елементарній коміріці.

Отож, ФП з високотемпературної в низькотемпературну фазу належить до ФП типу лад-безлад. Упорядкувальним фрагментом структури є тетраедричні SO_4 -групи, процес установлення їхніх взаємних орієнтацій займає досить широкий температурний інтервал у низькотемпературній фазі. Ця ж структура водночас повністю не упорядкована, у цій фазі зберігаються лібраційні коливання SO_4 -груп щодо їхніх середніх положень.

IV. ВИСНОВКИ

У роботі досліджено температурні зміни лінійного розширення та показників заломлення кристалів Rb_2SO_4 . Установлено, що з підвищенням температури лінійні розміри зростають. Для Z -напрямку (напрямку виникнення сегнетоеластичної деформації) ці зміни значні. Розраховано температурну залежність спонтанної деформації $\delta\chi_z$ і виявлено, що з підвищенням температури величина $\delta\chi_z$ параболічно зменшується.

Проведено ДТА й отримано дериватограму та термогравітограму кристала СР. За температури 923 К виявлено чітку аномалію, що відповідає положенню точки ФП, який має ендотермічний характер. В інтервалі температур 625–738 К виявлено втрату маси зразка, що зумовлено термічним розпадом йонів OH_3^+ та емісією молекул H_2 і O_2 .

Установлено, що температурні зміни показників заломлення n_i кристалів Rb_2SO_4 нелінійно зменшуються з підвищенням температури, причому $|dn_z/dT| > |dn_x/dT| \geq |dn_y/dT|$. Під час ФП не виявлено стрибкоподібних змін $n_i(T)$, що характерно для ФП 2-го роду. Отримано значення спонтанних змін показників заломлення $\delta n_i^s(T)$, які за характером поведінки подібні до експериментально отриманої залежності $\chi_i^s(T)$ і їх можна описати параболічною залежністю.

Використовуючи отримані експериментальні значення, оцінено критичний індекс змін $\delta n_i^s(T)$ ($\beta = 0.21$),

який відповідає значенням, що впливають із термодинамічної теорії Ландау для ФП. Припущено, що основною причиною виявлених змін в околі ФП є ефекти типу “випадкова температура”.

Оцінено температурну зміну електронної поляризованості $\alpha(T)$ кристала Rb_2SO_4 , що характеризує ступінь зміщення елементів структури від положення рівноваги під дією зовнішнього електричного поля падаючої світлової хвилі. В околі ФП залежність $\alpha(T)$ має складний аномальний характер: з підвищенням температури вона незначно зменшується, а після ФП величина $\alpha(T)$ практично не змінюється з температурою.

Подяки Робота виконана в межах проекту НФДУ “Експериментально-теоретичне вивчення і прогнозування фотопружних властивостей кристалічних матеріалів для пристроїв керування електромагнітним випромінюванням” (№ 2020.02/0211).

-
- [1] C. Schwartz, D. S. Chemla, R. C Smith, *Opt. Commun.* **5**, 244 (1975); [https://doi.org/10.1016/0030-4018\(72\)90089-2](https://doi.org/10.1016/0030-4018(72)90089-2).
- [2] G. C. Bhar, *Appl. Phys.* **13**, 455 (1980); <https://doi.org/10.1088/0022-3727/13/3/018>.
- [3] S. C. Abrahams, J. L. Bernstein, *J. Chem. Phys.* **52**, 5607 (1970); <https://doi.org/10.1063/1.1672831>.
- [4] S. C. Abrahams, J. L. Bernstein, *J. Chem. Phys.* **59**, 1625 (1973); <https://doi.org/10.1063/1.1680242>.
- [5] V. I. Stadnyk, V. M. Gaba, B. V. Andrievskii, Z. O. Kogut, *Phys. Solid State* **53**, 131 (2011); <https://doi.org/10.1134/S106378341101029X>.
- [6] V. Yo. Stadnyk, M. O. Romanyuk, R. S. Brezvin, *Ferroelectrics* **192**, 203 (1997); <https://doi.org/10.1080/00150199708216190>.
- [7] P. A. Shchepanskyi, O. S. Kushnir, V. Yo. Stadnyk, R. S. Brezvin, A. O. Fedorchuk, *Ukr. J. Phys. Opt.* **19**, 141 (2018); <https://doi.org/10.3116/16091833/19/3/141/2018>.
- [8] V. I. Stadnyk, O. S. Kushnir, R. S. Brezvin, V. M. Gaba, *Opt. Spectrosc.* **106**, 614 (2009); <https://doi.org/10.1134/S0030400X09040237>.
- [9] V. I. Stadnik, N. A. Romanyuk, R. S. Brezvin, *Crystallogr. Rep.* **50**, 961 (2005); <https://doi.org/10.1134/1.2132403>.
- [10] P. E. Tomaszewski, *Phase Transit.* **38**, 127 (1992); <https://doi.org/10.1080/01411599208222899>.
- [11] O. Muller, R. Roy, *The Major Ternary Structural Families* (Berlin–Heidelberg–New York, Springer-Verlag, 1974).
- [12] V. M. Gaba, *Acta Phys. Polon. A* **117**, 129 (2010); <https://doi.org/10.12693/APhysPolA.117.129>.
- [13] M. Ya. Rudysh *et al.*, *Optik* **269**, 169875 (2022); <https://doi.org/10.1016/j.ijleo.2022.169875>.
- [14] H. E. Hagy, W. D. Shirkey, *Appl. Opt.* **14**, 2099 (1975); <https://doi.org/10.1364/AO.14.002099>.
- [15] H. D. Megaw, *Mater. Res. Bull.* **6**, 1007 (1971); [https://doi.org/10.1016/0025-5408\(71\)90080-8](https://doi.org/10.1016/0025-5408(71)90080-8).
- [16] Huidan Zheng *et al.*, *Chem. Phys. Lett.* **662**, 268 (2016); <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2016.09.001>.
- [17] Taixin Liang *et al.*, *Composites Part B* **166**, 428 (2019); <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2019.02.024>.
- [18] G. Laplanche *et al.*, *J. Alloys Compd.* **746**, 244 (2018); <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.02.251>.
- [19] R. Ishige *et al.*, *Macromolecules* **50**, 2112 (2017); <https://doi.org/10.1021/acs.macromol.7b00095>.
- [20] М. О. Романюк, *Кристаллооптика* (ЛНУ імені Івана Франка, Львів, 2017).
- [21] М. О. Романюк, А. С. Крочук, І. П. Пашук, *Оптика* (ЛНУ імені Івана Франка, Львів, 2012).
- [22] В. М. Габа, *Спектрально-температурні деформації оптичних індикатрис у іонних кристалах та фізичні аспекти їх практичного застосування* (Ліга-Прес, Львів 2006).
- [23] K. S. Aleksandrov *et al.*, *Ferroelectrics* **95**, 3 (1989); <https://doi.org/10.1080/00150198908245170>.
- [24] M. Miyake, M. Matsuo, M. Hata, S. Iwai, *Phys. Chem. Minerals* **7**, 88 (1981); <https://doi.org/10.1007/BF00309457>.
- [25] F. A. I. El-Kabbany, J. Badr, N. H. Taher, S. Taha, *Appl. Phys. Commun.* **6**, 313 (1987).
- [26] H. Arnold, W. Kurtz, *Ferroelectrics* **25**, 557 (1980); <https://doi.org/10.1080/00150198008207069>.
- [27] O. S. Kushnir, R. Y. Shopa, R. O. Vlokh, *Ukr. J. Phys. Opt.* **9**, 169 (2008); <https://doi.org/10.3116/16091833/9/3/169/2008>.
- [28] Y. I. Shopa *et al.*, *Ukr. J. Phys. Opt.* **10**, 71 (2009); <https://doi.org/10.3116/16091833/10/2/71/2009>.
- [29] N. R. Ivanov, A. P. Levanyuk, S. A. Minyukov, J. Kroupa, J. Fousek, *J. Phys.: Condens. Matter* **2**, 5777 (1990); <https://doi.org/10.1088/0953-8984/2/26/015>.
- [30] A. P. Levanyuk, A. S. Sigov, *Ferroelectrics* **63**, 39 (1985); <https://doi.org/10.1080/00150198508221382>.
- [31] M. M. Maior, P. H. M. van Loosdrecht, H. van Kempen, S. B. Molnar, V. Yu. Slivka, *Physica B* **202**, 152 (1994); [https://doi.org/10.1016/0921-4526\(94\)00158-8](https://doi.org/10.1016/0921-4526(94)00158-8).

- [32] O. V. Bovgyra, V. I. Stadnyk, O. Z. Chyzh, Phys. Solid State **48**, 1268 (2006); <https://doi.org/10.1134/S1063783406070080>.
- [33] O. S. Kushnir, P. A. Shchepanskyi, V. Yo. Stadnyk, A. O. Fedorchuk, Opt. Mater. **95**, 109221 (2019); <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2019.109221>.
- [34] H. Arnold, W. Kurtz, A. Richter-Zinnius, J. Bethke, G. Heger, Acta Cryst. **B37**, 1643 (1981); <https://doi.org/10.1107/S0567740881006808>.
- [35] M. Miyake, S. Iwai, Phys. Chem. Mater. **7**, 211 (1981); <https://doi.org/10.1007/BF00311891>.

CHANGES IN THERMAL AND REFRACTIVE PARAMETERS OF THE SULFATE GROUP CRYSTALS IN THE REGION OF THE PHASE TRANSITION

P. A. Shchepanskyi¹, V. Yo. Stadnyk¹, I. A. Pryshko¹, R. S. Brezvin¹, O. R. Onufriv², Z. Kohut^{3,4}

¹*Ivan Franko National University of Lviv, 19, Drahomanov St., Lviv, UA-79005, Ukraine, e-mail: vasylstadnyk@ukr.net*

²*Ukrainian National Forestry University, 103, General Chuprynka St., Lviv, UA-79057 Ukraine,*

³*Częstochowa University of Technology, ul. J. H. Dąbrowskiego, 69, 42-201 Częstochowa, Poland,*

⁴*Lviv Polytechnic National University, 5, Ustyianovych St., Lviv, UA-79013, Ukraine*

Temperature changes of linear expansion and refractive indices of rubidium sulfate (RS) Rb_2SO_4 crystals were investigated in the work. It was established that the linear dimensions increase as the temperature increases. For the Z -direction (the direction of occurrence of ferroelastic deformation) these changes are significant. The temperature dependence of the spontaneous deformation $\delta\chi_z$ was calculated, and it was found that the value of $\delta\chi_z$ decreases parabolically as the temperature increases.

DTA was carried out and derivatogramm and thermogravimetrogramm of RS crystal were obtained. At the temperature of 923 K, a clear anomaly was found, which corresponds to the position of the phase transition (PT) point, which is endothermic in nature. In the temperature range of 625–738 K, a loss of the mass of the sample was detected, which was caused by the thermal decomposition of OH_3^+ ions and the emission of H_2 and O_2 molecules.

It was established that the temperature changes of the refractive indices n_i of Rb_2SO_4 crystal decrease non-linearly as the temperature increases, and $|dn_z/dT| > |dn_x/dT| \geq |dn_y/dT|$. During the PT, no jump-like changes in $n_i(T)$ were detected, which is characteristic of PT of the 2nd kind. The values of spontaneous changes in refractive indices $\delta n_i^s(T)$ were obtained. These are similar in behavior to the experimentally obtained dependence $\chi_i^s(T)$ and can be described by a parabolic dependence.

Using the obtained experimental values, the critical index of changes $\delta n_i^s(T)$ was estimated ($\beta = 0.21$), which corresponds to the values derived from Landau's thermodynamic theory for PT. It is assumed that the main cause of the detected changes in the vicinity of the PT is defects of the "random temperature" type.

The temperature change of the electronic polarizability $\alpha(T)$ of the Rb_2SO_4 crystal was estimated. It characterizes the degree of displacement of the structural elements from the equilibrium position under the action of the external electric field of the incident light wave. In the PT region, the dependence of $\alpha(T)$ has a complex anomalous character: it slightly decreases as the temperature increases, and after the PT, the value of $\alpha(T)$ practically does not change with temperature.

Key words: thermal expansion, spontaneous deformation, differential thermal analysis, refractive index, critical index, electronic polarizability.