

В. Й. Стадник, М. О. Романюк, Р. С. Брезвін

ЕЛЕКТРОННА ПОЛЯРИЗОВАНІСТЬ ФЕРОІКІВ

Міністерство освіти і науки, молоді та спорту України
Львівський національний університет імені Івана Франка

**В. Й. Стадник,
М. О. Романюк,
Р. С. Брезвін**

ЕЛЕКТРОННА ПОЛЯРИЗОВАНІСТЬ ФЕРОІКІВ

Монографія

Львів
ЛНУ імені Івана Франка
2013

УДК 535.323, 535.35, 537.226, 548.0

ББК
С

Рецензенти:

д-р фіз.-мат. наук, проф. *О. О. Грабар*
(Ужгородський національний університет);
д-р техн. наук, проф. *А. С. Андрущак*
(Національний університет «Львівська політехніка»);
д-р фіз.-мат. наук, проф. *О. С. Кушнір*
(Львівський національний університет імені Івана Франка);

*Рекомендовано до друку Вченою Радою
Львівського національного університету імені Івана Франка
(Протокол №1/5 від 30.05.2012 р.)*

Стадник В. Й.

Електронна поляризованість фероїків : монографія / В. Й. Стадник,
М. О. Романюк, Р. С. Брезвін. – Львів: ЛНУ імені Івана Франка, 2013 –
306 с.

ISBN

Описано основи теорії дисперсії світла в анізотропних середовищах, методи вимірювання показників заломлення та двопроменезаломлення, а також їхні поляризаційні, спектральні, температурні та баричні зміни для низки номінально чистих фероїків групи сегнетової солі, тригліцинсульфату та A_2BX_4 . Розглянуто вплив радіаційних дефектів, ізоморфного та ізотопічного заміщення елементів структури на параметри їхньої оптичної індикатриси. Наведено приклади їхнього зв'язку з спектральною залежністю поглинання в інфрачервоній, ультрафіолетовій ділянках спектру та генетичного походження смуг. Описано застосування параметрів оптичної індикатриси для створення шкали температури, вимірювання температури й тиску та великих інтегральних доз жорсткої радіації.

Для магістрів, наукових працівників в галузі фізики твердого тіла, кристалооптики, спектроскопії кристалів та прикладної фізики.

УДК 535.323, 535.35, 537.226, 548.0
ББК

© Стадник В.Й., Романюк М.О., Брезвін Р.С., 2013
© Львівський національний університет
імені Івана Франка, 2013

ISBN

ЗМІСТ

ВСТУП.....	6
1. Теорія поляризованості кристалів.....	9
1.1 Теорія дисперсії світла.....	9
1.2. Практичні методи розрахунку електронної поляризованості та рефракцій.....	21
1.3. Електронна поляризованість іонів.....	28
1.4. Електронна поляризованість полярних атомів.....	32
1.5. Вплив зовнішніх факторів на рефракцію.....	34
2. Показники заломлення та двопронезаломлення кристалів.....	45
2.1. Дисперсія показника заломлення.....	45
2.1.1. Методика вимірювання показників заломлення.....	45
2.1.2. Дисперсійні залежності показників заломлення кристалів групи $ABSO_4$	53
2.2. Температурні зміни показників заломлення кристалів групи $ABSO_4$	62
2.3. Двопронезаломлючі властивості кристалів і явище інверсії знака двопронезаломлення.....	69
2.3.1. Методика дослідження двопронезаломлення.....	69
2.3.2. Явище інверсії знака двопронезаломлення.....	72
2.3.3. Температурно – спектральні залежності двопронезаломлення кристалів.....	76
2.3.4. Про стабільність оптичних характеристик кристалів.....	79
3. Вплив домішок на електронну поляризованість кристалів	86
3.1. Вплив домішок на фізичні властивості кристалів ТГС.....	86
3.2. Електронна поляризованість домішкових кристалів ТГС.....	97
3.2.1. Термічне розширення домішкових кристалів.....	97
3.2.2. Показники заломлення та спонтанний електрооптичний ефект домішкових кристалів ТГС.....	99
3.3. Двопронезаломлення домішкових кристалів ТГС.....	112
4. Вплив одновісних механічних тисків на двопронезаломлючі властивості кристалів.....	116
4.1. Зміна двопронезаломлення фероїків під дією одновісного механічного тиску.....	118
4.1.1. Кристали групи A_2BX_4	118
4.1.2. Кристали групи KDP, сегнетової солі та тригліцинсульфату.....	130
4.2. Температурні й спектральні зміни п'єзооптичних констант фероїків.....	142

4.3. Явище ізотропності п'єзооптичних констант кристалів.....	149
4.4. П'єзооптичний ефект в районі сегнетоелектричного фазового переходу.....	161
4.5. П'єзооптика домішкових кристалів.....	169
4.6. П'єзооптичні властивості полідоменних кристалів KDP.....	180
5. Вплив заміни елементів структури та зовнішніх факторів на електронну поляризованість кристалів	191
5.1. Вплив механічного поля на показники заломлення.....	191
5.1.1. Барична зміна показників заломлення кристалів $(\text{NH}_4)_2\text{BeF}_4$	192
5.1.2. Поведінка показників заломлення кристалів групи ABSO_4 під впливом тисків	197
5.2. Баричні зміни електронної поляризованості кристалів сегнетової солі	214
5.2.1. Вплив одновісних тисків на показники заломлення кристалів сегнетової солі	214
5.2.2. Баричні зміни краю поглинання кристалів сегнетової солі	218
5.3. Зонно – енергетична структура кристалів і вплив одновісного тиску на неї	225
5.4. Електронна поляризованість та ГЧ–спектри кристалів.....	246
6. Кристалооптичне вивчення електронної поляризованості в області фазових переходів кристалів.....	264
6.1. Вплив одновісних навантажень на фазові переходи фероїків групи A_2BX_4	264
6.2. σ -T – діаграми кристалів.....	282
6.3. Вплив домішок і механічного навантаження на фазові переходи кристалів групи ТГС.....	304
6.4. Вплив одновісних тисків на фазові переходи кристалів KDP.....	309
7. Температурно – спектрально – баричні діаграми інверсії знака двопронезаломлення кристалів та можливості їх практичного застосування.....	314
7.1. Температурно – спектрально – баричні діаграми інверсії знака двопронезаломлення кристалів.....	314
7.2. Поляризаційно – оптичний метод вимірювання температури.....	329
7.3. Поляризаційно – оптичний метод вимірювання одновісних механічних тисків.....	341
ДОДАТКИ.....	348
СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ.....	365

ВСТУП

Поляризованість є фундаментальною характеристикою речовини. Вона залежить від хімічного складу, кристалічної, молекулярної та електронної структури. Електронна підсистема кристалів визначає також низку їхніх фізичних властивостей – випромінювання й поглинання світла у коротко-хвильовій ділянці спектра, надпровідність, магнетизм, хімічний зв'язок тощо.

Електронна поляризованість конденсованого стану речовини, зокрема кристалів, та її реакції на зовнішні впливи сьогодні досліджені переважно експериментально, що значною мірою спричинено її інтегральною залежністю від багатьох чинників. Дослідження електронної поляризованості в широкій ділянці спектра і температур, її зміни під дією одновісного тиску та заміни елементів структури дає нову інформацію про визначальні фактори, що її формують.

Розширення ділянки спектра дає змогу встановити характеристики актуальних осциляторів, нові ефекти, наприклад, інверсію знака двопронезаломлення (ІЗД), резонансні частоти ефективних осциляторів та інші їхні параметри, а розширення ділянки температур – виявити фазові переходи (ФП) та встановити поведінку електронної поляризованості в різних структурних фазах кристала. Актуальним є дослідження тонких ефектів просторової дисперсії світла у відомих матеріалах та різних проявів модуляції структури.

Активізуються розрахунки енергетичної структури електронів та коливань ґратки, що дає можливість не тільки встановити положення відповідних резонансів та їхнє генетичне походження.

Значну увагу приділяють дослідженню впливу зовнішніх полів на фізичні властивості кристалів з ІЗД. Температурно-спектральні діаграми ІЗД запропоновано використати для задавання і вимірювання температури та створення реперних температурних точок. Ці роботи започатковані в Львівському національному університеті імені Івана Франка в лабораторії кристалооптики. Важливим є пошук нових кристалів, які б охоплювали ще не освоєні ділянки температур, доступні ділянки спектра, були дешевими та зручними технологічно, а також володіли стійкими точками ІЗД щодо відпаду зразків, термоциклювання, впливу домішок, дефектів і зовнішніх полів або ж були чутливими до таких впливів. Крім зазначеного, заміна елементів структури, інші чинники впливу на електронну поляризованість кристалів мають сприяти створенню мікроскопічної теорії явища та пошуку ефективних матеріалів.

Дослідження анізотропії поляризованості дає змогу зрозуміти, які зміни показників заломлення спричиняють спостережуване двопроменезаломлення; як на них діють зовнішні поля. Виникають й нові задачі: особливості параметричних змін точки ІЗД; особливості перехресних температурно-баричних, температурно-спектральних та барично-спектральних залежностей параметрів оптичної індикатриси.

Особливо податливими щодо зовнішніх впливів є фази кристалів з несумірно модульованою структурою та рідкі кристали. Тут встановлено вплив гідростатичного тиску на їхні оптичні та акустичні властивості, інфрачервоні спектри відбивання та зроблено спроби розрахувати зонно-енергетичну структуру; виявлено значну баричну чутливість положення ФП, баричну залежність потрійних точок та навіть зникнення несумірних фаз (НФ), що звично досліджувати неруїнівними безконтактними оптичними методами.

Зрозумілою є актуальність пошуку і дослідження кристалів з ІЗД, з несумірними фазами, домішкових та змішаних кристалів, матеріалів з високостабільними характеристиками щодо зовнішніх впливів і особливо податливих до них. Серед інших важливим є встановлення впливу одновісного механічного тиску та заміщення елементів структури на електронну поляризованість, анізотропію показників заломлення та двопроменезаломлення, точки ІЗД та ФП кристалічних фероїків у широкій ділянці спектра та температур. Цьому колу питань присвячено цю роботу.

Подано оригінальні табличні матеріали, що стосуються показників заломлення, їхні спектральні, температурні, баричні зміни, а також параметри (електронна поляризованість, рефракції, положення ефективної смуги та сил ультрафіолетового й інфрачервоного осциляторів) кристалів, які охоплюють ФП досліджуваних матеріалів.

Робота може бути корисна дослідникам, виробничникам, аспірантам і студентам.



ТЕОРІЯ ПОЛЯРИЗОВНОСТІ КРИСТАЛІВ

1.1. Теорія дисперсії світла

Показник заломлення n матеріалу для певної довжини хвилі λ , частоти світла ω , або енергії фотонів $\hbar\omega$, є його фундаментальною характеристикою, яку визначають електронні поляризованості атомних складових цієї речовини.

Найточніше показники заломлення можна визначити для прозорих речовин у видимій та близькій ультрафіолетовій (УФ) та інфрачервоній (ІЧ) ділянках спектра. Похибка визначення показників заломлення становить $\pm 2 \cdot 10^{-5}$, але в багатьох випадках може становити $\pm 5 \cdot 10^{-6}$. До матеріалів, прозорих у зазначених ділянках спектра, відносять діелектрики та напівпровідники з не надто вузькими забороненими щілинами. Крім практичного значення, у технічній оптиці показники заломлення дають можливість визначити й деякі фундаментальні характеристики матеріалу. Тут важливою є вже згадувана точність вимірювань.

Дослідження закономірностей поширення світла в речовині ґрунтується на такому. Вважають, що електрони в атомах знаходяться в русі, але їхня швидкість є меншою від швидкості світла у вакуумі c , сила, що діє на них з боку магнітного поля світлової хвилі є набагато меншою порівняно з силою, що діє з боку електричного поля. Внутрішні електричні поля в атомах, створювані зарядами ядер й електронів, є значно більшими від поля світлової хвилі. Виняток тут становить лише сфокусоване лазерне випромінювання високої інтенсивності, тому в звичайних умовах випромінювання лише незначно збурює стан електронів у речовині.

Теорія поширення електромагнітних хвиль у провідному середовищі основана на рівняннях Максвелла [17]:

$$\operatorname{rot}\mathbf{E} = -\mu\mu_0 \frac{\partial\mathbf{H}}{\partial t}, \quad (1.1)$$

$$\operatorname{rot}\mathbf{H} = (\sigma + \varepsilon\varepsilon_0) \frac{\partial\mathbf{E}}{\partial t}, \quad (1.2)$$

$$\operatorname{div}\mathbf{H} = 0, \quad (1.3)$$

$$\operatorname{div}\mathbf{E} = 4\pi\rho, \quad (1.4)$$

де ε_0 і μ_0 – діелектрична і магнітна проникливості вакууму; ε і μ – ті ж величини для досліджуваного середовища; \mathbf{E} та \mathbf{H} – напруженості електричного та магнітного полів; ρ – густина вільних зарядів; σ – провідність.

З рівнянь (1.1) і (1.2) випливає, що

$$\operatorname{rotrot}\mathbf{E} = \mu\mu_0\left(\sigma \frac{\partial\mathbf{E}}{\partial t} + \varepsilon\varepsilon_0 \frac{\partial^2\mathbf{E}}{\partial t^2}\right), \quad (1.5)$$

або

$$\nabla^2\mathbf{E} - \sigma\mu\mu_0 \frac{\partial\mathbf{E}}{\partial t} - \mu\mu_0\varepsilon\varepsilon_0 \frac{\partial^2\mathbf{E}}{\partial t^2} = 0. \quad (1.6)$$

Аналогічне рівняння можна отримати і для вектора \mathbf{H} .

Шукатимемо розв'язок для однієї з компонент векторів \mathbf{E} або \mathbf{H} у вигляді плоскої хвилі, яка поширюється в напрямку X зі швидкістю v

$$\mathbf{E}_x = \mathbf{E}_0 e^{i\omega\left(t - \frac{x}{v}\right)}. \quad (1.7)$$

Формула (1.7) задовільняє рівнянням (1.5) чи (1.6) за умови, що

$$\frac{1}{v^2} = \mu\mu_0\varepsilon\varepsilon_0 - \frac{i\sigma\mu v_0}{\omega}. \quad (1.8)$$

Для показника заломлення речовини $n = \frac{c}{v}$ отримаємо

$$n^2 = c^2\left(\mu\varepsilon - \frac{i\sigma\mu_0}{\omega\varepsilon_0}\right)\mu_0\varepsilon_0, \quad (1.9)$$

що для вакууму ($n = 1$, $\varepsilon = 1$, $\mu = 1$, $\sigma = 0$) набуває вигляду

$$c^2\mu_0\varepsilon_0 = 1 \text{ або } c^2 = \sqrt{\mu_0\varepsilon_0}, \quad (1.9, a)$$

а для провідного середовища

$$n^2 = \mu\epsilon - \frac{i\sigma\mu}{\omega\epsilon_0}. \quad (1.10)$$

Звідси видно, що середовище з кінцевою провідністю характеризують за комплексним показником заломлення, який можна подати у вигляді формули

$$\bar{n} = n - ik. \quad (1.11)$$

Тоді x -компоненту вектора E можна записати як

$$\mathbf{E}_x = \mathbf{E}_0 \cdot \exp i\omega t \cdot \exp(-i\omega n x/c) \cdot \exp(-i\omega k x/c), \quad (1.12)$$

що описує хвилю з частотою $\omega/2\pi$, яка поширюється по осі X зі швидкістю c/n і зазнає поглинання.

Зі співвідношень (1.10) і (1.11) у разі врахування того, що для немагнітних кристалів $\mu=1$, випливає, що

$$n^2 - k^2 = \epsilon, \quad 2nk = \frac{\sigma}{\omega\epsilon_0} \quad (1.13)$$

або

$$\begin{aligned} 2n^2 &= \epsilon \left(1 + \sqrt{1 + \frac{\sigma^2}{\omega^2 \epsilon^2 \epsilon_0^2}} \right), \\ 2k^2 &= \epsilon \left(1 - \sqrt{1 + \frac{\sigma^2}{\omega^2 \epsilon^2 \epsilon_0^2}} \right). \end{aligned} \quad (1.14)$$

Зрозуміло, що при $\sigma \rightarrow 0$ $k \rightarrow 0$ і $n^2 \rightarrow \epsilon$. Експериментально було встановлено, що останнє співвідношення справедливе не тільки тоді, коли вимірювання n і ϵ проведені при одній і тій же частоті, але й при різних частотах, якщо між ними немає смуг поглинання. Зі співвідношень (1.13) видно, що загалом $n^2 \neq \epsilon$, тому швидкість поширення електромагнітної світлової хвилі рівна c/n , а не $\frac{c}{\sqrt{\epsilon}}$.

Згідно з уявленнями класичної електронної теорії світла, речовину розглядають як сукупність заряджених частинок, розміщених у вакуумі на відстанях більших порівняно з їхніми розмірами. Такі частинки утворюють поле, яке зазнає великих локальних змін усередині речовини. Електромагнітне поле дуже змінюється на ділянці між складовими зарядженими частинками речовини, однак ці швидкі зміни поля в просторі в звичайних умовах під час проведення досліду не спостерігають.

Взаємодію світла з речовиною можна адекватно описати за допомогою простої моделі. Для цього вектори електричної та магнітної індукцій \mathbf{D} та \mathbf{B} , пов'язані з поширенням світла, записують у вигляді суми двох членів:

$$\mathbf{D} = \mathbf{E} + 4\pi\mathbf{P}, \quad \mathbf{B} = \mathbf{H} + 4\pi\mathbf{M}. \quad (1.15)$$

Вважають, що один з них дорівнює відповідному вектору напруженості електромагнітного поля у вакуумі (\mathbf{E} , \mathbf{H}), а другий (\mathbf{P} , \mathbf{M}) – описує властивості середовища. Електромагнітне поле світлової хвилі створює в одиничному об'ємі діелектрика поляризацію \mathbf{P} та магнітний момент, які в першому наближенні є пропорційними до напруженостей \mathbf{E} та \mathbf{H} , причому коефіцієнти пропорційності є мірою реакції матеріалу на ці поля:

$$\mathbf{P} = \eta\mathbf{E}, \quad \mathbf{M} = \chi\mathbf{H}, \quad (1.16)$$

де η – діелектрична, а χ – магнітна сприйнятливості, пов'язані з діелектричною ϵ і магнітною проникливостями μ речовини таким чином:

$$\epsilon = 1 + 4\pi\eta, \quad \mu = 1 + 4\pi\chi. \quad (1.17)$$

Електричне поле електромагнітної хвилі спричиняє зміщення електрона з положення рівноваги. Відносне зміщення негативного і позитивного зарядів веде до утворення дипольного моменту. Речовина стає поляризованою, набуває електричного і магнітного моментів. У першому наближенні можна припустити, що складові цих моментів є лінійними функціями компонент поля, а напрямок вектора моменту не збігається з напрямком поля.

Розрізняють ефективне поле (\mathbf{E}' , \mathbf{H}'), яке діє на молекулу, та середнє (спостережуване) (\mathbf{E} , \mathbf{H}), отримане усередненням по ділянці, яка містить багато молекул. Різниця між цими двома полями зумовлена проміжками між молекулами і залежить від числа молекул в одиниці об'єму. Для того, щоб визначити різницю $\mathbf{E}' - \mathbf{E}$, розглядають окрему молекулу, оточену невеликою сферою, радіус якої є досить великим порівняно з її лінійними розмірами.

Визначаючи роль середовища поза досліджуваною сферою, нехтують його молекулярною структурою і вважають його неперервним. Тоді поляризація \mathbf{P} , яку створює електричне поле поза сферою, є постійною. Молекули, що знаходяться всередині сфери не створюють результуючого поля поблизу центральної молекули, тому вважають, що молекула розміщена у сфері, всередині якої – вакуум, а поза нею – рівномірно поляризоване середовище.

Знайдемо потенціал ϕ , який створюють вільні заряди, що знаходяться на сферичній поверхні розриву, для якої величина \mathbf{P} змінюється від нуля всередині сфери до постійного значення поза сферою. Для цього розглянемо потенціал ϕ_1 “допоміжної” конфігурації однорідно поляризованої сфери, що є у вакуумі. Суперпозиція таких двох конфігурацій дає рівномірно поляризоване середовище, вільне від усіляких границь, тобто потенціал, зумовлений границею, дорівнює нулю

$$\varphi + \varphi_1 = 0. \quad (1.18)$$

З рівнянь Максвелла (1.1–1.4) за умовою Лорентца отримуємо

$$\operatorname{div} \mathbf{A} + \frac{1}{c} \varphi' = 0, \quad (1.19)$$

де \mathbf{A} – скалярний, а φ' – векторний потенціали для речовини, що знаходиться в закритому просторі (\mathbf{P} і \mathbf{M} є відмінними від нуля), можна отримати:

$$\varphi = \int \left\{ \mathbf{P} \operatorname{grad}' \frac{1}{R} + \frac{1}{cR^2} R \mathbf{P}' \right\} dV'. \quad (1.20)$$

Зважаючи на те, що \mathbf{P} є постійним ($\mathbf{P}' = 0$), отримуємо

$$\varphi = -\varphi' = -\mathbf{P} \int \operatorname{grad}' \frac{1}{R} dV'. \quad (1.21)$$

Оскільки відстань R між точками $r = (x, y, z)$ та $r' = (x', y', z')$ дорівнює

$$R = \sqrt{(x - x')^2 + (y - y')^2 + (z - z')^2}, \quad (1.22)$$

то в (1.21) можна замінити grad' на $-\operatorname{grad}$ і тоді

$$\varphi = -\varphi' = -\mathbf{P} \operatorname{grad} \int \frac{dV'}{R} = -\mathbf{P} \operatorname{grad} \varphi_0, \quad (1.23)$$

$$\text{де } \varphi_0 = -\int \frac{dV'}{R}. \quad (1.24)$$

Останній вираз можна розглядати як потенціал однорідно зарядженої сфери з густиною заряду рівною -1 . Відповідно він задовільняє рівнянню Пуассона

$$\nabla^2 \varphi_0 = 4\pi. \quad (1.25)$$

Тоді компоненти поля, пов'язаного з потенціалом (1.34), записують так:

$$-\frac{\partial \varphi}{\partial x} = \frac{\partial}{\partial x} \left[P_x \frac{\partial \varphi_0}{\partial x} + P_y \frac{\partial \varphi_0}{\partial y} + P_z \frac{\partial \varphi_0}{\partial z} \right] = P_x \frac{\partial^2 \varphi_0}{\partial x^2} + P_y \frac{\partial^2 \varphi_0}{\partial x \partial y} + P_z \frac{\partial^2 \varphi_0}{\partial x \partial z}. \quad (1.26)$$

За умовою симетрії в центрі поля запишемо

$$\frac{\partial^2 \varphi_0}{\partial x \partial y} = \frac{\partial^2 \varphi_0}{\partial y \partial z} = \frac{\partial^2 \varphi_0}{\partial z \partial x} \quad (1.27)$$

$$\frac{\partial^2 \varphi_0}{\partial x^2} = \frac{\partial^2 \varphi_0}{\partial y^2} = \frac{\partial^2 \varphi_0}{\partial z^2}. \quad (1.28)$$

Використовуючи (1.25), знаходимо, що кожний член (1.28) дорівнює $4\pi/3$, а з виразу (1.26) випливає, що шуканий внесок в ефективне поле дорівнює

$$-\nabla\varphi = \frac{4\pi}{3} \mathbf{P}. \quad (1.29)$$

Тоді ефективне поле \mathbf{E}' всередині сфери, що діє на молекулу, визначають середнім полем \mathbf{E} та поляризацією \mathbf{P} :

$$\mathbf{E}' = \mathbf{E} + \frac{4\pi}{3} \mathbf{P}. \quad (1.30)$$

Для кожної молекули електричний дипольний момент \mathbf{p} , що виникає під впливом поля, пропорційний до ефективного поля \mathbf{E}' :

$$\mathbf{p} = \alpha \mathbf{E}', \quad (1.31)$$

де α – поляризованість молекули. Загалом α є тензором другого рангу.

Якщо N – число молекул в одиниці об'єму, то повний дипольний момент \mathbf{P} одиниці об'єму дорівнюватиме

$$\mathbf{P} = N\mathbf{p} = N\alpha \mathbf{E}'. \quad (1.32)$$

З рівнянь (1.31) і (1.32) можна отримати

$$\eta = \frac{N\alpha}{1 - \frac{4\pi}{3} N\alpha}. \quad (1.33)$$

Підставляючи це значення у співвідношення, що пов'язує показник заломлення і діелектричну сприйнятливість,

$$n^2 - 1 = \epsilon - 1 = 4\pi\eta \quad (1.34)$$

отримаємо

$$\alpha = \frac{3}{4\pi N} \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2}. \quad (1.35)$$

Це є відома формула Лорентц–Лоренца.

Дуже часто замість середньої поляризованості α використовують молекулярну рефракцію R , яка є поляризованістю моля речовини

$$R = 4\pi/3N_A\alpha = \frac{\mu n^2 - 1}{\rho n^2 + 2}, \quad (1.36)$$

де N_A – число Авогадро, μ – молекулярна вага, ρ – густина.

Якщо речовина складається з двох компонент з рефракціями R_1 і R_2 , що містять N_1 та N_2 молекул відповідно, то її рефракція дорівнюватиме

$$R = (N_1 R_1 + N_2 R_2)/(N_1 + N_2). \quad (1.37)$$

Формула добре виконується і для багатокомпонентних сполук і достатньо добре узгоджується з експериментом.

Відомо, що фазова швидкість і показник заломлення не є постійними характеристиками середовища, а залежать від частоти. Зміну показника заломлення зі зміною частоти світлової хвилі, що падає, називають *дисперсією показника заломлення*. Залежність показника заломлення від просторової зміни поля світлової хвилі в околі цієї частоти називають просторовою дисперсією.

Для того, щоб знайти частотну залежність поляризації і показника заломлення, потрібно знайти зміщення \mathbf{r} кожної зарядженої частинки відносно її положення рівноваги. На кожний електрон діє сила Лорентца

$$\mathbf{F} = e(\mathbf{E}' + \mathbf{v}/c \mathbf{B}'), \quad (1.38)$$

де e – заряд електрона, а \mathbf{v} – його швидкість. Для випадку, коли швидкість електрона набагато менша від швидкості світла у вакуумі c , внеском другого доданка у (1.38) можна знехтувати. Разом з тим на електрони діятиме квазіпружна поперетальна сила $\mathbf{F}_{np} = -q\mathbf{r}$ і рівняння руху можна записати у вигляді

$$m\ddot{\mathbf{r}} + q\mathbf{r} = e\mathbf{E}'. \quad (1.39)$$

Якщо ж хвилю, яка падає, задати рівнянням $\mathbf{E}_x = \mathbf{E}_0 \cdot \exp(-i\omega t)$, то розв'язок рівняння (1.39) будемо шукати як

$$\mathbf{r} = \mathbf{r}_0 \cdot \exp(-i\omega t), \quad (1.40)$$

де ω – циклічна частота хвилі, що падає; m – маса електрона. Розв'язком (1.40) стане [253]

$$r = \frac{eE}{m(\omega_0^2 - \omega^2)}, \quad (1.41)$$

де

$$\omega_0 = \sqrt{\frac{q}{m}} \quad (1.42)$$

називають резонансною частотою.

Кожний електрон вносить у поляризацію момент $\mathbf{p} = e\mathbf{r}$, а повну поляризацію молекули можна знайти як

$$\mathbf{P} = N\mathbf{p} = Ne\mathbf{r} = N e^2 \mathbf{E}' / m(\omega_0^2 - \omega^2). \quad (1.43)$$

Порівняння (1.43) з (1.33) дає вираз

$$N\alpha = N e^2 / m(\omega_0^2 - \omega^2), \quad (1.44)$$

який виражає “густину поляризованості” через атомні параметри. Оскільки показник заломлення є функцією частоти $n(\omega)$, то і величина діелектричної проникливості $\epsilon = n^2$ також залежить від частоти. Для випадку $\omega = 0$ отримаємо, що $\epsilon(0) = n^2(0)$ і $N\alpha(0) = N e^2 / m\omega_0^2$. Для $\omega \neq 0$ функція $N\alpha(\omega)$ монотонно зростає зі збільшенням ω і перетворюється в безмежність (резонансна точка) за умови $\omega = \omega_0$; для $\omega > \omega_0$ вона прямує до нуля з від’ємного боку. Якщо підставити (1.44) в (1.36), то можна знайти залежність показника заломлення від частоти в явному вигляді

$$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} = \frac{4\pi}{3} \frac{Ne^2}{m(\omega_0^2 - \omega^2)}. \quad (1.45)$$

Для газів n близьке до одиниці і тому в знаменнику лівої частини можна написати $n^2 + 2 \sim 3$, тоді

$$n^2 - 1 \approx 4\pi N\alpha = \frac{4\pi Ne^2}{m(\omega_0^2 - \omega^2)}. \quad (1.46)$$

Як видно з (1.46) n зростає зі збільшенням частоти, що відповідає нормальній дисперсії. Далі n більше або менше одиниці залежно від того, що менше: ω чи ω_0 , і n наближається до одиниці при зростанні ω (рис.1.1).

Фактично за резонансної частоти ($\omega = \omega_0$) величини n і α не є безмежними як впливає з (1.46), оскільки при отриманні (1.46) було знехтувано затуханням. Насправді ж затухання є суттєвим фактором у цьому процесі, бо електрони, що коливаються, випромінюють електромагнітні хвилі, які виносять енергію. Затухання можна врахувати шляхом додавання в рівняння (1.39) члена $g\dot{\mathbf{r}}$, відповідального за гальмівну силу

$$m\ddot{\mathbf{r}} + g\dot{\mathbf{r}} + qr = e\mathbf{E}'. \quad (1.47)$$

Тоді замість (1.41) отримаємо

$$\mathbf{r} = \frac{e\mathbf{E}'}{m(\omega_0^2 - \omega^2) - i\omega g}. \quad (1.48)$$

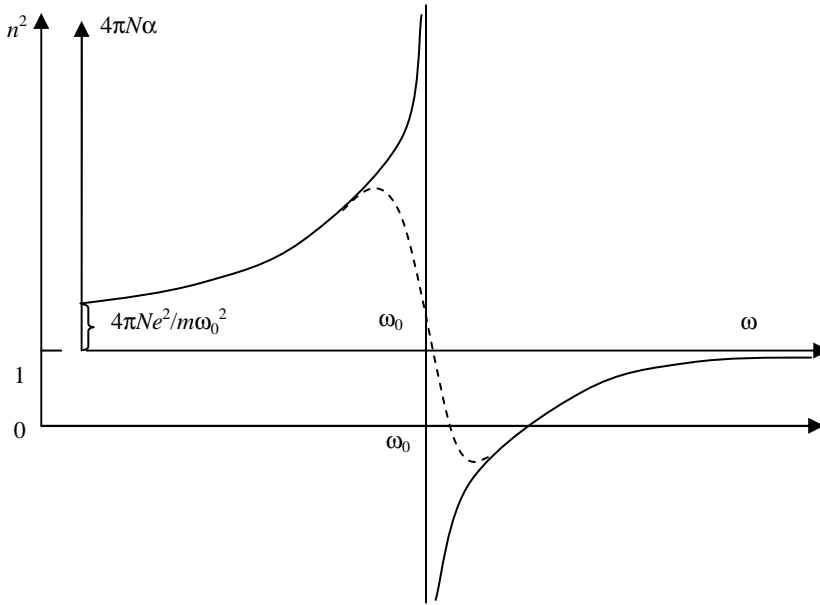


Рис. 1.1. Частотна залежність показника заломлення для газу.
Суцільні лінії – без урахування затухання, пунктирні – із урахуванням затухання

Поляризація і $N\alpha$ стають комплексними, причому дійсна частина цієї функції є істинною “густиною поляризованості”. Її відображено на рис.1.1 пунктирною кривою, що має різкий максимум за значення ω , дещо меншого від ω_0 , і – різкий мінімум за значення дещо більшого від ω_0 . Між максимумом і мінімумом функція зменшується стрімко, що відповідає ділянці аномальної дисперсії.

Усі формули стосуються системи, що має лише одну резонансну частоту. Взагалі в системі може бути багато таких частот. Тоді формули (1.45) і (1.46) при знехтуванні рухом ядер можна замінити більш загальними виразами

$$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} = \frac{4\pi}{3} N\alpha = \frac{4\pi}{3} N \frac{e^2}{m} \sum_i \frac{f_i}{\omega_i^2 - \omega^2}, \quad (1.49)$$

де Nf_i – число електронів для відповідної резонансної частоти ω_i . Для газів ($n \sim 1$) останній вираз можна записати як

$$n^2 - 1 = 4\pi N\alpha = \sum_i \frac{\rho_i}{v_i^2 - v^2} = \sum_i \frac{\rho_i}{c^2} \frac{\lambda^2 \lambda_i^2}{\lambda^2 - \lambda_i^2}, \quad (1.50)$$

де

$$\rho_i = N \frac{e^2 f_i}{\pi m}, \quad v_i = \frac{\omega_i}{2\pi} = \frac{c}{\lambda_i}. \quad (1.51)$$

Використовуючи співвідношення

$$\frac{\lambda^2}{\lambda^2 - \lambda_i^2} = 1 + \frac{\lambda_i^2}{\lambda^2 - \lambda_i^2}, \quad (1.52)$$

вираз (1.50) можна переписати таким чином

$$n^2 - 1 = a + \sum_i \frac{b_i}{\lambda^2 - \lambda_i^2}, \quad (1.53)$$

де

$$a = \sum_i \frac{\rho_i}{v_i^2} = \frac{1}{c^2} \sum_i \rho_i \lambda_i^2, \quad b_i = \frac{c \rho_i}{v_i^4} = \frac{1}{c^2} \rho_i \lambda_i^4. \quad (1.54)$$

У спектральній ділянці, яка не містить резонансних частот, вираз (1.53) можна замінити з високою точністю більш простим. Позначимо через v_1 – резонансні частоти з короткохвильового (фіолетового) боку ділянки, а через v_2 – частоти з довгохвильового (червоного) боку, тоді дисперсійну формулу (1.50), розкладаючи її в степеневий ряд, відносно v і λ можна записати

$$n^2 - 1 = A + Bv^2 + Cv^4 + \dots = A + \frac{Bc^2}{\lambda^2} + \frac{Cc^4}{\lambda^4} + \dots, \quad (1.55)$$

де

$$A = \sum_i \frac{\rho_i}{v_i^2}, \quad B = \sum_i \frac{\rho_i}{v_i^4}, \quad C = \sum_i \frac{\rho_i}{v_i^6}. \quad (1.56)$$

Отримане співвідношення (1.55) називають формулою Коші.

У випадку речовин з високою густиною (рідини і тверді тіла) формула (1.49) зводиться до (1.55), оскільки

$$n^2 - 1 = \frac{12\pi N\alpha}{3-4\pi N\alpha}, \quad (1.57)$$

де

$$4\pi N\alpha = \frac{Ne^2}{\pi m} \sum_i \frac{f_i}{v_i^2 - v^2} = \sum_i \frac{\rho_i}{v_i^2 - v^2}. \quad (1.58)$$

Переважно достатньо враховувати лише кінцеве число резонансних частот. Звідси випливає, що величина $(n^2 - 1)$, яку визначають за формулою (1.57), є раціональною функцією v^2 , тому її можна розкласти на елементарні дроби. Для цього знайдемо розв'язки рівняння

$$3 - 4\pi N\alpha = 3 - \sum_i \frac{\rho_i}{v_i^2 - v^2} = 0. \quad (1.59)$$

Позначивши їх через v'_i , отримуємо рівняння

$$n^2 - 1 = \sum_i \frac{\rho'_i}{v_i'^2 - v^2} = 0. \quad (1.60)$$

Вираз є формулою Зельмейєра.

Дотепер знехтувано впливом руху ядер, який насправді є суттєвим лише в довгохвильовій ділянці спектра. Для врахування цього впливу розкладемо електричний момент і середню поляризованість на дві частини, пов'язані з електронами і з ядрами, тобто

$$\mathbf{p} = \mathbf{p}_e + \mathbf{p}_j, \quad (1.61)$$

де

$$\mathbf{p}_e = \alpha \mathbf{E}', \quad \mathbf{p}_j = \alpha_j \mathbf{E}'. \quad (1.62)$$

Електрони майже миттєво будуть переміщатися за полем, аж до високих частот, включаючи частоти видимого діапазону спектра. Маса ядер настільки велика, що вони при високих частотах не встигають переміщатися за полем, тобто для видимої ділянки спектра $\alpha_j \sim 0$. Оскільки з квантової механіки відомо, що квазіпружні сили, які зв'язують ядра й електрони, однакові за порядком величини, то справедливим є таке співвідношення

$$m\nu_e^2 \approx M\nu_j^2, \quad (1.63)$$

де m та M – маси електрона та ядра, ν_e і ν_j – частоти їхніх коливань відповідно. Для того, щоб узагальнити формули (1.55) і (1.56), вважають, що “фіолетові” коливання зумовлені електронами, а “червоні” – ядрами, тоді потрібно розрізняти дві групи коефіцієнтів ρ , які визначають за виразом (1.51) – одні пов'язані з електронними, інші – з ядерними коливаннями. Водночас за порядком величини виконується співвідношення

$$m\rho_e \approx M\rho_j. \quad (1.64)$$

Значення коефіцієнтів (1.56) дисперсійних формул дорівнюватимуть за порядком величини

$$B \approx \frac{A}{\nu_e^2}, \quad C \approx \frac{A}{\nu_e^4}, \quad (1.65)$$

звідки

$$n^2 - 1 \approx A \left(1 + a \frac{\nu^2}{\nu_e^2} + b \frac{\nu^4}{\nu_e^4} + \dots - \frac{m}{M} \left(a' \frac{\nu_e^2}{\nu^2} + b' \frac{\nu_e^4}{\nu^4} + \dots \right) \right), \quad (1.66)$$

де a, b, \dots, a', b' – числові постійні порядку одиниці. Перша група членів відповідає електронній частині поляризованості α_e , друга – ядерній частині α_j . Оскільки величина m/M є дуже малою ($\sim 1/1840$), то члени другої групи є малими, тому ними можна знехтувати.

Для частоти світла видимої ділянки спектра поляризацію визначають тільки через α_e , а для статичного поля – через суму $\alpha_e + \alpha_j$.

Розгляд теорії електронної поляризованості в цьому параграфі ґрунтувався винятково на класичній механіці, якщо б розглядати на базі квантової механіки, то взаємодію поля з речовиною можна описувати за допомогою віртуальних осциляторів, але їхня кількість, навіть при наявності одного електрона, є безмежно велика. І тоді в рівнянні (1.49) сили осциляторів f_i будуть визначати не кількість електронів деякого виду, а кількість віртуальних осциляторів, що належать одному електрону або групі електронів. В більшості випадків суттєву роль відіграють лише скінченна кількість значень f_i , тоді як іншими можна знехтувати.

1.2. Практичні методи розрахунку електронної поляризованості та рефракції

На практиці розроблено низку схем розрахунку рефракцій сполук за відомим їхнім хімічним складом. Розглядають рефракції атомів, іонів, ковалентні та іонні рефракції. Хороші узгодження отримано у разі використання рефракцій певних структурних груп: SO_4 , SO_2 , ZnCl_4 , BeF_4 , а також O–H, C–O, C=O, C–H тощо, які мають векторну форму і просторову анізотропію, що дає змогу пояснювати анізотропію показників заломлення та двопроменезаломлення.

Найточнішим методом визначення ковалентних рефракцій атомів є вимірювання заломлюючих властивостей відповідних простих тіл: отримують інформацію про рефракцію атома, з'єданого з іншим подібним атомом, а отримана характеристика точно відповідає ковалентній рефракції елемента [231].

Оскільки у випадку зростання показника заломлення функція Лорентц–оренца достатньо швидко прямує до одиниці (наприклад, при $n = 2$ функція $f_{L-L} = 0,50$, при $n = 4$ – $f_{L-L} = 0,83$, а при $n = 6$ – $f_{L-L} = 0,92$ і т.д.), то для металів

молярна рефракція елемента практично дорівнюватиме його молярному (атомному) об'єму. Отримані таким чином значення рефракцій при співставленні з незалежно вимірними R_{Me} засвідчили подібність відповідних величин.

Порівнюючи розміри однакових атомів у металічних і ковалентних структурах, можна переконатися, що їхня відмінність визначається головно координаційними числами (КЧ), які для металів знаходяться в межах 8–12, а для ковалентних молекул переважно дорівнюють 1–4. Визначаючи ковалентні рефракції металів об'ємним методом, також необхідно враховувати відмінності в КЧ для дальшого використання отриманих величин при розрахунках молекулярних рефракцій хімічних сполук [13, 176].

Перерахунок атомних об'ємів металів на інші КЧ виконують таким чином. Вираховуючи з молярного об'єму металу (V) власний об'єм атомів (V_0) досліджуваної структури, можна знайти об'єм міжатомних порожнин (V'). У разі зміни, наприклад, пониження КЧ, зменшується V_0 , але сильніше зростає V' , так що $\Delta V' > \Delta V_0$.

Ковалентні рефракції деяких металів розраховують за допомогою методів квантової механіки. Якщо уявити молекули одновалентних металів Me_2 у вигляді іонних пар Me^+Me^- , то отримують два іони, які володіють замкнутими оболонками, поляризованості яких визначають з теорії збурень:

$$\alpha = \frac{4}{9Na_0} \left(\sum_i^N \overline{r_i^2} \right)_{00}^2, \quad (1.67)$$

де N – кількість електронів іона; a_0 – радіус першої борівської орбіти і r_i – радіус i -ї електронної орбіти; сумування проводять по всіх оболонках іона. Якщо використати для обчислення r_i^2 хвильові функції Слеттера, то можна отримати:

$$\alpha = \frac{4a_0^3}{9N} \left(\sum_i^N v_i \frac{(2n_i^* + 2)(2n_i^* + 1)(n_i^*)^2}{4(Z^*)^2} \right)^2, \quad (1.68)$$

де v_i – число електронів i -ї електронної групи іона; n^* і Z^* – ефективні квантове число і заряд ядра відповідно. Для переходу до рефракцій, які звичайно використовують в структурно-хімічних розрахунках, α необхідно помножити на $2,523 \cdot 10^{24}$.

Теоретично розраховують ковалентні рефракції лужних металів, водню та галогенів за методом δ -потенціалу. В цьому методі електронну поляризованість молекули записують як суму:

$$\alpha = \frac{1}{3}(\alpha_{\parallel} + 2\alpha_{\perp}), \quad (1.69)$$

де α_{\parallel} та α_{\perp} – анізотропні поляризованості атомів уздовж і перпендикулярно до осі хімічного зв'язку. Величина α_{\parallel} складається з внесків валентних і внутрішніх електронів, причому валентну частину визначають за рівнянням типу (1.69), а невалентну частину – пропорційно до кількості зовнішніх незв'язаних електронів. Наприклад, для Cl_2 : $\alpha_{\text{пар.}}^{\text{невал.}} = \frac{12}{7} \alpha_0$, де α_0 – поляризованість ізольованого атома хлору. Величину α_{\perp} визначають за силою атомних δ -функцій (A):

$$\alpha_{\perp} = 2\alpha_A = \frac{8\alpha_0^3}{A^3}. \quad (1.70)$$

Результати обчислень у перерахунку на рефракцію одного атома подано в табл.1 (див.: Додаток).

Величини рефракцій атомів найлегше обчислювати геометричним методом. У таблиці 1.2 наведено величини ковалентних радіусів для кристалічного стану (другі рядки) і для порівняння – нормальні ковалентні радіуси (перші рядки). Ковалентні радіуси в табл. 2 Додатка відповідають груповим валентностям елементів (за винятком 5в–7в підгруп, для яких валентність дорівнює $8 - N$) та їхній тетраедричній координації в кристалічному просторі (за винятком 4а–8а підгруп, для яких наведено октаедричні радіуси).

Повну систему кристалічних ковалентних рефракцій елементів наведено в табл. 3 Додатка.

У рефрактометрії терміном “атомна рефракція” слід характеризувати електронну поляризованість вільного атома, оскільки розмір (ван-дер-ваальсівський радіус) вільного атома завжди є більшим від його ковалентного радіуса. З фізичної точки зору це пояснюють значно більшою міцністю ковалентних зв'язків порівняно з ван-дер-ваальсівськими, що веде до зміщення всієї зовнішньої електронної структури атомів і відповідного зменшення їхнього поляризованості.

Для ілюстрації сказаного наведемо експериментальні значення атомних рефракцій металів. Визначення цих величин звичайно проводять двома методами – методом вимірювання відхилення атомного пучка в електричному полі або досліджують спектри внутріатомних електронних переходів. У першому випадку атоми поляризуються електричним полем ($P = \alpha E$), в результаті чого вони відхиляються від попереднього напрямку потоку пропорційно α .

Застосовуючи другий метод, вивчають частоти та інтенсивності електронних спектрів атомів, які перераховують в електронні поляризованості. Якщо використати радіуси металів у вільному стані (отримані зі значень критичних об'ємів) і порівняти їх з нормальними ковалентними радіусами тих же елементів, то можна довести, що відношення кубів цих радіусів у середньому дорівнює 2,4.

Якщо припустити, що для випадку вільних атомів зберігається залежність $R = 5,8r^3$, то можна сподіватися, що атомні рефракції металів будуть в 2,4 раза більші від їхніх ковалентних значень.

Якщо використати дані табл. 3 для Li, Na, K, Rb і Cs відповідно, то можна отримати значення 34, 53, 108, 127 і 158 $\text{см}^3/\text{моль}$, тобто результати, які відповідають незалежним експериментально отриманим значенням рефракцій лужних металів, проте поширювати геометричний спосіб розрахунку на інші елементи, зокрема на атоми–неметали, є неможливим через велику анізотропію p - і d -електронних орбіт, які беруть участь в утворенні ковалентних зв'язків, що не дає змоги очікувати збереження постійних значень k .

Експериментальні дані з атомних рефракцій неметалів дуже обмежені. Наприклад, було визначено рефракцію ізольованого йоду ($12,5 \text{ см}^3$), відомі значення атомних рефракцій кисню та азоту $-1,97$ та $3,05 \text{ см}^3$ відповідно. Якщо порівняти тепер ці величини з експериментально виміряними значеннями ковалентних рефракцій I, O і N (табл. 1.1), то:

$$\frac{1}{2}R_{N_2} < R_N, \quad \frac{1}{2}R_{O_2} \approx R_O, \quad \frac{1}{2}R_{I_2} > R_I. \quad (1.71)$$

Отже, під час переміщення в періодичній таблиці зліва направо наче відбувається зміна знака у відносній відмінності величин атомних і ковалентних рефракцій одного і того ж елемента. Ці припущення можна перевірити теоретично.

Квантово-механічний розрахунок електронної поляризованості зводять до дослідження квадратичного ефекту Штарка. Зміщення електронних рівнів атома в електричному полі пов'язане з його поляризованістю. Дійсно, збурювальна дія електричного поля зводиться до виникнення поляризації цього атома:

$$\varepsilon = -\int_0^E \alpha E dE = \frac{1}{2} \alpha E^2. \quad (1.72)$$

Якщо вибрати вісь Z системи в напрямку поля E , а початок координат в ядрі атома, то можна зрозуміти, що потенціальна енергія i -електрона дорівнює $|E| e_0 z_i$. Звідси загальна потенціальна енергія системи

$$U = \sum_{i=1}^N u_i = \sum_{i=1}^N z_i |E| e_0 \quad (1.73)$$

i

$$U^2 = |E|^2 e_0^2 \left(\sum_{i=1}^N z_i^2 \right) = \frac{1}{3} |E|^2 e_0^2 \left(\sum_{i=1}^N r_i^2 \right). \quad (1.74)$$

Якщо використати варіаційний метод теорії збурень, то можна обчислити значення потенціальної енергії системи і довести, що

$$\varepsilon = -\frac{1}{2} \frac{4}{9Na_0} \left(\sum_{i=1}^N r_i^2 \right)^2 |E|^2. \quad (1.75)$$

Формула строго виконується і дає хороші результати для атомів з замкнутими оболонками.

З часом дослідники для розв'язання таких задач почали застосовувати інші, більш точні, хвильові функції, зокрема функції Хартрі–Фока. Теорію збурень застосовано до атомів з незаповненими зовнішніми оболонками. В цьому напрямку, а також в більш строгому (як аналітичному, так і чисельному) розв'язку задач теорії збурень і полягав розвиток робіт з квантово-механічних розрахунків електронних поляризованостей вільних атомів. Аналіз цих досліджень подано в роботах [176, 231]. З'ясовано, що квантово-механічні розрахунки на основі теорії збурень задовільно співвідносяться з експериментальними значеннями атомних рефракцій. Тому вони можуть слугувати суттєвим доповненням до даних у створенні системи атомних рефракцій елементів.

Сукупність матеріалу з експериментального і теоретичного визначення рефракцій ізолюваних атомів разом з найбільш точними значеннями атомних рефракцій інертних газів дає змогу побудувати повну систему атомних рефракцій елементів (табл. 4, див.: Додаток). Якщо порівняти таблиці 3 і 4, то побачимо, що атомні і ковалентні рефракції одних і тих же елементів дійсно відрізняються одна від одної, причому тим більше, чим менший номер групи і періоду. Відмінності рефракцій стають неоднаковими також для лівої і правої частин періодичної системи.

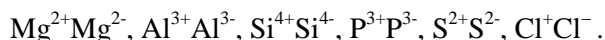
Так, $R_{am} > R_{ков}$ для всіх a -підгруп і для 1–3 підгруп, для елементів 4 v -підгрупи – $R_{am} \sim R_{ков}$, а для 5 v –7 v – $R_{am} < R_{ков}$. Така своєрідна поведінка оптичних характеристик вільних і ковалентно-зв'язаних атомів зумовлена особливостями електронної структури молекул A_2 і може бути пояснена в рамках моделі іонних пар.

Молекулу Na_2 покажемо як асоціацію Na^+Na^- , в якій неперервно відбувається перестрибування електронної пари від одного атома до іншого, так що статистично валентна електронна хмара рівномірно розподілена між обома атомами. В кожний момент часу катіон буде зменшувати електронну поляризованість аніона, а останній – має протилежний вплив на катіон. Ці ефекти змінюють ефективні заряди ядер атомів відповідно до виразу:

$$\pm \Delta Z^* = \frac{(n^*)^2}{r_{AA} Z^*}, \quad (1.76)$$

з якого видно, що зміна ефективного заряду (а отже, і поляризованості) атома відбувається тим сильніше, чим більше в нього є електронних оболонок (n^*), меншим є заряд (Z^*), а також відстань до партнера зв'язку (r_{AA}) [14].

Якщо розглянути іонні асоціації молекули інших елементів третього періоду, то відповідно до їхньої валентності можна отримати такий ідеалізований ряд:



Нескладно побачити, що в елементів 1–4 груп періодичної системи катіони втратили всі зовнішні електрони і набули неонову конфігурацію з $n^* = 3$. Довжини ковалентних зв'язків r_{AA} монотонно зменшуються від Na_2 до Cl_2 . В результаті отримують таку картину. Рефракції аніонів у всіх випадках визначають за їхніми власними ефективними зарядами і монотонно зростаючим впливом сусідніх катіонів.

Вплив же аніонів на катіони є різним зліва і справа від 4 групи, оскільки тут відбувається зміна n^* , і ΔZ^* зростає більш ніж вдвічі. Відповідно, для 5–7 груп збільшення поляризованості катіона в полі аніона є досить значним.

Саме тому величина ковалентної рефракції елементів–неметалів може бути більшою, ніж їх атомна рефракція; для металів буде справедливим зворотне співвідношення.

На підставі сказаного робимо такі висновки щодо систематики атомно-ковалентних рефракцій.

Атомні рефракції характеризують поляризованість вільних, ізольованих атомів. Ковалентні рефракції відображають властивості атомів, з'єднаних чисто ковалентними зв'язками в молекулах (нормальні ковалентні рефракції), або кристалах (кристалічні ковалентні рефракції). Розрахунок цих величин точно відповідає експериментальним даним, строго кажучи, тільки у випадках простих тіл або суто ковалентних зв'язків, таких, наприклад, як вуглеводні, сірка або йодовмісні органічні сполуки тощо. Для неорганічних речовин система ковалентних рефракцій не дає можливості досягти хорошої відповідності з експериментом через відмінності характеру хімічного зв'язку від ковалентного типу. Тому зазвичай застосовують систему ковалентних рефракцій.

1.3. Електронна поляризованість іонів

Квантово-механічні розрахунки поляризованості іонів будують на теоретичній інтерпретації спектральних характеристик атомів і кристалів. Валентний електрон створює поле e/r^2 , яке індукує в каркасі дипольний момент ae/r^2 . Цей диполь притягуватиме валентний електрон з силою

$$F(r) = 2\alpha \frac{e^2}{r^5} \quad (1.77)$$

і потенціальною енергією

$$U = \int F(r)dr = -\frac{1}{2} \frac{\alpha e^2}{r^5}. \quad (1.78)$$

Величину U можна розглядати як збурюючий потенціал, який зумовлює зміщення енергетичних рівнів в атомі, тому порівняння положення рівнів у нейтральному атомі та іоні дає змогу вирахувати електронну поляризованість іона.

Спектральні серії іонів інертних газів можуть бути описані формулою

$$E = E_0 + R \frac{\alpha a_0}{r^4}, \quad (1.79)$$

де E – енергетичний терм досліджуваного іона; E_0 – терм атома водню; a_0 – радіус борівської орбіти; R – константа Рідберга.

Якщо врахувати квадрупольну взаємодію, то можна отримати

$$E = E_0 + R \frac{\alpha_d a_0}{r^4} + R \frac{\alpha_q a_0}{r^6}, \quad (1.80)$$

де α_q і α_d – дипольна (тобто звичайна електронна) і квадрупольна поляризованості іонів. Однак квадрупольний член не дуже впливає на величину дипольної поляризованості.

Величину енергії для вторинного ефекту Штарка можна записати як

$$\varepsilon = \frac{h^6}{16(2\pi)^6 m^3 e^6 Z^4} n^4 (17n^2 - 3m^2 - 9n_3^2 + 19) E^2, \quad (1.81)$$

де h – постійна Планка; Z – заряд ядра; E – величина збурювального поля; n – головне квантове число; m і n_3 задають виразами: $m = n_2 - n_1$ і $n_3 = n - 1 - n_1 - n_2$, причому $0 \leq n_1 < n - 1$ і $0 \leq n_2 < n - 1$.

Якщо порівняти (1.80) і (1.81) і врахувати, що $R = \frac{4}{3} \pi N \alpha$, то

$$R = \frac{N h^6}{12(2\pi)^5 m^3 e^6 Z^4} n^4 (17n^2 - 3m^2 - 9n_3^2). \quad (1.82)$$

Якщо ж обчислити m^2 і n_3^2 для більшої кількості атомів і усереднити отримані значення, то можна отримати

$$\frac{-2}{m} = \frac{-2}{n_3} = \frac{1}{6} (n^2 - 1). \quad (1.83)$$

Підставивши в рівняння (1.82) числові значення фізичних констант і вираз (1.83) і, замінивши Z на Z^* , тобто врахувавши дію всіх внутрішніх електронів константою їхнього екранування, отримуємо рівність:

$$R = 0,047 \frac{n^4(15n^2 + 21)}{(Z^*)^4}. \quad (1.84)$$

У разі нехтування квадратичним членом, можна отримати таке співвідношення:

$$R = const \frac{n^6}{(Z^*)^4}. \quad (1.85)$$

Якщо використати відомі рефракції інертних газів і експериментальні дані, то можна розрахувати рефракції великої кількості вільних іонів, значення яких подано в табл. 5 (див.: Додаток).

Розгляд теоретичних результатів обчислення знову засвідчує найбільший розкид у випадку іонів. Пояснюють це тим, що у зв'язку з великою поляризованістю негативно заряджені атоми дуже чутливі до малих ефектів взаємодії ядер і електронів.

Є, однак, ще одна причина великих коливань у значеннях рефракцій аніонів, а саме: значення аніонної рефракції надто залежить від останніх порцій від'ємного заряду на атомі. Тому вимірювання рефракцій сполук, навіть тих, що несуттєво відрізняються за характером зв'язку від чисто іонних речовин, або теоретичний розрахунок поляризованості атома, нехтуючи самими зовнішніми його електронами (шляхом, наприклад, підвищування Z^*), можуть дати результати, які помітно відрізняються.

В роботі [316] було теоретично враховано вплив кристалічного поля на величини іонних рефракцій. Розглянувши дію іонів у ґратці лужних галогенідів (типу NaCl), встановили, що взаємна поляризація іонів зводиться до деякого нерозділення зовнішньої електронної хмари аніона на користь катіона, в результаті чого загальна поляризованість кристала є меншою за суму поляризованостей вільних іонів.

Відповідний такому перенесенню електричних зарядів фактор D (має від'ємну величину) залежить від значення міжатомних відстаней і власної поляризованості взаємодіючих іонів.

Оскільки поляризованості вільних іонів можна зобразити як функцію

$$\alpha = \frac{(ne)^2}{K}, \quad (1.86)$$

де n – число зовнішніх електронів, а K – сила їхньої взаємодії з ядром, поляризованості іонів в кристалічному стані записують таким чином

$$\alpha_+ = \frac{(ne - D)^2}{K}, \alpha_- = \frac{(ne - D)^2}{K}. \quad (1.87)$$

Іонні рефракції наведено в табл. 6 (див.: Додаток).

Якщо уявити вільні іони у вигляді точкових зарядів, а вплив поля Маделунга врахувати як поправку до Z^* вільних іонів, то оточення катіона аніонами можна ототожнити з ніби-то новою, додатковою, електронною оболонкою, яка буде понижувати Z^* катіона і відповідно зменшувати їхню електронну поляризованість. Частини конкретних результатів таких розрахунків наведено в табл. 6 (див.: Додаток).

Величини електронних поляризованостей іонів описують як функції деякого ефективного параметра. Розглянувши перехід газоподібних (тобто безмежно віддалених один від одного) іонів у кристалічний стан, оцінили на основі зонної теорії зміну енергії електронних оболонок атомів у полі Маделунга і врахували цю зміну в ефективному параметрі поляризованості іонів. Якісно отримано подібний результат – катіони в кристалічній структурі мають більшу поляризованість, ніж вільні атоми, а аніони зменшують свою поляризованість.

Якщо керуватися принципом адитивності, то молярну рефракцію іонного зв'язку, можна відобразити як суму рефракцій катіонів та аніонів:

$$R = R_+ + R_-. \quad (1.88)$$

Міжйонна відстань дорівнюватиме

$$r = r_+ + r_- = \left(\sqrt[3]{\frac{R_+}{0,603}}\right)^{\frac{2}{3}} Z^{-\frac{2}{n_+-1}} + \left(\sqrt[3]{\frac{R_-}{0,603}}\right)^{\frac{2}{3}} Z^{-\frac{2}{n_- -1}}. \quad (1.89)$$

З рівняння стає очевидно, що обом рівностям можуть задовільняти дві комбінації цифр. Наприклад, $R_{\text{BaO}} = 12,42 \text{ см}^3$ і $r_{\text{BaO}} = 2,76 \text{ Е}$. Звідси отримують два варіанти:

$$\begin{array}{ll} 1) R_+ = 3,65 \text{ і } r_+ = 1,31 & 2) R_+ = 9,46 \text{ і } r_+ = 1,62 \\ R_+ = 8,77 \text{ і } r_+ = 1,45 & R_+ = 2,96 \text{ і } r_+ = 1,14 \\ \sum = 12,42 \text{ см}^3 \quad \sum = 2,76 \text{ \AA} & \sum = 12,42 \text{ см}^3 \quad \sum = 2,76 \text{ \AA}. \end{array}$$

Порівнюючи ці цифри з рефракціями і радіусами недеформованих іонів, можна зробити правильний вибір з двох альтернатив. В цьому разі перевагу було надано першому варіанту.

Для іонних рефракцій справедлива закономірність – вільні катіони, у разі переходу в кристалічний стан, збільшують свою поляризованість, тоді як аніони – зменшують. Причиною цього є відхилення характеру хімічного зв'язку в

реальних кристалах від іонного типу, в результаті чого кількість зовнішніх електронів у катіонів зростає, а в аніонів спадає.

1.4. Електронна поляризованість полярних атомів

Для знаходження закону зміни поляризованості атомів у разі зростання їхньої іонізації використовують взаємозв'язки об'ємів і рефракцій атомів. Спочатку знаходять залежність розмірів атомів від рівня іонності їхніх зв'язків. Це можна зробити, якщо використати методи Полінга або Андерсена [316].

Відповідно до першого методу

$$r_m = a_0 \frac{n^*}{Z^*}, \quad (1.90)$$

де r_m – константа.

Якщо використати відомі значеннями нормальних ковалентних та іонних радіусів атомів, то, знаючи величини Z^* для нейтральних атомів та іонів, знаходять значення c для ковалентного та іонного станів. Іонні стани незначно відрізняються один від одного і тому для проміжних значень іонності їх можна лінійно інтерполювати. Інтерполюючи також величини Z^* , вираховують r як функцію іонного зв'язку.

Розглянемо другий спосіб обчислення розмірів полярних атомів. Можна вважати, що електронна густина (EG) атома

$$EG = \frac{N}{\frac{4}{3}\pi r^3}, \quad (1.91)$$

де N – число електронів атома; r – його ковалентний радіус, є пропорційною до його електронегативності. Було запропоновано нормувати EG атома на EG ізоелектронного йому атома інертного газу (дійсного та лінійно інтерпольованого між реальними значеннями електронних густин атомів сусідніх інертних газів). Таке нормування названо “відношенням стабільності атомів” (BC):

$$BC = \frac{EG}{EG_{in}}. \quad (1.92)$$

Андерсен запропонував таким чином обчислювати BC атома:

$$BC_{An\pm} = BC_A \pm n \cdot 2,08\sqrt{BC_A}, \quad (1.93)$$

де n – заряд іона; BC_A – відношення стабільності нейтрального атома A .

Комбінуючи рівняння (1.91) і (1.92), отримують вираз для радіуса атома:

$$r = \sqrt[3]{\frac{N}{4,19 \cdot EG_{in} \cdot BC}}. \quad (1.94)$$

На основі цього рівняння були обчислені радіуси низки катіонів.

Якщо використати формулу (1.94), виведену для ковалентних радіусів, до чисто іонного випадку, можна отримати, що радіуси атомів проміжної полярності також будуть наближеними до реальності. Інтерполюючи за лінійним законом N і добуток $EG_{in} \cdot BC$, тобто EG атома, було отримано можливість обчислення r при поступовій зміні іонності зв'язку.

Загалом складно розділити рефракцію молекули чи кристала на компоненти, які відповідають окремим атомам, тому з чисто розрахунковою метою для деяких випадків доцільно використовувати рефракції однакових груп атомів, якщо уявно перенести їх з молекули в молекулу без розділення на окремі атоми. Як структурні одиниці природно брати атоми, безпосередньо з'єднані один з одним хімічними зв'язками. Рефракції таких атомних угруповань названо "рефракціями зв'язку". Розділення молекули (точніше, рефракції молекули) на окремі зв'язки широко використовують в рефрактометрії.

З фізичної точки зору система рефракцій зв'язку також більш узагальнена, ніж атомні системи. З теорії дисперсії поляризованість молекули визначає сукупність її енергетичних рівнів та ймовірність переходів між ними:

$$R = a \sum_i \frac{c_i}{\nu_i^2 - \nu^2}, \quad (1.95)$$

де a – константа; ν_i – характеристичні частоти і c_i – сили електронних осциляторів. Оскільки характеристичні частоти молекул визначають через зв'язки атомів, а не самими атомами, то розподіл поляризованості за зв'язками фізично більш узагальнений, ніж за атомами.

Рефракцію зв'язку використовують для розрахунку молекулярної рефракції за елементами і визначають як

$$R_{C-C} = \frac{1}{4}R_C + \frac{1}{4}R_C, \quad R_{C-H} = \frac{1}{4}R_C + R_H, \dots \quad (1.96)$$

Встановлено, що рефракція подвійного зв'язку приблизно в 2,3 рази перевищує рефракцію відповідного одинарного зв'язку. Це правило може бути використано для обчислення рефракцій таких зв'язків, які непросто визначити експериментально, наприклад $C = Cl$ з даних за $C - Cl$ і т.п.

1.5. Вплив зовнішніх факторів на рефракцію

За звичайних умов параметри хімічного зв'язку досить слабо залежать від тиску і температури. Встановлено, що зміна температури змінює молярну рефракцію речовини на $\sim 0,01$ – $0,001$ % на градус, якщо при цьому не змінюється хімічний склад речовини [307].

З температурної інваріантності рефракції випливає, що зміна агрегатного стану речовини також слабо позначається на його рефракції. Середнє значення зміни молярної рефракції під час зміни агрегатного стану речовини становить 2,5 %.

Встановлено, що зміна рефракції речовини з кожною атмосферою зміни тиску відбувається в межах 10^{-3} – 10^{-4} % для газів, 10^{-3} – 10^{-5} % для рідин і 10^{-4} – 10^{-6} % для кристалів. Хоч ці цифри і дуже малі, але у випадку прикладання високих тисків сумарний ефект стає досить значним і тоді виникає питання, чим зумовлена така зміна рефракції.

Оскільки у разі прикладання зовнішнього тиску стискається речовина, то зміна рефракції, природно, залежить від зміни об'єму тіла, як це безпосередньо впливає з формули Лоренц–Лорентца. Саме ж зменшення об'єму речовини під тиском спричиняє не тільки зміну концентрації електронних осциляторів, наприклад, у кристалічному просторі, але може стати причиною зміни характеру цих осциляторів через зміну природи хімічного зв'язку, яка дуже впливає на величину електронної поляризованості атомів. З цією метою було введено спеціальний фактор (Λ_0), який характеризує цей ефект [261]:

$$\frac{\Delta R}{R} = \Lambda_0 \frac{\Delta V}{V}. \quad (1.97)$$

Суть коефіцієнта така: якщо зміна рефракції при прикладенні тиску або нагріванні речовини відбувається тільки через зміну геометричного об'єму тіла, то $\Lambda_0 = 1$; якщо ж, окрім геометричного фактора, під час варіації об'єму змінюється перекривання електронних оболонок атомів або сил міжатомної взаємодії, то $\Lambda_0 \neq 1$.

Вважають, що у разі стискання речовини завжди буде зростати ковалентність хімічного зв'язку, бо зменшується міжатомна відстань і відповідно, має зростати перекривання електронних орбіт атомів. Однак це питання не таке просте та однозначне. Наявні експериментальні дані свідчать про те, що при стисненні речовини може відбуватися як зниження, так і підвищення іонності хімічного зв'язку. Для визначення причини цього дещо суперечливого висновку розглянемо процес стискання двох поляричних кристалів – LiI і CsF.

У першому випадку кристалічний простір заповнений великими аніонами, а маленькі катіони Li^+ вкраплені в міжатомні пустоти. Це класичний випадок найщільнішого упакування аніонів у структурі. Отже, під час стискання такого кристала фактично стискаються аніони. Зважаючи на те, що при зменшенні радіуса галогену збільшуватиметься його електронегативність (тобто йод ніби буде наближатися за своїми властивостями до F), то процес стискання LiI має супроводжуватися зусиллям відтягування електронів від літію, інакше кажучи – можливе підвищення іонності зв'язку LiI .

У разі стискання CsF спостерігатиметься протилежна картина, тому що тут кристалічна структура становить собою найщільніше упакування катіонів, і під тиском в передусім буде зменшуватися розмір саме катіона. Водночас зростатиме електронегативність металу (тобто Cs нібито наближатиметься за властивостями до Li), і процес стискання CsF супроводжуватиметься підвищенням ковалентності зв'язку.

Ці ідеалізовані випадки дають змогу оцінити тенденцію в зміні полярності зв'язку при зменшенні об'єму твердого тіла, яка накладається на загальний фон зменшення іонності через зближення ядер і підвищення перекриття електронних орбіт. Сумуючи розглянуті ефекти, можна стверджувати, що зменшення ефективних зарядів атомів при стисненні речовини найбільш сильно буде проявлятися у фторидів та окислів великих катіонів, а збільшення іонності зв'язку може відбутися при стисненні йодидів і телуридів маленьких катіонів.

Звичайно, виникає питання, за яких умов молярна рефракція речовини буде зменшуватися швидше, ніж молярний об'єм. Це може відбутися, наприклад, коли рефракція аніона зменшуватиметься так само, як і його об'єм, а рефракція катіона – значно швидше. Такий випадок реалізується тоді, коли кристалічний простір найщільніше заповнений аніонами (і тоді стиснення кристала – це стиснення аніонів), і в результаті прикладання тиску полярність зв'язку зростає (на катіоні збільшується додатний заряд і зменшується його рефракція). Отже, можна вважати, що полярні речовини з $\Lambda_0 > 1$ ставатимуть ще більш полярними під час стискання та охолодження. Так само у разі $\Lambda_0 < 1$: стискання тіла буде збільшувати його ковалентність, тоді випадок $\Lambda_0 = 1$ означатиме інваріантність хімічного зв'язку при зміні її тиску.

Значення рефракцій речовини використовують для визначення розмірів частинок. Вважаючи, що куб радіуса молекули пропорційний до її рефракції, було пораховано розміри ряду молекул елементарних газів.

Коротко зупинимося на роботах з рефрактометричного обчислення радіусів іонів у розчині, виконаних Бетхером [231]. Молекулярна константа ω – це відношення поляризовності іона до куба його радіуса (a/r^3).

Тому рівняння Бетхера, записане у вигляді

$$\frac{(n^2 - 1)(2n^2 + 1)}{12\pi n^2} = \sum_i N_i \cdot \alpha_i^0, \quad (1.98)$$

де

$$\alpha_i^0 = \frac{\alpha_i}{1 - \frac{\alpha_i}{r_i^3} \frac{2n^2 - 2}{2n^2 + 1}}, \quad (1.99)$$

дає змогу за вимірними показниками заломлення та густинами розчинів електролітів обчислити електронні поляризованості та радіуси іонів. Обчислення останніх величин зручно виконувати графічно: по осях абсцис відкладають

$$x = \frac{2n^2 - 2}{2n^2 + 1}, \quad (1.100)$$

а по осях ординат

$$y = \frac{12\pi n^2 N}{(n^2 - 1)(2n^2 + 1)}. \quad (1.101)$$

Тоді тангенс кута нахилу отриманої прямої дорівнює $1/r^3$, а відрізок на ординаті – $1/\alpha$.

Для розв'язання рівняння Бетхера необхідно знати декілька значень рефракцій розчину електроліту (наприклад, при різних температурах), щоб знайти α і r^3 для частинок одного сорту. Якщо в розчині містяться іони різного сорту, то експериментально задача ускладнюється – необхідно змінювати концентрації компонентів суміші. Теоретично можливе обчислення з результатів досліду (для великої кількості вивчених концентрацій) поляризованості і розмірів усіх сортів частинок, наявних у розчині, але знання поляризованості хоча б одного з іонів часто буває практично необхідним для однозначного розв'язання задачі. В табл. 8 (див.: Додаток) наведено обчислені Бетхером радіуси деяких іонів для розведеного стану.

Очевидно, що радіуси іонів у розчині наближені до кристалічних іонних радіусів, як це і впливає з сучасної теорії розчинів.

Оскільки між розміром молекули або іона і $\sqrt[3]{R}$ є зв'язок, радіус комплексу типу AX_6 має бути пропорційний до кубічного кореня рефракції зв'язку $A-X$. Скориставшись відомою довжиною зв'язку Pt – Cl у хлороплатині калію і його рефракції зв'язку, знайдено, що коефіцієнт пропорційності k в рівнянні

$$r_{M-X} = k\sqrt[3]{R_{M-X}} \quad (1.102)$$

дорівнює 1,123. Використовуючи значення цього коефіцієнта, були обчислені міжатомні відстані у внутрішній сфері низки комплексних сполук платини та кобальту, проте такий розрахунок не є строгим, оскільки величина $\sqrt[3]{R}$ має бути пропорційною до радіуса комплексного іона, тобто відстані від його центру

(ядра металу) до периферії (зовнішніх оболонок лігандів). Правильнішим є рівняння

$$r_{M-X} = q\sqrt[3]{R_{M-X}} - r_{x-}, \quad (1.103)$$

де r_x – ван-дер-ваальсівський радіус атома-ліганда.

Якщо підрахувати об'єм зв'язку платина–галоген (до нормального об'єму галогену додається 1/6 об'єму платини) і її рефракцію (до нормальної рефракції галогену додається 1/6 рефракції платини), то для іонного випадку рефракція зв'язку R_{Pt-F} в 1,71 раза є більшою від куба радіуса, а інших зв'язків платина–галоген в $2,42 \pm 0,07$ раза. Якщо зробити аналогічний розрахунок відносно ковалентних зв'язків Pt–F, то рефракція зв'язків платини зі всіма галогенами в 6,3 раза є більшою від кубів їхніх радіусів.

Простота та висока точність розрахунків довжин зв'язків та їхніх рефракцій привертала увагу багатьох дослідників до встановлення кореляції між цими характеристиками, але універсальної залежності до цих пір не встановлено. Причина – неконтрольована зміна коефіцієнтів пропорційності між коренем кубічним з рефракції зв'язків та її довжиною. Цю складність можна усунути, якщо врахувати властивості взаємозв'язку рефракції й об'єму іонів.

Показник заломлення речовини є складною функцією об'єму і поляризованості молекули або кристала і не дає можливості зробити прямі висновки про структуру речовини.

Формулу Лоренц–Лорентца можна перетворити до вигляду

$$n^2 = \frac{V + 2R}{V - R}, \quad (1.104)$$

звідки видно всю складність апіорного передбачення поведінки показника заломлення при зміні складу, структури або термодинамічних умов існування речовини.

Разом з тим за певного підбору речовини, на підставі її генетичного або структурного споріднення або, навпаки, різкої зміни атомної структури при однаковому складі речовини, можна зробити низку корисних висновків.

В табл. 9 (див.: Додаток) наведено значення показників заломлення лужно-галоїдних кристалів типу NaCl.

З таблиці видно, що показники заломлення кристалів зростають разом з підвищенням ковалентності зв'язку в рядах $MF < MCl < MBr < MI$. Немонотонна зміна показника в рядках таблиці зумовлена поляризаційною дією аніонів. Так, у результаті поляризуючої дії іона фтора на електронні оболонки цезію, рубідію і калію підвищується концентрація електронів у міжатомному просторі і підвищується показник заломлення. Оскільки поляризуюча дія галоген-іонів зменшується зі збільшенням радіуса, то зростання показника заломлення, яке почалось у разі фторидів калію, у хлоридів має місце вже, починаючи з рубідію,

а у бромідів та йодидів – тільки з цезію, причому $\Delta n_{Br} = n_{CsBr} - n_{RbBr} > \Delta n_I = n_{CsI} - n_{RbI}$.

Спостережувані зміни показників заломлення кристалів спричинені багатьма факторами – зміною молекулярної маси і густини речовини або зміною міжатомних відстаней, а отже, і міцністю хімічного зв'язку. Хоча можна підібрати кристали (однакового структурного типу), в яких молекулярні маси, густини, міжатомні відстані будуть однаковими або близькими, а показники заломлення все одно помітно відрізнятимуться через відмінність в іонності зв'язку.

Таким чином, підвищення ковалентності зв'язку веде до зростання показників заломлення, тому наведені в табл. 9 (див.: Додаток) факти дають можливість вважати, що найвищу іонність зв'язку серед лужних галогенідів будуть мати не галогеніди цезію, а солі калію та рубідію.

Якщо розглянути зміну показників заломлення, зумовлену не молярним об'ємом речовини, а характером хімічного зв'язку між атомами, то можливі інші випадки впливу хімічного складу на показник заломлення кристалів. Практично найважливішим є вплив кристалізаційної води на показник заломлення кристалогідратів.

Як відомо, є два типи кристалогідратів. В одному – кристалізаційна вода змінює об'єм елементарної комірки, тому зневоднення речовини (видалення з формульної одиниці речовини найлегшої, найменш заломлюючої частини) призводить до зростання густини та показника заломлення. В другому – найбільш яскраво ілюструється особливим класом силікатів (цеоліти), в яких молекули води входять у канали, порожноти кристалічної структури без порушення габаритів елементарної комірки, адже їхнє видалення зумовлює зменшення густини і показника заломлення.

Прикладами речовин першого типу можуть бути пари $NaBr \cdot 2H_2O$, середнє n_D яких дорівнює відповідно 1,641 і 1,519; $LiI \cdot 3H_2O$ – 1,995 і 1,645; $SrCl_2$ і $SrCl_2 \cdot 2H_2O$ – 1,650 і 1,602; ZnF_2 і $ZnF_2 \cdot 4H_2O$ – 1,515 і 1,466; $CaSO_4$ і $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ – 1,586 і 1,525.

В табл.10 (див.: Додаток) наведено середні значення показників заломлення всіх вивчених поліморфних модифікацій з різними координаційними числами.

Зміна координаційного числа дуже впливає на показник заломлення і цей ефект тим сильніший, чим більшою є зміна в координації атомів. Вже просте співставлення показника заломлення двох поліморфних модифікацій може дати корисну інформацію про можливі зміни в структурі.

Отже, показники заломлення кристалів збільшуються разом з координаційними числами, валентністю аніонів, оточуючих при однакових координаційних числах катіон, та концентрацією зв'язувальних електронів.

Рівняння (1.104) шляхом нескладних перетворень можна привести (для випадку одного головного осцилятора) до вигляду

$$n^2 - 1 = \frac{C_0}{E_0^2 - (h\nu)^2}, \quad (1.105)$$

де C_0 – ймовірність переходу в енергетичних одиницях; E_0 – енергія власних коливань; $h\nu$ – енергія кванта світла, для якого вимірюють показник заломлення. Для $\nu = 0$ енергія фотона дорівнює нулю, тому (1.105) можна спростити

$$n^2 - 1 = \frac{C_0}{E_0^2}. \quad (1.106)$$

Використовуючи співвідношення Крамерса–Кроніга, доводять, що C_0 можна замінити добутком двох енергетичних параметрів:

$$C_0 = E_d \cdot E_0, \quad (1.107)$$

де E_d – енергія дисперсії показника заломлення. Звідси отримуємо

$$n^2 - 1 = \frac{E_d}{E_0}. \quad (1.108)$$

Оскільки енергія оптичних переходів зростає під час зростання координатного числа, а дисперсія залежить від кількості валентних електронів N_e і величини від'ємних зарядів на аніонах $Z_{ан}$ (дають основний вклад у поляризованість і дисперсію кристала), то E_d має залежати від всіх перерахованих факторів.

Експериментально встановлено, що

$$E_d = \beta \cdot KЧ \cdot N_e \cdot Z_{зн}, \quad (1.109)$$

де β – константа, яка дорівнює 0,26 для іонних речовин і 0,39 – для ковалентних. Враховуючи, що $E_0 \sim 1,5 E_g$ (E_g – ширина забороненої зони), отримаємо: для іонних кристалів

$$(n^2 - 1) \cdot 6E_g = KЧ \cdot N_e \cdot Z_{зн}; \quad (1.110)$$

для ковалентних кристалів

$$(n^2 - 1) \cdot 4E_g = KЧ \cdot N_e \cdot Z_{ан}. \quad (1.111)$$

Ці рівняння можна розглядати як розвиток і уточнення відомого співвідношення Мосса, який вперше пов'язав показник заломлення кристала і ширину його забороненої зони:

$$n^4 E_g = const. \quad (1.112)$$

Суттєво, що рівняння типу (1.110) і (1.111) можна застосовувати не тільки до кристалів різної хімічної природи, але і до скла, і навіть до органічних рідин. За допомогою цих рівнянь через відомий показник заломлення визначають координаційні числа атомів у структурах. Зокрема, з'ясовано [316], що в халькогенідних стеклах координаційне число арсену перевищує загальноприйняте значення (за рахунок взаємодії більш далеко розміщених атомів) і має дробове значення. Це питання має фундаментальне значення для сучасної структурної хімії, оскільки в більшості вивчених структур координаційні поліедри не є правильними фігурами, і визначення КЧ, як кількості найближчих сусідів, стає вже недостатнім, тому безпосереднє порівняння показників заломлення є корисним у питаннях визначення КЧ атомів у кристалічних структурах або стеклах.

Розглянемо вплив температури на показники заломлення речовини. Питання про зміну показника заломлення з температурою виникає зазвичай у зв'язку з дослідженням можливих фазових перетворень при нагріванні речовини. В цьому випадку за допомогою рефрактометрії вдається розв'язати низку тонких задач зміни будови речовини при її нагріванні. Цілком природним є бажання безпосередньо оцінити природну зміну показника заломлення з температурою. Спочатку вважали, що показник заломлення під час нагрівання буде завжди зменшуватися в зв'язку зі збільшенням об'єму тіла відповідно до вимог формул рефракції. Тому предметом обговорення може бути тільки рівень зменшення показника заломлення. Однак у процесі досліджень з'ясувалося, що хімічні речовини відрізняються одна від одної не тільки величиною, але і знаком температурного коефіцієнта показника заломлення. Встановлено, що додатним температурним коефіцієнтом зміни показника заломлення володіють напівпровідникові кристали, в яких при нагріванні збільшується концентрація вільних електронів і зростає n . Закономірна відмінність хімічних речовин за знаком похідної змусила шукати теоретичне пояснення й обґрунтування величини та знака температурного коефіцієнта.

Перша теорія була запропонована індійським вченим Рамачандраном [13]. Диференціюючи рівняння Друде, він отримав загальне рівняння:

$$\frac{dn}{dT} = \frac{\partial n}{\partial \nu} \frac{\partial \nu}{\partial V} \frac{\partial V}{\partial T} + \frac{\partial n}{\partial \nu} \frac{\partial \nu}{\partial T}, \quad (1.113)$$

де перший член свідчить про зміну кількості дисперсійних центрів в об'ємі (в зв'язку зі зміною самого об'єму з температурою), а другий – характеризує зміну дисперсійної частоти, тобто самої поляризованості через зміну характеру хімічного зв'язку. Отже, при нагріванні відбувається конкуренція двох факторів – розширення тіла з температурою і внаслідок цього зменшення показника заломлення та зміна природи міжатомного зв'язку, наприклад, збільшення ковалентності зв'язку при нагріванні, що веде до підвищення n . Алгебраїчна

сума може дати довільний результат, але апіорі, знаючи склад та структуру речовини, можна оцінити роль обох факторів та передбачити знак похідної.

Якщо продиференціювати формулу Лоренц–Лорентца і вважати, що з температурою буде змінюватися показник заломлення, густина і рефракція, можна отримати вираз [261, 307]:

$$\frac{1}{n^3} \frac{dn}{dT} = \frac{1}{6} \left[\frac{1}{R} \frac{dR}{dT} - 3 \frac{\Delta l}{l} \right]. \quad (1.114)$$

З рівняння видно, що зміна показника заломлення з температурою залежить від двох членів – один додатний, інший від’ємний. Для речовин з великим коефіцієнтом лінійного розширення знак похідної зміни n буде в більшості випадків від’ємний, а при сильному збільшенні поляризованості у разі нагрівання похідна зміни показника заломлення з температурою може бути додатною. Питання зміни показника заломлення з температурою для більшості діелектричних кристалів буде розглянуто більш детально в наступних розділах.



ПОКАЗНИКИ ЗАЛОМЛЕННЯ ТА ДВОПРОМЕНЕЗАЛОМЛЕННЯ КРИСТАЛІВ

2.1. Дисперсія показника заломлення

2.1.1. Методика вимірювання показників заломлення

Показники заломлення та двоприменезаломлення матеріалу є одними з важливих його оптичних характеристик у ділянці прозорості, які, крім технічних застосувань у приладобудуванні та виробках оптоелектроніки (запис, передавання і збереження зображення, просторове керування світловими пучками, пристрої високоточної поляриметрії) широко використовують для дослідження різних його фізичних параметрів. Насамперед вивчають особливості електронної поляризованості, її залежність від зовнішніх впливів (термооптичного, п'єзооптичного, електрооптичного, магнітооптичного та акустооптичного), розраховують спонтанну поляризацію та антиполяризацію фероїків та їхні зміни при фазових переходах, визначають коефіцієнти термодинамічного потенціалу фероїка, особливості модуляції несумірних структур тощо.

Останнім часом широко досліджують вплив зовнішніх полів на зміну показників заломлення та їхню різницю, що поряд з самостійним значенням (п'єзо- та електрооптичний ефекти, електро- та п'єзогірація, просторова модуляція, акустооптична взаємодія, синхронізація мод та фоторефракція), дають можливість вивчати променево стійкість матеріалу, досліджувати динаміку ґратки.

Спектральна залежність показників заломлення та двоприменезаломлення дає змогу наблизитися до розшифрування походження електронної поляризованості конкретного матеріалу, розрахувати параметри ефективних осцилято-

рів, їхні зміни при фазових переходах та реакцію на інші впливи. Крім того, розширення спектральної ділянки досліджень дає можливість виявити деякі нові ефекти, наприклад, інверсію знака двопронезаломлення, яка має практичне значення у термометрії.

Класичний метод визначення показників заломлення ґрунтується на порівнянні показників заломлення досліджуваного кристала і відомої рідини. Промені, проходячи крізь зразок у рідині, відхиляються в бік середовища з більшим показником заломлення й утворюють світлий контур на краю зразка, який називають *смужкою Бекке*. За великої різниці в показниках заломлення смужка Бекке знаходиться далеко від краю кристала, тому він видається чітким і темним. Якщо ці різниці зменшуються, то смужка Бекке переміщується до краю зразка [62]. При рівності показників заломлення зразка і рідини смужка зникає і зразка не видно.

Метод призми. Розглянемо проходження світлового променя крізь призму (рис. 2.1). На одну з поверхонь призми, показник заломлення якої відносно повітря дорівнює n , під кутом i падає промінь. Побудуємо хід променя в призмі за законом заломлення світла. Кут між заломлюючими поверхнями призми δ називають *заломлюючим*. Кутом відхилення ϕ вважають кут, утворений перетином продовжень променів, що падають на призму та виходять з неї. Кут ϕ може набувати мінімального значення при куті заломлення r , який визначають з умови $d\phi / dr = 0$. Ця умова можлива лише у випадку симетричного проходження променів через призму, тобто коли кути i та r' є рівні між собою, а отже, рівні між собою кути r та i' . З рисунка видно, що

$$\phi = (i + r') - (i' + r) = i + r' - \delta. \quad (2.1)$$

Якщо скористатися законом заломлення світла, то з умови симетричного проходження променів у призмі можна знайти її показник заломлення

$$n = \frac{\sin i}{\sin r} = \frac{\sin \frac{\delta + \phi_{\min}}{2}}{\sin \frac{\delta}{2}}. \quad (2.2)$$

Кут ϕ_{\min} визначають за моментом зміни напрямку відхилення заломленого пучка у разі повертання призми (при зміні кута падіння i).

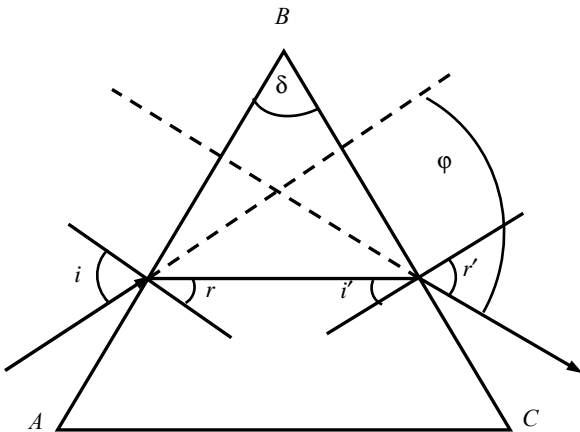


Рис. 2.1. Проходження світлового променя крізь призму

Вимірювання кутів φ_{min} та δ з точністю до секунд забезпечує точність визначення n -порядку $1 \cdot 10^{-5}$. Потрібна велика призма (ребро – порядку декількох сантиметрів), висока якість оброблення поверхонь ($\sim \lambda/20$) та непроста орієнтація щодо кристалофізичних осей (площина симетрії призми має збігатися з площиною симетрії оптичної індикатриси).

Метод рефрактометра. Принцип дії рефрактометра ґрунтується на явищі *повного внутрішнього відбивання*. Під час проходження через межу поділу двох середовищ з боку густішого з них з показником заломлення n_2 , для кутів падіння $i < i_{cp}$ світло буде частково проникати в оптично менш густе середовище з показником n_1 , а частково – відбиватися. При кутах падіння $i_{cp} < i$ простежується явище повного внутрішнього відбивання, за якого заломленого променя немає (рис. 2.2). Граничний кут падіння i_{cp} відповідає куту заломлення $r = 90^\circ$, тобто

$$\sin i_{cp} = n_1/n_2. \quad (2.3)$$

Для визначення показника заломлення речовин за допомогою *рефрактометра Аббе* можна користуватись двома методами.

Розглянемо хід променів при роботі за методом ковзаючого променя (рис. 2.3). Шар досліджуваної рідини, нанесений на поверхню призми, освітлюють широким пучком світла. Промені різних напрямів, які заломилися на межі поділу рідина-скло, входять у призму. Якщо вони падають під кутом 90° (ковзний промінь DO), то виконується рівність [62]

$$\sin i'_{cp} = \sin \alpha \cdot \sqrt{n_2^2 - n_1^2} - n_1 \cdot \cos \alpha. \quad (2.4)$$

При кутах падіння $i < 90^\circ$ (промінь OA) промені виходять з призми під кутами $i > i'_{cp}$. Згідно з формулою (2.4) граничний кут залежить від показника заломлення речовини n_1 (n_2 і α є постійними). Знаючи ці величини, можна обчислити показник заломлення досліджуваної речовини. У фокальній площині зорової труби спостерігають межу поділу світла і темноти. Промені, які поширюються під кутами, більшими від граничного, освітлюють частину поля зору труби, а ті, що поширюються під меншими кутами не дають зображення. Отже, одна частина поля зору буде темною, а інша – світлою.

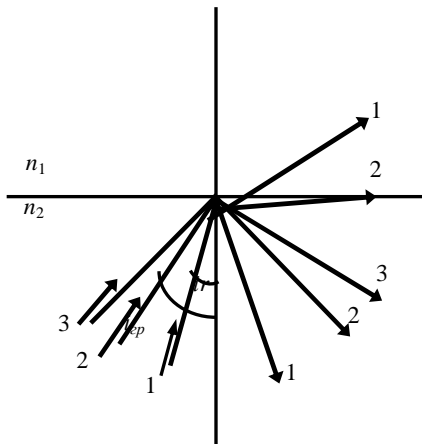


Рис. 2.2. Проходження променів з оптично більш густішого в оптично менш густіше середовище

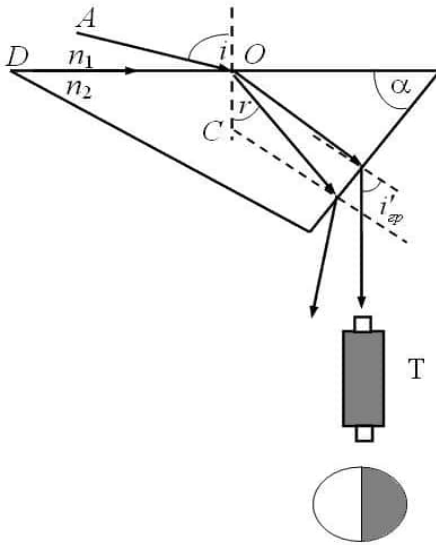


Рис. 2.3. Проходження променів у рефрактометрі Аббе

У випадку використання методу повного внутрішнього відбивання промені, що падають на межу поділу під кутами $r > r_{cp}$, зазнають повного внутрішнього відбивання. Промені ж з кутами $r < r_{cp}$ відбиваються лише частково. У фокальній площині труби T спостерігають різку межу світла і півтіні, визначені кутом r_{cp} . Звичайно вимірюють не r_{cp} , а кут виходу граничного променя з призми i'_{cp} , а показник заломлення речовини обчислюють за формулою (2.4).

За допомогою рефрактометра можна вимірювати також показники заломлення твердих тіл. Тоді рідину використовують як допоміжне середовище між зразком і призмою рефрактометра. Для таких цілей використовують рефрактометр типу Пульфріха ИРФ-23.

Інтерференційні методи. Вимірюють різницю ходу, що виникає за рахунок внесення в одне з плечей інтерферометра досліджуваного зразка товщиною d_2 з невідомим показником заломлення n_2 . Зразок з відомою товщиною d_1 та показником заломлення n_1 вводять у друге плече для того, щоб була чітка інтерференційна картина, та не було великого зміщення пучків по ходу променя (для лазерних пучків з великою довжиною когерентності ця вимога не є критичною). Отриману різницю ходу Δ можна поміряти за допомогою компенсатора

$$\Delta = d_2 n_2 - d_1 n_1, \quad (2.5)$$

звідки знаходимо n_1 .

Інтерференційний метод Обреїмова оснований на тому, що при проходженні паралельного світлового пучка вздовж границі плоскопаралельної кристалічної пластинки і зовнішнього середовища з показником заломлення n_{cp} виникає різниця ходу [74]

$$\Delta = d(n_{kp} - n_{cp}), \quad (2.6)$$

де n_{kp} та d – відповідно показник заломлення та товщина досліджуваного зразка. Вздовж геометричної тіні від краю досліджуваного зразка світлові пучки, які пройшли через зразок і середовище, частково перекриваються за рахунок

дифракції і інтерферуватимуть. Тоді показник заломлення досліджуваного кристала можна записати так:

$$n_{кр}(\lambda, T) = 1 + k\lambda/d(T). \quad (2.7)$$

Важливою є плоскопаралельність зразка, прямі кути між робочими гранями, не вищерблені грані на шляху променя, кристалічні зразки зорієнтовані вздовж кристалофізичних осей, пучок, який падає, – лінійно поляризований з напрямленням електричного вектора світлової хвилі паралельно до головних осей оптичної індикатриси.

Використовуючи реперні значення показників заломлення, виміряні імерсійним методом Обреїмова [74], можна розрахувати товщину зразка d і порядок інтерференції k за формулами

$$k = \frac{p\lambda_2(n_2 - 1)}{(n_2 - 1)\lambda_1 - (n_1 - 1)\lambda_2}, \quad (2.8)$$

$$d = \frac{p\lambda_2\lambda_1}{(n_2 - 1)\lambda_1 - (n_1 - 1)\lambda_2}, \quad (2.9)$$

де $p = k_2 - k_1$.

Метод дає змогу визначити дисперсію показника заломлення в ділянці 250–850 нм. Всі розрахунки k і d виконують тільки для тієї температури, за якої фотографували один зі спектрів та вимірювали значення показників заломлення. Під час температурних вимірювань показників заломлення немає необхідності вимірювати реперні значення n , оскільки прив'язка до спектра по k , виконана для однієї температури, є чинною і для решти температур. У разі зміни температури зразка змінюються його лінійні розміри, які потрібно враховувати шляхом незалежних вимірювань лінійного розширення. Такі вимірювання проводять для більшості кристалів за допомогою кварцового дилатометра з точністю $\pm 2 \cdot 10^{-4}$ у температурному діапазоні 77–950 К.

Інтерференційні методи є практично незамінними при дослідженні показника заломлення тонких плівок. Мала товщина плівок дає можливість виконувати вимірювання в області поглинання. У цьому випадку потужним методом є еліпсометрія, коли параметри кристала розраховують за відомими кутами падіння, поляризацією пучка, який падає, і параметрами відбитого пучка. Він менш точний, але коли йдеться про властивості поверхневих шарів, то він є незамінним.

Вимірювання показників заломлення в ділянці поглинання наштовхується на різкі втрати інтенсивності пучка. У методі призми заломлюючий кут має бути дуже малим (порядку дугових хвилин), щоб призма була тонкою та пропускала достатньо світла для вимірювання кутів. Це призводить до великих відносних

помилку та різкого зменшення роздільної здатності призми. Зрозуміло, що оптимальнішим є інтерференційний метод, у якому товщина зразка має бути малою. Тут записують спектр інтерференції в тонкій плівці та зі системи рівнянь

$$2d \cdot n \cdot \cos r = k_1 \lambda_1 = k_2 \lambda_2 = \dots (k_1 + 1) \lambda_2 = (k_1 + 2) \lambda_3 = \dots$$

знаходять порядок k , а відтак розраховують $n(\lambda)$.

Температурно-спектральні залежності показників заломлення кристалів досліджують *фотографічним методом Обреїмова*, який порівняно з методом призми володіє простою реєстрацією спектрів і доступний для роботи в невидимих ділянках спектра. Реперні значення показників заломлення визначають імерсійним методом Обреїмова в спектральній ділянці 450–670 нм з точністю $\pm 2 \cdot 10^{-4}$. За такого методу відпадає необхідність вимірювати товщину досліджуваного зразка, що зменшує загальну похибку вимірювань.

Імерсійний метод Обреїмова ґрунтується на порівнянні світлозаломлення досліджуваної речовини з рідинами, показник заломлення яких відомий або може бути визначений з використанням набору еталонів або рефрактометра. Як імерсійну рідину використовують суміш α -монобромнафталіну і очищеної нафти. З метою усунення похибки, пов'язаної з температурною залежністю показників заломлення зразків і рідини, всі виміри проводять за постійної температури, яка відповідає одній з температур фотографування відповідно до методу Обреїмова (293 К). Для вимірювання використовують приставку Обреїмова і рефрактометр ИРФ-23, обладнаний системою термостатування. Джерелом монохроматичного випромінювання слугує монохроматор типу УМ-2.

Вимірюють показники заломлення без отримання кривої дисперсії імерсійної рідини. На приставці Обреїмова за допомогою монохроматора знаходять довжину хвилі $\lambda_{кр}$, за якої досягають рівності показників заломлення рідини n_p і досліджуваного зразка $n_p(\lambda) = n_{кр}(\lambda)$. Після цього на рефрактометрі вимірюють граничний кут виходу променя $\phi(\lambda_{кр})$ цієї рідини і розраховують показник заломлення

$$n_{кр}(\lambda_{кр}) = \sqrt{N_\lambda^2 - \sin^2 \phi(\lambda_{кр})}, \quad (2.10)$$

де N_λ – показник заломлення вимірювальної призми рефрактометра на довжині хвилі $\lambda_{кр}$ (паспортна величина).

Відомо, що у разі зміни температури моноклінних та триклінних кристалів їхня оптична індикатриса не лише деформується, але може повертатися на певний кут ϕ навколо осі другого порядку L^2 . У зв'язку з цим орієнтація таких зразків порівняно з вихідною, дещо змінюється. Таку зміну, пов'язану з поворотом оптичної індикатрисы, враховують аналітично

$$(n')^2 = \frac{n_1^2 n_2^2}{n_1^2 - (n_1^2 - n_2^2) \cos^2 \phi}, \quad (2.11)$$

де n_1, n_2 – головні показники заломлення кристала в площині, нормальній до осі L^2 , ϕ – кут повороту індикатриси. Наприклад, для кристалів СС максимальний кут повороту осей індикатриси становить $2,5^\circ$ при 5°C і відповідні йому зміни показника заломлення $\delta n' = n' - n = 6 \cdot 10^{-5}$, що лежить за межами точності експерименту, або наближені до нього. Цей кут слабо змінюється з температурою ($\partial\phi/\partial T \approx 7' / \text{град}$).

Аналіз похибок при дослідженні показників заломлення свідчить, що:

- похибка визначення порядку екстремуму k становить $\delta k = \pm 0,3$, оскільки значення k за змістом – це цілі числа, то можна вважати, що $\delta k = 0$;
- точність визначення товщини інтерференційним методом становить $\delta d = 4 \cdot 10^{-5} \text{ см}$;
- точність визначення показників заломлення $\delta n = \pm 2 \cdot 10^{-4}$;
- точність температурних змін показників заломлення становить: $\delta n = \pm 2 \cdot 10^{-5}$ (залежно від спектрального діапазону).

2.1.2. Дисперсійні залежності показників заломлення кристалів групи $ABSO_4$

Кристали групи $ABSO_4$, які останнім часом активно вивчають, є цікаві насамперед послідовністю фазових переходів, яка включає переходи в сегнетоелектричні, сегнетоеластичні, а також у несумірні фази. Високотемпературна високосиметрична фаза цих кристалів з пониженням температури переходить у низькосиметричні одну чи декілька фаз. Розглядають дві основні причини цих ФП. Це може бути потенціальна нестійкість вихідної ґратки щодо певних внутрішніх зміщень атомів, що приводить до появи у фононному спектрі м'яких (поляричних, лібраційних тощо) коливань. Частоти цих критичних коливань прямують до нуля в околі температур ФП. В іншому випадку це може бути протиріччя між власною симетрією порівняно жорсткого фрагмента структури і симетрією його положення в ґратці вихідної фази. Симетрія вихідної фази може зберігатися вище точки ФП за рахунок орієнтаційної рухливості фрагмента, а під час ФП відбувається повне або часткове “вимержання” цієї рухливості.

Структура кристалів групи $ABSO_4$ у вихідній фазі має головню ромбічну (псевдогексагональну) ґратку з просторовою групою $D_{2h}^{16} - Pmcn$. Їхня структура є такою, що одна з вершин кожної тетраедричної SO_4 -групи (Т-група) напрямлена вздовж $\pm Z$, а інші три вершини знаходяться в одній площині (001).

Орієнтації основ Т-груп у площині (001) є однакові в кожному з шарів катіонних поліедрів і протилежні в сусідніх шарах, так що число формульних одиниць в елементарній комірці $Z = 4$. Водночас вершина одного з тетраедрів кожного шару напрямлена по $+Z$, а іншого – по $-Z$, і тому загальна кількість Т-груп, повернутих вгору і вниз по осі Z є однаковою.

Унаслідок охолодження відбувається переорієнтація та пониження рухливості Т-груп. Насамкінець цей процес веде або до невпорядкованої переорієнтації Т-груп (система типу дипольного або квадрупольного скла), або до впорядкування переорієнтованих фрагментів структури. Експериментально встановлено, що процес упорядкування орієнтації з пониженням температури відбувається поетапно, що проявляється в послідовностях частково або повністю впорядкованих фаз, які або пов'язані, або не пов'язані між собою симетрійними співвідношеннями група-підгрупа.

Незважаючи на детальне вивчення діелектричних, пружних, термічних та ін. властивостей кристалів групи $ABSO_4$, їхні оптичні властивості в широкому температурному діапазоні, що охоплює можливі ФП, вивчені недостатньо. З огляду на сказане, вивчення поведінки показників заломлення, двопримене-заломлення дають можливість проаналізувати особливості ФП.

Розглянемо дисперсію показників заломлення низки кристалів групи $ABSO_4$: K_2SO_4 , $LiKSO_4$, $LiRbSO_4$, $RbKSO_4$, $RbNH_4SO_4$ і $(NH_4)_2SO_4$ з метою отримання фактичного матеріалу та простеження впливу заміщення елементів структури на параметри оптичної індикатриси та ефективні осцилятори.

Кристали сульфату калію (СК) K_2SO_4 є типовими представниками діелектриків-сегнетоеластиків. Високотемпературну фазу цього кристала характеризують просторовою групою симетрії $P6_3/mmc$ ($6/mmm$, α - K_2SO_4) [1, 41, 155, 173, 174, 240]. Тетраедричний аніон SO_4^{2-} зручно описувати як сферу певного радіуса, а гексагональну елементарну комірку можна схематично зобразити як на рис. 2.4, а.

У разі пониження температури через зменшення орієнтаційної рухливості тетраедричних груп гексагональна фаза стає нестійкою і перетворюється в інший структурний тип.

Структуру кристала СК в низькотемпературній фазі ($T < 860$ К, β - K_2SO_4) описують просторовою групою симетрії $Pnam$ (точкова група симетрії mmm) [41, 85, 174].

Упорядкування структури під час переходу з α -фази в β -фазу відбувається за рахунок переорієнтації та зміщення тетраедрів SO_4^{2-} . Серед найближчих сусідів одного тетраедра (Т-група) (рис. 2.4, б) два напрямлені вгору, а чотири – вниз, а в іншого тетраедра з вершиною внизу чотири сусіди напрямлені вгору, а два – вниз. Ще більш віддалені сусіди тетраедра також різнонаправлені вздовж осі Z . Зміни структури супроводжуються помітними, але дещо слабкими тепловими

ефектами, засвідчуючи те, що ФП є переходом першого роду, а також те, що процес упорядкування Т-груп не закінчується в точці переходу, а є розтягнутим на деякий температурний інтервал.

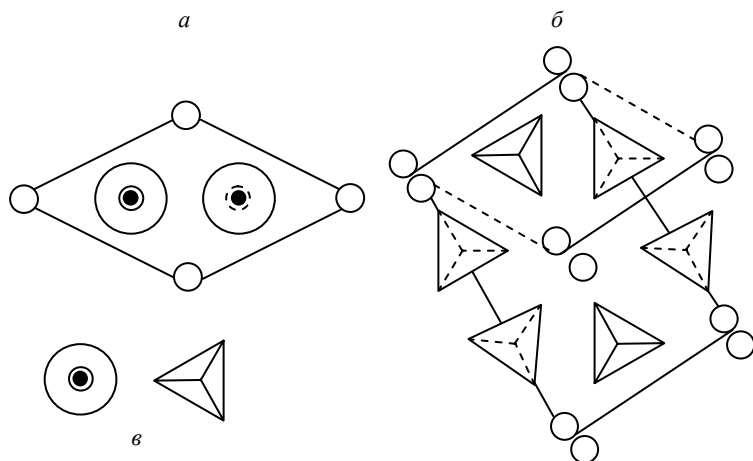


Рис. 2.4. Структури α - (а) і β (б) -фаз кристала K_2SO_4
(в) – схематичне зображення тетраедра SO_4 в обох фазах

Фазовий перехід $\alpha \rightarrow \beta$ у кристалі СК вивчали за поведінкою різних фізичних параметрів. Температурні дослідження параметрів елементарної комірки показали, що ФП є переходом першого роду зі стрибком об'єму в точці ФП $\Delta V/V \approx 1,5\%$, і понад 11% змін відбувається в β -фазі між 293 К і 830 К головню за рахунок нелінійної зміни з температурою параметра $c \approx c_h$. Таку поведінку пов'язують з наявністю кореляцій у рухах іонів К і тетраедрів SO_4^{2-} [85].

Водночас суттєве скорочення параметра c нижче точки ФП свідчить про те, що процес упорядкування орієнтацій Т-груп продовжується в достатньо широкій ділянці β -фази.

Дослідження температурної залежності питомого опору ρ [174] свідчить про наявність двох екстремальних точок за температур: $T_1 = 673$ К і $T_2 = 849$ К. Зі збільшенням температури, починаючи від кімнатної, до 673 К спостерігають зростання питомого опору. Зменшення ρ у випадку дальшого зростання температури пов'язують з переорієнтаційним рухом тетраедрів SO_4^{2-} . Такий термічно активний процес зумовлений розриванням іонних зв'язків, яке закінчується

структурним ФП за $T = 849$ К [174]. Цей температурний діапазон назвали проміжною фазою.

З метою з'ясування нестандартної поведінки фізичних властивостей кристалів СК в околі ФП, вивчено температурні залежності показників заломлення [41, 85].

Встановлено, що температурні залежності $n_i(\lambda)$ в сегнетоеластичній фазі зменшуються зі збільшення температури, причому $|dn_z/dT| > |dn_x/dT| \approx |dn_y/dT|$ (рис. 2.5). Таке співвідношення веде до перетину кривих $n_z(T)$ і $n_x(T)$ за температури $T \sim 617$ К та $n_z(T)$ і $n_y(T)$ за температури $T'' \sim 700$ К [41].

Цікавим є те, що для всіх довжин хвиль у спектральній ділянці 250–850 нм температури перетину T і T'' є майже однаковими, однак симетрія індикатриси не змінюється.

Під час ФП чисельні значення $n_{x,z,y}(\lambda)$ різко зменшуються і у високотемпературній гексагональній α -фазі кристал стає оптично одновісним ($n_x(\lambda, T) = n_y(\lambda, T)$ і $(|dn_z/dT| > |dn_{x=y}/dT|)$. Зміна показника заломлення кристалів СК у ділянці ФП не є характерною для ФП першого роду, а становить собою ніби поєднання ФП першого і другого родів.

Якщо розглянути детальніше поведінку $n_i(T)$ в околі ФП (рис. 2.6), то можна побачити наявність проміжної фази (α - β -фази). В 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 $T < (T_c - 7)$. У процесі переходу виявлено температурний гістерезис.

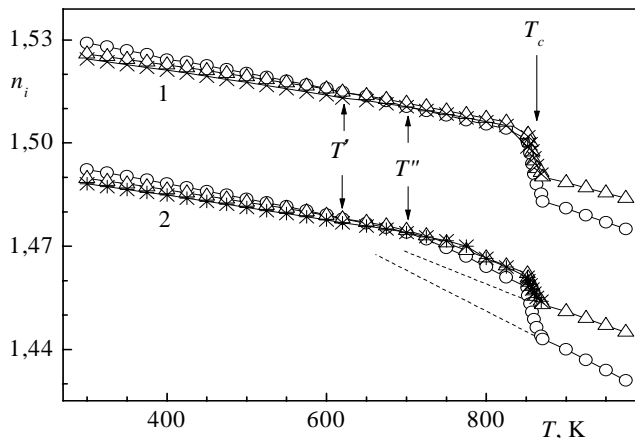


Рис. 2.5. Температурні залежності показників заломлення кристалів K_2SO_4 для довжин світлових хвиль $\lambda = 300$ нм (1) і 800 нм (2) (світлі точки – Z, трикутники – X, зірки – Y-напрямки)

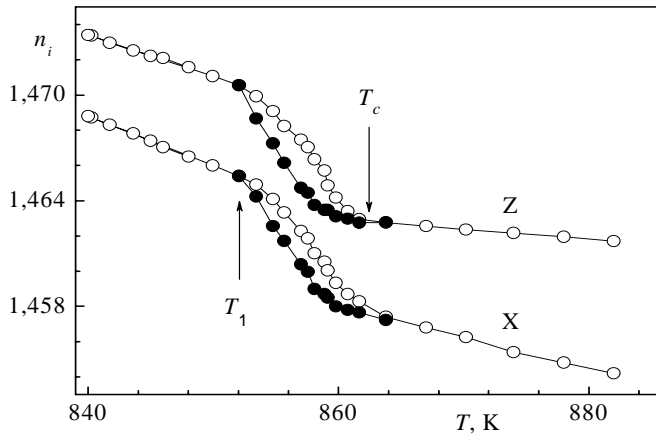


Рис. 2.6. Температурні залежності показників заломлення кристалів K_2SO_4 в околі фазового переходу для довжини світлової хвилі $\lambda = 500$ нм

Перехід α - β -фази відбувається за температури T_c , коли стає нестійким стан з відмінною від нуля спонтанною деформацією χ_i^s . Однак, охолоджуючись стан зі спонтанною деформацією, що дорівнює нулю, є стійким до температур $T_c - 2,5$, що й спричиняє гістерезис [150, 240].

Встановлено, дисперсія $n_i(\lambda)$ кристала СК є нормальною (табл.11, див.: Додаток).

Кристали $LiKSO_4$ (ЛКК) за кімнатної температури є неполярними і мають просторову групу симетрії $P6_3/mmm$ [182, 306]. У них виявлено незвичайну послідовність ФП, температура і характер яких точно не встановлені. За температури $T \sim 720$ К кристали $LiKSO_4$ зазнають ФП першого роду в сегнетоеластичну фазу з точковою групою $mm2$, а за температур $T \sim 941$ – 947 К – ФП першого роду в неполярну фазу з точковою групою симетрії $6mm$ [217]. За $T = 185$ К вони стають невласними сегнетоеластиками. Спонтанна деформація є ефектом другого або більш високого порядку, супроводжуючи складну зміну кристалічної структури речовини, що повністю описується властивостями симетрії внутрішньої деформації. В низькотемпературній фазі відбувається подвоєння об'єму елементарної комірки.

У різних зразках $LiKSO_4$ спостерігають значні відмінності оптичних властивостей, які пояснюють залежністю від умов росту, тепловою передісторією, часовим інтервалом вимірювань, складною доменною структурою. Зокрема, при вимірюванні двопронезаломлення Кліманом [217] виявлені ФП першого роду за температур 947 К, 727 К і 200 К. Разом з тим температура переходу і величина стрибка Δn суттєво залежать від швидкості охолодження.

Результати, отримані Кліманом, суттєво відрізняються від результатів, отриманих Івановим, де $\Delta n_{ab} = 0$ при всіх температурах [203]. Розбіжність спостерігають у характері і величинах стрибків, температурах переходів і у визначенні симетрій фаз.

Кристали LiRbSO_4 (ЛРС) мають псевдогексагональну кристалічну структуру. Вони теж володіють незвичайною послідовністю фазових переходів: параелектрична фаза (фаза I, симетрія $R\bar{3}m$, $T_1 = 477$ К) \rightarrow несумірна (фаза II, $T_{c1} = 475$ К) \rightarrow сумірна сегнетоеластична (фаза III, $P12_1/c1$, $T_{c2} = 458$ К) \rightarrow сегнетоелектрична (фаза IV, $P11n$, $T_{c3} = 439$ К) \rightarrow параелектрична (фаза V, $P112_1/n$) [299]. Несумірну фазу (НФ) кристала ЛРС виявлено за наявності сателітних відбивань при X-опроміненні; її характеризують хвильовим вектором $\vec{k}_0 = (2 - \delta) / 5\vec{c}^*$. Температурний діапазон існування НФ доволі вузький (~ 2 К) [224].

Дослідження дисперсійних залежностей показників заломлення кристалів ЛКС та ЛРС за кімнатної температури засвідчило, що в ділянці 250–850 нм дисперсія $n_i(\lambda)$ є нормальною і при наближенні до краю поглинання різко зростає (табл.11, Додаток). В цій таблиці також подано значення $dn_i/d\lambda$ досліджуваних кристалів і параметри УФ- і ІЧ-осциляторів, розраховані за двочленною формулою Зельмейєра, яку можна записати як

$$n_i^2 = 1 + \frac{B_1 \lambda_{01}^2 \lambda^2}{\lambda^2 - \lambda_{01}^2} + \frac{B_2 \lambda_{02}^2 \lambda^2}{\lambda^2 - \lambda_{02}^2} \approx 1 + \frac{B_1 \lambda_{01}^2 \lambda^2}{\lambda^2 - \lambda_{01}^2} - B_2 \lambda^2, \quad (2.12)$$

де λ_{01} і λ_{02} – спектральне положення ефективних центрів УФ і ІЧ смуг поглинання; B_1 і B_2 – пов'язані з ефективними силами відповідних осциляторів.

Як видно з таблиці, заміщення в підгратці катіонів $\text{Rb}^+ \rightarrow \text{K}$ спричиняє зростання показників заломлення в середньому на 0,008–0,010, і свідчить про зміщення ефективного центру УФ-смуги для LiKSO_4 в короткохвильову ділянку спектра на ~ 2 –3 нм, незначно змінюючи $dn_i/d\lambda$ у видимій ділянці спектра.

На основі експериментальних значень показників заломлення, використовуючи формулу (1.35) і (1.36), розраховано електронні поляризованості α_i і повні рефракції R_i досліджуваних кристалів для $\lambda = 500$ нм (табл.11, Додаток).

Для кристалів LiKSO_4 електронні поляризованості і питомі рефракції менші, ніж для LiRbSO_4 і K_2SO_4 . Зміну заломлюючих властивостей при ізоморфному катіонному заміщенні $\text{Li}^+ \rightarrow \text{K}^+ \rightarrow \text{Rb}^+$ можна також пояснити відповідними змінами α_i і R_i .

Зауважимо, що хоча електронні поляризованості і питомі рефракції кристалів LiRbSO_4 дещо більші за відповідні величини кристалів K_2SO_4 , та їхні показники заломлення більші за показники заломлення кристалів LiRbSO_4 . Загалом, катіонне заміщення $\text{K}^+ \rightarrow \text{Li}^+$ веде до збільшення електронної поляризованості на

$1,3-1,4 \cdot 10^{-24} \text{ см}^3$, а $\text{Rb}^+ \rightarrow \text{Li}^+$ – на $0,3-0,5 \cdot 10^{-24} \text{ см}^3$, тобто катіон Li^+ через мале значення іонного радіуса й атомної ваги несуттєво впливає на електронну підсистему кристалів. Розраховані повні рефракції кристалів K_2SO_4 , LiKSO_4 і LiRbSO_4 добре узгоджуються з сумою рефракцій компонентів [13]

$$\text{K}_2\text{SO}_4 \rightarrow 2R_{\text{K}^+} + R_{\text{SO}_4^{2-}} = 7,1 + 14,5 = 21,6 \text{ см}^3,$$

$$\text{LiKSO}_4 \rightarrow R_{\text{Li}^+} + R_{\text{K}^+} + R_{\text{SO}_4^{2-}} = 0,2 + 3,5 + 14,5 = 18,2 \text{ см}^3,$$

$$\text{LiRbSO}_4 \rightarrow R_{\text{Li}^+} + R_{\text{Rb}^+} + R_{\text{SO}_4^{2-}} = 0,2 + 5,0 + 14,5 = 19,5 \text{ см}^3.$$

Встановлено, що в спектральному діапазоні 300–800 нм дисперсія показників заломлення $n_i(\lambda)$ кристалів RbNH_4SO_4 і RbKSO_4 нормальна ($i = \text{X}, \text{Y}, \text{Z}$) і добре описується формулою Зельмейера (рис. 2.7). На основі експериментальних залежностей $n_i(\lambda)$ з урахуванням формул (2.12) і (1.35) розраховані ефективні параметри формули Зельмейера, електронна поляризованість і питома рефракції досліджуваних кристалів (табл.12, див.: Додаток) [94].

Порівняння параметрів оптичної індикатрис кристалів RbNH_4SO_4 з ізоморфними кристалами Rb_2SO_4 і $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ засвідчило зміни при катіонному заміщенні. Так, заміна $(\text{NH}_4)^+ \rightarrow \text{Rb}^+$ зумовлює зростання показників заломлення в середньому на $3-5 \cdot 10^{-3}$, зміщення λ_{ox} приблизно на 7 нм у бік коротших, а λ_{oz} – на 3 нм у довгохвильову ділянку спектра, причому електронна поляризованість зростає на $0,2-0,3 \cdot 10^{-24} \text{ см}^3$, а питома рефракція – на $0,3-0,7 \text{ см}^3$. Заміна $\text{Li}^+ \rightarrow \text{NH}_4^+$, своєю чергою, веде до зменшення n_i на $3-6 \cdot 10^{-3}$, а λ_{oi} зміщується в бік коротших довжин хвиль на 4–7 нм. Електронна поляризованість і питома рефракція дещо зменшуються на $0,03-0,07 \cdot 10^{-24} \text{ см}^3$ і $0,005-0,01 \text{ см}^3$ відповідно.

Аналіз змін рефрактивних параметрів кристала RbKSO_4 порівняльно з кристалами K_2SO_4 і Rb_2SO_4 дав змогу зробити такі висновки. Заміна $\text{Rb}^+ \rightarrow \text{K}^+$ не веде до суттєвих змін n_i (зростання становить $\sim 1 \cdot 10^{-3}$), причому центри смуг УФ-осциляторів залежать від поляризації і зміщуються як у довгохвильову, так і короткохвильову ділянки спектра. Зміщення λ_{oi} зумовлене різною зміною сил ефективних УФ-осциляторів – зменшення B_x на $20 \cdot 10^{-6} \text{ нм}^2$ і зростання B_z на $22 \cdot 10^{-6} \text{ нм}^2$.

Питома рефракція й електронна поляризованість кристала RbKSO_4 зростають порівняно з кристалом K_2SO_4 на $1,8$ і $1,4 \cdot 10^{-24} \text{ см}^3$ відповідно. Заміна $\text{K}^+ \rightarrow \text{Rb}^+$ спричиняє зменшення n_i на $4-7 \cdot 10^{-3}$, зміщення λ_{ox} у бік довгих (~ 3 нм), а λ_{oz} – у бік коротких (~ 4 нм) хвиль. Відповідно зменшується питома рефракція ($\sim 1-2 \text{ см}^3$) і електронна поляризованість ($\sim 0,1-0,2 \cdot 10^{-24} \text{ см}^3$).

Порівняння параметрів оптичної індикатрис кристалів RbNH_4SO_4 і RbKSO_4 засвідчило доволі значну відмінність між абсолютними значеннями показників

заломлення ($\sim 18,7-22,0 \cdot 10^{-3}$), що пов'язано з суттєвою відмінністю в питомих рефракціях ($\sim 2 \text{ см}^3$) і зміщенням центрів УФ-смуг поглинання по осях Х ($\sim 10 \text{ нм}$) у бік довших і Z ($\sim 13 \text{ нм}$) – у бік коротших хвиль.

Розраховані рефракції кристалів RbNH_4SO_4 і RbKSO_4 добре узгоджуються з сумою рефракцій складових цих кристалів

$$R_{\text{RbKSO}_4} \rightarrow R_{\text{Rb}^+} + R_{\text{K}^+} + R_{\text{SO}_4^{2-}} = 5,0 + 3,5 + 14,5 = 23 \text{ см}^3,$$

$$R_{\text{RbNH}_4\text{SO}_4} \rightarrow R_{\text{Rb}^+} + R_{\text{NH}_4^+} + R_{\text{SO}_4^{2-}} = 5,0 + 4,5 + 14,5 = 24 \text{ см}^3.$$

Отже, катіони K^+ мають вклад 15%, Li^+ – 1%, Rb^+ – 21% і NH_4^+ – 22% у загальну рефракцію розглядуваних кристалів.

Порівняння параметрів оптичної індикатриси ізоморфних кристалів може стати обґрунтуванням критеріїв пошуку кристалів з ІЗД, якщо врахувати, що кристали K_2SO_4 , Rb_2SO_4 і LiKSO_4 володіють ІЗД у широкому температурному і спектральному діапазонах.

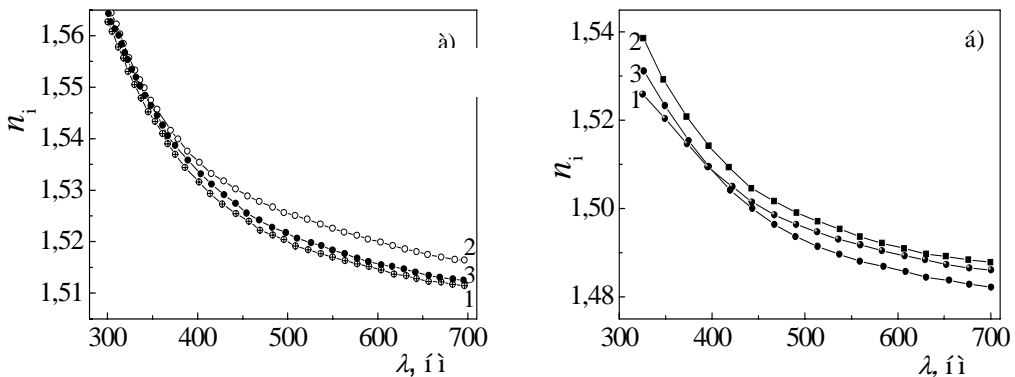


Рис. 2.7. Дисперсія показників заломлення кристалів RbNH_4SO_4 (а) і RbKSO_4 (б) за кімнатної температури:

1 – n_x ; 2 – n_y ; 3 – n_z

Оскільки катіонна заміна зумовлює незначні зміни параметрів оптичної індикатриси, то слід очікувати, що вона приведе лише до зміни спектрального чи температурного діапазонів ізотропного стану або зміщення його по шкалі довжин хвиль і температур залежно від відсоткового співвідношення заміщуваних компонентів.

2.2. Температурні зміни показників заломлення кристалів групи $ABSO_4$

Суть досліджень полягає у встановленні закономірності зміни показників заломлення при фазових переходах та їхній температурний хід у різних за симетрією фазах.

На рис. 2.8 показано температурні зміни показників заломлення кристала $LiRbSO_4$. Встановлено, що в високотемпературній фазі I залежності $n_i(T)$ лінійні: $dn_i/dT = 0,79-1,55 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$. Перехід у несумірну фазу можливий за температури 477 К [126]. У цій фазі температурні зміни показників заломлення є вищими: $dn_i/dT = 8,2-15,5 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$. Перехід у сумірну фазу за температури 458 К супроводжується стрибкоподібними змінами показників заломлення: $\delta n_a = 3,1 \cdot 10^{-4}$, $\delta n_b = 1,5 \cdot 10^{-4}$, $\delta n_c = 2,1 \cdot 10^{-4}$, що свідчить про ФП першого роду [95]. Водночас простежується незначний гістерезис ($\sim 1,5 \text{ K}$) при циклюванні температури. ФП з сегнетофазы IV в низькотемпературну парафазу V відбувається при 439 К і також є ФП першого роду: ($\delta n_i = -3,5 \cdot 10^{-4}$, $2,5 \cdot 10^{-4}$ і $3,0 \cdot 10^{-4}$ (для a , b і c -напрямоків) з величиною температурного гістерезису $\sim 3,5 \text{ K}$. На ділянках температур між фазовими переходами показники заломлення змінюються нелінійно. Найбільше відхилення від лінійності має складова n_b , найменше – n_c у низькотемпературній фазі.

На базі температурних залежностей показників заломлення розраховано температурні залежності електронних поляризованостей. Доведено, що α_i зменшується зі зниженням температури. Під час переходу в НФ спостерігають незначний перегин кривих $\alpha_i(T)$. У НФ виявлено також значні температурні зміни α_c і α_b . Найсуттєвіші зміни електронних поляризованостей спостерігали під час ФП за температури 439 К: $\Delta \alpha_i \sim 6 \cdot 10^{-25} \text{ см}^3$. В низькотемпературній фазі V $\alpha_i(T)$ для всіх трьох напрямків зменшується майже лінійно з температурою.

Температурні зміни показників заломлення кристалів $RbKSO_4$ зображено на рис. 2.9. Як видно з рисунка, числові значення n_i зменшуються з підвищенням температури. В досліджуваному температурному діапазоні для кристала $RbKSO_4$ виявлено два ФП. За температури $T = 116 \text{ K}$ відбувається стрибкоподібна зміна $n_i(T)$ ($\delta n_i = 1,1 \cdot 10^{-5}$, $2,0 \cdot 10^{-5}$ і $1,1 \cdot 10^{-5}$ для X , Y і Z -напрямоків), що свідчить про фазовий перехід першого роду [94, 119]. За температури 820 К також спостерігають ФП першого роду і, найімовірніше, тут наявна сегнетоеластична фаза.

У кристалі $RbNH_4SO_4$ також виявлено, що зі зниженням температури n_i (рис. 2.10) збільшуються і за температури $T = 195 \text{ K}$ і $\lambda = 500 \text{ nm}$ є ізотропна точка, так що $n_x = n_z = 1,52471$ [119]. За температури $T = 120 \text{ K}$ змінюється нахил кривих $n_i(T)$: $dn_i/dT = -3,7 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$, $-4,2 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ і $-2,4 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ для X , Y , Z -напрямоків.

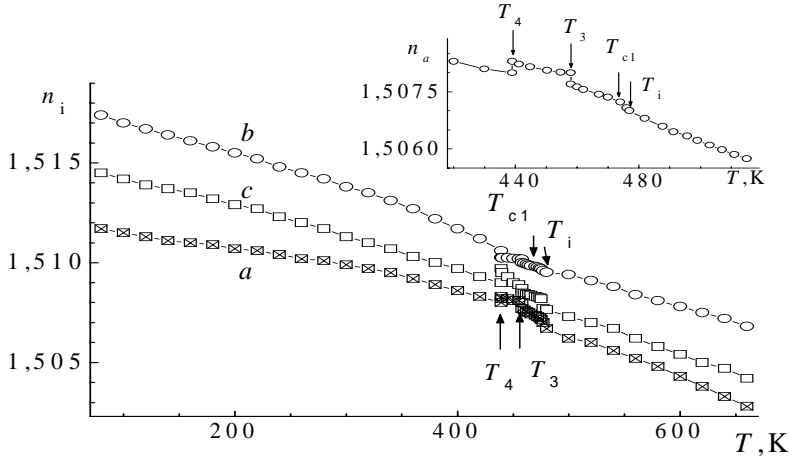


Рис. 2.8. Температурні залежності показників заломлення кристалів LiRbSO_4 для $\lambda = 300$ нм

Розглянемо температурну поведінку показників заломлення кристалів фторберилату амонію $(\text{NH}_4)_2\text{BeF}_4$ (ФБА) в полярному Y -напрямку (рис. 2.11). Кристал ФБА за кімнатної температури є неполярним і має просторову симетрію R_{3cn} , у разі зниження температури нижче $T_1 = 186$ К у нього виникає несумірна фаза, він стає сегнетоелектриком.

Як видно з рис. 2.11, зі зниженням температури n_y зростає майже лінійно в парафазі [125]. Під час ФП у НФ виявлено зміну знаку похідної dn_y/dT , в НФ і СФ (сегнетофаза) показник заломлення зменшується: $dn_y/dT = 3 \cdot 10^{-6}$ і $2 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ в НФ і СФ відповідно. При переході з неполярної в НФ спостерігають зміну нахилу в залежностях $n_i(T)$ (для n_z вона мінімальна).

Для опису температурної поведінки спонтанних приростів n_i кристала ФБА простежимо розклад компонентів тензора діелектричної непроникливості $B_{ij} = \partial E_i / \partial D_j$ [178, 218]. На цій підставі спонтанні прирости показників заломлення можна записати

$$\delta n_i^s(T) = \frac{n_i^3(T)}{2} [\xi_i \Delta T + R_{ij}(T) P_s^2(T) + \sum_{j=1}^3 P_{ij}(T) \chi_j(T) + \omega_i \rho^2]. \quad (2.13)$$

Тут перший член описує термооптичний; другий – квадратичний електрооптичний; третій – пружно оптичний; останній член – внески параметра порядку в зміни показника заломлення.

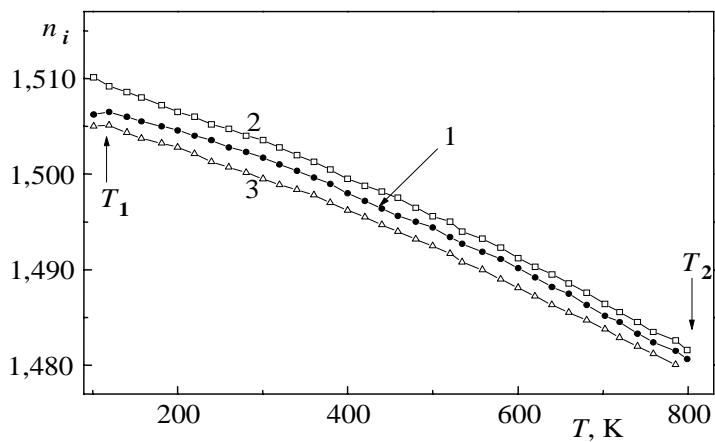


Рис. 2.9. Температурні залежності показників заломлення кристалів RbKSO_4 для довжини хвилі світла $\lambda = 500$ нм:
1 – n_x ; 2 – n_y ; 3 – n_z

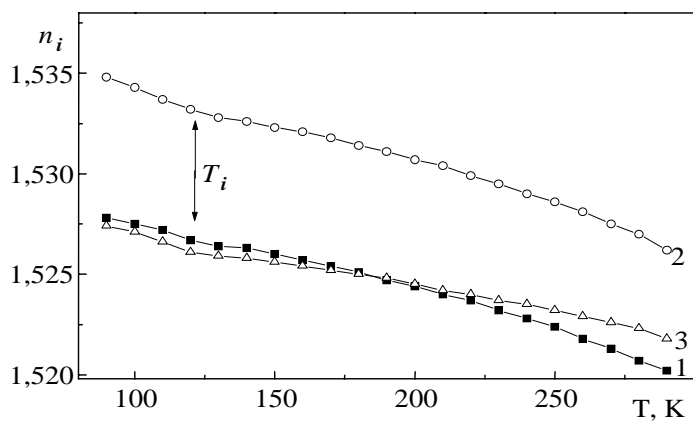


Рис. 2.10. Температурні залежності показників заломлення кристалів RbNH_4SO_4 для довжини хвилі світла $\lambda = 500$ нм:
1 – n_x ; 2 – n_y ; 3 – n_z

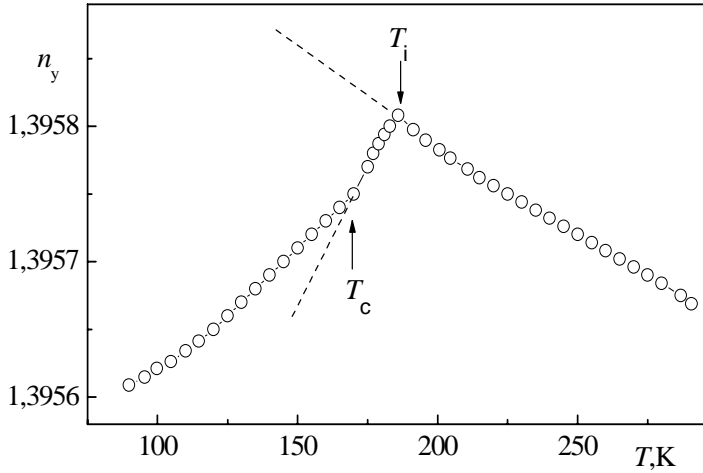


Рис. 2.11. Температурна залежність показника заломлення n_y кристала ФБА для $\lambda = 500$ нм

Він включає в себе зміни n_i , зумовлені коливаннями нормальних мод, змінами параметра порядку і густини солітонів. У вихідній фазі параметр порядку і спонтанна поляризація дорівнюють нулю.

В НФ поблизу $T = T_i$ компоненти вектора поляризації кристала дорівнюють [99]

$$P_1 = 0; P_2 = 0; P_3 = \rho_0^3 \sin\left(3 \frac{2\pi}{L} x_i + \psi\right), \quad (2.14)$$

де $\rho_0^3 \sim ((T_i - T)/T_i)^{1/2}$ – спонтанний компонент параметра порядку, L – період модуляції несумірної структури, ψ – довільна величина. У разі віддалення від T_i і наближення до T_c період L зростає, тому у виразі (2.14) потрібно враховувати вищі гармоніки, тобто компоненти T_c матимуть вигляд

$$P_1 = 0; P_2 = 0; P_3 = \sum_{n=0}^{\infty} b_n \sin\left[3(2n + 1) \frac{2\pi}{L} x_i + \psi\right], \quad (2.15)$$

де $\rho_0^3 \approx \sum_{n=0}^{\infty} b_k$.

Просторове усереднення (2.15) веде до макроскопічної спонтанної поляризації, яка дорівнює нулю. І справді, експериментально встановлено, що у

НФ величина $P_s = 0.2 \cdot 10^{-2}$ мкКл/см² кристала ФБА незначна, отже, внеском від другого члена ($\sim 2\%$) можна знехтувати. Виключаючи термооптичний внесок у показники заломлення, лінійно екстраполюючи $n_i(T)$ з вихідної фази, отримаємо, що $n_i(T)$ у НФ зумовлені внесками від параметра порядку $\omega\rho^2$ і спонтанної

$$\text{деформації } \sum_{i=1}^3 p_{ij} \chi_j.$$

Загалом внесок пружнооптичних коефіцієнтів у температурні зміни показників заломлення можна записати

$$\delta n_i^\chi(T) = \frac{1}{2} n_i^3(T) \sum_{j=1}^3 \sum_{k=1}^3 \pi_{ik}(T) c_{kj}(T) \chi_j(T), \quad (2.16)$$

де $\pi_{ik}(T)$ – тензор п'єзоефіцієнтів, $\chi_j(T)$ – тензор спонтанної деформації, $c_{kj}(T)$ – тензор пружних констант.

Ураховуючи вигляд матриць п'єзооптичних і пружних констант кристалів ромбічної сингонії (для напрямку спонтанної поляризації) можна записати внески від спонтанної деформації

$$\delta n_y^\chi = \frac{1}{2} n_y^3(T) \left[\begin{array}{l} \pi_{21}(c_{11}\chi + c_{12}\chi_2 + c_{13}\chi_3) + \pi_{22}(c_{22}\chi_2 + c_{23}\chi_3) + \\ + \pi_{23}c_{33}\chi_3 \end{array} \right]. \quad (2.17)$$

При переході з НФ у сумірну сегнетоелектричну фазу виникає макроскопічна спонтанна поляризація P_c , яка приводить до появи внеску δn_i , пов'язаного зі спонтанним електрооптичним коефіцієнтом, який дорівнює

$$\delta n_i^R(T) = \frac{n_y^3(T)}{2} R_{22}^*(T) P_c^2(T). \quad (2.18)$$

На рис. 2.12 подано результати аналізу внесків від різних ефектів у зміни $n_i(T)$. Встановлено, що внески від спонтанної деформації в спонтанні зміни $n_i(T)$ у НФ становлять 40–45%, тобто зміни показника заломлення в НФ визначають переважно внески від параметра порядку ~ 55 –60%. У СФ суттєво зростає спонтанна поляризація ($P_c = 8,0 \cdot 10^{-2}$ мкКл/см²) і спонтанна деформація. Зміни n_y у сегнетофазі зумовлені внесками від спонтанної поляризації (55–65%) і спонтанної деформації (35–45%) [117].

Головною причиною збільшення чутливості показника заломлення до тиску в НФ, на наш погляд, є особливості взаємодії модульованої структури з одновісною деформацією. Відомо, що внаслідок пінінга (закріплення) солітонів на дефектах або на самій кристалічній ґратці, а також нерівноважного характеру зародкоутворення солітонів виникає метастабільний хаотичний стан солітонів [189, 202, 241].

В основі виявлення і вивчення метастабільного стану досліджуваних кристалів було припущення про те, що інтенсивність сумірних ліній ЯКР (ядерний квадрупольний резонанс) слабо залежить від температури при наявності проміжного хаотичного стану між НФ і СФ.

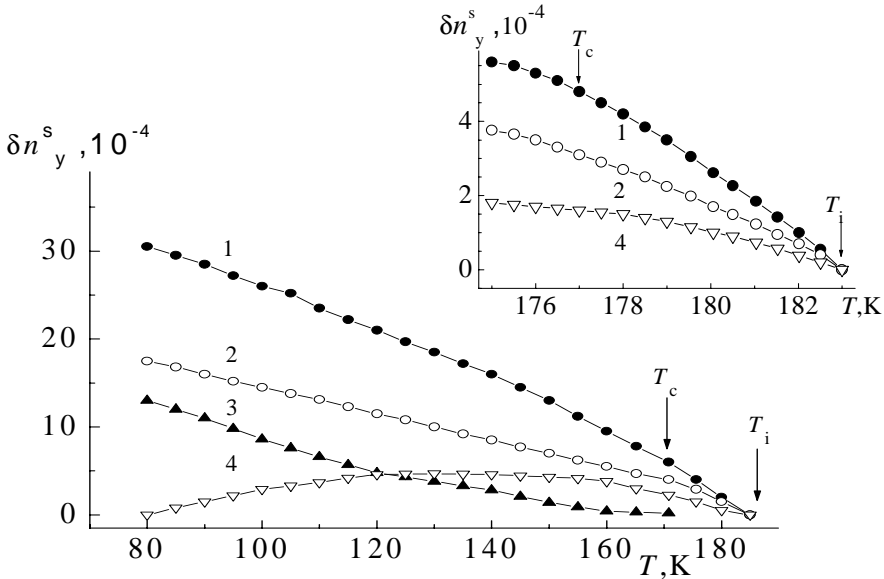


Рис. 2.12. Температурні залежності спонтанних приростів показника заломлення δn_y^s (1) кристала ФБА; 2 – прирости показника заломлення, зумовлені спонтанною деформацією δn_y^x ; спонтанною поляризацією δn_y^R (3); параметром порядку δn_y^p (4). На вставці – температурні залежності спонтанних приростів показника заломлення в околі ФП

Відомі два підходи до пояснення утворення мультисолітонної структури в кристалах [158, 241]. Згідно з першим, вважають, що мультисолітонний стан утворюється тоді, коли міжсолітонна відстань стає настільки великою, що солітон-солітонна взаємодія є значно меншою за енергію закріплення солітона до ґратки. Відповідно до другого підходу – мультисолітонний стан утворюється випадковими електричними полями, наведеними дефектами кристала. Оскільки амплітуда діелектричного хвоста є прямо пропорційною до густини солітонів n_s в СФ, то вимірювання часу і термічної залежності діелектричного хвоста дає можливість визначити n_s і механізм утворення мультисолітонної ґратки. Проведені вимірювання такого характеру засвідчили правильність першого підходу – механізм закріплення зумовлений внутрішніми процесами і метастабільний стан зникає шляхом анігіляції пар солітонів.

2.3. Двопроменезаломлюючі властивості кристалів і явище інверсії знака двопроменезаломлення

2.3.1. Методика дослідження двопроменезаломлення

Для великих різниць ходу при використанні фотографічного реєстрування найбільш універсальним і інформативним у дослідженні двопроменезаломлення Δn_i (порівняно з іншими [62, 74]) є спектроскопічний метод. Він дає можливість вивчати дисперсію Δn_i у широкому спектральному діапазоні, а також одночасні його температурні зміни у широкій спектральній ділянці.

Пропускання поляризаційної системи зі схрещених поляризаторів і зразка між ними визначають за співвідношенням

$$I = a \cdot I_0 \cdot \sin^2 \pi / \lambda (n_i - n_j) d, \quad (2.19)$$

де I_0 і I – інтенсивності пучка, що падає, і того, що пройшов через таку систему; λ – довжина хвилі; $n_i - n_j$ – величина двопроменезаломлення; a – коефіцієнт, який ураховує поглинання поляризаторів. У разі проходження білого пучка світла через систему, спектр у фокальній площині спектрографа буде складатися з ряду світлих і темних смуг, які чергуються. Положення екстремумів інтерференційної картини визначають як

$$d(n_i - n_j) = k\lambda, \quad (2.20)$$

де k – порядок спектра.

У разі зміни температури зразка внаслідок залежності $d(T)$ і $n_i(T)$ положення інтерференційних екстремумів буде зміщуватися і двопроменезаломлення визначатимуть за виразом

$$\Delta n_i(\lambda, T) = k\lambda / d_i(T). \quad (2.21)$$

Одним з кращих методів визначення двопроменезаломлення є фотографічний спосіб запису інтерференційної картини в фокальній площині дифракційного спектрографа типу ДФС-8, який забезпечує високе просторове розділення екстремумів різних порядків, дає можливість їхнього незалежного реєстрування. Досліджуючи двопроменезаломлення на базі спектрофотометра типу КСВУ, реєструвати максимуми можливо за допомогою комп'ютера, однак тут слід надійно стабілізувати температуру, тому що час записування спектра є більшим за час експозиції під час фотографування (~ 10 с). Основною вимогою до зразків, окрім оптимальної товщини, є строга плоскопаралельність, що можна перевірити за формою та орієнтацією смуг інтерференції.

Реперні значення двопронезаломлення $\Delta n_i(\lambda)$ для кожного кристалофізичного напрямку визначають за відомими реперними значеннями показників заломлення досліджуваних кристалів. Для встановлення k_i порядку i -го екстремуму і нумерації усіх інших екстремумів у першому наближенні застосовують таку систему рівнянь, які для випадку переходу в довгохвильову ділянку спектра записують таким чином

$$\Delta(\lambda) = k_1 \lambda_1 \approx (k_1 - 1) \lambda_2, \quad (2.22)$$

де знехтувано спектральною залежністю двопронезаломлення $\Delta n(\lambda)$ на ділянках між довжинами хвиль λ_i та λ_{i+1} ($i = 1, 2, \dots, N-1$) сусідніх максимумів. Користуючись вимірними значеннями довжин хвиль екстремумів λ_i за (2.22), визначають порядок інтерференції

$$k_i = \frac{\lambda_{i+1}}{\lambda_2 - \lambda_1}. \quad (2.23)$$

За означенням, послідовність чисел k_i становить арифметичну прогресію з різницею “мінус” або “плюс” один. Застосовуючи відому формулу для суми членів арифметичної прогресії, можна визначити порядок інтерференції

$$k_1 = \frac{2S + (N - 1)(N - 2)}{2(N - 1)}. \quad (2.24)$$

Використавши значення k_1 , визначене з останнього виразу, систему рівнянь (2.22) та формулу (2.21), визначаємо двопронезаломлення Δn_i для всіх довжин хвиль λ_i . У такий спосіб можна побудувати, відповідно до (2.21), повну криву дисперсії $\Delta n_i(\lambda)$ за температури $T = 294$ К.

Якщо відбувається зміна знака двопронезаломлення ($\frac{\partial \Delta n}{\partial \lambda} = 0$), то для визначення порядку екстремумів інтерференційної картини потрібно використовувати коноскопічні дослідження. Водночас досліджуваний кристал встановлюють між схрещеними поляризаторами в діагональне положення так, щоб отримана коноскопічна картина від лазера знаходилася в центрі щілини спектрографа. Змінюючи температуру, спочатку визначають значення T_0 , за якого кристал для лазерної довжини хвилі $\lambda = 633$ нм стає одновісним.

Потім досліджують двопронезаломлення звичайним способом, ураховуючи, що при температурі T_0 мінімум, який відповідає довжині хвилі $\lambda = 633$ нм, буде нульовим.

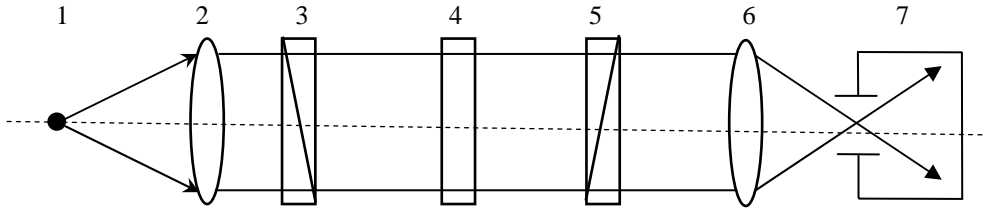


Рис. 2.13. Оптична схема установки для вимірювання температурно-спектральних змін двопронезаломлення: 1 – джерело світла (лампа ДКСШ-1000), 2, 6 – трилінзова система освітлення, 3 – поляризатор, 4 – кристал, 5 – аналізатор, 7 – дифракційний спектрограф типу ДФС-8 або ДФС-452

Під час дослідження температурно-спектральної залежності ізотропної точки – екстремуму нульового порядку – необхідно визначити його вихідні координати (λ_0, T_0) , а потім, змінюючи температуру, прослідкувати рух нульового екстремуму за спектром. Отримана таким чином залежність $\lambda_0(T)$ становитиме собою спектрально-температурну залежність одновісного стану.

Реєструють температурні і дисперсійні зміни $\lambda_0(T)$, фотографуючи повну спектральну інтерференційну картину при кожній досліджуваній температурі. Прив'язку до нульового мінімуму проводять у видимій частині спектра.

Аналіз помилок при визначенні Δn_i кристалів свідчить, що,

по-перше, точність визначення k становить $\delta k = \pm 1$;

по-друге, для розрахунків товщини слід використати прямі вимірювання ($\delta d = \pm 1 \cdot 10^{-2}$ мм);

по-третє, точність визначення абсолютних величин Δn_i за формулою (2.21) не перевищує помилки визначення k і становить $= \pm 2 \cdot 10^{-4}$; у випадку інверсії двопронезаломлення $\delta k = 0$ і відповідно $\delta \Delta n = \pm 4 \cdot 10^{-5}$;

по-четверте, точність температурних змін Δn_i становить $\delta \Delta n_i(T) = \pm 4 \cdot 10^{-6}$;

по-п'яте, при розрахунках $\Delta n(T)$ ураховують температурне розширення зразків; нехтування залежністю $d(T)$ веде до похибки при визначенні $\Delta n_i(T)$ не більше $1,7 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, якщо вимірювання проводять не в області ФП.

2.3.2. Явище інверсії знака двопронезаломлення

Інверсію знака двопронезаломлення (ІЗД) вважають результатом температурно-спектральних деформацій оптичної індикатриси низки кристалів. Суть її полягає в тому, що для кожної довжини хвилі лише при певній температурі

простежується перехід кристала із одновісного в ізотропний чи з двовісного – в одновісний стан.

Уперше ізотропна точка була досліджена в кристалах CdS і CdSe М.С. Бродіним [18, 19]. Її наявність пояснювали дихроїзмом смуги поглинання і комбінованим впливом поглинання екситонної смуги і сильного основного поглинання в далекій ультрафіолетовій ділянці спектра.

Дослідження температурних і спектральних залежностей n_i і Δn_i дає можливість однозначно встановити ІЗД певного кристала.

На рис. 2.14, а зображено типову спектральну залежність показника заломлення двовісного кристала ($n_3 > n_2 > n_1$). На рис. 2.14, б – випадок, коли спостерігають дві точки А і В перетину кривих $n_i(\lambda)$, так що за довжин хвиль λ_{01} і λ_{02} кристал стає оптично одновісним.

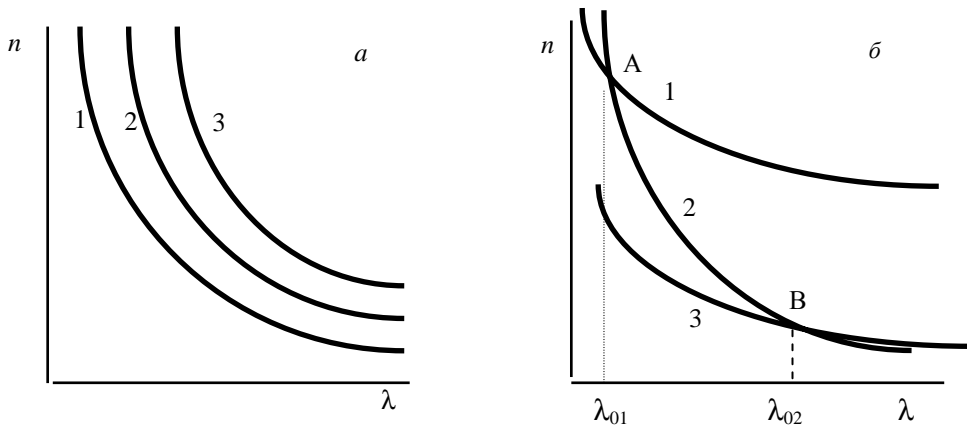


Рис. 2.14. Характерні дисперсійні залежності показників заломлення n_i : а) типовий випадок для двовісного кристала; б) для кристала з ІЗД

З рисунка видно, що за умови $\lambda < \lambda_{01}$ простежується нерівність $n_2 > n_1 > n_3$, за умови $\lambda_{01} < \lambda < \lambda_{02}$ – $n_1 > n_2 > n_3$ і при $\lambda > \lambda_{02}$ – $n_1 > n_3 > n_2$. В точці А спостерігають рівність показників заломлення $n_1 = n_2$, а в точці В – $n_2 = n_3$. Відповідно в околі точки А відбувається зміна знака двоприменезаломлення $\Delta n_3 = n_1 - n_2$ ($\Delta n_3 < 0$ при $\lambda < \lambda_{01}$ та $\Delta n_3 > 0$ при $\lambda > \lambda_{01}$), а в околі точки В – зміна знака $\Delta n_2 = n_2 - n_3$ ($\Delta n_2 > 0$ при $\lambda < \lambda_{02}$ і $\Delta n_2 < 0$ при $\lambda > \lambda_{02}$).

На рис. 2.15 показано зміну коноскопічної картини залежно від температури для сталого довжини хвилі. На цьому прикладі видно також зміну площини оптичних осей, перпендикулярну до напрямку середнього показника заломлення.

В ділянці сильного поглинання перетин кривих дисперсії можливий частіше, в ділянці прозорості – рідше, однак сьогодні відомі уже десятки кристалів, у яких ІЗД виявлена в ділянці прозорості.

Наявність і температурну залежність ізотропного стану кристала природно пов'язувати з дисперсійними і температурними змінами показників заломлення, які, своєю чергою, пов'язані з відповідною зміною параметрів УФ- та ІЧ-осциляторів.

Розглянемо зв'язок ізотропного перетворення оптичної індикатрисы з параметрами УФ- та ІЧ-осциляторів, на підставі дисперсійної формули Зельмейєра (2.12).

Коефіцієнти B_1 і B_2 мають зміст поляризованості і зв'язані з силою осцилятора таким чином:

$$B_1 = \frac{N_{01} e_1^2 f_1}{\pi c_0^2 m_1^*}; \quad B_2 = \frac{N_{02} e_2^2 f_2}{\pi c_0^2 m_2^*}, \quad (2.26)$$

де $N_{01,2}$ – число активних частинок в одиниці об'єму; $e_{1,2}$ і $m_{1,2}^*$ – заряди і ефективні маси осциляторів; c_0 – швидкість світла у вакуумі.

За формулами у точці ІЗД ($n_i = n_j$), можна записати

$$n_1 = n_2 = \frac{B_{i1} \lambda_{0i1}^2 \lambda^2}{\lambda^2 - \lambda_{0i1}^2} + \frac{B_{i2} \lambda_{0i2}^2 \lambda^2}{\lambda^2 - \lambda_{0i2}^2} = \frac{B_{j1} \lambda_{0j1}^2 \lambda^2}{\lambda^2 - \lambda_{0j1}^2} + \frac{B_{j2} \lambda_{0j2}^2 \lambda^2}{\lambda^2 - \lambda_{0j2}^2}, \quad (2.27)$$

звідки отримуємо рівняння, з якого знаходимо довжину хвилі λ_0 , на якій простежується ІЗД

$$\lambda^4 - \lambda^2 \left[\frac{B_{i1} \lambda_{0i}^2 - B_{j1} \lambda_{0j}^2}{B_{i2} - B_{j2}} + \lambda_{0j}^2 + \lambda_{0i}^2 \right] - \lambda_{0j}^2 \lambda_{0i}^2 \left[\frac{B_{j1} - B_{i1}}{B_{i2} - B_{j2}} - 1 \right] = 0 \quad (2.28)$$

(ураховано, що для кристалів у ближній ІЧ-області останній член дисперсійної формули можна подати як $B_2 \lambda^2$).

Шукана довжина хвилі задається виразом

$$\lambda_0 = \pm \sqrt{\frac{b \pm \sqrt{b^2 + 4c}}{2}}, \quad (2.29)$$

де

$$b = \frac{B_{i1} \lambda_{0i}^2 - B_{j1} \lambda_{0j}^2}{B_{i2} B_{j2}} + \lambda_{0j}^2 + \lambda_{0i}^2; \quad c = \frac{B_{j1} - B_{i1}}{B_{i2} - B_{j2}} - 1. \quad (2.30)$$

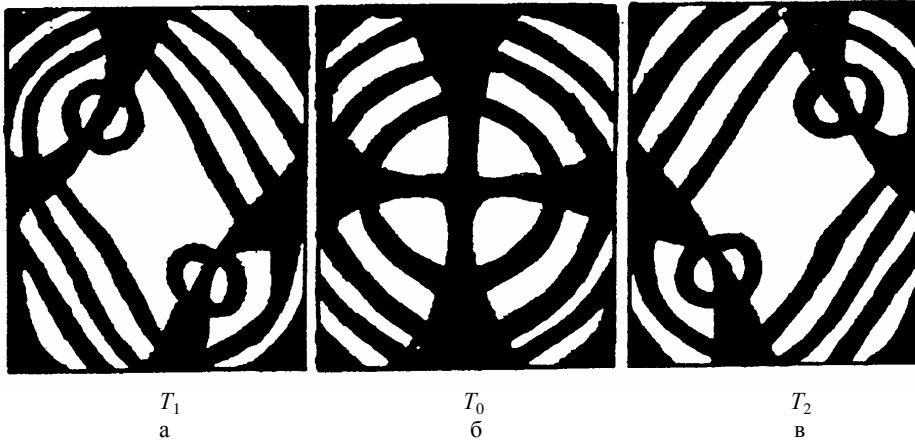


Рис. 2.15. Температурна зміна коноскопічної картини двовісного кристала: а) у випадку наближення до точки ІЗД, б) в точці ІЗД, в) у випадку віддалення від неї ($T_2 > T_0 > T_1$)

Рівняння (2.29) має такі розв'язки:

- 1) при $b^2 + 4c > 0$ і $c < 0$ – є два значення λ_0 . У цьому випадку одна ізотропна точка (λ_0) знаходиться в короткохвильовій ділянці спектра, а інша (λ_0') – в довгохвильовій;
- 2) при $c \geq 0$ можливий один дійсний корінь рівняння (2.29), а отже, одна ізотропна точка, що може знаходитись в будь-якій ділянці спектра і при зміні температури рухатися в будь-якому напрямку.

Диференціюючи рівняння (2.29) за температурою, знаходимо швидкість переміщення точки ІЗД по спектру

$$\frac{d\lambda_0}{dT} = \frac{\lambda_0 \frac{db}{dT} + \frac{dc}{dT}}{2\lambda_0(2\lambda_0^2 - b)}. \quad (2.31)$$

За умови $\lambda_0^2 \rightarrow b/2$ спектральна швидкість різко зростає і $d\lambda_0/dT \rightarrow \infty$, а при $\lambda_0^2 db/dT \approx -dc/dT$ положення ізотропної точки майже не залежить від температури. Залежність $d\lambda_0/dT$ можна отримати шляхом диференціювання неявної функції та через величини, доступні з експерименту

$$\frac{d\lambda_0}{dT} = \frac{\left(\frac{d(n_1 - n_2)}{dT} \right)}{\left(\frac{d(n_1 - n_2)}{d\lambda} \right)}. \quad (2.32)$$

2.3.3. Температурно–спектральні залежності двопроменезаломлення кристалів

На рис. 2.16 показано температурні залежності двопроменезаломлення кристала LiKSO_4 .

Стрибокподібні зміни Δn_i за температур 930 К, 710 К та 185 К засвідчили наявність ФП першого роду за цих температур. За температури 287 К спостерігають рівність нулю Δn_i , що відповідає ізотропному стану кристала. Двопроменезаломлення стає від'ємним і змінюється знак кристала з від'ємного на додатний ($n_{a,b} > n_c \rightarrow n_{a,b} < n_c$).

У процесі вивчення дисперсійних залежностей двопроменезаломлення Δn_i кристала LiKSO_4 виявлено поступове зникнення інтерференційних мінімумів при пониженні температури, що відповідало перегину дисперсійних кривих кристала [112]. Точка перегину дисперсійної кривої відповідає рівності нулю похідної двопроменезаломлення за температурою $d\Delta n_i/dT = 0$ (рис. 2.17). З пониженням температури вона пересувалася в довгохвильову ділянку спектра.

Наявність перегину дисперсійних кривих $\Delta n_i(\lambda, T)$ дає можливість говорити про наявність другої ізотропної точки в довгохвильовій ділянці спектра; у разі підвищення температури вона рухається у ділянку довгих хвиль [112].

Водночас за результатами вимірювання $n_i(T)$ і $\Delta n_i(T)$ встановлено що точка ІЗД при охолодженні переміщується в довгохвильову частину спектра. В ділянці 250–265 К кристал зазнає ФП другого роду. Виявлено, що за температури 255 К змінюється температурний хід кривої $\lambda_0(T)$, а за температури ФП першого роду (185 К) вона зникає. В процесі нагрівання точка ІЗД виникає за температури 205 К і її температурний хід повністю відтворює температурний хід кривої під час нагрівання. Використовувані прилади дали змогу спостерігати ізотропну точку до 240 нм за температури 430 К. У кристалі LiKSO_4 встановлено, що в кімнатнотемпературній фазі швидкість температурного переміщення ізотропної точки по спектру $d\lambda_0/dT$ становить $\sim 5,0 \text{ \AA/град}$, а в НФ $d\lambda_0/dT \sim 4,8 \text{ \AA/град}$. Поведінка ізотропної точки λ_0 кристала ЛКС значно відрізняється від поведінки ізотропної точки ізоморфного кристала K_2SO_4 [85], для якого $d\lambda_0/dT \rightarrow \infty$.

В досліджуваному кристалі реалізується найбільш простий і очевидний випадок, коли $B_i \sim B_j$, $B'_i \sim B'_j$, $\lambda_{oi} \sim \lambda_{oj}$ і умова ізотропності впливає безпосередньо з (2.29). Величини і дисперсія n_i кристала K_2SO_4 в напрямках i та j дуже близькі і за певних температур збігаються по всьому спектру, тобто наявна “ізоспектральність” ізотропних точок.

Оскільки обидві ізотропні точки в кристалі K_2SO_4 виникають за певних температур одночасно в широкому спектральному діапазоні (від 250 до 850 нм), то їхню природу пов'язують зі структурними перетвореннями. Однак, оскільки зразок не стає оптично ізотропним за всіма напрямками, то виникає необхідність

пов'язувати спостережуваний ефект зі взаємними температурними перетвореннями параметрів УФ- і ГЧ-осциляторів, що визначають дисперсійні і температурні залежності показників заломлення в напрямках Х, Y і Z.



Рис 2.16. Температур-на залежність
двопроменезаломлення кристалів LiKSO_4 для $\lambda = 300$ нм:
1 – Δn_b ;
2 – Δn_a ;
3 – Δn_c

В кристалах LiKSO_4 не спостерігають практичної рівності параметрів оптичної індикатриси, тому можливе інше співвідношення параметрів УФ- і ГЧ-осциляторів. Поведінка ізотропної точки кристала LiKSO_4 нагадує поведінку точки ІЗД кристала Rb_2SO_4 в Х-напрямку [50].

У короткохвильовій ділянці спектра ізотропні точки кристала Rb_2SO_4 володіють слабкою температурною залежністю, причому $|d\lambda_{oy}/dT| < |d\lambda_{ox}/dT|$, а в довгохвильовій спектральній ділянці швидкість переміщення ізотропної точки значна, особливо в Y-напрямку, однак $|d\lambda_{oy}/dT| > |d\lambda_{ox}/dT|$.

Шляхом екстраполяції дисперсійних кривих кристала LiKSO_4 встановлено (рис. 2.17), що друга ізотропна точка знаходиться при $\lambda_0 \sim 2000$ нм і з підвищенням температури переміщується у видимому ділянці спектра.

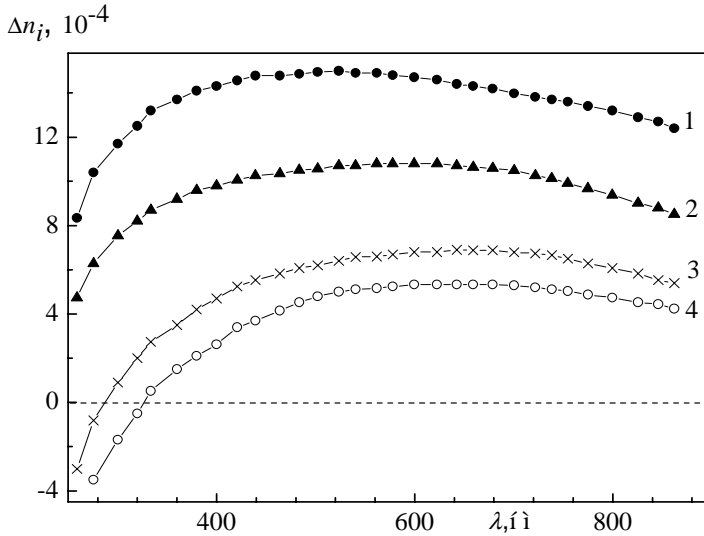


Рис. 2.17. Дисперсія двопронеза-ломлення кристалів LiKSO_4 для різних значень температури:

- 1 – 550 К,
- 2 – 450 К,
- 3 – 300 К,
- 4 – 260 К

2.3.4. Про стабільність оптичних характеристик кристалів

Питання стабільності результатів є важливим з практичної точки зору. Зауважимо, що всі описані результати пов'язані з кристалом, відпаленим упродовж тижня. Для свіжоприготовленого зразка виявлено значний розкид результатів як за характером, так і за величиною вимірюваних параметрів. Відпалювання зразка стабілізує зміну оптичних властивостей кристала. Чим триваліше відпалювання, тим краще збігаються чергові вимірювані величини. Під час відпалювання упродовж тижня спостерігають повну відтворюваність експериментальних результатів, що не залежить від швидкості зміни температури. Особливо це стосується ФП несумірної–сумірної фази.

Для невідпалених зразків залежність $\lambda_0(T)$ така ж, як і для відпалених, але крива $\lambda_0(T)$ майже паралельно зміщена по шкалі довжин хвиль у УФ – ділянку спектра приблизно на 25 \AA (рис. 2.18). На таких зразках ФП між фазами III та IV відбувається за температури 260 К, а між фазами IV і V – за температури 180 К.

Величина гістерезису під час нагрівання становить 30 К (для ФП першого роду при 210 К) та 12 К (для ФП другого роду при 272 К). Для відпалених зразків вона була меншою: 20 К (для ФП за температури 205 К) та 10 К (для ФП за температури 265 К) [62].

Низькотемпературне відпалювання (старіння) зразка за кімнатної температури протягом п'яти років зумовлює до зміщення кривої $\lambda_0(T)$ приблизно на 50 Å у видимому ділянку спектра. Аналогічне старіння попередньо відпалених зразків не спричиняє помітного зміщення кривої $\lambda_0(T)$. Зокрема, на зразках, відпалених протягом 100 год, чотирирічне старіння призвело до відтворюваності кривих $\lambda_0(T)$ у межах кількох ангстрем.

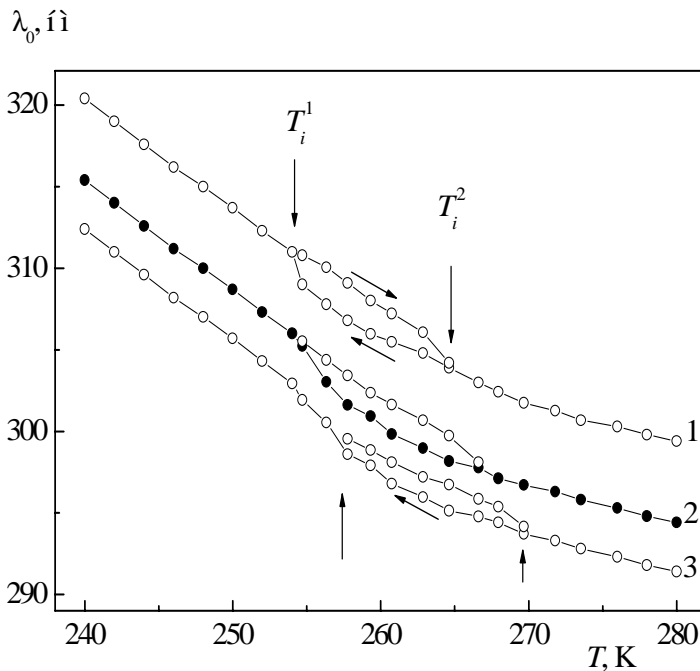


Рис. 2.18. Температурно-спектральна діаграма ізотропного стану кристала LiKSO_4 в околі ФП несумірна–сумірна фази в режимі охолодження і нагрівання: 1 – опромінений рентгенівською радіацією протягом 4 год, 2 – відпалений, 3 – невідпалений

Встановлено, що двогодинне опромінення зразка є причиною до зміщення ізотропної точки у видимому ділянку спектра на 30 Å, чотиригодинне – на 40 Å; вимальовується нелінійна залежність зміщення кривих $\lambda_0(T)$ від дози опромінення, причому $d\lambda_0/dT = 5 \text{ Å/K}$ для відпалених зразків, 4,7–5 Å/K – для свіжо-приготовлених та 4,6–5 Å/K – для опромінених рентгенівською радіацією.

Свіжовирощений кристал містить велику кількість дефектів типу “кристалізаційна вода” яка розмиває і зміщує ФП. Додаткове закріплення фазових солітонів на цих дефектах веде до поганої відтворюваності експериментальних результатів під час ФП сумірна–несумірна фази. Для ФП: фаза IV → фаза III → фаза II спостерігають більшу відтворюваність експериментальних результатів і меншу залежність від часу відпалювання кристалів. Час, протягом якого настає повна відтворюваність характеристик і температур ФП (для кристала LiKSO_4 ~100 год), є мінімальним часом повної стабілізації дефектів типу “кристалізаційна вода”.

Дисперсію $\Delta n_i(\lambda)$ кристалів RbNH_4SO_4 і RbKSO_4 за кімнатної температури зображено на рис.2.19. Як видно з рисунків, дисперсія Δn_i в Y–напрямку для обох кристалів аномальна ($d\Delta n/d\lambda > 0$), що свідчить про наявність ізотропного стану в цих кристалах.

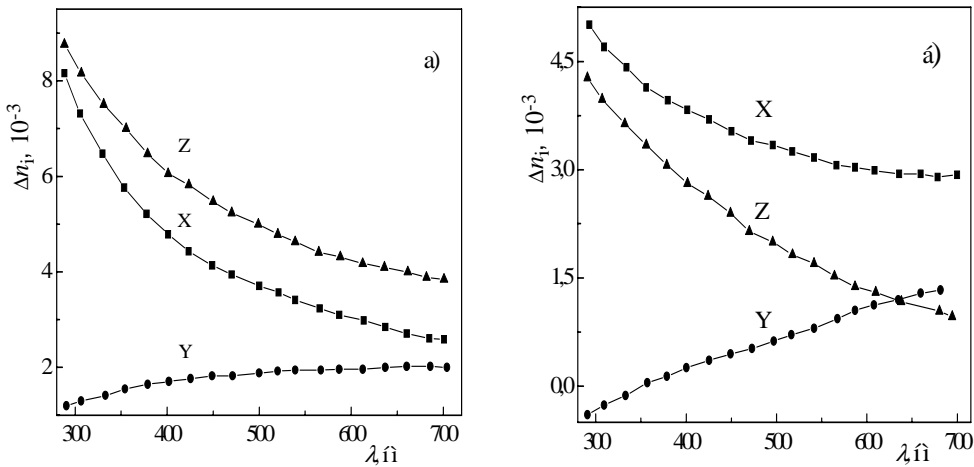


Рис. 2.19. Дисперсійні залежності двоприменезаломлення кристалів RbNH_4SO_4 (а) і RbKSO_4 (б) за кімнатної температури

В кристалі РАС така точка виявлена для осі Y за температури 189 К і 633 нм, її температурна чутливість $\partial\lambda_0/\partial T$ виявилась дуже високою, що узгоджується з спектральною залежністю Δn_y , а оптичні осі з площини XY переходять у площину YZ.

Разом з тим простежуються такі зміни коноскопічних фігур: за кімнатної температури для довжини хвилі $\lambda = 632,8$ нм кут між оптичними осями становить $41^\circ 30'$, за температури 189 К кристал стає одновісним і за низьких температур кут між осями знову збільшується (рис. 2.21).

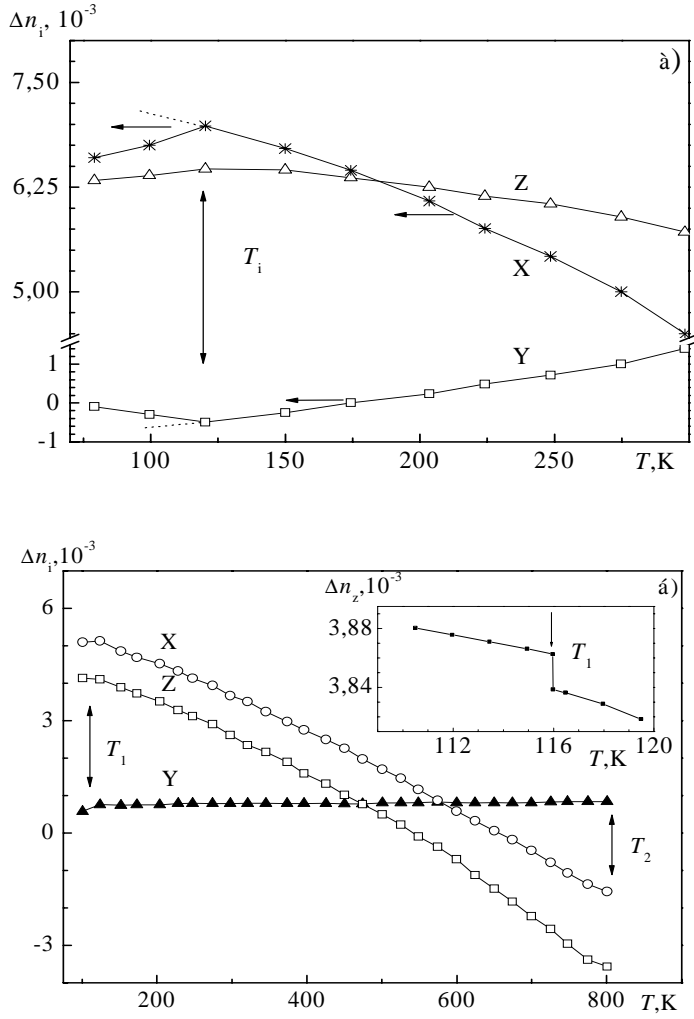


Рис. 2.20. Температурні зміни двопронезаломлення кристалів RbNH_4SO_4 (а) і RbKSO_4 (б) для $\lambda = 500$ нм

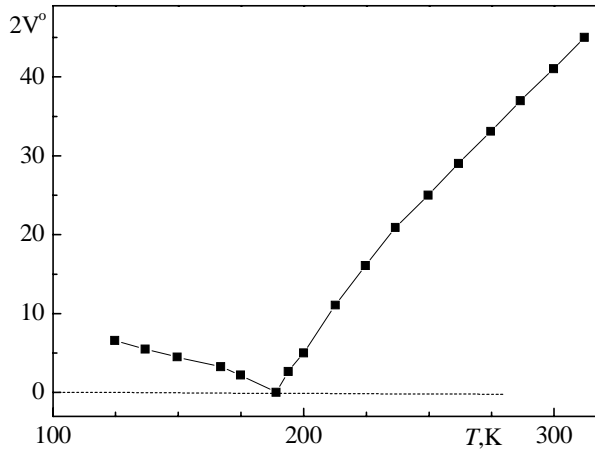


Рис. 2.21. Температур-ні залежності кута між оптичними осями кристала RbNH_4SO_4 для довжини хвилі світла $\lambda = 632,8 \text{ нм}$

Дисперсійні зміни Δn_i кристалів RbKSO_4 засвідчують наявність трьох точок ІЗД у всіх трьох кристалофізичних напрямках зразка (рис. 2.22). Встановлено, що в діапазоні температур 116–820 К залежність $\lambda_{0y}(T)$ близька до лінійної, $\partial\lambda_{0y}/\partial T = -0,07 \text{ \AA}/\text{K}$, що значно менше, ніж у кристалах LiKSO_4 .

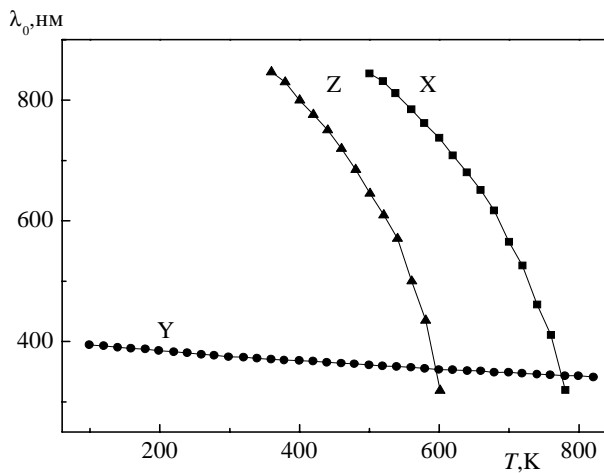


Рис. 2.22. Температурно-спектральна діаграма ізотропного стану кристала RbKSO_4

Для кристалів LiRbSO_4 виявлено, що дисперсія Δn_i в усьому досліджуваному спектральному діапазоні нормальна, причому $|d\Delta n_z/d\lambda| > |d\Delta n_x/d\lambda| > |d\Delta n_y/d\lambda|$. Характер поведінки $\Delta n_i(\lambda)$ свідчить, що бракує ізотропних точок в досліджуваному кристалі.

Температурні дослідження Δn_i кристала LiRbSO_4 засвідчили таке: в високо-температурній фазі I залежності $\Delta n_i(T)$ майже лінійні в напрямках X і Y: $d\Delta n_{x,y}/dT \sim 2,3 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$. У Z-напрямку зміна Δn_i є нелінійною: з підвищенням температури Δn_z виходить на насичення.

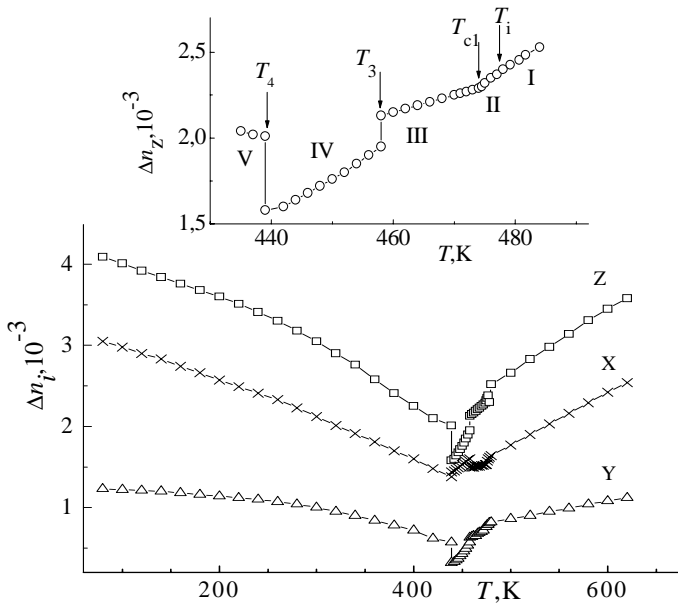


Рис. 2.23. Температурні залежності двопронезаломлення Δn_i для $\lambda = 500 \text{ нм}$ кристалів LiRbSO_4 (на вставці – $\Delta n_z(T)$ поблизу фазових переходів)

Перехід у НФ супроводжується зміною нахилу кривих $\Delta n_i(T)$, у такому випадку в НФ виявлено значну температурну зміну Δn_i : $d\Delta n_i/dT \sim 9,4\text{--}14,8 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ (рис.2.23).

На відміну від кристалів LiKSO_4 вимірювання Δn_i на свіжоприготовлених зразках LiRbSO_4 не виявили суттєвої залежності характеристик і положення точок ФП від часу відпалювання. Для свіжоприготовлених зразків спостерігають лише незначне збільшення величини гістерезисів ФП: $\sim 3,7 \text{ К}$ для ФП фаза II \rightarrow фаза III, $\sim 2,6 \text{ К}$ для ФП фаза III \rightarrow фаза IV, $\sim 2,1 \text{ К}$ для ФП фаза IV \rightarrow фаза V. Мінімальний час відпалювання, при якому спостерігають повну відтворюваність експериментальних результатів для кристалів LiRbSO_4 становить 6–8 годин.



ВПЛИВ ДОМІШОК НА ЕЛЕКТРОННУ ПОЛЯРИЗОВНІСТЬ КРИСТАЛІВ

3.1. Вплив домішок на фізичні властивості кристалів ТГС

Розглянемо вплив домішок на електронну поляризованість на прикладі кристалів тригліцинсульфату $(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH})_3 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$ (ТГС). ТГС є однією з низки сегнетоелектричних ізоморфних молекулярних сполук гліцину з неорганічними кислотами та солями. Сегнетоелектричні властивості кристала ТГС відкрили Матіас, Міллер та Ремейка [102]. Незважаючи на складність хімічної формули і кристалічної структури, ТГС став об'єктом інтенсивних досліджень з двох причин. По-перше, це один з небагатьох на той час відомих сегнетоелектриків ФП другого роду, що дало можливість спостерігати в безпосередній близькості від температури Кюрі істинні критичні явища, зумовлені флуктуаціями. По-друге, оскільки ТГС є сегнетоелектриком типу лад–безлад, то це дає змогу описати відповідні поляризаційні процеси доволі простою моделлю, незважаючи на складність структури кристала.

Важливою обставиною, що привернула увагу до цього кристала, є температурна зміна його спонтанної поляризації, яку використовують для неселективних приймачів випромінювання.

Вже тривалий час широко досліджують впливи домішок на фізичні властивості кристалів ТГС. Цими домішками були похідні білкових амінокислот або іони важких металів. Внесення домішок, які прикріплюються або до групи гліцину або розміщуються в міжвузлях чи вузлах кристалічної ґратки, змінює доменну структуру кристалів шляхом утворення локальних деформаційних

внутрішніх напруг, унаслідок чого змінюються всі діелектричні й оптичні характеристики кристалів. Крім того, кристали неорганічних похідних білкових амінокислот завдяки особливостям своєї будови спричиняють велику зацікавленість для пошуку нових піро- і п'єзоелектриків, а також розуміння ролі електрофізичних характеристик білкових амінокислот у процесах, що протікають у живих організмах. В цьому розділі буде розглянуто вплив домішок L-треоніну, L-валіну і D-серину на температурні і спектральні залежності $n_i(\lambda, T)$ і $\Delta n_i(\lambda, T)$ кристалів ТГС.

Особливістю кристалічної будови кристалів ТГС є велика кількість водневих зв'язків. Водночас протон атома водню займає положення між атомами кисню й азоту, розміщуючись ближче до одного з них, а електрон атома водню зв'язується з одним із атомів кисню чи азоту. Так утворюється електричний диполь. Вважають, що головною причиною, що зумовлює сегнетоелектричний стан у цій групі кристалів, є впорядкування протонів на водневих зв'язках. Разом з тим ФП супроводжується зміщеннями окремих структурних груп і тому ці кристали не можна однозначно віднести до типів "лад-безлад" чи "зміщення".

Вище температури Кюрі $T_c = 49^\circ\text{C}$, кристал ТГС має моноклінну симетрію і належить до центросиметричного класу $2/m$ (просторова група $P2/m$). Нижче T_c дзеркальна площина зникає і кристал належить до полярної точкової групи 2 (просторова група $P2_1$) моноклінної системи [42,103].

Структура ТГС – це складна сукупність планарних та квазіпланарних молекул гліцину та тетрадрів сульфат-іонів, зв'язаних між собою водневими зв'язками $\text{O}^-\text{H}\dots\text{O}$ та $\text{N}^+\text{H}\dots\text{O}^-$.

Упорядкування протонів на водневих зв'язках веде до виникнення диполів у молекулах гліцину та сульфат-іонах [197]. Першими нейтронографічними та ЯМР-дослідженнями встановлено, що вирішальна роль під час переполяризації ТГС належить водневому зв'язку $\text{O}^-\text{H}\dots\text{O}$. У механізмі переполяризації протон короткого водневого зв'язку відіграє роль ініціатора, який і спричиняє переполяризацію, оскільки дипольні моменти водневих зв'язків розміщені майже перпендикулярно до сегнетоелектричної b -осі. Отже, сегнетоелектричний ФП у ТГС (та в інших водневовмістних сегнето-електриках) є переходом змішаного типу, бо разом з упорядкуванням протонів, суттєву роль у виникненні спонтанної поляризації відіграє і зміщення (повертання) елементів структури кристала.

Дослідження структури кристалів групи ТГС дали змогу встановити, що молекулярна група гліцину ($\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$) знаходиться у кристалі у двох різних формах [197]. В одній з них – два атоми вуглецю і два атоми кисню лежать приблизно в одній площині, а атом азоту дещо зміщений відносно них. У другій формі атоми N, C, O лежать в одній площині. Молекули гліцину-I неплоскої форми відносять до першої групи, а гліцинові групи квазіплоскої форми поділяють на дві групи II та III, які лежать майже перпендикулярно до осі b і є дзеркальним відображенням одна одної.

ФП в ТГС є одним з найбільш вивчених. Статичні діелектричні та теплові властивості ТГС за останні роки вивчало багато дослідників, і при діелектричній проникності ϵ більшій ніж 10^4 , обов'язково спостерігали критичну поведінку фактора Ландау, а відхилення від неї характеризували членами вищих порядків малості.

Кристали ТГС оптично двовісні, від'ємні, кут між оптичними осями дорівнює $61 \pm 1^\circ$ і слабо змінюється з температурою [49, 140]. Оптичну індикатрису характеризують такими показниками заломлення [48] за температури $T = 20^\circ\text{C}$ та довжиною хвилі $\lambda = 632,8$ нм: $n_x = 1,591$, $n_y = 1,488$, $n_z = 1,563$. Тут X, Y, Z – кристалофізичні осі, що збігаються з найбільшою n_g , найменшою n_p і середньою n_m осями оптичної індикатриси відповідно [86, 200].

Вимірювання $n_i(\lambda, T)$ в області прозорості (200–800 нм) засвідчили, що дисперсія ($dn/d\lambda < 0$) є нормальною, а для температурних залежностей показників заломлення $n_i(T)$ характерна наявність зламу в точці ФП $T_c = 49^\circ\text{C}$, який спричинений появою спонтанної поляризації в сегнетоелектричній фазі.

Кристал з домішкою L-треоніну. Введення органічних домішок у кристали ТГС спричиняє фіксацію одного знака поляризації $+P_c$ чи $-P_c$ і появу поля зміщення E_b [168]. Внаслідок цього ефекту діелектричні параметри домішкових кристалів зазнають незначних змін у процесі спонтанного старіння, що має суттєве практичне значення у випадку використання цих кристалів. Вивченням впливу домішок L- і D-аланіну та інших органічних сполук на фізичні властивості кристалів ТГС [184, 206, 238, 239, 254, 295] встановлено, що у разі зростання концентрації домішок величини ϵ_{\max} і $(\text{tg}\delta)_{\max}$ зменшуються, а температура Кюрі зазнає незначних змін.

Цікаві результати отримано в процесі дослідження кристалів ТГС зі складнішими домішками, ніж аланін. Однією з таких домішок був L-треонін – це амінокислота, що має хімічну формулу $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CH}(\text{NH}_2)\text{COOH}$ ($\text{C}_4\text{H}_9\text{NO}_3$) і відрізняється від гліцину групою $\text{C}-\text{CH}_3(\text{OH})$, її молекулярна вага дорівнює 119,12 а.о.

Кристали ТГС з домішками L-треоніну (ЛТТГС) ростуть асиметрично щодо b -осі (рис. 1, див.: додаток). Швидкість росту кристалів у напрямку $+b$ є більшою, ніж у напрямку $-b$. Морфологічно кристали ЛТТГС відрізняються від кристалів ТГС: у ЛТТГС не ростуть грані (110), а грані (111) і (100) ростуть лише для малих концентрацій [167, 294].

Для домішкових кристалів ТГС виявлено зміну доменної структури залежно від часу спонтанного старіння. Кількість доменів чітко зменшується зі збільшенням часу старіння та залежить від того, в якій ділянці температур відносно T_c проходив ріст кристала. Для кристалів, вирощених у парафазі, кількість доменів на одиницю довжини лінійно зменшується з часом. Швидкість спонтанного старіння зменшується у випадку зростання концентрації домішки, і

крім того, процес старіння швидше відбувається в кристалах, вирощених у сегнетофазі, ніж у кристалах, вирощених у парафазі.

Всі кристали ТГС з домішками L-треоніну характеризують за полями зміщення, які можуть бути використані для визначення концентрації домішки в кристалі. Вплив цього поля є такий самий, як і зовнішнього поля, прикладеного до кристала, так що зразок стає монодоменим, або доменна структура стає фіксованою.

На рис. 3.1. зображено температурну залежність діелектричної постійної для свіжоприготовлених зразків за температури нижче точки Кюрі. Як видно з рисунка, у разі зростання концентрації домішки в розчині величини ϵ_{\max} і $\Delta\epsilon_{\max}$ ($\Delta\epsilon_{\max} = \epsilon_{\max}(\text{охолод.}) - \epsilon_{\max}(\text{нагрів.})$) зменшуються. Температура Кюрі відрізнялась від 322 К на $-0,2 \dots +0,5$ К, тому складно встановити який вплив домішки на цю точку.

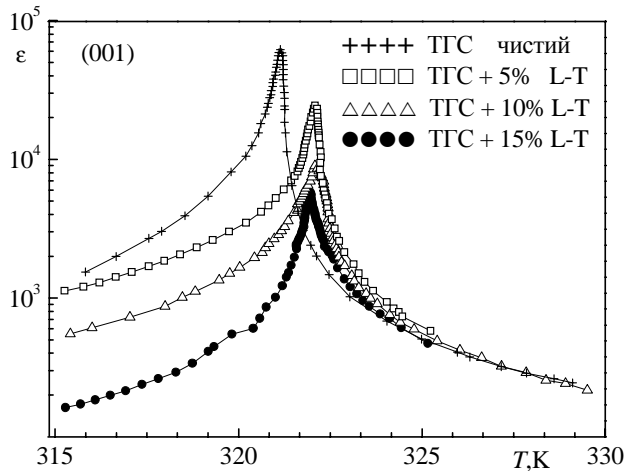


Рис. 3.1. Температурна залежність діелектричної проникності свіжоприготовлених зразків ТГС з домішкою L-треоніну, вирощених при температурі нижче точки Кюрі (режим охолодження)

Для кристалів ЛТТГС виявлено [293], що найбільше домішка входить у частину кристала, яка росте повільніше, тобто в $-b$ напрямку. Взавши до уваги цей факт, було досліджено зразки ТГС з 15% домішкою L-треоніну, вирізані з $-b$ напрямку. Для цих зразків поміряно температурну залежність діелектричної проникності і петлі діелектричного гістерезису за кімнатної температури. На рис.3.2 відображено температурну залежність $\epsilon(T)$ для зістарених і щойно вирощених кристалів. Виявлено подвійний пік, який не зникає після довготривалого відпалу за температури вище T_c . Петля гістерезису для обох кристалів має неправильний вигляд.

Авторами [293] досліджено температурну залежність спонтанної поляризації P_c , коерцетивного поля E_c і поля зміщення E_b кристала ЛТТГС, що містив домішку L-треоніну різної концентрації (рис. 3.3).

Встановлено, що під час зростання концентрації домішки в розчині, з якого вирощували кристали, величина P_c зменшується, а E_c зростає. Результати залежать від температури, за якої вирощено кристал. Виявилось, що спонтанна поляризація P_c є завжди меншою, а E_c завжди більше для кристалів, вирощених у сегнетофазі, ніж для кристалів, вирощених у парафазі.

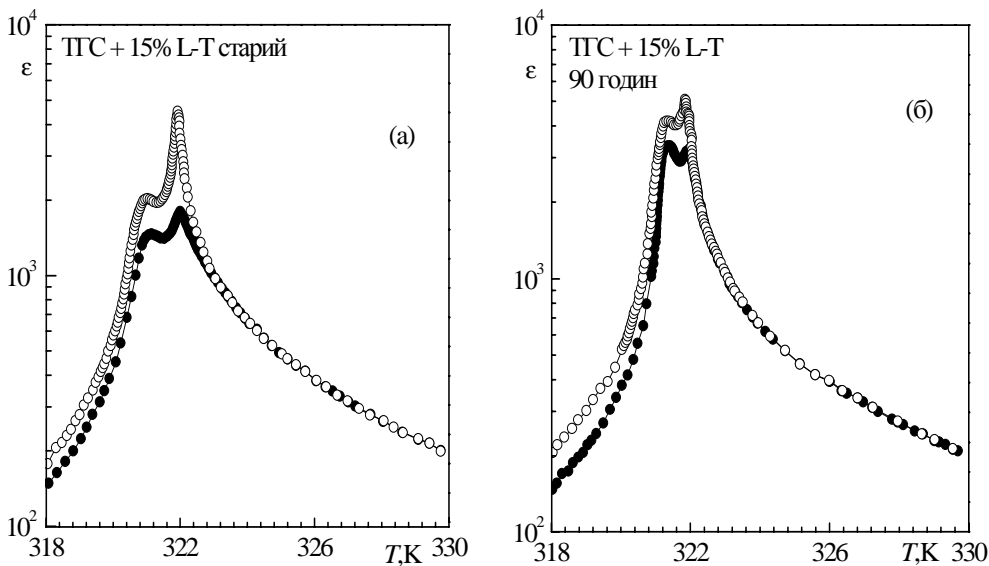


Рис. 3.2. Температурна залежність діелектричної проникності зістарених (а) і тільки що вирощених (б) зразків ТГС з п'ятнадцятивідсотковою домішкою треоніну, вирізаних з $-b$ напрямку кристала в режимі нагрівання й охолодження

Від температурної області росту кристалів залежить також доменна структура. Так, кристали, вирощені в сегнетофазі, мали домени великих розмірів і більш правильної форми, ніж кристали, вирощені в парафазі. Для усіх кристалів ТГС з домішкою L-треоніну виявлено поле зміщення E_b , напруженість якого залежить від концентрації L-треоніну в розчині.

Авторами також доведено, що напруженість E_b збільшується у випадку зростання концентрації L-треоніну в розчині. У разі збільшення E_b величини ϵ_{\max} , P_c і T_c зменшуються, тоді як величина E_c зростає. Такі залежності пояснені

тим, що поле зміщення діє в тому ж самому напрямку, що і зовнішнє електричне поле, прикладене до кристала.

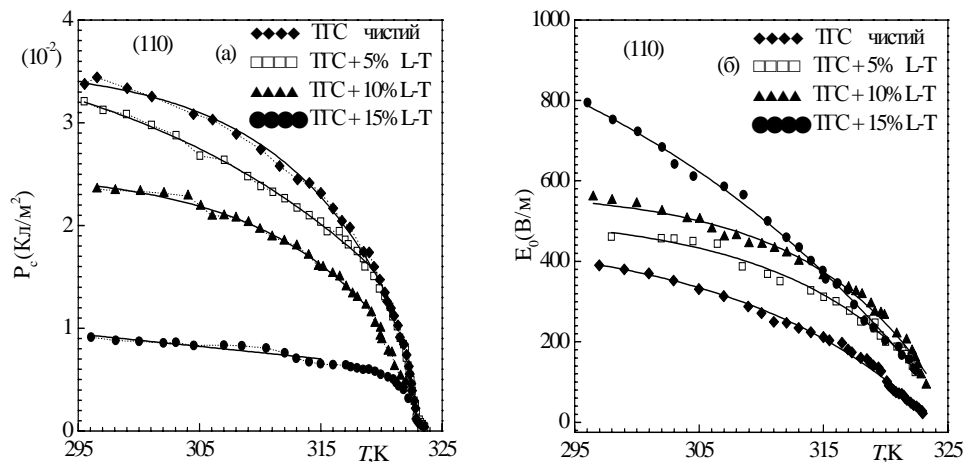


Рис. 3.3. Температурна залежність P_c (а) і E_0 (б) кристалів ЛТТС, вирощених нижче точки Кюрі

Кристали ТГС з домішкою серину. Молекула серину може набувати двох форм L і D [74, 75], які відрізняються між собою знаком оптичної активності. Молекули L -серину входять у структуру в формі монопротонованої молекули $\text{CH}_2(\text{OH})\text{CH}(\text{NH}_3^+)\text{COOH}$ (L -серин-1) і цвіттер-іона $\text{CH}_2(\text{OH})\text{CH}(\text{NH}_3^+)\text{COO}^-$ (L -серин-2). Аміногрупа NH_2 в молекулі L -серин-1 додатково протонувана атомом H іона фосфату, внаслідок чого молекула стає позитивно зарядженою [104, 105]. В цвіттер-іоні додаткове протонування аміногрупи відбувається за рахунок депротонування відповідної карбоксильної групи і молекула залишається електронейтральною. Довжини зв'язків C^-C і C^-N і валентні кути в обох формах молекули L -серину є близькими між собою і дорівнюють: C^-C : 1,514(2), 1,527(2), C^-N : 1,486(2), 1,497(2)Å; 9', 10' відповідно.

Унаслідок депротонування карбоксильної групи в цвіттер-іоні зв'язки C^-O є близькими між собою 1,250(2) і 1,254(2) Å і є нібито усередненими відносно аналогічних зв'язків у карбоксильній групі молекули L -серин-1: 1,205(2) і 1,316(2) Å.

Ці дві форми молекул L -серину зв'язані між собою водневими зв'язками. На рис. 2 Додатку зображено просторову структуру молекули L -серину.

Виявлено, що спонтанна поляризація свіжоприготовленого зразка є суттєво більшою порівняно з зістареним зразком [105, 292]. Зростання концентрації

домішки в кристалі ТГС спричиняє до зменшення P_c і зростання коерцетивного поля та поля зміщення. Кристали з домішкою серину також ростуть асиметрично щодо затравки вздовж b -осі. Авторами припущено [292], що розподіл домішки L -серину є неоднорідний. Домішка стримує ріст кристала в напрямку b -осі так, що більше домішок вбудовуються в кристал з боку, який повільніше росте.

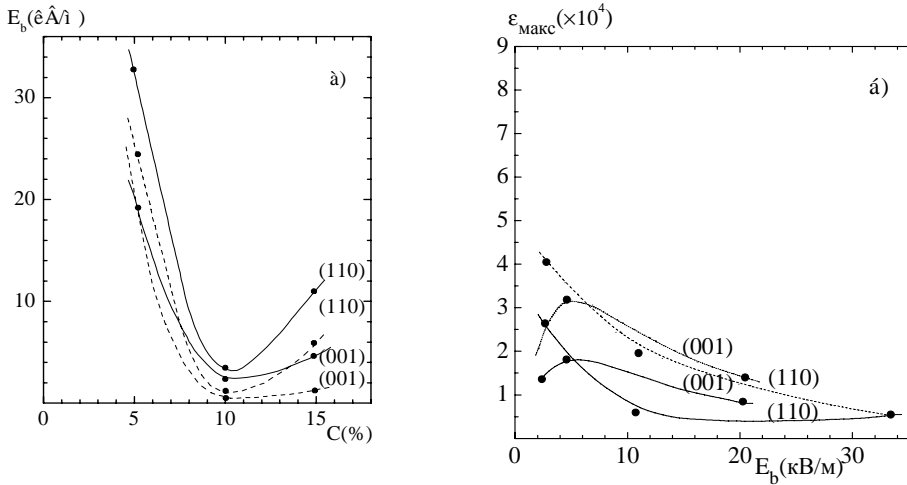


Рис. 3.4. Залежність поля зміщення від концентрації домішки D-серину (а) і діелектричної проникливості ϵ_{max} від величини поля зміщення (б) кристалів ТГС, вирощених за температур $T < T_c$ для двох пірамід росту (110) і (001) (штрихова лінія – зістарені зразки в режимі нагрівання, суцільна лінія – тільки що приготовлені зразки в режимі охолодження)

Виявлено, що температура Кюрі кристала з домішкою серину є нижчою, ніж для чистого кристала ТГС. Температурна залежність P_c і E_b засвідчує, що у випадку зростання концентрації домішки в розчині зменшується P_c , а коерцетивне поле зростає.

Встановлено, що у разі зростання E_b величина E_c зменшується, а величина P_c спочатку зростає, потім зменшується. Вивчено вплив домішки D -серину на доменну структуру кристалів ТГС у процесі спонтанного старіння зразка. Кількість доменів залежить від концентрації домішки серину і зменшуються під час її зростання.

Автори встановили, що кристали з 5%-домішкою серину зазнають певних аномалій: більший температурний гістерезис $\Delta\epsilon_{\text{max}}$, більше значення E_b і E_c , більш чітка доменна структура і найменше значення ϵ_{max} .

Таблиця 3.1

Структурні параметри a , b і c моноклінної елементарної комірки, густина ρ , об'єм V і величина $1/V$ чистого і домішкового кристалів ТГС

Кристал	a (Å),	b (Å)	c (Å)	кут β ($^\circ$)	Густина ρ (кг/м ³)	Об'єм комірки V (Å) ³	Обернений об'єм $1/V \cdot 10^4$ ((Å) ⁻³)
ТГС	9,450	12,641	5,706	110,34	1664,80	639	15,65
ТГС+5% D-сер.	9,415	12,685	5,681	109,89	1663,53	638	15,67
ТГС+10% D-сер.	9,380	12,569	5,704	110,29	1665,34	631	15,85
ТГС+15% D-сер.	9,358	12,593	5,695	110,14			
D-серин	10,113	9,331	4,692	102,51	1664,02	630	15,87

Найімовірніше молекули D -серину заміщають не планарні гліцини I – NH_3^+COOH у кристалі ТГС. Тип елементарної комірки, її форма і розміри були визначені за положенням дифрагованих ліній чистого і домішкового кристалів ТГС. Зміни параметрів елементарної комірки, зумовлені домішкою, полягають у такому. Під час зростання концентрації домішки D -серину параметри елементарної комірки a і b зростають, за винятком кристалів, які росли з розчину з 5% вмістом домішки. Параметр c домішкового кристала має менше значення, ніж для чистого кристала. Структурну кореляцію між моноклінною елементарною коміркою і коміркою, модифікованою домішкою D -серину, показано на рис. 3.5.

Домішка D -серину також впливає на зміну кута моноклінності елементарної комірки: кут моноклінності має найменше значення для кристалів з 5% – домішкою серину. Встановлено, що у разі зростання концентрації домішки внутрішнє упакування елементарної комірки зростає.

Кристали з домішкою L-валіну. L -валін – це амінокислота, що має такий склад $(\text{CH}_3)_2\text{CH}-\text{CHNH}_2\text{COOH}$ і відрізняється від гліцину групою $\text{C}-(\text{CH}_3)_2$. Кристали ТГС з домішками L -валіну так само, як і з домішками L -треоніну і D -серину, ростуть асиметрично щодо b -осі. На рис. 3 Додатку зображено просторову структуру молекули L -валіну.

Швидкість спонтанного старіння зменшується під час зростання концентрації домішки, і крім того, процес старіння швидше проходить у кристалах, вирощених у сегнетофазі, ніж у кристалах, вирощених у парафазі. В процесі росту кристала з домішкою L -валіну домішка входить у кристалічну структуру кристала ТГС, заміщаючи один гліцин. Гліцини I–III є планарні в параелектричній фазі, тоді як в сегнетофазі гліцин I стає непланарним. Коли молекула L -валіну, подібно до молекули L -треоніну, заміщає гліцин I, спонтанна поляризація P_c стає фіксованою і виникає поле зміщення, яке змінює всі вимірювані діелектричні властивості кристалів.

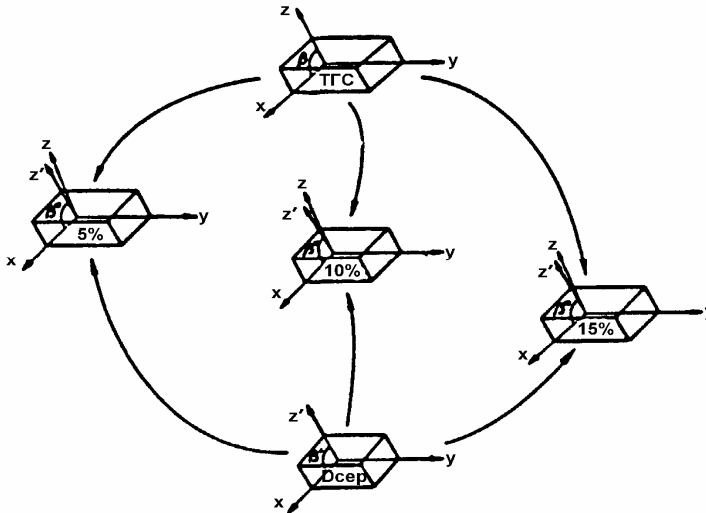


Рис. 3.5. Модель структурної кореляції між моноклінною елементарною коміркою чистого кристала ТГС і коміркою кристала ТГС з домішкою D-серину [292]

Зміни діелектричних параметрів під час введення *L*-треоніну є більшими, ніж під час введення *L*-валіну, що зумовлено відмінностями структури *L*-треоніну і *L*-валіну. У кристалах LVTGS поля зміщення є суттєво меншими, ніж у LTGS, а кількість доменів у першому кристалі є набагато більшою, ніж у другого, хоча вона ще вдвічі менше ніж в чистому кристалі ТГС.

З отриманих результатів можна зробити такі висновки:

1. Домішки *L*-треоніну, *L*-валіну і *D*-серину повільно модифікують структуру кристала ТГС, змінюючи параметри елементарної комірки a , b , c і кут моноклінності.
2. Співвідношення між полем зміщення E_b , коерцетивним полем E_c , спонтанною поляризацією P_c , діелектричною проникністю і доменною структурою є безпосередньо пов'язане з кристалічною структурою кристалів ТГС, зміни якої спричинені домішками, локалізація яких у кристалі ТГС поки що невідома.
3. Зростання концентрації домішки в кристалі ТГС веде до
 - зростання максимуму діелектричної проникності;
 - зменшення спонтанної поляризації;
 - зростання коерцетивного поля і поля зміщення;
 - укрупнення доменної структури.
4. Відпал кристалів ТГС з домішками веде до
 - покращення доменної структури;
 - появи температурного гістерезису фазового переходу;

- значного зменшення величини поля зміщення (за винятком зразків, вирізаних подалі від приманки).

5. Кристали з домішками *L*-валіну, *L*-треоніну і *D*-серину ростуть асиметрично щодо приманки вздовж *b*-осі: швидкість росту кристалів у напрямку $+b$ є більшою ніж в $-b$.

3.2. Електронна поляризованість домішкових кристалів ТГС

3.2.1. Термічне розширення домішкових кристалів

Для розрахунків параметрів оптичної індикатриси потрібно знати відповідні зміни геометричних розмірів зразків. Тому актуальним є питання дослідження термічного розширення досліджуваних об'єктів.

Термічне розширення вивчали за допомогою кварцевого дилатометра з похибкою вимірювання відносного видовження $\Delta l/l = \pm 2 \cdot 10^{-5}$. Найбільш чіткі температурні зміни розмірів зразків кристалів ТГС з домішками *L*-валіну і *L*-треоніну були виявлені у неполярних напрямках *Z* та *X*, у полярному напрямку *Y*-лінійні розміри дуже слабо змінюються з температурою (рис. 3.6). Отримані дані якісно узгоджуються з характеристиками термічного розширення чистих кристалів ТГС, однак у ЛВТГС і ЛТТГС суттєво менші коефіцієнти термічного розширення, у т.ч. під час ФП. Зокрема, в сегнетофазі $((d\Delta l/l)/dT)_x = -0,20 \cdot 10^{-4}$, $-0,26 \cdot 10^{-4}$ і $-0,27 \cdot 10^{-4}$; $((d\Delta l/l)/dT)_y = 0,04 \cdot 10^{-4}$, $-0,07 \cdot 10^{-4}$ і $0,17 \cdot 10^{-4}$; $((d\Delta l/l)/dT)_z = -0,5 \cdot 10^{-4}$, $0,34 \cdot 10^{-4}$ і $0,93 \cdot 10^{-4}$ для ЛВТГС, ЛТТГС і чистого кристалів відповідно [128]. Порівняно з кристалами ЛТТГС у ЛВТГС виявлені більш значні зміни розмірів у *Z*-напрямку і менші в *X*-напрямку. В полярному *Y*-напрямку є цікава особливість. У сегнетофазі лінійні розміри кристала ЛВТГС незначно збільшуються (в чистому і з домішкою *L*-треоніну вони зменшуються), а в параелектричній фазі вони зменшуються, водночас для кристала при $T = 328$ К $(\Delta l/l_y) = 0$. У парафазі поведінка $(\Delta l/l_y)$ також протилежна до поведінки $(\Delta l/l_x)$ для чистих кристалів і кристалів з домішкою *L*-треоніну. З підвищенням температури $(\Delta l/l_y)$ зменшується.

Найбільш чіткі температурні зміни розмірів зразків кристалів ТГС з домішкою *D*-серину були виявлені у неполярних напрямках *Z* та *X*, в полярному напрямку *Y*-лінійні розміри дуже слабо змінюються з температурою. Отримані дані якісно узгоджуються з характеристиками термічного розширення чистих кристалів ТГС, однак у DСТГС суттєво менші коефіцієнти термічного

розширення, у т.ч. при ФП. Наприклад, у сегнетофазі $((d\Delta l/l)/dT)_x = -0,22 \cdot 10^{-4}$ і $-0,27 \cdot 10^{-4}$; $((d\Delta l/l)/dT)_y = 0,02 \cdot 10^{-4}$ і $0,17 \cdot 10^{-4}$; $((d\Delta l/l)/dT)_z = 0,45 \cdot 10^{-4}$ і $1,33 \cdot 10^{-4}$ для домішкового і чистого кристалів відповідно.

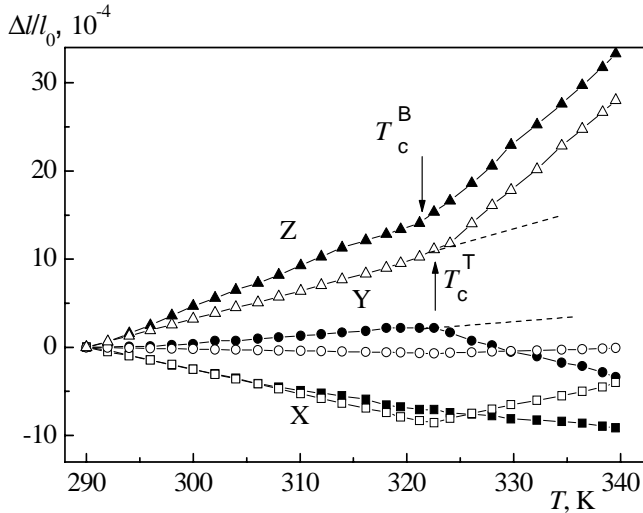


Рис.3.6. Термічне розширення кристалів ТГС з домішками *L*-треоніну (світлі) і *L*-валіну (темні точки)

На відміну від чистого кристала ТГС ФП у кристалі DСТГС виявлено за температури 48°C , що фактично збігається з результатами діелектричних вимірювань [105, 295]. Ці зміни свідчать про зростання механічної жорсткості домішкового кристала порівняно з номінально чистим.

Порівнюючи отримані результати з аналогічними даними для кристалів ЛВТГС і DСТГС, видно що в парафазі коефіцієнти лінійного розширення мають додатне значення для всіх кристалофізичних напрямків, причому анізотропність як для чистого, так і з домішками *L*-треоніну і *D*-серину залишається незмінною $(\Delta l/l)_z > (\Delta l/l)_y > (\Delta l/l)_x$.

У парафазі в напрямках X і Y у кристалах ЛВТГС, DСТГС і ЛТТГС має місце від'ємне розширення, тобто у кристалах переважають від'ємні коефіцієнти термічного розширення, які, як відомо, виникають у результаті далекодіючих сил у кристалі [71].

3.2.2. Показники заломлення та спонтанний електрооптичний ефект домішкових кристалів ТГС

Кристали з домішкою *D*-серину. Встановлено, що під час уведення домішки *D*-серину у ТГС – показники заломлення n_x та n_z – спадають, а n_y – зростає (рис. 3.7), співвідношення між їхніми величинами та дисперсіями $n_x > n_z > n_y$, $dn_x/d\lambda > dn_y/d\lambda > dn_z/d\lambda$ зберігаються незмінними порівняно з чистим кристалом ТГС. Зміни показників заломлення кристала ТГС під час введення домішки *D*-серину становлять: $n_x^u - n_x^D = 2,9 \cdot 10^{-3}$ та $2,0 \cdot 10^{-3}$, $n_y^D - n_y^u = 3,6 \cdot 10^{-3}$ та $2,8 \cdot 10^{-3}$, $n_z^u - n_z^D = 2,8 \cdot 10^{-3}$ та $1,8 \cdot 10^{-3}$ для $\lambda = 300$ та 700 нм. Оскільки у разі введення домішки *D*-серину зменшується найбільший показник заломлення n_x і зростає найменший показник заломлення n_y , то це означає, що зменшується анізотропія індикатриси цих кристалів. Порівняння результатів з аналогічними для ізоморфних кристалів тригліцинселенату (ТГСе) і тригліцинфторберилату (ТГФб) свідчить, що зміни показників заломлення кристалів ТГС з домішками *D*-серину є значно менші ніж у кристалах ТГСе (зростання n_i становить $\sim 4-9 \cdot 10^{-3}$) і ТГФб (зменшення на $\sim 4-8 \cdot 10^{-3}$) [86, 89]. Ці результати підтверджують раніше встановлений факт, що основний внесок у рефракцію кристалів ТГС належить тетраедрам SO_4 .

Температурні зміни n_i у парафазі є лінійними, а у сегнетофазі – нелінійними (рис. 3.8). В табл.13 (див. Додаток) наведено температурні кое-фіцієнти зміни показників заломлення. Видно, що в полярній фазі найбільш з температурою змінюються показники заломлення в *X*-напрямку. Порівняння отриманих результатів з аналогічними для чистих кристалів свідчить, що тут також виконується співвідношення $|\partial n_x / \partial T| > |\partial n_z / \partial T| > |\partial n_y / \partial T|$, хоча самі величини $\partial n_i / \partial T$ домішкових кристалів є значно менші, ніж у чистих кристалах, тобто введення домішки *D*-серину зменшує температурну чутливість $n_i(T)$. На феноменологічному рівні останнє можна пояснити впливом внутрішніх напруг та зменшенням спонтанної поляризації домішкових кристалів [103]. На мікроскопічному рівні зміни n_i якісно можна пов'язати з тим, що плоска молекула гліцину у кристалах ТГС зорієнтована майже перпендикулярно до полярної осі *Y*, що частково визначає анізотропію n_i (зокрема, найменше значення n_y). Якщо молекула *D*-серину розміщується вздовж полярної осі, то це має спричинити зростання n_y і зменшення n_x та n_z , що і спостерігається.

На основі експериментальних результатів і формул (1.46), (2.12) розраховано параметри дисперсійної формули Зельмейера, рефракції R_i та електронну поляризованість α_i кристалів DСТГС. Отримані числові значення наведено в табл. 13 (див.: Додаток).

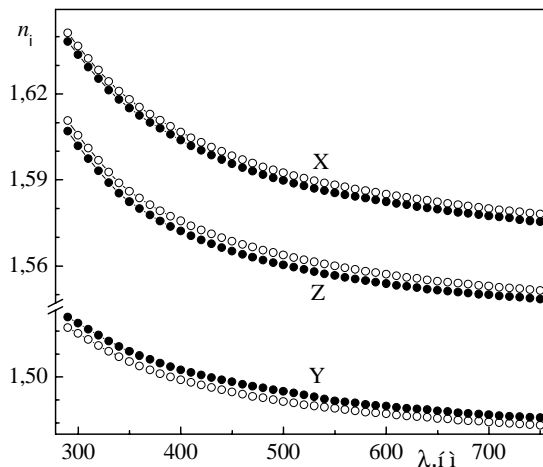


Рис. 3.7. Дисперсія показників заломлення чистих (світлі кружки) та з домішкою *D*-серину (темні кружки) кристалів ТГС при $T = 293$ К

З порівняння отриманих даних табл.13 (див. Додаток) з відповідними значеннями констант для чистого кристала ТГС [86] випливає, що введення домішки *D*-серину спричиняє збільшення λ_{0y} на 8,5 нм і зменшення λ_{0x} та λ_{0z} на 5,2 і 4,3 нм відповідно. Разом з тим, положення центрів УФ-осциляторів загалом збігається, тобто введення домішки зменшує анізотропію кристалів ТГС, що зрозуміло з поведінки показників заломлення домішкового кристала: зменшується рефракція в *Z*- і *X*-напрямах і зростає в полярному *Y*-напрямку в середньому на 1 см^3 .

Відомо, що рефракція кристалів ТГС складається з приблизно однакових внесків чотирьох груп: NH_3 , кістяка гліцину, карбоксил-іона, тетраедра і водневих зв'язків. Оскільки домішка *D*-серину становить собою складну аміногрупу, то збільшення структурних одиниць мало б зумовити зростання адитивної рефракції. Однак виявлене на експерименті зменшення рефракції може бути зумовлене лише зменшенням рефракції водневих зв'язків, що узгоджується з раніше виявленою зміною рефракцій у кристалах ТГСс і ТГФб, яка пов'язувалась лише з рефракціями тетраедрів і водневих зв'язків.

Як відомо, під впливом електричного поля кристали змінюють свої показники заломлення [107]. Для зміни показників уведуть поляризаційні константи a_{ij} , які пов'язані з n_i таким співвідношенням

$$a_{ij} = \frac{1}{n_i^2} = \frac{1}{\varepsilon_{ij}}. \quad (3.1)$$

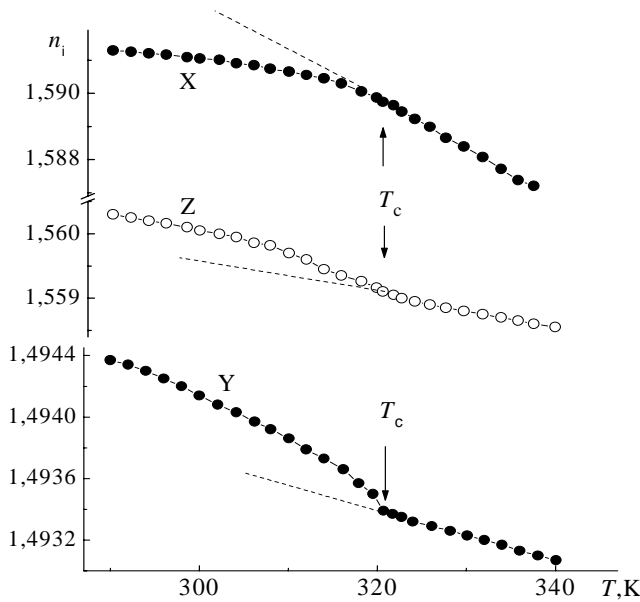


Рис. 3.8. Температурна залежність показників заломлення кристалів ТГС з домішкою D-серину для $\lambda = 500$ нм

Дана залежність описує оптичну індикатрису, і з неї можна знайти співвідношення для квадратичного електрооптичного ефекту. В деяких кристалах природи поляризаційних констант можуть бути пропорційні до першого степеня \mathbf{E} , тоді мають на увазі лінійний електрооптичний ефект (ЕОЕ). Рівняння лінійного ЕОЕ записують як

$$\Delta a_{ij} = m_{ijk} P_k + p_{ijlm} r_{lm}, \quad (3.2)$$

де m_{ijk} і p_{ijlm} – коефіцієнти первинного і вторинного ЕОЕ, r_{lm} – компоненти тензора деформації. Первинний ЕОЕ полягає в змінах поляризаційних констант, пропорційних до величини електричного поля (поляризації) за рахунок безпосереднього впливу електричного поля на заряди діелектрика. Вторинний ЕОЕ полягає в зміні поляризаційних констант, зумовлених оберненим п'єзооптичним ефектом. Лінійний ЕОЕ характерний лише для п'єзоелектричних кристалів.

Рівняння квадратичного ЕОЕ записують подібно до лінійного ЕОЕ

$$\Delta a_{ij} = (M_{ijkl} + p_{ijmn} Q_{mnkl}) P_k P_l, \quad (3.3)$$

де M_{ijkl} , p_{ijmn} – коефіцієнти первинного і вторинного квадратичного ЕОЕ, Q_{mnl} – електрострикційні коефіцієнти.

Для сегнетоелектриків особливо важливим є спонтанний електро-оптичний ЕОЕ, тобто зміни оптичних властивостей сегнетоелектриків у результаті виникнення спонтанної поляризації. Дослідження спонтанного ЕОЕ дає змогу оцінити роль електронної поляризації в процесах, пов'язаних з виникненням спонтанної поляризації.

Зміну нахилу кривих $n_i(T)$ при ФП потрібно пов'язувати зі спонтанним ЕОЕ. Зважаючи на те, що лінійний електрооптичний ефект у кристалах ТГС неможливий [107] (на підставі матриць коефіцієнтів ЕОЕ [106, 107]), для спонтанних приростів показників заломлення можна записати

$$\delta n_i = -\frac{1}{2} n_i^3 (R_{i2}^* P_2^2 + M_{i2}^* P_2^4), \quad (3.4)$$

де R_{i2}^* і M_{i2}^* – коефіцієнти ЕОЕ другого та четвертого порядків відповідно; P_c – спонтанна поляризація; n_i – вихідне значення показника заломлення при $P_c = 0$. Значення δn_i визначали як різницю між кривою $n_i(T)$ в сегнетофазі і екстрапольованою прямолінійною залежністю $n_i(T)$ з парафазі (рис. 3.11).

На рис. 3.9 показано залежність $\delta n_y = f(P_c^2)$ (значення $P_c(T)$ взято з [103, 106]). Як видно з рисунка, залежність $\delta n_y(P_c^2)$ майже лінійна і лише в разі віддалення від ФП ($T < T_c - 25^\circ\text{C}$) вона стає нелінійною.

Відхилення від лінійності пов'язують з тим, що за великих значень поляризацій проявляється ЕОЕ більш високих порядків і спонтанні прирости δn_i можна відобразити як складові

$$\delta n_y = \beta P_c^2 + \gamma P_c^4, \quad (3.5)$$

де β і γ – коефіцієнти розкладання.

Використовуючи вирази (3.4) і (3.5), отримують співвідношення для розрахунку коефіцієнтів квадратичного ЕОЕ

$$R_{i2}^* = \frac{2\beta}{n_i^3}. \quad (3.6)$$

Характер дисперсійної і температурної залежностей R_{i2}^* визначають головню за залежностями $n_i(\lambda)$ і $n_i(T)$, оскільки розрахунок констант β і γ засвідчив, що за кімнатної температури вони володіють незначною дисперсією: $\beta_y = 0,874; 0,873$ і $0,871 \text{ м}^4/\text{Кл}^2$ для $\lambda = 300, 500$ і 700 нм відповідно.

Крім того, аналіз внеску ефекту четвертого порядку ЕОЕ в спонтанні зміни показників заломлення дає змогу зробити висновок, що ці внески є незначні ($\sim 3\text{--}5\%$) і тому ними можна знехтувати в інтервалі температур поблизу ФП.

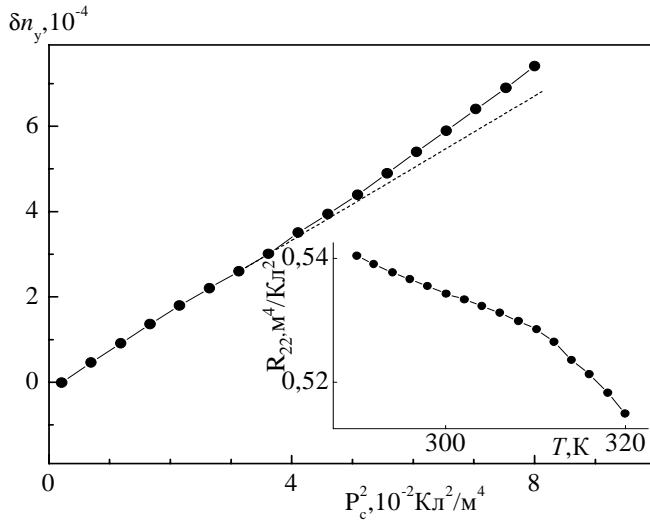


Рис. 3.9. Залежність спонтанних приростів показників заломлення від квадрата спонтанної поляризації кристала ТГС з домішкою *D*-серину. На вставці – температурна залежність квадратичного коефіцієнта R_{22}^*

Тоді коефіцієнти ЕОЕ можна також розрахувати за співвідношенням (3.6), а саме:

$$R_{i2}^* = \frac{2\delta n_i}{n_i^3 P_c^2} \quad (3.7)$$

Однак використання формули в околі ФП призводить до значних похибок, бо в точці Кюрі $\delta n_i \rightarrow 0$ і $P_c^2 \rightarrow 0$.

Аналіз коефіцієнтів квадратичного ЕОЕ кристалів ТГС з домішкою *D*-серину засвідчив таке. Коефіцієнти R_{i2}^* майже не залежать від температури і довжини хвилі, причому $|R_{12}^*| > |R_{22}^*| > |R_{32}^*|$ (табл. 3.2) [89, 90]. Зростання коефіцієнтів R_{12}^* під час збільшення довжини хвилі відповідає зменшенню показників заломлення. На вставці рис. 3.9 зображено температурну залежність квадратичного коефіцієнта R_{22} , порахованого з використанням формул (3.6) і (3.7). Як видно, R_{22}^* зменшується під час зростання температури і його хід нагадує температурну поведінку P_c домішкового кристала. Порівняння з чистим кристалом ТГС ($R_{22}^* = 0,424 \text{ м}^4/\text{Кл}^2$ [115]) свідчить про значне зростання коефіцієнта, що насамперед зумовлено виникненням поля зміщення E_b при внесенні домішки. Відомо, що внесення однаковим чином зорієнтованих полярних

домішок в сегнетоелектричну матрицю веде до виникнення електричного поля зміщення, яке буде поляризувати кристал і створювати об'ємну поляризацію

$$P_d = \mu n_d, \quad (3.8)$$

де n_d – кількість дефектів в одиниці об'єму, μ – дипольний момент, пов'язаний з домішкою. У такому разі спостерігають таке: по-перше, в кристалі виникає макроскопічне електричне поле (еквівалентне зовнішньому електричному полю), яке можна усунути, наприклад, вибравши відповідні електричні умови на границі зразка; по-друге, виникає додаткове локальне поле, яке діє на сегнетоелектричні диполі і яке постійно підполяризовує кристал [226].

Таблиця 3.2

Температурні і спектральні залежності коефіцієнтів квадратичного електрооптичного ефекту кристалів ТГС з домішкою D -серину

	$R_{12}^*, \text{ м}^4/\text{Кл}^2$	$R_{22}^*, \text{ м}^4/\text{Кл}^2$	$R_{32}^*, \text{ м}^4/\text{Кл}^2$
Температура, К	$\lambda = 500 \text{ нм}$		
315	-8,126	0,522	5,221
310	-8,126	0,528	5,222
300	-8,128	0,534	5,223
290	-8,129	0,540	5,225
$\lambda, \text{ нм}$	$T = 293 \text{ К}$		
300	-8,105	0,533	5,213
500	-8,129	0,540	5,225
700	-8,154	0,549	5,235

Об'ємний заряд, який при цьому виникає, знаходить свій прояв у зміні форми петлі гістерезису і відповідних змінах залежностей $P(E)$. Кристали ТГС, вирощені в сегнетофазі з домішкою D -серину, мають домени з протилежно напрямленим вектором спонтанної поляризації. В кожному домені виникне зумовлене дефектами внутрішнє поле, напрямком якого збігається з напрямком вектора P_c у цьому домені. Для кристала ТГС з 5%-домішкою D -серину величина $E_b \sim 2\text{--}5 \text{ кВ/м}$, що лише на порядок є меншою від величини коерцетивних полів, тобто спонтанні зміни показників заломлення в сегнетоелектричній фазі будуть зумовлені як виникненням спонтанної поляризації, так і поля зміщення.

Кристали з домішками L -валіну і L -треоніну. Встановлено, що під час уведення домішки L -валіну у ТГС показники заломлення n_y та n_z зростають, а n_x – спадає на відміну від домішки L -треоніну, де: n_x та n_y зростали, а n_z спадає [114, 131], причому співвідношення між їхніми величинами та дисперсіями $n_x > n_z > n_y$, $dn_x/d\lambda > dn_z/d\lambda > dn_y/d\lambda$ зберігаються незмінними (рис. 3.1).

Зміни показників заломлення кристала ТГС під час уведення домішки L -треоніну є дещо більшими, ніж під час уведення домішки L -валіну і

становлять: $n_x^c - n_x^{LT} = 3,3 \cdot 10^{-3}$ та $2,8 \cdot 10^{-3}$, $n_y^{LT} - n_y^c = 4,4 \cdot 10^{-3}$ та $3,8 \cdot 10^{-3}$, $n_z^{LT} - n_z^c = 4,1 \cdot 10^{-3}$ та $3,8 \cdot 10^{-3}$, тоді як для LVTГС: $n_x^c - n_x^{LV} = -3,17 \cdot 10^{-3}$ та $-0,87 \cdot 10^{-3}$, $n_y^{LV} - n_y^c = 0,85 \cdot 10^{-3}$ та $1,08 \cdot 10^{-3}$, $n_z^{LV} - n_z^c = -2,0 \cdot 10^{-3}$ та $-1,73 \cdot 10^{-3}$ для $\lambda = 300$ та 700 нм. Оскільки під час уведення домішки L-валіну простежується зменшення найбільшого показника заломлення n_x і зростання найменшого показника заломлення n_y , то це означає, що зменшується анізотропія індикатриси цих кристалів. Температурні зміни n_i кристалів LVTГС та LTTГС у парафазі є лінійними, а у сегнетофазі – нелінійними (рис. 3.10). Температурні коефіцієнти зміни показників заломлення наведено в табл.13,14 (див.: Додаток). Видно, що в полярній фазі найбільше змінюються з температурою показники заломлення в X-напрямку.

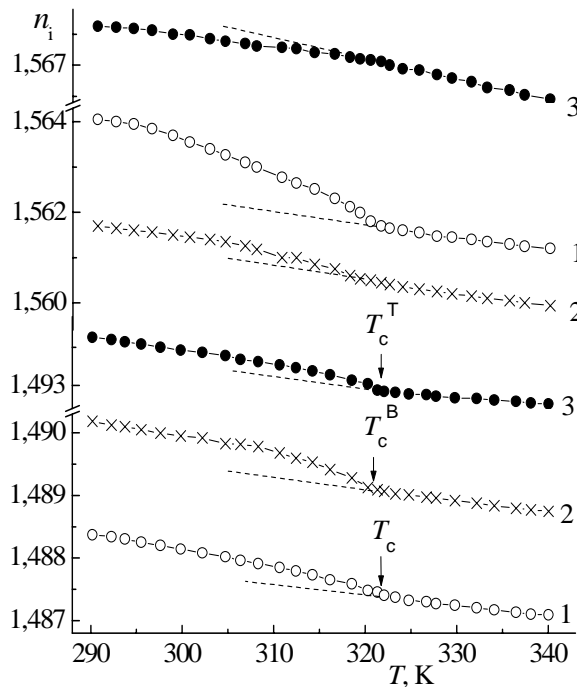


Рис. 3.10. Температурні зміни показників заломлення кристалів номінально чистих (1), з домішкою L-треоніну (2) і з домішкою L-валіну (3) кристалів ТГС для $\lambda = 500$ нм

Тут також виконується співвідношення $|\partial n_x / \partial T| > |\partial n_z / \partial T| > |\partial n_y / \partial T|$, хоча самі величини $\partial n_i / \partial T$ домішкових кристалів є значно менші, ніж у чистих кристалах, тобто введення домішки L-валіну зменшує температурну чутливість

$n_i(T)$. На феноменологічному рівні це явище можна пояснити впливом внутрішніх напруг та зменшенням спонтанної поляризації домішкових кристалів.

Розраховано параметри дисперсійної формули Зельмейєра, рефракції R_i та електронну поляризованість α_i кристалів LBTГС і LTTГС (табл.14, Додаток). Порівняння отриманих даних з відповідними значеннями констант для чистого кристала ТГС свідчить, що введення домішки L -валіну веде до збільшення λ_{0y} і λ_{0z} на 7,4 нм і 2,5 та зменшення λ_{0x} на 4,3 нм відповідно. В такому разі положення центрів УФ-осциляторів майже збігається.

Ураховуючи наведені в таблиці зміни термічного розширення, за пружними податливостями номінально чистих кристалів [43], отримуємо наведені в табл. 3.3 числові значення внутрішніх напруг домішкових кристалів.

Відзначимо, що вплив домішки L -треоніну є дещо помітнішим, ніж L -валіну, що відповідає зростанню стереохімічної складності домішки, оскільки домішка L -треоніну містить на один атом вуглецю і водню більше ніж домішка L -валіну (простежується зростання як кількості структурних одиниць, так і кількості хімічних зв'язків). Поряд з відмінністю з номінально чистим ТГС виявлено відмінність і між впливами домішок, особливо відчутними для осей Y та Z .

Домішки по-різному також впливають і на зміщення температури ФП ($T_c = 323,0$ К і $321,8$ К для LTTГС і LBTГС відповідно, тоді як для чистого ТГС $T_c = 322,2$ К) номінально чистого зразка ТГС і теж свідчать, що вони створюють різні за просторовою орієнтацією механічні та електричні поля. Такі особливості змодельовані для низки кристалів і встановлено залежність знаку зміщення T_c від напрямку одновісного стискання зразка [266]. У випадку кристалів ТГС було встановлено, що стискання вздовж осі Z веде до зростання T_c , а стискання по осях X і Y – до її пониження ($\partial T_c / \partial \sigma_x = -7$, $\partial T_c / \partial \sigma_y = -8,5$ і $\partial T_c / \partial \sigma_z = 20$ К/кбар) [97, 98].

На основі цих даних можна сказати, що домішка L -треоніну спричиняє переважно напруження вздовж осі Z , а домішка L -валіну – вздовж осей X або Y . Дійсно, оскільки одновісний тиск σ_z веде до зростання T_c , то це у загальних рисах може бути пов'язано зі збільшенням кута між площинами гліцину I у структурі номінально чистого кристала ТГС та площиною симетрії, нормальною до осі $L^2 || Y$, які у парафазі збігаються, і тоді $P_c = 0$.

Стиск по осі Y веде до зменшення згаданого кута, тобто тут деформація і температура діють в одному напрямку, так що T_c понижується.

Під час стискання по осі X можуть змінюватися параметри короткого водневого зв'язку між гліцинами II і III, якому приписують важливу роль у механізмі ФП у ТГС. Це модельно менш наглядно, хоча можна б робити певні припущення щодо зміни довжин цього зв'язку.

Про співвідношення компонентів внутрішніх полів також можна судити за коефіцієнтами термічного розширення номінально чистих та домішкових

кристалів. Використання в ролі “початкових” значень $\Delta l/l$, отриманих різними авторами, веде до напруг у межах 60–120 бар.

Справді, якщо термічна деформація вільного зразка дорівнює α , то її алгебраїчна сума з механічною деформацією, зумовлена внутрішніми напругами, даватиме інше значення β , за яким можна б розрахувати актуальні напруги при відомих коефіцієнтах пружної податливості

$$\alpha = \frac{\Delta l}{l}; \quad \beta = \frac{\Delta l(T) + \Delta l(\sigma)}{l} = \alpha + \frac{\Delta l(\sigma)}{l}. \quad (3.9)$$

Тоді

$$\beta_{ii} - \alpha_{ii} = s_{ijj} \sigma_{jj}, \quad (3.10)$$

або

$$\begin{aligned} \sigma_x &\approx \frac{-4,5 \cdot 10^{-5} \cdot 0,1}{4,2 \cdot 10^{-12} \cdot 10^4} \approx 100 \text{ бар}, \\ \sigma_y &\approx \frac{-1,4 \cdot 10^{-5} \cdot 0,1}{6,5 \cdot 10^{-12} \cdot 10^4} \approx 20 \text{ бар}, \\ \sigma_z &\approx \frac{+6,0 \cdot 10^{-6}}{9,7 \cdot 10^{-12} \cdot 10^4} \approx 70 \text{ бар}. \end{aligned} \quad (3.11)$$

Ураховано, що $s_{11} = 4,22 \cdot 10^{-12}$, $s_{22} = 6,41 \cdot 10^{-12}$, $s_{33} = 9,75 \cdot 10^{-12}$, і $\alpha_{ii} - \beta_{ii} = -4,5 \cdot 10^{-5}$ (X), $-1,4 \cdot 10^{-5}$ (Y), $+6,0 \cdot 10^{-5}$ (Z).

Прийнято до уваги лише діагональні члени матриці

$$\sigma_x = \frac{\varepsilon_x}{s_{xx}}, \quad (3.14)$$

а інші складові не важливі.

Отож, йдеться про напруги порядку 10^2 бар. Якщо ж взяти до уваги баричні коефіцієнти зсуву точки ФП, то отримуємо числа порядку 1 К, які спостерігають на експерименті.

Тепер щодо знака напруг. Оскільки під час нагрівання зразка ТГС його розміри по осях Y та Z зростають, то це б відповідало внутрішнім напругам розтягання. На домішкових зразках коефіцієнти розширення менші, ніж на номінально чистих, так що домішка створює поле, протилежне до “внутрішнього” поля термічного походження, тобто по осях Y та Z ці поля за знаком

аналогічні зовнішньому стисканню зразка. По осі X під час нагрівання зразок стискається (ніби зовнішнє поле стискання), домішка зменшує деформації, тобто також діє у протилежному напрямку, що відповідає розтягнанню зразка.

Таблиця 3.3

Індуковані домішками напруги та баричні зміщення температур фазових переходів домішкових кристалів ТГС

Домішкові зміни Кристал	Напруги, бар			Приріст T_c , град		
	X	Y	Z	X	Y	Z
Напрямок						
ТГС+валін	-60	-110	60	0,6	1,0	1,2
ТГС+треонін	-60	-55	130	0,4	0,45	2,6

Зміна показників заломлення кристалів ТГС, спричинена введенням домішок *L*-валіну, *L*-треоніну і *D*-серину, корелює зі змінами n_i , що виникають під час γ -опромінення чи введення домішки Cu^{2-} в кристал ТГС [144, 185]. Встановлено, що під час зростання дози γ -опромінення коефіцієнт поглинання зростає, а показники заломлення зменшуються. Водночас виявлено аномалію в дисперсії n_i при $\lambda = 225$ нм для неопромінених і $\lambda = 235$ нм для опромінених зразків, які були віднесені до двох смуг поглинання, зв'язаних зі стабільними вільними радикалами $\text{NH}_2\text{CHCOOH}^\cdot$ у гліцинових групах I і II. Наявність дефектів у кристалах ТГС змінює його питому теплоємність, енергію випромінювання і зменшує величину інтенсивності його оптичної смуги поглинання. Так, величина енергетичної різниці між першою валентною і зонами провідності становить 4,74 і 4,6 еВ, а між другою валентною зоною 4,96 і 4,78 еВ для чистого і з домішкою Cu^{2-} кристала ТГС.

Аналіз коефіцієнтів квадратичного ЕОЕ кристалів ТГС з домішкою *L*-валіну і *L*-треоніну з використанням експериментальних результатів і співвідношень (3.6) і (3.7) засвідчив таке. Коефіцієнти R_{12}^* слабо залежать від температури і довжини хвилі, причому $|R_{12}^*| > |R_{22}^*| > |R_{32}^*|$ (табл. 3.4). Зростання коефіцієнтів R_{12}^* при зростанні довжини хвилі відповідає зменшенню показників заломлення – найменше змінюється R_{22} .

Як видно, R_{22} зменшується зі зменшенням температури і його хід нагадує температурну поведінку спонтанної поляризації домішкового кристала.

Аналогічно, як і у випадку кристалів DSTГС, спонтанні зміни показників заломлення в сегнетоелектричній фазі будуть зумовлені як виникненням спонтанної поляризації, так і поля зміщення. На рис. 3.11 показано залежність $\delta n_y = f(P_c^2)$ кристала LBTГС. Як видно з рисунка, залежність $\delta n_y(P_c^2)$ майже лінійна і лише при віддаленні від ФП ($T < T_c - 25^\circ\text{C}$) вона стає нелінійною.

Таблиця 3.4

Температурні і спектральні залежності коефіцієнтів квадратичного електрооптичного ефекту кристалів LVTГС

Температура, К	R_{12}^* , м ⁴ /Кл ²	R_{22}^* , м ⁴ /Кл ²	R_{32}^* , м ⁴ /Кл ²
	$\lambda = 500$ нм		
315	-8,212	0,533	5,128
310	-8,213	0,539	5,129
300	-8,214	0,545	5,131
290	-8,215	0,551	5,132
λ , нм	$T = 293$ К		
300	-8,201	0,539	5,128
500	-8,215	0,551	5,131
700	-8,241	0,569	5,135

Коефіцієнти R_{i2}^* для кристалів ТГС з домішками L-валіну дуже слабко залежать від довжини хвилі й температури, їхні залежності визначаються головню залежностями $n_i(\lambda)$ і $n_i(T)$ Крім того, аналіз вкладу четвертого порядку ЕОЕ в спонтанні зміни показників заломлення дає змогу зробити висновок, що ці вклади є незначні (~ 3–5%), тому ними можна знехтувати в інтервалі поблизу ФП.

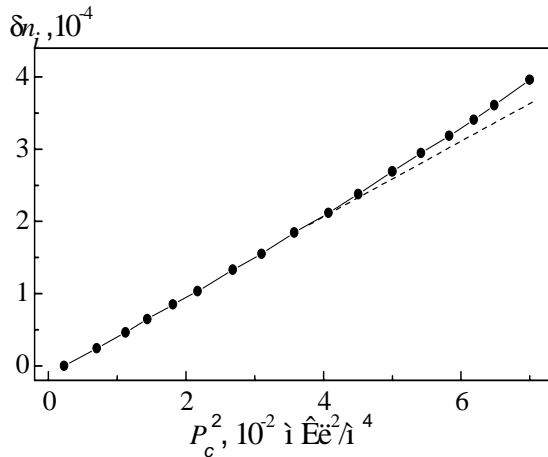


Рис. 3.11. Залежність спонтанних приростів показників заломлення від квадрата спонтанної поляризації кристала ТГС з домішкою L-валіну

3.3. Двопроменезаломлення домішкових кристалів ТГС

Кристали з домішками *D*-серину і *L*-валіну. Розглянемо вплив домішок на зміну двопроменезаломлення чистих кристалів ТГС. На рис. 3.12 зображено дисперсію двопроменезаломлення чистих кристалів ТГС і з домішками *L*-валіну і *D*-серину. Введення домішки суттєво змінює абсолютну величину Δn_i , не змінюючи характер дисперсії $|\partial \Delta n_z / \partial \lambda| > |\partial \Delta n_x / \partial \lambda| > |\partial \Delta n_y / \partial \lambda|$, однак варто відмітити значну зміну величини дисперсії Δn_i [131].

З рисунка видно, що Δn_i кристала DSTГС зменшується в *Z*- і *X*-напрявках, тоді як у полярному *Y*-напрямку простежується зміна знаку Δn_i порівняно з чистим кристалом ТГС: $\delta(\Delta n_y) = \Delta n_y^u - \Delta n_y^D = 5,59 \cdot 10^{-4}$ і $-7,32 \cdot 10^{-4}$. За кімнатної температури при $\lambda \sim 365$ нм Δn_i чистого і домішкового кристала ТГС стають рівними між собою $\Delta n_y^u = \Delta n_y^D = 0,030888$.

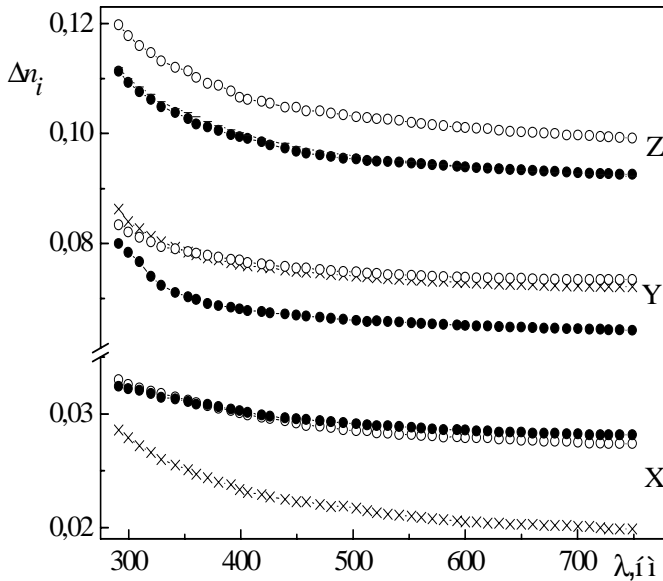


Рис. 3.12. Дисперсія двопроменезаломлення кристалів ТГС: чистих (світлі точки), з домішками *D*-серину (темні точки) і *L*-валіну (хрестики) за кімнатної температури

Оскільки з температурою Δn_y домішкового кристала зменшується набагато повільніше, ніж чистого кристала, то зі зниженням температури точка $\Delta n_y^u = \Delta n_y^D$

зміщуватиметься в короткохвильову ділянку спектра. Подібну ситуацію виявлено у разі внесення домішок *L*-валіну і *L*-треоніну. Для кристала ЛВТГС Δn_i зменшується в *Z*- і *Y*-напрямах, а зміна знака Δn_i виявлена в *X*-напряму: $\delta(\Delta n_x) = \Delta n_x^u - \Delta n_x^L = -1,88 \cdot 10^{-3}$ і $+1,31 \cdot 10^{-3}$ для $\lambda = 300$ і 700 нм, відповідно.

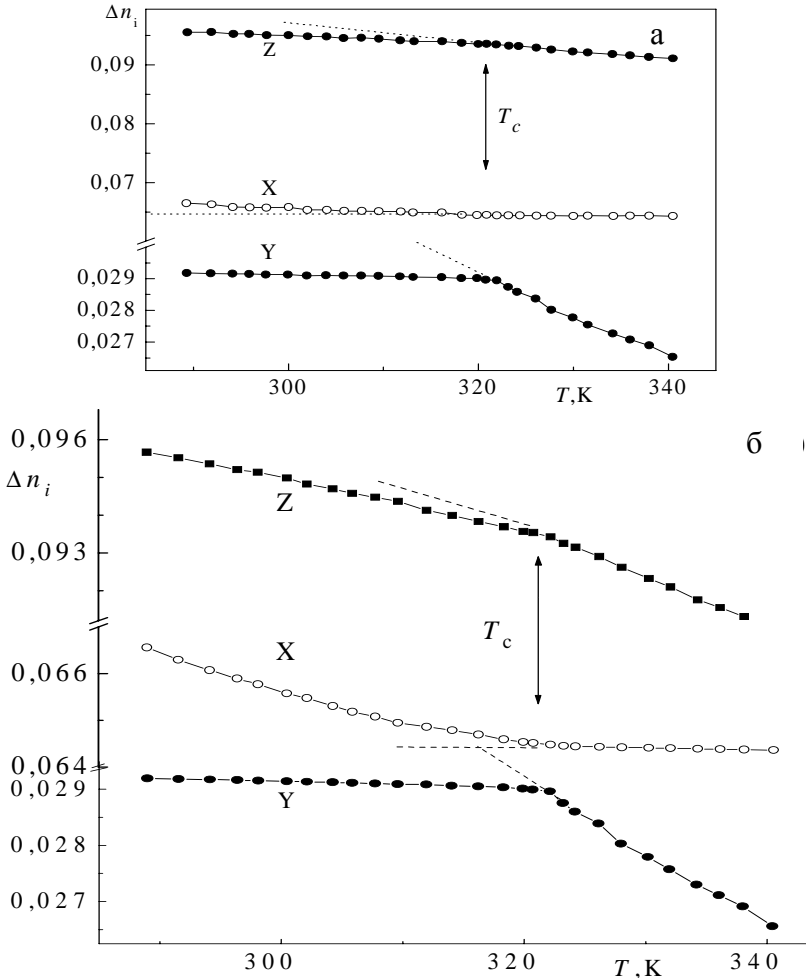


Рис. 3.13. Температурна залежність двопронезаломлення кристалів ТГС з домішками D-серину (а) і L-валіну (б) для $\lambda = 500$ нм

Також встановлено, що за кімнатної температури при $\lambda \sim 349$ нм Δn_i чистого і домішкового кристала ТГС стають рівними між собою $\Delta n_x^u = \Delta n_x^L = 0.07861$. Оскільки з температурою Δn_x домішкового кристала зменшується набагато

повільніше, ніж чистого кристала, то зі зниженням температури точка $\Delta n_x^q = \Delta n_x^L$ буде зміщуватись в бік більших довжин хвиль.

Ця точка рівності Δn_z також рухатиметься в бік більших довжин хвиль.

Для кристала LTTГС двоприменезаломлення змінює знак порівняно з чистим зразком в Z-напрямку: $\delta(\Delta n_z) = -4,14 \cdot 10^{-3}$ для $\lambda = 400$ нм, а при 676 нм $\Delta n_z^q = \Delta n_z^L$.

Якщо введення домішки різного вагового складу в кристал ТГС призводить лише до числових змін показників заломлення і двоприменезаломлення, то наявність точки рівності Δn_i у певних напрямках чистого і домішкового кристалів може бути використана на практиці для дослідження розподілу домішки оптичним методом.

Зі зниженням температури Δn_i домішкових кристалів ТГС зростає у всіх трьох кристалофізичних напрямках (рис. 3.13). Встановлено, що зміни Δn_i у парафазі для всіх трьох кристалофізичних напрямків домішкових кристалів ТГС лінійні, в сегнетофазі виявлено незначну нелінійність змін двоприменезаломлення.

В точці Кюрі для Z- і Y-направків виявлені чіткі зміни $\Delta n_i(T)$, тоді як для X-направку вони менші. В сегнетофазі Δn_i домішкового кристала дуже слабо змінюється з температурою (табл.15, див.: Додаток).



ВПЛИВ ОДНОВІСНИХ МЕХАНІЧНИХ ТИСКІВ НА ДВОПРОМЕНЕЗАЛОМЛЮЮЧІ ВЛАСТИВОСТІ КРИСТАЛІВ

Дослідженню змін оптичних властивостей кристалів під впливом гідростатичного тиску присвячено багато робіт [27, 31], менше вивчено вплив одновісних механічних тисків уздовж різних кристалофізичних напрямків на двопроменезаломлюючі властивості кристалів. Одновісні тиски дають можливість прослідкувати зміни оптичної індикатриси кристалів у полі зовнішніх сил стосовно вибраних елементів структури кристалів.

Запропоновані в роботі методики дають змогу проаналізувати баричні зміни оптичних властивостей кристалів у широкому спектральному діапазоні, внаслідок чого можна робити висновки про поведінку ефективних УФ- і ІЧ-осциляторів під впливом одновісних тисків.

Досліджували вплив механічного тиску на двопроменезаломлення за допомогою спеціальної приставки до кріостата – стискали кристал за допомогою набору каліброваних вантажів. Вимірювали за зміною інтерференційної картини, реєстрованої описаним попередньо методом [111]. Навантаження до ~500 бар на кристал передавалось за допомогою каліброваних вантажів. Під час дії теплового і механічного полів зміна двопроменезаломлення визначатиметься за виразом:

$$\Delta n(T, \sigma) = k(T, \sigma) \cdot \lambda d(T, \sigma), \quad (4.1)$$

де Δn – величина двопроменезаломлення; k – порядок інтерференційного максимуму; λ – довжина світлової хвилі; d – товщина кристала в напрямку просвічування.

Змінюючи один з параметрів T або σ за фіксованого іншого, за зміщенням порядків інтерференційної картини можна однозначно визначити температурну чи баричну залежність Δn_i .

Для температурних досліджень використовували азотний кріостат. Холодоагентом є пари рідкого азоту. Точність стабілізації температури $\pm 0,05^\circ\text{C}$. Для вимірювання температури використовують мідь – константанову термопару.

Кріогенна частина установки побудована на основі уніфікованої системи стабілізації терморегулювання (УТРЕКС) і базового кріостата А-41. Температура зразка задається різною швидкістю продувки парів азоту з бачка в шахту кріостата, де поміщають досліджуваний зразок. Його кріплять у кріостаті нерухомо, але нежорстко, що забезпечує його вільне термічне розширення без утворення неконтрольованих механічних напружень. Одночасне механічне стискання зразка здійснюють за допомогою навантаження штоків кристалотримача.

Термостатування зроблено так, що безпосередньо досягають температури рідкого азоту.

До початку наших досліджень у літературі траплялися поодинокі дослідження впливу одновісних напружень на двоприменезаломлюючі властивості кристалів. Наприклад, у роботі [246] досліджено тискові залежності двоприменезаломлення кристалів халькоперитів AgGaS_2 , на підставі поляризованих спектрів поглинання в районі точки ІЗД. Авторами виявлено осциляцію інтенсивності в спектрах пропускання в точці, в якій Δn_i дорівнює нулю, визначено її енергетичне положення E_0 . Виявлено, що прикладання тиску спричиняє підвищення коефіцієнта пропускання і величини E_0 , що зумовлено зростанням тетрагонального спотворення, зменшенням довжин зв'язків і збільшенням величини анізотропії $\xi = \left| 2 - \frac{c}{a} \right|$, де c і a – параметри кристалічної ґратки кристала.

Для інших кристалів халькоперитів CdGeP_2 [201] встановлено, що дисперсія Δn_i містить внески від високоенергетичних зона-зонних і зона-щілинних переходів. Авторами виявлено, що під впливом гідростатичного тиску зменшуються обидва внески в дисперсію двоприменезаломлення кристала, що зумовлено передусім зростанням енергетичної ширини щілини під тиском.

4.1. Зміна двоприменезаломлення фероїків під дією одновісного механічного тиску

Розглянемо баричні зміни двоприменезаломлення низки фероїків групи A_2BX_4 , сегнетової солі, домішкових кристалів ТГС та кристалів групи KDP.

4.1.1. Кристали групи A_2BX_4

Кристали $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$. Сегнетоелектричні властивості кристалів $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ (СА) відкрили у 1956 р. Матіас і Ремейк [236]. У процесі у районі -50°C спостерігали діелектричну аномалію. Перші детальні вимірювання діелектричних властивостей, теплоємності і теплового розширення провели Хошіно зі співавторами [196].

Спонтанна поляризація досліджуваного кристала (максимальне значення $P_c = 6 \cdot 10^3$ мкКл/м²) стрибком виникає нижче $T_c = 223$ К уздовж осі a , що належить до групи $R\bar{3}m$. Величина діелектричної аномалії залежить від якості кристала, і відповідно до даних [107] $\epsilon \sim 160$. Константа Кюрі–Вейса є аномально малою: $C \sim 15$. Точка сегнетоелектричного переходу практично не зміщується ні під впливом електричного поля E , ні під впливом дейтерування [312]. Теплоота переходу дорівнює $\Delta Q = 3894$ Дж/моль, а величина стрибка ентропії $\Delta S = 17,6$ Дж·моль⁻¹·К⁻¹ [311].

ФП у кристалах СА супроводжується значним стрибком деформації. Встановлено, що $P_c \neq \text{const}$ нижче T_c , а після невеликого наростання починає зменшуватися за величиною і змінює свій знак при 85 К. Все це свідчить про наявність декількох температурно-залежних внесків у P_c від різних підгруп і про компенсацію цих внесків у районі 85 К.

Перші структурні дослідження були проведені Шемплером і Гамільтоном [271] методом дифракції нейтронів. Вони не знайшли елементів розупорядкування у структурі і вважали за можливе описувати цей ФП як перехід типу зміщення, що суперечить калориметричним даним. Аналізуючи результати цієї роботи, автори звернули увагу на такі обставини. Відношення ізотропних теплових множників атомів сірки й азоту в парафазі до відповідних величин у сегнетофазі становить 1,25, тоді як для атомів кисню воно становить 2. Під час ФП характер теплового руху атомів кисню зазнає суттєво більших змін, ніж для інших атомів.

Згідно з [84] встановлено, що в області параелектричної фази коефіцієнти лінійного розширення є постійними: $\alpha_a = 4 \cdot 10^{-5}$ К⁻¹, $\alpha_b = 2,5 \cdot 10^{-5}$ К⁻¹, $\alpha_c = 3,3 \cdot 10^{-5}$ К⁻¹. Під час сегнетоелектричного ФП на залежностях $\frac{\Delta l_{bc}(T)}{l_{bc}}$ спосте-

рігають незначні аномалії, а $\Delta l_x / l_x$ аномально зростає, що призводить до від'ємного значення α_a у всій області сегнетофази $\alpha_a = -\alpha_b$.

У діапазоні 77–150 К коефіцієнт об'ємного розширення β СА практично дорівнює нулю, оскільки $\alpha_c = 0$, а $\alpha_a = -\alpha_b$.

Температурні залежності $\Delta n_i(T)$ СА показано на рис. 4.1. У точці Кюрі максимальні аномалії, що відповідають сегнетоелектричному ФП першого роду,

простежуються в X- і Z-напрямах, причому $\Delta(\Delta n_x) = 1,5 \cdot 10^{-5}$, $\Delta(\Delta n_z) = 1,8 \cdot 10^{-5}$. Чисельні значення цих стрибків виражають слабку спектральну залежність з тенденцією до зростання частоти.

Температурні зміни кута оптичних осей засвідчують значні деформації оптичної індикатриси СА під час переходу $Pm\bar{c}n \rightarrow P2_1cn$. Крім того, за залежностями $2V(T)$ найбільш чітко видно, що в СА немає і не передбачається в області гелієвих температур ІЗД. З температурного ходу показників заломлення видно, що ІЗД могла б реалізуватися без сегнетоелектричного ФП.

Дані радіоспектроскопічних досліджень свідчать про те, що іони амонію знаходяться в стані інтенсивної переорієнтації й обидва структурно нееквівалентні іони спотворені як в пара-, так і в сегнетоелектричній фазі [252], а ФП слід віднести до переходів упорядкування [288].

Більш детально про поведінку ФП у кристалі СА буде сказано в розділі 6.

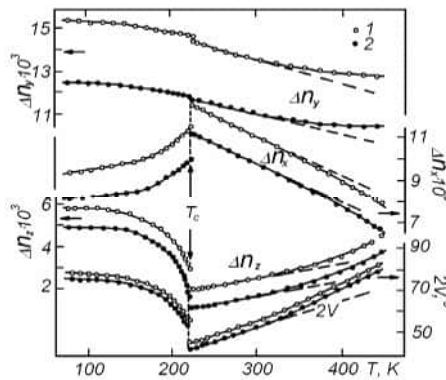


Рис. 4.1. Температурні залежності двопронезаломлення для $\lambda = 300$ нм (1) і 700 нм (2), кута оптичних осей для 632,8 нм (1) і 441,1 нм (2) кристала СА [84]

На рис. 4.2 відображено дисперсію двопронезаломлення Δn_i кристала $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ за кімнатної температури для трьох кристалофізичних напрямків з різними значеннями одновісних тисків. Як видно з рисунка, Δn_i цього кристала має значну анізотропію, що за нормальних умов веде до того, що в ньому бракує ізотропних точок. Очевидно, що дисперсія Δn_i кристала СА є нормальною ($d\Delta n_i/d\lambda < 0$): $d\Delta n_x/d\lambda = -5 \cdot 10^{-6} \text{ нм}^{-1}$, $d\Delta n_y/d\lambda = -19 \cdot 10^{-6} \text{ нм}^{-1}$, $d\Delta n_z/d\lambda = -12 \cdot 10^{-6} \text{ нм}^{-1}$ (для спектральної ділянки 300–350 нм) і $d\Delta n_x/d\lambda =$

$= d\Delta n_z / d\lambda = -1 \cdot 10^{-6} \text{ nm}^{-1}$, $d\Delta n_y / d\lambda = -2,5 \cdot 10^{-6} \text{ nm}^{-1}$ (для спектральної ділянки 700–750 нм).

З рис. 4.2 також видно, що тиски σ_x і σ_y ведуть до різних за величиною змін двопронезаломлення Δn_z : $\delta(\Delta n_z) = 1,225 \cdot 10^{-4}$ і $0,86 \cdot 10^{-4}$ ($\sigma_x = 100$ бар), та $\delta(\Delta n_z) = -0,830 \cdot 10^{-4}$ і $-0,561 \cdot 10^{-4}$ ($\sigma_y = 100$ бар) для $\lambda = 400$ і 700 нм відповідно. Криві $\Delta n_z(\lambda)$ під впливом тиску якісно не змінюються, однак їхня дисперсія зменшується для тиску σ_x , який зумовлює зменшення Δn_z . У табл. 4.1 наведено значення дисперсії двопронезаломлення кристалів СА ($(-d\Delta n_i/d\lambda, 10^{-4} \text{ nm}^{-1})$) за кімнатної температури для різних напрямків тиску [288, 289].

Аналогічні залежності спостерігають і для Δn_x при дії тисків σ_y і σ_z . Тут також маємо різні знаки, різні величини і дисперсійні зміни Δn_x , хоча загалом ці зміни дещо менші, ніж для Δn_z : $\delta\Delta n_x = 0,83 \cdot 10^{-4}$ і $0,79 \cdot 10^{-4}$ для σ_y , а також $-0,92 \cdot 10^{-4}$ і $-0,57 \cdot 10^{-4}$ для тисків σ_z і $\lambda = 400$ і 700 нм відповідно. Разом з тим змінюється величина дисперсії $d\Delta n_i/d(\lambda)$ (табл. 4.1).

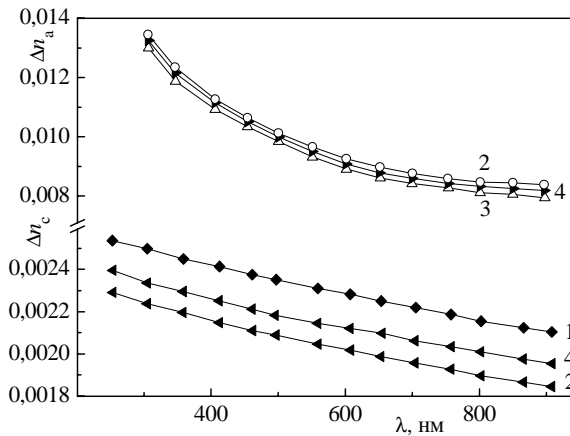


Рис. 4.2. Дисперсія двопронезаломлення кристалів СА за кімнатної температури для різних напрямків та величин тиску:
 1 – $\sigma_x = 100$ бар,
 2 – $\sigma_y = 100$ бар,
 3 – $\sigma_z = 100$ бар,
 4 – $\sigma_m = 0$ бар

Також встановлено, що дія одновісного механічного тиску вздовж осі X веде до збільшення Δn_z і зменшення Δn_y ; для тисків уздовж осі Y – двопронезаломлення Δn_z зменшується, а Δn_x зростає; для тисків вздовж осі Z – Δn_y збільшується, а Δn_x зменшується. Дисперсії ж $d\Delta n_i/d\lambda$ під впливом

одновісних тисків мають протилежні знаки приростів. Точніше так: якщо $\Delta n_i = n_j - n_k > 0$, то $\delta \Delta n_i > 0$ при $\sigma_m \parallel n_{ji}$ і $\delta \Delta n_j < 0$ при $\sigma_m \parallel n_k$.

Як видно з рис. 4.3 двопронезаломлення кристалів СА достатньо чутливе і змінюється з тиском майже лінійно.

Оскільки для кристалів СА встановлені співвідношення між показниками заломлення $n_z > n_y > n_x$ або двопронезаломленнями $\Delta n_x = n_z - n_y$, $\Delta n_y = n_z - n_x$ і $\Delta n_z = n_y - n_x$, то, аналізуючи отримані результати, можна зробити висновок, що під впливом одновісного механічного тиску σ_m анізотропія оптичної індикатриси збільшується.

Таблиця 4.1.

Дисперсія двопронезаломлення кристалів $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$
($-d\Delta n_i/d\lambda \cdot 10^{-6} \text{ нм}^{-1}$) за кімнатної температури для різних напрямків тиску

Довжина світлової хвилі	Напрямок поширення світла	Тиск 100 бар			
		$\sigma_m = 0$	σ_x	σ_y	σ_z
$\lambda = 350 \text{ нм}$	X	5,20	–	5,26	5,35
	Y	19,11	18,62	–	18,83
	Z	0,012	0,013	0,011	–
$\lambda = 700 \text{ нм}$	X	1,27	–	1,41	1,32
	Y	1,91	1,98	–	1,87
	Z	0,005	0,004	0,003	–

Однак, як видно з графіка, одночасна дія тисків σ_x і σ_z веде б до зменшення Δn_x і зростання Δn_z . Шляхом екстраполяції прямих $\Delta n_i = f(\sigma_m)$, або розв'язавши рівняння

$$\Delta n_x(\sigma_y = 0) + b_1 \sigma_y = \Delta n_y(\sigma_x = 0) - b_2 \sigma_x, \quad (4.2)$$

доведено, що за тисків $\sigma_y \sim \sigma_x \sim 560$ кбар у кристалі СА буде спостерігатися рівність $\Delta n_x \sim \Delta n_y \sim 1,076 \cdot 10^{-2}$, що відповідатиме ізотропному стану цього кристала, тобто $\Delta n_z = 0$.

Отже, під впливом тисків σ_x і σ_y в кристалі $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ можна індукувати одночасне підвищення симетрії оптичної індикатриси.

З відомих співвідношень між двопронезаломленням для кристалів СА можна записати для верхньої “псевдоізотропної точки” (ПІТ), що

$$\Delta n_x(\sigma_y) = n_z - n_y \sim \Delta n_y(\sigma_x) = n_z - n_x, \quad (4.3)$$

яке відповідатиме рівності показників заломлення n_x і n_y .

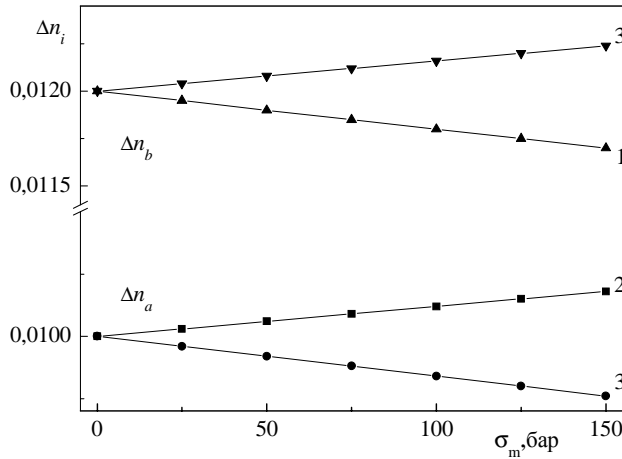


Рис. 4.3. Баричні залежності двоприменезаломлення кристалів $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ для $\lambda = 500$ нм за кімнатної температури:
1 – σ_x , 2 – σ_y , 3 – σ_z

Кристали LiKSO_4 і LiRbSO_4 . Відомо, що під впливом одновісного тиску до $\sigma_z = 100$ бар двоприменезаломлення Δn_j кристалів LiKSO_4 (ЛКС) збільшується лінійно з коефіцієнтом $d\Delta n_x/d\sigma_z = 2,1 \cdot 10^{-7}$ бар $^{-1}$. Спектральна залежність двоприменезаломлення свідчить про те, що в районі точки ІЗД $d\Delta n_x/d\sigma_z$ є значним, а при віддаленні від неї воно виходить на насичення [76]. Таку ж картину спостерігають і для температурної залежності Δn_i : поблизу точки ІЗД зміни $d\Delta n_x$ різкі, далі – слабші.

Тиск σ_z впливає на абсолютне значення двоприменезаломлення, але не змінює характер описаних залежностей [118]. Наші результати достатньо добре корелюють з результатами дослідження властивостей кристалів LiKSO_4 під впливом одновісного тиску оптичними методами [225]. Еволюція двоприменезаломлення Δn_{ab} і Δn_{bc} , проміряна в температурному діапазоні 100–300 К, при прикладанні одновісного тиску перпендикулярно до c -осі, дала змогу монодоменізувати сегнетоеластичні домени в біаксіальній низькотемпературній фазі і виміряти тискову залежність Δn_{ab} від величини прикладеного тиску σ_{yy} . Встановлено, що Δn_{ab} майже лінійно зменшується з тиском.

Для кристала LiRbSO_4 (ЛРС) простежується майже лінійна барична залежність Δn_j : $\delta(\Delta n_x) = 4,2 \cdot 10^{-4}$ і $-2,6 \cdot 10^{-4}$ (для $\sigma_y = 200$ бар і $\sigma_z = 200$ бар відповідно); $\delta(\Delta n_y) = 2,3 \cdot 10^{-4}$ і $-1,4 \cdot 10^{-4}$ (σ_z і $\sigma_x = 200$ бар відповідно); $\delta(\Delta n_z) = 4,9 \cdot 10^{-4}$ і $-2,7 \cdot 10^{-4}$ (σ_x і $\sigma_y = 200$ бар відповідно) [130]. Встановлено, що при дії одновісного тиску вздовж Z -напрямку Δn_x зменшується, а Δn_y зростає і за тиску $\sigma_z = 77$ бар вони зрівноважуються $\Delta n_x = \Delta n_y = 1,11 \cdot 10^{-3}$, тобто за умов

експерименту оптичну індикатрису можливо характеризувати за двома значеннями двопронезаломлення Δn_z і Δn_x . Оскільки для LiRbSO_4 виконується співвідношення $n_y > n_z > n_x$, то рівність $\Delta n_x = \Delta n_y$ матиме місце, якщо $n_y - n_z = n_z - n_x$, або $n_x + n_y = 2n_z$.

В кристалі LiRbSO_4 виявлено, що криві Δn_a і Δn_b для напруги $\sigma_z = 200$ бар перетинаються при $\lambda \sim 423$ нм. Це відповідає виникненню “псевдоізотропної” точки, яка зі збільшенням тиску переміщується в бік менших довжин хвиль зі швидкістю $d\lambda_0/d\sigma = 0,51$ нм·бар⁻¹.

Одновісні механічні тиски, змінюючи величину Δn_i , суттєво не змінюють характер дисперсії двопронезаломлення: $d\Delta n_a/d\lambda = 1,56 \cdot 10^{-6}$ і $1,54 \cdot 10^{-6}$ нм⁻¹ (σ_z і $\sigma_y = 200$ бар) та $d\Delta n_b/d\lambda = 1,59 \cdot 10^{-6}$ і $1,62 \cdot 10^{-6}$ нм⁻¹ (σ_z і $\sigma_x = 200$ бар).

Кристали $(\text{NH}_4)_2\text{BeF}_4$. Двопронезаломлюючі властивості кристалів $(\text{NH}_4)_2\text{BeF}_4$ (ФБА) вивчали у роботах [2, 28, 218, 219, 300]. У парафазі Δn_i насправді лінійно змінюється з температурою, лише для b -зрізу спостерігають відхилення від лінійної залежності за температури на 3 К вище T_i . В околі сегнетоелектричного ФП T_c не виявлено помітних аномалій Δn_i .

Вимірювання температурних залежностей кута між оптичними осями кристала ФБА дало змогу встановити, що за кімнатної температури він є оптично від’ємним, гострою бісектрисою є вісь Y , а оптичні осі лежать у площині XOY , кут між оптичними осями має слабку спектральну залежність і дорівнює 16^0 для 632,8 нм і $16,5^0$ для 441 нм [97]. У разі нагрівання зразка кут між оптичними осями зменшується і за температури 309 К кристал ФБА стає оптично одновісним фактично одночасно в усьому досліджуваному спектральному діапазоні. За формою оптичної індикатриси кристала ФБА можна виділити три температурні діапазони: в першому $n_z > n_x > n_y$; в другому $n_x > n_z > n_y$; при одновісних станах $n_x = n_z > n_y$. Оптичний знак кристала під час симетричних перетворень не змінюється, кристал увесь час залишається від’ємним.

Спонтанні прирости двопронезаломлення в сегнетофазі можуть бути записані як

$$\Delta n_{31}^{ns} = \frac{1}{2} R (P_s^h)^2 + \frac{1}{2} (r_s^h)^2 \omega, \quad (4.4)$$

де $R = n_3^3 R_{32} - n_1^3 R_{12}$, $\omega = n_3^3 \omega_3 - n_1^3 \omega_1$, r_s^h і P_s^h – спонтанні величини, що характеризують доменну структуру.

За прямими електрооптичними дослідженнями оцінено внесок спонтанного електрооптичного ефекту, який приблизно дорівнював 0,5%. Аномальна поведінка двопронезаломлення в НФ кристала ФБА зумовлена головно внесками параметра порядку і пружнооптичного ефекту.

Дослідження впливів механічного навантаження на двопронезаломлюючі властивості кристалів ФБА дало змогу встановити, що спонтанні прирости $\delta(\Delta n_i)$

лінійно залежать від навантаження, причому гістерезис $\delta(\Delta n_i)$ не простежується. З іншого боку, залежності $\delta(\Delta n_a) = f(\sigma_b)$, виміряні в режимі охолодження зі швидкістю 0,1 К/хв у різний час після початку стабілізації температури, мають вигляд нелінійних п'єзооптичних петель [29]. Ці ж залежності, виміряні в парафазі за тих же умов експерименту, проявляють лінійний характер і не простежується гістерезис. Гістерезисний характер п'єзооптичної петлі в вихідній фазі пов'язують з неоднорідним розподілом спонтанних локальних деформацій за зразком.

На рис. 4.4 відображено спектральні залежності Δn_i кристала ФБА для різних за величиною і напрямком тисків. Очевидно, що напруги σ_x і σ_y ведуть до різних за величиною змін Δn_z : $\delta(\Delta n_z) = 1,17 \cdot 10^{-4}$ і $1,56 \cdot 10^{-4}$ ($\sigma_x = 150$ бар) і $\delta(\Delta n_z) = -2,01 \cdot 10^{-4}$ і $-2,5 \cdot 10^{-4}$ ($\sigma_y = 150$ бар) для $\lambda = 400$ і 700 нм відповідно. Криві $\Delta n_z(\lambda)$ під дією тиску якісно не змінюються, однак їхня дисперсія зменшується для тиску σ_x , який спричиняє зростання Δn_z , і збільшується для σ_y , що веде до зменшення Δn_z [77].

Аналогічні залежності є для Δn_x і напруг σ_y і σ_z . Тут також маємо різні знаки, різні величини і дисперсійні зміни Δn_x , хоча ці зміни менші, ніж у випадку Δn_z : $\delta \Delta n_x = 0,34 \cdot 10^{-4}$ і $0,56 \cdot 10^{-4}$ для σ_y і $-0,52 \cdot 10^{-4}$ і $-0,67 \cdot 10^{-4}$ для тисків σ_y і $\lambda = 400$ і 700 нм відповідно [120]. Напруги зсуву σ_{xy} і σ_{yz} ведуть до менших змін Δn_z і Δn_x відповідно, порівняно з незатиснутим зразком.

Наведені експериментальні факти свідчать про те, що індуковані прирости двопронезаломлення мають різну величину і різний знак.

Цікавим є випадок для Δn_y , який в кристалі ФБА відповідає напрямку ІЗД (рис. 4.4, а). Тут також виконуються раніше зроблені висновки щодо приросту $\delta \Delta n_y$ і $\delta(d\Delta n_y/d\lambda)$, однак $d\Delta n_y/d\lambda$ має різні знаки для $\lambda \geq 500$ нм і $\lambda \leq 500$ нм.

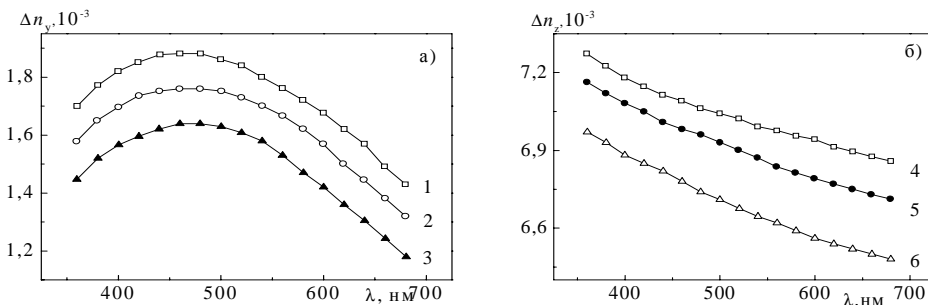


Рис. 4.4. Спектральні залежності Δn_i кристалів $(\text{NH}_4)_2\text{BeF}_4$ для різних тисків за температури 294 К: а) $\Delta n_y(\sigma_x)$ і $\Delta n_y(\sigma_z)$; б) $\Delta n_z(\sigma_z)$ і $\Delta n_z(\sigma_y)$; 1,4 – $\sigma_x = 200$ бар; 2, 5 – $\sigma = 0$; 3 – $\sigma_z = 200$ бар; 6 – $\sigma_y = 200$ бар

Зміщення кривих $\Delta n_i(\sigma)$ вверх або вниз щодо кривої ненавантаженого зразка веде до розширення (σ_x) або звуження (σ_z) спектрального інтервалу між точками ІЗД $\Delta n_y = 0$, що відповідає одній температурі зразка.

Можна сказати, що Δn_i кристала ФБА є достатньо чутливе до одновісного тиску вздовж кристалографічних осей і виявляє значну нелінійність, особливо для $\Delta n_z(\sigma)$, що закономірно для такого “м’якого” кристала, як ФБА.

Встановлено, що дія одновісного механічного тиску вздовж осі X збільшує Δn_z і Δn_y ; уздовж осі Y – Δn_x і Δn_z зменшуються і при тиску вздовж осі Z – Δn_x збільшується, а Δn_y зменшується.

Оскільки для кристала ФБА $n_x > n_z > n_y$, або двопронезаломлення $\Delta n_x = n_z - n_y > 0$, $\Delta n_y = n_x - n_z > 0$ і $\Delta n_z = n_x - n_y > 0$, то, аналізуючи отримані результати, можна зробити висновок, що під дією одновісного механічного тиску σ_m анізотропія оптичної індикатриси збільшується.

Кристали RbNH_4SO_4 і RbKSO_4 . На рис. 4.5 наведено баричні залежності двопронезаломлення кристалів RbNH_4SO_4 (РАС) за температури 294 К та $\lambda = 500$ нм.

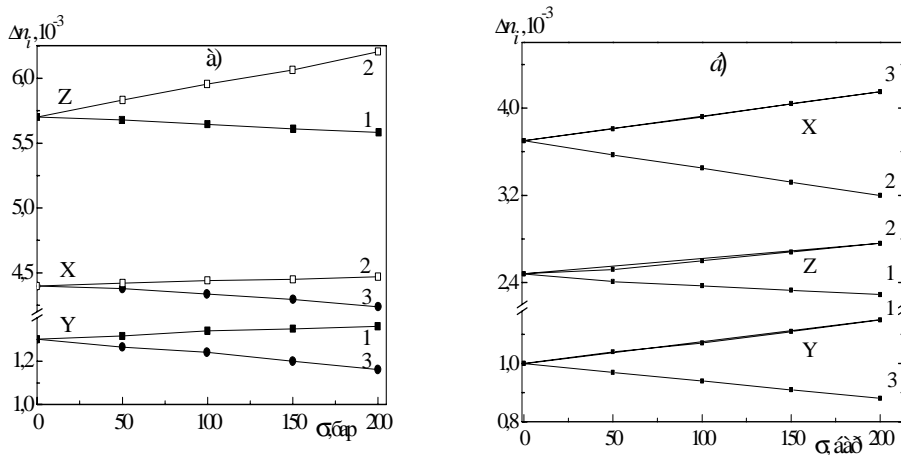


Рис. 4.5. Барична залежність двопронезаломлення Δn_i кристалів RbNH_4SO_4 (а) і RbKSO_4 (б) за кімнатної температури для $\lambda = 500$ нм та різних напрямків стискання : 1 – σ_x ; 2 – σ_y ; 3 – σ_z

З рисунка видно, що до тисків $\sigma_i \sim 200$ бар величина Δn_i зростає лінійно, а тиски σ_x та σ_y (вздовж напрямку тупої та гострої бісектрис оптичної індикатриси) ведуть до різних за величиною та знаком змін Δn_z : $\delta \Delta n_z = 3,4 \cdot 10^{-4}$ ($\sigma_y = 200$ бар) та $-1,1 \cdot 10^{-4}$ ($\sigma_x = 200$ бар). Аналогічні залежності спостерігають для $\delta \Delta n_x$ та $\delta \Delta n_y$. Загалом завжди один з тисків, нормальних до напрямку

спостереження, дає збільшення, а другий – зменшення, крім того, ці прирости є різні за знаком та модулем, і $\delta\Delta n_z > \delta\Delta n_y > \delta\Delta n_x$ [109].

У разі зменшення довжини хвилі двопронезаломлення Δn_y вільного та навантаженого зразків зменшується. Напруження σ_m , яке веде до приросту $\delta\Delta n_y$, сповільнює спектральну зміну баричних приростів $\delta\Delta n_y$, а те, що веде до зменшення $\delta\Delta n_y$ – прискорює її.

Унаслідок пониження температури від 294 К до 195 К зменшується $\delta\Delta n_y$ та змінюється його знак, а також зростають баричні та спектральні прирости $\delta\Delta n_y$. Характерні величини становлять: $\delta\Delta n_y = 0,7 \cdot 10^{-4}$ (σ_x) і $-1,3 \cdot 10^{-4}$ (σ_z).

Для кристалів RbKSO_4 (РКС) також виявлено подібні закономірності: прикладання тисків σ_x , σ_y та $\sigma_z \sim 200$ бар веде до різних за величиною та знаком змін Δn_i .

У табл. 4.2 наведено прирости двопронезаломлення, індуковані механічним навантаженням уздовж головних кристалофізичних напрямків кристалів РКС за кімнатної температури.

Таблиця 4.2.

Прирости двопронезаломлення $\delta\Delta n_i \cdot 10^{-4}$ кристалів RbKSO_4 під дією одновісних тисків $\sigma_i \sim 200$ бар

напрямок тиску \n напрямок світла	X	Y	Z
X		-5,1	4,2
Y	1,5		-1,2
Z	-1,6	3,1	

4.1.2. Кристали групи KDP, сегнетової солі та тригліцинсульфату

Кристали групи KH_2PO_4 (KDP) – це типові зразки сполук з водневими зв'язками. За атмосферного тиску вони зазнають сегнетоелектричного ФП, температури яких суттєво зростають у разі заміни водню дейтерієм: від $T=122$ К в KH_2PO_4 до близько $T=220$ К у повністю дейтерованому KD_2PO_4 .

Структуру кристалів групи KDP було встановлено на основі рентгено- та нейтронографічних досліджень [180]. У парафізі ці сполуки кристалізуються в класі $\bar{4}m$ тетрагональної сингонії з чотирма молекулами в об'ємоцентрованій елементарній комірці, просторова група D_{2d}^{12} . У полярній фазі просторовою

групою сегнетоелектриків групи KDP є D_{2v}^{19} ромбічної сингонії з осями, повернутими до кристалографічних осей парафази на кут 45° . Елементарна комірка містить вісім формульних одиниць. Основні структурні зміни під час ФП у цих кристалах пов'язані зі взаємним розворотом тетраедрів PO_4 та зміщенням атомів калію і фосфору вздовж c -осі кристала в протилежних напрямках. У такому випадку тетраедри PO_4 практично не деформуються, а довжина водневих зв'язків майже не змінюється.

Дейтерування суттєво впливає на фізичні властивості фероїків групи KDP [16, 43, 52]. Заміна протонів дейтронами у цих кристалах зумовлює суттєву зміну температур ФП та рухливість доменних стінок, зміну теплових і діелектричних властивостей. Ці результати свідчать про важливу роль водневих зв'язків у ФП цього типу фероїків.

Виникнення спонтанної поляризації у фероїках типу KDP унаслідок іонних зміщень та деформації елементарних комірок пов'язують з нестабільностями кристалічної ґратки щодо певних оптичних (сегнетоактивних) та акустичних коливань. Нестабільності є наслідком зв'язку важких іонів (К і груп PO_4) з рухом протонів на водневих зв'язках. Упорядкування останніх ініціює відповідні іонні зміщення і призводить до ФП.

Під час дії тиску зменшується віддалі між положеннями рівноваги протона на водневому зв'язку δ , а також змінюється параметр далекосяжних взаємодій (диполь–дипольних та непрямих через коливання ґратки), зумовлені змінами міжчастинкових віддалей та дипольних моментів у кристалі [136]. Разом з тим величину дипольного моменту також вважають пропорційною до віддалі δ .

Зміни геометричних параметрів водневих зв'язків відіграють суттєву роль у баричних залежностях фізичних характеристик кристалів з водневими зв'язками. Ізотопічні зміни фізичних параметрів пояснюють не наявністю чи браком тунелювання у недейтерованих та дейтерованих кристалах, а змінами у геометрії водневих зв'язків. Розсіюючи нейтрони, встановили, що ізотопічний ефект у фероїках типу KDP повністю придушується, якщо в них індукувати за допомогою гідростатичного тиску однакові значення δ .

З симетрії кристала KDP випливає, що вони володіють п'єзоелектричними властивостями у впорядкованій та неупорядкованій фазах. Під час переходу до сегнетофази в них виникає спонтанна зсувна деформація ϵ_6 , температурна залежність якої подібна до температурної залежності спонтанної поляризації.

На рис. 4.6, *a* зображено дисперсійну залежність Δn_y кристалів KDP для різних значень тисків σ_x і σ_z . Встановлено, що тиск σ_z збільшує, а σ_x – зменшує двопронезаломлення і вони не впливають на характер дисперсії $\Delta n_y(\lambda)$. Зміна $|\Delta n_y(\sigma_x)|$ більша від $|\Delta n_y(\sigma_z)|$. Дисперсія становить $-1,44 \cdot 10^{-5} \text{ нм}^{-1}$ і $-1,48 \cdot 10^{-5} \text{ нм}^{-1}$ (77 К); $-1,34 \cdot 10^{-5} \text{ нм}^{-1}$ і $-1,39 \cdot 10^{-5} \text{ нм}^{-1}$ (123 К) для тисків σ_z і σ_x відповідно [135].

Під впливом тиску зменшується температурна залежність Δn_y . У полярній фазі кристала KDP великі зміни двопронезаломлення спричиняє тиск σ_x .

Баричні зміни Δn_y становлять: $0,05 \cdot 10^{-3}$ ($\sigma_z = 200$ бар) і $-0,14 \cdot 10^{-3}$ ($\sigma_x = 200$ бар) для 77 К; $0,18 \cdot 10^{-3}$ ($\sigma_z = 200$ бар) і $-0,23 \cdot 10^{-3}$ ($\sigma_x = 200$ бар) для 123 К, у разі наближення до ФП з боку полярної фази температурна чутливість баричних змін Δn_y кристала KDP збільшується. Встановлено залежність стрибка Δn_y під час ФП від величини і напрямку стискання зразка: $\delta \Delta n_y = 8,2 \cdot 10^{-4}$ ($\sigma_z = 0$), $6,4 \cdot 10^{-4}$ ($\sigma_z = 200$ бар) і $10,4 \cdot 10^{-4}$ ($\sigma_x = 200$ бар).

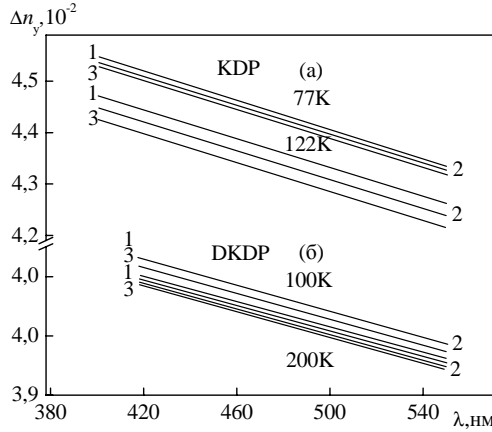


Рис. 4.6. Дисперсія Δn_y кристалів KDP (а) і DKDP (б) для різних значень температури і тиску:
1 – $\sigma_z = 200$ бар, 2 – $\sigma = 0$, 3 – $\sigma_x = 200$ бар

Рисунок 4.7 ілюструє баричні залежності Δn_y кристалів KDP і DKDP ($d\Delta n_y/d\sigma_x = -2,33 \cdot 10^{-7}$ бар $^{-1}$ (77 К) і $-12,6 \cdot 10^{-7}$ бар $^{-1}$ (123 К): тиск σ_z веде до збільшення Δn_y ; а σ_x – до його зменшення. Як видно з рисунка, з підвищенням температури зразка, з глибини полярної фази, баричні прирости Δn_i кристалів KDP збільшуються і в районі ФП досягають максимальних значень за абсолютною величиною, а кристалів DKDP, навпаки, зменшуються і в точці ФП досягають мінімальних значень.

На основі отриманого експериментального матеріалу і співвідношень

$$\begin{aligned}
 \delta(\Delta n_y)_{\sigma_x} &= 1/2 \left[n_x^3 \pi_{11} - n_z^3 \pi_{31} \right] \sigma_{21} + s_{12} (n_z - n_x) \sigma_{21} = \pi_{21}^0 \sigma_1, \\
 \delta(\Delta n_y)_{\sigma_z} &= 1/2 \left[n_z^3 \pi_{33} - n_x^3 \pi_{13} \right] \sigma_{23} + s_{23} (n_z - n_x) \sigma_{23} = \pi_{21}^0 \sigma_2, \\
 \delta(\Delta n_x)_{\sigma_y} &= 1/2 \left[n_y^3 \pi_{22} - n_z^3 \pi_{32} \right] \sigma_{12} + s_{12} (n_y - n_z) \sigma_{12} = \pi_{12}^0 \sigma_2, \\
 \delta(\Delta n_x)_{\sigma_z} &= 1/2 \left[n_y^3 \pi_{23} - n_z^3 \pi_{33} \right] \sigma_{13} + s_{13} (n_y - n_z) \sigma_{13} = \pi_{21}^0 \sigma_3, \\
 \delta(\Delta n_z)_{\sigma_x} &= 1/2 \left[n_x^3 \pi_{11} - n_y^3 \pi_{21} \right] \sigma_{31} + s_{31} (n_x - n_y) \sigma_{31} = \pi_{31}^0 \sigma_1, \\
 \delta(\Delta n_z)_{\sigma_y} &= 1/2 \left[n_x^3 \pi_{12} - n_y^3 \pi_{22} \right] \sigma_{32} + s_{32} (n_x - n_y) \sigma_{32} = \pi_{32}^0 \sigma_2,
 \end{aligned} \tag{4.5}$$

де s_{im} – коефіцієнти пружної податливості, було оцінено комбіновані п'єзооптичні константи π_{21}^0 і π_{23}^0 (табл. 4.3).

Для кристалів DKDP (ступінь дейтерування відповідає температурі переходу ~ 213 K) виявлено зменшення двопронезаломлення Δn_y , і його похідних $d\Delta n_y/dT$ і $d\Delta n_y/d\sigma$.

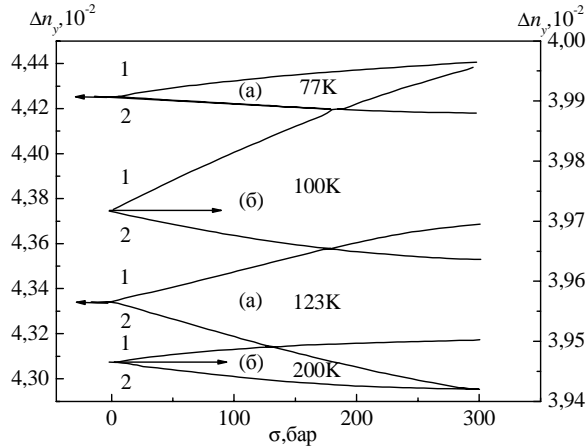


Рис. 4.7. Барична залежність двопронезаломлення Δn_y кристалів KDP (а) і DKDP (б) для $\lambda = 500$ нм.

1 – σ_z ,
2 – σ_x

Більшість залежностей якісно збігається з відповідними залежностями для KDP; якісні відмінності стосуються лише температурних змін Δn_y напружених зразків у полярній фазі і п'єзооптичних констант.

Таблиця 4.3.

Комбіновані п'єзооптичні константи кристалів KDP і DKDP

$\pi_{im}^0 (10^{-12} \text{ м}^2/\text{Н})$

	T(K)	π_{12}^0	π_{13}^0	π_{21}^0	π_{23}^0	π_{31}^0	π_{32}^0
KDP	80	-3,5	4,1	-3,1	2,7	3,9	-2,2
	120	-9,0	13,5	-27,1	21,2	6,0	-4,6
DKDP	105	6,3	17,5	-11,0	14,8	12,2	-9,5
	200	-1,5	2,8	-3,5	5,5	3,0	-1,6

Дисперсія $\Delta n_y(\lambda)$ слабо залежить від тиску, однак, як і у випадку KDP, тиск σ_z веде до збільшення Δn_y , тоді як, σ_x – до зменшення (рис. 4.7, б). Числові значення $d\Delta n_y/d\lambda$ становлять: $-1,05 \cdot 10^{-5} \text{ нм}^{-1}$ і $-1,09 \cdot 10^{-5} \text{ нм}^{-1}$; $1,18 \cdot 10^{-5} \text{ нм}^{-1}$ і

$-1,22 \cdot 10^{-5} \text{ нм}^{-1}$ (200 К) для σ_x і σ_z , які дорівнюють 200 бар відповідно, що є менше, ніж для кристалів KDP [135]. Барична залежність Δn_y кристалів DKDP для різних температур відрізняється для тисків σ_x і σ_z і від спостережуваної в KDP у полярній фазі (рис. 4.6).

З підвищенням температури до точки ФП барична чутливість Δn_y зменшується, а температурна залежність $d\Delta n_y/dT$ збільшується: $\delta\Delta n_y = -1,4 \cdot 10^{-3}$ ($\sigma_z = 200$ бар) і $-1,1 \cdot 10^{-3}$ ($\sigma_x = 200$ бар) для 100 К; $-0,55 \cdot 10^{-3}$ ($\sigma_z = 200$ бар) і $-0,38 \cdot 10^{-3}$ ($\sigma_x = 200$ бар) для 200 К; $d\Delta n_y/dT = -2,5 \cdot 10^{-6} \text{ К}^{-1}$, $-1,9 \cdot 10^{-6} \text{ К}^{-1}$ і $-4,1 \cdot 10^{-6} \text{ К}^{-1}$ для $\sigma = 0$, $\sigma_x = 200$ бар і $\sigma_z = 200$ бар відповідно, що на порядок менше, ніж у KDP. Простежується також менша залежність двоприменезаломлення від напрямку стискання зразка. Ще одна відмінність полягає в тому,

що $\frac{d\Delta n_y(\sigma_z)}{dT} > \frac{d\Delta n_y(\sigma_x)}{dT}$, тоді, як у KDP спостерігають протилежне співвідношення.

Барична залежність підсилюється у разі віддалення в глибину полярної фази. Вона також сильніша при тисках σ_z : $d\Delta n_y/d\sigma_z = 8,17 \cdot 10^{-7} \text{ бар}^{-1}$ (100 К) і $1,67 \cdot 10^{-7} \text{ бар}^{-1}$ (200 К); $d\Delta n_y/d\sigma_x = -2,65 \cdot 10^{-7} \text{ бар}^{-1}$ (100 К) і $-1,15 \cdot 10^{-7} \text{ бар}^{-1}$ (200 К), що також менше, ніж у кристалах KDP.

У парафазі більш чутливими до одновісних тисків є кристали KDP: $\delta\Delta n_y = -1,1 \cdot 10^{-4}$ і $-0,9 \cdot 10^{-4}$ та $-0,14 \cdot 10^{-4}$ і $-0,12 \cdot 10^{-4}$ для KDP і DKDP, а також $\sigma_z = 200$ бар і $\sigma_x = 200$ бар відповідно. Отже, дейтерування кристалів KDP веде до зменшення Δn_y , $d\Delta n_y/d\sigma_z$ і $\frac{d\Delta n_y(\sigma_x)}{dT}$.

Слабкий вплив тисків σ_z і σ_x на спектральні залежності Δn_y кристалів KDP і DKDP узгоджується з високою прозорістю цих кристалів в УФ-області, через віддаленість досліджуваної області спектрів від головних смуг фундаментального поглинання. Воно свідчить, що тиски σ_z і σ_x більше впливають на характеристики цих осциляторів, ніж на положення смуг поглинання.

Кристали сегнетової солі. Сегнетова сіль (СС) – це подвійний тартрат натрію–калію $\text{NaKC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. В парафазі (вище 25°C) вона володіє ромбічною структурою (просторова група $D_2^3 - P2_12_12$). Сегнетоелектрична фаза, наявна в температурному інтервалі $-18^\circ\text{C} \dots +25^\circ\text{C}$ є моноклінною і описується просторовою групою $C_2^2 - P2_1$ [50, 52]. Спонтанна поляризація напрямлена вздовж a -осі, а спонтанна деформація полягає у зсуві в площині (100). Кристали СС є нецентросиметричними і володіють п'єзоелектричними властивостями у всіх фазах.

Структуру СС характеризують нескінченними спіральними ланцюжками водневих зв'язків $\text{O}-\text{H} \dots \text{O}$ між молекулами води та атомами кисню аніонів.

Раніше вважали [148, 149], що роль головно у виникненні сегнетоелектричних властивостей кристалів СС належить диполям, які пов'язані з гідроксильною групою $(\text{OH})_5$ і деякою мірою з молекулою води $(\text{H}_2\text{O})_8$. Диполі, пов'язані з групою $(\text{OH})_5$, рухаються в асиметричних потенціалах з двома мінімумами, які утворюють дві взаємопроникні підґратки.

Однак, згідно з останніми структурними дослідженнями, така думка є хибною, оскільки не виявлено реорієнтаційного руху груп $(\text{OH})_5$ [204, 205]. Не до кінця зрозумілим є питання щодо типу ФП. Наявність діелектричної релаксації в мікрохвильовому діапазоні частот та критичне сповільнення в околі точок ФП свідчать про тип лад-безлад [210], тоді як наявність м'якої моди, що спостерігали в ІЧ-спектрі відбивання за низькотемпературної фази, засвідчує ФП-тип зміщення.

Багатьма авторами досліджено вплив зовнішніх полів (гідростатичний тиск, електричне поле, одновісний тиск) на фізичні параметри кристалів СС.

Так, у разі прикладання зовнішнього поздовжнього електричного поля E_1 зменшується величина максимумів діелектричної проникності ϵ_m та нелінійно зміщуються температури максимумів $\Delta T_m = T_m(E) - T_m(0)$. Для верхнього максимуму $\Delta T_m > 0$, а для нижнього $\Delta T_m < 0$ [136]. Поперечне електричне поле на відміну від поздовжнього призводить до зниження температури верхнього ФП з коефіцієнтом $\Delta T/\Delta E = -0,5 \pm 0,1(\text{K}\cdot\text{cm})/\text{kV}$.

Дослідження впливу одновісних тисків уздовж головних кристалофізичних осей ($\sigma_1, \sigma_2, \sigma_3$), а також діагоналі $[011]$ ($\bar{\sigma}_4$) на температурні залежності діелектричної проникності свідчать про таке [136]. Усі одновісні напруги понижують максимальні значення діелектричної проникності ϵ_{11} та змінюють температури T_{m1} (верхній максимум в режимі охолодження) і T_{m2} (нижній максимум у режимі нагрівання). Дія напруг σ_1 і $\bar{\sigma}_4$ на T_{m1} і T_{m2} є нелінійною і подібно до E_1 : $dT_{m1}/d\sigma_i < 0$; $dT_{m2}/d\sigma_i > 0$ ($i = 1$ і 4).

Прикладання гідростатичного тиску понижувало піки поздовжньої статичної діелектричної проникності кристалів СС у нижній точці ФП, і незмінність їхньої висоти у верхній точці ФП [276]. Цей факт авторами пояснено посиленням затискання, зумовленого, своєю чергою, зростаючою з тиском чи під час охолодження в'язкістю середовища, в якому знаходиться досліджуваний кристал. Припускають, що в околі верхньої точки переходу кристал під час проведення експерименту був частково затиснутим, тоді як в околі верхньої точки переходу він був вільним.

Експериментальні залежності нижнього максимуму проникності кристалів СС під дією гідростатичного тиску якісно узгоджуються з феноменологічною теорією. В околі верхньої температури Кюрі теорія з експериментом узгоджуються лише якісно. Теорія значно перебільшує вплив поля на температуру та величину верхнього максимуму проникності. Фактично теоретичні криві оптимально збігаються з експериментальними даними, отриманими у значно

сильніших полях. Чим вищим є значення поля, тим більшою є відмінність між теорією та експериментом. Внутрішнє поле, яке діє на структурні диполі за високих температур, є значно нижчим за зовнішнє поле, прикладене до кристала. Автори вважають [136], що причиною такої відмінності між прикладеним та внутрішнім полями за вищих температур може бути накопичення вільного заряду у приелектродній області, яке веде до екранування зовнішнього поля. Підтвердженням є той факт, що не простежується відмінність між зовнішнім та внутрішнім полями за температур поблизу нижньої точки Кюрі.

Прикладання зсувної напруги $\bar{\sigma}_4$, яка для кристалів СС є зовнішнім полем, спряженим до параметра порядку, розмиває обидва ФП другого роду та згладжує температурні криві діелектричної проникності й інші характеристики, що мають аномалії в точках переходу. Дія напруги $\bar{\sigma}_4$ в околі верхньої точки ФП є значнішою, ніж поблизу нижньої. Температури максимумів сприйнятливості з напругою зсуваються нелінійно, причому верхній максимум зсувається більше від нижнього.

Спектральні дослідження Δn_i кристалів СС дали змогу виявити, що дисперсія Δn_i у Х-напрямку незначна і зі зменшенням довжини хвилі світла простежується зміна знака $\Delta n_x = 0$ (район 286 нм). Крім того, Δn_x в районі 690–720 нм досягає свого насичення і потім повільно зменшується, що свідчить про наявність другої точки ІЗД у ближній ІЧ-області. Дисперсія Δn_y і Δn_z кристалів СС є нормальною і несуттєво змінюється з температурою [81, 82], однак виявлено значні нелінійні температурні зміни Δn_i в усіх трьох кристалофізичних напрямках. Разом з тим $d\Delta n_x/dT < 0$, $d\Delta n_z/dT > 0$ в усьому температурному діапазоні, а $d\Delta n_y/dT$ змінюється більш складно. Зі зниженням температури $\Delta n_y(T)$ збільшується, досягає максимуму і, починаючи з 170 К, зменшується. Виявлені зміни знака температурного коефіцієнта Δn_y збігаються з аномаліями змін параметрів елементарної комірки [274]. В точках Кюрі спостерігають характерні аномалії спонтанних приростів $\delta(\Delta n_i)$. В області нижньої точки ці аномалії більш чіткі, що свідчить про неідентичність двох параелектричних фаз унаслідок виникнення спонтанної антиполяризації у верхній точці Кюрі.

В інтервалі низьких температур 4,2–20К двопронезаломлення практично не залежить від температури $d\Delta n_i/dT \rightarrow 0$ за температури $T \rightarrow 4,2\text{К}$, що свідчить про зменшення і зникнення анізотропії температурної деформації оптичної індикатриси.

На рис. 4.8 зображено баричні залежності двопронезаломлення кристалів СС за кімнатної температури для $\lambda = 500$ нм. З рисунка видно, що одновісні механічні тиски вздовж осі Х (напрямок гострої бісектриси) і Y (напрямок перпендикуляра до площини оптичних осей) спричиняють різні за характером і величиною зміни Δn_z : $\delta\Delta n_z = 4,1 \cdot 10^{-5}$ ($\sigma_y = 150$ бар) і $\delta\Delta n_z = -3,9 \cdot 10^{-5}$ ($\sigma_x = 150$ бар). Одновісні тиски σ_z і σ_x також ведуть до протилежних за знаком змін

двопроменезаломлення Δn_y : $\delta\Delta n_y = 3,7 \cdot 10^{-5}$ ($\sigma_z = 150$ бар) і $\delta\Delta n_y = -3,1 \cdot 10^{-5}$ ($\sigma_x = 150$ бар) [124].

Цікавим є випадок Δn_x , який у кристалі СС відповідає ІЗД. Авторами [81] встановлено температурно-спектральну діаграму ІЗД, яка охоплює область температур 4,2–330 К та ділянку спектра від 455 до 280 нм. Дія одновісних тисків, як і у попередніх випадках, приводить до аналогічної поведінки приростів двопроменезаломлення: $\delta\Delta n_x = 2,2 \cdot 10^{-5}$ ($\sigma_z = 150$ бар) і $\delta\Delta n_x = -2,9 \cdot 10^{-5}$ ($\sigma_y = 150$ бар). За кімнатної температури у ненапруженому кристалі СС зміна знака $\Delta n_x = 0$ відбувається для $\lambda = 285$ нм. Тиск σ_z зміщує точку ІЗД у короткохвильову ділянку ($\Delta n_x = 0$ при $\lambda = 270$ нм), а σ_y – довгохвильову ($\Delta n_x = 0$ при $\lambda = 300$ нм) ділянки.

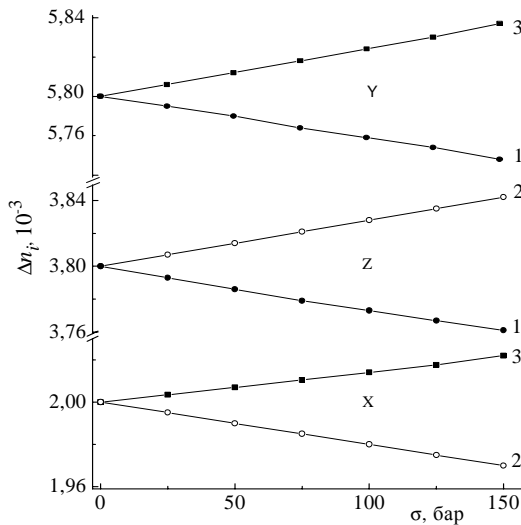


Рис. 4.8. Барична залежність двопроменезаломлення кристалів сегнетової солі за $T = 294$ К для $\lambda = 500$ нм:
1 – тиск σ_x , 2 – σ_y , 3 – σ_z

Домішкові кристали ТГС. Вплив домішок та одновісного навантаження на двопроменезаломлюючі властивості кристалів групи ТГС раніше не досліджували, тому цікаво проаналізувати поведінку двопроменезаломлюючих властивостей домішкових кристалів ТГС під дією одновісних навантажень з метою встановлення можливих деформацій оптичної індикатриси.

Спонтанне двопроменезаломлення номінально чистих кристалів ТГС досліджували О.Г. Влох і Л.Ф. Луців-Шумський [30], Л.Г. Ломова та ін. [61]. В роботі [30] двопроменезаломлення, виміряне інтерференційно-поляризаційним

методом у разі поширення світла, довжина хвилі якого 0,5615 мкм, уздовж трьох кристалографічних осей, лінійно зростало з підвищенням температури в параелектричній фазі, а нижче точки Кюрі зазнавало додаткових термопружних змін, зумовлених виникненням і температурною зміною спонтанної поляризації.

Отже, температурний хід $\Delta n_i(T)$ у парафазі кристалів ТГС є лінійним, а в сегнетофазі – нелінійним, а прирости двопронезаломлення щодо парафазі вздовж X-напрямку максимальні, вздовж Y – мінімальні. На рис. 4.9 наведено баричні залежності двопронезаломлення кристалів ТГС з п'ятивідсотковими домішками D-серину (а) і L-треоніну (б) за кімнатної температури і $\lambda = 500$ нм. З рисунка видно, що до тисків $\sigma_m \sim 200$ бар величина Δn_i зростає лінійно (табл. 4.4).

Таблиця. 4.4

Баричні прирости двопронезаломлення домішкових кристалів ТГС при $\lambda = 500$ нм, $\delta \Delta n_i \cdot 10^5$

Світло Тиск	DCTGS			LTTGS			LBTGS		
	X	Y	Z	X	Y	Z	X	Y	Z
X		-6,8	7,5		-5,0	9,1		-6,2	8,1
Y	8,0		-10,4	10,8		-6,0	10,1		-7,2
Z	-10,3	12,1		-15,7	11,2		-12,3	9,8	

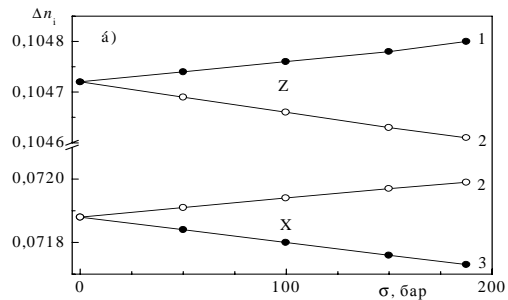
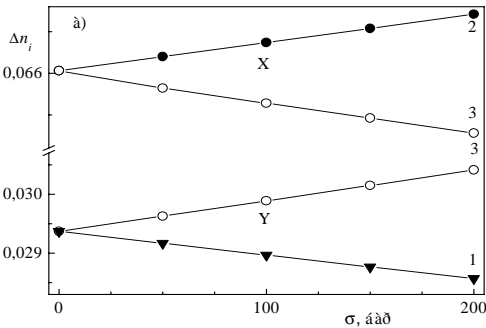


Рис. 4.9. Барична залежність двопронезаломлення кристала ТГС з п'ятивідсотковими домішками D-серину (а) та L-треоніну (б) за кімнатної температури для $\lambda = 500$ нм: 1 – σ_x , 2 – σ_y , 3 – σ_z

До тисків $\sigma_i \sim 200$ бар величина Δn_i зростає лінійно. Тиски σ_x і σ_y ведуть до різних за величиною та знаком змін Δn_z : $\delta \Delta n_z = 8,1 \cdot 10^{-5}$ ($\sigma_x = 200$ бар) та $-7,2 \cdot 10^{-5}$ ($\sigma_y = 200$ бар).

Для всіх домішкових кристалів завжди один з тисків, нормальних до напрямку просвічування, дає збільшення, а другий – зменшення, крім того, ці прирости різні за модулем, і для кристалів LBTGS, LTTGS і DCTGS

$\delta\Delta n_x > \delta\Delta n_y \geq \delta\Delta n_z$. Зі зменшенням довжини хвилі Δn_i вільного та навантаженого зразків зменшуються.

Напруження σ_m , яке спричиняє зростання Δn_i , сповільнює спектральну зміну баричних приростів $\delta\Delta n_i$, а те, що веде до зменшення $\delta\Delta n_i$ – прискорює її.

4.2. Температурні і спектральні зміни п'єзооптичних констант фероїків

П'єзооптичний ефект визначає зміну оптичних властивостей матеріалу – показник заломлення n , двопроменезаломлення Δn під впливом механічного навантаження σ . Дослідження комбінованих і абсолютних п'єзооптичних коефіцієнтів кристалів має самостійне значення, що дає змогу вивчити один з важливих кристалооптичних параметрів та проаналізувати температурно-спектральну деформацію оптичної індикатриси в полі механічних сил. Усі попередні дані про температурні зміни п'єзооптичних коефіцієнтів сегнетоелектричних кристалів були наведені лише для однієї довжини хвилі, головню для $\lambda = 633$ нм. Комплексного дослідження спектральних залежностей π_{im}^0 не проведено. Немає також експериментальних робіт, присвячених вивченню температурної і спектральної залежностей п'єзооптичних коефіцієнтів сегнетоелектричних кристалів, які володіють ізотропною точкою, особливо в районі ІЗД.

Крім того, заслуговує на увагу дослідження поведінки п'єзооптичних коефіцієнтів в області ФП: параелектрична–несумірна–сумірна фази. На прикладі кристалів СС та ТГС було виявлено значні аномалії π_{im}^0 в області сегнетоелектричного ФП, що для деяких кристалів на один-два порядки перевищують значення коефіцієнтів у сегнетоелектричній або параелектричній фазах [21, 90].

П'єзооптичний ефект найбільш зручно описувати індукованою зміною поляризаційних констант $a_{ij} = 1/n_{ij}^2 = 1/\varepsilon_{ij}$ [68], тоді тензорний запис п'єзооптичного і пружнооптичного ефектів має

$$\Delta a_{ij} = \pi_{ijkl} \sigma_{kl} \quad \text{і} \quad \Delta a_{ij} = p_{ijkl} \chi_{kl}, \quad (4.6)$$

де Δa_{ij} – зміна поляризаційної константи, π_{ijkl} та p_{ijkl} – п'єзооптичний та пружнооптичний тензори четвертого рангу, σ_{kl} – тензор механічного напруження, χ_{kl} – тензор механічної деформації. Оскільки σ_{kl} і χ_{kl} – симетричні тензори, то можна згорнути індекси за таким правилом $ij = ji \rightarrow k$ і $kl = lk \rightarrow m$, а (4.6) записати як

$$\Delta a_i = \pi_{im} \sigma_m \quad \text{і} \quad \Delta a_i = p_{im} \chi_m. \quad (4.7)$$

Рівняння оптичної індикатриси недеформованого анізотропного кристала в довільній системі координат записують таким чином:

$$a_{11}^0 x^2 + a_{22}^0 y^2 + a_{33}^0 z^2 + 2a_{12}^0 xy + 2a_{13}^0 xz + 2a_{23}^0 yz = 1. \quad (4.8)$$

Під впливом механічної напруги σ_m поляризаційні константи a_{ij}^0 змінюються на величину Δa_{ij} , яка дорівнює

$$\Delta a_{ij}^0 = a_{ij} - a_{ij}^0 \text{ або } a_i = a_{ij}^0 + \pi_{im} \sigma_m. \quad (4.9)$$

Рівняння деформованої оптичної індикатриси відповідно до (4.8) і (4.9) можна записати

$$\begin{aligned} & (a_1^0 + \pi_{1m} \sigma_m) x^2 + (a_2^0 + \pi_{2m} \sigma_m) y^2 + (a_3^0 + \pi_{3m} \sigma_m) z^2 + 2(a_4^0 + \pi_{4m} \sigma_m) yz + \\ & + 2(a_5^0 + \pi_{5m} \sigma_m) xz + 2(a_6^0 + \pi_{6m} \sigma_m) xy = 1. \end{aligned} \quad (4.10)$$

Ці шість рівнянь описують п'єзооптичну зміну поляризаційних констант і, отже, показників заломлення. Якщо через δn_{ij} позначити п'єзозміну показників заломлення, а через $\delta \Delta n_i = \delta n_j - \delta n_k$ – зміну двопротенезаломлення, то (4.9) можна переписати як

$$\Delta a_i = 2\delta n_i / n_{i0}^3, \quad (4.11)$$

або

$$\delta n_i = -\frac{\pi_{im} \sigma_m n_{i0}^3}{2}. \quad (4.12)$$

Для індукованого двопротенезаломлення отримаємо

$$\delta \Delta n_i = \delta n_j - \delta n_k = \frac{1}{2} (\pi_{km} n_{k0}^3 - \pi_{jm} n_{j0}^3) \sigma_m. \quad (4.13)$$

Увівши позначення

$$\pi_{im}^* = \pi_{km} n_{i0}^3 - \pi_{jm} n_{j0}^3, \quad (4.14)$$

де π_{im}^* – комбінована п'єзооптична константа, останній вираз можна переписати

$$\delta \Delta n_i = \frac{\pi_{im}^* \sigma_m}{2}. \quad (4.15)$$

Урахувавши зміну геометричних розмірів кристалів під впливом механічного навантаження, отримаємо

$$\pi_{im}^* = 2 \frac{\delta(\Delta n_{ii})}{\sigma_m} - 2\Delta n_i s_{im}, \quad (4.16)$$

де s_{im} – коефіцієнти пружної податливості.

Введемо позначення

$$\pi_{im}^0 = 2 \frac{\delta(\Delta n_i)}{(\sigma_m)}, \quad (4.17)$$

тоді співвідношення (4.16) можна переписати тим чином:

$$\pi_{im}^0 = \pi_{im}^* + 2\Delta n_i s_{im}. \quad (4.18)$$

Саме цей п'єзооптичний коефіцієнт вимірюють експериментально.

Методики визначення коефіцієнтів різних параметричних оптичних ефектів у монокристалах добре відомі [69], але час від часу з'являються певні вдосконалення, які дають змогу підвищувати точність або зручність вимірювань. Ці методики практично без змін застосовують і при вивченні полідоменних кристалів, що призводить до певних помилок.

Одним з широко використовуваних методів визначення комбінованих п'єзооптичних констант є метод півхвильових напруг. В основі цього методу лежить формула для інтенсивності світла, яке пройшло через систему схрещених поляризаторів і кристала між ними в діагональному положенні:

$$I = I_0 \sin 2\alpha \sin^2 \frac{\pi}{\lambda} \Delta n d. \quad (4.19)$$

За формулою інтенсивність світла I є періодичною функцією від σ_m , а умова

$$\Delta n_k(\sigma_m) d_k(\sigma_m) = p\lambda/2, \quad p = 1, 2, 3 \quad (4.20)$$

дає змогу визначити екстремальні значення I . Це означає, що два сусідні екстремуми $I(\sigma_m)$ відповідають різницям ходу, що відрізняються на $\lambda/2$, тобто індукування в кристалах різниці ходу, яка дорівнює $\lambda/2$, зумовить перехід функції I від одного екстремуму до іншого, а різницю механічних навантажень, що відповідає двом сусіднім екстремумам функції $I(\sigma_m)$ називають “півхвильовою напругою”. Співвідношення (4.18) можна переписати

$$\pi_{km}^0 = 2 \frac{\delta(\Delta n_k d_k)}{\sigma_m d_m} = 2 \frac{\lambda/2}{\sigma_m d_m} = \frac{\lambda/2}{\sigma_{km}^0}. \quad (4.21)$$

Тут $\sigma_{km}^0 = \sigma_{km} d_k$ – керуюча напруга.

У наших дослідженнях використано поляризаційно-оптичний метод визначення п'єзооптичних констант. Суть його полягає в такому: в фокальній площині дифракційного спектрографа ДФС-8 (ДФС-452) спостерігали інтерференційну картину як систему паралельних темних і світлих смуг. Під час дії механічної напруги σ_m на кристал зміщувалася інтерференційна картина. Якщо максимум змістився на місце мінімуму, або навпаки, то σ_m дорівнює півхвильовій напрузі, а п'єзокоефіцієнт π_{km}^0 визначають зі співвідношення (4.21). У широкій області спектра вимірювання зводять до визначення змін двопронезаломлення під дією механічної напруги і розрахунку п'єзоконстант за формулами (4.16) або (4.17).

Визначивши величину і напрямок зміщення інтерференційних мінімумів під час навантаження зразка, можна розрахувати величину і знак індукованого двопронезаломлення та відповідні п'єзооптичні коефіцієнти.

Абсолютні п'єзооптичні константи кристалів можна визначити лише шляхом вимірювання змін показників заломлення при дії механічного навантаження (винятком є оптично одновісні і кубічні кристали, для яких можна визначити абсолютні п'єзооптичні константи π_{44} і π_{66} на основі індукованого тиском двопронезаломлення). Застосування для цієї мети відомих методів вимірювання показників заломлення (імерсійного і фотографічного методів Обреїмова, методу призми) непридатне, зокрема через необхідність використання малих зразків, складність створення в них однорідних напружень та їхнє вимірювання. Важливою є точність визначення показників заломлення n_i ($\sim 10^{-3}$ – 10^{-4}) та їхні зміни під впливом механічних напружень σ_m , що реально становить $\sim 10^{-5}$.

П'єзозміни показників заломлення вимірюють головно інтерференційними методами.

Схему інтерференційної установки для визначення абсолютних п'єзооптичних констант кристалів, що знаходяться в повітрі, зображено на рис. 4.10. Напівпрозоре дзеркало ПД1 розділяє світловий промінь від лазерного джерела ЛД на два пучки, один з яких проходить через зразок, а другий, відбиваючись від дзеркал Д1 та Д2, доходить до другого напівпрозорого дзеркала ПД2, що розділяє кожний з променів ще на два, які попарно інтерферують як у напрямках a так і b .

Зміна різниці ходу між інтерферуючими променями за дії тиску на кристал, розміщений у першому плечі інтерферометра, змінює інтенсивність. Поляризатор П використовують для виділення одного з двох променів, який поширюється в кристалі і забезпечує такий же напрямок коливань другого інтерферуючого променя. Нейтральний фільтр (послаблювач) Ф вирівнює інтенсивність інтерферуючих променів, забезпечуючи більш контрастну інтерференційну картину. Лінза Л служить для більш якісного зображення

інтерференційної картини, її оптимального збільшення та фокусування на фотоприймачі.

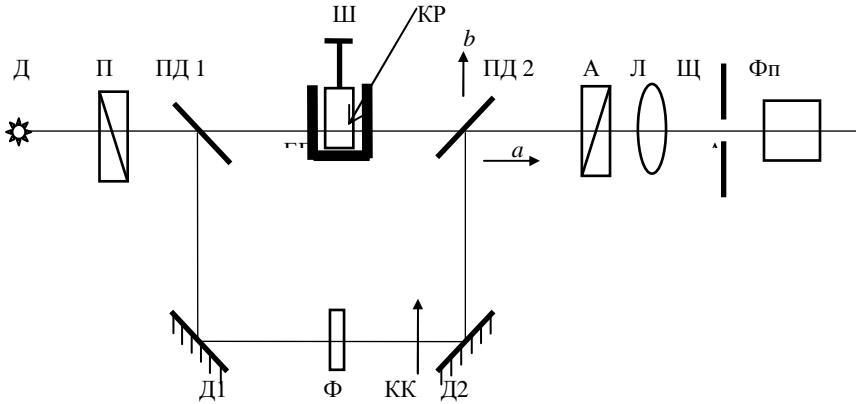


Рис. 4.10. Схема інтерференційної установки для визначення абсолютних п'єзооптичних констант: Д – джерело випромінювання, ПД 1,2 – напівапрозорі дзеркала, Д 1,2 – стовідсоткові відбиваючі дзеркала, Кр – кристал, Ф – нейтральний фільтр (послаблювач), П, А – поляризатор і аналізатор, КК – оптичний кварцовий клин, Щ – щілина, Фп – фотоприймач, Ш – штук пристрою стиснення зразка, Л – фокусуюча лінза

Позитивною особливістю лазерного інтерферометра є те, що висока монохроматичність лазерного променя і велика довжина когерентності навіть при багатомодовому режимі випромінювання забезпечують якісну інтерференційну картину без точного вирівнювання оптичних шляхів інтерферуючих променів. Це дає можливість при монтажі інтерферометра встановлювати відповідну відстань між його елементами “на око”, що значно спрощує роботу з інтерферометром і є його перевагою. Зникла необхідність використовувати в другому плечі інтерферометра ідентичний зразок.

Для визначення абсолютних п'єзооптичних констант кристалів також використовують метод півхвильових напружень, якщо механічна міцність кристала дає змогу індукувати різницю оптичних шляхів $\delta\Delta_k$ між інтерферуючими променями, яка дорівнює одній або декільком півхвилям, що зумовлює періодичну зміну інтенсивності світла. Півхвильове напруження (σ_{km}) встановлюємо за зміною інтенсивності світла I_k на виході інтерферометра від одного екстремального значення до сусіднього, яким відповідає різниця ходу між інтерферуючими променями $\lambda/2$. Використовують таке співвідношення для півхвильового методу визначення абсолютних п'єзооптичних констант (ПОК):

$$\pi_{il} = \frac{2s_{kl}(n_i - 1)}{n_i^3} - \frac{\lambda}{n_i^3 \sigma_{km} d_k}. \quad (4.23)$$

Якщо півхвильове механічне напруження є сумірним чи більшим від механічної міцності зразків, то індуковані різниці оптичних шляхів визначають способом, суть якого зрозуміла з рис. 4.11. Позначивши відстань між сусідніми мінімумами через l , а зміщення мінімуму під час дії механічного напруження через Δl , можна визначити півхвильове напруження як

$$\sigma_{km} = \frac{\sigma_m l}{2\Delta l}. \quad (4.24)$$

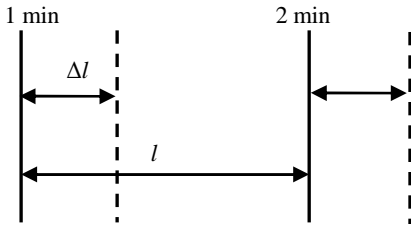


Рис. 4.11. Баричне зміщення інтерференційних мінімумів

Підставляючи цей вираз у (4.23), отримаємо співвідношення для визначення коефіцієнтів π_{il} :

$$\pi_{il} = \frac{2s_{km}(n_i - 1)}{n_i^3} - \frac{2\lambda\Delta l}{n_i^3 \sigma_m l d_k}. \quad (4.25)$$

У разі використання цього способу визначення π_{il} необхідно проєкційною системою збільшити отриману інтерференційну картину до розмірів, що дають можливість визначити відношення $\Delta l/l$ з точністю хоча б $\sim 10\text{--}15\%$.

Знак індукованої різниці ходу $\delta\Delta_k$ визначають на підставі критерію: якщо σ_m збільшує оптичний шлях променя, що проходить через зразок, π_{il} – додатне, якщо зменшує – від’ємне. Знак $\delta\Delta_k$ можна визначити, наприклад, за допомогою повертання скляної плоскопаралельної пластинки або переміщення оптичного клина КК, розміщеного на шляху променя. Повертання (нахил) пластинки збільшує його ефективну товщину, а отже, і оптичний шлях світлового променя, водночас зміщується інтерференційна смуга в певний бік.

4.3. Явище ізотропності n' єзооптичних констант кристалів

Розглянемо результати досліджень комбінованих і абсолютних n' єзооптичних коефіцієнтів кристалів у широкому спектральному і температурному діапазонах, що охоплюють області ФП і ІЗД.

На рис. 4.12 зображено дисперсійні залежності п'єзооптичної константи π_{13}^0 кристала LiKSO_4 для різних температур. Особливістю поведінки $\pi_{13}^0(\lambda)$ кристалів ЛКС є їхня значна дисперсійна залежність, водночас характер дисперсії $d\pi_{13}^0/d\lambda > 0$ не відповідає дисперсії показників заломлення $dn_{1,3}/d\lambda < 0$. Оскільки $\pi_{km}^0 = \pi_{im} n_{j0}^3 + 2\Delta n_k s_{km}$, то виявлена дисперсія $\pi_{13}^0(\lambda)$, напевно, зумовлена неоднаковими вкладками $dn_1/d\lambda$ і $dn_3/d\lambda$ в дисперсію π_{13}^0 , що може бути справедливим, тому що в кристалі ЛКС наявна точка ІЗД в інтервалі температур 185–435 К для спектрального діапазону 240–350 нм. Для цієї точки характерним є перетин дисперсійних кривих $n_1(\lambda)$ і $n_3(\lambda)$.

Як видно з рис. 4.12, криві $\pi_{13}^0(\lambda)$ мають тенденцію сходитися, тобто $d\pi_{13}^0/d\lambda$ практично однакове для різних температур у цьому спектральному діапазоні [122].

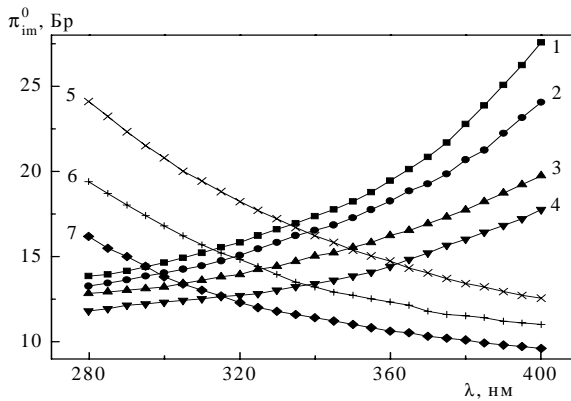


Рис. 4.12. Дисперсія комбінованих п'єзооптичних констант кристалів LiKSO_4 :

- 1 – 294 К,
- 2 – 260 К,
- 3 – 230 К,
- 4 – 190 К (π_{13}^0),
- 5 – 294 К,
- 6 – 260 К,
- 7 – 190 К ($|\pi_{12}^0|$)

На рис. 4.13 зображено температурні залежності π_{13}^0 . Під час ФП із парафазу в НФ відмічено незначні зміни нахилу кривої $\pi_{13}^0(T)$, що засвідчує відомі результати змін $n_i(T)$ і $\Delta n_i(T)$ під час цього ФП. У процесі ФП із НФ у сегнетоеластичну фазу встановлено значну аномалію π_{13}^0 .

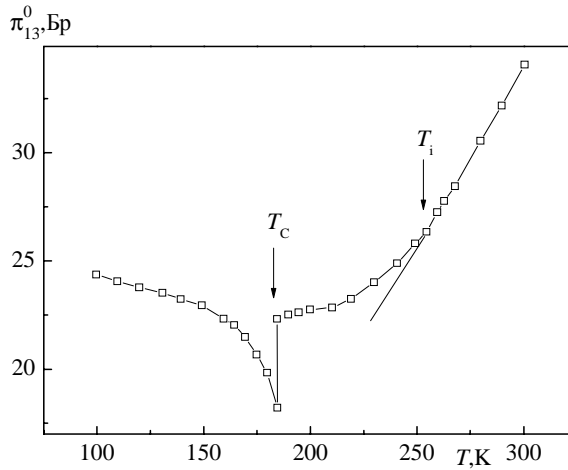


Рис. 4.13. Температурна залежність комбінованої п'єзооптичної константи π_{13}^0 кристала LiKSO_4 на довжині світлової $\lambda = 500$ нм

У всій досліджуваній області температур π_{13}^0 змінюється нелінійно; в парафазі і в НФ – зменшується, а в сегнетоеластичній фазі – збільшується. За температури 185 К виявлено різку стрибкоподібну зміну π_{13}^0

Значна аномалія π_{13}^0 у точці T_c для кристалів ЛКС зумовлена зміною індукованого двопронезаломлення за рахунок виникнення спонтанної деформації, а також значним впливом одновісного механічного напруження на солітонну структуру кристала при температурах 185 К [122]. Аномалія π_{13}^0 під час ФП НФ–СФ може бути пояснена таким чином. У НФ у зв'язку з залежністю параметра порядку (тут густина солітонів) $\omega\rho^2$ і спонтанної деформації χ^s від температури і їхнього зміщення вздовж осі температур при дії механічного тиску σ_m значення $\omega\rho^2$ і χ^s в НФ змінюються на величину $d(\omega\rho^2)$ і $d\chi^s$.

Ці зміни спричинять додаткові зміни двопронезаломлення, тому сумарний п'єзооптичний ефект в НФ визначатиметься "істинним" п'єзооптичним і вторинними внесками від параметра порядку $d\Delta n_k/d(\omega\rho^2)$ і від спонтанної деформації $d\Delta n_k/d\chi^s$

$$\pi_{km}^* = \frac{2d\Delta n_k}{d\sigma_m} = 2 \left[\left(\frac{d\Delta n_k}{d\sigma_m} \right)_{icm} + \frac{d\Delta n_k}{d\chi^s} \frac{d\chi^s}{d\sigma_m} + \frac{d\Delta n_k}{d(\omega\rho^2)} \frac{d(\omega\rho^2)}{d\sigma_m} \right], \quad (4.26)$$

де $(d\Delta n_k/d\sigma_m)_{\text{ист}}$ – внесок істинного п'єзооптичного ефекту в п'єзооптичні константи π_{km}^* ; другий і третій члени формули (4.26) описують вторинні внески в п'єзоконстанти π_{km}^* від параметрів порядку і спонтанної деформації. Шляхом прямолінійної екстраполяції температурних залежностей $\pi_{13}^0(T)$ з парафази в області температур нижче $T_i = 255$ К можна отримати зміну п'єзоконстанти π_{13}^0 в НФ і СФ, які зумовлені параметром порядку і спонтанною деформацією.

Відзначимо, що крива нагадує криву температурних змін спонтанних приростів показників заломлення в НФ і СФ кристалів ЛКС [32, 113]. Загалом температурні залежності спонтанних приростів δn_i^s можна зобразити як

$$\delta n_i^s(T) = \frac{n_i^3(T)}{2} \left[\xi_1 \Delta T + R_{ij}^*(T) P_s^2(T) + \sum_{i=1}^3 p_{ij}(T) \chi_j(T) + \omega_1 \rho^2 \right]. \quad (4.27)$$

Тут перший член описує термооптичний, другий – квадратичний електрооптичний, третій – пружнооптичний ефекти, останній член – внесок параметра порядку в зміну показника заломлення.

Аналогічні розділення вкладів від пружнооптичного ефекту і параметра порядку в спонтанні зміни п'єзооптичної константи π_{13}^0 [122] засвідчили, що внески від спонтанної деформації у $\pi_{13}^0(T)$ в НФ зростають від 10 ($T = 250$ К) до 40% (185 К), внески від параметра порядку відповідно на початку фази є домінуючими (90% за температури 250 К), а потім зменшуються. ФП із НФ за температури 185 К супроводжується виникненням спонтанної деформації, отже, основний внесок у зміни п'єзооптичної константи π_{13}^0 дає спонтанна деформація.

Внески від параметра порядку в сегнетоеластичній фазі незначні $\sim 2\text{--}3\%$. Разом з тим вони спочатку збільшуються, а потім за температури ~ 100 К зменшуються.

Спостережувані зміни вкладів від параметра порядку $\delta \pi_{13}^0$ в НФ і сегнетофазі можуть бути пояснені за умови врахування їхньої пропорційності четвертому і шостому ступеням параметра порядку. В цьому випадку їх можна описати як

$$\delta \pi_{13}^0 \sim \omega_1 \rho^2 + \omega_2 \rho^4 + \omega_3 \rho^6, \quad (4.28)$$

що опис добре узгоджується з аналогічними розрахунками, проведеними для кристалів ЛКС з використанням формули (4.27).

Дисперсійні залежності п'єзооптичних констант π_{13}^0 і π_{12}^0 зображено на рис. 4.12. Різні знаки і спектральні зміни π_{13}^0 і π_{12}^0 засвідчують, що вплив одновісного механічного тиску вздовж осі Z і Y веде до різного характеру індукованого двоприменезаломлення кристала ЛКС. Дисперсійні криві $|\pi_{12}^0(\lambda)|$ і $\pi_{13}^0(\lambda)$ перетинаються, а температурний хід точок їхнього перетину практично відтворює температурний хід точки ІЗД кристала ЛКС у межах точності вимірів π_{im} , що становить $\pm 5\%$.

Як видно з рис. 4.12, зі зниженням температури крутизна дисперсійних кривих π_{13}^0 зменшується, а π_{12}^0 зростає: $d\pi_{13}^0/d\lambda = 12,1 \cdot 10^{-2}$ і $5,7 \cdot 10^{-2}$; $d\pi_{12}^0/d\lambda = -4,5 \cdot 10^{-2}$ і $-8,5 \cdot 10^{-2}$ Бр·нм⁻¹ для 294 К і 190 К відповідно.

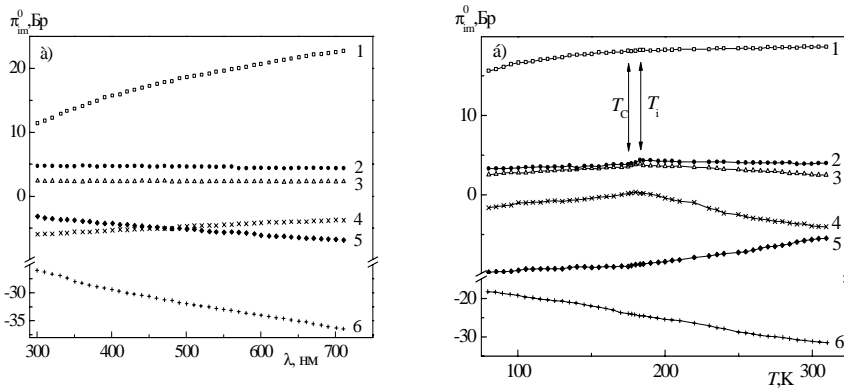


Рис. 4.14. Дисперсійні (а) $T=294$ К та температурні (б), $\lambda = 500$ нм залежності комбінованих п'єзооптичних констант кристалів ФБА:

$$1 - \pi_{31}^0; 2 - \pi_{13}^0; 3 - \pi_{21}^0; 4 - \pi_{12}^0; 5 - \pi_{32}^0; 6 - \pi_{23}^0$$

Досліджені п'єзооптичні константи π_{13}^0 і π_{12}^0 з урахуванням симетрії тензора п'єзооптичних констант точкової групи симетрії 6 можна записати у вигляді

$$\begin{aligned} \pi_{13}^0 &= \pi_{23} n_1^3 - \pi_{33} n_3^3 = \pi_{13} n_1^3 - \pi_{33} n_3^3, \\ \pi_{12}^0 &= \pi_{22} n_2^3 - \pi_{32} n_3^3 = \pi_{11} n_1^3 - \pi_{31} n_3^3. \end{aligned} \quad (4.31)$$

Зважаючи на те, що в температурно-спектральному діапазоні ізотропної точки $n_1 = n_2 = n_3$, отримуємо

$$\begin{aligned}\pi_{13}^0 &= (\pi_{13} - \pi_{33})n^3_1 \text{ і } \pi_{12}^0 = (\pi_{11} - \pi_{31})n^3_1, \\ \pi_{13}^0 &= (\pi_{12} - \pi_{11})n^3_1 \text{ і } \pi_{12}^0 = (\pi_{11} - \pi_{12})n^3_1,\end{aligned}\quad (4.32)$$

тобто $\pi_{13}^0 = -\pi_{12}^0$, що було виявлено в нашому експерименті з відзначеною вище точністю [127].

Отже, у точці ІЗД підвищується не тільки симетрія тензора другого рангу, який описує оптичну індикатрису, але й симетрія тензора п'єзооптичних констант (четвертий ранг), який описує їхні зміни під дією одновісного тиску.

Крім того, виявлені зміни π_{13}^0 в температурному діапазоні НФ зумовлені значною мірою впливом одновісного механічного напруження на параметр порядку ωr^2 , який, своєю чергою, впливає на величину п'єзооптичних коефіцієнтів.

На рис. 4.14 показано дисперсійні (а) та температурні (б) залежності π_{im}^0 кристала ФБА. Як видно з рисунка, коефіцієнти π_{im}^0 мають різні знаки: π_{21}^0 , π_{13}^0 і π_{31}^0 – додатні, π_{12}^0 , π_{23}^0 і π_{32}^0 – від'ємні; крім того, константи π_{31}^0 і π_{32}^0 мають значну і різну за знаком дисперсію: $d\pi_{31}^0/d\lambda = 2,5 \cdot 10^{-2}$ і $d\pi_{32}^0/d\lambda = -2,6 \cdot 10^{-2}$ Бр·нм⁻¹.

Коефіцієнти π_{21}^0 і π_{13}^0 практично не залежать від довжини хвилі. Як і у випадку дисперсійної залежності, температурно найменш чутливі константи π_{21}^0 і π_{13}^0 , найбільш чутлива константа π_{32}^0 ($d\pi_{32}^0/dT = -6,5 \cdot 10^{-2}$ Бр·К⁻¹).

Для всіх вимірних констант у районі ФП виявлені незначні аномалії – для константи π_{12}^0 вони найбільші. При ФП НФ–СФ похідна $d\pi_{12}^0/dT$ змінює свій знак: $d\pi_{12}^0/dT = -0,03$ Бр·К⁻¹ (200 К) і $0,02$ Бр·К⁻¹ (150 К). У табл. 4.5 наведено матриці п'єзооптичних констант кристала ФБА за температур $T = 294$ К і 180 К (район несумірної фази) для $\lambda = 500$ нм.

На рис. 4.15 зображено дисперсійні (а) та температурні (б) залежності абсолютних п'єзооптичних констант кристалів ФБА [284]. Як видно з рисунка, дисперсія п'єзоконстант π_{im} становить $d\pi_{im}/d\lambda = 8,3; 3,8; 7,2; 3,6; 1,8; 0,8; 1,6; -1,4; 1,4 \cdot 10^{-3}$ Бр·нм⁻¹, де $im = 11, 21, 31$ (відповідають тиску σ_x), $12, 22, 32$ (σ_y), $13, 23$ і 33 (σ_z) відповідно. Тиск уздовж осі X найбільше впливає на дисперсійні зміни двопронезаломлення.

Використовуючи температурні і спектральні залежності комбінованих п'єзооптичних коефіцієнтів кристалів ФБА, а також відомі вирази для п'єзо-

двопроменезаломлення ромбічних кристалів [69], розраховано спектральні і температурні залежності абсолютних п'єзооптичних констант кристалів ФБА шляхом розв'язування системи дев'яти рівнянь з дев'ятьма невідомими π_{im}

$$\begin{aligned}
 \delta\Delta n_z^x &= \frac{1}{2}(n_x^3\pi_{11} - n_y^3\pi_{21}) + s_{31}(n_y - n_x), \\
 \delta\Delta n_y^x &= \frac{1}{2}(n_x^3\pi_{11} - n_z^3\pi_{31}) + s_{12}(n_z - n_x), \\
 \delta\Delta n_x^y &= \frac{1}{2}(n_y^3\pi_{22} - n_z^3\pi_{32}) + s_{12}(n_z - n_y), \\
 \delta\Delta n_z^y &= \frac{1}{2}(n_y^3\pi_{22} - n_x^3\pi_{12}) + s_{23}(n_x - n_y), \\
 \delta\Delta n_x^z &= \frac{1}{2}(n_z^3\pi_{33} - n_y^3\pi_{23}) + s_{13}(n_y - n_z), \\
 \delta\Delta n_y^z &= \frac{1}{2}(n_z^3\pi_{33} - n_x^3\pi_{13}) + s_{23}(n_x - n_z), \\
 \delta\Delta n_{yz}^x &= \frac{1}{2}n_x^3\pi_{11} - \frac{1}{4}n_{yz}^3(\pi_{21} + \pi_{31}) - \frac{1}{2}(n_x - n_{yz})(s_{12} + s_{13}), \\
 \delta\Delta n_{xz}^y &= \frac{1}{2}n_y^3\pi_{22} - \frac{1}{4}n_{xz}^3(\pi_{32} + \pi_{12}) - \frac{1}{2}(n_y - n_{xz})(s_{12} + s_{23}), \\
 \delta\Delta n_{xy}^z &= \frac{1}{2}n_z^3\pi_{33} - \frac{1}{4}n_{xy}^3(\pi_{13} + \pi_{23}) - \frac{1}{2}(n_z - n_{xy})(s_{13} + s_{23}),
 \end{aligned} \tag{4.33}$$

де, наприклад, $\delta\Delta n_z^x$, $\delta\Delta n_z^y$ – зміна двопроменезаломлення в Z-напрямку при одновісному стисканні вздовж кристалологічних осей X, Y; π_{11} , π_{22} , π_{12} і т.д. – абсолютні п'єзооптичні константи; n_x , n_y , n_z – абсолютні значення показників заломлення вздовж головних кристалологічних напрямків, n_{xy} , n_{xz} , n_{yz} – уздовж діагональних напрямків; s_{12} , s_{23} , s_{13} і т.д. – коефіцієнти пружної податливості. Крім того, ромбічні кристали характеризують за трьома діагональними обертово-зсувними коефіцієнтами π_{44} , π_{55} і π_{66} . Вони були розраховані з використанням виразів для трьох рівнянь оптичної індикатрис деформованого кристала.

На рис. 4.15, б видно, що найменш температурно-залежною є константа π_{11} : $d\pi_{11}/dT = 2 \cdot 10^{-3}$ Бр·К⁻¹, інші п'єзооптичні константи мають суттєву температурну залежність. Під час ФП ПФ–НФ СФ виявлено значні аномалії π_{im} : π_{31} , π_{12} , π_{21} , π_{23} , π_{22} , змінюється знак похідної: $d\pi_{31}/dT = 10,9$ і $-5,7$; $d\pi_{12}/dT = 13,3$ і $-14,2$; $d\pi_{21}/dT = 7,0$ і $-4,3$; $d\pi_{32}/dT = -5,0$ і $6,4$; $d\pi_{23}/dT = -2,0$ і $7,1$; $d\pi_{22}/dT = -13,0$ і $7,1 \cdot 10^{-3}$ Бр·К⁻¹ для $T = 200$ і 150 К відповідно.

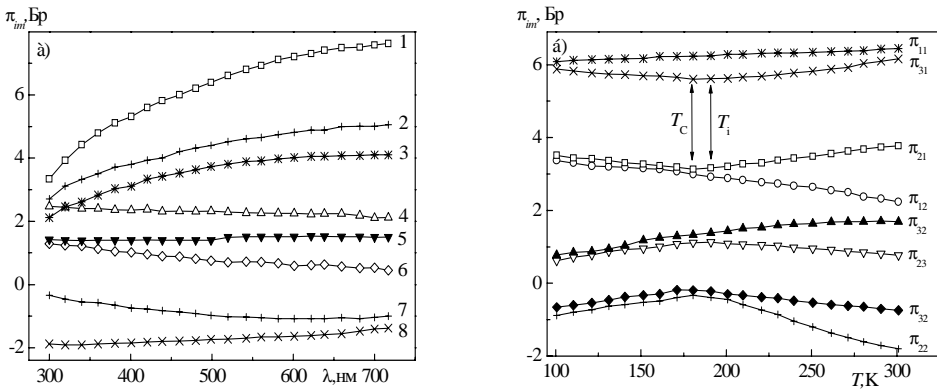


Рис. 4.15. Дисперсійні (а) $T=294$ К та температурні (б) $\lambda = 500$ нм залежності абсолютних п'єзооптичних констант кристалів ФБА:

1 – π_{11} ; 2 – π_{21} ; 3 – π_{12} ; 4 – π_{32} ; 5 – π_{33} ; 6 – π_{23} ; 7 – π_{13} ; 8 – π_{22}

Таблиця 4.5.

Абсолютні п'єзооптичні константи кристала ФБА в Брюстерах

$T = 294$ К						$T = 180$ К					
6,48	2,29	2,25	0	0	0	6,18	3,38	2,60	0	0	0
3,70	-1,55	0,78	0	0	0	2,83	-0,52	0,87	0	0	0
6,14	2,14	1,46	0	0	0	5,52	1,32	1,12	0	0	0
0	0	0	0,16	0	0	0	0	0	0,41	0	0
0	0	0	0	1,30	0	0	0	0	0	1,34	0
0	0	0	0	0	3,82	0	0	0	0	0	3,75

Сумарний п'єзооптичний ефект у НФ визначається “істинним” п'єзооптичним ефектом і вторинними внесками від параметра порядку $\delta n_i / \delta(\omega r^2)$, спонтанної деформації $\delta n_i / \delta \chi^s$ і спонтанної поляризації $\delta n_i / \delta P_s$:

$$\pi_{im} = \frac{2}{n_{i0}^3} \frac{\delta n_i}{\delta \sigma_m} = \frac{2}{n_{i0}^3} \left[\left(\frac{\delta n}{\delta \sigma_m} \right)_{icm} + \frac{\delta n_i}{\delta \chi^s} \cdot \frac{\delta \chi^s}{\delta \sigma_m} + \frac{\delta n_i}{\delta P_s} \cdot \frac{\delta P_s}{\delta \sigma_m} + \frac{\delta n_i}{\delta(\omega r^2)} \cdot \frac{\delta(\omega r^2)}{\delta \sigma_m} \right], (4.34)$$

де $(\delta n_i / \delta \sigma_m)_{icr}$ – внесок від істинного п'єзооптичного ефекту в п'єзооптичні константи π_{im} ; другий, третій, четвертий члени формули (4.34) описують вторинні внески в п'єзооптичні константи π_{im} від спонтанної деформації, спонтанної

поляризації і параметра порядку. Шляхом лінійної екстраполяції температурних залежностей π_{im} з парафазі в області температур нижче $T_i = 183$ К можна отримати зміну п'єзоконстант в НФ і СФ, зумовлені параметром порядку, спонтанною деформацією і спонтанною поляризацією.

Візьмемо, для прикладу, п'єзоконстанти π_{21} , π_{22} і π_{23} , які відповідають зміні показника заломлення n_y при одновісних тисках уздовж осей X, Y і Z відповідно.

Величина спонтанної поляризації кристала ФБА в НФ незначна і становить $P_s = 0,2 \cdot 10^{-2}$ мкКл/см² [35], тому внески в зміни п'єзооптичних коефіцієнтів, зумовлені змінами спонтанної поляризації, становлять величину порядку $\sim 2\%$, що значно менше точності експерименту і наведених розрахунків. З огляду на це третім членом формули (4.34) можна знехтувати.

Внески від спонтанної деформації в зміни π_{im} в НФ кристала ФБА становлять $15\div 20\%$, тобто спонтанні зміни абсолютних п'єзооптичних констант кристалів ФБА в НФ головно визначають за внесками від змін параметра порядку під дією одновісного тиску. В сумірній сегнетоелектричній фазі суттєво збільшується спонтанна поляризація $P_s = 8 \cdot 10^{-2}$ мкКл/см² і спонтанна деформація. Зміни п'єзооптичних констант у сегнетофазі переважно зумовлені внесками від спонтанної поляризації (60–70%) і спонтанної деформації (30–40%).

Як видно з рис. 4.14, б, в околі 312К п'єзооптичні константи π_{12}^0 і π_{32}^0 мають тенденцію до вирівнювання. Як відомо, в кристалі ФБА в Y-напрямку, за заданого температурного інтервалу, наявна точка ІЗД. П'єзоконстанти π_{12}^0 і π_{32}^0 , що відповідають за зміну двопронезаломлення в напрямках X і Z під впливом тиску σ_y , можна записати як

$$\pi_{12}^0 = \frac{1}{2}(n_y^3 \pi_{22} - n_z^3 \pi_{32}) \text{ і } \pi_{32}^0 = \frac{1}{2}(n_y^3 \pi_{22} - n_x^3 \pi_{12}). \quad (4.35)$$

Тоді, прирівнявши їх, отримаємо

$$n_z^3 \pi_{32} = n_x^3 \pi_{12}. \quad (4.36)$$

Оскільки в околі точки ІЗД $n_x \sim n_z$, то $\pi_{12} \sim \pi_{32}$, що видно з рис. 4.15, тобто для кристала ФБА, так само як і для кристала ЛКС, у точці ІЗД прослідковується рівність деяких п'єзоконстант.

Для кристалів RbNH_4SO_4 встановлено, що дисперсійні залежності π_{im}^0 додатні для від'ємних та від'ємні для додатних констант π_{im}^0 (знак π_{im}^0 вважають додатним, якщо Δn_i зростає під дією тиску σ_m), за модулем $\partial \pi_{im}^0 / \partial \lambda$

зростають при переході в короткохвильову ділянку спектра. Особливо значна дисперсія виявлена для п'єзооптичних констант π_{21}^0 та π_{23}^0 ($-7,5 \cdot 10^{-2}$ та $9,0 \cdot 10^{-2}$ Бр/нм відповідно), які відповідають зміні Δn_y у напрямку точки ІЗД кристала РАС. Ці константи мають різні знаки і зі зменшенням довжини хвилі стають практично рівними за абсолютними величинами в околі точки ІЗД ($\pi_{21}^0 = 33$ Бр, $\pi_{23}^0 = -34$ Бр). Можливо, це є особливістю точки ІЗД. Температурні зміни π_{im}^0 практично лінійні у полярній та параелектричній фазах (рис. 4.16). Під час ФП змінюється знак та абсолютна величина $\partial \pi_{im}^0 / \partial T$.

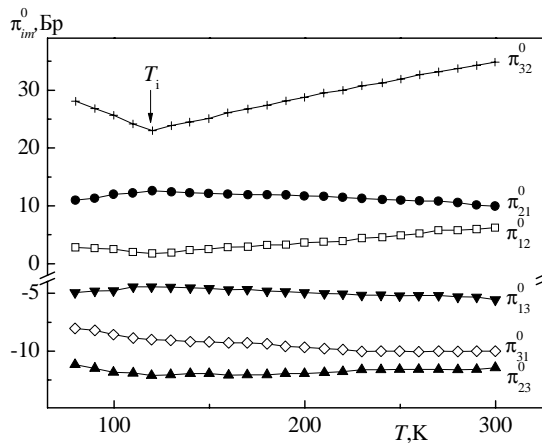


Рис. 4.16. Температурні зміни комбінованих п'єзооптичних констант π_{im}^0 кристалів RbNH_4SO_4 для $\lambda = 500$ нм

Максимальне значення має константа π_{23}^0 , так що стискання вздовж осі Y суттєво впливає на компоненти у перпендикулярній площині, що узгоджується з відомим упорядкуванням тетраєдрів під час ФП.

Використовуючи температурні і спектральні залежності π_{im}^0 та відомі вирази для п'єзоэффекту ромбічних кристалів, розраховано відповідні абсолютні п'єзооптичні константи для кристала РАС.

Матриці абсолютних п'єзооптичних оптичних констант кристалів РАС (у Брюстерах) наведено нижче. П'єзоконстанти типу π_{ii} розраховано за кутом повороту оптичної індикатриси під впливом напружень зсуву σ_4 , σ_5 , σ_6 .

Дисперсія більшості коефіцієнтів π_{im} є від'ємною, лише для π_{11} і π_{12} – додатна. Числові значення $-\partial \pi_{im}^0 / \partial \lambda$ для $\lambda = 500$ нм становлять 1,4; 1,2; $-2,1 \cdot 10^{-2}$

Бр/нм для $im = 11, 21, 31$; та $1,8; 1,2; 1,0 \cdot 10^{-2}$ Бр/нм для $im = 12, 22, 23$ та $0,6; 1,0; 1,4 \cdot 10^{-2}$ Бр/нм для $im = 13, 23, 33$.

Таблиця 4.6.

Матриці абсолютних п'єзооптичних констант кристалів RbNH_4SO_4 для різних значень температури і довжини світлової хвилі λ (у Брюстерах)

$T = 294 \text{ K}, \lambda = 500 \text{ нм}$						$T = 294 \text{ K}, \lambda = 300 \text{ нм}$					
-6,5	12,0	5,2	0	0	0	-10,6	17,1	6,8	0	0	0
0,8	9,1	2,9	0	0	0	3,8	12,1	5,4	0	0	0
-8,2	5,3	6,6	0	0	0	-14,1	6,8	10,8	0	0	0
0	0	0	3,1	0	0	0	0	0	4,2	0	0
0	0	0	0	2,8	0	0	0	0	0	3,7	0
0	0	0	0	0	3,5	0	0	0	0	0	5,0

Температурну залежність π_{im} для $\lambda = 500 \text{ нм}$ описують низкою лінійних відрізків різного нахилу, які зазнають злому під час ФП. Для температурної області парафаз $T > 120 \text{ K}$ величина $\partial \pi_{im} / \partial T$ є додатною ($\partial \pi_{im} / \partial T > 0$), а в сегнетофазі – від'ємною. Злам у точці ФП свідчить про ФП другого роду, а брак аномалій засвідчує про мале значення спонтанної поляризації та слабе баричне зміщення температури ФП.

4.4. П'єзооптичний ефект в околі сегнетоелектричного фазового переходу

Розглянемо поведінку п'єзооптичних констант в околі сегнетоелектричного ФП на прикладі класичних сегнетоелектриків сегнетової солі і сульфату амонію.

Пружнооптичні властивості кристалів сегнетової солі досліджували багато науковців. Наприклад, Поккельс вперше досліджував фотопружні властивості кристалів СС [69], однак він визначив лише порядок величини трьох з 12 п'єзооптичних постійних, а саме: π_{44} , π_{55} і π_{66} . Нарасімхамурті [247] методом локалізованих інтерференційних смуг визначив повну матрицю абсолютних п'єзооптичних констант при $T = 27^\circ\text{C}$ (ромбічна сингонія) для жовтої натрієвої лінії.

Температурні зміни комбінованих п'єзооптичних констант, отримані методом півхвильових напруг кристалів СС найбільш повно вивчені в роботах

[65, 91]. Сильно виражених аномалій π_{im}^0 в точках верхнього ($T_{c1} = 24,5^{\circ}\text{C}$) і нижнього ($T_{c2} = -18^{\circ}\text{C}$) ФП не виявлено. В нижній точці Кюрі спостерігають лише незначну зміну температурного ходу п'єзооптичних констант, а величина стрибка констант π_{im}^0 у верхній точці Кюрі незначна і співмірна з точністю експерименту.

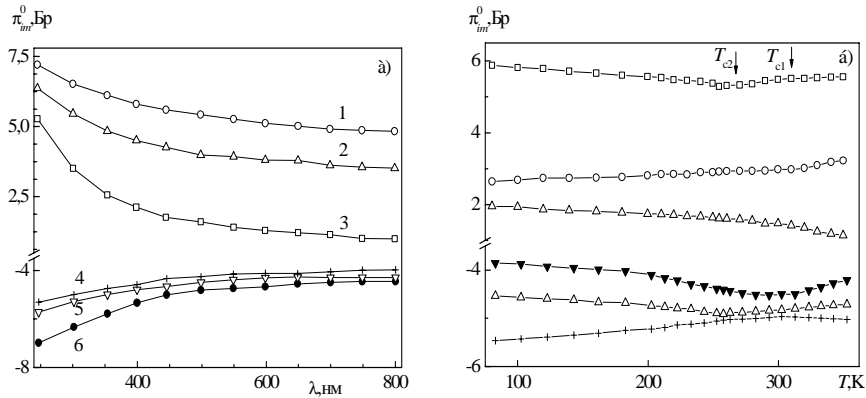


Рис. 4.17. Дисперсійні (а) $T = 298\text{K}$ та температурні (б) $\lambda = 500\text{ нм}$ залежності комбінованих п'єзооптичних констант кристалів СС:

$$1 - \pi_{32}^0; 2 - \pi_{23}^0; 3 - \pi_{13}^0; 4 - \pi_{21}^0; 5 - \pi_{31}^0; 6 - \pi_{12}^0$$

Для інших коефіцієнтів π_{im}^0 , поміряних за методом Сенармона або під час фотографічного реєстрування інтерференційних спектрів, температурних аномалій в околі точок Кюрі не виявлено.

Встановлено, що π_{im}^0 кристалів СС визначають головно за "істинним" п'єзооптичним внеском і вони не мають чітко виражених стрибкоподібних аномалій. Комбіновані п'єзооптичні константи зазвичай поміряні для однієї довжини хвилі ($\lambda = 633\text{ нм}$), а температурні залежності (320–200 К) представлені лише для декількох констант. Крім того, немає будь-яких відомостей про спектральні і температурні залежності абсолютних п'єзо-оптичних констант.

Нами поміряно дисперсійні (за $T_{\text{кімн.}}$) та температурні (для $\lambda = 500\text{ нм}$) залежності π_{im}^0 кристала СС, які зображено на рис. 4.17. Як видно з рисунка, коефіцієнти π_{32}^0 , π_{23}^0 і π_{13}^0 – додатні, а π_{21}^0 , π_{31}^0 і π_{12}^0 – від'ємні. У разі зменшення довжини хвилі абсолютні значення (π_{im}^0) змінюються, тобто простежується чітко виражена дисперсія п'єзооптичних констант. Дисперсія, ймовірно,

зумовлена тим, що поблизу краю власного поглинання (для кристала СС його положення за кімнатної температури знаходиться поблизу $\lambda = 247$ нм) відбувається його зміщення під впливом одновісного тиску, що веде до значної дисперсії π_{im}^0 .

Особливо значну дисперсію виявлено для п'єзоконстант π_{13}^0 і π_{12}^0 : $d\pi_{13}^0/d\lambda = -3,3 \cdot 10^{-2}$ Бр·нм⁻¹ і $d\pi_{12}^0/d\lambda = 1,5 \cdot 10^{-2}$ Бр·нм⁻¹. Оскільки в кристалі СС по осі X є ІЗД, то значне збільшення π_{12}^0 і π_{13}^0 у спектральному діапазоні цієї точки може свідчити про значну чутливість ІЗД її координат до дії одновісних тисків.

На температурних залежностях усіх вимірюваних коефіцієнтів π_{im}^0 кристалів СС в області ФП виявлені незначні аномалії у вигляді зміни нахилу кривих, лише для π_{32}^0 за температури 255 К змінюється знак похідної $d\pi_{32}^0/dT = 0,005$ Бр·К⁻¹ (280 К) і $-0,003$ Бр·К⁻¹ (200 К) [283]. Використовуючи температурні і спектральні залежності комбінованих п'єзоконстант кристалів СС, розраховано спектральні і температурні залежності їхніх абсолютних п'єзооптичних констант.

На рис. 4.18 зображено дисперсійні залежності абсолютних п'єзоконстант π_{im} кристалів СС. Як видно з рисунка, дисперсія п'єзоконстант нормальна і становить: $d\pi_{im}/d\lambda = 3,3; 7,5$ і $6,0$ для $im = 11, 21, 31$ (відповідає тиску σ_x); $4,0; 2,8$ і $3,2$ для $im = 12, 22, 32$ (відповідає тиску σ_y); $3,7; 0,9$ і $1,5$ для $im = 13, 23, 33$ (відповідає тиску σ_z) [283].

Опишемо цікаву деталь. Екстраполяція кривих π_{23} і π_{33} , а також π_{32} і π_{22} у бік коротких хвиль веде до їхнього взаємного перетину в ділянці ~ 280 нм, що відповідає спектральному положенню ІЗД за кімнатної температури.

П'єзоконстанти π_{23} і π_{33} відповідальні за зміну під впливом тиску σ_z показників заломлення n_y і n_z , які, своєю чергою, визначають двопроменезаломлення Δn_x у напрямку ІЗД. Аналогічно п'єзоконстанти π_{32} і π_{22} визначають зміну n_y і n_z під дією σ_y , тобто в околиці ІЗД спостерігають підвищення симетрії тензора п'єзоконстант, так само як для кристалів LiKSO₄.

З рис. 4.18 також видно, що під час верхнього ФП кристалів СС аномалій у залежностях $\pi_{im}(T)$ фактично немає. При нижньому ФП аномалії $\pi_{im}(T)$ незначні і загалом π_{im} слабо залежать від температури, за винятком π_{21} і π_{31} .

Брак чітко виражених аномалій $\pi_{im}(T)$ для кристалів СС легко можна пояснити на основі таких співвідношень:

$$\delta\pi_{km}^0 = -\frac{2}{n_i^3} \cdot \frac{\delta n_i^{cn}}{\delta\sigma_m} = -\frac{2}{n_i^3} \cdot \frac{\delta n_i^{cn}}{\delta T} \cdot \frac{\delta T_c}{\delta\sigma_m}. \quad (4.37)$$

Коефіцієнти $\delta T_c/\delta\sigma_m$, які характеризують зміщення точки ФП під впливом тиску, становлять $\sim 0,005 \text{ Кбар}^{-1}$ (див.: Розділ 6). Спонтанна поляризація і спонтанний електрооптичний ефект, що визначають $\delta n_i^{cn}/\delta T$ під час ФП, також незначні, тому величина $\delta\pi_{im}$ є малою, співмірною з точністю вимірювання π_{im} . Отже, температурні залежності коефіцієнтів π_{im} для кристалів СС зумовлені переважно “істинним” п’єзооптичним внеском і, отже, не мають яскраво виражених стрибкоподібних аномалій, тобто, розраховані спектральні залежності комбінованих і абсолютних п’єзооптичних констант кристалів СС виявляють значну дисперсію в УФ частині спектра, що зумовлено впливом одноісних тисків на положення краю власного поглинання. Виявлений перетин дисперсійних кривих π_{23} і π_{33} , а також π_{22} і π_{32} в області ІЗД засвідчує підвищення симетрії тензора п’єзооптичних констант четвертого рангу в ділянці ІЗД. Температурні залежності абсолютних п’єзооптичних констант не проявляють чітко виражених аномалій у ділянці ФП кристала СС, засвідчуючи той факт, що температурні залежності коефіцієнтів π_{im} зумовлені головно “істинним” п’єзооптичним вкладом.

На рис. 4.19 показано дисперсійну та температурну залежності п’єзооптичних констант кристала СА за кімнатної температури. З рисунка видно, що константи π_{im}^0 зростають за абсолютною величиною зі зменшенням довжини світлової хвилі, що падає $\partial\pi_{im}^0/\partial\omega > 0$; найбільше змінюється з довжиною світлової хвилі константа π_{32}^0 ($\partial\pi_{32}^0/\partial\lambda = 3,83 \cdot 10^{-2} \text{ Бр} \cdot \text{нм}^{-1}$), найменше – константа π_{12}^0 ($\partial\pi_{12}^0/\partial\lambda = 0,78 \cdot 10^{-2} \text{ Бр} \cdot \text{нм}^{-1}$). Загалом поведінка $\pi_{im}^0(\lambda)$ відтворює дисперсійну залежність показників заломлення кристала.

З рис.4.19 б видно, що константи π_{im}^0 мають різну температурну залежність у пара- та сегнетоелектричній фазах. Так, у парафазі всі константи π_{im}^0 зростають за абсолютною величиною зі зменшенням температури ($\frac{\partial\pi_{im}^0}{\partial T} < 0$), за винятком константи π_{23}^0 . У сегнетофазі константи $\pi_{21}^0, \pi_{32}^0, \pi_{23}^0$ і π_{12}^0 зменшуються зі зменшенням температури, тоді як інші зростають. ФП з

парафази у сегнетофазу супроводжується стрибкоподібними змінами всіх п'єзоконстант π_{im}^0 . Найбільші зміни виявлено для констант π_{31}^0 і π_{32}^0 .

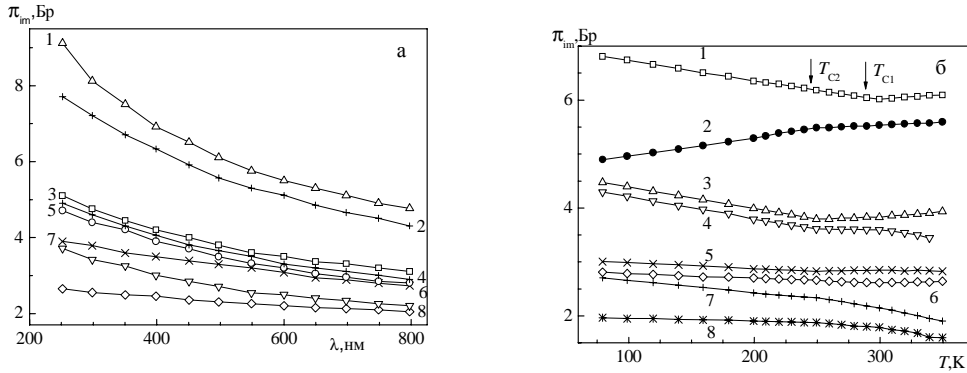


Рис. 4.18. Дисперсійні (а) $T = 298$ К та температурні (б) $\lambda = 500$ нм залежності абсолютних п'єзооптичних констант кристалів СС:

1 – π_{21} ; 2 – π_{31} ; 3 – π_{12} ; 4 – π_{11} ; 5 – π_{13} ; 6 – π_{32} ; 7 – π_{22} ; 8 – π_{23}

Значні аномалії п'єзоконстант π_{im}^0 в околі ФП зумовлені тим, що п'єзооптичний ефект у сегнетоелектричних кристалах визначається “істинним” п'єзооптичним і вторинними електрооптичними внесками $d\Delta n_i/dP_c$.

Електрооптичний внесок зумовлений тим, що внаслідок залежності спонтанної поляризації від температури і зміщення функції $P_c(T)$ уздовж осі температур при дії одновісного тиску σ_m , значення спонтанної поляризації зміниться на деяку величину δP_c , що, своєю чергою, спричинить додаткову електрооптичну зміну двопронезаломлення:

$$\pi_{im}^* = 2 \frac{d\Delta n_i}{d\sigma_m} = 2 \left[\left(\frac{d\Delta n_i}{d\sigma_m} \right)_{icm} + \frac{d\Delta n_i}{dP_c} \cdot \frac{dP_c}{dT} \cdot \frac{dT}{d\sigma_m} \right], \quad (4.38)$$

де $(d\Delta n_i/d\sigma_m)_{icm}$ – внесок “істинного” п'єзооптичного ефекту в комбіновану різницю π_{im}^* , і, оскільки $\pi_{im}^0 = \pi_{im}^* + 2\Delta n_i s_{im}$, то і в π_{im}^0 .

Можна оцінити внесок від електрооптичного ефекту. Для цього, використовуючи відому залежність спонтанної поляризації від температури кристала СА [196, 312] і вище, наведено експериментальні результати баричного зміщення точки ФП $dT_c/d\sigma_m$, а також оцінено температурний хід спонтанної поляризації під дією одновісного тиску. В цьому випадку припускали, що форма кривої $P_c(T)$ не змінюється під впливом σ_m , що справедливо у випадку

гідростатичного тиску [72]: тиск до 6 кбар не впливає на молекулярний механізм поляризації сегнетоелектричних кристалів, а лише зміщує точку Кюрі за температурною шкалою за рахунок зміни числа диполів в одиниці об'єму.

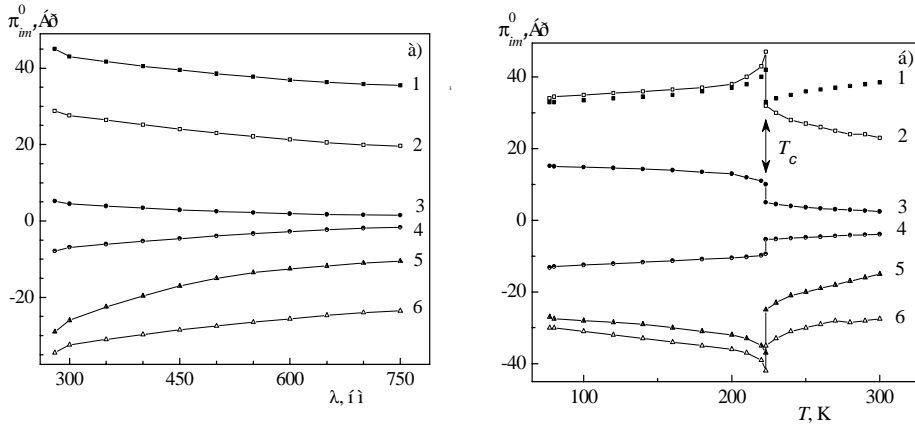


Рис. 4.19. Дисперсійні (а, за кімнатної температури) та температурні (б, $\lambda = 500$ нм) залежності комбінованих п'єзооптичних констант кристала сульфату амонію:

$$1 - \pi_{23}^0; 2 - \pi_{31}^0; 3 - \pi_{12}^0; 4 - \pi_{13}^0; 5 - \pi_{32}^0; 6 - \pi_{21}^0$$

Таблиця 4.7.

Коефіцієнти температурних змін ($\left| \frac{\partial \pi_{im}^0}{\partial T} \right|, 10^{-2} \text{ Бр} \cdot \text{К}^{-1}$)

і величини стрибків під час фазового переходу ($\delta \pi_{im}^0$) комбінованих п'єзоконстант кристалів сульфату амонію

П'єзооптична константа	$\left \frac{\partial \pi_{im}^0}{\partial T} \right , 10^{-2} \text{ Бр} \cdot \text{К}^{-1}$		$\delta \pi_{im}^0$
	СФ	ПФ	
π_{23}^0	5,0	5,8	9,0
π_{31}^0	6,5	-8,1	14,9
π_{12}^0	-1,5	-2,5	4,9
π_{13}^0	-2,2	-1,8	4,0
π_{32}^0	5,7	-10,0	12,5
π_{21}^0	6,5	-5,8	7,5

Залежності дають змогу визначити прирости спонтанної поляризації δP_c і δP_c^2 при певних тисках σ_m . Визначивши величини $d\Delta n_i/dP_c^2$, і, використовуючи знайдені величини δP_c^2 , розраховано прирости вторинного електрооптичного двопронезаломлення $\delta\Delta n_i = d\Delta n_i/dP_c^2 \cdot \delta P_c^2$. За формулою (4.38), знайдено вклад вторинного електрооптичного ефекту (ЕОЕ) в п'єзооптичні константи кристалів СА.

Встановлено, що найбільший внесок у зміну п'єзооптичних констант ($\sim 85\text{--}90\%$) ЕОЕ має в околі ФП. У разі віддалення від точки ФП у глибину сегнетоелектричної фази внесок від електрооптичного ефекту незначний і становить $\sim 10\text{--}15\%$. Результати добре узгоджуються з результатами, отриманими як різниця між π_{im}^0 в сегнетофазі й екстрапольованими даними з параелектричної фази.

4.5. П'єзооптика домішкових кристалів

Для номінально чистих кристалів ТГС встановлено, що більшість п'єзооптичних констант π_{im}^0 у разі наближення до точки ФП ($T_c = 49^\circ\text{C}$) з боку сегнетофази різко зростає, а під час переходу в парафазу стрибкоподібно зменшується і фактично не залежить від температури або проявляє незначну монотонну температурну залежність, наприклад, π_{13}^0 . По-іншому поводить ся з температурою коефіцієнт π_{31}^0 : наближаючись до T_c у полярній фазі, значення π_{31}^0 зменшується, а за температур $T > T_c$ не залежить від температури [66]. Особливістю температурних залежностей всіх π_{im}^0 є те, що в парафазі і в полярній фазі (область $T \ll T_c$) числові значення π_{im}^0 рівні між собою. Автори пояснюють таку поведінку констант π_{im}^0 тим, що внаслідок залежності спонтанної поляризації від температури і зміщення функції $P_c(T)$ уздовж осі T під час дії механічного навантаження σ_m значення спонтанної поляризації за певної температури зміниться на величину δP_c . Зміна δP_c зумовить додаткову електрооптичну зміну двопронезаломлення. Тому сумарний п'єзоэффект буде визначатись "істинним" п'єзоэффектом і вторинним електрооптичним внеском. Причиною нетипового температурного ходу коефіцієнта π_{31}^0 є те, що внесок "істинного" п'єзооптичного ефекту в π_{31}^0 за абсолютною величиною є більший від внеску, зумовленого вторинним електрооптичним ефектом.

Вимірювали п'єзооптичний коефіцієнт π_{im}^0 на електрично-незакорочених зразках. Це передбачає постійну індукцію зразка, і відповідно до термодинамічної теорії незалежність від температури п'єзооптичного коефіцієнта в області ФП [23, 108, 137]. Однак під час квазістатичних п'єзооптичних вимірювань неможливо забезпечити умову постійності електричної поляризації, яка може бути зумовлена як зміщенням точки Кюрі при дії тиску, так і п'єозміною форми $P_c(T)$. Тому квазістатичні коефіцієнти фотопружності повинні мати аномальну температурну поведінку, що і було виявлено в кристалах ТГС [23].

Для кристалів ТГС також досліджували вплив ізоморфного й ізотопного заміщення та рентгенівського опромінення на п'єзооптичні константи. Встановлено, що для кристалів тригліцинселенат (ТГСе) та тригліцинфторберилат (ТГФБ) значення досліджених п'єзооптичних коефіцієнтів порівняно з чистим ТГС практично однакові; температурні аномалії п'єзооптичних коефіцієнтів в околі ФП для ТГСе і ТГФБ є дещо більшими, ніж в чистому ТГС, головню за рахунок більших значень коефіцієнтів $dT_c/d\sigma_m$, dP_c/dT і P_c та приблизно однакових значень $d\Delta n_k/dP_c^2$ [22, 90].

Однак наразі невідомим є вплив органічних домішок на п'єзооптичні властивості кристалів ТГС. Тому розглянемо результати дослідження п'єзооптичних констант кристалів ТГС з домішками *L*-треоніну (LTTГС), *L*-валіну (LVTГС) і *D*-серину (DCTГС).

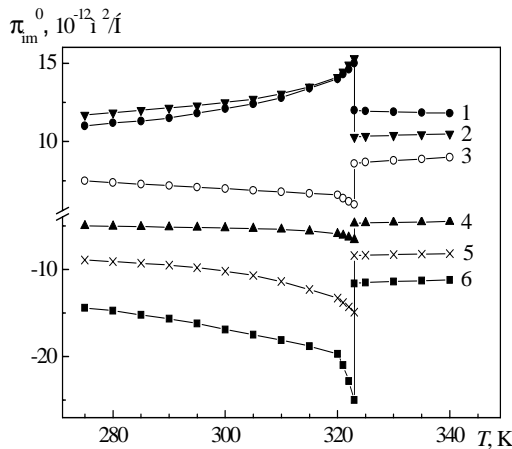


Рис. 4.20. Температурні залежності п'єзооптичних констант кристалів ТГС з п'ятивідсотковою домішкою *L*-треоніну для $\lambda = 500$ нм:

$$1 - \pi_{23}^0; 2 - \pi_{12}^0; 3 - \pi_{31}^0; 4 - \pi_{21}^0; 5 - \pi_{32}^0; 6 - \pi_{13}^0$$

На рис. 4.20 зображено температурні залежності п'єзооптичних констант π_{im}^0 кристалів ЛТТГС. Більшість п'єзооптичних констант π_{im}^0 у разі наближення до точки ФП з боку сегнетоелектричної фази стрімко зростають, а під час переходу в параелектричну фазу стрибкоподібно зменшуються і практично не залежать від температури.

Дещо іншу залежність проявляє п'єзоконстанта π_{31}^0 : у разі наближення до T_c в полярній фазі значення π_{31}^0 зменшуються. Порівняння отриманих результатів з аналогічними для чистих кристалів ТГС [66] свідчить про таке.

П'єзоконстанти π_{21}^0 , π_{32}^0 і π_{13}^0 мають від'ємні значення, що рівнозначно зменшенню Δn_y , Δn_z і Δn_x під впливом тисків σ_x , σ_y і σ_z відповідно, хоча загалом абсолютні величини π_{im}^0 домішкових кристалів є дещо більшими, ніж у чистих за $T < 320$ К ($\sim 1-3 \cdot 10^{-12}$ м²/Н), а при наближенні до ФП їхній температурний хід значно сповільнюється. Величини змін усіх п'єзоконстант при ФП домішкових кристалів є значно меншими, ніж у чистих кристалах ($\delta\pi_{13}^0 = 13,4 \cdot 10^{-12}$ і $19,3 \cdot 10^{-12}$ м²/Н для кристалів ЛТТГС і ТГС відповідно).

П'єзооптичний ефект у кристалах групи ТГС визначають за "істинним" п'єзооптичним і вторинним електрооптичним внеском $d\Delta n_i/dP_c$. Оцінимо внесок від електрооптичного ефекту. Для цього використаємо співвідношення (4.38) і відому залежність спонтанної поляризації від температури кристала ТГС з п'ятивідсотковою домішкою L-треоніну [168]. Спочатку, використовуючи наведені експериментальні результати баричного зміщення точки ФП $dT_c/d\sigma_m$ (див.: Розділ 6), було оцінено температурний хід спонтанної поляризації під дією одновісного тиску (рис. 4.21).

В нашому прикладі вважали постійною форму кривої $P_c(T)$ під впливом σ_m , що узгоджується з дослідженнями спонтанної поляризації кристалів ТГС під впливом одновісного тиску [199]: тиск до 6 кбар не впливає на молекулярний механізм поляризації кристалів ТГС, а лише зміщує точку Кюрі в бік високих температур за рахунок збільшення числа диполів в одиниці об'єму.

Отримані залежності дають змогу визначити прирости спонтанної поляризації δP_c і її квадрат δP_c^2 за певних тисків σ_m . За відомими величинами $d\Delta n_i/dP_c^2$ і δP_c^2 визначено прирости вторинного електрооптичного двопронезаломлення $\delta\Delta n_i = d\Delta n_i/dP_c^2 \cdot \delta P_c^2$.

За формулою (4.38) знайдено внесок вторинного ЕОЕ в п'єзооптичні константи кристалів ЛТТГС (табл. 4.8). Очевидно, що найбільший внесок у зміни п'єзооптичних констант π_{23}^0 і π_{21}^0 ЕОЕ має в околі ФП. У разі віддалення від точки ФП у глибину сегнетоелектричної фази внесок від електрооптичного ефекту незначний і становить $\sim 10-15\%$.

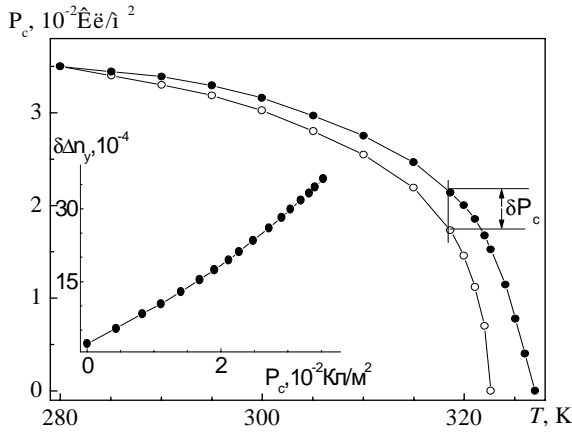


Рис. 4.21. Температурна залежність спонтанної поляризації вільних (світлі точки) та навантажених $\sigma = 200$ бар кристалів ТГС з п'ятивідсотковою домішкою L-треоніну (темні точки). На вставці – залежність приростів двоприменезаломлення Δn_y в сегнетофазі від величини спонтанної поляризації навантаженого зразка

Результати добре узгоджуються з результатами, отриманими як різниця між π_{23}^0 і π_{21}^0 в сегнетофазі й екстрапольованими даними з параелектричної фази.

Порівняння чистих і домішкових кристалів ТГС свідчить, що під час ФП величина стрибкоподібних змін п'езоконстант (розрив функції $\pi_{im}^0(T)$) домішкових кристалів є значно менша (табл. 4.9). Це визначається тим, що множник $dP_c/d\sigma_m$, пропорційний до δP_c , для домішкових кристалів є менший, ніж для чистих кристалів за рахунок менших значень $dT_c/d\sigma_m$ і меншої спонтанної поляризації.

Таблиця 4.8

Модулі приростів $\delta \pi_{im}^0$ (10^{-12} Н/м²) і вторинні електрооптичні внески (%) в п'езооптичні константи кристалів ЛТТГС для $\lambda = 500$ нм

T, K	$\delta \pi_{23}^0$	Внесок	$\delta \pi_{21}^0$	Внесок
323	2,85	95	1,82	96
322	2,29	84	1,33	86
321	1,50	70	1,01	71
320	1,05	52	0,64	56
319	0,73	39	0,43	41
318	0,50	30	0,30	31
317	0,39	25	0,24	26
316	0,32	21	0,20	23
315	0,24	19	0,16	20

Таблиця 4.9

Модулі стрибкоподібних змін $\delta \pi_{im}^0$ під час ФП
(за абсолютним значенням) чистих і домішкових кристалів ТГС

Кристал	$\delta \pi_{12}^0$	$\delta \pi_{13}^0$	$\delta \pi_{21}^0$	$\delta \pi_{23}^0$	$\delta \pi_{31}^0$	$\delta \pi_{32}^0$
ТГС	7,5	20,0	2,5	8,0	3,5	7,0
ЛТТГС	5,0	11,4	2,1	5,1	2,3	5,5
ЛVTТГС	5,0	13,4	1,9	3,1	2,6	6,5

Зауважимо, що для домішкових кристалів ТГС температурні коефіцієнти змін п'єзоконстант у пара- і в сегнетофазах далеко від точки Кюрі ($T < T_c - 20\text{К}$) є малими і приблизно однаковими $d\pi_{im}^0/dT \sim 2-9 \cdot 10^{-14} \text{ м}^2/\text{Н}\cdot\text{К}$, а самі п'єзоконстанти є слабо анізотропними. І лише у разі наближення до T_c вторинний ЕОЕ і, можливо, аномалії пружних констант, відомостей про які, на жаль, немає, приводять до значної анізотропії п'єзоконстант, а абсолютні величини п'єзоконстант є значно більшими.

На рис. 4.22 показано дисперсійні та температурні залежності п'єзоконстант кристалів LVTТГС. Як видно з рисунка, в досліджуваному спектральному діапазоні п'єзооптичні константи домішкового кристала володіють незначною дисперсією, причому характер їхньої дисперсії відтворює характер дисперсії двоприменезаломлення $|\partial \pi_{im}^0/\partial \lambda| < 0$. Найбільше змінюється з довжиною хвилі π_{23}^0 і π_{21}^0 , що відповідають зміні Δn_y у полярному напрямку під впливом тисків σ_z і σ_x , відповідно ($\partial \pi_{23}^0/\partial \lambda \cong \partial \pi_{21}^0/\partial \lambda \cong 1,49 \cdot 10^{-5} \text{ м}^2/\text{Н}\cdot\text{нм}$). Хоча дисперсія Δn_y механічно вільного кристала є найменшою.

Виявлено рівність п'єзоконстант π_{23}^0 і π_{21}^0 : для $\lambda = 628 \text{ нм}$ $\pi_{23}^0 = \pi_{21}^0 = 10,88 \cdot 10^{-12} \text{ м}^2/\text{Н}$. Це означає, що під час дії тисків σ_z і σ_y двоприменезаломлення Δn_z і Δn_y будуть рівними між собою, що приведе до зменшення анізотропії оптичної індикатриси домішкового кристала. Оскільки для кристала ТГС виконується співвідношення $n_x > n_z > n_y$, то рівність $\Delta n_z = \Delta n_y$ означатиме усереднення показника заломлення $n_z = (n_x + n_y)/2$.

Температурні залежності п'єзооптичних констант π_{im}^0 кристалів ТГС з п'ятивідсотковою домішкою L-валіну подібні до аналогічних залежностей кристала ЛТТГС: також більшість п'єзоконстант π_{im}^0 у разі наближення до точки ФП з боку сегнетофази стрімко зростає, а під час переходу в парафазу стрибкоподібно зменшуються і практично не залежать від температури.

П'єзоконстанти π_{21}^0 , π_{32}^0 і π_{13}^0 також мають від'ємні значення. Величини стрибкоподібних змін усіх п'єзоконстант під час ФП домішкових кристалів є значно меншими, ніж у чистих кристалах, наприклад $\delta\pi_{13}^0 = 11,4 \cdot 10^{-12}$ і $19,3 \cdot 10^{-12} \text{ м}^2/\text{Н}$ для кристалів LVTГС і ТГС відповідно.

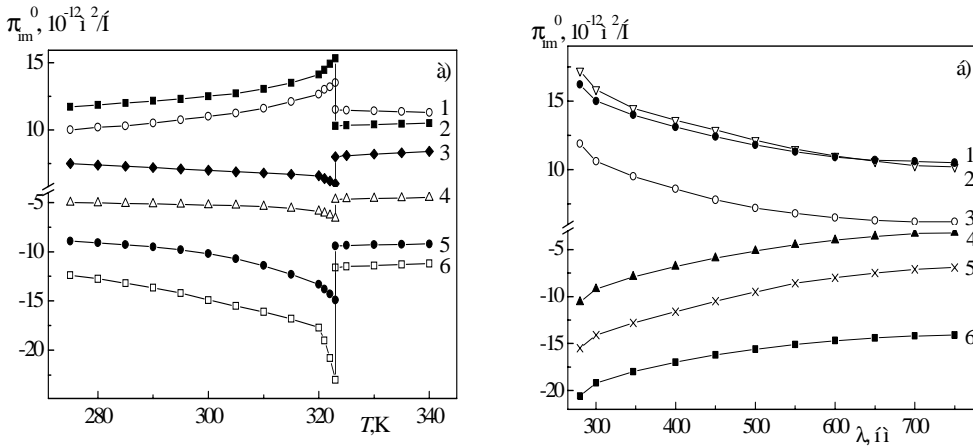


Рис. 4.22. Температурні (а), $\lambda = 500$ нм та дисперсійні температурні (б) за кімнатної температури залежності комбінованих п'єзооптичних констант кристала ТГС з п'ятивідсотковою домішкою L-валіну:

$$1 - \pi_{23}^0; 2 - \pi_{12}^0; 3 - \pi_{31}^0; 4 - \pi_{21}^0; 5 - \pi_{32}^0; 6 - \pi_{13}^0$$

Встановлено, що найбільший вклад ЕОЕ вносить у зміни п'єзоконстант π_{23}^0 і π_{21}^0 кристала LVTГС в околі ФП. У разі віддалення від точки ФП у глибину сегнетофази вклад від ЕОЕ незначний і становить ~ 10 – 15% . Результати добре узгоджуються з результатами, отриманими як різниця між π_{23}^0 і π_{21}^0 в сегнетофазі й екстрапольованими даними з параелектричної фази.

Анізотропію коефіцієнтів $\delta\pi_{im}^0$ домішкових кристалів визначають головно за різними коефіцієнтами $dT_c/d\sigma_m$. Так, для чистих і домішкових кристалів $\delta\pi_{32}^0 > \delta\pi_{31}^0$, тому що $|dT_c/d\sigma_2| > |dT_c/d\sigma_1|$, а $\delta\pi_{23}^0 > \delta\pi_{21}^0$, бо $|dT_c/d\sigma_3| > |dT_c/d\sigma_1|$.

Зрозуміло, що анізотропію коефіцієнтів $\delta\pi_{im}^0$ за однакових m і різних i визначають за анізотропією коефіцієнтів спонтанного ЕОЕ $d\Delta n_i/dP_c^2$: нерівності

$\delta \pi_{32}^0 > \delta \pi_{31}^0$ відповідає $|d\Delta n_2/dP_c^2| > |d\Delta n_1/dP_c^2|$, а $\delta \pi_{23}^0 > \delta \pi_{21}^0$ – $|d\Delta n_3/dP_c^2| > |d\Delta n_1/dP_c^2|$.

Така якісна відповідність коефіцієнтів $\delta \pi_{im}^0$, $dT_c/d\sigma_m$ і $d\Delta n_i/dP_c^2$ засвідчує припущення, що вклад вторинного ЕОЕ в аномалії π_{im}^0 достатньо вагомий порівняно з внеском аномалії пружних констант.

Для кристалів LVTГС температурні коефіцієнти змін п'єзоконстант у пара- і в сегнетофазах далеко від точки Кюрі ($T < T_c - 20$ К) є малими і також приблизно однакові $d\pi_{im}^0/dT \sim 2-9 \cdot 10^{-14}$ м²/Н·К, а самі п'єзоконстанти слабо анізотропні.

Як видно з рисунка 4.22, б, у досліджуваному спектральному діапазоні п'єзоконстанти домішкового кристала LVTГС володіють незначною дисперсією, причому характер їхньої дисперсії відтворює характер дисперсії двоприменезаломлення $|\partial \pi_{im}^0 / \partial \lambda| < 0$. Найбільше змінюються з довжиною хвилі π_{23}^0 і π_{21}^0 , що відповідають зміні двоприменезаломлення в полярному напрямку Δn_y під впливом тисків σ_z і σ_x відповідно ($\partial \pi_{23}^0 / \partial \lambda \cong \partial \pi_{21}^0 / \partial \lambda \cong 1,43 \cdot 10^{-5}$ м²/Н·нм). Хоча дисперсія Δn_y механічно вільного кристала є найменшою.

Подібно до кристала LTTГС також виявлено рівність п'єзоконстант π_{23}^0 і π_{21}^0 : при $\lambda = 755$ нм $\pi_{23}^0 = \pi_{21}^0 = 9,48 \cdot 10^{-12}$ м²/Н, що означатиме усереднення показника заломлення $n_z = (n_x + n_y)/2$.

Подібні температурні і спектральні залежності були отримані і для п'єзоконстант кристалів ТГС з домішкою D-серину. Тут виявлено рівність π_{23}^0 і π_{12}^0 при $\lambda = 725$ нм: $\pi_{23}^0 = \pi_{12}^0 = 9,97 \cdot 10^{-12}$ м²/Н.

Аномальну поведінку п'єзовластивостей домішкових кристалів ТГС засвідчують результати дослідження п'єзоелектричного відгуку на деяких білкових амінокислотах. Наприклад, у роботі [59] виявлено особливості п'єзовідгуку на деяких білкових амінокислотах, які проявляються за більш-менш чітко виражених мінімумів у температурних залежностях і пов'язані зі зростанням затухання пружних коливань у кристалах. Відомо, що в молекулярних кристалах можуть бути наявні загальмовані коливання молекулярних груп, час релаксації яких описують співвідношенням Арреніуса:

$$\tau = \tau_0 \exp(U_0 / kT), \quad (4.39)$$

де U_0 – висота потенціального бар'єра. Для випадку кристалів білкових амінокислот такими групами є CH_3 і NH_3 . Висновок було зроблено на основі досліджень спектрів ЯМР у кристалах [47]. Встановлено, що коли частота

обертання груп CH_3 і NH_3 $\omega = \frac{1}{\tau}$ дорівнює частоті ЯМР, то в температурній залежності виникає мінімум. Для релаксації L -валіну встановлено, що $U_0 = 0,39$ і $0,12$ еВ, $\tau_0 = 3,8 \cdot 10^{-14}$ і $1,89 \cdot 10^{-12}$ с для груп NH_3 і CH_3 відповідно. Оскільки інтегральний п'єзозвідгук зменшується у разі зменшення коефіцієнта електро-механічного зв'язку і збільшення затухання пружних коливань, то авторами зроблено висновок, що молекулярні коливання в кристалі головню пов'язані з пружними деформаціями ґратки.

Для домішкових кристалів ТГС розглянуто ефект фотопружної релаксації, тобто зміни з часом оптичних параметрів зразка під час дії постійного механічного навантаження. П'єзокалоричний механізм релаксаційних змін, індукованої механічним навантаженням σ_m різниці ходу $\delta\Delta_{im}$ доведено на прикладі номінально чистого кристала ТГС [135]. В [50] встановлено, що величина релаксаційних змін $\delta\Delta_{im}^{\text{рел}}$ визначається двома вкладками: оптичним (релаксаційна зміна двопронезаломлення $\delta\Delta n_{im}^{\text{рел}}$) і деформаційним (релаксаційна зміна товщини зразка в напрямку поширення світла $\delta\Delta d_{im}^{\text{рел}}$). Оптичний і деформаційний внески в ефект фотопружної релаксації пов'язані з релаксаційною зміною різниці ходу:

$$\delta\Delta_{im}^{\text{рел}} = \delta(\Delta n_i \cdot d_i)_{im}^{\text{рел}} = \delta\Delta n_{im}^{\text{рел}} d_i + \Delta n_i \delta d_{im}^{\text{рел}}, \quad (4.40)$$

де d_i – товщина зразка в напрямку поширення променя.

Внесок від оптичних змін $\delta\Delta n_{im}^{\text{рел}}$ розраховували за температурними змінами різниці ходу

$$\delta\Delta_i(T) = \delta\Delta n_i(T) \cdot d_i + \Delta n_i \cdot \delta d_i(T). \quad (4.41)$$

Віднімаючи другий член, можна отримати температурну залежність зміни $\delta\Delta_{im}(T)$ і, отже, похідну $d\Delta n_{im}(T)/dT$. Використавши цю похідну і релаксаційну зміну температури ($-\delta T_{im}^{\text{рел}}$), визначають релаксацію двопронезаломлення для кожної температури

$$\delta\Delta n_{im}^{\text{рел}}(T) = (d \cdot \Delta n_i(T) / dT) \cdot (-\delta T_{im}^{\text{рел}}). \quad (4.42)$$

Значення ($-\delta T_{im}^{\text{рел}}$) визначені на основі температурних залежностей п'єзокалоричного ефекту $dT_m/d\sigma_m$

$$\delta T_m^{\text{рел}} = \sigma_m \cdot dT_m^{\text{рел}} \cdot \sigma_m. \quad (4.43)$$

Величини $(-\delta T_{im}^{\text{рел}})$ можна також визначити з коефіцієнтів термічного розширення, наведених для всіх домішкових кристалів ТГС в розділі 3 і тоді

$$\delta T_{im}^{\text{рел}} = -(T_0 / c_p) \cdot \sigma_m \cdot \alpha_m, \quad (4.44)$$

де T_0 – температура зразка і навколишнього середовища, c_p – теплоємність зразка одиничного об'єму. В обох випадках ні п'єзокалоричні коефіцієнти, ні питома теплоємність для домішкових кристалів ТГС невідомі, тому для розрахунку брали ці величини для чистих кристалів ТГС, наведені в [38].

Таблиця 4.10

Оптичний і деформаційний вклади, розраховані на одиницю довжини і релаксація різниці ходу $\delta \Delta_{im}^{\text{рел}} / d_i \cdot 10^{-6}$ домішкових кристалів ТГС

	$\delta \Delta_{im}^{\text{рел}} / d_i$		Оптичний		Деформаційний	
	LTТГС	DCTТГС	LTТГС	DCTТГС	LTТГС	DCTТГС
Геометрія	$T = 293 \text{ K}$					
$i = 1, m = 3$	1,9	1,8	95,8	95,4	4,2	4,6
$i = 3, m = 1$	2,2	2,4	117	118	-17	-18
	$T = 320 \text{ K}$					
$i = 1, m = 3$	13,4	12,2	95,5	95,1	4,5	5,9
$i = 3, m = 1$	8,1	7,3	108	122	-12	-22
	$T = 325 \text{ K}$					
$i = 1, m = 3$	-0,5	-1,2	99,7	101	0,3	-1
$i = 3, m = 1$	7,9	2,8	98,1	97,9	1,9	2,1

У таблиці 4.10 подано результати такого розрахунку для кристалів ТГС з домішками *L*-треоніну і *D*-серину.

Очевидно, що внески у фотопружну релаксацію мають різні знаки для різних геометрій експерименту. Порівняння отриманих результатів з відповідними даними для чистих кристалів [64] свідчить, що для домішкового кристала величина фотопружної релаксації є меншою. Своєю чергою, вона менша для кристала DCTТГС, ніж для LTТГС. Крім того, в сегнетофазі зменшується оптичний вклад, тоді як деформаційний зростає, хоча він також для різних геометрій експерименту має різні знаки. Під час переходу через точку ФП знак деформаційного внеску для обох геометрій експерименту змінює свій знак. Релаксаційні зміни Δl_i порівняно з природними є малими. Загалом деформаційний внесок домішкових кристалів є більший, ніж у чистого кристала, що засвідчує думку про виникнення внутрішніх деформацій, зумовлених внесенням домішок у чистий кристал. Причиною різних знаків $\delta \Delta_{im}^{\text{рел}}$ є різні знаки оптичного і деформаційного вкладів, що зумовлено взаємодією знаків

термооптичного і п'єзокалоричного ефектів у п'єзокалоричній моделі релаксації. В кристалі DCTГС ця відмінність є більшою, що спричинено більшою молекулярною будовою D-серину.

4.6. П'єзооптичні властивості полідоменних кристалів KDP

Як відомо, в кристалах KDP домени є антипаралельними, а осі X та Y їхніх оптичних індикатрис взаємно перпендикулярні (повернені на 90^0 навколо напрямку спонтанної поляризації Z), так що за погасанням їх оптично не розрізняють, але їх можна виявити за допомогою певних компенсаторів [43, 103]. У парафазі ($T > 121$ K) кристали KDP є оптично одновісними, у полярній фазі – двовісними з показниками заломлення $n_{x,y} = n_o \pm \delta n_o$, $n_z = n_e$, де n_o та n_e – показники заломлення у парафазі, $\delta n_o = -1/2n_o^3 \cdot \pi_{66} \cdot \sigma_6$, π_{66} – п'єзооптичний коефіцієнт, σ_6 – напруга зсуву в площині XY навколо осі Z.

Спонтанна поляризація P_z кристалів KDP пов'язана з перетворенням квадратного перетину ґратки у непрямокутний з малою кутовою деформацією в площині XY ($\sim 3'$), стала ґратки a під час охолодження у сегнетофазі зменшується, сталі b та c зростають [42, 103]. Якщо вважати систему координат, пов'язану з площинами симетрії вихідної фази $\bar{4}2m$ і зорієнтовану вздовж діагоналей утвореного паралелограма (майже ромба), то величину P_z можна пов'язувати з розмірами цих діагоналей (з ростом P_z зростає відмінність їхніх довжин).

У цьому підрозділі проаналізовано особливості вимірювання різниць ходу (або двопронезаломлення) полідоменних кристалів KDP, їхні температурні і баричні зміни та наведено співвідношення, які дають змогу враховувати вплив двійникової будови на результати вимірювань, та які висновки можна робити на основі таких експериментів. Вимірювання виконані спектральним методом реєстрування екстремумів інтерференції поляризованих променів, які пройшли через досліджуваний кристал.

На основі сказаного, зроблено певні припущення про баричні зміни показників заломлення кристалів KDP. Дійсно, за формулою Зельмейера для частотної залежності показників заломлення (позначення стандартні)

$$n^2 = 1 + \frac{4\pi N e^2 f}{m(\omega_0^2 - \omega^2)} \quad (4.45)$$

бачимо, що, оскільки густина зразка зростатиме вздовж осі тиску, то в цьому напрямку мали б зростати і показники заломлення ($\Delta n \sim \Delta N$), баричних змін інших параметрів (4.45) не враховуємо.

На рис. 4.23 показано схему очікуваних знаків баричних приростів сталої ґратки та показників заломлення.

З рисунка видно, що осі X' для доменів одного знака збігаються з осями Y' – для доменів протилежного знака, так що під впливом тиску (наприклад $\sigma_{X'}$) для доменів одного знака, домени протилежного знака деформуються так, ніби до них прикладено напругу $\sigma_{Y'}$. Враховано і ту обставину, що стискання зразка веде до зменшення його розмірів уздовж осі стискання, а також до зменшення або зростання розмірів у перпендикулярній площині (через коефіцієнт Пуассона). Зростання P_z рівнозначне зростанню різниці довжин діагоналей паралелограма у площині $X'Y'$ та зростанню розмірів уздовж осі Z , як це впливає з температурних змін сталих ґратки (рис. 4.23, 3). У KDP можливими є дві групи доменів, стінки яких зорієнтовані паралельно до осей X та Y парафази, що є ідентичними щодо орієнтації осей оптичної індикатриси та напрямків спонтанної поляризації (рис. 4.24). Зауважимо, що елементами двійникування у KDP є осі L^2 , які визначають прямолінійність та зорієнтованість доменних стінок і характер розбиття кристала на окремі домени (блоки).

Розглянемо дію окремих тисків. Напруга σ_x збільшує деформацію зсуву у площині $X'Y'$, а, отже, і спонтанну поляризацію, тобто видовження по осі Z , як це відповідає температурним змінам сталих ґратки (рис. 4.23, 4) в районі ФП. Дія тиску $\sigma_{Y'}$ зменшує деформацію зсуву у площині XY , а, отже, і спонтанну поляризацію, тобто зменшує деформацію по осі Z . Тиск σ_z зменшує розміри по осі Z (одночасно і P_c), а це мало б зменшити деформацію зсуву у площині $X'Y'$ (зростання вздовж X' та зменшення вздовж осі Y').

Відповідно до сказаного на рис. 4.23, 5 показано очікувані знаки баричних змін показників заломлення.

На підставі очікуваних змін n_i , розглянемо результуюче двопронезаломлення у разі дії сил уздовж осей X', Y' та для відповідних напрямків поширення світла. Для прикладу, стисканню $\sigma_{Y'}$ відповідатимуть такі два легко вимірювані двопронезаломлення:

$$\begin{aligned} \Delta n_{x'} &= n_{y'} - n_{z'} = (n_o - \delta n_o + \Delta n_o) - (n_e - \delta n_e + \Delta n_e) = (n_o - n_e) - (\delta n_o - \delta n_e) + \\ &+ (\Delta n_o - \Delta n_e) = (n_o - n_e) - (\delta n_o - \delta n_e) - n^3/2 (\pi_{22} - \pi_{32}) \sigma_{Y'}, \quad (4.46) \\ \Delta n_{z'} &= n_{x'} - n_{y'} = (n_o - \delta n_o + \Delta n_o) - (n_e - \delta n_e + \Delta n_e) = (n_o - n_e) - \\ &- (\delta n_o - \delta n_e) - n^3/2 (\pi_{12} - \pi_{22}) \sigma_{Y'}. \end{aligned}$$

Перший доданок $(n_o - n_e)$ означає двопронезаломлення у парафазі, другий – температурні (спонтанні) зміни двопронезаломлення під час переходу у полярну фазу, останній – баричні (чи подібно інші польові) зміни Δn .

Ці дані мають відношення до доменів однієї поляризації, що займають у полі світлового пучка площу S_1 , а світло проходить паралельно до доменних

стінок, тобто кожен промінь, що пронизує площадку S_1 , на шляху у кристалі проходить лише через один домен.

Аналогічні співвідношення можна записати і для другої групи доменів з площею S_2 , а також для інших значень Δn_i .

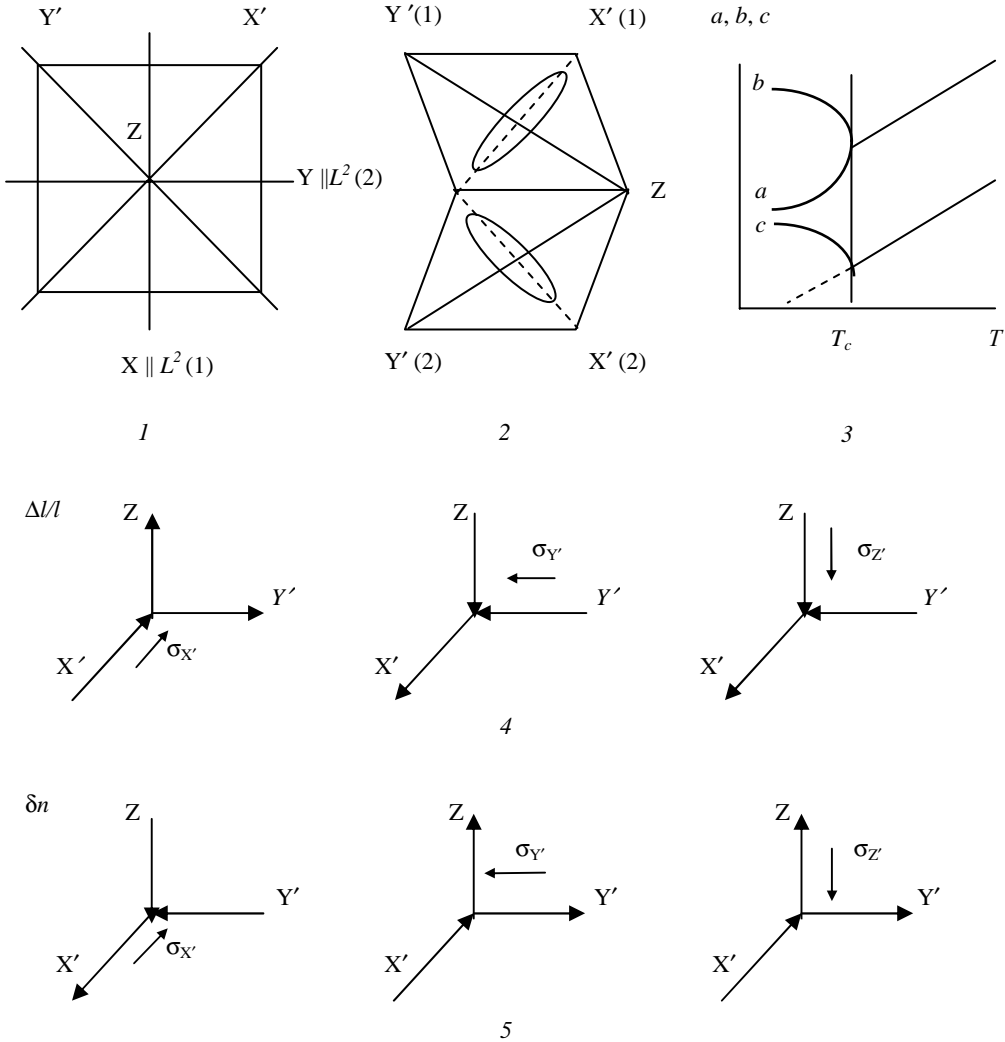


Рис. 4.23. Елементи симетрії та кристалофізичні осі пара- (1) та полярної фаз (2) кристалів КДР; температурні (3) зміни параметрів ґратки КДР під час ФП та баричні зміни сталих ґратки $\Delta l_i/l_i$ (4) і показників заломлення δn (5) у полярній фазі (схема)

Якщо промінь на своєму шляху у кристалі натрапляє на домени різних знаків, то слід розглядати результуючі різниці ходу, які описують за виразами (4.47). Тут $d_{y'}$, $d_{1y'}$ та d_{2y} – товщина зразка по осі Y' і товщини 1 та 2 доменів у цьому напрямку. Аналогічно можна записати і для осей X' та Z' .

$$\begin{aligned}\Delta_x &= d_x(n_o - n_e) + d_{1x}\{-\delta n_o + \delta n_e - \Delta n_{1y}(\sigma_1) + \Delta n_{1z}(\sigma_1)\} + d_{2x}\{\delta n_o + \\ &+ \delta n_e - \Delta n_{2x}(\sigma_2) - \Delta n_{2z}(\sigma_2)\} \\ \Delta_y &= d_y(n_o - n_e) + d_{1y}\{-\delta n_o + \delta n_e - \Delta n_{1x}(\sigma_1) + \Delta n_{1z}(\sigma_1)\} + d_{2y}\{-\delta n_o + \\ &+ \delta n_e - \Delta n_{2y}(\sigma_2) - \Delta n_{2z}(\sigma_2)\} \\ \Delta_z &= d_z(n_o - n_e) + d_{1z}\{\delta n_o + \delta n_e - \Delta n_{1x}(\sigma_1) + \Delta n_{1y}(\sigma_1)\} + d_{2z}\{-\delta n_o + \\ &+ \delta n_e + \Delta n_{2y}(\sigma_2) - \Delta n_{2x}(\sigma_2)\}.\end{aligned}\tag{4.47}$$

Вважають, що використано напруги σ , нижчі за коерцитивні, за яких ще не руйнуються домени. Для кристалів KDP це напруги ~ 200 бар. За одновісних стискань підвищення напруг веде до розтріскування кристалічного зразка.

Ці вирази не враховують баричної і температурної залежності розмірів зразка та не розшифровують поляризаційні залежності Δn_i та δn_i , але дають уявлення про внесок у вимірювані величини вихідної ($n_o - n_e$), температурної ($\delta n_o - \delta n_e$) та баричної змін показників заломлення. Вони, своєю чергою, визначатимуться наведеними нижче виразами (4.47) через комбінації п'єзооптичних коефіцієнтів. З наведених виразів видно, що навіть у полідоменних зразках стискання по головних осях X' , Y' , Z' веде до появи результуючої різниці ходу, залежної від розмірів доменів. У лівій частині (4.47) стоять ефективні (вимірювані) значення двопробенезаломлення і товщини зразка (різниці ходу).

Оскільки розміри доменів можуть змінюватися у межах робочого світлового пучка, то для опису пропускання поляризаційної системи потрібно розглядати залежності типу

$$I = I_o \int \sin^2 \frac{\pi \Delta n_i}{\lambda} (d_i - x_i) dx_i,\tag{4.48}$$

які при лінійних границях доменів (немає клиноподібних їхніх вершин, розглядають задані симетрією кристала осьові або дзеркальні двійники) приводять до густини екстремумів однакової з тією, що простежується у разі $d = \text{const}$ ($\int \sin^2 x dx \sim A + \sin 2x$), а також до появи певного фону, внаслідок чого мінімуми не є абсолютними.

Зрозуміло, що для вимірювань необхідно вибирати зразки з крупними доменами, які пронизують зразок наскрізь, тоді хоч одна складова d_{1z} збігатиметься з вимірюваною товщиною зразка, а ширини доменів визначатимуть їхні розміри у площині препарату. Усі ці величини можна вимірювати, тоді експеримент дасть реальні характеристики матеріалу, а не тільки ефективні, інтегральні характеристики зразка. Якщо ж зразок має складну клиноподібну

доменну структуру, то для отримання фізичних характеристик матеріалу він не годиться, як і неоднорідний препарат будь-якої іншої природи. Якщо припустити, що домени вздовж осі Z проходять зразок наскрізь, то під час дослідження спонтанного двопронезаломлення їхні площі не мають значення, оскільки за двопронезаломленням вони відрізняються лише знаком, який не впливає на пропускання поляризаційної системи ($I \sim \sin^2(\Delta/2)$). Однак у разі дослідження п'єзооптичних змін Δn_z і для цього випадку слід знати співвідношення площ освітленої частини доменів.

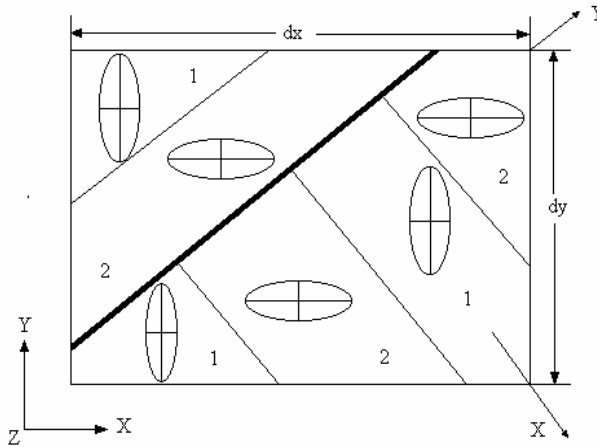


Рис. 4.24. Фрагмент двійникової структури кристалів KDP (схема):
1 та 2 – домени одної поляризації

Для баричних змін різниць ходу тоді отримуємо такі, аналогічні для інших напрямків поширення світла та стискання зразка, співвідношення:

$$\begin{aligned}
 \delta\Delta n_x^e d_x &= n^3/2 \cdot (\pi_{22} - \pi_{32}) d_{1x} \sigma_2 + n^3/2 (\pi_{11} - \pi_{31}) (d_x - d_{1x}) \sigma_1, \\
 \delta\Delta n_x^o d_x &= n^3/2 \cdot (\pi_{23} - \pi_{33}) d_{1x} \sigma_3 + n^3/2 (\pi_{13} - \pi_{33}) (d_x - d_{1x}) \sigma_3, \\
 \delta\Delta n_y^e d_y &= n^3/2 \cdot (\pi_{11} - \pi_{31}) d_{1y} \sigma_1 + n^3/2 (\pi_{12} - \pi_{32}) (d_y - d_{1y}) \sigma_2, \\
 \delta\Delta n_y^o d_y &= n^3/2 \cdot (\pi_{13} - \pi_{33}) d_{1y} \sigma_3 + n^3/2 (\pi_{23} - \pi_{33}) (d_y - d_{1y}) \sigma_3, \\
 \delta\Delta n_z^e d_z &= n^3/2 \cdot (\pi_{11} - \pi_{21}) d_{1z} \sigma_1 + n^3/2 (\pi_{12} - \pi_{22}) (d_z - d_{1z}) \sigma_2, \\
 \delta\Delta n_x^o d_x &= n^3/2 \cdot (\pi_{22} - \pi_{32}) d_{1x} \sigma_2 + n^3/2 (\pi_{11} - \pi_{31}) (d_x - d_{1x}) \sigma_1.
 \end{aligned} \tag{4.49}$$

Якщо домени проходять зразок наскрізь, то слід урахувувати спільну товщину і різні площі освітленої ділянки зразка, що для осі Z можна описати як

$$\begin{aligned}
 (S_1 + S_2)\Delta n_Z &= S_1 n^3/2(\pi_{11} - \pi_{21})\sigma_1 + S_2 n^3/2(\pi_{12} - \pi_{22})\sigma_2, \\
 (S_1 + S_2)\Delta n'_Z &= S_1 n^3/2(\pi_{12} - \pi_{22})\sigma_2 + S_2 n^3/2(\pi_{11} - \pi_{21})\sigma_1, \\
 \Delta n''_Z &= S_1 n^3/2(\pi_{13} - \pi_{23})\sigma_3 + n^3/2(\pi_{23} - \pi_{13})\sigma_3.
 \end{aligned}
 \tag{4.50}$$

В останньому випадку простежується тотожність $\delta\Delta n_x + \delta\Delta n_y + \delta\Delta n_z = 0$, що відповідає зразку, стиснутому по осі Z (це буде ніби інший кристал). Для інших напрямків стискання не вдається на полідоменному кристалі реалізувати ситуацію, коли всі домени кристала знаходяться під одною за назвою напругою (бо, наприклад, напруга σ_x для домена 1 буде напругою σ_y для домена 2) і відповідні тотожності не можуть бути записані.

Невідомими у (4.49) та (4.50) є не лише комбінації п'єзооптичних коефіцієнтів, але й площі пучків, що проходять через домени різної поляризації S_1 та S_2 , або товщини цих доменів по ходу променя d_{1i} та $d_{2i} = d_i - d_{1i}$ ($i = 1, 2, 3$). Співвідношення d_{1z} та d_{2z} можна отримати на базі спонтанних змін двоприменезаломлення δn_z , яке для монодоменого зразка має дорівнювати $2\delta n_0 = (n_0 + \delta n_0) - (n_0 - \delta n_0)$, що через різницю ходу Δ зведеється до виразу

$$d_z \delta n_z = (d_z - d_{1z})\delta n_0 - d_{1z}\delta n_0 = (d_z - d_{1z})\delta n_0 + d_{1z}(-\delta n_0) = (d_z - 2d_{1z})\delta n_0. \tag{4.51}$$

Співвідношення товщин доменів і площ променів можна певним чином оцінити за візуалізованою доменною структурою. Звичайно, найчистіше експеримент виглядатиме на монодоменозованому зразку, що не завжди легко зробити, а, крім того, в цьому разі слід урахувати “перехресні” впливи електричного і механічного полів. Для проведення прецизійних вимірювань матиме значення наявність навіть дрібних доменів, які важко виклинюються полем.

На жаль, і ці умови не є остаточними. Аналіз числових характеристик пружності змушує враховувати баричні зміни розмірів зразка, оскільки складові співвідношення

$$\frac{\partial \Delta_i}{\partial \sigma_j} = \frac{\partial (d_i \delta n_i)}{\partial \sigma_j} = d_i \frac{\partial \delta n_i}{\partial \sigma_j} + \delta n_i \frac{\partial d_i}{\partial \sigma_j} \tag{4.52}$$

є величинами одного порядку ($1 \cdot 10^{-7}$).

Для осі X кристалів KDP, що мають двоприменезаломлення $4 \cdot 10^{-2}$, перший доданок більший за другий у п'ять разів. Якщо ж проявляються коефіцієнти Пуассона, які менші одиниці, вплив другого доданка зменшується, а загалом мають бути враховані обидва доданки, які часто відрізняються також знаками (4.49).

У випадку одновісних тисків експеримент ставлять так, що можуть бути враховані лише механічні деформації, описувані коефіцієнтами Пуассона, що дещо зменшує вклад другого доданка (4.52), а для кристалів з малим двоприменезаломленням ($\Delta n \sim 10^{-3}$) цим доданком можна знехтувати.

Які ж висновки все-таки можна зробити на підставі досліджень баричних змін різниці ходу $\Delta = d \cdot \delta n$ полідоменних зразків типу KDP?

1. Насамперед – пояснити експериментально отримане спонтанне двопронезаломлення (по суті різницю ходу), що виникає на ненапруженому зразку. Такі залежності мають йти симетрично відносно лінії $\Delta n(T)$ у парафазі. Їхня несиметричність або однаковий знак свідчать про описану вже уніполярність зразка (4.50).
2. Можна пояснити баричні зміщення температури ФП у разі одновісного стискання та їхні відмінності від аналогічного зміщення під час гідростатичного стискання зразка [78].

Дійсно, якщо індуковану різницю ходу пов'язувати зі зміною спонтанної поляризації, то зростання P_c вестиме до підвищення температури ФП, а зменшення P_c – до зниження T_c .

За (4.49), можна очікувати різних за величиною і за знаком зміщень T_c у разі дії різних за напрямком одновісних тисків, так що індуковану різницю ходу (і поляризацію) “компенсуємо” зміною температури зразка. Вимірювання тут зводять до реєстрування змін температури, за яких різниця ходу набуде вихідного (наявне до навантаження при ФП) значення. Цей же результат можна б отримати на базі фіксації низки температурних і баричних змін двопронезаломлення та формули, отриманої шляхом диференціювання неявної функції $\delta \Delta n$ або $(\delta \Delta n d)$

$$\frac{\partial T_c}{\partial \sigma} = - \frac{\partial \delta n}{\partial \sigma} \cdot \frac{\partial T}{\partial \delta n} . \quad (4.53)$$

Треба мати на увазі, що у полідоменних зразках може простежуватися компенсація різниць ходу, створюваних окремими антипаралельними доменами на шляху променя, що і приводитиме до невірних числових значень $\partial T_c / \partial \sigma$. Зокрема, у випадку повної компенсації різниці ходу може скластись ілюзія браку баричного зміщення ФП.

3. Як виглядатимуть з цієї точки зору зміщення ФП у випадку гідростатичного стискання можна судити за змінами різниць ходу, які визначають за такими виразами без урахування баричних змін розмірів зразків:

$$\begin{aligned} \delta \Delta n_x d_x &= n^3/2 \{ [d_x(\pi_{33} + \pi_{32} - \pi_{31}) + (\pi_{21} + \pi_{23} - \pi_{12}) + d_{lx}[\pi_{11} + \pi_{21} - \pi_{31}) - \\ &\quad - (\pi_{11} + \pi_{21} + \pi_{23})\sigma_{\text{гідро}}] \} = d_x \partial \Delta n_x / \partial T \cdot \Delta T, \\ \delta \Delta n_y d_y &= n^3/2 \{ [d_y(-\pi_{21} + \pi_{22} + \pi_{23}) - (\pi_{21} + \pi_{32} + \pi_{33}) + d_{ly}[\pi_{11} + \pi_{21} + \pi_{31}) - \\ &\quad - (\pi_{12} + \pi_{22} + \pi_{23})\sigma_{\text{гідро}}] \} = d_y \partial \Delta n_y / \partial T \cdot \Delta T, \\ \delta \Delta n_z d_z &= n^3/2 \{ [d_z(-\pi_{11} - \pi_{12} + \pi_{13}) - (\pi_{21} + \pi_{22} - \pi_{23}) + 2d_{lz}[\pi_{11} - \pi_{13} + \pi_{21} - \\ &\quad - \pi_{23})\sigma_{\text{гідро}}] \} = d_z \partial \Delta n_z / \partial T \cdot \Delta T. \end{aligned} \quad (4.54)$$

Оскільки зміщення температури ФП не має залежати від напрямку просвічення зразка, тобто від назви вимірюваного Δn_i , то

$$\begin{aligned} \sigma_r \partial(\Delta n \cdot d_i) / \partial \sigma &= (\partial \Delta n / \partial d_i + \Delta n_i \cdot \partial d_i / \partial \sigma) \sigma_r = \partial(\Delta n \cdot d) / \partial T \cdot \Delta T_c = \\ &= (\Delta n \cdot \partial d / \partial T + d \cdot \partial \Delta n / \partial T) . \end{aligned} \quad (4.55)$$

Ці вирази можуть бути ще спрощені на основі тотожності $(\pi_{1i} + \pi_{2i} + \pi_{3i}) = 0$.

З наведених виразів бачимо, що всі головні індуковані різниці ходу залежать від двійникової будови (як і у разі одновісних тисків), хоча при високих тисках може наставати монодомінізація і тоді $d_{1i} = 0$. Залежно від вибраної для індикації ФП різниці ходу матимемо різні швидкості зміни Δn і різні чутливості реєстрації, однак усі вони мають “закінчуватися” в одній точці ФП, кількісне значення якої певною мірою визначатиметься чутливістю. У разі електричної індикації зміщень ФП, очевидно, використовують полярний зріз (для KDP – Z-зріз) преперату, так що про відміни чутливостей тут не йтиметься.

Якщо зразок монодомінізувати, то картину можна буде зареєструвати з найбільшою чутливістю, однак це не має впливати на величину зміщення, хіба коли зразок неуніполярний і сумарна різниця ходу дорівнює нулеві. Зрештою, це ж буде стосуватись і електричної індикації за складовою P_2 .

4. Під впливом одновісного тиску n_i кристалів KDP зростають уздовж осі тиску і зменшуються або зростають у перпендикулярній площині (останнє узгоджується з отриманими на експерименті приростами Δn_i), так що зміна густини зразка є фактором, що визначає баричні зміни n_i .
5. Без повної монодомінізації фероїків на основі оптичних вимірювань можна судити про знак і величину баричного зміщення температури ФП, вимірювати окремі п'єзооптичні коефіцієнти, знак баричних змін показників заломлення. Баричні зміни розмірів зразка $\partial d / \partial \sigma$ важливо враховувати на сильно оптично-анізотропних кристалах ($\Delta n \geq 10^{-2}$).
6. Висновки ілюструють можливі впливи двійникової будови кристалів на інтегральні оптичні характеристики і пояснюють, як їх потрібно врахувати у разі неможливості повної монодомінізації кристалів (наприклад, ніобат літію), у разі подання прецизійних кількісних характеристик кристалів та оціненні розкидання експериментальних результатів.



ВПЛИВ ЗАМІНИ ЕЛЕМЕНТІВ СТРУКТУРИ ТА ЗОВНІШНІХ ФАКТОРІВ НА ЕЛЕКТРОННУ ПОЛЯРИЗОВНІСТЬ КРИСТАЛІВ

5.1. Вплив механічного поля на показники заломлення

Показник заломлення n матеріалу для певної довжини хвилі λ є його фундаментальною характеристикою, визначають його передусім за електронними поляризовностями атомних складових сполуки. Очевидно, що дисперсія показника заломлення $n_i(\lambda)$ у широкій спектральній ділянці прозорості матеріалу містить в собі значно більше інформації про його фундаментальні характеристики, ніж його значення для однієї довжини хвилі.

Зміна показника заломлення n_i під впливом тиску зумовлена зростанням кількості частинок на одиницю довжини шляху променя та зміною їхньої взаємодії між собою.

Зміна показника заломлення під дією тиску є цікавою також у практичному плані, зокрема як засіб вивчення ФП у разі зміни температури або стиснення кристала. Баричні залежності показників заломлення вивчали, по суті, спорадично. Останнім часом увага до цих питань зростає [207, 208, 209, 214], хоча акцентують на впливі гідростатичного тиску.

Вивчали переважно жорсткі матеріали для встановлення можливості їхнього застосування як вікон апаратури, що працює під тиском. Повідомлено про зміни показника заломлення для порогової довжини хвилі $1,3 \mu\text{m}$ у мультиплетних квантових лазерних джерелах на базі InGaAsP , AlGaInAs і GaInNAs під час вимірювання спектральних мод під тиском до 15 кбар [207]. Встановлено, що в досліджуваному баричному діапазоні показник заломлення в середньому

зменшується на 4%. В кристалах сапфіру, затиснутих вздовж a -осі до тисків 190 кбар з метою вивчення можливості їхнього використання як оптичних вікон і для швидкісних інтерферометричних вимірювань, встановлено, що показник заломлення для довжини світлової хвилі 514,5 нм лінійно зменшується зі зростанням гідростатичного тиску. Отримані дані дали змогу визначити фотопружні константи p_{12} , p_{31} , та p_{41} . [208]. Встановлено, що до тисків 100 кбар показник заломлення нелінійно залежить від густини. Під час стискання він зменшується надзвичайно слабко, на противагу до розтягу, де ці зміни є більші. Встановлено, що під час дії гідростатичного тиску на перовськітоподібний кристал KMgF_3 показник заломлення монотонно зростає $dn/dp = 2,46 \cdot 10^{-4} \text{ К} \cdot \text{бар}^{-1}$ для $\lambda = 589,3 \text{ нм}$, а діелектрична проникливість ϵ для 10 кГц зменшується [214].

Оскільки під час дії гідростатичного тиску зменшується об'єм кристала, збільшується його густина, то відповідно показник заломлення має зростати. Деякі експериментальні результати засвідчують такі зміни.

Дія одновісного тиску на рефрактивні властивості електронних кристалів зумовлена зміною симетрії кристала та анізотропними змінами віддалі між ними у різних напрямках. Для анізотропних кристалів стискання вздовж певного кристалофізичного напрямку не завжди приводитиме до зростання густини диполів певної орієнтації і показників заломлення в усіх напрямках. Такі міркування стимулювали дослідження впливу одновісного тиску на показники заломлення фероїків, відомих анізотропією та багатьма своїми властивостями.

5.1.1. Барична зміна показників заломлення кристалів $(\text{NH}_4)_2\text{BeF}_4$

Розглянемо вплив одновісних тисків на показники заломлення фероїків, для яких досліджено температурні й спектральні залежності двопроемно-незаломлення. Почнемо з кристала $(\text{NH}_4)_2\text{BeF}_4$. Аналізували баричні зміни головних показників заломлення кристала ФБА на основі наведених вище результатів обчислень п'єзооптичних коефіцієнтів з використанням формули

$$n_i(\lambda, T) = n_{io}(\lambda, T) - \frac{1}{2} \pi_{im}(\lambda, T) \sigma_m n_{io}^3(\lambda, T), \quad (5.1)$$

де n_{io} – показник заломлення механічно вільного кристала ФБА.

Зауважимо, що цей метод дає можливість проаналізувати поведінку головних показників заломлення під дією різних тисків (особливо поведінку n_i під дією σ_i) у широкому спектральному діапазоні. Відомий безпосередній інтерференційно-оптичний метод [69] дає змогу дослідити поведінку показників заломлення n_i під впливом тисків σ_m ($i \neq m$) лише для однієї довжини хвилі, але він є складніший в експериментальному виконанні.

На рис. 5.1 зображено баричні залежності показників заломлення $n_i(\lambda)$ кристала ФБА за кімнатної температури для різних напрямків дії одновісного тиску. Як видно з рисунка, одновісні тиски у різних напрямках спричиняють головню збільшення показників заломлення і лише n_y та n_z дещо зменшуються за тиску σ_y .

Виявлено дещо більшу чутливість показників заломлення до дії одновісних тисків в УФ-ділянці спектра (табл. 5.1) порівняно з довгохвильовою ділянкою спектра.

За одержаними спектральними залежностями $n_i(\lambda, \sigma)$ з використанням співвідношень (1.46) і (1.47) розраховано електронні поляризованості α_i і молярні рефракції R_i механічно-затиснутого кристала ФБА для $\lambda = 500$ нм. В табл. 5.1 наведено баричні зміни показників заломлення кристалів ФБА.

Як відомо, одновісні тиски ~ 100 бар переважно збільшують молярні рефракції (в середньому на $3-5 \cdot 10^{-3}$) і електронну поляризованість кристала.

За кімнатної температури структуру кристала ФБА описують просторовою групою симетрії $Pnma$ [1]. У цьому випадку тетраедричні групи VeF_4 дещо спотворені, а спотворення двох нееквівалентних амонійних іонів відрізняється досить сильно. Загалом структуру ФБА можна розглядати як частково розупорядковану щодо малих поворотів груп VeF_4 переважно навколо псевдогексагональної осі. Очевидно, одновісні тиски змінюють ступінь спотворення структури кристала, що проявляється у зростанні електронної поляризованості.

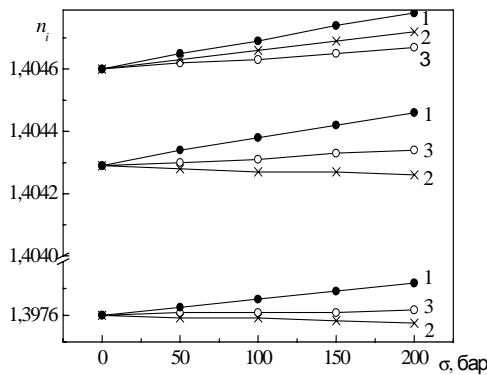


Рис. 5.1. Барична залежність показників заломлення кристала $(NH_4)_2VeF_4$ за кімнатної температури для $\lambda = 500$ нм:

- 1 – σ_x ;
- 2 – σ_y ;
- 3 – σ_z .

Використовуючи залежності $n_i(\lambda, \sigma)$, обчислено параметри УФ (λ_{0i} , B_{1i}) та ІЧ (B_{2i}) осциляторів за двочленною формулою Зельмейєра (2.12). Доведено, що

одновісні тиски здебільшого зменшують ефективну силу УФ-осцилятора і незначно зростає сила ІЧ-осцилятора та значно зміщується ефективний центр УФ-смуги поглинання в довгохвильову ділянку спектра (для тиску σ_x воно найбільше) в середньому зі швидкістю $\partial\lambda_{0i}/\partial\sigma_m = 5-7 \cdot 10^{-3}$ нм/бар.

Таблиця 5.1

Баричні зміни показників заломлення кристалів ФБА за кімнатної температури (10^{-7} , бар $^{-1}$), $\lambda = 500$ нм

$\partial n_i / \partial \sigma_j$	X	Y	Z
$\partial n_i / \partial \sigma_x$	9,0	5,5	8,5
$\partial n_i / \partial \sigma_y$	6,0	-2,1	-1,0
$\partial n_i / \partial \sigma_z$	3,5	1,1	4,5

Збільшення абсолютного значення показника заломлення під дією тиску зумовлено зменшенням ефективної сили УФ-осцилятора і зсувом ефективного центру відповідної смуги поглинання в довгохвильову ділянку спектра (або навпаки). Справді, на основі (2.12), отримаємо

$$\frac{dn_i}{d\sigma_m} = \frac{1}{2n_i} \left\{ \frac{\lambda^2 \lambda_{01}}{\lambda^2 - \lambda_{01}^2} \left(\frac{\partial B_1}{\partial \sigma_m} \lambda_{01} + \frac{2B_1 \lambda^2}{\lambda^2 - \lambda_{01}^2} \frac{\partial \lambda_{01}}{\partial \sigma_m} \right) + \left[\frac{\lambda^2 \lambda_{02}}{\lambda^2 - \lambda_{02}^2} \left(\frac{\partial B_2}{\partial \sigma_m} \lambda_{02} + \frac{2B_2 \lambda^2}{\lambda^2 - \lambda_{02}^2} \frac{\partial \lambda_{02}}{\partial \sigma_m} \right) \right] \right\}. \quad (5.2)$$

Тут звернено увагу на те, що під впливом механічного навантаження змінюється сила осциляторів та зміщуються центри відповідних смуг поглинання. Якщо для досліджуваного кристала центр смуги поглинання λ_{02} знаходиться в далекій ІЧ-ділянці, то змінами $\frac{\partial \lambda_{02}}{\partial \sigma_m}$ і $\frac{\partial B_2}{\partial \sigma_m}$ можна знехтувати і для випадку

$dn_i/d\sigma_m > 0$ маємо

$$\frac{\partial \lambda_{0i}}{\partial \sigma_m} > - \frac{\lambda_{0i} (\lambda^2 - \lambda_{0i}^2)}{2B_i \lambda^2} \frac{\partial B_i}{\partial \sigma_m}. \quad (5.3)$$

За характером змін показників заломлення під впливом одновісного тиску можна встановити характер змін сил осциляторів, що визначають рефрактивні властивості кристала.

Температурні залежності показників заломлення кристала ФБА, який знаходиться під дією одновісного тиску, засвідчили, що характер змін $n_i(T)$ у парафазі від тиску суттєво не змінюється. Одновісний тиск майже паралельно зміщує криві $n_i(T)$ для незатиснутого кристала. У НФ виявлено дещо більшу темпе-

ратурну чутливість показників заломлення кристалів під тиском, особливо n_y . У ПФ зміни всіх $n_i(T)$ майже лінійні з різними від'ємними температурними коефіцієнтами, як це видно з табл. 5.2.

Під час переходу з неполярної в НФ зміниться температурний коефіцієнт dn_i/dT (для n_z він мінімальний). Одновісний тиск збільшує крутизну нахилу $n_i(T)$, а в НФ впливає на просторове впорядкування солітонної структури, тому що веде до зростання показників заломлення.

Таблиця 5.2

Коефіцієнти температурних змін показників заломлення кристала
ФБА для різних напрямків тиску в парафазі для $\lambda = 500$ нм

n_i	$-dn_i/dT, 10^{-5} \text{ K}^{-1}$		
	σ_x	σ_y	σ_z
X	4,2	4,3	4,3
Y	0,6	0,4	0,4
Z	2,3	1,8	2,1

Аналіз спонтанних приростів δn_y під впливом тиску σ_x засвідчив, що в НФ δn_y^s визначають головню за параметром порядку (65–70%). У СФ зростання нахилу цих кривих під впливом одновісного тиску зумовлено баричними змінами P_s і χ^s , хоча співвідношення між вкладами від спонтанної деформації і поляризації в спонтанні прирости δn_y суттєво не змінюються [265]. Зростання χ^s під впливом тиску очевидне і зумовлене зміною впорядкування структури кристала як від зміни теплового, так і механічного полів. Відомо [99, 178], що в метастабільному хаотичному стані кристала виникає синусоїдальна “заморожена” хвиля компоненти поляризації P_c уздовж осі X. Тиск σ_x зменшує період і зростання амплітуди хвилі поляризації, що зумовлює зростання сумарного дипольного моменту зразка.

Виділяється поведінка $n_i(\sigma)$ у температурному діапазоні 290–320К (рис. 5.2). Виявлено, що $n_x(T)$ і $n_z(T)$ за температури $T = 310$ К і $\lambda = 500$ нм перетинаються, тобто в кристалі виникає ізотропна точка ($n_x = n_z = 1,40384$) й на відміну від температурного діапазону 181–300 К тут виявлено значно більшу баричну чутливість n_i . Одновісний тиск σ_z збільшує n_x і n_z , причому для $T = 294$ К $\delta n_x = 2,3 \cdot 10^{-4}$ і $\delta n_z = 3,6 \cdot 10^{-4}$. Точка перетину кривих $n_x(T)$ і $n_z(T)$ простежується також за температури $T = 304$ К, а $n_x = n_z = 1,40442$. Одновісний тиск слабше збільшує відповідні показники заломлення: $\delta n_x = 1,7 \cdot 10^{-4}$ і $\delta n_z = 1,3 \cdot 10^{-4}$ для $T = 294$ К. Точка перетину кривих $n_x(T)$ і $n_z(T)$ у цьому разі простежувалась би при $n_x = n_z = 1,40386$.

Отже, одновісний тиск σ_x зсуває ізотропну точку в бік більш високих температур, а σ_z – у бік нижчих. Прикладання одновісних тисків розширює температурний діапазон існування ІЗД при постійній довжині хвилі.

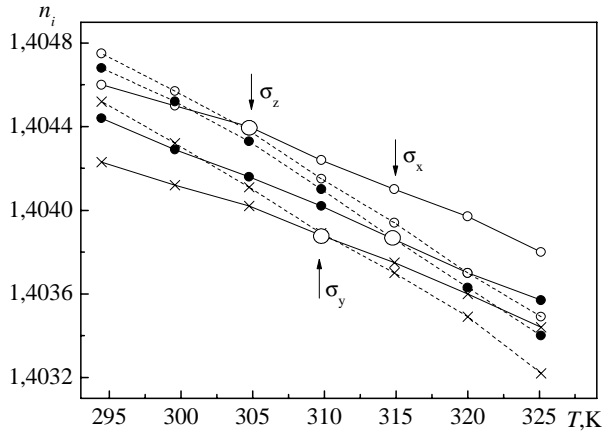


Рис. 5.2. Температурні залежності показників заломлення кристалів $(\text{NH}_4)_2\text{BeF}_4$ для $\lambda = 500$ нм: штрихова лінія n_x ; суцільна лінія n_z ; -●-●- $\sigma_x = 200$ бар; -x-x- $\sigma_i = 0$; -o-o- $\sigma_z = 200$ бар

5.1.2. Поведінка показників заломлення кристалів групи ABSO_4 під впливом тисків

Подивимось до яких змін веде заміна тетраедричної підрешітки, що містить водень, та інші заміни на прикладі кристала RbNH_4SO_4 . На рис. 5.3 відображено залежності головних показників заломлення n_i кристалів РАС за кімнатної температури для $\lambda = 500$ нм і різних напрямків дії механічної напруги. Показники заломлення головно зростають, лише n_y під впливом тиску σ_x і σ_z зменшуються. В УФ-ділянці спектра виявлено велику чутливість n_i до впливу тиску, що пов'язано зі значною дисперсією абсолютних п'єзоконстант.

Для напрямків світла вздовж осей X, Y, Z (відповідно) з отриманих залежностей $n_i(\lambda, \sigma)$ розраховано зміну електронної поляризованості α_i і питомої рефракції R_i механічно-деформованих кристалів РАС для $\lambda = 500$ нм (див.: табл. 16, див.: Додаток) [116]. Встановлено, що одновісні тиски $\sigma_i \sim 200$ бар збільшують рефракцію (в середньому на $\sim 1 \cdot 10^{-2} \text{ см}^3$), змінюють ступінь упорядкування структури кристала, ведуть до незначної деформації і поворотів тетраедричних кістяків SO_4^{2-} і NH_4^+ та зміщення іонів Rb^+ .

Використовуючи залежності $n_i(\lambda, \sigma)$, за формулою Зельмейера розраховано баричні зміни параметрів ультрафіолетових (λ_{0i} , B_i) осциляторів (див.: табл. 16, Додаток). Встановлено, що баричне збільшення n_i зумовлено зменшенням сили ефективного УФ-осцилятора і зміщенням центру ефективного УФ-смуги погли-

нання в довгохвильову ділянку спектра ($d\lambda_{0i}/d\sigma_m \sim 0,08-0,12 \text{ \AA}/\text{бар}$) і відповідно зменшення абсолютного n_i зумовлено зростанням сили ефективного УФ-осцилятора і зміщенням центру ефективної УФ-смуги поглинання в короткохвильову ділянку спектра.

Розглянемо поведінку показників заломлення n_x і n_z кристалів РАС під впливом одноосісних напруг σ_x і σ_z . Криві $n_x(T)$ і $n_z(T)$ вільного кристала перетинаються за температури $T = 194 \text{ K}$ і $\lambda = 500 \text{ нм}$ ($n_x = n_z = 1,52487$), тобто наявна точка ІЗД. Тиск $\sigma_x = 200 \text{ бар}$ збільшує n_x і n_z : $\delta n_x = 0,54 \cdot 10^{-4}$ і $\delta n_z = 0,71 \cdot 10^{-4}$, однак точка перетину кривих $n_x(T)$ і $n_z(T)$ (температура $T = 187 \text{ K}$) зміщується в бік більших показників заломлення і менших температур: $n_x = n_z = 1,52515$ за (рис. 5.3, б).

Одноосісний тиск $\sigma_z = 200 \text{ бар}$, навпаки, зменшує абсолютні значення n_i : $\delta n_x = -0,45 \cdot 10^{-4}$ і $\delta n_z = -0,41 \cdot 10^{-4}$, причому точка перетину кривих $n_x(T)$ і $n_z(T)$ зміщується в бік вищих температур ($n_x = n_z = 1,52462$ і $T = 200 \text{ K}$), тобто одноосісний тиск σ_x зміщує ІЗД у бік нижчих температур, а σ_z – в бік вищих.

Прикладання одноосісних тисків розширює температурний діапазон існування точки ІЗД за постійної довжини хвилі або спектральний діапазон за постійної температури. Значні зміни показників заломлення під впливом напруг в області існування точки ІЗД свідчать про суттєву деформацію оптичної індикатриси кристала.

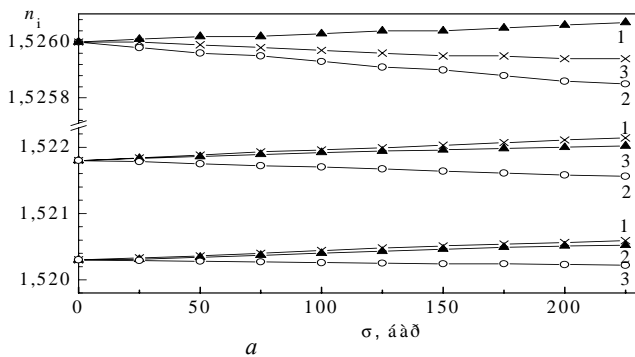
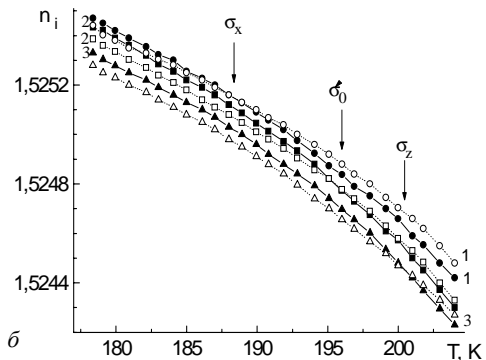


Рис. 5.3. Баричні (а) за температури $T = 294 \text{ K}$ та температурні (б) залежності показників заломлення n_i кристалів RbNH_4SO_4 для $\lambda = 500 \text{ нм}$: 1 – $\sigma_x = 200 \text{ бар}$, 2 – $\sigma = 0 \text{ бар}$, 3 – $\sigma_z = 200 \text{ бар}$, n_x – штрихування, n_z – суцільні лінії відповідно



Проаналізуємо зміну показників заломлення під впливом різних параметрів порядку. Розглянемо такі впливи на прикладі кристала LiKSO_4 (ЛКС). На рис. 5.4 зображено спонтанні прирости показників заломлення кристала LiKSO_4 . Як видно з рисунка, внески від спонтанної деформації в НФ зростають від 5% за температури 250 К до 48% – 185 К. Внески від параметра порядку на початку фази є домінуючими, потім параболічно зменшуються. Цікавою є рівність внесків від δn_z^λ і δn_z^ρ за температури 185 К. ФП за цієї температури супроводжується виникненням спонтанної поляризації, внески δn_z^R від якої становлять 1–2%, що засвідчує той факт, що кристал LiKSO_4 є невластним сегнетоелектриком [182]. Під час ФП значно збільшуються спонтанні прирости δn_z^i . Внески від δn_z^λ збільшуються параболічно, водночас у всій досліджуваній ділянці сумірної фази внески від δn_z^λ становлять 85–95%, що свідчить про сегнетоеластичність фази. Внески від δn_z^ρ під час ФП незначно зменшуються: від $2 \cdot 10^{-4}$ до $1.5 \cdot 10^{-4}$ за абсолютною величиною, а потім збільшуються.

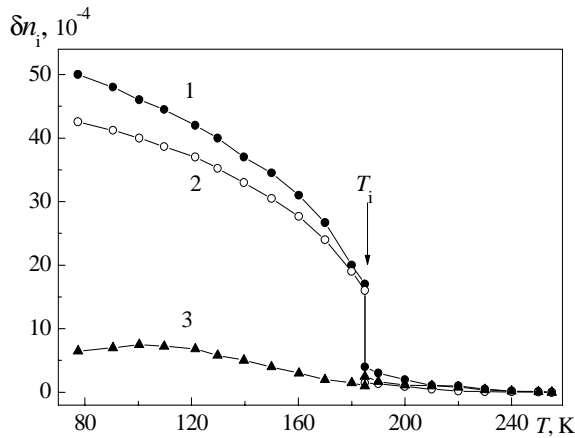


Рис. 5.4. Температурні залежності спонтанних приростів показників заломлення кристалів LiKSO_4 для $\lambda = 500$ нм: 1 – δn_i , 2 – внески від спонтанної деформації δn_i^λ , 3 – внески від параметра порядку δn_i^ρ .

За температури $T \sim 100$ К спостерігають зменшення внесків від δn_z^ρ . Спостережувані зміни $\delta n_z^\rho(T)$ в НФ і СФ також можуть бути аналогічно до LiRbSO_4 пояснені в разі врахування їхньої пропорційності четвертому і шостому степеням параметра порядку.

В цьому випадку внески можуть бути описані як

$$\delta n_z^p \approx \omega_1 \rho^2 + \omega_2 \rho^4 + \omega_3 \rho^6 \quad (5.4)$$

Згинання і наступне зменшення з температурою δn_z^p може бути зумовлено наявністю метастабільного хаотичного стану, якому відповідає температурний діапазон збільшення δn_z^p .

Використовуючи температурні залежності спонтанних приростів показників заломлення, розрахували критичний індекс для ФП другого роду шляхом побудови залежності $\ln \delta n \approx f(\ln(T - T_i))$. У нашому випадку він дорівнює $\alpha' = 0,51$. Критичний індекс, розрахований з температурних залежностей спонтанних деформацій становить $\alpha'' = 0,56$, що добре узгоджується з α' .

Встановлено, що дисперсія n_i кристалів LiKSO_4 під впливом одновісних тисків суттєво не змінюється ($dn_d/d\lambda = 3,32 \cdot 10^{-4}$ і $3,29 \cdot 10^{-4}$, а $dn_c/d\lambda = 3,47 \cdot 10^{-4}$ і $3,51 \cdot 10^{-4}$ у ділянці $\lambda = 300$ нм для механічно-вільного й одновісно затиснутого ($\sigma_z = 200$ бар) зразків (рис. 5.5).

Як і в кристалах $(\text{NH}_4)_2\text{BeF}_4$ і RbNH_4SO_4 , цікавою є барична поведінка показників заломлення в ділянці точки ІЗД. Як було зауважено в розділі 2, точка ІЗД у цьому кристалі виникає в результаті перетину кривих $n_c(\lambda)$ і $n_a(\lambda)$ за кімнатної температури і $\lambda \sim 280$ нм, причому $n_c = n_a = 1,50714$.

Одновісний тиск $\sigma_z = 200$ бар зсуває точку перетину кривих $n_c(\lambda)$ і $n_a(\lambda)$ бік менших довжин хвиль: $n_c = n_a = 1,51492$ при $\lambda \sim 265$ нм, що означає баричне зміщення точки ІЗД. Для напрямків світла вздовж осей X, Y, Z відповідно з отриманих залежностей $n_i(\lambda, \sigma)$ розраховано зміни електронної поляризованості α_i і питомої рефракції R_i механічно-деформованих кристалів LiKSO_4 для $\lambda = 500$ нм (табл. 17, див.: Додаток). Встановлено, що одновісні тиски до $\sigma_i \sim 200$ бар збільшують рефракцію (в середньому на $\sim 2 \cdot 10^{-2}$ см³) і електронну поляризованість кристала ($\sim 2-3 \cdot 10^{-26}$ см³) [285].

Ймовірно, одновісні тиски змінюють ступінь упорядкування структури кристала і ведуть до незначної деформації і поворотів тетраедричного кістяка SO_4^{2-} , а також зміщення іонів Li^+ і K^+ , що проявляється в зміні рефракцій і електронних поляризованостей.

На рис. 5.6 відображено температурні зміни спонтанних приростів показників заломлення δn_i^s кристалів LiRbSO_4 , отриманих як різниця між показниками заломлення в області температур нижче T_i і прямолінійною екстраполяцією $n_c(T)$ з парафази. Як видно з рисунка, найсуттєвіші зміни δn_i^s виявлено в НФ: зростання δn_i становить $\sim 0,5 \cdot 10^{-3}$, тоді як в сумірній фазі вони майже не змінюються з температурою. Величина стрибка δn_i^s під час ФП НФ–СФ незначна і становить $\sim 0,05 \cdot 10^{-3}$. ФП із фази III у фазу IV і з фази IV

у фазу V супровожують значні стрибкоподібні зміни: $\Delta n_i^s \sim 3,3 \cdot 10^{-4}$ (458 K) і $\delta n_i^s \sim 8,2 \cdot 10^{-4}$ [224, 285].

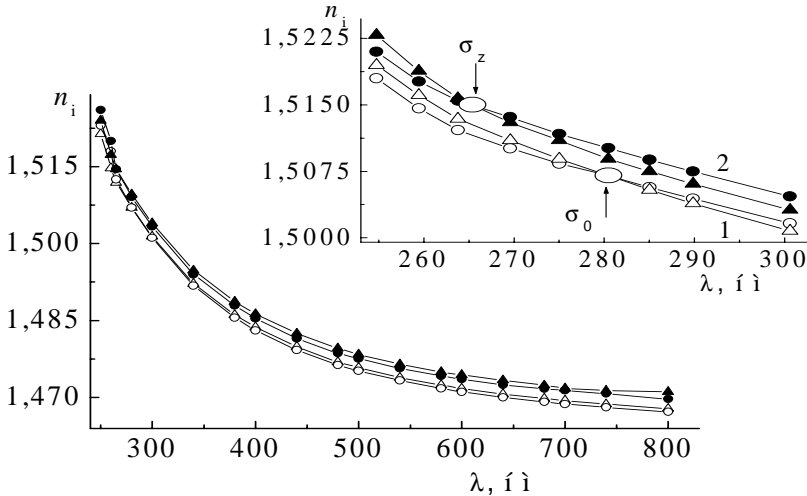


Рис. 5.5. Дисперсія показників заломлення механічно-вільного (світлі точки) і механічно затиснутого (темні точки) кристала LiKSO_4 .
На вставці – дисперсія в околі точки ІЗД, 1 – n_c , 2 – n_a

Результати аналізу внесків від різних ефектів у температурні зміни n_i кристалів LiRbSO_4 відображено на рис. 5.6. Як видно з рисунка, в НФ основний внесок (~60%) дає пружнооптичний ефект. Внески від квадратичного ЕОЕ незначні і становлять ~2%, що добре узгоджується з припущенням про практичну рівність нулю макроскопічного значення P_c у НФ. Внески від параметра порядку в температурні зміни показників заломлення кристала ЛРС у НФ становлять ~40%, тобто в НФ кристала ЛРС значний вплив на формування температурних змін показників заломлення мають зміни параметрів елементарної ґратки, а також зміни параметра порядку, які, своєю чергою, пов'язані зі зміною хвильового вектора модуляційної хвилі, виникненням солітонної ґратки і зміною густини солітонів.

У сумірній фазі внески від спонтанної поляризації залишаються майже незмінними, тоді як внески від спонтанної деформації зростають (~60%). Внески від параметра порядку в СФ з пониженням температури спочатку залишаються також майже незмінними, а потім ($T \sim 467$ K) зменшуються до нуля за температури $T = 458$ K, а внески від спонтанної поляризації з пониженням температури зростають до 40%.

Отже, в сумірній фазі зміни $n_i(T)$ передусім визначають за температурними змінами спонтанної поляризації, а також залишковими внесками від солітонної структури.

ФП за температури 458К супроводжується як різкою зміною δn_i , так і зростанням внесків від квадратичного ЕОЕ. В фазі III внески від спонтанної поляризації суттєво зростають (~55–60%), засвідчуючи сегнетоелектричність фази. Внески від спонтанної деформації з пониженням температури поступово зменшуються до ~40%, тобто зміна з температурою спонтанної поляризації є визначальною в температурних залежностях показників заломлення в цій фазі.

Температурна поведінка квадрата параметра порядку має вигляд $\rho_{HF}^2 \approx (T_i - T)^\beta$, де β – критичний індекс. Таку ж поведінку мають і спонтанні деформації $u_i \sim (T_i - T)^\beta$. На підставі наведених у розділі 2 результатів температурної поведінки спонтанних приростів лінійного розширення, знайдено, що $\beta \sim 0,44 \pm 0,1$.

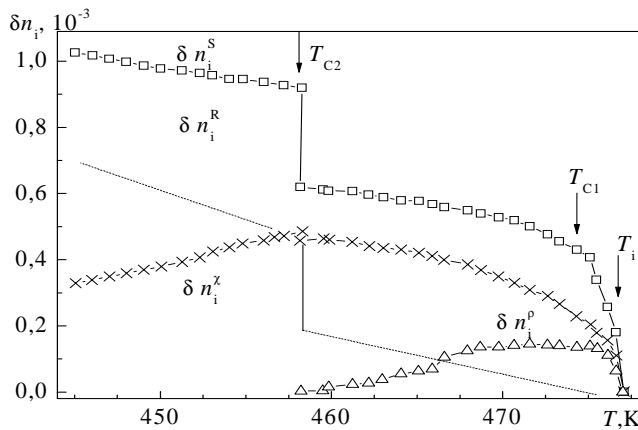


Рис. 5.6. Температурні зміни спонтанних приростів показників заломлення кристалів LiRbSO_4 для $\lambda = 500$ нм:

δn_i^X – внески від спонтанної деформації,

δn_i^R – від спонтанної поляризації,

δn_i^P – від параметра порядку

На рис. 5.7 зображено дисперсійні залежності показників заломлення n_x і n_y за кімнатної температури для механічно вільних і одновісно затиснутих кристалів $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ (CA). Як видно з рисунка, в спектральній ділянці 300–700 нм дисперсія $n_i(\lambda)$ механічно вільних і затиснутих кристалів нормальна й у разі наближення до краю поглинання різко зростає. Встановлено, що одновісні тиски

не змінюють характер кривих $n_i(\lambda)$: при тисках величиною $\sigma_m \sim 150$ бар показники заломлення, в середньому, зростають на $2-5 \cdot 10^{-4} \left(\frac{\partial n}{\partial \lambda} \approx 3 \cdot 10^{-6} \text{ бар}^{-1} \right)$.

Розглянемо зв'язок $n_i(\lambda, \sigma)$ з характеристиками кристала, які впливають з дисперсійної формули Зельмейєра (2.12) і формули Лорентц–Лоренца (1.46, 1.47). Використовуючи отримані залежності $n_i(\lambda, \sigma)$, розраховано параметри, подані в табл.17 (див.: Додаток). Розраховані рефракції кристалів СА добре узгоджуються з сумою окремих рефракцій елементів структури

$$R_{(NH_4)_2SO_4} \Rightarrow 2R_{NH_4^+} + R_{SO_4^{2-}} = 11,96 + 14,5 = 25,46 \text{ см}^3$$

і свідчать про те, що катіони NH_4^+ дають значний внесок ($\sim 45\%$) у загальну рефракцію досліджуваних кристалів.

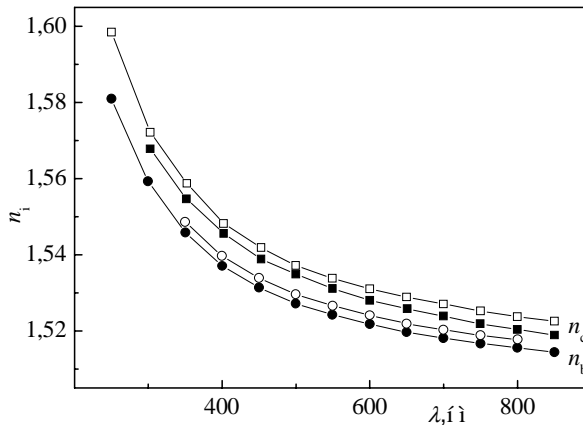


Рис. 5.7. Дисперсія по-казників заломлення n_i кристалів $(NH_4)_2SO_4$ за кімнатної температури для різних напрямків тиску (світлі точки – механічно вільний кристал, темні точки – механічно затиснутий одновісними тисками σ_x і $\sigma_z = 100$ бар)

Порівняння параметрів оптичної індикатриси кристалів $(NH_4)_2SO_4$ з ізоморфними кристалами K_2SO_4 , Rb_2SO_4 і $RbNH_4SO_4$ засвідчило такі зміни під час катіонного заміщення. Так, заміна $(NH_4)^+ \rightarrow Rb^+$ стає причиною зростання показників заломлення в середньому на $3-5 \cdot 10^{-3}$, зміщення λ_{ox} приблизно на 7 нм у бік коротших, а λ_{oz} – на 3 нм у бік довших довжин хвиль. У такому разі електронна поляризованість зростає на $0,2-0,3 \cdot 10^{-24} \text{ см}^3$, а питома рефракція – на $0,3-0,7 \text{ см}^3$. Заміна $K^+ \rightarrow NH_4^+$, своєю чергою, веде до зменшення n_i на $3-6 \cdot 10^{-3}$, а λ_{oi} зміщується в короткохвильову ділянку спектра на 4–7 нм. Електронна

поляризованість і питома рефракція зменшуються на $0,03\text{--}0,07 \cdot 10^{-24} \text{ см}^3$ і $0,005\text{--}0,01 \text{ см}^3$ відповідно. Заміна $\text{Rb}^+ \rightarrow \text{K}^+$ не веде до суттєвих змін n_i (зростання становить $\sim 1 \cdot 10^{-3}$), причому центри тяжіння УФ-осциляторів залежать від поляризації і зміщуються як у довгохвильову ($\lambda_{\text{ox}} \sim 4\text{--}6 \text{ нм}$), так і в короткохвильову ($\lambda_{\text{oz}} \sim 5\text{--}6 \text{ нм}$) ділянку спектра. Зміщення λ_{oi} зумовлене різною зміною сил ефективних УФ-осциляторів – зменшенням B_x на $20 \cdot 10^{-6} \text{ нм}^2$ і зростанням B_z на $22 \cdot 10^{-6} \text{ нм}^2$. Заміна $\text{K}^+ \rightarrow \text{Rb}^+$ зумовлює зменшення n_i на $4\text{--}7 \cdot 10^{-3}$, зміщення λ_{ox} в бік довгих ($\sim 3 \text{ нм}$), а λ_{oz} – в короткохвильову ($\sim 4 \text{ нм}$) ділянку спектра. Отже, зменшується питома рефракція ($\sim 1\text{--}2 \text{ см}^3$) і електронна поляризованість ($\sim 0,1\text{--}0,2 \cdot 10^{-24} \text{ см}^3$).

У разі аніонного заміщення $\text{SO}_4^{2-} \rightarrow \text{BeF}_4^{2-}$ [285] величини α_i і R_i зменшуються майже вдвічі, тому значне зменшення $n_i(\lambda)$ можна пояснити зменшенням R_i і α_i . У такому випадку внесок катіонів NH_4^+ у загальну рефракцію кристала $(\text{NH}_4)_2\text{BeF}_4$ зростає до 67 % порівняно з кристалом Ca , тобто параметри оптичної індикатрис кристала $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ чутливіші до аніонного заміщення, яке спричиняє зменшення n_i , $dn_i/d\lambda$, R_i та α_i і зміщення ефективної УФ-смуги в короткохвильову ділянку спектра. Катіонне заміщення $\text{K}^+ \rightarrow \text{Rb}^+ \rightarrow (\text{NH}_4)^+$ веде до незначного збільшення n_i , $dn_i/d\lambda$, R_i та α_i і зміщення ефективної УФ-смуги в довгохвильову ділянку спектра

З таблиці також видно, що одновісні тиски стають причиною головно зменшення ефективної сили УФ-осцилятора та зміщення ефективного центру УФ-смуги поглинання в довгохвильову ділянку спектра. Для тиску σ_z таке зміщення найбільше і в середньому дорівнює $\partial\lambda_{\text{oi}}/\partial\sigma_m = 1\text{--}3 \cdot 10^{-3} \text{ нм/бар}$.

З таблиці також видно, що тиски $\sim 150 \text{ бар}$ збільшують α_i в середньому на $\sim 2 \cdot 10^{-25} \text{ см}^3$, що за порядком величин збігаються з баричними змінами об'єму і лінійних розмірів зразка вздовж напрямку стискання, отриманих на основі закону Гука

$$(\Delta l/l_0)_i = s_{im}\sigma_m, \quad (5.5)$$

де $\Delta l/l_0$ – коефіцієнти відносного видовження. За величини тиску $\sigma_m \sim 150 \text{ бар}$ і $s_{im} \sim 10^{-11} \text{ м}^2/\text{Н}$ [26, 133] коефіцієнти $\Delta l/l_0 \sim 10^{-4}$.

За (1.36) отримаємо співвідношення

$$\frac{dR}{d\sigma} = - \left(\frac{\mu}{\rho^2} \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \frac{d\rho}{d\sigma} \right)_n + \left(\frac{\mu}{\rho} \frac{6n}{(n^2 + 2)^2} \frac{dn}{d\sigma} \right)_N, \quad (5.6)$$

яке дасть змогу оцінити внески в баричні зміни R_i складових з $\frac{\partial\rho}{\partial\sigma}$ і $\frac{\partial n}{\partial\sigma}$, за умови забезпечення сталості n і N у ході експерименту. Якщо знехтувати такою особливістю експерименту, то, використовуючи відомі числові значення

характеристик для кристалів СА [26]: $\mu = 132$ г/моль, $\rho \sim 1,77$ г/см³, $\frac{\partial \rho}{\partial \sigma} \cong s_{im} = 0,4 \cdot 10^{-10}$ бар⁻¹, $n_i = 1,5$ і $\frac{\partial n}{\partial \sigma} \cong 2 \cdot 10^{-6}$ бар⁻¹, отримаємо для першого доданка $1,8 \cdot 10^{-4}$ бар⁻¹, для другого – $5,1 \cdot 10^{-4}$ бар⁻¹, тобто геометричний фактор становить ~ 26 % від загального баричного приросту R [133].

На підставі формули Зельмейєра з одним осцилятором можна отримати такі внески у баричні зміни показників заломлення:

$$\begin{aligned} \frac{\partial n}{\partial \sigma} &\cong \frac{1}{2n} \cdot \frac{e^2}{\pi m c_0^2} \left\{ \frac{\lambda^2 \lambda_0^2}{\lambda^2 - \lambda_0^2} \left[f \frac{\partial N}{\partial \sigma} + N \frac{\partial f}{\partial \sigma} \right] + \frac{2Nf\lambda_0\lambda^4}{(\lambda^2 - \lambda_0^2)^2} \frac{\partial \lambda_0}{\partial \sigma} \right\} = \\ &= 0,03 \frac{\partial f}{\partial \sigma} + 10^{-7} f + 3 \cdot 10^{-6} f \frac{\partial \lambda_0}{\partial \sigma} \end{aligned} \quad (5.7)$$

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

Баричні зміни показників заломлення n_i дають можливість оцінити зміни ширини забороненої зони відповідно до співвідношенням Мосса [245]

$$n^4 E_g = \text{const}, \quad (5.8)$$

звідки випливає

$$\frac{\partial E_g}{\partial \sigma} = -\frac{4}{n} E_g \frac{\partial n}{\partial \sigma}. \quad (5.9)$$

За величин $\frac{\partial n}{\partial \sigma} \sim 2 \cdot 10^{-6}$ бар⁻¹, $n_i \sim 1,53$ та $E_g \sim 4,6$ еВ [145] знаходимо, що

величина баричного зміщення ширини забороненої зони становить $\frac{\partial E_g}{\partial \sigma} \sim 2,4 \cdot 10^{-5}$ еВ/бар. Баричне зміщення ефективного УФ-осцилятора виявилось дещо більшим ($\frac{\partial \lambda_0}{\partial \sigma} \approx 0,5-2 \cdot 10^{-2}$ Å/бар $\approx 7 \cdot 10^{-5}$ еВ/бар), що природно, оскільки на краю поглинання йдеться про вузьку ділянку спектра, а в глибині – про широку, замінену одним числом.

Температурні залежності показників заломлення $n_i(T)$ кристалів СА для $\lambda = 500$ нм та різних напрямків прикладання одновісних тисків показано на рис. 5.8. З рисунка видно, що в температурному діапазоні параелектричної фази

($T > 223$ К) головні показники заломлення зростають майже лінійно з пониженням температури $dn_x/dT = -5,1 \cdot 10^{-5} \text{ К}^{-1}$, $dn_y/dT = -2,9 \cdot 10^{-5} \text{ К}^{-1}$, $dn_z/dT = -3,8 \cdot 10^{-5} \text{ К}^{-1}$.

За температури $T = 223$ К простежується ФП, який супроводжується стрибкоподібним зменшенням значень показників заломлення: $\delta n_z \sim 6,3 \cdot 10^{-4}$, $\delta n_x \sim 5,9 \cdot 10^{-4}$ та $\delta \Delta n_y \sim 4,1 \cdot 10^{-4}$. Пониження температури у полярній фазі спричиняє зменшення n_i , у температурному діапазоні 77...160 К величини n_i виходять на насичення і згодом практично не змінюються з температурою – $dn_i/dT \sim 0$. Для таких кристалів, як тригліцинсульфат та інші сегнетоелектрики з пониженням температури у полярній фазі зростає показник заломлення [282, 285].

Дія одновісних тисків уздовж різних кристалофізичних напрямків зумовлює зростання n_i , однак характер температурних змін dn_i/dT і величина стрибків під час ФП ($\delta n_z \sim 6,0 \cdot 10^{-4}$, $\delta n_x \sim 5,1 \cdot 10^{-4}$ та $\delta n_y \sim 5,2 \cdot 10^{-4}$) принципово не змінюються. Суттєва зміна простежується в положенні точки ФП. Зокрема, одновісний тиск σ_x зсуває точку ФП у бік вищих температур ($T_c^X = 228,0 \text{ К}$), а одновісні тиски вздовж осей Z і Y зміщують її в бік нижчих температур ($T_c^Y = 216,5 \text{ К}$, $T_c^Z = 218,8 \text{ К}$).

На рис. 5.8 штриховими лініями позначено екстраполяцію показників заломлення з пара- в сегнетофазу. Різниця між цими значенням дає змогу знайти спонтанні прирости показників заломлення δn_i^s , які виникають під час сегнетоелектричного ФП. Формально ці прирости δn_i^s можна описати одночасним виникненням спонтанної поляризації $P_c(T)$ і спонтанної деформації $\chi_c(T)$. Тут потрібно взяти до уваги той факт, що своєрідну температурну поведінку $P_c(T)$ кристала СА можна пояснити моделлю з двома підгратковими поляризаціями $P_{c1}(T)$ та $P_{c2}(T)$ ($P_c = P_{c1} + P_{c2}$), зумовленими різними за величиною антипаралельними дипольними моментами групи $\text{NH}_4^+(\text{I})$ і $\text{NH}_4^+(\text{II})$ [1, 193].

Оскільки СА можна розглядати як сегнетоелектрик з двома параметрами переходу, то загальний вираз для вільної енергії, записаної через параметри переходу η_1 , η_2 , однорідне напруження χ_i і поляризацію P_{3c} можна записати так:

$$\begin{aligned}
G = & \frac{1}{2}\alpha_1\eta_1^2 + \frac{1}{2}\alpha_2\eta_2^2 + \alpha_3\eta_1\eta_2 + \frac{1}{4}\beta_1\eta_1^4 + \frac{1}{4}\beta_2\eta_2^4 + \frac{1}{4}\beta_3\eta_1^2\eta_2^2 + \beta_4\eta_1^3\eta_2 + \\
& + \beta_5\eta_1\eta_2^3 + \frac{1}{6}\gamma_1\eta_1^6 + \frac{1}{6}\gamma_2\eta_2^6 + \frac{1}{2}\chi P_3^2 + a_1\eta_1 P_3 + a_2\eta_2 P_3 + Q_{13}x_1 P_3^2 + \\
& + Q_{23}x_2 P_3^2 + Q_{33}x_3 P_3^2 + \frac{1}{2}s_{11}x_1^2 + \frac{1}{2}s_{22}x_2^2 + \frac{1}{2}s_{33}x_3^2 + s_{12}x_1 x_2 + s_{13}x_1 x_3 + \\
& + s_{23}x_2 x_3 + \delta'_1 x_1 \eta_1^2 + \delta'_2 x_2 \eta_1^2 + \delta'_3 x_3 \eta_1^2 + \delta''_1 x_1 \eta_1^2 + \delta''_2 x_2 \eta_1^2 + \delta''_3 x_3 \eta_1^2 + \\
& + \xi'_1 x_1 \eta_1 P_3 + \xi'_2 x_2 \eta_1 P_3 + \xi'_3 x_3 \eta_1 P_3 + \xi''_1 x_1 \eta_2 P_3 + \xi''_2 x_2 \eta_2 P_3 + \xi''_3 x_3 \eta_2 P_3,
\end{aligned} \quad (5.10)$$

де χ – діелектрична сприйнятливість, s_{ij} – коефіцієнти пружної піддатливості, Q_{i3} – коефіцієнти електрострикції. У виразі (5.10) ураховано зв'язок типу $\chi\eta P$ і ηP . З умови рівноваги

$$\chi_{ic} = \frac{\partial G}{\partial x_i} \quad \text{і} \quad E = \frac{\partial G}{\partial P_i}, \quad (5.11)$$

можна знайти вирази для спонтанних деформацій χ_{i3} і поляризації P_{3i} . Спонтанна деформація описується трьома складовими

$$\chi_{ic} = Q_{ic} P_c^2 + \left(\delta'_i \eta_1^2 + \delta''_i \eta_2^2 \right) + P_c \left(\xi'_i \eta_1 + \xi''_i \eta_2 \right). \quad (5.12)$$

Перший член виразу (5.12) описує зміни деформації кристала СА за рахунок електрострикційного ефекту під час виникнення P_c . Використовуючи відомі значення Q_{i3} , P_c і χ_{i3} , встановлено [45, 198], що внеском електрострикції в спонтанну деформацію можна знехтувати, оскільки в діапазоні температур 223–180 К $Q_{i3} \cdot P_c = 6 \cdot 10^{-5}$, а при $70 \text{ К} < T < 180 \text{ К}$ ця величина становить $2,5 \cdot 10^{-7}$. Другий член описує звичайну квадратичну залежність χ_{ic} від параметра переходу. Третій член встановлює лінійну залежність спонтанної деформації від спонтанної поляризації. За його допомогою можна якісно пояснити температурну залежність $\chi_{i3}(T)$, оскільки він передбачає зміну знака деякої частини під час зміни знака P_c . Спонтанні деформації χ_{ic} , отримані за температурними залежностями лінійного видовження $\left(\frac{\Delta l_0}{l} \right)_i (T)$ засвідчили,

що в точці ФП: $\chi_{1c} = 6 \cdot 10^{-3}$; $\chi_{2c} = 0,5 \cdot 10^{-3}$; $\chi_{3c} = 2 \cdot 10^{-3}$. У разі зменшення температури до 77 К χ_{1c} і χ_{2c} зростають до $25 \cdot 10^{-3}$ і $3,2 \cdot 10^{-3}$ відповідно.

Спонтанна деформація в полярному напрямку χ_{3c} має максимум за температури $T = 205 \text{ К}$, а потім зменшується і змінює свій знак. За характером $\chi_{3c}(T)$ нагадує $P_c(T)$, а температури зміни їхніх знаків також близькі – 84,5 К для P_c і $\sim 90 \text{ К}$ для χ_{3c} .

Зі співвідношення (5.10) можна отримати також вираз для P_c за умови, що $E = 0$

$$P_c = \frac{1}{\chi + 2\sum_i Q_{i3}\chi_i} \left[\eta_1 \left(a_1 + \sum_{i=1}^3 \xi_i \chi_i \right) + \eta_2 \left(a_2 + \sum_{i=1}^3 \xi''_i \chi_i \right) \right] = A\eta_1 + B\eta_2, (5.13)$$

тобто спонтанна поляризація є лінійною комбінацією параметрів η_1 і η_2 .

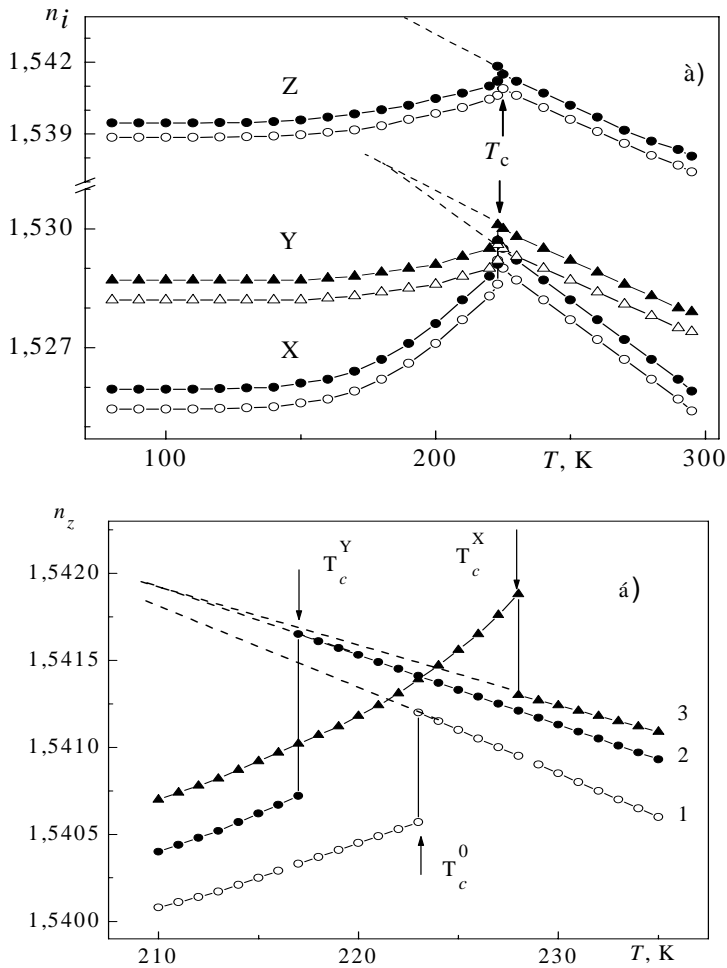


Рис. 5.8. Температурні зміни показників заломлення n_i (а) і n_z в околі ФП (б) механічно вільних (світлі точки) й одновісно затиснутих (темні точки) кристалів сульфату амонію:
 1 $-\sigma = 0$; 2 $-\sigma_x = 150$ бар; 3 $-\sigma_y = 150$ бар

Підграткові поляризації, віднесені до дипольних моментів іонів NH_4^+ (I) і NH_4^+ (II), можуть бути записані як $P_{1c} = A\eta_1(T)$ і $P_{2c} = A\eta_2(T)$.

Спонтанні прирости показників заломлення можна описати через підграткові поляризації P_{c1} і P_{c2} і спонтанні деформації χ_c таким чином:

$$\delta n_i^s = \frac{1}{2} n_i^3 R_{i1} P_{c1}^2 + \frac{1}{2} n_i^3 R_{i2} P_{c2}^2 + \frac{1}{2} n_i^3 \sum_{j=1}^3 p_{ij} \chi_j, \quad (5.14)$$

де R_{i1} і R_{i2} – коефіцієнти спонтанного електрооптичного ефекту першої і другої підграток; p_{ij} – пружнооптичні константи.

Враховуючи вигляд матриць п'єзооптичних і пружних констант кристалів ромбічної сингонії для напрямку спонтанної поляризації СА, можна записати внески від спонтанної деформації як

$$\delta n_z^x = \frac{1}{2} n_z^3(T) \left[\begin{array}{l} \pi_{31}(c_{11}\chi_1 + c_{12}\chi_2 + c_{13}\chi_3) + \\ + \pi_{32}(c_{22}\chi_2 + c_{23}\chi_3) + \pi_{33}c_{33}\chi_3 \end{array} \right]. \quad (5.15)$$

За експериментальними значеннями показників заломлення $n_i(T)$, п'єзооптичними константами $\pi_{im}^0(T)$, а також відомими значеннями $\chi_j(T)$ [179] і $c_{mj}(T)$ [198], можна оцінити внески від спонтанних деформації й поляризації в температурну поведінку δn_i^s .

Для розрахунків використано температурні залежності п'єзооптичних констант $\pi_{im}^0(T)$, отриманих на базі поляризаційно-оптичних вимірювань впливу одновісних тисків на двоприменезаломлення кристалів СА.

На рис. 5.9 показано температурну поведінку спонтанних приростів показників заломлення δn_i^s для полярного напрямку Z, а також внески, зумовлені спонтанними деформацією δn_i^x та поляризацією δn_i^R . Як видно з рисунка, в околі ФП загальні прирости δn_i^s головно зумовлені спонтанною деформацією (~ 70–80 %). У разі пониження температури в бік сегнетофази зростають внески від спонтанної поляризації: за температури $T = 77$ К вони становлять ~ 40–50 %. Отримані залежності $\delta n_i^R(T)$ дають змогу оцінити температурні залежності спонтанних електрооптичних коефіцієнтів R_{i1} і R_{i2} .

Для сегнетоелектриків особливо важливим є спонтанний електрооптичний ефект, тобто зміни оптичних властивостей сегнетоелектриків у результаті виникнення спонтанної поляризації. Дослідження спонтанного ЕОЕ дає змогу

судити про роль електронної поляризації в процесах, пов'язаних з виникненням спонтанної поляризації.

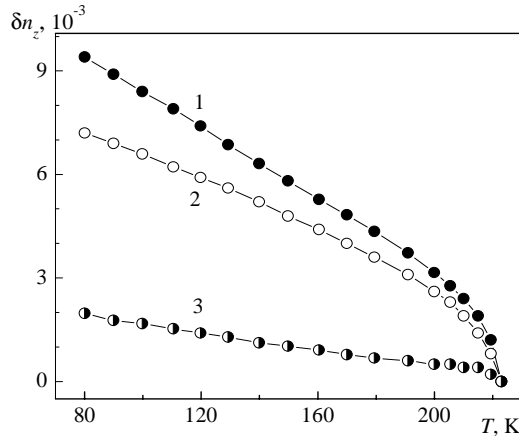


Рис. 5.9. Температурні залежності спонтанних приростів показників заломлення n_z кристалів сульфату амонію для $\lambda = 500$ нм:

$$1 - \delta n_i^s; 2 - \delta n_i^x; 3 - \delta n_i^R$$

Зміну нахилу кривих $n(T)$ при ФП потрібно пов'язувати зі спонтанним ЕОЕ. Враховуючи вид матриць коефіцієнтів ЕОЕ [269], для спонтанних приростів показників заломлення можна записати

$$\delta n_i^R = \frac{1}{2} n_i^3 R_{i1} P_{c1}^2 + \frac{1}{2} n_i^3 R_{i2} P_{c2}^2. \quad (5.16)$$

Візьмемо до уваги, що $R_{i1}/R_{i2} = P_{c1}/P_{c2}$. Якщо зважати на значення P_{c1}/P_{c2} і $P_c(T)$ [312], то можна оцінити залежності $P_{c1}(T)$ і $P_{c2}(T)$. Встановлено, що величини P_{c1} і P_{c2} змінюються в межах $1-3$ мкКл/см², а коефіцієнти R_{i1} і R_{i2} в сегнетофазі змінюються в межах $(2-5) \cdot 10^{-19}$ м⁴/Кл², що дещо менше результатів роботи [2], де отримано значення $(1-3) \cdot 10^{-11}$ од. СГСЕ. Така відмінність, на нашу думку, зумовлена неврахуванням авторами моделі підґраткових поляризацій. Крім того, автори також не врахували температурних залежностей п'єзооптичних коефіцієнтів π_{im} , які, як було доведено, суттєво змінюються зі зміною температури, особливо в околі ФП.

5.2. Баричні зміни електронної поляризованості кристалів сегнетової солі

5.2.1. Вплив одновісних тисків на показники заломлення кристалів сегнетової солі

Незважаючи на значне вивчення оптичних властивостей кристалів сегнетової солі (СС) [24, 86, 87], поведінку їхніх показників заломлення під впливом одновісного тиску не досліджено. З метою встановлення можливих баричних деформацій оптичної індикатриси кристалів СС проведено дослідження впливу одновісних тисків на показники заломлення.

У табл. 5.3 наведено баричні зміни головних n_i кристалів СС під впливом одновісних тисків уздовж головних кристалофізичних напрямків. Як видно, під час дії одновісних тисків показники заломлення кристала СС зростають. Найбільші зміни виявлені для n_y і дії тиску вздовж осі X.

Дисперсія показників заломлення кристалів СС у видимій ділянці спектра нормальна і з наближенням до краю поглинання різко зростає (рис. 5.10), причому $n_x > n_y > n_z$, а дисперсія – $dn_y/d\lambda < dn_z/d\lambda < dn_x/d\lambda$ [86]. За кімнатної температури на довжині хвилі $\lambda = 286$ нм перетинаються дисперсійні криві $n_i(\lambda)$ в Y- і Z-напрямах, тому кристал стає одновісним з напрямком оптичних осей уздовж X ($n_y = n_z$). З пониженням температури точка ІЗД зміщується в довгохвильову ділянку спектра.

Температурні зміни показників заломлення кристалів СС є нелінійними і мають від'ємний температурний коефіцієнт ($dn_i/dT < 0$), разом з тим протягом усього досліджуваного температурного і спектрального інтервалів $|dn_y/dT| < |dn_x/dT| \sim |dn_z/dT|$. Така поведінка температурних коефіцієнтів зумовлює значну температурну рухливість точки ІЗД в X-напрямку.

Таблиця 5.3

Баричні коефіцієнти зміни показників заломлення
за кімнатної температури кристала СС

Напрямок тиску	$\partial n_i / \partial \sigma_m \cdot 10^7 \text{ бар}^{-1}$					
	$\lambda = 300 \text{ нм}$			$\lambda = 500 \text{ нм}$		
	X	Y	Z	X	Y	Z
X	9,8	15,8	4,5	6,2	11,2	9,8
Y	8,2	6,7	6,8	6,8	5,8	10,7
Z	9,0	4,7	4,5	6,3	4,8	6,2

Швидкість зміни dn_i/dT зростає в ділянках різких змін спонтанної поляризації поблизу ФП. У низькотемпературній парафазі до 70 К dn_i/dT у всіх

кристалофізичних напрямках дуже слабо залежать від температури, за винятком ділянки 150 К, де спостерігають незначну аномалію у вигляді сходинки. За температурою ця аномалія збігається з аномаліями низки фізичних величин CC (коефіцієнтів термічного розширення, ширини забороненої зони й ін. [24, 87, 162]) і свідчить на користь висунутого припущення про можливий фазовий (або структурний) перехід за цієї температури. Нижче 70 К значення похідних плавно зменшуються і за температури 12 К $dn_i/dT(T) \sim 0$ [93]. Температурні залежності показників заломлення, отже, переходять у насичення, і в районі 4,2–12 К не залежать від температури. Зі збільшенням довжини хвилі температура початку насичення $n_i(T)$ зростає: для $\lambda = 300$ нм вона становить 14 К, а для $\lambda = 700$ нм – 16 К. Таку залежність пояснюють впливом “вимержання” довгохвильових фононів на dn_i/dT [198].

На рис. 5.10 зображено температурні залежності n_x кристала CC під дією тисків σ_{yz} і $\sigma_y = 200$ бар. Як видно з рисунка, в точках Кюрі спостерігають аномалії $n_i(T)$, що характеризуються приростами δn_x , зумовлені появою спонтанної поляризації і спонтанним ЕОЕ.

У такому разі прирости δn_x для механічно-вільного зразка є дещо меншими, ніж для механічно-затиснутого кристала: $\delta n_x = 3,1 \cdot 10^{-4}$, $2,7 \cdot 10^{-4}$ і $2,4 \cdot 10^{-4}$ за температури $T = 290$ К і $3,7 \cdot 10^{-4}$, $2,6 \cdot 10^{-4}$ і $1,8 \cdot 10^{-4}$ за температури $T = 250$ К для тисків $\sigma_{yz} = 200$ бар, $\sigma_y = 200$ бар і $\sigma_i = 0$ відповідно. З рисунка також видно, що найбільші зміни спостерігають для тисків σ_{yz} .

Зміни поляризації під впливом тиску зумовлені п’єзоелектричним ефектом

$$\Delta P_i = d_{ij} \sigma_j, \quad (5.17)$$

де ΔP_i – зміни поляризації, d_{ij} – п’єзоелектричні константи. Матриця п’єзоелектричного ефекту для моноклінної групи 2 містить вісім коефіцієнтів d_i , з яких за зміну поляризації по осі X відповідальні лише чотири з них d_{11} , d_{12} , d_{13} і d_{14} . Зміни поляризації в напрямку X , зумовлені тиском, можуть бути записані таким чином:

$$\Delta P_i = d_{11} \sigma_1 + d_{12} \sigma_2 + d_{13} \sigma_3 + d_{15} \sigma_5. \quad (5.18)$$

Так що під час стискання зразка індукується поляризація, яка також впливає на температурну залежність показників заломлення. Справді, нахили прямолінійних ділянок кривих $n_i(T)$ у високо- і низькотемпературних фазах не збігаються: $dn_x/dT = 0,77 \cdot 10^{-5}$ і $1,61 \cdot 10^{-5}$ для $\sigma_i = 0$ і $\sigma_{yz} = 200$ бар відповідно (для $T < T_{c1}$) і $6,25 \cdot 10^{-5}$ і $6,68 \cdot 10^{-5}$ $\sigma_i = 0$ і $\sigma_{yz} = 200$ бар відповідно (для $T < T_{c2}$). Ці зміни є більшими в нижній фазі і під час дії тисків σ_{yz} .

Такий незбіг величин $\frac{dn}{d\sigma}$ в обох фазах пояснюють виникненням (або збереженням з області вищих температур) спонтанної антиполяризації нижче T_{c2} . Зміни

n_i під впливом одновісного тиску можна пояснити баричною залежністю спонтанної поляризації або антиполяризації.

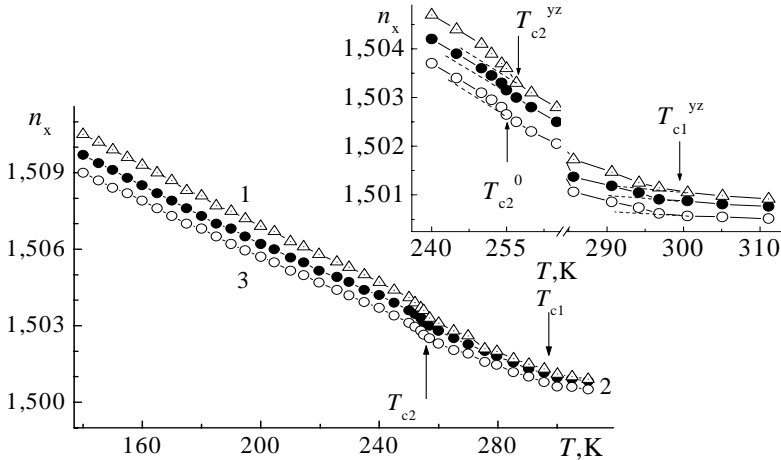


Рис. 5.10. Температурна залежність показника заломлення n_x кристала СС для $\lambda = 500$ нм: 1 – $\sigma_y = 200$, 2 – $\sigma_{yz} = 200$, 3 – $\sigma_i = 0$ бар. На вставці – температурні зміни в області ФП

На рис. 5.11 зображено фрагмент дисперсійної кривої n_i кристала СС в околі ізотропної точки. Як було відмічено вище, за кімнатної температури простежується перетин кривих n_z і n_y для $\lambda_0 \sim 287$ нм, причому $n_z = n_y = 1,53873$.

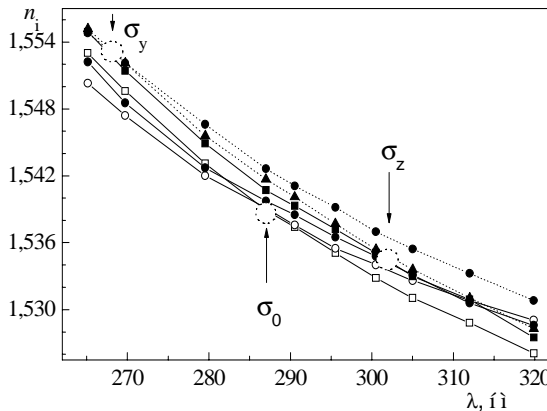


Рис. 5.11. Дисперсія показників заломлення кристала СС за кімнатної температури в околі точки ІЗД: світлі точки – механічно-вільний, темні точки – механічно-затиснутий кристал; суцільні лінії – тиск σ_z , пунктирні – тиск σ_y .
 -●-●-, -▲-▲- - n_y ;
 -■-■-, -□-□- - n_z

Під час дії одновісних тисків σ_z і σ_y , криві $n_i(\lambda)$ зміщуються в бік вищих значень, водночас спостерігають переміщення по спектру точки перетину кривих $n_z(\lambda)$ і $n_y(\lambda)$: $n_z = n_y = 1,53465$ для $\lambda_0 \sim 302$ нм і тиску $\sigma_z = 200$ бар; $n_z = n_y = 1,55342$ для $\lambda_0 \sim 268$ нм і тиску $\sigma_y = 200$ бар. Отже, спостерігають розширення спектрального діапазону точки ІЗД.

Для напрямів поширення світла вздовж осей X, Y, Z з отриманих залежностей $n_i(\lambda, \sigma)$ розраховано зміни електронної поляризованості α_i , питомої рефракції R_i і баричні зміни параметрів УФ (λ_{0i} , B_{ii}) осциляторів механічно-деформованих кристалів СС для $\lambda = 500$ нм (табл. 19, див.: Додаток). Встановлено, що одновісні тиски $\sigma_i \sim 200$ бар збільшують рефракцію кристала СС.

5.2.2. Баричні зміни краю поглинання кристалів сегнетової солі

Узгодження баричних змін показників заломлення з відповідними змінами ширини забороненої зони перевіряли, виконуючи незалежні дослідження впливу одновісних тисків на край власного поглинання кристала сегнетової солі. Зміщення краю поглинання (чи екситонних смуг) зумовлено кількома факторами.

Дослідження сегнетоелектриків у районі краю фундаментального поглинання засвідчили, що тут значний вплив має температурний фактор. Разом з тим це зміщення не залежить від типу міжзонного переходу: під час ФП I роду спостерігають стрибок ширини забороненої зони ΔE_g , а під час ФП II роду – стрибок її температурного коефіцієнта $\Delta(\partial E_g / \partial T)$. Характерні стрибки ширини забороненої зони лежать у межах 0,02–0,06 еВ, величини температурного коефіцієнта $(1-20) \cdot 10^{-4}$ еВ/град, а їхні стрибки під час ФП мають величину порядку 10^{-4} еВ/град.

Зі збільшенням температури край поглинання зміщується головню в довгохвильову ділянку спектра. Та частина зміщення краю, що зумовлена розширенням кристала, тобто $(\partial E_g / \partial V)_T$ може мати протилежний знак.

Баричні зміщення краю поглинання в деяких кристалах можуть різнитися знаком.

У випадку непрямих переходів край поглинання має характерну температурну залежність. З пониженням температури він стає різкішим, оскільки переходи з поглинанням фононів припиняються, а інтенсивність переходів з випромінюванням фононів дуже зменшується. Суттєвою відмінністю непрямих переходів є наявність у спектрах поглинання характерних сходинок, які відповідають початку оптичних переходів за участю різних фононів.

Порогова енергія фотона для переходу між двома енергетичними зонами може збільшувати ширину енергетичної щілини E_g між цими зонами. Ці дві

величини дорівнюють одна одній у тому випадку, коли екстремуми двох зон знаходяться при одному і тому ж значенні k . Поблизу енергії E_g можуть у будь-якому випадку відбуватися непрямі переходи, порогова енергія яких може бути менша, ніж для прямих переходів. У спектрі власного поглинання кристала за наявності непрямих переходів будуть наявні характерні ділянки кривої з різним нахилом. Кількість таких ділянок дорівнюватиме кількості фононів у спектрі.

В області краю поглинання виявлено три лінійні ділянки залежності оптичної густини від температури. Важливо було встановити їхнє походження, зв'язок з фазовими переходами та зі зміщенням краю поглинання.

В УФ-ділянці спектра прозорість зразків СС визначають за низкою факторів: окрім розсіювання світла на макроскопічних дефектах і втратах на відбивання, простежується зростання поглинання світла, спричинене близькістю краю фундаментальної смуги і його температурним зміщенням. Усі описані характеристики мають різку частотну залежність і значну анізотропію у зв'язку з чим важливе значення мають дисперсійні і поляризаційні зміни.

Про край власного поглинання іноді судять за температурною та спектральною залежністю точки з постійним значенням оптичної густини. Зміни описують низкою лінійних ділянок з різними нахилами. Зміна нахилів є під час ФП. У районі ФП для всіх поляризацій світла $\partial E_g / \partial T \approx 0$.

Одним з факторів впливу на зміщення краю поглинання в СС є температурні зміни коефіцієнта відбивання. Виявлено, що вони є достатньо малими і значно меншими, ніж потрібно б для пояснення ними виявлених зміщень λ_k .

Прямі вимірювання відбивання $R(T)$ у кристалах СС в околі фазового переходу дали змогу виявити три ділянки. Максимальні відхилення точок $\Delta R(T)$ від графіка становлять 0,26%, що в декілька разів перевищує величину, розраховану за $n(T)$ (0,03%). Звичайно, такі розходження не можна пояснити нехтуванням у розрахунках R коефіцієнта поглинання k , що дорівнює в даному випадку величині порядку 10^{-4} .

Отже, втрати світла на відбивання засвідчують наявність трьох ділянок на кривій прозорості кристала СС у районі ФП цього кристала, але не пояснюють їх кількісно.

Другий фактор – розсіювання світла на доменних стінках. Розглядаючи температурний хід прозорості за рахунок розсіювання на доменних стінках і температурне зміщення краю поглинання ($\partial E / \partial T \leq 0$), можна зробити висновки, що обидва ці ефекти дають протилежний внесок в оптичну густину середовища у разі постійної довжини хвилі і можуть пояснити мале значення $\partial E_g / \partial T(T)$ у районі ФП.

Це чітко прослідковують у верхній точці Кюрі кристала СС, коли нагрівання зразка супроводжується зміщенням краю власного поглинання в довгохвильову ділянку спектра, тобто зростанням оптичної густини D за постійної довжини хвилі і просвітлюванням зразка за рахунок зникнення доменів (зменшення

оптичної густини). Тут тільки кількісні оцінки можуть вирішити питання про роль розсіяного світла.

Аналогічні міркування для нижньої точки Кюрі дають підстави зробити такі висновки. Тут також $\partial E/\partial T \leq 0$ і під час переходу з неполярної в полярну фазу оптична густина має зростати як за рахунок зміщення краю поглинання, так і за рахунок можливого розсіювання на доменах. Насправді в цьому випадку теж спостерігають мале значення $\partial E/\partial T$, тому можна стверджувати, що справді йдеться про особливість, пов'язану з аномальним зміщенням краю.

З іншого боку, описана ситуація в районі нижньої точки Кюрі СС може свідчити про те, що низькотемпературна парафаза є більш оптично неоднорідною від полярної, тоді утворення доменів можна трактувати як збільшення розсіюючих центрів. Зменшення втрат світла на розсіювання під час переходу від нижньої до верхньої точки Кюрі відповідає спостережуваному за умов чотири-, п'ятикратному зменшенню густини доменів.

Представлення $D(T)$ двома лінійними ділянками з перегином під час ФП пов'язане з розкиданням точок, що перевищують точність експерименту і відтворюваність результатів. Максимальне відхилення точок становить $0,7 \text{ см}^{-1}$. В обох випадках екстраполяції експериментальних даних двома прямими дає відхилення k , що перевищує в декілька разів величину $k_p \sim 0,03 \text{ см}^{-1}$.

Певний інтерес спричиняє поглинання монодоменого зразка СС. Значних змін тут зазнає середня ділянка кривих $\lambda_k(T)$ і $D(T)$ – її нахил зростає при стисканні зразка. Це означає, що виключення розсіювання на доменах веде до збільшення поглинання. Останнє можливо тільки в тому випадку, коли пов'язати поглинання з особливостями енергетичних зон, їхніми змінами під час деформації комірки, зростанні або зменшенні поляризації.

Спектральні зміни коефіцієнта поглинання $k(\omega)$ кристалів СС задають плавною кривою, яка різко зростає при пересуванні в ультрафіолетову ділянку спектра і в координатах $\sqrt{k(\hbar\omega)} = f(\hbar\omega)$ описують трьома лінійними ділянками.

Зміни у звичайному світлі за великих k дали можливість виявити ще дві лінійні ділянки: перша має великий нахил порівняно з сусідньою, а друга – малий.

Отже, розглядаючи перші чотири ділянки, можна говорити про непрямі переходи за участю двох фононів. Коефіцієнт поглинання в такому випадку задають формулою

$$K(\hbar\omega) = \frac{A_j}{\hbar\omega} \left[\frac{(E_{gi} - \hbar\omega - E_{\phi i})^2}{\exp \frac{E_{\phi i}}{K_B T} - 1} + \frac{B_j (E_{gi} - \hbar\omega + E_{\phi j})^2}{1 - \exp \left(-\frac{E_{\phi j}}{K_B T} \right)} \right], \quad (5.19)$$

де A – параметр, пов'язаний з матричним елементом, що визначає ймовірність переходу з поглинанням фонона E_{ϕ} , ефективною масою носіїв і структурою зон, B_j – параметр, пов'язаний з відношенням матричних елементів, що відповідають за переходи з випромінюванням і поглинанням фонона; E_{gi} – ширина забороненої зони під час непрямих переходів, $j = 1, 2$; ω – енергія світлового кванта; T – температура зразка.

Зі сказаного зробимо висновки про те, що: а) електронні спектри кристала СС є чутливими до сегнетоелектричних фазових переходів; б) температурні зміни спектрів у районі краю фундаментального поглинання пов'язані з внутрішніми коливаннями карбоксил-іонів і інших більш важких елементів структури; в) за низьких температур простежуються структурні перетворення.

Незважаючи на це, в літературі бракує результатів вивчення впливу механічних полів на положення краю фундаментального поглинання кристалів СС. У зв'язку з цим цікаво дослідити вплив одновісних механічних навантажень на оптичні спектри поглинання кристалів СС з метою вивчення зовнішніх впливів на ширину забороненої зони, внутрішні коливання карбоксил-іонів і інших більш важких елементів структури.

Вимірювання зміщення краю власного поглинання СС під впливом тиску ґрунтувалися на порівнянні інтенсивності світла I_0 без наявності зразка і інтенсивності світла I , що пройшло через зразок. Обчислення проводились за законом Ламберта–Бугера–Бера

$$I = I_0 \exp(-k \cdot d), \quad (5.20)$$

де k – коефіцієнт поглинання; d – товщина зразка. Вимірювання проводились на установці КСВУ–23.

Результати дослідження впливу тиску на положення краю фундаментального поглинання світла кристалів СС відображено на рис. 5.12. Тиски прикладали у напрямках, перпендикулярних до напрямку поширення світла. Світло поширювалося трьома кристалографічними напрямками. Крім того, досліджували різні поляризації для кожного напрямку в сегнетоелектричній фазі. Графічні залежності подано в координатах $k^{1/2}(\hbar\omega) = f(\hbar\omega)$. Аналіз проводили за результатами порівнянь положення краю поглинання механічно-вільного кристала і механічно-затиснутого.

В координатах $k^{1/2}(\hbar\omega) = f(\hbar\omega)$ вигляд форми краю власного поглинання СС можна розділити на три лінійні ділянки. Дві з них відповідають за непрямі переходи, пов'язані з наявністю двох фононів. Положення і форма краю поглинання механічно-вільного кристала є мало анізотропною. Так, ширина забороненої зони для напрямку X дорівнює $E_g = 5,125$ еВ, для напрямку Y – $E_g = 5,152$ еВ і для напрямку Z – $E_g = 5,162$ еВ. Енергія фононів мало залежать від напрямку поширення. Для X -напрямку для першого фонона

$E_1 = 0,195$ еВ, а для другого – $E_2 = 0,05$ еВ; для Y-напрямку – $E_1 = 0,205$ еВ і $E_2 = 0,049$ еВ; для Z-напрямку – $E_1 = 0,205$ еВ і $E_2 = 0,05$ еВ.

Як видно з рис. 5.12, дія механічних навантажень на кристал сегнетової солі є анізотропною. Під час дії тиску $\sigma_z = 200$ бар ширина забороненої зони дорівнює $E_g = 5,121$ еВ, тоді як для $\sigma_y = 200$ бар – $E_g = 5,119$ еВ, тобто $dE_g/d\sigma_z = 2 \cdot 10^{-5}$ еВ/бар і $dE_g/d\sigma_y = 3 \cdot 10^{-5}$ еВ/бар. Водночас змінюються величини нахилу лінійних ділянок, що свідчить про зміну енергії фононів. Особливо чутливим до тиску є низькоенергетичний фонон. Так, для тиску вздовж осі Z край поглинання зміщується в бік менших енергій. У такому разі енергія низькоенергетичного фонона зменшується від $E_2 = 0,050$ еВ до $0,042$ еВ, тоді як під тиском вздовж осі Y енергія фонона зростає до $E_2 = 0,061$ еВ. Край поглинання з поляризацією Z зміщується в короткохвильову ділянку спектра, а з поляризацією Y – в довгохвильову. Низькоенергетичний фонон відповідає коливанням важких атомів натрію і калію. Отже, можна зробити висновок, що тиск по осі Z обмежує рух цих атомів осями X і Y. Змін зазнає також і високоенергетичний фонон, але відносна величина цих змін є значно меншою: $E_1 = 0,191$ і $0,196$ еВ при тисках σ_z і $\sigma_y = 200$ бар відповідно.

Характер зміщення краю у разі поширення світла вздовж осі Y засвідчує ці висновки. Під дією тиску $\sigma_x = 200$ бар ширина забороненої зони становить $E_g = 5,142$ еВ, тоді як для $\sigma_z = 200$ бар – $E_g = 5,144$ еВ, тобто $dE_g/d\sigma_z = 5 \cdot 10^{-5}$ еВ/бар і $dE_g/d\sigma_y = 4 \cdot 10^{-5}$ еВ/бар. Тиск по осі X зміщує край поглинання в короткохвильову, а тиск Z – в довгохвильову ділянку спектра для двох поляризацій (рис. 5.13). Відповідно до цього енергія низькоенергетичного фонона зменшується до $0,044$ еВ за тиску $\sigma_x = 200$ бар, тоді як під тиском уздовж осі Z енергія фонона зростає до $E_2 = 0,056$ еВ. Зазнає змін і високоенергетичний фонон: $E_1 = 0,192$ і $0,194$ еВ для тисків σ_x і $\sigma_z = 200$ бар відповідно.

Для напрямку поширення світла вздовж осі Z і дії тиску вздовж осей Y і X можна зробити подібні висновки. У разі дії тиску $\sigma_x = 200$ бар – $E_g = 5,156$ еВ, тоді як при $\sigma_y = 200$ бар – $E_g = 5,158$ еВ, тобто $dE_g/d\sigma_x = 3 \cdot 10^{-5}$ еВ/бар і $dE_g/d\sigma_y = 2 \cdot 10^{-5}$ еВ/бар – енергія низькоенергетичного фонона зменшується до $0,038$ еВ при тиску $\sigma_x = 200$ бар, тоді як під тиском уздовж осі Y енергія фонона зростає до $E_2 = 0,060$ еВ. Зазнає змін і високоенергетичний фонон: $E_1 = 0,193$ і $0,191$ еВ для тисків σ_x і $\sigma_y = 200$ бар відповідно.

Ще одним фактором, що впливає на зміщення краю власного поглинання, є зміна дипольного моменту. В кристалі сегнетової солі виникнення спонтанної поляризації приписують гідроксильній групі $(OH)_5$ і частково молекулі води $(H_2O)_8$. У такому разі спонтанна поляризація виникає внаслідок їхньої взаємодії з тартрат-іонами, зміщення яких веде до загального перерозподілу атомів у кристалі.

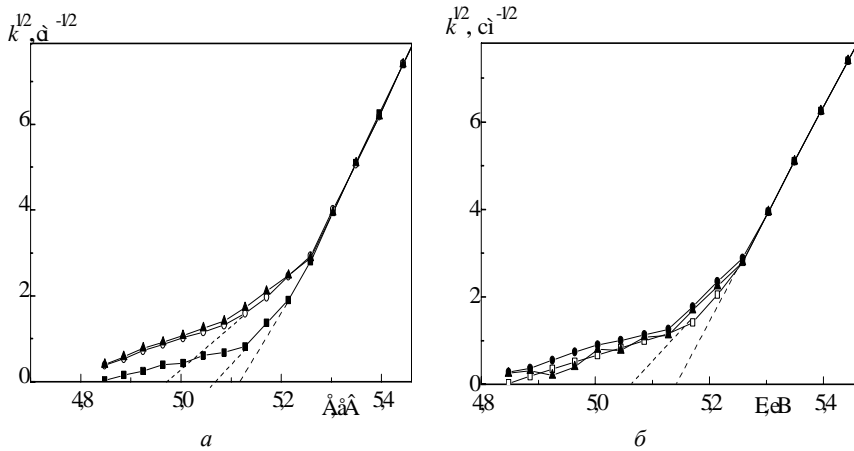


Рис. 5.12. Залежність $\sqrt{k_i(E)}$ для напрямку поширення світла вздовж осі X і дії тиску вздовж осей Z (темні квадрати) і Y (темні трикутники) (а) та напрямку поширення світла вздовж осі Y і дії тиску вздовж осей X (темні кружечки) і Z (темні трикутники) (б)

Просторове розміщення гідроксильної групи в кристалі є співнапрявлене з оптичною віссю X. Як відомо, збільшення електричного поля зсуває край власного поглинання кристалів у бік більших енергій. Тому зміна дипольного моменту під дією механічних напруг ϵ , ймовірно, одним з факторів, що змінюють положення і форму краю власного поглинання. Оскільки зміщення краю в короткохвильову ділянку спектра свідчить про збільшення ширини забороненої зони, то важливу роль тут відіграє електрон-фононна взаємодія. Для СС властива також досить сильна фонон-фононна взаємодія.

Отже, положення і форма краю поглинання кристалів сегнетової солі є досить чутливими до баричних навантажень. Для різних напрямків поширення світла одновісні напруги вздовж взаємно перпендикулярних напрямів зміщують край власного поглинання в різні боки спектра. Найчутливішим до тисків є низькоенергетичний фонon, якому відповідає коливання групи COOH, тобто значення зменшення ширини забороненої зони, отримані з безпосередніх експериментальних вимірювань, збігаються з розрахунковими значеннями, отриманими з досліджень баричних змін показників заломлення кристала СС.

5.3. Зонно-енергетична структура кристалів і вплив одновісного тиску на неї

Вивчення ФП з використанням методів оптичної спектроскопії потребують знання енергетичної структури кристалів. У літературі бракує відомостей про розрахунки структури енергетичних зон низки кристалів групи $ABSO_4$. Інтенсивні експериментальні дослідження цих кристалів не створили сукупності даних, які дають змогу доповнити параметризаційну процедуру у традиційному емпіричному розрахунку, тому отримати відомості про зонно-енергетичний спектр та механізми переходів монокристалів групи $ABSO_4$ (де A і $B = Rb, K, Li$ і NH_4) видається можливим лише на шляху обчислень з перших принципів.

У підрозділі описано результати теоретичних *ab initio* розрахунків структури, впливу катіонного заміщення та зовнішніх механічних полів на енергетичні зони монокристалів $LiRbSO_4$, $RbKSO_4$, $RbNH_4SO_4$ і $(NH_4)_2SO_4$ в паралектричній фазі.

Для проведення розрахунків зонно-енергетичних спектрів $E(\mathbf{k})$ використано несингулярні нормозберігаючі скалярно-релятивістські псевдопотенціали Бачелета–Хаманна–Шлютера [151], метод тетраедрів [70] та квадратичний метод інтерполяції [190]. У першому методі зону поділяють на тетраедри, для всіх вершин яких обчислюють власні значення енергій. У квадратичному методі інтерполяції зону Бриллюена поділяють на M^3 кубиків, де параметр M визначає точність інтерполяції.

Розглянемо зонно-енергетичну структуру кристалів $LiRbSO_4$, які у парафазі кристалізуються у моноклінній структурі з просторовою групою симетрії C_{2h}^5 ($P112_1/n$). Елементарна комірка містить чотири формульні одиниці. Параметри ґратки згідно з [224] становлять $a = 5,303 \text{ \AA}$, $b = 9,134 \text{ \AA}$, $c = 8,717 \text{ \AA}$, $\gamma = 89,90^\circ$. Координати атомів у елементарній комірці наведено у табл. 5.4.

Розрахунки виконано у базисі 9196 плоских хвиль (гранична кінетична енергія $E_{cut} = \frac{1}{2}G_{max}^2 = 450 \text{ eV}$). Для визначення самоузгодженого потенціалу знадобилося виконати 12 ітераційних циклів.

На рис. 5.13 розраховану зонно-енергетичну діаграму зображено вздовж високосиметричних ліній зони Бриллюена. Загалом обидві зони, які створюють заборонений проміжок, відзначаються відносно слабкою дисперсією в k -просторі. Винятком тут є лінії, спрямовані до центру зони Бриллюена (до точки Γ).

Вершина валентної зони, з якою ми суміщасмо енергетичну позначку 0 eВ, локалізована у точці $D(\mathbf{k}) = (0,5; 0,5; 0)$. Дно зони провідності знаходиться у точці Γ ($E = 5,16 \text{ eV}$). Найменша пряма заборонена щілина (точка Γ) становить 5,20 eВ, однак потрібно мати на увазі заниження величини енергетичної щілини, характерне для розрахунків у формалізмі локальної густини.

Таблиця 5.4.

Відносні координати атомів в елементарній комірни кристалів LiRbSO_4 (моноклінна структура з просторовою групою симетрії C_{2h}^5)

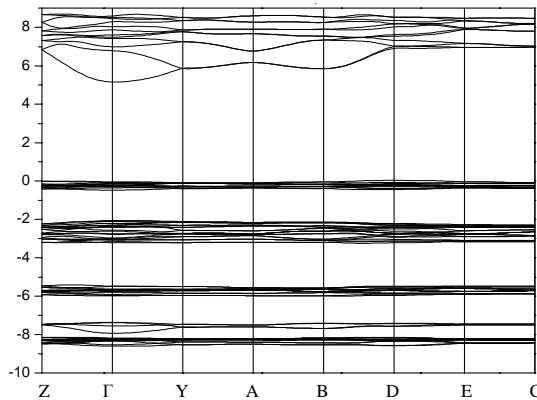
Атом	x/a		y/b		z/c	
	Теор.	Експ.	Теор.	Експ.	Теор.	Експ.
Li	0,245	0,2449	0,410	0,4131	0,317	0,3268
Rb	0,735	0,7405	0,31	0,2177	0,5002	0,5030
S	0,2449	0,2473	0,079	0,0808	0,2035	0,2064
O(1)	0,2495	0,2523	0,0925	0,0928	0,0346	0,0425
O(2)	0,1446	0,1587	0,2162	0,2176	0,2707	0,2718
O(3)	0,5045	0,4975	0,0517	0,0481	0,2614	0,2644
O(4)	0,0802	0,0776	-0,0454	-0,0355	0,2485	0,2493

Валентний комплекс монокристалів LiRbSO_4 складається з окремих вузьких в'язок зон, розділених забороненими проміжками.

Область густини станів поблизу мітки -41 еВ за шкалою енергії зв'язку формують зв'язані $2s$ стани Li. Валентні зони між енергіями $-22,5$ та $-24,5$ еВ мають головно $5s$ Rb та $2p$ O характер із підмішуванням $2p$ S станів. Зони $2p$ O станів розділені на три широкі підзони: $-1,5\dots -3,5$ еВ, $-5\dots -8$ еВ, $-18\dots -19$ еВ [160].

До другої області суттєво підмішані $2p$ S стани. Основний вклад у густину станів в області $-8,5$ еВ припадає на p -орбіталі Rb.

На рис. 5.14 і 5.15 зображено спектральні залежності повної та парціальної густини станів основних атомів з відповідними орбітальними моментами. Вершина валентної зони утворена зв'язувальними p -орбітальними сірки. Дно зони провідності сформоване зазвичай s , p станами Li та Rb, гібридизованими з антизв'язувальними p станами сірки та кисню. Отже, фундаментальне оптичне поглинання зумовлено переважно внутріаніонними переходами [160].

Рис. 5.13. Зонно-енергетична діаграма монокристалів LiRbSO_4

Аналізувати зв'язок міжзонних переходів з їхнім оптичним відгуком найбільш оптимально під час розглядання спектральних залежностей для уявної частини діелектричної проникності ϵ_2 , хоча часто ідентифікують оптичні спектри на основі розрахованої густини станів.

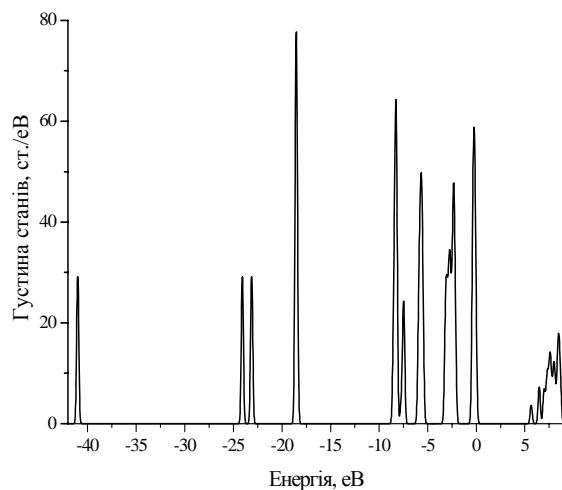


Рис. 5.14. Повна густина станів монокристала LiRbSO₄

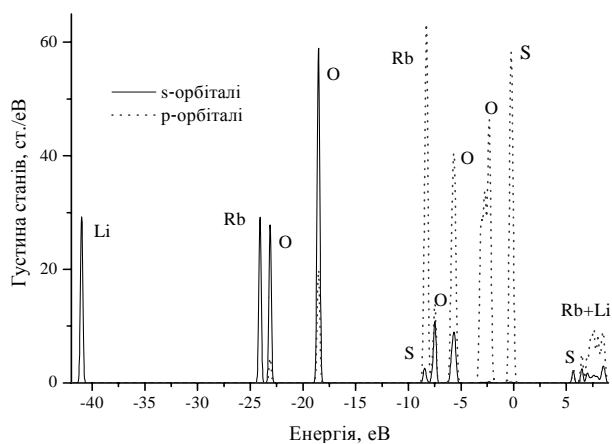


Рис. 5.15. Енергетична залежність парціальних густин електронних станів

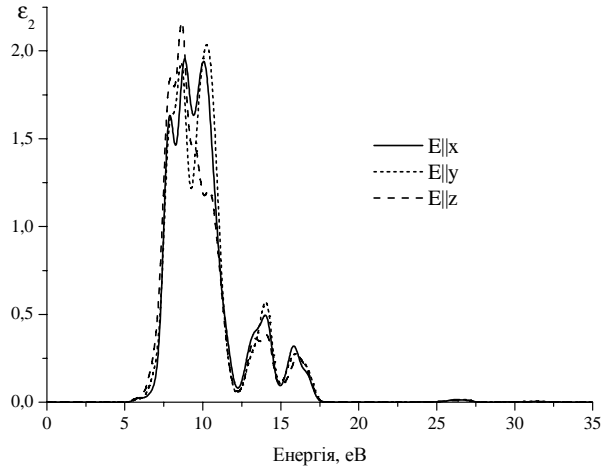


Рис. 5.16. Розраховані спектри уявної частини діелектричної проникності ϵ_2 при врахуванні 12 нижніх зон провідності

За електронними хвильовими функціями блохівського типу, отриманими внаслідок самоузгодженого розрахунку методом нелокального псевдо-потенціалу, обчислено міжзонні матричні елементи дипольного моменту та енергетичні залежності уявної частини діелектричної проникності ϵ_2 для різних поляризацій (рис. 5.16).

Спектри на рис. 5.16 не характеризуються високою анізотропією, проте спостерігається суттєвий перерозподіл інтенсивностей основних максимумів.

Важливу роль у такому перерозподілі можуть відігравати екситонні резонанси. Взаємодія екситонів з неперервним спектром, який відповідає міжзонним переходам, спричиняє їхню самоіонізацію та розширення зон.

Зростання інтенсивності у спектрах ϵ_2 починається від мітки 7,5 eV, що засвідчує внесок у формування краю фундаментального поглинання переходів з другої в'язки валентних зон, що формуються майже виключно *p*-орбітальми кисню [160].

Серед величин, які отримують на основі першопринципних розрахунків електронних та структурних характеристик твердих тіл, є їхні кристалічні структури, параметри ґратки, пружні константи, такі як об'ємний модуль пружності та модуль зсуву, енергії зв'язку, фононні спектри та інші статичні і динамічні властивості. Розглядаючи електронні властивості, наводять похідні щодо тиску прямих і непрямих заборонених щілин та рентгенівські структурні фактори. Усі ці параметри отримують з повної енергії системи.

Властивості основного стану кристала можна отримати з повної енергії через рівняння стану при $p = 0$ і $T = 0$

$$\left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_S = 0, \quad (5.21)$$

де S – ентропія. Щоб не обчислювати похідну, доцільніше визначити повну енергію E_{tot} для різних об'ємів елементарної комірки (тобто для різних параметрів ґратки) і апроксимувати ці значення кривою, отриманою з параметризованого рівняння стану [166].

Рівноважний об'єм V_0 (об'єм елементарної комірки, за якого повна енергія мінімальна), об'ємний модуль стискання B_0 та його похідну за тиском B'_0 знаходимо методом підганяння найменших квадратів. Гідростатичний потенціал деформації α_D задають як добуток об'ємного модуля стискання і баричного коефіцієнта зміни вершини валентної зони

$$\alpha_D = B_0 \frac{dE_V}{dp}. \quad (5.22)$$

Оптимізуючи структурні параметри, рівноважний об'єм комірки знаходили за фіксованих експериментальних значень a/b і c/b . Далі, використовуючи отриманий теоретичний об'єм комірки, оптимізували відношення параметрів ґратки a/b та c/b .

У табл. 5.5 наведено теоретичні параметри ґратки та відносні координати атомів в елементарній комірці кристала LiRbSO_4 у параелектричній фазі.

Таблиця 5.5

Рівноважні структурні параметри кристалів LiRbSO_4
(параметри ґратки a, b, c в Å, об'єм елементарної комірки V_0 в Å³)

	a	b	c	a/b	c/b	V_0
Теор.	5,288	9,121	8,700	0,58	0,954	419,62
Експ.	5,303	9,134	8,717	0,58	0,954	422,23

Під час обчислення повної енергії для різних об'ємів елементарної комірки, проводили релаксацію позицій іонів на основі розрахованих атомних сил та визначали інтегральне напруження комірки. Збіжність релаксаційної процедури вважали досягнутою, коли величини сил, які діють на атоми, ставали меншими 0,05 еВ/Å й об'ємне напруження було менше за 0,1 ГПа.

Для кристалів LiRbSO_4 отримано такі рівноважні величини: мінімум повної енергії $E_0 = -11513,58$ еВ, об'єм елементарної комірки рівноважного стану

$V_0 = 419,62 \text{ \AA}^3$, модуль об'ємного гідростатичного стискання $B_0 = 98,6 \text{ ГПа}$ та його першу похідну за тиском $B'_0 = 4,45$.

Розраховані значення параметрів ґратки кристала LiRbSO_4 є меншими за експериментальні параметри у межах одного відсотка, а позиції іонів відрізняються від експериментальних даних на 8%. Певне недооцінення теоретично отриманих параметрів a , b і c ґратки зумовлене нехтуванням нульових коливань та завищенням величини енергії зв'язку у межах формалізму апроксимації локальної густини [260]. Використовуючи теоретично отримані структурні параметри, розрахували зонну діаграму монокристалів LiRbSO_4 в умовах одновісних тисків (рис. 5.18).

У табл. 5.6 наведено першу та другу похідні за тиском енергетичних різниць між станами верхньої ВЗ та нижньої ЗП, що є актуальними у формуванні переходів поблизу краю фундаментального поглинання.

Коефіцієнт зміни з тиском найменшої прямої енергетичної щілини між станами у точці Γ зони Бриллюена становить $-148,6 \text{ меВ/ГПа}$, тобто пряма щілина у LiRbSO_4 зменшується у разі стискання.

Розглянемо зонно-енергетичну структуру вперше синтезованих у лабораторії кристалооптики кристалів RbKSO_4 і RbNH_4SO_4 .

Кристали RbKSO_4 належать до ромбічної сингонії, просторова група $Pnma$ з параметрами комірки $a = 7,5526(4) \text{ \AA}$, $b = 5,8048(3) \text{ \AA}$, $c = 10,1156(6) \text{ \AA}$ при такому розміщенні атомів: О1 в $8(d) \ x y z$ ($x = 0,3080$, $y = 0,0430$, $z = 0,1530$), О2 в $4(c) \ x \frac{1}{4} z$ ($x = 0,0450$, $z = 0,830$), Rb в $4(c) \ x \frac{1}{4} z$ ($x = 0,1728$, $z = 0,4100$), S в $4(c) \ x \frac{1}{4} z$ ($x = 0,2324$, $z = 0,0815$), K в $4(c) \ x \frac{1}{4} z$ ($x = 0,4895$, $z = 0,7048$), О3 в $4(c) \ z \frac{1}{4} z$ ($x = 0,7930$, $z = 0,5580$) при факторі достовірності ($R = 0,09$). Об'єм елементарної комірки $441,6(1) \text{ \AA}^3$, густина кристала $2,8055(6) \text{ г/см}^3$ [161].

Таблиця 5.6

Баричні коефіцієнти зміни енергетичного положення E станів ВЗ (індекс v) та ЗП (індекс c) відносно вершини ВЗ зони LiRbSO_4

	E (eВ)	dE/dp (меВ/ГПа)	d^2E/dp^2 (меВ/ГПа)
Γ_v	-0,07	-58,3	0,6
Γ_c	5,12	-206,9	12,8
Y_v	-0,12	-49,4	-4,3
Y_c	5,83	-121,9	13,6
B_v	-0,09	-96,4	-1,87
B_c	5,81	-212,7	6,45
D_c	6,87	-145,0	-8,1

Кристали RbNH_4SO_4 також належить до ромбічної сингонії, просторова група $Pnma$ з параметрами комірки $a = 7,8303(2) \text{ \AA}$, $b = 10,4677(2) \text{ \AA}$, $c = 5,9772(1) \text{ \AA}$ за такого розподілу атомів: О1 в $8(d) \ x y z$ ($x = 0,3080$, $y = 0,0430$, $z = 0,1530$), О2 в $4(c) \ x \frac{1}{4} z$ ($x = 0,0450$, $z = 0,830$), Rb в $4(c) \ x \frac{1}{4} z$ ($x = 0,1728$,

$z = 0,4100$), S в $4(c) \times \frac{1}{4} z$ ($x = 0,2324$, $z = 0,0815$), N в $4(c) \times \frac{1}{4} z$ ($x = 0,4895$, $z = 0,7048$), O3 в $4(c) \times \frac{1}{4} z$ ($x = 0,7930$, $z = 0,5580$) при факторі достовірності ($R = 0,09$). Об'єм елементарної комірки $489,4(1) \text{ \AA}^3$, густина кристала $3,0723(7) \text{ г/см}^3$ [795].

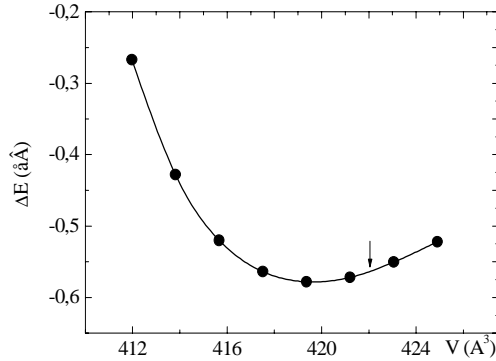


Рис 5.17. Залежність повної енергії від об'єму елементарної комірки кристала LiRbSO_4 (стрілкою вказано експериментальний об'єм елементарної комірки), $\Delta E = E + 11513$

Кристали RbKSO_4 (ПКС) і RbNH_4SO_4 (РАС), отже, мають характерну для кристалів групи $\beta\text{-K}_2\text{SO}_4$ будову елементарної комірки [14]. Визначальними в ній є тетраедричні каркаси, що об'єднуються в шестичленні кільця, які можуть бути повернуті вершинами вниз або вгору вздовж c -осі. Характерним для таких типів комірок є псевдогексагональність, характерні “трійники” у вирощених кристалах.

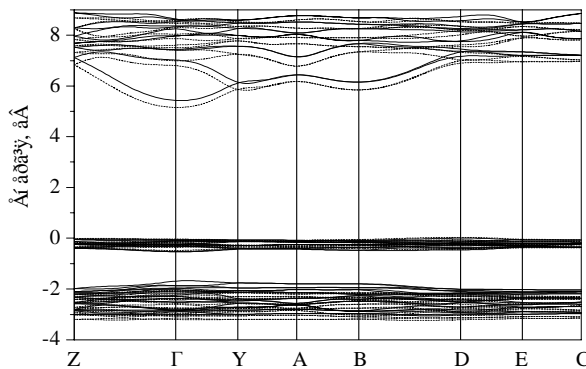


Рис 5.18. Зонно-енергетична структура кристалів LiRbSO_4 вздовж високосиметричних ліній зони Бриллюена за нормального тиску (суцільні лінії) і під тиском 1,5 ГПа (пунктирні лінії)

На рис. 5.20 зображено спектральні залежності повної та парціальної густини станів основних атомів з відповідними орбітальними моментами. Валентний комплекс монокристалів РКС складається з окремих вузьких в'язок зон, розділених забороненими проміжками.

Область густини станів поблизу мітки -27 еВ за шкалою енергії зв'язку формується зв'язаними $2s$ станами К. Валентні зони між енергіями $-22,5$ та $-24,5$ еВ мають головно $5s$ Rb та $2p$ O характер з підмішуванням $2p$ S станів. Зони $2p$ O станів розділені на три широкі підзони: від $-1,5$ до $-3,5$ еВ; від -5 до -8 еВ і від -18 до -19 еВ. Основний внесок у формування густини станів у ділянці $-8,5$ еВ дають p -орбіталі Rb.

Вершина валентної зони утворена зв'язувальними p -орбіталями сірки. Дно зони провідності сформоване здебільшого s , p -станами К та Rb, гібридизованими з антизв'язувальними p -станами сірки та кисню. Отже, фундаментальне оптичне поглинання зумовлене переважно внутріаніонними переходами.

У табл. 5.7 наведено теоретичні параметри ґратки та відносні координати атомів в елементарній комірці кристала РКС параелектричної фази [161].

У табл. 5.8 наведено першу та другу похідні за тиском енергетичних різниць між станами верхньої ВЗ та нижньої ЗП, що є актуальними у формуванні переходів поблизу краю фундаментального поглинання.

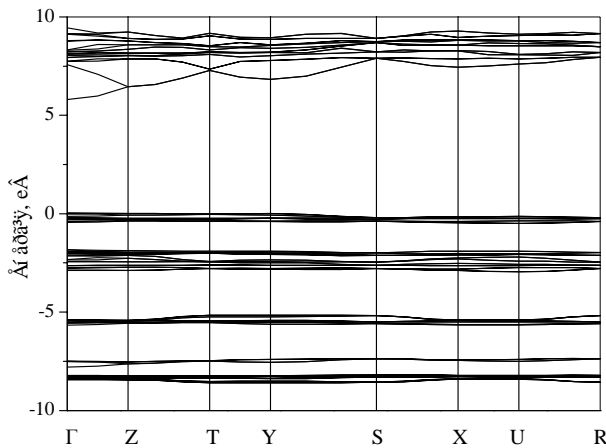


Рис. 5.19. Зонно-енергетична діаграма монокристалів RbKSO₄

Для кристала РКС отримано такі рівноважні величини: мінімум повної енергії $E_0 = -11513,58$ еВ, об'єм елементарної комірки рівноважного стану $V_0 = 442,69 \text{ \AA}^3$,

модуль об'ємного гідростатичного стиснення $B_0 = 98,6$ ГПа та його першу похідну за тиском $B'_0 = 4,45$.

Коефіцієнт зміни з тиском найменшої прямої енергетичної щілини між станами у точці Γ зони Брілюєна становить $dE_g/dp \sim -1,48 \cdot 10^{-5}$ еВ/бар, тобто пряма щілина у РКС зменшується, коли тиск зростає.

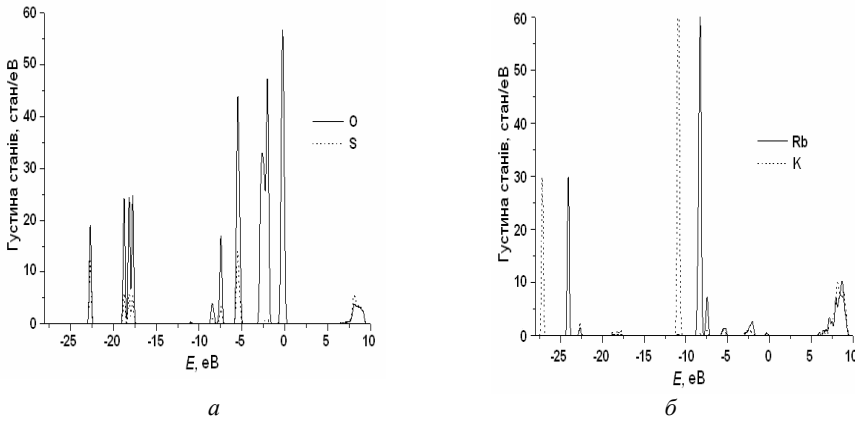


Рис. 5.20. Повна густина станів (а) та енергетична залежність парціальних густин електронних станів (б) монокристалу RbKSO_4

Таблиця 5.7

Рівноважні структурні параметри кристалів RbKSO_4
(параметри ґратки a, b, c в \AA , об'єм елементарної комірки V_0 в \AA^3)

	a	b	c	a/b	c/b	V_0
Теор.	7,549	5,801	10,109	1,301	1,742	442,69
Експ.	7,552	5,805	10,113	1,301	1,742	443,35

Таблиця 5.8

Баричні коефіцієнти зміни енергетичного положення E станів ВЗ (індекс ν) та ЗП (індекс c) щодо вершини ВЗ зони кристалів RbKSO_4

	Γ	Γ	Y_ν	Y_c	B_ν	B_c	D_c
E, eV	-0,09	5,0	-0,14	5,86	-0,08	5,83	6,86
$dE/dp, \text{meV/GPa}$	-58,2	-206,2	-49,9	-121,5	-96,9	-211,2	-146,1

Розрахунок зонно-енергетичної структури кристала РАС проведено з використанням плоско-хвильового базисного псевдопотенціалу, який коректно відтворює розсіювання валентних електронів іонами ядра в різних хімічних

сполуках. Зонно-енергетична структура кристала РАС обчислена для 27 k -точок зони Бриллюена (рис. 5.21 і 5.22).

Встановлено, що більшість енергетичних станів ВЗ кристала РАС є плоскими, або володіють незначною дисперсією в k -просторі. Ступінь дисперсії i -стану

може бути відображений через інверсну ефективну масу $\frac{1}{m_i^*}$ [148]

$$E_i = \frac{\hbar^2 k^2}{2m_i^*}. \quad (5.23)$$

Максимальна дисперсія $E(k)$ виявлена в ЗП ($E \sim 7,0$ еВ) для відрізка Γ - Z зони Бриллюена, яка відповідає ефективній масі $m_i^* \approx 0,16 m_e$. Загалом відносно мала ефективна маса $m_i^* \leq 1,0 m_e$ характерна для станів на дні ЗП. У вершині ВЗ найменше значення ефективної маси дорівнює $m_i^* \approx 4,7 m_e$ (відрізки Z - T і S - X). Найбільша дисперсія $E(k)$ енергетичних станів простежується в ЗП.

Вершина ВЗ кристала РАС (0,2–0,6 еВ) є майже плоскою, що може свідчити про слабкий хімічний зв'язок хімічних елементів у кристалі.

Ширина забороненої зони кристала РАС ($E_g = 5,33$ еВ) відповідає оптичним переходам у Γ -точці зони Бриллюена і є дещо меншою, ніж у кристалі РКС.

Подібна плоскість дисперсії енергетичних зон $E(k)$ виявлена для кристалів типу боратів [215, 277], де комплекси боратів відіграють таку ж роль як групи SO_4 чи NH_4 . Цей факт можна трактувати, як характерну властивість кристалів, які мають сильний оксидний комплекс з високим ступенем ковалентних хімічних зв'язків.

У табл. 5.9 і 5.10 відображено атомну заселеність, заряд і довжини відповідних зв'язків кристала РАС. Заряд комплексу SO_4 у кристалі РАС дорівнює $-1,712$ і є більший, ніж для кристала ТГС ($-1,410$) [149].

Максимальна заселеність зв'язку S - O в тетраедрі SO_4 для кристала РАС (0,67) є також більшою, ніж відповідна для кристала ТГС (0,58). Цей факт засвідчує припущення про високу ковалентність зв'язків SO_4 .

На рис. 5.23 зображено спектральну залежність густини станів кристала РАС [47]. Особливістю є те, що дві верхні валентні смуги (від $-1,0$ до $0,5$ і від $-3,2$ до $-4,5$ еВ) повністю утворені p -електронами кисню. Валентну смугу на ділянці від $-4,5$ до $-6,0$ еВ найімовірніше формують стани комплексу SO_4 , тоді як наступну смугу від $-4,5$ до $-6,0$ еВ формують головно групи NH_4 . Найбільший внесок у формування ВЗ на ділянці від $-8,0$ до $-9,0$ еВ дають електронні стани Rb.

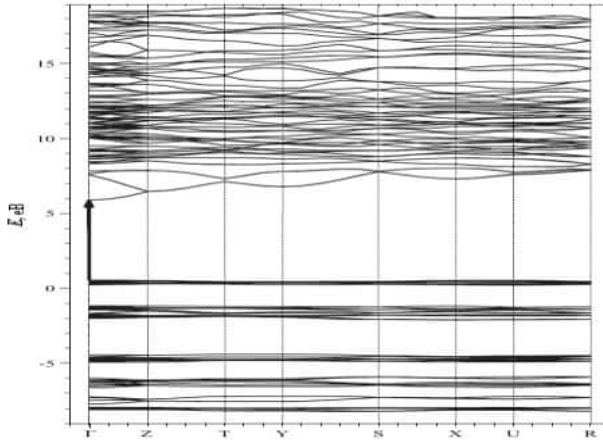


Рис. 5.21. Зонно-енергетична структура кристала РАС:

$$\Gamma - [000]; Z - [00 \frac{1}{2}]; \quad T - [-\frac{1}{2} 0 \frac{1}{2}]; Y - [-\frac{1}{2} 00]; S - [-\frac{1}{2} \frac{1}{2} 0]; X - [0 \frac{1}{2} 0];$$

$$U - [0 \frac{1}{2} \frac{1}{2}]; R - [-\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}]; [k_x, k_y, k_z] - \text{компоненти хвильового вектора в першій зоні}$$

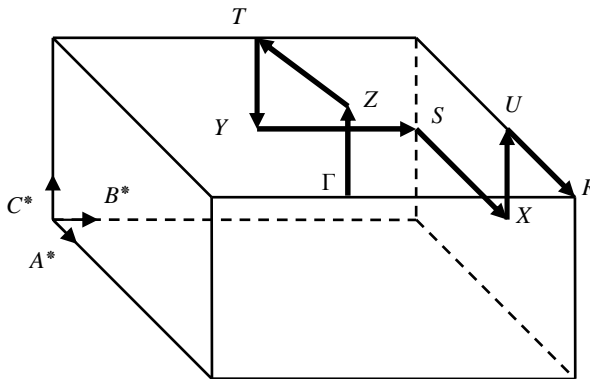


Рис. 5.22. Особливі точки $\Gamma, Z, T, Y, X, S, U, R$ зони Бріллюена кристала RbNH_4SO_4

Для кристала РАС було також розраховано спектральні залежності показників заломлення $n(E)$ та поглинання $k(E)$ (рис. 5.24). Виявилось, що розраховані показники заломлення ($n_x = 1,5848$, $n_y = 1,5848$ і $n_z = 1,5848$ для енергії падаючої світлової хвилі $E = 0,01$ еВ) значно більші за експериментальні ($n_x = 1,5203$, $n_y = 1,5260$ і $n_z = 1,5218$ для енергії світлової хвилі $E = 2,48$ еВ, яка падає).

ВЗ на ділянці від $-16,5$ до $-18,5$ еВ складається з двох підзон, одна з яких формується головно групами NH_4 , а інша – групами SO_4 .

Дно ЗП на ділянці $5,0$ – $7,0$ еВ формують головно атоми кисню, найвищу її частину, $E > 7,0$ еВ – гібридизовані хімічні елементи та орбітальні моменти.

Отримана зонно-енергетична структура та густина станів кристала РАС подібна до відповідних для кристала LiRbSO_4 . Однак є принципова відмінність, яка полягає в тому, що вершину ВЗ кристала LiRbSO_4 формують здебільшого стани сірки, тоді як у випадку кристала РАС – стани атома кисню.

Таблиця 5.9

Атомна заселеність складових компонентів у кристалі рубідій-амоній сульфату

Тип елемента	s-орбіталі	p-орбіталі	Загальна	Заряд (e)
S	1,35	2,87	4,22	1,78
O	1,89	4,98	6,87	-0,87
Rb	2,04	5,60	7,64	1,36
N	1,63	4,14	5,77	-0,77
H	0,71	0,0	0,71	0,29

Таблиця 5.10

Довжина і ступінь заселеності найкоротших атомних зв'язків у кристалі рубідій-амоній сульфат

Зв'язок	Довжина (Å)	Заселеність
N–H	1,028–1,051	0,85–0,78
S–O	1,459–1,492	0,67–0,56
H–H	1,655–1,725	від $-0,10$ до $-0,09$
O–H	1,746–2,705	від $0,11$ до $-0,01$
O–O	2,410–2,434	від $-0,24$ до $-0,23$
S–H	2,610–2,665	$-0,03$
N–O	2,796–2,935	від $-0,14$ до $-0,04$
Rb–O	2,867	0,08

Така розбіжність, можливо, спричинена від'ємним внеском поглинання кристала в ІЧ-ділянці спектра ($E < 0,4$ еВ) в експериментальні показники заломлення в ділянці прозорості кристала ($0,5$ – $5,0$ еВ), який зігноровано під час розрахунків. Цей від'ємний внесок можна знайти зі співвідношень Крамерса-Кроніга

$$n(E) = 1 + \frac{2}{\pi} \int_0^{\infty} \frac{tk(t)dt}{t^2 - E^2}. \quad (5.24)$$

Спектральну залежність показника поглинання $k(E)$ умовно можна розбити на дві ділянки: $E < 13$ еВ і $E > 13$ еВ. Перша з них, ймовірно, формується оптичними переходами з двох валентних смуг, які знаходяться в ділянці від $0,5$

до $-2,0$ eВ, а друга – оптичними переходами з низько розміщених валентних смуг у ділянці $E < -4,5$ eВ (рис. 5.24).

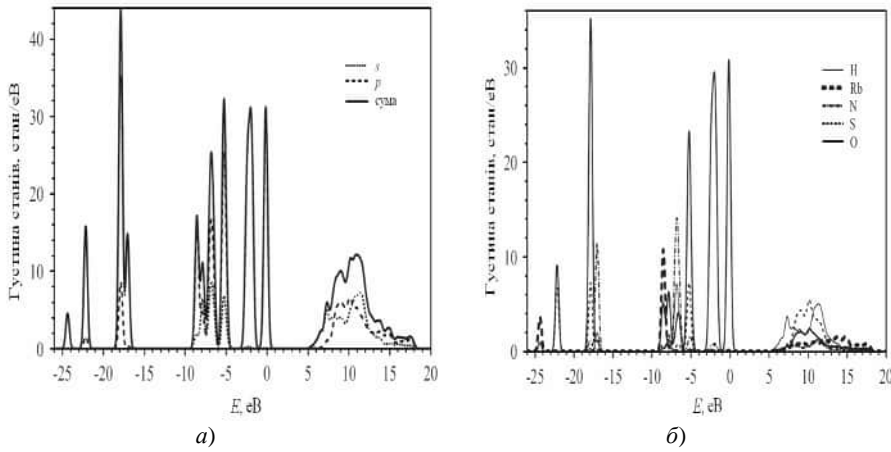


Рис. 5.23. Густина електронних станів (s , p і загальна) (а) та окремих атомів H, Rb, N, S і O (б) кристала PAC

Розрахунки зонно-енергетичної структури було проведено для кристала СА (рис. 5.25). Для цього було використано координатні положення атомів кристала, визначені методом дифракції рентгенівських променів (табл. 20, див.: Додаток [147]).

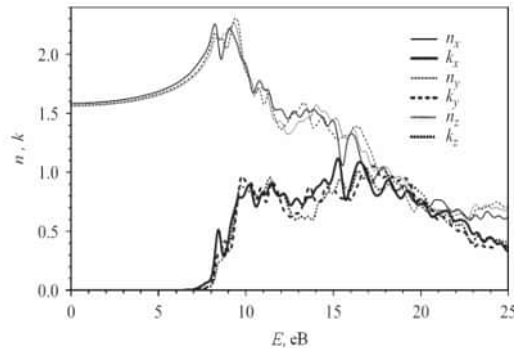


Рис. 5.24. Розраховані спектральні залежності показника заломлення $n(E)$ і коефіцієнта поглинання $k(E)$ кристала PAC для трьох криста-лофізичних осей ($i = X, Y$ і Z)

Також встановлено, що вершина валентної зони локалізована у точці D ($k = (0,5; 0,5; 0)$). Дно зони провідності знаходиться у точці Γ ($E = 5,06$ еВ). Найменша пряма заборонена щілина (точка Γ) становить 4,60 еВ, що значно менше, ніж для кристалів РКС і РАС. Встановлено, що вершина валентної зони утворена зв'язувальними p -орбітальними сірки. Дно зони провідності сформоване головню s , p -станами азоту, гібридизованими з антизв'язувальними p -станами сірки та кисню. Отже, фундаментальне оптичне поглинання зумовлено здебільшого внутріаніонними переходами.

Отримане значення ширини забороненої зони фактично збігається з експериментальними даними спектральних залежностей коефіцієнтів поглинання та відбивання кристала СА [145].

Використовуючи відомі співвідношення між коефіцієнтом відбивання R , коефіцієнтом пропускання T , загальним коефіцієнтом поглинання α і шириною забороненої зони E_g

$$\alpha = \frac{1}{d} \ln \left[\frac{(1-R)^2}{2T} - \sqrt{\frac{(1-R)^4}{4T^2} - R^2} \right], \quad (5.25)$$

$$\alpha(h\nu) = \frac{A}{h\nu} (h\nu - E_g)^n$$

де d – товщина кристала, автори встановили, що для кристала СА $E_g = 4,5$ еВ.

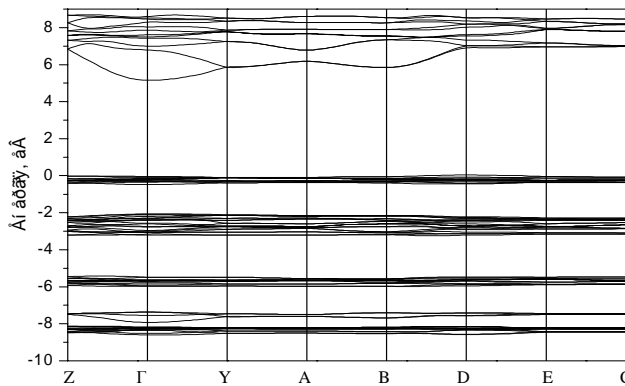


Рис. 5.25. Зонно-енергетична структура кристалів сульфату амонію

Крім того, виявлено, що під час уведення домішок важких металів (Cs^+ , Rb^+ , Sr^{3+}) ширина забороненої зони суттєво зменшується. На прикладі кристала СА з домішкою Sr^{3+} було встановлено $E_g = 3,75$ еВ. Така зміна, на думку авторів, спричинена зростанням розупорядкування структури та концентрації дефектів у кристалі. Електрично заряджені дефекти, наявні в кристалі, зумовлюють зрос-

тання внутрішнього електричного поля, яке, своєю чергою, дуже впливає на зонну структуру кристала. Зокрема, іони хрому мають електронну конфігурацію $3d$, а кристалічне поле – кубічну симетрію, що дає змогу розщеплятися орбітальним рівням. Іон Cr^{3+} утворює орторомбічно розупорядкований октаедр з горизонтальною площиною, на якій розміщені два різні іони Cr^{3+} , а вертикальна вісь проходить через два SO_4 іони. Домішковий рівень може бути локалізований нижче ЗП, тобто ставати іонізаційним донорним рівнем. Ці зміни можуть спричинити до утворення домішковими іонами резонансної структури в густині станів, яка, своєю чергою, розщепить зони.

Справді встановлено, що введення катіонних чи іонних домішок у кристалічну структуру СА змінює енергію активації та провідність. Було встановлено, що введення домішок Cu^{2+} і Zn^{2+} у кристал СА веде до зростання провідності, оскільки кожен з цих іонів заміщує два важчі іони NH_4^+ . У такому випадку іони Cu^{2+} і Zn^{2+} будуть розміщуватися на одній площині і відповідно більшість дефектів братиме участь у провідності, тому іони Cs^+ , Rb^+ , Cr^{3+} можуть заміщати іони SO_4^{2-} чи NH_4^+ .

Встановлено також, що під час уведення домішок Cs^+ , Rb^+ , Cr^{3+} спостерігається зростання показників заломлення n та екстинції k і дійсної ϵ_1 та уявної ϵ_2 частин діелектричної проникності кристала СА. На залежностях $n(\omega)$ та $\epsilon_1(\omega)$ при 2,88 і 5,0 еВ спостерігають два піки з аномальною дисперсією.

У такий спосіб розраховано зонно-енергетичну структуру низки ізоморфних кристалів (LiRbSO_4 , RbKSO_4 , RbNH_4SO_4 , і $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$). Встановлено, що вершина валентної зони цих кристалів локалізована у точці D ($k=(0,5; 0,5; 0)$), дно зони провідності знаходиться у точці Γ ($E = 5,04\text{--}5,16$ еВ), найменша пряма заборонена щілина (точка Γ) – становить 4,6–5,80 еВ. Вершина валентної зони головно утворена зв'язувальними p -орбітальними сірки. Дно зони провідності сформоване переважно s , p -станами Li^+ , K^+ та Rb^+ , гібридизованими з антизв'язувальними p -станами сірки та кисню. Встановлено, що ширина забороненої зони досліджуваних кристалів зі збільшенням тиску зменшується ($dE_g/d\sigma \sim -150$ меВ/ГПа).

5.4. Електронна поляризованість та ІЧ-спектри кристалів

Нормальна мода коливань кристала буде активною в інфрачервоному спектрі, якщо атомні зміщення, які відповідають цій моді, зумовлюють виникнення електричного дипольного моменту M . Взаємодію такої моди зі світловою хвилею E описують добутком $M \cdot E$. Якщо цей добуток є відмінним від нуля і якщо частоти світлової хвилі і нормальної моди в центрі зони Бриллюена

є приблизно однаковими, то виникатиме резонансне поглинання ІЧ-випромінювання.

З точки зору квантової теорії резонансне поглинання інфрачервоного випромінювання оптичними ґратковими модами полягає в поглинанні фотона з частотою ω_0 і хвильовим вектором k_0 та утворенні фонона або псевдоспінової хвилі з частотою ω_j і хвильовим вектором q_j . Згідно з законами збереження енергії і імпульсу

$$\omega_0 = \omega_j, \quad (5.26)$$

$$k_0 = q_j \approx 0. \quad (5.27)$$

Імовірність того, що за одиницю часу відбудеться перехід ґратки з початкового стану $|i\rangle$ в кінцевий стан $|f\rangle$ дорівнює [17, 20, 101]

$$P_{i \rightarrow f}(\omega) = \frac{2\pi}{\hbar^2} |\langle f | E_0 \cdot M | i \rangle|^2 \delta(\omega_{fi} - \omega_0), \quad (5.28)$$

де E_0 – амплітуда вектора поля ІЧ-частоти, а ґраткові складові становлять собою добуток хвильових функцій гармонічного осцилятора.

Розкладемо повний дипольний момент кристала M у ряд за атомними зміщеннями u_j

$$M = M_0 + \sum_j \left(\frac{\partial M}{\partial u_j} \right)_0 u_j + \sum_{j,j'} \left(\frac{\partial^2 M}{\partial u_j \partial u_{j'}} \right)_0 u_j u_{j'} + \dots \quad (5.29)$$

Тут M_0 – статичний дипольний момент, $\partial M / \partial u_j$ – ефективний заряд іона j та $\partial^2 M / \partial u_j \partial u_{j'}$ – зміна ефективного заряду іона j , що індукується зміщенням іона j' зі своєї початкової рівноваги. Виразивши атомні зміщення u_j через нормальні координати $Q_l(q)$

$$u_j = \sum_{l,q} \left(\frac{1}{Nm_j} \right)^{\frac{1}{2}} Q_l(q) e_{lj}(q) e^{i(qr_e - \omega t)}, \quad (5.30)$$

де l нумерує вітку фононного спектра, а e – вектор поляризації фонона. Вираз (5.36) перепишемо у вигляді

$$\begin{aligned} M_n &= M_{o,n} + \sum_j a_{jn} Q_j(q) + \sum_{i,j} a_{i,j,n} Q_i(q) Q_j(q) + \dots \\ &\dots = M_{0,n}(Q) + M_{l,n}(Q) + M_{2,n}(Q, Q') + \dots, \end{aligned} \quad (5.31)$$

де $n = x, y, z$. Статичний дипольний момент M_0 не вносить вкладу у коливальний спектр поглинання. Момент M_i лінійний за нормальними координатами $Q_i(q)$ визначає ІЧ-спектри першого порядку (фононні чи псевдоспінові). Матричний елемент з виразу (5.28)

$$\langle n | E_0 M | n' \rangle e_j E_0 \langle n | Q | n' \rangle \quad (5.32)$$

відмінний від нуля лише для

$$n' = n \pm 1 \quad (5.33)$$

і

$$q = k_0. \quad (5.34)$$

Множник $e_j E_0$ означає, що світлова ІЧ-хвиля може взаємодіяти лише з поперечними ґратковими модами.

З виразів (5.31) і (5.32) можна одержати правила відбору для спектрів ІЧ-поглинання. В ІЧ-спектрах будуть активними лише ті нормальні моди Q_j , які дають внесок у повний дипольний момент кристала.

ІЧ-поглинання другого порядку пов'язане з електричним моментом другого порядку $M_2(Q, Q')$, а також з ангармонічними членами в розкладі потенціальної енергії кристала за нормальними координатами. Водночас можуть породжуватися або знищуватися два фонони (ω_j, q_j і ω_j, q_j'), або один фотон може породжуватися, а інший знищуватися. В процесах, пов'язаних з електричним моментом другого порядку, фотони безпосередньо взаємодіють з двома фононами, що відображено в члені $\langle n_i' n_j' | M_2 | n_i n_j \rangle$. З іншого боку, в ангармонічному випадку фотон поглинається активним в ІЧ-спектрі фононом, який перетворюється в два інші фонони, що ангармонічно взаємодіють з модою, активною в ІЧ-спектрі. Кінцевий результат, виражений через початковий і кінцевий стани, для обох механізмів однаковий, що веде до однакових правил відбору.

Закони збереження енергії й імпульсу приводять до таких співвідношень:

$$\omega_0 = \pm \omega_j \pm \omega_j', \quad (5.35)$$

$$k_0 = \pm q_j \pm q_j'. \quad (5.36)$$

Оскільки $|k_0| \approx 0$, одержуємо $\pm q_j \pm q_j' = 0$. Тому спектри другого порядку не обмежені випадком $q = 0$, і тому припустима будь-яка комбінація хвильових векторів фононів q_j і q_j' , що задовольняє умові (5.36). Отже, спектри другого порядку зумовлені комбінованою густиною коливальних станів.

Складність дослідження ІЧ-спектрів полягає в тому, що інтенсивності джерел випромінювання, які використовують у більшості ІЧ-джерел світла в цій ділянці спектра дуже незначні.

Розглянемо зв'язок між електронною поляризованістю та ІЧ-спектрами на прикладі кристалів СА. ІЧ-спектри механічно вільних кристалів СА досліджувало багато вчених [44, 267, 305]. У роботі [44] на Фур'є-спектрометрі FS-720 під час ФП вивчено ІЧ-спектри відбивання кристала СА в ділянці від 10 до 400 см^{-1} і за допомогою дисперсійних співвідношень Крамерса–Кроніга отримано дисперсійні залежності оптичних постійних n і k , дійсної ϵ' та уявної ϵ'' частин діелектричної проникності. Авторами встановлено, що найбільший внесок у діелектричну проникливість дає смуга з частотою 200 см^{-1} у спектрі по осі c . Цю смугу інтерпретують як трансляційне коливання NH_4^+ відносно SO_4^{2-} з симетрією B_{1u} вздовж осі c , яке активне до фазового переходу, причому зміни цієї смуги під час ФП не спостерігалось, що навело авторів на думку про те, що ФП у цьому кристалі не є переходом типу зміщення. За температури рідкого азоту в спектрі відбивання з електричним вектором \mathbf{E} , паралельним до осі b , ця смуга розщеплюється на п'ять смуг, а в спектрі \mathbf{E} , паралельним до a , – на чотири смуги.

Дослідженнями температурних залежностей ІЧ-спектрів та спектрів комбінаційного розсіювання кристалів СА [305] за температури сегнетоелектричного ФП T_c не виявлено суттєвих змін, хоча нижче T_c виникають деякі невеликі піки, інтенсивність яких зростає при пониженні температури.

Під час утворення кристалічної структури, що складається з тетраедричних молекул NH_4^+ і SO_4^{2-} , простежується розщеплення смуг порівняно з вільними молекулами, що можна схематично зобразити за допомогою кореляційної діаграми (рис. 5.26) [163, 267], з якої видно, що якщо взяти до уваги лише наближення для розміщення вільних молекул, то виродження внутрішніх мод можна відобразити як:

$$v_1 \rightarrow 1 \text{ (КР, ІЧ)}$$

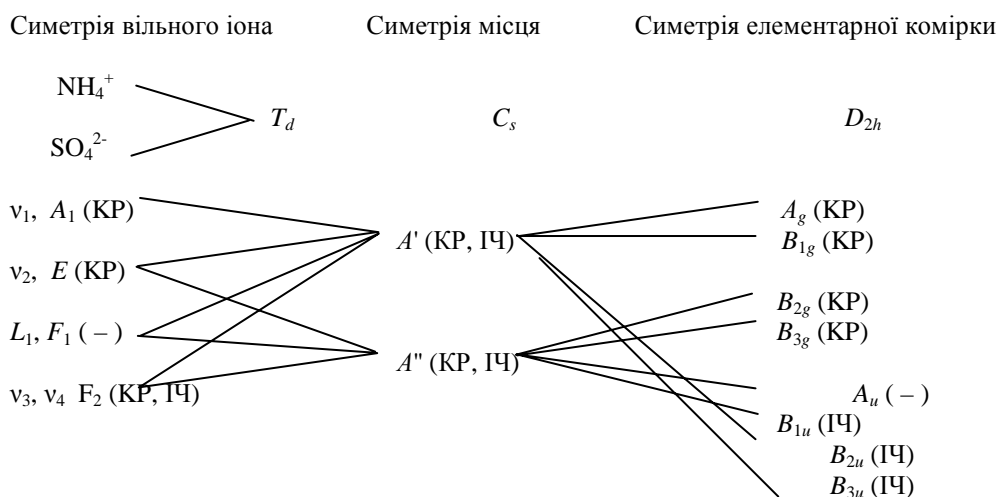
$$v_2 \rightarrow 2 \text{ (КР, ІЧ)}$$

$$v_3, v_4 \rightarrow 3 \text{ (КР, ІЧ)}.$$

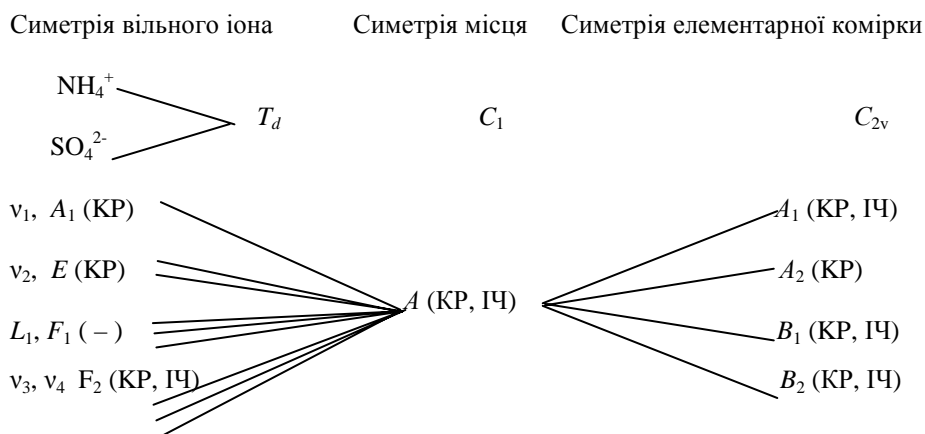
Очевидно, частоти для спектрів комбінаційного розсіювання й ІЧ-спектрів збігаються. Якщо ж взяти до уваги повну симетрію елементарної комірки кристала, то для іонів SO_4^{2-} можна виявити такі піки за кімнатної (парафаза) і низької (сегнетофаза) температур:

ПАРАФАЗА	СЕГНЕТОФАЗА
$v_1 \rightarrow 2 \text{ (КР), } 2 \text{ (ІЧ)}$	4 (КР), 3 (ІЧ)
$v_2 \rightarrow 4 \text{ (КР), } 3 \text{ (ІЧ)}$	8 (КР), 6 (ІЧ)
$v_3, v_4 \rightarrow 6 \text{ (КР), } 5 \text{ (ІЧ)}$	12 (КР), 9 (ІЧ)

Парафаза



Сегнетофаза

Рис. 5.26. Кореляційна діаграма кристала $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ в параелектричній та сегнетоелектричній фазах. L – лібраційна мода; T – трансляційна мода.

КР – активний у спектрах комбінаційного розсіювання;

ІЧ – активний у спектрах ІЧ-відбивання; (-) – неактивний

Піки, що знаходяться нижче 160 см^{-1} , пов'язані з рухом іонів SO_4^{2-} , піки за частот у діапазоні між 160 і 250 см^{-1} – трансляційні рухи іонів NH_4^+ , піки в діапазоні між 250 і 430 см^{-1} – лібраційні рухи іонів NH_4^+ . Сильний ІЧ-пік за частоти 339 см^{-1} трактують як лібраційну моду, що узгоджується з результатами досліджень непружного розсіювання нейтронів [267].

Для іонів NH_4^+ число піків подвоюється, оскільки для кожної сульфатної групи є дві амонійні групи

	ПАРАФАЗА	СЕГНЕТОФАЗА
Трансляційні оптичні моди (33)	18 (КР), 12 (ІЧ)	33 (КР), 24 (ІЧ)
Трансляційні лібраційні моди (36)	18 (КР), 12 (ІЧ)	36 (КР), 27 (ІЧ)

Пік за частот 3306–3310 cm^{-1} трактують як один з компонентів вібраційних коливань водневого зв'язку N–H. Найбільше температурно залежними є піки за частот 3306–3310 cm^{-1} і 339 cm^{-1} : зі зростанням температури їхня інтенсивність лінійно зменшується і за температури ФП T_c вони зникають (низькочастотний – неперервно, а височастотний – стрибкоподібно).

Авторами також доведено, що зі зменшенням температури частота піка за частоти 339 cm^{-1} понижується, що зумовлено видовженням водневих зв'язків, а піка за частоти 3306–3310 cm^{-1} зростає, що, ймовірно, зумовлено зменшенням відстані зв'язку N–O. Зміна довжини зв'язку на 0,01 Å веде до зміщення частоти приблизно на 15 cm^{-1} , яке визначається експериментально.

Виявлено також зменшення частоти в середньому на 4–5 cm^{-1} під час зміни температури симетричних вібраційних коливань ν_1 іона SO_4^{2-} . Ці зміни також зумовлені видовженням водневого зв'язку при зменшенні температури.

Експериментально досліджували вплив одновісних тисків на ІЧ–спектри СА на спеціально змонтованій приставці до ІЧ–спектрофотометра UR-20 (рис. 5.27). Оскільки ІЧ–спектрофотометр UR-20 не пристосований для дослідження спектрів відбивання, то вимірювали відбивання, використовуючи приставку для дослідження спектрів порушеного повного внутрішнього відбивання (ППВВ). Використано приставку ATR-2 на основі дзеркально-лінзової оптики, де замість призми повного внутрішнього відбивання встановлено спеціальний тримач досліджуваного кристала, який давав змогу створювати одновісний тиск уздовж вибраного напрямку.

Прилад UR-20 є призмовим автоматизованим спектрофотометром з призмами з KBr, NaCl і LiF, який охоплює спектральний діапазон 400–5000 cm^{-1} (2,5–20 мкм). Абсолютна похибка вимірювання хвильового числа становить: у ділянці 400 cm^{-1} : $\pm 4 \text{ cm}^{-1}$, у ділянці 700 cm^{-1} : $\pm 1,5 \text{ cm}^{-1}$, у ділянці 4000 cm^{-1} : $\pm 10 \text{ cm}^{-1}$ і при 5000 cm^{-1} : $\pm 14 \text{ cm}^{-1}$.

Одним з завдань при вивченні відбивання світла від досліджуваних зразків є визначення їх оптичних констант, безпосереднє вимірювання яких зазвичай неможливе.

Такі важливі оптичні характеристики кристалів, як показник заломлення $n(E)$, діелектрична проникність $\epsilon(E)$ і коефіцієнт відбивання $R(E)$ є комплексними величинами [39]

$$n(E) = n(E) + ik(E); \quad (5.37)$$

$$\varepsilon(E) = \varepsilon_1(E) + i\varepsilon_2(E); \quad (5.38)$$

$$\ln R(E) = \ln \sqrt{R(E)} + i\theta(E), \quad (5.39)$$

де $n(E)$ і $k(E)$ – показник заломлення і показник поглинання, $\varepsilon_1(E)$ і $\varepsilon_2(E)$ – дійсна й уявна частини комплексної діелектричної проникності, $R(E)$ і $\theta(E)$ – коефіцієнт відбивання і фаза відбитої хвилі.

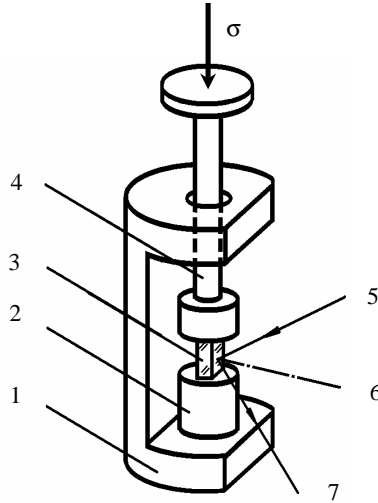


Рис. 5.27. Тримач зразка з пристроєм одновісного стиснення:

1 – металева основа, 2 – підставка під зразок, 3 – досліджуваний кристал,
4 – шток, для передавання одновісного зусилля, 5 – промінь, який падає, 6 – нормаль до зразка,
7 – відбитий промінь, σ – проградуїровані диски

Якщо виміряно спектр відбивання $R(E)$, то

$$\theta(E) = \frac{2E}{\pi} \int_0^{\infty} \frac{\ln \sqrt{R(E')}}{E^2 - E'^2} dE'. \quad (5.40)$$

Позначимо інтервал виміряного спектра $R(E)$ через $[A, B]$, причому A відповідає низькоенергетичній межі, а B – високоенергетичній межі виміряного спектра. Тоді інтеграл (5.40) можна розбити на три складові

$$\theta(E) = \theta_1(E) + \theta_2(E) + \theta_3(E), \quad (5.41)$$

$$\theta_1(E) = \frac{E}{\pi} \text{V.P.} \int_0^A \frac{\ln \sqrt{R(E')}}{E^2 - E'^2} dE', \quad (5.42)$$

$$\theta_2(E) = \frac{E}{\pi} \text{V.P.} \int_A^B \frac{\ln \sqrt{R(E')}}{E^2 - E'^2} dE', \quad (5.43)$$

$$\theta_3(E) = \frac{E}{\pi} \text{V.P.} \int_B^\infty \frac{\ln \sqrt{R(E')}}{E^2 - E'^2} dE'. \quad (5.44)$$

Співвідношення (5.42)–(5.44) потребують екстраполяції функції $R(E)$ поза вимірюваною ділянкою спектра. Фіксоване значення енергії, для якого розраховують оптичні функції, позначимо E_i , решту (біжучі) значення в ділянці $[A, B]$ позначимо E_j , початок і кінець інтервалу інтегрування – відповідно A і B . Розіб'ємо інтервал $[A, B]$ на $N-1$ частин так, щоб на кожному проміжку $[E_{j-1}, E_{j+1}]$ $\ln R(E)$ можна було б відобразити у вигляді

$$\ln R(E) = A_j E^2 + B_j E + C_j. \quad (5.45)$$

Точність нелінійної інтерполяції є значно вищою від лінійної, що особливо проявляється під час інтегрування зі змінним кроком. Для інтегрування в ділянці $[0, A]$ і $[B, \infty]$ необхідно екстраполювати $R(E)$. Тут йдеться про інтеграли $\theta_1(E)$ і $\theta_3(E)$, для яких можливі кілька методів екстраполяції. Інтеграл $\theta_2(E)$ у разі використання будь-якої екстраполяційної моделі буде незмінним. Структуру $\theta(E)$ визначають за функцією $\theta_2(E)$, а вклади $\theta_1(E)$ і $\theta_3(E)$ зводять до коригування ходу фазової кривої.

Одним із найпростіших методів обчислення функцій $\theta_1(E)$ і $\theta_3(E)$ є метод Ресслера, коли вважають постійними коефіцієнти відбивання поза областю вимірювання

$$R(E) = R_1 \text{ для } E \leq A,$$

$$R(E) = R_3 \text{ для } E \geq B.$$

Точнішим є метод двопараметричної екстраполяції. Екстраполяцію поза вимірювальною областю задають степеневими функціями

$$R(E) = R(A) \left(\frac{E}{A} \right)^\alpha \text{ для } 0 < E \leq A, \quad (5.46)$$

$$R(E) = R(B) \left(\frac{E}{B} \right)^{-\beta} \quad \text{для } E \geq B. \quad (5.47)$$

Одержуємо

$$\theta_1(E) = \frac{\ln R(A)}{2\pi} \ln \frac{E+A}{E-A} + \frac{\alpha}{\pi} \sum_{k=1}^N \frac{1}{(2k-1)^2} \left(\frac{A}{E} \right)^{2k-1}, \quad (5.48)$$

$$\theta_3(E) = -\frac{\ln R(B)}{2\pi} \ln \frac{B+E}{B-E} - \frac{\beta}{\pi} \sum_{k=1}^N \frac{1}{(2k-1)^2} \left(\frac{E}{B} \right)^{2k-1}. \quad (5.49)$$

Для визначення параметрів α і β розв'язують систему двох рівнянь для точок $E = C_1$ і $E = C_2$ у ділянці поблизу ділянки прозорості, де $\theta(C_1) = \theta(C_2) = 0$. Надійніше взяти хоча б одну точку в глибині фундаментальної ділянки спектра, для якої відоме значення фази. Розкидання значень α і β залежно від вибору точок не перевищує відповідно 10 і 5%.

За умови знаходження фази $\theta(E)$, нескладно розрахувати сукупність оптичних функцій [39]:
показник заломлення

$$n(E) = \frac{1 - R(E)}{1 + R(E) - 2\sqrt{R(E)} \cos \theta(E)}; \quad (5.50)$$

показник поглинання

$$\kappa(E) = \frac{2\sqrt{R(E)} \sin \theta(E)}{1 + R(E) - 2\sqrt{R(E)} \cos \theta(E)}; \quad (5.51)$$

коефіцієнт поглинання

$$K(E) = \frac{2E}{\hbar c} \kappa(E); \quad (5.52)$$

дійсну частину комплексної діелектричної проникності

$$\varepsilon_1(E) = n^2(E) - \kappa^2(E); \quad (5.53)$$

уявну частину комплексної діелектричної проникності

$$\varepsilon_2(E) = 2n(E)\kappa(E); \quad (5.54)$$

ефективне число валентних електронів у розрахунку на одну формульну одиницю, що беруть участь у квантових переходах при енергіях збудження до величини E

$$N_{\dot{a}\dot{o}}(E) = \frac{m}{2\pi^2 N e^2 \hbar^2} \int_0^E \varepsilon_2(E') E' dE'; \quad (5.55)$$

ефективне значення статичної діелектричної проникності

$$\varepsilon_{\dot{a}\dot{o}}(E) = 1 + \frac{2}{\pi} \int_0^E E'^{-1} \varepsilon_2(E') dE'; \quad (5.56)$$

функцію характеристичних втрат енергії електронів

$$-\text{Im} \left\{ \frac{1}{\varepsilon(E)} \right\} \frac{\varepsilon_2(E)}{\varepsilon_1^2(E) + \varepsilon_2^2(E)}; \quad (5.57)$$

функцію комбінованої міжзонної густини станів

$$\rho(E) = \varepsilon^2(E) E^2. \quad (5.58)$$

Розглянемо впливи одновісного тиску на ІЧ-спектри відбивання на прикладі сегнетоелектрика сульфату амонію. На рис. 5.28 зображено ІЧ-спектри відбивання механічно вільного та затиснутого одновісними тисками кристала СА в спектральному діапазоні 800–1700 см^{-1} для трьох поляризацій світла. З рисунка видно три чіткі смуги.

Ділянка спектра 10–400 см^{-1} , що відповідає гратковим коливанням NH_4^+ , яке є визначальне за сегнетоактивний стан кристала, на рисунку не відображена, а ділянка спектра 400–4000 см^{-1} відповідає внутрішнім коливанням іонів NH_4^+ і SO_4^{2-} .

Встановлено, що в досліджуваному спектральному діапазоні в спектрах відбивання в кристалі СА для трьох поляризацій світла є три чіткі смуги з максимумами за тисків 968–986 (смуга I), 1141–1154 (смуга II) (найбільш інтенсивна) і 1440–1446 (смуга III) см^{-1} . Згідно з теорією груп вільний радикал тетраедричної структури має симетрію T_d і 9 внутрішніх мод: одну поздовжню (ν_1), подвійну поперечну (ν_2), потрійну поздовжню (ν_3) і потрійну поперечну (ν_4), серед яких лише ν_3 і ν_4 є активними в ІЧ-області. Моді ν_1 і ν_2 у кристалі зазнають розщеплення на невивроджені моди і стають також активними в ІЧ-ділянці. Моді $\nu_2 = 968\text{--}986 \text{ см}^{-1}$ і $\nu_3 = 1141\text{--}1154 \text{ см}^{-1}$ відповідають коливанням тетраедра SO_4 , а мода $\nu_4 = 1440\text{--}1446 \text{ см}^{-1}$ – коливанням тетраедра NH_4 .

Під впливом одновісного тиску вздовж головних кристалофізичних напрямків простежується значна зміна ІЧ-спектрів відбивання кристала $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$

(рис. 5.28): зміна інтенсивності та положення максимумів основних піків відбивання. Так, інтенсивність смуги II зростає приблизно на 13%, а положення її максимуму зміщується в бік більших енергій на $\Delta\nu \sim 7 \text{ см}^{-1}$ для $\sigma = 55 \text{ бар}$. Для смуги III виявлені подібні баричні залежності – зростання інтенсивності смуги відбивання на 10% і зміщення піка відбивання в бік більших енергій (табл. 5.11). З таблиці видно, що барична залежність положення піка відбивання смуги III є практично лінійною, причому $\Delta\nu/\Delta\sigma \sim 0,013 \text{ мкм/бар}$ [287].

На рис. 5.29–5.31 наведено дисперсійні залежності оптичних постійних показника заломлення n , дійсної ϵ_1 та уявної ϵ_2 частин діелектричної проникливості, розрахованих за співвідношеннями (5.50)–(5.54) на основі отриманих експериментальних залежностей коефіцієнта відбивання (рис. 5.28). Виявлено значну аномалію (різке зростання) n_i у ділянці смуг поглинання, а саме: $\partial n_i/\partial\lambda \sim 0,0014 \text{ мкм}^{-1}$ (смуга I), $0,0044 \text{ мкм}^{-1}$ (смуга II) і $0,0022 \text{ мкм}^{-1}$ (смуга III).

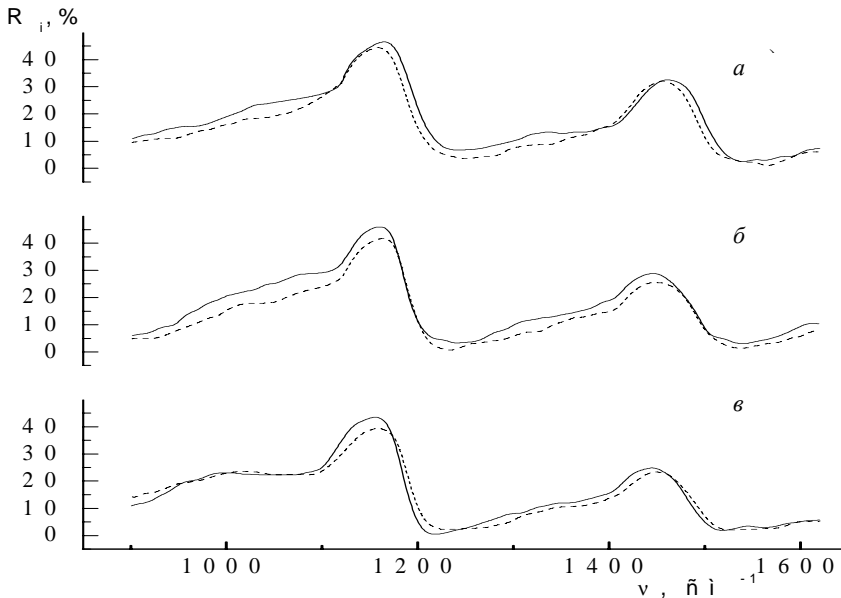


Рис. 5.28. Спектральна залежність коефіцієнта відбивання світла R_i кристала $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ за кімнатної температури для різних поляризацій і напрямків тиску $\sigma_m = 100 \text{ бар}$: а) $E \parallel X$, б) $E \parallel Y$, в) $E \parallel Z$, суцільна лінія – механічно вільний, штрихова – затиснутий зразок

Характер зміни показника заломлення поза смугою поглинання відповідає нормальній дисперсії, тобто $\partial n_i/\partial\lambda < 0$. Порівняння величини нормальної дисперсії в досліджуваних спектральних ділянках з дисперсією у видимій ділянці свідчить про їхню приблизну рівність. Так, наприклад, $\partial n_i/\partial\lambda \sim 0,0174 \text{ мкм}^{-1}$ у

спектральній ділянці $1100\text{--}1200\text{ см}^{-1}$, тоді як у видимій ділянці спектра $\partial n_i / \partial \lambda \sim 0,012\text{ мкм}^{-1}$.

Таблиця 5.11

Барична зміна положення смуг відбивання кристала $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ за кімнатної температури (см^{-1} , $\sigma_m \sim 100\text{ бар}$)

Напрямок E і тиску σ	ν_3		ν_4	
	0	σ_m	0	σ_m
E_X	1164	1159	1461	1456
E_Y	1160	1164	1446	1449
E_Z	1155	1158	1445	1449

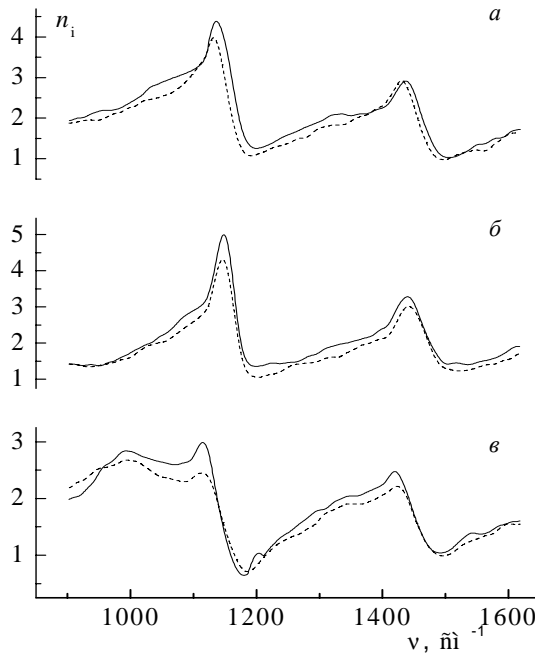


Рис. 5.29. Спектральна залежність показника заломлення n_i кристала $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ за кімнатної температури для різних поляризацій і напрямків стискування зразка $\sigma_m = 100\text{ бар}$:

- а) $E \parallel X$,
 б) $E \parallel Y$,
 в) $E \parallel Z$,

суцільна лінія – механічно вільний, штрихова – затиснутий зразок

Положення піків аномальної поведінки показників заломлення відповідає положенню смуг поглинання. Наявність найбільш характерної смуги поглинання в області смуги II ($1141\text{--}1154\text{ см}^{-1}$) пов'язана з коливаннями SO_4 – групи у

структурі кристала. Як видно з рис. 5.29, показник заломлення суттєво зростає. У смугах II і III це зростання становить $\delta n \sim 1,0$. Характер зміни показників заломлення в ІЧ-області відтворює характер поведінки n у видимій області. З графіка також видно незначне баричне зміщення піків, що відповідає баричному зміщенню максимумів смуг у ІЧ-спектрах відбивання.

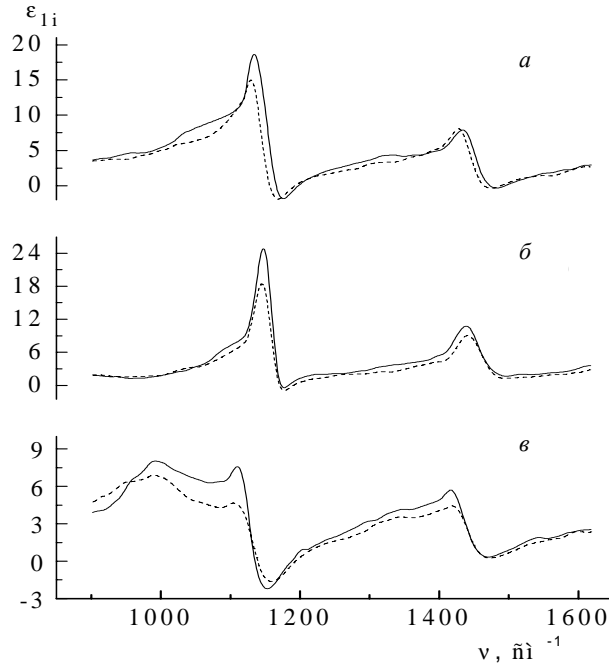


Рис. 5.30. Спектральна залежність дійсної частини комплексної діелектричної проникності ϵ_1 кристала $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ за $T_{\text{кімн.}}$ для різних поляризацій і напрямків стискання $\sigma_m = 100$ бар: а) $E \parallel X$, б) $E \parallel Y$, в) $E \parallel Z$, суцільна лінія – механічно вільний, штрихова – затиснутий зразок

За розрахованими дисперсійними кривими дійсної ϵ_1 й уявної частини ϵ_2 діелектричної проникності були визначені частоти поздовжніх коливань ω_{LO} , як мінімуми функції ϵ_1 , і частоти поперечних коливань ω_{LO} , як максимуми функції ϵ_2 , для механічно вільних і затиснутих одновісними тисками кристалів СА (табл. 5.12).

Константу загасання γ визначали як півширину максимуму кривої ϵ_2 , а силу осцилятора визначали як величину

$$f \sim n^2(\omega_{LO} - \omega_{TO}), \quad (5.59)$$

де n – показник заломлення з високочастотного боку відповідної смуги.

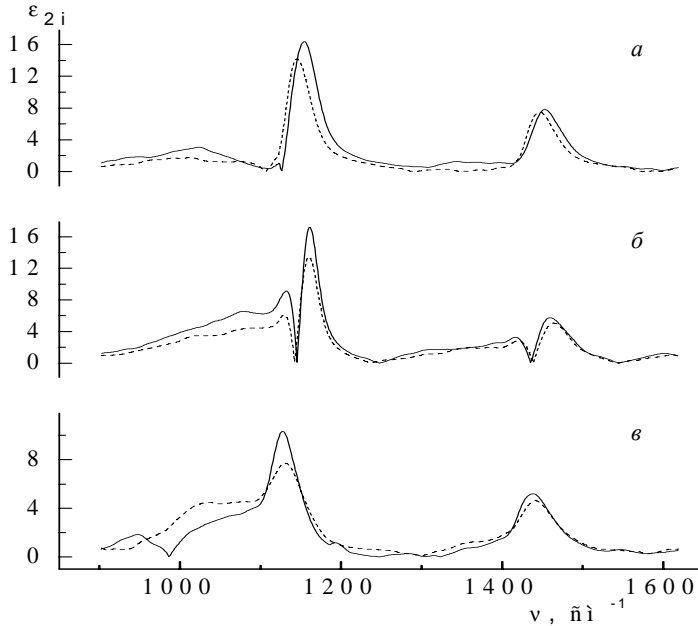


Рис. 5.31. Спектральна залежність уявної частини комплексної діелектричної проникності ϵ_2 кристала $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ за $T_{\text{квіт.}}$ для різних поляризацій і напрямків стиснення $\sigma_m = 100$ бар: а) $E \parallel X$, б) $E \parallel Y$, в) $E \parallel Z$, суцільна лінія – механічно вільний, штрихова – затиснутий зразок.

Як видно з табл. 5.12, одновісні тиски σ_x і σ_y зменшують частоти поздовжніх і поперечних коливань в обох смугах відбивання, тоді як тиски σ_z зміщують ці частоти в бік високих енергій. Крім того, одновісні тиски вздовж трьох кристалофізичних напрямків зменшують константу загасання і силу осцилятора III смуги, та збільшують силу осцилятора смуги II.

Виявлені зміни в енергетичному положенні та інтенсивності смуг також можна проаналізувати на базі структури досліджуваного кристала. Базова комірка кристала $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ містить два псевдогексагональні каркаси з тетраедрами SO_4 і NH_4 . У каркасі кожен SO_4 -тетраедр повернутий проти годинникової стрілки навколо осі Z, а NH_4 -тетраедр – за годинниковою стрілкою.

Такий каркас для кристала вважають позитивним, тоді для паралелектричної фази характерний безлад, тобто повороти "±" в кожному прошарку. У разі наближення до точки T_C з боку вищих температур спостерігали яскраво виражені піки дифузного рентгенівського розсіювання. Їхнє розміщення і форма свідчили про наявність кореляцій в орієнтаціях T-груп уздовж осі Z. Зроблено висновок, що в фазі II найбільш ймовірна модуляція за рахунок поворотів T-груп

або може відбуватися статичний розподіл розмірів мікроділянок з різним співвідношенням кутів повороту в сусідніх прошарках. Зрозуміло, що прикладання одновісних тисків уздовж осей X і Y буде гальмувати повороти T-груп навколо осі Z, тому що ці тиски будуть затискати елементарну комірку. Оскільки більші баричні зміни як за інтенсивністю, так і за енергетичним зміщенням виявлені для смуги II, що збігається з коливаннями тетраедра SO_4 , то можна припустити, що ці коливання є суттєво визначальними для фізичних властивостей цього кристала. Результати узгоджуються з висновками авторів [193] про те, що тетраедри SO_4 у парафазі не мають двох положень рівноваги, рухаються в одноніміумному потенціалі з досить великою амплітудою ($\sim 7^\circ$).

Таблиця 5.12

Частоти поздовжніх ω_{LO} і поперечних ω_{TO} (cm^{-1}) коливань,
константа загасання γ і сила осцилятора f механічно вільного
і затиснутого ($\sigma_m = 100$ бар) кристала $(NH_4)_2SO_4$

Напрямок	ω_{LO}		ω_{TO}		γ		f	
	0	100 бар	0	100 бар	0	100 бар	0	100 бар
E X	1176	1167	1154	1147	40	33	198	165
	1483	1474	1453	1448	68	61	50	41
E Y	1178	1177	1162	1160	23	21	144	134
	1497	1494	1460	1463	76	72	78	49
E Z	1153	1470	1128	1132	34	29	131	130
	1473	1475	1438	1440	72	69	70	67

Отже, вперше досліджено ІЧ-спектри відбивання механічно вільного і затиснутого одновісними тисками кристала SA в спектральній ділянці $800 \dots 1700 \text{ cm}^{-1}$ за трьома кристалофізичними напрямками. Виявлено три смуги відбивання при 980 , 1100 і 1430 cm^{-1} .

За допомогою дисперсійних співвідношень Крамерса–Кроніга отримано дисперсійні і баричні залежності оптичних постійних: показника заломлення n , і дійсної ϵ_1 та уявної ϵ_2 частин діелектричної проникливості, а також розраховано параметри, що характеризують ІЧ-дисперсію: частоти поздовжніх ω_{LO} і поперечних ω_{TO} коливань, константа загасання γ і сила осцилятора f механічно вільного і затиснутого одновісними тисками кристала $(NH_4)_2SO_4$.

Виявлено значну баричну зміну інтенсивності та частоти головних смуг відбивання, що пояснюється впливом одновісних тисків на структуру кристала, а саме: на тетраедричні кістяки NH_4 і SO_4 .



КРИСТАЛООПТИЧНЕ ВИВЧЕННЯ ЕЛЕКТРОННОЇ ПОЛЯРИЗОВНОСТІ В ОБЛАСТІ ФАЗОВИХ ПЕРЕХОДІВ КРИСТАЛІВ

6.1. Вплив одновісних навантажень на фазові переходи фероїків групи A_2VX_4

Зміну фізичних характеристик кристалів під час ФП під впливом одновісних тисків досліджувало чимало авторів. Задіяними силами були переважно гідростатичний тиск [154, 191, 258,], електричне поле [177, 301], домішки, жорстка радіація [36, 55, 172, 234, 251, 273]. Індикатором змін служило положення точки ФП на шкалі температур, початкова діелектрична проникність [36, 55, 177, 188, 268], спонтанна поляризація [251], положення та форма певних смуг брилюєнівського чи комбінаційного розсіювання [154, 191, 233, 258], двопронезаломлення [157, 301].

Під час експерименту виявлено зміщення температури ФП, частот смуг поглинання, зменшення максимального значення діелектричної проникності, зростання коерцитивного поля та зменшення спонтанної поляризації.

Опишемо зміни електронної поляризованості кристалів в околі ФП під впливом одновісного тиску.

З цією метою розглянемо поведінку ФП кристалів ФБА в полі механічних навантажень.

Перші дослідження двопронезаломлення кристалів ФБА поблизу сегнетоелектричного ФП були проведені Струковим [139] тоді, коли про НФ не було нічого відомо. Пізніше Аністратов і Мельникова [2], більш детально дослідивши оптичні і діелектричні властивості, довели, що основні зміни всіх головних значень двопронезаломлення Δn_a , Δn_b , Δn_c мають місце під час ФП ПФ–НФ,

якщо під час сегнетоелектричного ФП зміни Δn_i незначні. Це свідчить про те, що при першому переході з'являється параметр порядку, амплітуда якого суттєво не змінюється при ФП НФ–СФ, хоча сам ФП є переходом першо-го роду.

Згодом [2] вимірювання температурних залежностей Δn_i кристалів ФБА, проведені в широкому спектральному діапазоні, засвідчили аномалії всіх $\Delta n_i(T)$ під час T_i і незначні аномалії $\Delta n_z(T)$ під час T_c . Крім того, встановлено, що за температур вищих за кімнатну зміна $\Delta n_i(T)$ стає нелінійною, що стало аргументом на користь існування гіпотетичного гексагонально-орторомбічного ФП.

Використовуючи різні методи, вивчали вплив гідростатичного тиску на точки ФП ФБА. Діелектричним методом встановлено [194], що тиски величиною до 10 кбар зміщують ФП у бік нижчих температур з коефіцієнтами: $dT_i/dp = -1,7$ і $dT_c/dp = -2,2$ К/кбар. В [58] під час дослідження температурних залежностей швидкостей розповсюдження ультразвуку отримані значення цих коефіцієнтів: $\sim 2,39$ і $\sim 2,93$ К/кбар відповідно для верхнього і нижнього ФП. У роботі [142] діелектричним методом до тисків 6 кбар встановлено, що $dT_c/dp = -3,7$ К/кбар, а при тисках більших за 6 кбар – $dT_c/dp = -6,7$ К/кбар. Водночас величини діелектричних проникливостей, поміряних у [142], збігаються з такими ж в [58].

Розглянемо поведінку точок ФП кристалів ФБА у разі вивчення впливу одновісних тисків на температурні залежності двоприменезаломлення.

На рис. 6.1, а зображено температурну залежність Δn_z кристалів $(\text{NH}_4)_2\text{BeF}_4$ в околі ФП для різних напрямків дії тиску. Для ненапруженого кристала ФБА Δn_z зростає з пониженням температури.

ФП у НФ супроводжують незначні нахили кривої $\Delta n_z(T)$: $d\Delta n_z/dT = -7,2 \cdot 10^{-5}$ (190 К) і $1,8 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ (180 К). В СФ Δn_z з температурою практично не змінюється. Одновісний тиск $\sigma_x = 200$ бар веде до збільшення двоприменезаломлення в середньому на $1,2 \cdot 10^{-4}$. Температурний коефіцієнт змін Δn_z затиснутих кристалів у всіх фазах суттєво не змінюється: $d\Delta n_z/dT = -7,8 \cdot 10^{-4} \text{ K}^{-1}$ (190 К) та $-2,0 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ (180 К). Встановлено, що одновісні тиски σ_x зміщують точки ФП у бік нижчих температур. Для $\sigma_x = 200$ бар зміни в температурній поведінці Δn_z виявлені за температур $T_i^X = 180,8$ К і $T_c^X = 173,8$ К. В НФ виявлена дещо більша чутливість двоприменезаломлення до тиску. Одновісний тиск $\sigma_y = 200$ бар зменшує Δn_z у середньому на $1,7 \cdot 10^{-4}$. Температурні коефіцієнти змін двоприменезаломлення порівняно з механічно-вільним кристалом теж суттєво не відрізняються. Виявлено, що, як і у випадку тисків σ_x , одновісний тиск σ_y зміщує точки ФП ПФ–НФ–СФ у бік нижчих температур: $T_i^Y = 181,2$ К і $T_c^Y = 174,6$ К для $\sigma_y = 200$ бар [265, 281].

На рис. 6.1, б відображено температурні залежності Δn_x кристала ФБА в околі ФП для $\lambda = 500$ нм при різних тисках. Встановлено, що зі зниженням

температури Δn_x незатиснутого кристала збільшується: $d\Delta n_x/dT = -1,2 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ (190 К). Під час ФП в НФ виявлено нахил кривої Δn_x , який дорівнює $d\Delta n_x/dT = -0,7 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ (180 К).

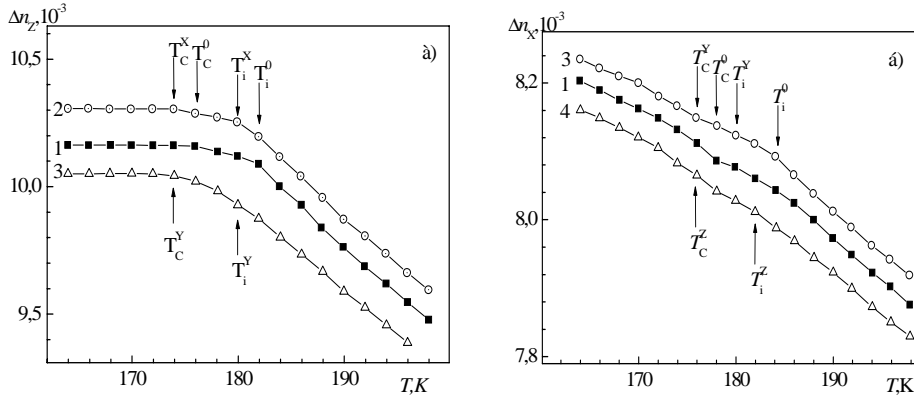


Рис. 6.1. Температурна залежність двоприменезаломлення Δn_z (а) та Δn_x (б) кристалів ФБА для $\lambda = 500$ нм при різних тисках:
1 – $\sigma_i = 0$; 2 – $\sigma_x = 200$ бар; 3 – $\sigma_y = 200$ бар; 4 – $\sigma_z = 200$ бар

Одновісні тиски σ_y і σ_z ведуть до протилежних змін двоприменезаломлення Δn_x . Водночас загальний характер температурних залежностей Δn_x не змінюється: $d\Delta n_x/dT = -0,8 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ (190 К) і $-0,45 \cdot 10^{-5}$ (180 К) (рис. 6.2). Виявлено, що, як і у випадку Δn_z , тиск σ_y зміщує точки ФП у бік нижчих температур приблизно на однакові величини: $T_i^Y = 181,2$ К і $T_C^Y = 174,6$ К для $\sigma_y = 200$ бар.

Одновісний тиск σ_z веде до зростання двоприменезаломлення в середньому на $0,6 \cdot 10^{-4}$, не змінюючи загального характеру температурних залежностей Δn_i порівняно з механічно-вільним кристалом [265, 281]. Встановлено, що дія одновісного тиску σ_x на кристал ФБА зумовлює зміщення точок ФП у бік вищих температур. Зміна нахилу кривих $\Delta n_x(T)$ простежується при $T_i^Z = 183,6$ К і $T_C^Z = 178,0$ К. Характер зміни Δn_x засвідчує дещо більшу залежність двоприменезаломлення від тисків у НФ.

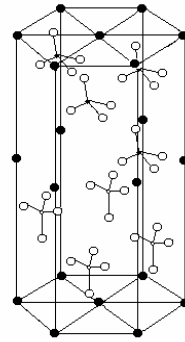
Розглянемо кристал ЛКС, який володіє складною послідовністю ФП. У вихідній високотемпературній фазі він належить до гексагональної сингонії $R\bar{6}_3/mnc$ [152, 217, 223, 278, 306]. За температури $T \sim 942$ К кристал стає оптично-двовісним ромбічним і двійникується, утворюючи трійники зі 120-градусними границями. Симетрія фази II – $Rm\bar{c}n$. За температури $T \sim 710$ К кристал знову стає оптично-одновісним, переходячи у фазу III зі симетрією $R\bar{6}_3$

($Z = 2$, $a = 5,144 \text{ \AA}$, $b = 8,909 \text{ \AA}$, $c = 8,630 \text{ \AA}$). Всі тетраедри SO_4^{2-} в цій фазі повернуті вершинами в одному із напрямків головної осі, причому розвернуті навколо цієї осі на кут $\sim 27^\circ$ [217, 256] (рис. 6.2). Вважають, що O_2 не знаходиться на осі b_3 , а розупорядкований навколо неї по трьох станах з ймовірністю $1/3$, для кисню O_1 характерна сильна ангармонічність теплових коливань.

За низьких температур (255–185 К) [306, 237] у цих кристалах за асиметричною формою ліній ЕПР-спектрів виявлено несумірну фазу. Несумірність пов'язана з модуляцією орієнтації SO_4^{2-} в базовій площині. Хвильовий вектор лежить у c -напрямку. Можливість модуляції з $q \sim 0,4$ с підтверджена розрахунками фононної дисперсії [317]. ФП у НФ описують двома базовими власними функціями xu і $x^2 - y^2$ в розкладі Ландау і при цьому вони мають форму інваріанта Ліфшиця. Як було доведено, температурний діапазон наявності НФ є доволі широкий, якщо моди, які пов'язані з ФП, є модами впорядкування. Моди xu і $x^2 - y^2$ є модами впорядкування, тому температурний інтервал її існування є досить широкий (~ 80 К). З пониженням температури до $T = 185$ К кристали LiKSO_4 стають невластими сегнетоеластиками. Спонтанна деформація виступає як ефект другого або більш високого порядку, супроводжуючи деяку складну зміну кристалічної структури речовини, що повністю описується властивостями симетрії внутрішньої деформації. В низькотемпературній фазі відбувається подвоєння об'єму елементарної комірки.

Вимірювання теплопровідності кристалів LiKSO_4 в напрямку, перпендикулярному до осі шостого порядку, в діапазоні 10–250 К виявило аномальні зміни в області 38 К, які автори [257] пов'язували з появою антифазних доменних стінок, що утворюються в результаті ФП нефероїчного типу при цій температурі. Використання декількох методик (калориметрія, диференціальна скануюча калориметрія та імпедансна калориметрія) дало змогу виявити ФП у LiKSO_4 за температур 38, 57, 206 і 718 К у режимі нагрівання [169]. В області 57 К у режимі охолодження виявлено нові аномалії у поведінці як питомої теплоємності, так і діелектричної проникливості. ФП проявляють температурний гістерезис як під час послідовного нагрівання, так і охолодження.

В кристалах LiKSO_4 також досліджували оптичні властивості під впливом одновісного тиску. В роботі [225] досліджено поведінку Δn_{ab} і Δn_{bc} в температурному діапазоні 100–300 К. Встановлено, що прикладання одновісного



○-O ●-K ◊-S ◐-Li

Рис. 6.2. Кристалічна структура кристалів LiKSO_4

тиску перпендикулярно до c -осі монодоменізує сегнетоеластичні домени в біаксіальній низькотемпературній фазі. Виміряно залежність Δn_{ab} від величини прикладеного тиску σ_{yy} . Отримано залежність раманівських спектрів $\text{LiK}_{0.8}(\text{NH}_4)_{0.2}\text{SO}_4$ від величини прикладеного тиску [302]. У разі зростання тиску багато раманівських піків зміщується в довгохвильову ділянку спектра. За певних тисків кількість піків змінюється і їхня залежність від тиску переривається. Ці ефекти простежуються за тисків 0,9 і 2,5 ГПа і були інтерпретовані як структурні ФП.

Нами підтверджено, що в кристалах LiKSO_4 одновісні тиски впливають на точки ФП і температурний хід двоприменезаломлення. Встановлено, що в парафазі і в НФ тиск суттєво не впливає на $d\Delta n_i/dT$, в сегнетоелектричній фазі ці зміни значні (рис. 6.3). В напружених зразках $d\Delta n_i/dT$ зменшуються для σ_z : $d\Delta n_i/dT = 21,1 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ($\sigma_z = 0$ бар) і $2,86 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ($\sigma_z = 100$ бар) і збільшуються для тиску σ_y : $d\Delta n_i/dT = 31,8 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ($\sigma_y = 100$ бар) [183, 264].

Вивчення температурних залежностей гістерезису “тиск–деформація” дало змогу дослідити сегнетоеластичні властивості монокристалів LiRbSO_4 , вирощених методом повільного випаровування [146].

Встановлено, що зовнішній механічний тиск, прикладений до LiRbSO_4 , веде до трансформації кристала з однієї фази до іншої. Форма кривих тиск–деформація в фазах I, II і V відрізняється від тих, що є в фазах III і IV. Було підтверджено, на підставі з форми гістерезису “тиск–деформація”, що LiRbSO_4 має сегнетоеластичні характеристики в фазах III і IV [170].

На рис. 6.4 зображено температурні залежності двоприменезаломлення LiRbSO_4 Δn_a і Δn_b при різних напрямках дії одновісних механічних тисків.

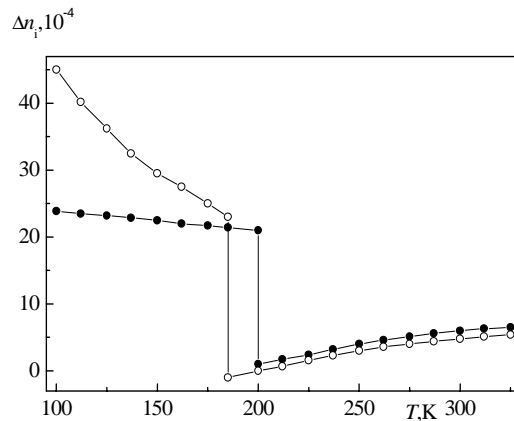


Рис. 6.3. Температурна залежність двоприменезаломлення кристалів LiKSO_4 для $\lambda = 500$ нм: світлі точки – механічно вільний, темні точки – механічно затиснутий зразок ($\sigma_m = 150$ бар)

Встановлено, що одновісні тиски суттєво не змінюють температурної залежності Δn_i : в усіх фазах температурний хід кривих $\Delta n_i(T)$ і характер ФП практично відтворюється. Значна зміна виявлена у величині Δn_i , положенні точок ФП і величині стрибка під час ФП сумірна сегнетоелектрична фаза–парафаза. Так, стрибок Δn_a за температури T_4 становить $\delta\Delta n_a = 0,5 \cdot 10^{-4}$ і $0,4 \cdot 10^{-4}$, а температури T_3 : $\delta\Delta n_a = 0,95 \cdot 10^{-4}$ і $0,96 \cdot 10^{-4}$ для тисків σ_y і $\sigma_z = 200$ бар відповідно. За температури T_4 величина стрибка дорівнює $\delta\Delta n_b = 1,5 \cdot 10^{-4}$ і $0,7 \cdot 10^{-4}$, а $T_3 - 1,25 \cdot 10^{-4}$ і $0,6 \cdot 10^{-4}$ відповідно для тисків σ_x і $\sigma_z = 200$ бар [129].

Температурні відмінності $\Delta n_i(\sigma)$ для механічно вільного та затиснутого зразків особливо відчутні лише в НФ: $d\Delta n_a/dT = 4,4 \cdot 10^{-5}$, $4,9 \cdot 10^{-5}$ і $5,8 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ і $d\Delta n_b/dT = 9,8 \cdot 10^{-5}$, $11,8 \cdot 10^{-5}$ і $22,8 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ для механічно вільного та затиснутого зразка напругами σ_y і $\sigma_z = 200$ бар відповідно, тобто в НФ одновісні тиски переважно збільшують температурну чутливість двоприменезаломлення.

У випадку кристалів ЛРС, виявлено, що тиск $\sigma_x = 200$ бар зміщує ФП у бік нижчих температур: ФП сегнетоелектрична фаза–парафаза на 3,1 К ($T_4^X = 435,9$ К); ФП сумірна фаза–сегнетофаза – на 2,1 К ($T_3^X = 455,9$ К); ФП НФ–СФ – на 1,3 К ($T_{cl}^X = 473,7$ К) і ФП парафаза–НФ – 0,8 К ($T_i^X = 476,2$ К) [129].

Дія тисків $\sigma_y = 200$ бар також веде до зміщення точок ФП у бік нижчих температур: $T_4^Y = 435,0$ К (зміна 4,0 К); $T_3^Y = 455,0$ К (зміна на 3,0 К); $T_{cl}^Y = 473,7$ К (зміна на 1,2 К); $T_i^Y = 476,2$ К (зміна на 0,8 К).

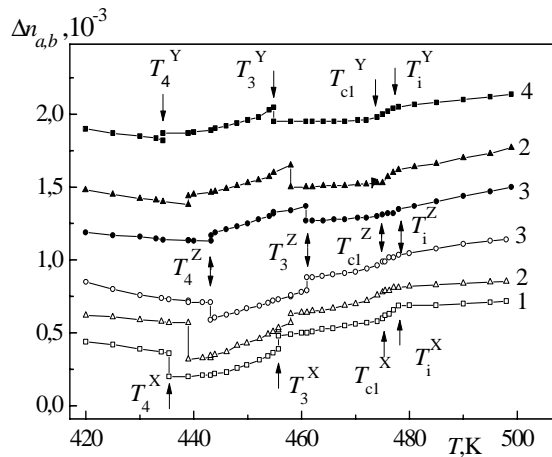


Рис. 6.4. Температурні зміни двоприменезаломлення Δn_x (темні точки) і Δn_y (світлі точки) кристалів LiRbSO_4 для $\lambda = 500$ нм при різних напрямках стискання зразка $\sigma_i = 200$ бар:
1 – σ_x ; 2 – $\sigma_i = 0$; 3 – σ_z ; 4 – σ_y

На відміну від попередніх, тиск $\sigma_z = 200$ бар зміщує точки ФП у бік вищих температур: $T_4^Z = 443,2$ К (зміна 4,2 К); $T_3^Z = 460,8$ К (зміна на 2,8 К); $T_{cl}^Z = 476$ К (зміна на 1,0 К); $T_i^Z = 477,4$ К (зміна на 1,4 К). На рис. 6.5, а зображено температурну залежність двопронезаломлення Δn_z кристалів RbKSO_4 в районі ФП за температури 116 К для різних напрямків одновісного тиску $\sigma_m = 200$ бар. Як видно з рисунка, одновісні тиски вздовж X- і Y-напрямку зміщують точку ФП у бік нижчих температур (ФП простежується за температур $T^Y = 114$ К і $T^X = 113$ К). Аналіз баричних змін Δn_z дав змогу виявити, що одновісний тиск σ_z зміщує точку ФП у бік вищих температур $T^Z = 119,5$ К). Баричні коефіцієнти зміщення температур ФП мають такі значення для стискань по осях X, Y і Z, відповідно: $dT_i/d\sigma_m = -0,015, -0,01$ і $0,0175$ К/бар.

Сумарний коефіцієнт баричного зміщення ФП становить

$$\sum_{im}^3 dT_i / d\sigma_m = dT_i / d\sigma_x + dT_i / d\sigma_y + dT_i / d\sigma_z = -0,0085 \text{ К/бар.}$$

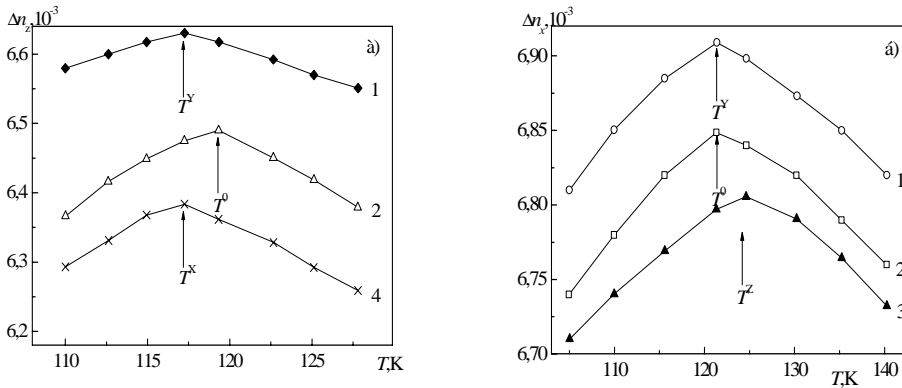


Рис. 6.5. Температурна залежність двопронезаломлення Δn_i кристалів RbKSO_4 (а) та RbNH_4SO_4 (б) для $\lambda = 500$ нм та $\sigma_i = 200$ бар:
1 – σ_y ; 2 – $\sigma_i = 0$; 3 – σ_z ; 4 – σ_x

На рис. 6.5, б наведено температурні зміни головних значень Δn_i в околі ФП для вільних та механічно навантажених зразків RbNH_4SO_4 . Загальні особливості такі: зміни Δn_i є пропорційними до температури, під час переходу через точку ФП ($T_i \sim 120$ К) змінюється знак похідної $a = \partial \Delta n_i / \partial T$ ($a < 0$ для $T > 120$ К, $a > 0$ для $T < 120$ К), модуль a у фазі II більший, ніж у фазі I, а у самій точці ФП спостерігають злам на залежності $a(T)$, під впливом тиску зміщується точка ФП у бік нижчих (тиски σ_x та σ_y) або вищих температур (тиск σ_z):

$\partial T_c/\partial \sigma_x = -0,017$ К/бар, $\partial T_c/\partial \sigma_y = -0,013$ К/бар, $\partial T_c/\partial \sigma_z = 0,015$ К/бар. “Сумарний” (гідростатичний) коефіцієнт зміщень точки ФП під впливом одновісних тисків

$$\text{становить: } \partial T_c/\partial p = \sum_{i=1}^3 \partial T_c/\partial \sigma_m = -0,015 \text{ К/бар.}$$

На рис. 6.6 показано температурні залежності Δn_z і Δn_y кристалів $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ для $\lambda = 500$ нм при різних значеннях тисків. Очевидно, що у разі наближення до точки ФП з боку вищих температур Δn_z зменшується, тоді як Δn_y зростає, причому $d\Delta n_z/dT = 7,66 \cdot 10^{-6} \text{ К}^{-1}$, $d\Delta n_y/dT = -6,27 \cdot 10^{-6} \text{ К}^{-1}$. ФП супроводжується стрибкоподібним зростанням значень двоприменезаломлень: $\delta\Delta n_z \sim 8,8 \cdot 10^{-4}$ та $\delta\Delta n_y \sim 8,1 \cdot 10^{-4}$. Далі пониження температури зумовлює зростання двоприменезаломлення, разом з тим Δn_z у ділянці 100 К виходить на насичення і далі практично не змінюється, незважаючи на зміну температури.

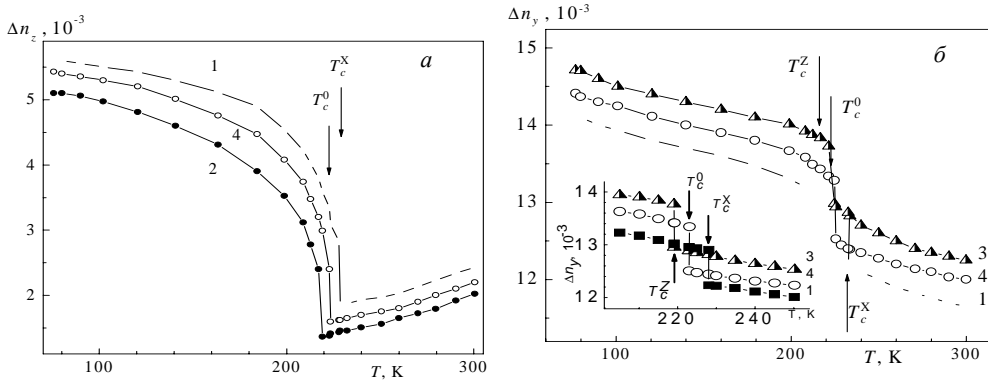


Рис. 6.6. Температурна залежність двоприменезаломлення Δn_z (а) та Δn_y (б) кристалів $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ для $\lambda = 500$ нм для різних значень тисків $\sigma_i = 200$ бар: 1 – σ_x , 2 – σ_y , 4 – $\sigma = 0$ (а) та 1 – σ_x , 3 – σ_z (на вставці – температурні зміни $\Delta n_y(T)$ в околі фазового переходу)

Дія одновісних тисків уздовж різних кристалофізичних напрямків веде до відповідних змін двоприменезаломлення за абсолютною величиною, однак характер температурних змін $d\Delta n_i/dT$ і величин стрибків при ФП $\delta\Delta n_i$ принципово не змінюється. Суттєву зміну спостерігають у положенні точки ФП.

Наприклад, одновісний тиск σ_x зсуває точку ФП у бік вищих температур ($T_c^X = 228,0 \text{ K}$), а одновісні тиски вздовж осей Z і Y зміщують точку ФП у бік нижчих температур ($T_c^Y = 216,5 \text{ K}$, $T_c^Z = 218,8 \text{ K}$).

Визначено такі баричні коефіцієнти зміщення точки ФП для кристала СА:

$$\frac{\partial T}{\partial \sigma_x} \cong 0,024 \text{ К/бар}, \quad \frac{\partial T}{\partial \sigma_y} \cong -0,021 \text{ К/бар} \quad \text{і} \quad \frac{\partial T}{\partial \sigma_z} \cong -0,046 \text{ К/бар},$$

а сумарний коефіцієнт баричного зміщення точки ФП (аналог гідростатичного тиску)

$$\frac{\partial T}{\partial p} \cong -0,043 \text{ К/бар},$$

що узгоджується з даними, отриманими методом диференційно-термічного аналізу фазової p - T -діаграми кристала СА при гідростатичних тисках до 6 кбар, де встановлено, що в межах гідростатичного тиску до 6 кбар простежується лінійне зміщення точки Кюрі в ділянку нижчих температур з коефіцієнтом $-4,1 \text{ К/кбар}$ [73].

Виявлені баричні зміщення точки ФП кристалів СА під дією тисків пов'язано зі змінами структури кристала. Відомо, що за кімнатної температури структуру кристала СА описують просторовою групою симетрії $Pnma$. На рис. 6.7 показано проєкцію його структури на площину YZ . Разом з тим тетраедричні групи SO_4 дещо спотворені, а два тетраедри NH_4 поводять себе як два різні диполі NH_4 (I) і NH_4 (II). Для аналізу структури кристала СА вводять вектор A^N , напрямлений між атомом азоту й атомом водню Н(1) перпендикулярно до площини XY , в якій містяться атоми Н(2), Н(3) і Н(4). Атом водню Н(1) є найбільш нестабільним у тетраедрах NH_4 і тому рух зв'язку $N-H(1)$ може бути якісно зв'язаний з деформованим тетраедром NH_4 . За кімнатної температури осі A^N для NH_4 (I) і NH_4 (II) розміщені в (XY) -площині. Цей факт засвідчує, що площина, яка містить три водні, є перпендикулярною до (XY) -площини і вібрає навколо положення рівноваги. Під час ФП вектор A^N різко змінює свою частоту вібрації ("фліпінг-рух") навколо осі Z . Загальне розміщення тетраедрів уздовж полярної осі Z кристала СА зображено на рис. 6.8.

Отже, структуру кристала СА в парафазі можна розглядати як частково розупорядкований стан відносно малих поворотів груп SO_4 та NH_4 (I) і NH_4 (II) переважно навколо псевдогексагональної осі Z . Процес упорядкування структурних елементів під час сегнетоелектричного переходу полягає, зокрема, для сульфатних груп у невеликих зміщеннях, які супроводжуються їхніми поворотами [270]. Температурна залежність кутів повороту SO_4 -груп і параметра впорядкування груп амонію в одній з орієнтацій корелюють одна з одною. Водночас автори вважають, що SO_4 -іони не є елементами структури, які впорядковуються, оскільки кути повороту групи є функцією температури. Спонтанна поляризація кристала створюється за рахунок упорядкування дипольних моментів груп амонію. Ці моменти для NH_4 (1) і NH_4 (2) антипаралельні і різні за величиною.

Вважають, що ФП в кристалі СА є переходом особливого типу [270]. На відміну від ФП-типу зміщення, де дипольні моменти P_i виникають нижче T_c і переходів типу впорядкування, де наявні вище T_c дипольні моменти P_i лише

змінюють орієнтацію, в СА відбувається деформація самого молекулярного йона, тобто ФП у кристалі визначається переважно SO_4 -групами, які колективним чином змінюють свою орієнтацію, положення і величини спотворення в T_c , зумовлюючи часткове впорядкування амонійних груп, які зберігають нижче T_c можливість переорієнтацій.

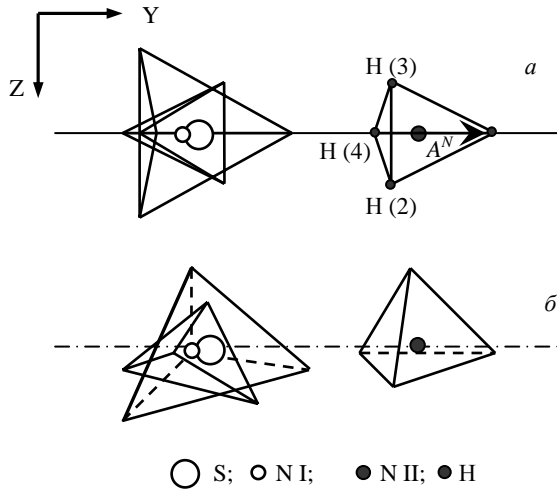


Рис. 6.7. Проекція елементарної комірки сульфату амонію на YZ-площину в парафазі (а) та в сегнетоелектричній фазі (б)

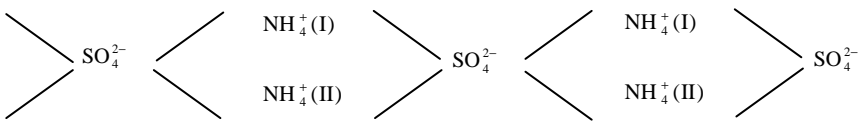


Рис. 6.8. Розміщення тетраедрів у кристалі сульфату амонію вздовж полярної осі Z

У такому разі простежується збільшення поворотів тетраедрів SO_4^{2-} навколо всіх трьох осей структури, але переважно навколо осі X. Тоді тетраедр “заморожується” в одному з орієнтаційних станів, який він раніше займав у ПФ. Спонтанна поляризація кристала у цьому разі складається “ферімагнітно” з

розкомпенсованих моментів підґраток, які по-різному залежать від температури.

Якщо вплив зовнішнього поля збігається з характером впливу, зумовленого пониженням температури на структуру кристала, то термодинамічна рівновага при ФП починатиметься за вищих температур. Інакше температура ФП змішуватиметься в бік нижчих температур.

Оскільки ФП у сегнетофазу супроводжується збільшенням повороту тетраедра SO_4 навколо осі Z, то одновісний тиск вздовж цієї осі “затискає” тетраедр, тобто гальмує його повернення у симетричний стан і тим самим спричиняє зменшення температури, необхідне для розвалу такого стану. Отже, щоб при такому одновісному тиску простежувався ФП, необхідні нижчі температури.

Обертання тетраедра SO_4^{2-} кристала СА під час ФП відбувається в площині XY. Зміщення ФП до низьких температур у разі дії тиску σ_y , очевидно, пов’язане з тим, що напрямок дії σ_y спрямований проти напрямку обертання тетраедра SO_4^{2-} навколо осі Z, тобто тиск σ_y “гальмує” обертання тетраедра і відповідно умова термодинамічної рівноваги здійснюватиметься за нижчих температур. Дія тиску σ_x збігається з напрямком обертання тетраедра SO_4^{2-} під час ФП НФ–СФ, і тому вона “прискорює” перехід у сегнетоелектричну фазу, у зв’язку з чим ФП простежуватиметься за вищих температур, які “компенсують” механічне впорядкування.

Розглянемо термодинаміку фазових переходів у кристалі СА в наближенні молекулярного поля. Якщо кожній орієнтації тетраедрів $i = (NH_4)_I, (NH_4)_{II}, SO_4$ поставити у відповідність псевдоспін $\sigma'_{ri} = \sigma'_{ri} = \pm 1$, то задачу про ФП у кристалі СА зводять до задачі про модель Ізінга з ефективним гамільтоніаном

$$H = -\frac{1}{2} \sum_{r,r',i,j} U_{ij}(r-r') \sigma'_{ri} \sigma'_{r'j}. \quad (6.1)$$

У разі розрахунків ефективних констант $U_{ij}(r)$ до уваги брали єдиний параметр $\varepsilon = \frac{4\pi\alpha_i}{V}$ (V – об’єм комірки, α_1 і α_2 – ефективні поляризованості йонів SO_4 і (NH_4)). Максимальні відстані N–H, S–O в парафазі становлять 1,09 і 1,49 Å відповідно, тоді як мінімальний H–O зв’язок ~ 2 Å, а N–S $\sim 3,4$ Å. Вважають, що в ґратці тетраедри NH_4 і SO_4 жорстко зв’язані і їхня взаємодія є октуполь-октупольною, а взаємодія з індукованими дипольними моментами цих груп – октуполь-дипольна. Тоді (6.1) можна зобразити так:

$$H = \frac{1}{2} \sum_{i,j,r,r'} H^{oo}(\sigma_{ri}, \sigma_{r'j}) + \sum_{i,j,r,r'} H^{od}(\sigma_{ri}, \sigma_{r'd}). \quad (6.2)$$

Тут перший член описує октуполь-октупольну взаємодію, а другий – взаємодію з індукованими дипольними моментами цих груп (i і j нумерують тетрадри). Енергії взаємодії H^{oo} і H^{od} мають вигляд

$$\begin{aligned}
 H^{oo} &= -\frac{D_{\alpha\beta\gamma}^i D_{\lambda\mu\nu}^j}{(5 \cdot 3!)^2} \frac{\partial^6}{\partial X_\alpha \partial X_\beta \partial X_\gamma \partial X_\lambda \partial X_\mu \partial X_\nu} \left(\frac{1}{r} \right), & a \\
 H^{od} &= -d_\lambda^i \frac{D_{\alpha\beta\gamma}}{(5 \cdot 3!)} \frac{\partial^4}{\partial X_\alpha \partial X_\beta \partial X_\gamma \partial X_\lambda} \left(\frac{1}{r} \right), & б \\
 D_{\alpha\beta\gamma}^i &= \sum_k e_k \left[5x_\alpha x_\beta x_\gamma - r^2 \left(x_\alpha \delta_{\beta\gamma} + x_\beta \delta_{\alpha\gamma} + x_\gamma \delta_{\alpha\beta} \right) \right] & в
 \end{aligned} \tag{6.3}$$

Деформацію тетрадрів NH_4 нижче температури ФП у цій моделі враховано введенням параметра ν_i

$$\nu_i = 1 - \frac{I_3^i}{I_3^0}, \tag{6.4}$$

де I_3^0 – октупольний момент ідеального тетраедра, а

$$I_3^i = \sigma_i D_{xyz}^i \sqrt{\frac{3}{5}} \tag{6.5}$$

октупольні моменти деформованого тетраедра за умови, що заряд k -го йона водню, який входить у групу NH_4 не залежить від k , тобто $e_k \sim e$. За формулами (6.2) і (6.3), можна отримати значення потенціалу взаємодії $U_{ij}(r)$ тетраедра типу i з тетраедром типу j , який знаходиться на відстані r

$$\begin{aligned}
 U_{ij}(r) &= U_{00}^{ij}(r) + \varepsilon_1 g_1^{ij}(r) + \varepsilon_2 g_2^{ij}(r), \\
 \varepsilon_1 &= \frac{4\pi\alpha_1}{V}, \quad \varepsilon_2 = \frac{4\pi\alpha_2}{V}.
 \end{aligned} \tag{6.6}$$

Тут для кожного тетраедра типу i автори обмежились дванадцятьма найближчими сусідами типу j . Результати обчислень $U_{ij} = U_{ji}$ в одиницях

$\omega_{ij} = \frac{60I_3^i I_3^j}{\sqrt[3]{V}}$ наведено в табл. 6.1 (c – група SO_4 , a – група $(\text{NH}_4)_I$ і b – група $(\text{NH}_4)_{II}$). Для ω_{ij} можливі лише ω_{aa} , ω_{ac} і ω_{cc} . Окремо виділено два види взаємодії $\text{SO}_4 - \text{SO}_4$: $U_{cc}^{(1)}$ – взаємодія між “+ +” і “- -”, $U_{cc}^{(2)}$ – між “+” “-”.

В наближенні молекулярного поля вільну енергію F для кристала СА можна записати

$$F = \frac{1}{2}U_{cc}^1(t_1^2 + t_2^2) + U_{cc}^2 t_1 t_2 + U_{ca}(t_1 + t_2)\sigma + U_{cb}(t_1 + t_2)s + \frac{1}{2}U_{aa}\sigma^2 + \frac{1}{2}U_{bb}s^2 + \quad (6.7)$$

$$+ U_{ab}\sigma s - T \sum_{i=1}^4 \ln [2\text{ch}(\beta H_i)]; \quad U_{ij} = \sum_r U_{ij}(r).$$

де $\beta = 1/T$, $\langle \sigma_c^1 \rangle = t_1$ – псевдоспін групи SO_4 , яка займає в парафазі положення „+”; $\langle \sigma_c^2 \rangle = t_2$ – псевдоспін групи SO_4 , яка займає в парафазі положення “-”; $\langle \sigma_a \rangle = \sigma$ – відповідає $(\text{NH}_4)_I$; $\langle \sigma_b \rangle = s$ – відповідає $(\text{NH}_4)_{II}$.

Використовуючи формулу (6.7) і дані з табл. 6.1, автори проаналізували p - T -діаграму кристала СА. Встановлено, що прикладання гідростатичного тиску також спричиняє пониження температури ФП, причому вони зважали на те, що основною характеристикою орієнтаційних властивостей $(\text{NH}_4)_I$ і SO_4 є параметр ϵ , а зміну фазової діаграми під час дії тиску визначають насамперед зменшенням ϵ . Фазову діаграму вважають достатньо чутливою до невеликих змін $\Delta\epsilon$.

Таблиця 6.1

Значення констант взаємодії U_{ij} в електростатичній моделі

$$(\text{один. } \omega_{ij} = \frac{60I_3^i I_3^j}{\sqrt[3]{V}})$$

U_{ij}	U_{00}^{ij}	g_1^{ij}	g_2^{ij}
$U_{cc}^{(1)}$	-28,9	-20,6	84,2
$U_{cc}^{(2)}$	16,7	-30,5	121,1
U_{ca}	18,5	16,8	-52,3
U_{cb}	18,0	10,1	9,2
U_{aa}	-3,25	120,5	119,1
U_{bb}	-4,6	110,3	291,1
U_{ab}	3,8	-152,1	-118,2

Для кристала СА виявлено, що для тисків $P \geq 6-7$ кбар можна спостерігати нову полярну фазу, в якій впорядковуються лише тетраедри $(\text{NH}_4)_I$, тоді як $(\text{NH}_4)_{II}$ зберігають розупорядкований стан, а за тисків $P \geq 10^3$ кбар і $T \sim 3700$ К нову високотемпературну “парафазу”. Крім того, автори [317], на основі прецизійних вимірювань діелектричної проникності роблять висновок, що при $P = 0$ є два ФП: відомий за температури $T_{c1} = 223$ К і новий за температури $T_{c2} \sim 218$ К.

Результати, отримані за вимірюваннями двопронезаломлення, добре узгоджуються з даними вимірювань електрострикції в кристалах сульфату амонію [45]. Авторами встановлено, що зміщення точки ФП у бік низьких температур під дією гідростатичних тисків добре узгоджується з температурними змінами електрострикційних коефіцієнтів Q'_{i3}

$$\frac{dT_0}{dP} = -\sum_{i=1}^3 \frac{Q'_{i3}}{2\pi/C}. \quad (6.8)$$

Автори роблять висновок, що гідростатичне зміщення точки ФП потрібно визначати за “квазіелектрострикційними” коефіцієнтами Q'_{i3} , оскільки ФП у СА частково зумовлений неполярними коливаннями ґратки.

Зміщення точки ФП під впливом механічного навантаження X_i можна записати як [270]

$$\frac{dT_0}{dX_m} = \left[\frac{\partial(1/\chi)}{\partial X_i} \cdot \frac{\partial T}{\partial(1/\chi)} \right]_{T=T_0} = \left(\frac{g_{i1}}{a_{22}^2} \right) \cdot \left(\frac{a_{22}^2 C_0}{4\pi} \right) = \frac{Q_{i3}}{4\pi/C}. \quad (6.9)$$

Взявши до уваги такі параметри для кристала СА: $C \sim 10$ К (постійна Кюрі–Вейса); $g_{i1} \sim 10^{-11}$ од. СГСЕ (електрострикційна константа); $M_a \sim 10^{-11}$ од. СГСЕ (електрооптичний коефіцієнт); $a_{11} = a_{22} = 0,1$ (коефіцієнти, які пов’язують спонтанну поляризацію й електрострикційний коефіцієнт Q_{i3}) і $Q_{i3} = 10^{-9}$ од. СГСЕ, автори отримали значення для баричного зміщення точки ФП для кристала СА $dT_0/dX_m = 5,2 \cdot 10^{-3}$ К/кг·см⁻².

Виявлено добре узгодження отриманих результатів щодо зміщення точки ФП під впливом одновісного тиску з результатами дослідження дейтронного магнітного резонансу в кристалі СА за високих гідростатичних тисків [25]. Авторами доведено, що до тисків 7,4 кбар симетрія груп ND_4^+ , і їхнє розміщення не змінюються. Однак виявлено зміщення T_c у бік нижчих температур зі швидкістю – 4 град/кбар. Для груп ND_4^+ (II) у точці ФП тиск зменшує величину стрибка константи квадрупольного зв’язку, внаслідок чого симетрія цих груп у сегнетофазі підвищується, а їхній дипольний момент зменшується. Крім того, в сегнетофазі під дією тиску змінюється орієнтація тензора градієнта електричного поля, який відноситься до груп ND_4^+ (II) таким чином, що кут нахилу до площини XY складових дипольного моменту цих груп, які не скомпенсовані вздовж осі Z і дають внесок в P_c , зменшується на шість градусів, тобто зменшується проекція дипольного моменту на вісь Z, що веде до зменшення P_c . Для груп ND_4^+ (I) тиск 3,5 кбар у ділянці ФП не змінює їхню симетрію і розміщення в комірці як у пара-, так і в сегнетофазі. Отже, їхній внесок в P_c не

змінюється при накладанні описаних тисків. Збільшення тисків до 6,3 кбар підвищує симетрію цих груп у сегнетофазі і зменшує їхній внесок у P_c . Автори зробили висновок, що прикладання гідростатичного тиску в сульфаті амонію має приводити до зменшення спонтанної поляризації кристала за рахунок двох чинників: 1) підвищення симетрії амонійних груп у сегнетофазі і зменшення величини їхнього дипольного моменту; 2) зміни орієнтації амонійних груп.

6.2. $\sigma-T$ – фазові діаграми кристалів

Результати зміни двопронезаломлення кристалів під впливом одновісного тиску є підставою для побудови температурно-баричної діаграми існування різних фаз досліджуваних кристалів.

Зображена на рис. 6.9 температурно-барична залежність температур ФП кристалів ФБА дає змогу зробити такі висновки:

а) одновісні тиски σ_x зміщують фазові переходи кристала ФБА в бік нижчих температур з такими коефіцієнтами: $dT_i/d\sigma_x = -0,011$ К·бар⁻¹ і $dT_c/d\sigma_x = -0,016$ К·бар⁻¹;

б) одновісні тиски σ_y зміщують точки фазових переходів кристала ФБА в бік нижчих температур з коефіцієнтами: $dT_i/d\sigma_y = -0,009$ К·бар⁻¹ і $dT_c/d\sigma_y = -0,012$ К·бар⁻¹;

в) одновісні тиски σ_z зміщують точки ФП кристалів ФБА в бік вищих температур з коефіцієнтами: $dT_i/d\sigma_z = +0,003$ Кбар⁻¹ і $dT_c/d\sigma_z = +0,005$ Кбар⁻¹.

Якщо розглянути сумарні коефіцієнти зміщень точок ФП під дією всіх одновісних тисків уздовж головних кристалофізичних напрямків [110], то:

$$dT_i/d\sigma_m = dT_i/d\sigma_x + dT_i/d\sigma_y + dT_i/d\sigma_z = -0,017 \text{ К·бар}^{-1},$$

$$dT_c/d\sigma_m = dT_c/d\sigma_x + dT_c/d\sigma_y + dT_c/d\sigma_z = -0,023 \text{ К·бар}^{-1},$$

тобто точки ФП кристалів ФБА зміщуються в бік нижчих температур, що узгоджується з характером впливу гідростатичного тиску на ФП.

Однак температурні коефіцієнти зміщень точок ФП під час дії гідростатичних тисків є значно меншими, ніж для одновісних напружень, що свідчить про значну ефективність і вибірковість впливу останніх на структуру і симетрію кристала. Оскільки температурні коефіцієнти зміщень точок ФП ПФ–НФ і НФ–СФ є різними, то встановлено, що одновісні тиски σ_x і σ_y ведуть до розширення НФ і переміщення температурного інтервалу існування останньої в бік нижчих температур. Одновісний тиск σ_z є причиною звуження НФ.

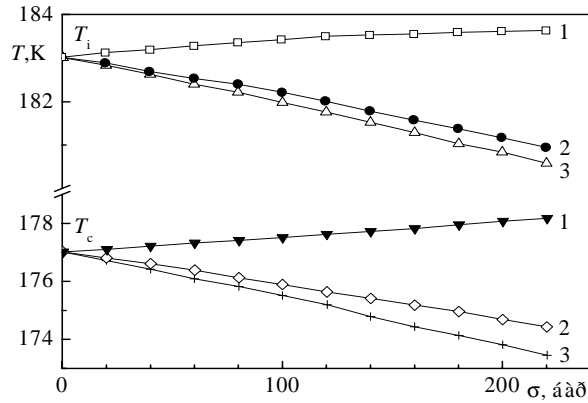


Рис. 6.9. Барична за-лежність точок фа-зових переходів: парафаза–несумірна фаза (T_i) і несумірна – сегнетоелектрична (T_c) фази кристала ФБА

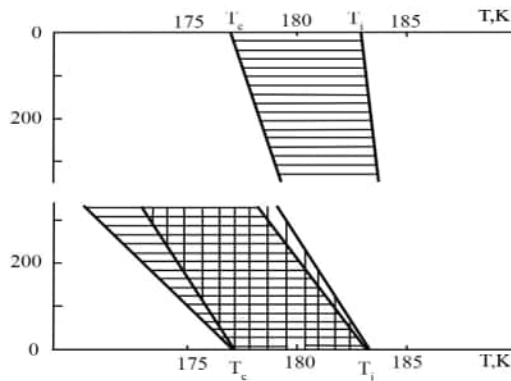


Рис. 6.10. σ - T – фазова діаграма кристала ФБА

Екстраполяція прямих $T_c(\sigma_z)$ і $T_i(\sigma_z)$ до перетину свідчить, що за тисків $\sigma_z \sim 2,3$ К·бар і $T \sim 190$ К у кристалі ФБА зникне несумірна фаза і простежується ФП парафаза–сегнетоелектрична фаза (рис. 6.10). Отримані результати добре корелюють з результатами роботи [25], де було зроблено висновок, що область стабільності НФ під впливом гідростатичного тиску поступово зменшується за рахунок швидкого зміщення ФП НФ–СФ у бік нижчих температур з нахилом -4 К/кбар. В області ~ 6 кбар точки ФП НФ–СФ і СФ–ПФ збігаються і можливий лише один ФП $C_{2v}^9 \rightarrow D_{2h}^{16}$.

Пов'яжемо виявлені баричні зміщення точок ФП кристалів ФБА зі змінами структури кристала. Відомо, що за кімнатної температури структуру кристала описують просторовою групою симетрії $R\bar{3}m$ [1] (рис. 6.11). Разом з тим тетраедричні групи BeF_4 дещо спотворені, а спотворення двох не еквівалентних амонійних іонів відрізняється досить сильно. Так, NH_4 (1), в околі якого п'ять BeF_4 -іонів, спотворений порівняно слабко, тоді, як у NH_4 (2) (з шістьма BeF_4 -групами в найближчому околі) спотворення суттєво сильніші. Загалом структуру кристала ФБА в парафазі можна розглядати як частково розупорядкований стан відносно малих поворотів груп BeF_4^{2-} переважно навколо псевдогексагональної осі X [196, 310].

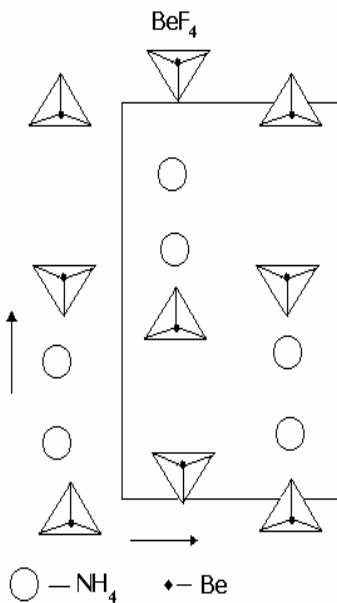


Рис. 6.11. (100) – проекція структури кристалів $(\text{NH}_4)_2\text{BeF}_4$ в параелектричній фазі

ФП у сегнетофазу супроводжується збільшенням поворотів (без суттєвих змін форми) тетраедрів BeF_4^{2-} навколо всіх трьох осей структури, але переважно навколо осі X. Водночас тетраедр “заморожується” в одному з орієнтаційних станів, який він раніше займав в ПФ.

Якщо дія зовнішнього поля збігається з характером дії пониження температури на структуру кристала, то умова термодинамічної рівноваги при ФП здійснюватиметься за вищих температур, а інакше температура ФП буде зміщуватися в бік нижчих температур. Оскільки ФП у сегнетофазу супроводжується збільшенням повороту тетраедра BeF_4^{2-} навколо осі X, то одновісний тиск вздовж осі X “затискає” тетраедр, тобто гальмує його обертання і тим самим змушує кристал якомога довше знаходитися в попередній фазі. Щоб при одновісному тиску відбувся ФП, необхідні нижчі температури.

Розвертання тетраедра BeF_4^{2-} кристала ФБА під час ФП відбувається в площині YZ. Зміщення ФП у бік нижчих температур при дії тиску σ_y , очевидно, пов'язане з тим, що напрямком дії σ_y спрямований проти напрямку обертання тетраедра BeF_4^{2-} навколо осі X. Тим самим, тиск σ_y “гальмує” обертання тетраедра і відповідно умова термодинамічної рівноваги простежуватиметься за нижчих температур. Дія тиску σ_z , співнапрявлена з напрямком обертання тетраедра BeF_4^{2-} під час ФП ПФ–СФ, і тому вона “прискорює” перехід у сегнетоелектричну фазу, тим самим ФП відбуватиметься за вищих температур.

Основною причиною збільшення температурної чутливості Δl_i під час одновісного стискання, можливо, є особливості взаємодії модульованої структу-

ри з одновісною деформацією [34, 159]. Відомо, що внаслідок піннінга солітонів на дефектах чи на самій кристалічній ґратці виникає метастабільний стан солітонів. Одновісний тиск у районі НФ впливає на просторове впорядкування солітонної структури. Збільшення температурної чутливості двоприменезаломлення у НФ до дії одновісного тиску можна пов'язувати з відповідною зміною солітонної структури під дією тиску.

Наші результати добре корелюють з результатами дослідження впливу гідростатичного поля на ФП низки невластних сегнетоелектриків з модульованою структурою: Rb_2ZnCl_4 , Rb_2ZnBr_4 , K_2ZnCl_4 , $(\text{NH}_4)_2\text{ZnCl}_4$, NH_4SeO_4 і $(\text{Sn}_{1-x}\text{In}_{(2/3)x})_2\text{P}_2\text{S}_6$ [37, 53, 54, 186, 216]. Для цих сполук встановлено, що під впливом гідростатичного тиску ФП із ПФ у НФ зміщується у високотемпературну область, тоді як температура ФП у невластну полярну фазу понижується. Так, для кристала $(\text{NH}_4)_2\text{ZnCl}_4$ зі зростанням гідростатичного тиску обидва ФП зміщуються в низькотемпературну область ($dT_2/dp = -105$ К/ГПа, $dT_3/dp = -83$ К/ГПа), причому температурний інтервал співіснування модульованих фаз звужується і зникає в потрійній точці з координатами ($P_\kappa = 196$ МПа, $T_\kappa = 249,5$ К).

У разі дії механічних тисків термодинамічний потенціал для кристала ФБА записують так [100]:

$$\begin{aligned} \Phi = \Phi_0(T) + \frac{\alpha}{2}\eta^2 + \frac{\beta_1}{4}\eta^4 + \frac{\beta_2}{4}\eta^4 \cos 4\phi - \sigma\eta^2 \frac{\partial\phi}{\partial z} + \frac{\delta}{2}\left[\left(\frac{\partial\eta}{\partial z}\right)^2 + \right. \\ \left. + \eta^2\left(\frac{\partial^2\phi}{\partial z^2}\right)^2\right] + a_2\sigma\eta^2 \cos 2\phi - \frac{1}{2\chi}\sigma^2, \end{aligned} \quad (6.10)$$

де σ – компоненти тензора механічних навантажень. З (6.10) можна знайти компоненти тензора деформації

$$u = \frac{\partial\Phi}{\partial\sigma} = -a_2\eta^2 \cos 2\phi + \frac{\sigma}{\chi}. \quad (6.11)$$

Враховано, що $\beta_1 - \beta_2 > 0$, $\delta > 0$, $\chi_2 > 0$. Розв'язок (6.10) для вихідної і сумірної фаз записують так:

$$\eta = 0, u = \sigma/\chi_2 \quad (6.12, a)$$

$$\eta^2 = \frac{-\alpha}{2(\beta_1 - \beta_2)}; \cos 2\phi = -\frac{a_2\sigma}{4\beta_2\eta^2}; u = \frac{\sigma}{\chi_2}\left(1 + \frac{a_2^2\chi_2}{4\beta_2}\right). \quad (6.12, б)$$

Оскільки розв'язок для НФ отримати аналітично складно, то висновок про поведінку НФ можна робити за умови втрати стійкості ПФ і СФ щодо як однорідних, так і неоднорідних у просторі η і ϕ . Встановлено, що критичним

значенням поля, при якому НФ перестає існувати (в області фазової діаграми, де реалізується ФП II роду $-1 < \beta_2/\beta_1 < 1$), є значення $\alpha/\alpha_0 = 1$.

Для кристала LiKSO_4 встановлено, що температура ФП кімнатнотемпературна–НФ T_i зміщується від 255 К ($\sigma_z = 0$ бар) до 262 К ($\sigma_z = 100$ бар) (рис. 6.12), а температура ФП НФ–сегнетоеластична фаза T_c зміщується від 185 К ($\sigma_z = 0$ бар) до 197 К ($\sigma_z = 100$ бар), тобто баричні коефіцієнти їхнього зміщення становлять $dT_i/d\sigma_z = 0,07$ К/бар і $dT_c/d\sigma_z = 0,12$ К/бар. Оскільки $dT_c/d\sigma_z$ суттєво більше $dT_i/d\sigma_z$, то можна зробити висновок, що під дією механічного одновісного тиску σ_z НФ кристала ЛКС звужується. Шляхом екстраполяції лінійних залежностей $T_{i,c}(\sigma_z)$ визначено, що при тиску $\sim 1,4$ кбар і температурі $T = 353$ К у кристалі ЛКС зникає НФ і виникає “потрійна точка”, тобто ФП кімнатнотемпературна–сегнетоеластична фази [118].

Отримані результати якісно узгоджуються з результатами дослідження впливу гідростатичного тиску на точки ФП кристала ЛКС [156, 181], де виявлено, що точки ФП під дією гідростатичного тиску зміщуються в бік високих температур, водночас $dT_i/dp = 0,0083$ К/бар і $dT_c/dp = 0,0217$ К/бар, а “потрійна точка” виникає при $p = 4,3$ кбар і $T = 286$ К.

Усі результати добре корелюють з роботами рентгенівських досліджень НФ під впливом тиску кристала ЛКС [171]. Досліди з вивчення впливу одновісного тиску на структуру кристала засвідчили, що фаза відповідає суперпозиції трьох видів сегнетоеластичних несумірних доменів, орієнтованих під кутом 120° один до одного, модуляцію описують єдиним хвильовим вектором $(1 - \mathbf{q})$ з $\mathbf{q} = \mathbf{a}^*$. Прикладання тиску гальмує (приглушує) один з двох видів доменів залежно від напрямку прикладання тиску. Гальмування спостерігають для тих доменів, компонента хвильового вектора \mathbf{q} якого збігається з напрямком прикладеного тиску.

Нами встановлено, що механічний одновісний тиск уздовж осі Y веде до зміщення ФП у бік нижчих температур зі швидкостями $dT_c/d\sigma_y = -0,045$ К/бар і $dT_i/d\sigma_y = -0,107$ К/бар, так що НФ кристала ЛКС розширюється. Крім того, виявлено розширення температурного інтервалу гістерезису ФП несумірна–сегнетоеластична фази.

Значний вплив одновісних механічних тисків на точки ФП кристалів ЛКС свідчить про суттєву перебудову структури і частково може бути пов'язаний з баричною залежністю солітонної структури кристала, наявною в інтервалі ФП НФ–сегнетоеластична фаза. Очевидно, що вплив тиску на фазові солітони і сегнетоеластичні домени, які є у цьому кристалі за температур при $(T_c - 20 \text{ К}) < T < (T_c + 10 \text{ К})$ [153, 232] (“мультисолітонний хаотичний стан”) приводить до значного баричного зміщення точки ФП T_c і гістерезису температур переходу. Залежність знаків і чисельних значень $dT_{i,c}/d\sigma_y$ від напрямків одновісних стисків σ_j ($j = 1, 2, 3$) пояснюють відміну цих результатів від отриманих в [164] для гідростатичних тисків, однак вони більш інформативні. Крім того,

тиск σ_z зменшує величину стрибка Δn_i при T_c : $\delta\Delta n_i = 2,4 \cdot 10^{-3}$ ($\sigma_z = 0$) і $1,9 \cdot 10^{-3}$ ($\sigma_z = 150$ бар).

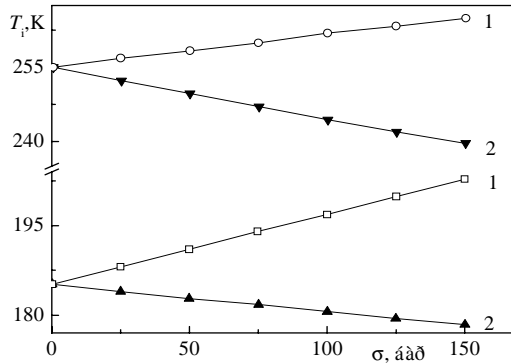


Рис. 6.12. Баричне зміщення точок фазових переходів параелектрична-несумірна (T_i) і несумірна-сумірна сегнетоеластична (T_c) фази кристала LiKSO_4

Кристалічна структура кристала LiKSO_4 була досліджена в роботі [153], де встановлено координати атомів: K – (0, 0, 0); S – (1/3, 2/3, 0,2066); Li – (1/3, 2/3, 0, 8147); O(1) – (1/3, 2/3, 0,0357); O(2) – (0,3417, 0,9397, 0,2587). Водночас “усереднену” просторову структуру LiKSO_4 за кімнатної температури можна описати як зображено на рис. 6.2. Базовою орієнтаційною коміркою LiKSO_4 є групи SO_4^{2-} , кожна з яких рухається між трьома можливими рівноважними конфігураціями, що визначають як положення “вершини” кисню. Під час ФП несумірна-сумірна фази типу лад-безлад одне із положень рівноваги стає більш захопленим, ніж два інші, що спричиняє “заморожування” “вершини” кисню в одному із трьох можливих положень. Високотемпературний ФП фаза III → фаза II веде до орієнтаційного розупорядкування сульфатних груп.

Дійсно, якщо ФП між кімнатнотемпературною і несумірною фазами зв’язаний з розворотом (майже на 60°) навколо осі Z однієї з тетраедричних груп SO_4^{2-} [255, 272, 318], то тиск по осі Z сприяє взаємодіям, які ведуть до повертання тетраедра, внаслідок охолодження зразка, і тому ФП відбувається при вищій температурі.

Вільну енергію SO_4 груп записують так:

$$U = \frac{1}{2N} \sum_{ij\alpha\alpha'\beta\beta'} C_{ij\alpha\alpha'\beta\beta'} \langle n_{i\alpha\beta} \rangle \langle n_{i\alpha'\beta'} \rangle. \quad (6.13)$$

Тут i, j позначають різні елементарні комірки; α, α' – різні SO_4 групи в межах однієї елементарної комірки; β, β' – різні конфігурації “вершин” кисню в SO_4 групі; $\langle n_{i\alpha\beta} \rangle$ – ймовірність знаходження тетраедричної групи в одному з положень рівноваги [337], яка не залежить ні від α , ні від i . Тоді, врахувавши симетрію вихідної фази $\text{P}6_3\text{mc}$, вираз (6.13) можна записати так:

$$U = \frac{1}{2} a(n_1^2 + n_2^2 + n_3^2) + b(n_1 n_2 + n_2 n_3 + n_3 n_1). \quad (6.14)$$

Одновісний механічний тиск уздовж осі Y , перпендикулярно до осі обертання тетраедра, гальмує такі рухи і тим самим ускладнює обертання тетраедра SO_4^{2-} навколо осі Z , внаслідок чого ФП відбувається за нижчих температур. ФП у сегнетоеластичну фазу пов'язують також з впорядкуванням O_1 -вершин тетраедричної групи [318]. Одновісний механічний тиск σ_z приводить також до впорядкування O_1 -вершин, що проявляється в зміщенні точки ФП у бік вищих температур. Одновісний тиск σ_y розпорядковує O_1 -вершини тетраедричних груп і ФП у сегнетоеластичну фазу відбувається за нижчих температур.

На рис. 6.13 зображено баричні залежності положення точок ФП кристалів LiRbSO_4 . Як видно з рисунків, найбільш чутливими до тисків є ФП сегнетоелектрична–параелектрична фази. Положення ФП параелектрична–несумірна–сумірна фази виявилися менш чутливими до дії одновісних тисків. Тиски σ_x і σ_y приводять майже до однакових зміщень точок ФП ПФ–НФ–СФ.

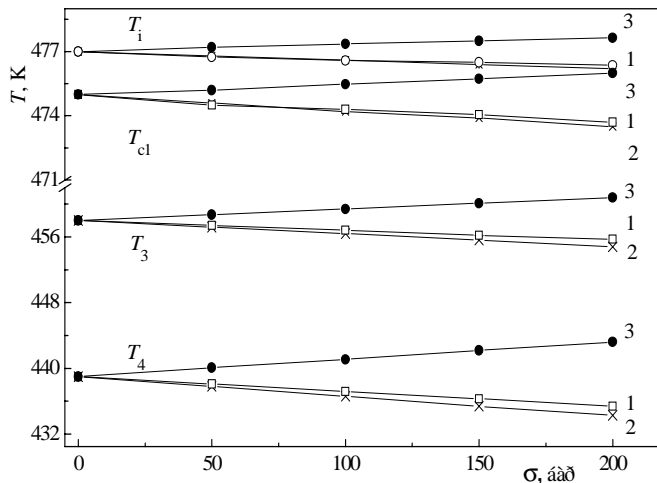


Рис. 6.13. Баричне зміщення температур фазових переходів сумірна–сегнетофаза (T_3), сегнетофаза–парафаза (T_4), несумірна–сумірна фази (T_{c1}) і парафаза–несумірна фаза (T_1) кристала LiRbSO_4 для різних напрямків тиску: 1 – σ_x ; 2 – σ_y ; 3 – σ_z

В табл. 6.2 наведено коефіцієнти баричного зміщення точок ФП під впливом одновісних тисків уздовж головних кристалофізичних напрямків кристалів ЛРС, а також сумарні коефіцієнти. Якщо розглянути сумарні коефіцієнти зміщень точок ФП під дією одновісних тисків уздовж головних кристалофізичних напрямків як аналог гідростатичного тиску, то видно, що загалом точки ФП зміщуються в бік нижчих температур.

Оскільки баричні коефіцієнти зміщення точок ФП залежать від напрямку стискання ($dT_{c1}/d\sigma_z > dT_i/d\sigma_z$), то можна очікувати, що під впливом тиску σ_z несумірна фаза кристала LiRbSO_4 буде звужуватися. Встановлено, що для тиску $\sigma_z \sim 1000$ бар і температури $T \sim 481$ К у кристалі зникне НФ і виникне ФП параелектрична–сегнетоеластична фази, обминувши несумірну фазу, тобто виникне “потрійна точка”.

Одновісні тиски σ_x і σ_y , своєю чергою, ведуть до розширення несумірної фази в бік нижчих температур. Крім того, оскільки $dT_4/d\sigma_z = > dT_3/d\sigma_z > dT_{c1}/d\sigma_z$, то і тиск σ_z також буде звужувати сегнетоелектричну фазу. Екстраполяція прямих $T(\sigma_z)$ дала змогу встановити, що за тиску $\sigma_z \sim 2,71$ кбар і температури $T \sim 496$ К зникне сегнетоелектрична фаза – простежуватиметься ФП сумірна сегнетоеластична–парафази, а за тиску $\sigma_z \sim 2,13$ кбар і температури $T \sim 488$ К зникне сегнетоеластична фаза і виникне ФП несумірна–сегнетоелектрична фази.

Таблиця 6.2.

Коефіцієнти баричного зміщення точок ФП
($\partial T/\partial \sigma$, К/бар) кристалів LiRbSO_4

Напрямок тиску \ ФП	T_4	T_3	T_{c1}	T_i
X	-0,0155	-0,0105	-0,0065	-0,004
Y	-0,020	-0,015	-0,006	-0,005
Z	0,021	0,0014	0,005	0,008
Σ	-0,0145	-0,0115	-0,0075	-0,001

Результати якісно узгоджуються з результатами роботи [299], коли досліджували термічне розширення кристалів ЛРС. Використовуючи співвідношення Клаузіуа–Клайперона, на основі експериментальних даних $\Delta l/l_i$ було пороховано, що $dT_4/dp = -0,38$ К/кбар, тоді як $dT_{3,2}/dp = 2,48$ і $0,21$ К/кбар відповідно.

Проаналізуємо отримані результати на базі структури досліджуваного кристала. Структура фази I є розупорядкованою щодо орієнтації тетраедричних T-груп, які здійснюють лібраційні коливання великої амплітуди навколо псевдогексагональної осі c та осі b [224]. Базова комірка кристала LiRbSO_4 містить два псевдогексагональні каркаси з тетраедрами SO_4 і LiO_4 (рис. 6.14). Атоми Rb займають положення вакантних центрів між двома каркасами. В

каркасі кожен SO_4 -тетраедр повернутий проти годинникової стрілки навколо осі c , а LiO_4 -тетраедр – за годинниковою стрілкою. Такий каркас для кристала приймають за позитивний. Тоді для фази I характерний безлад, тобто повороти " \pm " в кожному прошарку. У випадку наближення до $T_i = 477$ К з боку вищих температур спостерігали яскраво виражені піки дифузного рентгенівського розсіювання. Їхнє розміщення і форма свідчили про наявність кореляцій в орієнтаціях Т-груп уздовж псевдогексагональної осі.

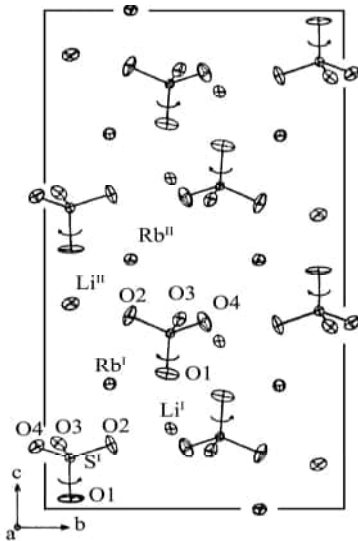


Рис. 6.14. Проекція антисегнетоелектричної структури кристала LiRbSO_4 за температури 463 К уздовж a -осі. Обертання тетраедрів SO_4 вказано стрілками

Зроблено висновок, що в фазі II найбільш ймовірна модуляція за рахунок поворотів Т-груп, може мати місце статичний розподіл розмірів мікроділянок з різними співвідношеннями кутів повороту в сусідніх прошарках. ФП у фазу III супроводжується частковим впорядкуванням структури так, що здійснюється комбінація тетраедрів "++"--". Зрозуміло, що прикладання одновісних тисків уздовж осей a і b гальмуватиме повороти Т-груп навколо осі c , тому що ці тиски будуть затискати елементарну комірку, тоді умова термодинамічної рівноваги, що відповідатиме ФП, відбуватиметься за нижчих температур, і відповідно ФП парафазанесумірнана-сумірнана фази будуть зсуватися в бік нижчих температур під дією тисків σ_x і σ_y . Зміщення точок ФП у бік вищих температур під дією σ_z , очевидно, зумовлено тим, що тиск сприяє впорядкуванню тетраедричних груп, яке під час ФП має місце головню в площині (ab) . ФП фази III – фаза IV супроводжується впорядкуванням Т-груп: "++"--

"+"+"--"+"+"--" або "--"+"+"--"+"+"--"+"+"-. При такому способі впорядкування орієнтацій Т-груп атоми Rb зазнають лише малих зміщень уздовж осі a . У випадку послідовності поворотів "++"--" навколо Rb утворюється тригональна антипризма, а у випадку "++"+" (або "--") – тригональна призма з атомів кисню O_2 , O_3 і O_4 сусідніх Т-груп. Структура фази V становить собою деформований варіант фази I з тим же числом формульних одиниць в елементарній комірці. Усі Т-групи знову повернуті навколо осі c , але з протилежними знаками. Баричні коефіцієнти зміщення точок ФП фаз III–IV–V дещо більші, ніж аналогічні коефіцієнти для ФП I–II. Це зумовлено тим, що тиски σ_x і σ_y перешкоджають не лише поворотам Т-груп навколо осі c , але і їхнім впорядкуванням у площині (ac) , хоча характер їхньої поведінки не

змінюється. Як видно з табл. 6.2, сумарний коефіцієнт баричного зміщення точок ФП негативний, тобто у випадку одночасної дії одновісних тисків у всіх трьох кристалофізичних напрямках домінуючим буде процес “гальмування” поворотів Т-груп і перешкоджання їхньому впорядкуванню, тобто точки ФП зсуваються в бік нижчих температур.

Баричне зміщення точок ФП у кристалі ЛРС деякою мірою корелює з результатами впливу заміщення $Rb \rightarrow Cs$ у твердих розчинах $LiRbSO_4-CsRbSO_4$ [192], де встановлено, що збільшення концентрації Cs зсуває точки ФП у бік нижчих температур і веде до зникнення деяких фаз. Зокрема, в сполуці $Cs_{0,25}Rb_{0,75}LiSO_4$ вже немає фаз II і IV, ФП фаза I – фаза III має місце за $T = 255$ К. Можна припустити, що заміщення $Rb \rightarrow Cs$ в кристалі ЛРС адекватне створенню механічних напружень. Отримані результати також якісно корелюють з результатами дослідження концентраційної фазової діаграми систем $Cs_xRb_{1-x}LiSO_4$ і $Rb_{1-x}(NH_4)_xLiSO_4$ в області малих концентрацій $x < 0,09$ [212]. Встановлено, що для першої сполуки при зростанні концентрації Cs звужується температурний діапазон фаз II і IV і понижуються температури ФП так, що при $x \approx 0,06$ ці фази зникають.

Кристали $RbKSO_4$ і $RbNH_4SO_4$ мають характерну для кристалів групи $\beta-K_2SO_4$ будову елементарної комірки [1]. Визначальними в ній є тетраедричні каркаси, що об'єднуються в шестичленні кільця, які можуть бути повернуті вершинами вниз або вгору вздовж c -осі. Характерним для таких типів комірок є псевдогексагональність, характерні “трійники” у вирощених кристалах, що було нами встановлено для кристала $RbKSO_4$ (рис. 4, див.: Додаток).

Параметри елементарних комірок кристалів РКС і РАС досить добре корелюють з відповідними параметрами ізоморфних кристалів K_2SO_4 , а також $(Rb_{0,7}(NH_4)_{0,3})_2SO_4$ [143]. Для останнього методами рентгенівської дифрактометрії виявлено серію надструктурних рефлексів, розміщених уздовж координатних напрямків, які утворюють всередині матриці брегівських кутів основної структури власну ґратку, причому параметри елементарної комірки становлять $a = 7,8261$ Å, $b = 10,4517$ Å, $c = 5,9738$ Å. Авторами доведено, що структурна будова кристала $(Rb_{0,7}(NH_4)_{0,3})_2SO_4$ може бути описана як тримірний несумірний композит. Особливістю будови $(Rb_{0,7}(NH_4)_{0,3})_2SO_4$ є наявність одночасно двох власних підструктур з різними параметрами ґратки вздовж напрямку b^* . Припущено, що обидві ці власні підструктури утворені двома молекулами амонію, що розміщені в симетрично різних положеннях всередині елементарної комірки. Разом з тим процес утворення композитних структур є термоактиваційним процесом, тобто спочатку утворюються хаотично розміщені ланцюги атомів, а потім вони упорядковуються у правильні тримірні структури.

Отже, за аналогією з отриманими результатами для кристалів $LiKSO_4$, $LiRbSO_4$, $(NH_4)_2SO_4$ та $(NH_4)_2BeF_4$ з відомим механізмом фазових переходів та досліджень кристалів $RbNH_4SO_4$ і $RbKSO_4$ можна зробити висновок, що ФП у

кристалах РКС і РАС пов'язаний з розворотом тетраедричних груп SO_4^{2-} . Дійсно, оскільки тиски σ_x та σ_y зміщують ФП у бік нижчих температур, то вони гальмують рухи тетраедрів, і ті мали б повертатися навколо осей X та Y. Тиск σ_z підвищує T_c , тобто сприяє поворотам тетраедричних груп. Різні числові значення коефіцієнтів $\partial T_c / \partial \sigma$ можуть свідчити про різну орієнтацію осей обертання тетраедрів SO_4^{2-} щодо кристалофізичних осей.

Усі висновки про можливі орієнтації тетраедрів під впливом одновісного тиску під час ФП зроблені на основі поведінки двопронезаломлюючих властивостей цих кристалів, тому що для них бракує досліджень з впливу тиску на параметри елементарної комірки.

Результати дослідження впливу гідростатичного тиску на локальну структуру перовськітоподібного кристала KNbO_3 наведено у [179]. Авторами встановлено, що прикладання тиску величиною до 10 ГПа веде до зменшення параметрів елементарної комірки на ~5%. Крім того, ними отримано індуковане тиском монотонне зміщення атома Nb у напрямку кисневого октаедра, що призводить до розупорядкування останнього за рахунок зростання його коливань і викривлень. Авторами встановлено цікаву деталь: у разі зростання тиску параметр σ^2 , що характеризує середньоарифметичне зміщення атомів один відносно одного, як спадає, так і зростає. Наприклад, для $\text{Nb}^0 - \text{O}^1$ і $\text{Nb}^0 - \text{O}^2$ параметр σ^2 зменшується, а для $\text{Nb}^0 - \text{O}^3$ і $\text{Nb}^0 - \text{Nb}^3$ він зростає. Автори пояснили це своєрідною деформацією елементарної комірки кристала, коли простежується перехід від ромбоєдричної до орторомбічної її форми.

Підтвердженням перебудови основних структурних одиниць під впливом тиску можна вважати результати дослідження впливу тиску на спектри комбінаційного розсіювання кристалів сімейства перовськітоподібних $(\text{NH}_4)_3\text{GaF}_6$ [315]. Встановлено, що гідростатичний тиск величиною до 0,9 ГПа в цьому кристалі індукує структурний ФП I-го роду з ізотропної кубічної симетрії до низькосиметричної фази. Авторами припущено, що ФП пов'язаний з ґратковою нестабільністю, зумовленою перебудовою під тиском октаедра GaF_6 .

Дослідження впливу гідростатичного тиску на кристалічну структуру кристала InSe [98] засвідчило, що до тисків 7 ГПа параметри елементарної комірки і міжатомні відстані монотонно зменшуються. На думку авторів, це зумовлено пом'якшенням ґратки в напрямку сильного зв'язку і збільшенням жорсткості в напрямку перпендикулярному до шарів.

Як бачимо, навіть гідростатичний тиск, який не мав би впливати на симетрію кристала, насправді понижує її та по-різному впливає на положення атомів кристала.

Розглянемо кристал сегнетової солі. Вплив тиску на діелектричні властивості кристалів СС вивчався науковцями раніше. У [244] описано, що під впливом гідростатичного тиску змінюється величина початкової діелектричної проникливості, верхня точка Кюрі зміщується на 0,0107 К/атм, а нижня – 0,0038 К/атм.

Під впливом одновісного або двовісного стискання пластинок 45° -зрізу СС петлі діелектричного гістерезису стають асиметричними і спотворюються, а за високих тисків вони вироджуються в пряму лінію з нахилом близьким до нахилу ділянки насичення петлі гістерезису вільного зразка. В роботі [83] за дослідженнями баричної залежності температури, при якій зникає доменна структура встановлено, що за одновісного стискання (вздовж Y' чи Z') температура Кюрі зростає, тоді як двовісне стискання зразка спричиняє пониження точки Кюрі. Числові значення $\partial T/\partial p$, отримані за оптичними спостереженнями, суттєво відрізняються від тих, що отримані за діелектричними вимірюваннями.

Останнім часом багато уваги приділяють теоретичним розробкам п'єзоелектричних властивостей кристалів групи сегнетової солі [83, 227, 230]. Вважають, що в моделі Мітцуї [242], за допомогою якої описують діелектричні і статистичні характеристики кристала СС, потрібно враховувати доданки, пов'язані з п'єзоелектричною взаємодією та зі спонтанною деформацією ϵ_4 . Вважають, що така модифікація моделі покращує узгодження між теорією та експериментом для спонтанної поляризації та забезпечує правильну температурну поведінку часів релаксації та динамічної діелектричної проникності сегнетової солі в околі фазового переходу.

В роботі [276] експериментально визначені залежності температур ФП від гідростатичного тиску. Виявлено швидке зростання обох температур Кюрі з тиском ($dT_{c1}/dp = 3,54$ К/кбар та $dT_{c2}/dp = 10,92$ К/кбар). У табл. 6.3 наведено експериментальні та теоретичні (за зміщенням максимумів проникності) дані щодо зсуву точок ФП кристалів СС під впливом одновісних тисків $\sigma_i = 100$ бар [136]. Переважно отримані теоретичні дані якісно збігаються з експериментальними за винятком тиску σ_3 .

Таблиця 6.3

Зміщення точок ФП кристалів сегнетової солі
під дією одновісних (10^2 К/бар) і гідростатичних тисків (К/кбар)

	σ_1		σ_2		σ_3		$\bar{\sigma}_4$		гідростат.	
	експ.	теор.	експ.	теор.	експ.	теор.	експ.	теор.	експ.	теор.
T_{c1}	-1,2	-2,73	0,4	1,46	0	1,63	-1,0	-8,8	3,43	3,64
T_{c2}	2,0	3,44	-0,6	-1,48	0,5	-0,86	2,2	9,1	10,92	10,99

Встановлено прийнятне узгодження з експериментом для гідростатичного тиску, однак узгодження з експериментом для $\bar{\sigma}_4$ є незадовільним.

Зміни, зумовлені дією зовнішнього гідростатичного тиску описують у рамках модифікованої моделі Мітцуї. Вважають, що ФП у системі зумовлені рухом диполів у подвійних асиметричних потенціальних ямах, причому константи взаємодії є різними для диполів з однієї та з різних підґраток [228, 243, 276]. У псевдоспіновому наближенні гамільтоніан такої системи записують так:

$$\hat{H} = NU_s - \frac{1}{2} \sum_{qq'} \sum_{ff'} R_{qq'}(ff') \frac{\sigma_{qf}}{2} \frac{\sigma_{q'f'}}{2} - \Delta \sum_q \left(\frac{\sigma_{q1}}{2} - \frac{\sigma_{q2}}{2} \right) - (\mu_1 E_1 - 2\psi_4) \sum_q \sum_{f=1}^2 \frac{\sigma_{qf}}{2},$$

(6.15)

де

$$U_s = \frac{1}{2} V c_{44}^{E_0} \varepsilon_4^2 - V e_{14}^0 \varepsilon_4 E_1 - \frac{1}{2} V \chi_{11}^{\varepsilon_0} E_1^2.$$

Він включає в себе явно незалежні від орієнтації псевдоспінів пружну, п'єзоелектричну й електричну енергії кристалічної ґратки, що створює двомінімунні потенціали ($c_{44}^{E_0}$ – “затривочна” пружна стала, e_{14}^0 – “затривочний” коефіцієнт п'єзоелектричної напруги, $\chi_{11}^{\varepsilon_0}$ – “затривочна” діелектрична сприйнятливність); V – об'єм елементарної комірки, N – їхня кількість; $R_{qq'}(11) = R_{qq'}(22) = J_{qq'}$ і $R_{qq'}(12) = R_{qq'}(21) = K_{qq'}$ – потенціали взаємодії між псевдоспінами, які належать до однієї та до різних підґраток відповідно. Параметр Δ описує асиметрію двомінімунного потенціалу; μ_1 – ефективний дипольний момент. Останній доданок у гамільтоніані – додаткове внутрішнє поле, спричинене п'єзоелектричною взаємодією зі зсувною деформацією ε_4 ; ψ_4 – т.зв. деформаційний потенціал.

Вважають [136, 229, 276], що модельні параметри J , K і Δ лінійно залежать від прикладеного гідростатичного тиску

$$J = J(0)(1 + \alpha p), K = K(0)(1 + \kappa p), \Delta = \Delta(0)(1 + \beta p),$$

(6.16)

де $J(0)$, $K(0)$ і $\Delta(0)$ – параметри моделі без тиску, p – гідростатичний тиск; α , κ , β – параметри теорії. Залежність від тиску величин ψ_4 , $c_{44}^{E_0}$, e_{14}^0 і $\chi_{11}^{\varepsilon_0}$ у запропонованому лінійному наближенні веде лише до появи доданків вищого порядку малості, тому ними нехтують. Дослідження впливу гідростатичного тиску на фізичні властивості кристалів СС у застосованому підході зведено до визначення коефіцієнтів α , κ , β , а також баричної залежності об'єму елементарної комірки, яку задають так:

$$V = V_0 \left(1 - p \sum_{i,j=1}^3 s_{ij}^E \right),$$

(6.17)

де V_0 – об'єм комірки за атмосферного тиску; s_{ij}^E – пружна податливність за постійного зовнішнього поля. Доведено, що залежність об'єму елементарної комірки кристала СС від гідростатичного тиску (беруть у кілобарах) можна записати так:

$$V(p) = 529,84 \cdot 10^{-30} (1 - 0,00445p). \quad (6.18)$$

Експериментальні дані свідчать, що до тисків 25 кбар кристал СС зберігає свої звичайні властивості: має два ФП другого роду з параелектричними низько- та високотемпературними фазами та сегнетоелектричною проміжною. Температури обох ФП зростають лінійно з тиском.

У зв'язку з неоднозначністю результатів зміщень точок ФП під впливом зовнішніх полів виникла необхідність додатково вивчити їхню поведінку під впливом одновісних тисків уздовж головних кристалологічних напрямків за змінами двопроектного заломлення.

На рис. 6.15 зображено температурні зміни Δn_y і Δn_z кристалів СС. Як видно з рисунка, зміни Δn_y мають доволі складний характер. З пониженням температури до 200 К $\Delta n_y(T)$ зростає, досягає максимуму і, починаючи з ~ 170 К, починає зменшуватися. Для залежностей $\Delta n_z(T)$ ці аномалії менш чіткі – спостерігають лише незначну зміну $d\Delta n_z/dT$. Спостережувані зміни знака коефіцієнта $d\Delta n_y/dT$ (він дорівнює $-5,35 \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$ і $+8,85 \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$, вище і нижче 200 К відповідно) за температурою збігаються з аномальними змінами параметра елементарної комірки.

В області ФП є незначні аномалії Δn_y і Δn_z (більш чіткіші під час нижнього ФП). Нахили лінійних ділянок високотемпературної ($d\Delta n_y/dT = -0,416 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ і $d\Delta n_z/dT = -9,13 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) і низькотемпературної ($d\Delta n_y/dT = -7,71 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) парафаз неоднакові, що засвідчує їхню неідентичність унаслідок виникнення спонтанної антиполяризації в верхній точці Кюрі.

Наявність аномалій у поведінці Δn_y і Δn_z свідчить про певну “неоднорідність” низькотемпературної фази СС, яка є характерною для СС, незалежно від величини спонтанної поляризації і положення точок ФП.

Одновісні тиски суттєво не змінюють характер поведінки $\Delta n_i(T)$: криві $\Delta n_y(T)$ зміщуються у бік більших (σ_z) або менших (σ_x) значень, криві $\Delta n_z(T)$ – також у бік більших (σ_x) або менших (σ_y) значень Δn_i . Змінюються також значення коефіцієнтів нахилу кривих: для високотемпературної парафази $d\Delta n_y/dT = -4,28 \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$ і $-4,02 \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$ для тисків σ_z і σ_x відповідно, та $d\Delta n_z/dT = -9,25 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ і $-9,01 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ для тисків σ_y і σ_x [263].

Одновісні тиски суттєво зміщують точки ФП. Так, одновісний тиск σ_z зміщує обидві точки ФП у бік вищих ($T_{c1}^z = 299,2$ і $T_{c2}^z = 259,6$ К), тиск σ_x – бік нижчих температур ($T_{c1}^z = 295,1$ і $T_{c2}^z = 250,4$ К), а тиск σ_y верхню точку зміщує в бік нижчих температур ($T_{c1}^y = 293,3$ К), а нижню точку – вищих температур ($T_{c2}^y = 258,3$ К). Коефіцієнти баричного зміщення точок ФП кристалів СС відображено в табл. 6.4.

Наші результати загалом збігаються з результатами роботи [244]: виявлено зміщення верхньої точки Кюрі в бік вищих температур під час дії тиску вздовж осі Z, а за умови одночасного прикладання тисків уздовж осей Z і Y спостерігали б її зміщення в бік нижчих температур.

Порівняння описаних результатів щодо баричного зміщення точок ФП дає змогу встановити, що сумарний коефіцієнт зміщення верхньої точки Кюрі більш узгоджується з результатами дослідження баричних залежностей точки ФП за зникненням доменів, де було отримано $dT_{c2}/d\sigma \sim 0,02$ К/бар [83]. Відмінності можна пов'язати з тим, що в цій роботі йдеться про локальні (спостережувані під мікроскопом) значення досліджуваних величин.

За отриманими результатами побудовано σ - T -фазову діаграму кристалів СС (рис. 6.16). Як видно з рисунка, одновісний тиск σ_y веде до звуження сегнетофази кристала СС. Екстраполювання кривих $T_{c1}(\sigma_y)$ і $T_{c2}(\sigma_y)$ і в припущенні їхньої прямолінійної залежності для високих тисків, дає змогу встановити, що за температури $T \sim 278$ К і тиску $\sigma \sim 924$ бар верхня і нижня точки Кюрі кристала СС збігаються, тобто зникає сегнетоелектрична фаза. Одновісні тиски σ_z також ведуть до звуження сегнетофази, зміщуючи температурний діапазон у бік високих температур, причому також встановлено, що за тиску $\sigma_z \sim 2931$ бар і температури $T \sim 322$ К сегнетофаза в кристалі СС зникне.

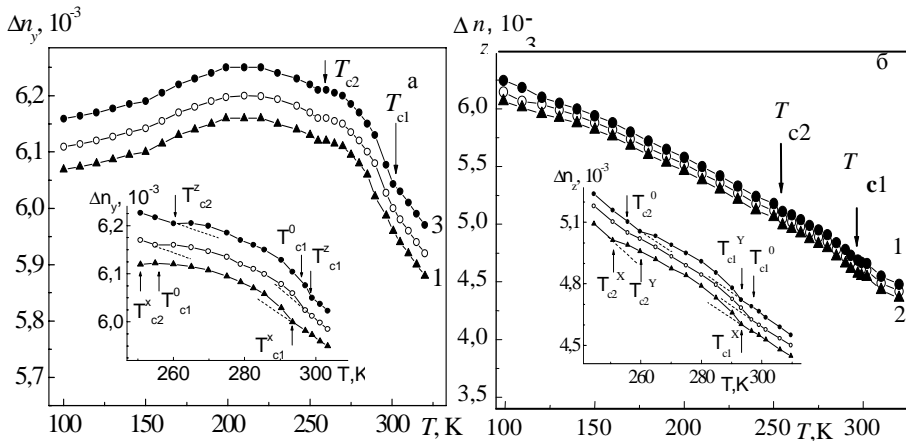


Рис. 6.15. Температурні зміни двопронезаломлення Δn_y (а) і Δn_z (б)

кристалів сегнетової солі для $\lambda=500$ нм за різних значень тиску:

світлі точки – механічно вільний кристал; темні точки – механічно навантажений кристал: 1 – σ_x , 2 – σ_y , 3 – $\sigma_z = 200$ бар. На вставках – зміни Δn_y і Δn_z в області ФП

Відомо, що таких високих тисків на кристалах СС досягнути неможливо. Тиски σ_x , навпаки, розширюють і зміщують у бік нижчих температур температурний інтервал існування сегнетофази.

Така поведінка точок Кюрі під впливом одновісних тисків зумовлена передусім впливом останніх на структуру і сегнетоелектричні властивості кристалів СС.

Таблиця 6.4

Коефіцієнти баричного зміщення точок фазових переходів кристалів СС (К/бар)

зміщення ФП напрямок тиску	$\partial T_{c1}/\partial \sigma$	$\partial T_{c2}/\partial \sigma_2$
X	-0,012	-0,023
Y	-0,021	0,0165
Z	0,0085	0,023
Σ	-0,0225	0,0165

Вважають, що параелектрична фаза є впорядкованим твердим розчином регулярно змінних (уздовж b -осі) шарів, у кожному з яких наявна структура високотемпературної чи низькотемпературної парафази. В парафазі виявлено м'яку моду, яку пов'язують зі змінами структури (зокрема, зміщеннями йонів кисню O_8 вздовж a -осі та поворотом сильно зв'язаних молекул води з іонами кисню O_9 і O_{10}), що відбуваються під час переходу до сегнетофази [250, 275]. Для кристалів СС запропоновано механізм, згідно з яким у подвійній потенціальній ямі рухаються молекули кристалізаційної води з іонами кисню O_9 і O_{10} , які зв'язані ґратковою модою з коливаннями іонів кисню O_8 . Відповідні статичні зміщення породжують додаткові дипольні моменти елементів структури сегнетової солі під час фазових переходів у сегнетофазу. Такі зміщення можна трактувати і як зміни заселеностей у межах подвійних позицій неупорядкованої параелектричної структури, а великі значення анізотропних температурних факторів можна пов'язати з локальним безладом.

Тепер очевидним стає той факт, що прикладання зовнішніх полів уздовж осі X утруднюватиме зміщення йонів кисню O_8 у цьому напрямку. Одновісний тиск σ_x понижуватиме енергію взаємодії диполів. Відомо, що спонтанна поляризація може виникнути тоді, коли енергія взаємодії диполів стає більшою від енергії, необхідної для того, щоб зумовлювати викривлення електронних хмар, тобто необхідний дипольний момент.

Отже, під час дії одновісних механічних тисків σ_x точка ФП буде зміщуватися в бік нижчих температур, хоча зміщення цієї точки в бік нижчих і вищих температур під впливом тисків σ_y і σ_z відповідно зумовлено тим, що тиск σ_y буде утруднювати впорядкування шарів уздовж b -осі, а тиск σ_z сприятиме зміщенню йонів кисню O_8 вздовж a -осі.

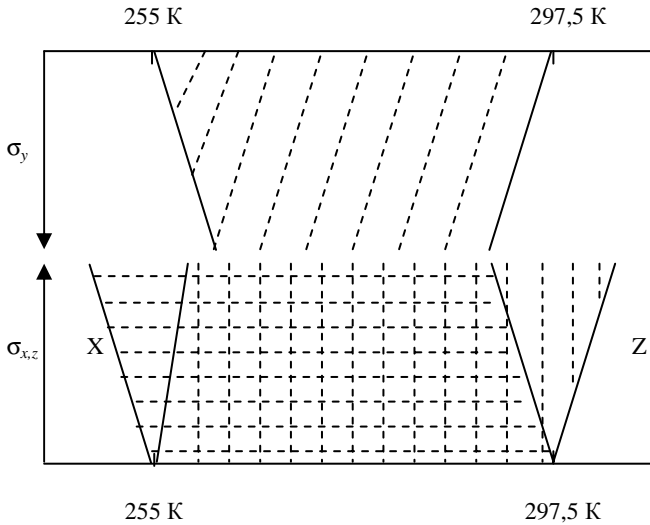


Рис. 6.16. σ - T -фазова діаграма кристала СС.
Штриховими лініями показано температурний інтервал сегнетофази
(вертикальні лінії – при дії тиску σ_z , горизонтальні – тиску σ_x)

Якісний висновок про характер зміщення точок Кюрі в сегнетоелектриках можна зробити на підставі того, що підвищення поляризації кристала (домену) в сегнетофазі, буде сприяти збереженню цієї фази і, тим самим, підвищенню температури Кюрі. З цих же міркувань, зменшення його поляризації приводить до пониження точки Кюрі. Щодо нижньої точки Кюрі, то сегнетофаза можлива за температур вищих від нижньої парафази, тому тут будуть справедливі протилежні міркування – зменшення поляризації приводить до зміщення точки Кюрі в бік вищих температур і навпаки. Зміщення цієї точки під впливом одновісних тисків зумовлене тим, що вони сприяють чи гальмують вихід кристала із сегнетоелектричного стану.

6.3. Вплив домішок і механічного навантаження на фазові переходи кристалів групи ТГС

Розглянемо поведінку точок ФП домішкових кристалів ТГС у полі механічного навантаження. На рис. 6.17 наведено температурні зміни головних значень двопронезаломлення кристалів ТГС з домішками L-треоніну і L-валіну для вільних та навантажених зразків.

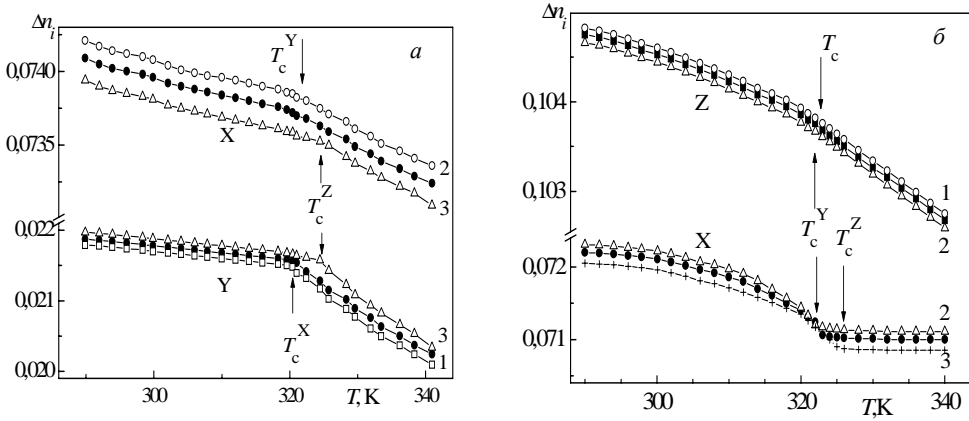


Рис. 6.17. Температурна поведінка двопронезаломлення кристалів ТГС з 5% домішкою L-треоніну (а) та L-валіну (б) для різних напрямків одновісного тиску для $\lambda = 500$ нм: темні точки – механічно вільний кристал, 1 – σ_x , 2 – σ_y , 3 – $\sigma_z = 200$ бар відповідно

Загальні особливості такі: у парафазі зміни Δn_i є пропорційними до температури, під час переходу через точку Кюрі змінюється величина похідної $\partial \Delta n_i / \partial T$; одновісні тиски, змінюючи абсолютне величину Δn_i , якісно не змінюють температурного ходу Δn_i ; під впливом тиску зміщується точка ФП. Під час дії тисків σ_x і σ_y , точка ФП кристала LTTГС зміщується в бік нижчих температур: $T_c^x = 320,5$ К і $T_c^y = 320,2$ К, тоді як тиск σ_z зміщує останню в бік вищих температур $T_c^z = 325,2$ К ($T_c^0 = 321,8$ К). У цьому разі температурні коефіцієнти зміщення ФП становлять $\partial T_c / \partial \sigma_x = -0,0064$, $\partial T_c / \partial \sigma_y = -0,008$ і $\partial T_c / \partial \sigma_z = 0,0171$ К/бар. “Сумарний” (гідростатичний) коефіцієнт зміщення точки ФП під впливом одновісних тисків становить: $\frac{\partial T_c}{\partial p} = \sum_{i=1}^3 \frac{\partial T_c}{\partial \sigma_i} = 0,0027$ К/бар. Для кристалів

LVTГС точка ФП зміщується в бік нижчих температур: $T_c^x = 321,7$ К і $T_c^y = 321,4$ К під час дії тисків σ_x і σ_y , тоді як тиск σ_z зміщує останню в бік вищих температур $T_c^z = 326,6$ К. У цьому разі температурні коефіцієнти зміщення ФП становлять $\partial T_c / \partial \sigma_x = -0,0065$, $\partial T_c / \partial \sigma_y = -0,0081$ і $\partial T_c / \partial \sigma_z = 0,0179$ К/бар, а “сумарний” – $\frac{\partial T_c}{\partial p} = \sum_{i=1}^3 \frac{\partial T_c}{\partial \sigma_i} = 0,0033$ К/бар.

Для кристалів ТГС з домішкою D-серину виявлено такі зміщення точок ФП: $T_c^x = 321,4$ К ($\sigma_x \sim 100$ бар), $T_c^y = 320,2$ К ($\sigma_y \sim 100$ бар) і $T_c^z = 322,8$ К ($\sigma_z \sim 100$ бар) ($T_c^0 = 321,0$ К); $\partial T_c / \partial \sigma_x = -0,007$, $\partial T_c / \partial \sigma_y = -0,008$, $\partial T_c / \partial \sigma_z = 0,018$ К/бар і $\frac{\partial T_c}{\partial p} = \sum_{i=1}^3 \frac{\partial T_c}{\partial \sigma_i} = 0,0030$ К/бар [286].

Отримані результати добре корелюють з відповідними даними для чистого кристала ТГС [51, 297], де було знайдено такі значення $\partial T_c / \partial \sigma_x = -7$, $\partial T_c / \partial \sigma_y = -8,5$ і $\partial T_c / \partial \sigma_z = 20$ К/кбар.

Проаналізуємо отримані результати. Відомо, що, незважаючи на доволі складну кристалічну структуру (моноклінна сингонія, більше 100 атомів в елементарній комірці), ФП у кристалах ТГС має досить простий і зрозумілий механізм [47, 363].

На рис. 5 (див.: Додаток) зображено проекцію структури кристала на ab -площину, полярною є b -вісь. Основний диполь, що переорієнтовується, пов'язаний з гліциновою групою I, яка в процесі виникнення поляризації переходить в своє дзеркальне відображення за рахунок повороту навколо осі a . Вище температури ФП молекули гліцину є невпорядкованими – вони здійснюють перестрибування відносно площини симетрії m' і їхній середній дипольний момент дорівнює нулеві. Нижче T_c площина симетрії зникає, гліцинові групи I упорядковуються і виникає спонтанна поляризація вздовж b -осі.

Ступінь упорядкованості такої структури характеризується параметром порядку

$$\eta = \frac{N_+ - N_-}{N_+ + N_-} = \frac{(N_+ - N_-)\mu}{(N_+ + N_-)\mu} = \frac{P_c}{P_0}, \quad (6.19)$$

де N_+ і N_- – число елементарних комірок (груп гліцин I) з додатною і від'ємною полярністю; μ – дипольний момент; P_0 – максимальне значення поляризації. При кімнатній температурі для кристала ТГС $\eta = 0,77$.

Домішки L-треоніну, L-валіну чи D-серину вводять у кристал в процесі росту. Як було наголошено в розділі 3, вони структурно і хімічно подібні з молекулою гліцину і при введенні їх у кристал прикріплюються до гліцину, заміщаючи атом водню. Зрозуміло, що прикладання одновісного тиску вздовж полярної осі b буде гальмувати рух гліцинових груп у цьому напрямку і тим самим зменшувати ймовірність їхнього впорядкування, що призведе до зміщення точки ФП у бік нижчих температур. Таким самим чином діє і тиск в перпендикулярному напрямку вздовж осі a . Одновісний тиск уздовж напрямку c , навпаки, пришвидшуватиме процес впорядкування гліцинових груп і тим самим зміщуватиме точку ФП у бік вищих температур.

Отримані баричні коефіцієнти зміщення точки ФП є дещо меншими, ніж у чистих кристалах ТГС, що свідчить про зростання жорсткості кристалів ТГС при внесенні домішок, а також зростання інерційності гліцинових груп з прикріпленими до них домішками. Зрозуміло, щоб змусити впорядкуватися більш складні групи “гліцин–домішка” потрібно прикласти значно більші зусилля.

Невеликі розбіжності зміщення точок ФП домішкових кристалів ТГС порівняно з попередньо описаними для кристалів групи A_2BX_4 можуть бути зумовлені складною структурою кристалів ТГС і нерівномірністю входження домішки треоніну в структуру кристала. Гліцини I–III є планарні в парафазі, тоді як в сегнетофазі гліцин I стає непланарним. Коли молекула *L*-треоніну заміщує гліцин I, спонтанна поляризація P_c стає фіксованою і виникає поле зміщення, яке змінює всі діелектричні параметри кристала, а також зміщує точку ФП. Крім того, значне зміщення точки ФП у бік вищих температур, очевидно, зумовлено дією одновісного тиску на сегнетоелектричні домени, які в кристалі ТГС становлять собою трубки з овальним, частіше всього лінзоподібним перерізом, витягнутим уздовж напрямку, перпендикулярного до осі *c*. Менші значення цих величин у кристалах ЛТТГС, LVТГС і DSTГС порівняно з чистим кристалом зумовлені тим, що домішкові кристали мають меншу спонтанну поляризацію і більші внутрішні домішкові поля.

Отримані результати якісно добре узгоджуються з дослідженнями впливу одновісного тиску на параметри петель гістерезису чистого кристала ТГС [129]. Встановлено, що тиски σ_{11} і σ_{22} ведуть до зростання спонтанної поляризації і коерцетивного поля, а тиск σ_{33} – до їхнього зменшення. Авторами припущено, що кристал ТГС є не лише сегнетоелектриком, але й фероеластоелектриком. Одночасне прикладання електричного і механічного полів до таких кристалів спричиняє їхню монодомінізацію, причому тиски σ_{11} і σ_{22} сприяють руху доменів, а тиск σ_{33} – затруднює цей рух.

У роботі [221] досліджено вплив одновісного механічного тиску величиною до 1 кбар на петлі гістерезису монокристалів DTTГС. Визначено коефіцієнти $dT_c/d\sigma_i$ для X, Y і Z-напрямків, які становлять: $-3,5$, $-8,2$ і $12,7$ °K/кбар відповідно. Ці коефіцієнти не залежать від тиску і температури.

В роботі [220] повідомлено про ізотермічні та ізобаричні дослідження впливу одновісного тиску вздовж трьох кристалофізичних осей на точки ФП кристала DSTГС. Визначено тискові коефіцієнти $\gamma = dT_c/d\sigma$. Встановлено, що в області тисків до 1 кбар коефіцієнт χ_4 четвертого порядку у виразі для вільної енергії практично не залежить ні від тиску, ні від температури.

Встановлено, що для кристалів ТГСe прикладання одновісного тиску в межах $0 < \sigma < 200$ бар уздовж a^* -осі затримує перехід поблизу трикритичної точки, тоді як прикладання його вздовж c -осі підсилює поведінку ФП другого роду для трьох кристалофізичних напрямків X, Y, Z (a^* , b , c) [222].

Унаслідок вимірювання зміни швидкості поширення і коефіцієнта послаблення квазіподовжніх звукових хвиль, індукованих одновісними тисками σ_x і σ_y в температурному діапазоні, що охоплює сегнетоелектричний ФП кристалів ТГС, встановлено, що одновісний тиск зміщує точку ФП з такими коефіцієнтами $dT_c/d\sigma = -0,074$ і $-0,18$ К/Мпа для X і Y-напрямоків [308].

У роботах [303, 309] досліджували вплив тиску на спектри комбінаційного розсіювання кристалів L-треоніну і L-аланіну. Виявлено нові ФП, зумовлені впливом тиску на водневі зв'язки.

Наші результати також якісно узгоджуються з результатами дослідження впливу електричного поля на діелектричні властивості кристалів $\text{Li}_{2-x}\text{Na}_x\text{Ge}_4\text{O}_9$ [56], механізм ФП в якого подібний до кристалів ТГС. Авторами встановлено, що під дією електричного поля E_+ точка ФП зміщується в бік високих температур.

Термодинамічний потенціал для одновісних сегнетоелектриків (ТГС, СС, KDP) можна записати як

$$d\Phi_c - d\Phi_n = -(S_c - S_n)dT + (u_{ic} - u_{in})d\sigma_i + (P_c - P_n)dE, \quad (6.15)$$

де T – температура переходу, що відповідає напрузі σ і полю E ; S_c і S_n – ентропія кристала в сегнето- і парафазах. Припускаючи, що поле E є постійним для переходу першого роду можна отримати рівняння

$$\frac{dT}{d\sigma} = \frac{\Delta V}{S_c - S_n}, \quad (6.16)$$

яке є аналогом рівняння Клаузіуса–Клайперона

$$\frac{dT}{dp} = \frac{\Delta V}{S_c - S_n}. \quad (6.17)$$

Прирівнюючи S_c і S_n для гідростатичного стискання отримуємо рівняння

$$\frac{dT}{d\sigma_i} = \frac{T(\beta_{ic} - \beta_{in})}{c_c - c_n}, \quad (6.18)$$

яке є аналогом рівняння Еренфеста

$$\frac{dT}{dp} = \frac{T(\beta_{ic} - \beta_{in})}{c_c - c_n}, \quad (6.19)$$

де β_{ic} і β_{in} – коефіцієнти об'ємного розширення кристала, а c_{ic} і c_{in} – теплоємності в сегнетофазі і парафазі відповідно. Використовуючи відомі значення

коефіцієнтів $\Delta l/l_i$ і β_{ic} , пораховано зміни теплоємностей домішкових кристалів при ФП: $\Delta c = 3,8, 3,87$ і $3,01$ Дж/К·моль для DCTГС, LVTГС і LTTГС відповідно.

6.4. Вплив одновісних тисків на фазові переходи кристалів KDP

Вплив гідростатичного тиску на сегнетоелектричні кристали групи KDP детально вивчено. Встановлено, що гідростатичні тиски понижують температуру переходу, спонтанну поляризацію і точку Кюрі. Проте вплив одновісних тисків є суттєвіший, оскільки під час цього зміщення іонів є значиміші. В запропонованій моделі деформованих кристалів KD_2PO_4 [248] брали до уваги не лише дейтерон–дейтерон взаємодію, а також зв'язок дейтеронів з оптичними й акустичними коливаннями важких атомів і з орієнтаційними коливаннями груп PO_4 . В межах цієї моделі було вивчено вплив гідростатичного тиску на фізичні властивості високодейтерованих сегнетоелектриків типу $K(H_{1-x}D_x)_2PO_4$ і доведено, що у випадку вдалого вибору теоретичних параметрів можна задовільно описати експериментальні результати тискових залежностей спонтанної поляризації, поздовжньої статичної діелектричної сприйнятливості і температури ФП.

На рис. 6.18, а показано температурну залежність Δn_y для затиснутих кристалів KDP [135]. В полярній фазі кристала KDP тиск σ_x веде до значних змін Δn_y : $0,05 \cdot 10^{-3}$ ($\sigma_z = 200$ бар) і $-0,14 \cdot 10^{-3}$ ($\sigma_x = 200$ бар) для 77 К; $0,18 \cdot 10^{-3}$ ($\sigma_z = 200$ бар) і $-0,23 \cdot 10^{-3}$ ($\sigma_x = 200$ бар) для 123 К так, що під час наближення до

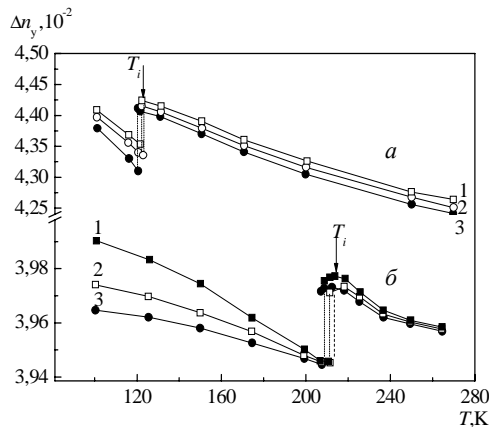


Рис. 6.18. Температурна залежність двоприменезаломлення Δn_y кристалів KDP (а) і DKDP (б) для $\lambda = 500$ нм:
1 – $\sigma_z = 200$ бар, 2 – $\sigma = 0$, 3 – $\sigma_x = 200$ бар

ФП з боку полярної фази температурна чутливість баричних змін Δn_y кристала KDP зростає. Встановлено залежність стрибка Δn_y під час ФП від величини і напрямку стискання зразка: $\delta \Delta n_y = 8,2 \cdot 10^{-4}$ ($\sigma_z = 0$), $6,4 \cdot 10^{-4}$ ($\sigma_z = 200$ бар) і $10,4 \cdot 10^{-4}$ ($\sigma_x = 200$ бар).

Температурна залежність Δn_y кристалів DKDP для тисків σ_x і σ_z відрізняється від спостережуваної в KDP у полярній фазі (рис. 6.18, б). З підвищенням температури до точки ФП барична чутливість Δn_y зменшується, а температурна залежність $d\Delta n_y/dT$ збільшується: $\delta \Delta n_y = -1,4 \cdot 10^{-3}$ ($\sigma_z = 200$ бар) і $-1,1 \cdot 10^{-3}$ ($\sigma_x = 200$ бар) для 100 К; $-0,55 \cdot 10^{-3}$ ($\sigma_z = 200$ бар) і $-0,38 \cdot 10^{-3}$ ($\sigma_x = 200$ бар) для 200 К; $d\Delta n_y/dT = -2,5 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, $-1,9 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ і $-4,1 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ для $\sigma = 0$, $\sigma_x = 200$ бар і $\sigma_z = 200$ бар відповідно, що на порядок є меншим, ніж у кристалах KDP. Барична залежність стрибка Δn_y під час ФП для кристала DKDP становить: $2,66 \cdot 10^{-4}$ ($\sigma = 0$), $2,61 \cdot 10^{-4}$ ($\sigma_x = 200$ бар) і $2,92 \cdot 10^{-4}$ ($\sigma_z = 200$ бар), що також є значно меншим, ніж у KDP.

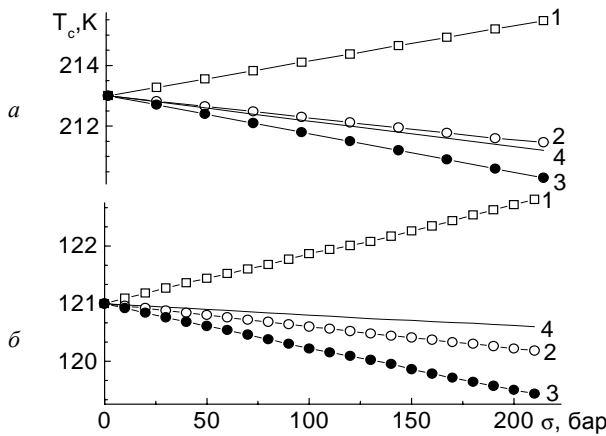


Рис. 6.19. Барична залежність температур фазових переходів кристалів DKDP (а) і KDP (б):
1 – σ_y , 2 – σ_x , 3 – σ_z , 4 – сумарний

За отриманими результатами проаналізовано баричну поведінку точок ФП кристалів KDP і DKDP (рис. 6.19). Як видно з рисунка, одновісні тиски σ_x і σ_z понижують точку ФП, тоді як тиск σ_y зсуває її в бік вищих температур [135], причому визначено такі коефіцієнти баричного зміщення точки ФП: $\partial T_c/\partial \sigma_x = -0,003$ і $-0,007$, $\partial T_c/\partial \sigma_y = 0,008$ і $0,011$, $\partial T_c/\partial \sigma_z = -0,007$ і $-0,012$, для KDP і DKDP

відповідно. Внаслідок оцінення сумарного коефіцієнта отримали $\sum_{i=1}^3 \frac{\partial T_c}{\partial \sigma_i} =$

$-0,002$ і $-0,008$ К/бар, яка задовільно узгоджується з результатами роботи [249], де встановлено, що $\partial T_c/\partial p = -0,0046$ і $-0,003$ К/бар для KDP і DKDP відповідно. В цій роботі було зауважено, що для кристала KDP T_c стає рівним нулю за тисків $p = 17$ кбар. Досить просте пояснення цього ефекту було запропоновано в роботах [175, 249, 304]. На основі детальних досліджень структури кристалів встановлено, що за тисків $p \sim 17$ кбар квадрат половини відстані між двома можливими положеннями протона на зв'язку стає меншим, ніж середньо-

квадратичне зміщення протона вздовж зв'язку $\left(\frac{\delta}{2}\right)^2 \leq \mu^{22}$. Відомо, що криста-

лічна ґратка KDP складається з тетраедрів PO_4 , зорієнтованих так, що два атоми кисню кожної групи розміщені вище вздовж c -осі, ніж два інші.

Верхній та нижній атоми кисню двох сусідніх тетраедрів з'єднані водневими зв'язками. Протон (дейтрон) може займати одне з двох можливих положень рівноваги на водневому зв'язку, які знаходяться на віддалі δ між собою. Зв'язки нахилені до площини ab під малим кутом ϕ , а лінія, що з'єднує положення рівноваги протона на зв'язку – під кутом ϕ .

Амплітуда коливань протона стає такою, що він не може локалізуватися в одному з положень на зв'язку, і тому неможлива реалізація сегнетофази. Вважають, що протон вільно переміщається по досить широкому плато на водневому зв'язку і знаходиться приблизно на середині зв'язку.

Під час дії гідростатичного тиску δ лінійно зменшується з температурою ($d\delta/dp = -3,2 \cdot 10^{-3}$ Å/кбар) так, що поблизу $p \sim 17$ кбар параметр δ дорівнює нулеві. Встановлено, що під впливом гідростатичного тиску зменшуються параметри комірки $dc/dp = -7,152 \cdot 10^{-3}$ і $da/dp = -7,46 \cdot 10^{-3}$ Å/кбар і зростає кут повороту груп PO_4 навколо c -осі $d\theta/dp = 5,8 \cdot 10^{-2}$ град/кбар [175].

Розрахунок зонної структури [298] засвідчив, що під впливом тисків відбувається зміна енергії зон ($\sim 2 \cdot 10^{-3}$ еВ у випадку зміни тисків від 1 до 18 кбар). Особливо це помітно для зон, які формують $1s$ -орбіталі атомів водню. За отриманими результатами авторами оцінено баричні зміни n_i кристалів KDP: n_o і n_e лінійно зростають ($\sim 1 \cdot 10^{-3}$). Для тисків 17 і 27 кбар спостерігають аномальні зміни в поведінці n_i , які зумовлені змінами оптичних констант і хвильових функцій. Ці результати достатньо добре корелюють з результатами дослідження баричної залежності Δn_i . Однак розраховані залежності $n_i(\lambda)$ є значно стрімкіші, ніж отримані експериментально, що, як вважають зумовлено одноелектронним наближенням, яке використовують під час розрахунків зонної структури.

Отримані нами результати частково узгоджуються з даними досліджень впливу гідростатичного тиску на анізотропію ϵ кристалів KDP і DKDP [213]. Авторами доведено, що збільшення гідростатичного тиску спричиняє пониження температури ізотропної точки з коефіцієнтами $\partial T_i/\partial p = -2,9$ К/кбар.



ТЕМПЕРАТУРНО–СПЕКТРАЛЬНО–БАРИЧНІ ДІАГРАМИ ІНВЕРСІЇ ЗНАКА ДВОПРОМЕНЕЗАЛОМЛЕННЯ КРИСТАЛІВ ТА МОЖЛИВОСТІ ЇХНЬОГО ПРАКТИЧНОГО ВИКОРИСТАННЯ

7.1. Температурно–спектрально–баричні діаграми інверсії знака двопроменезаломлення кристалів

Інверсія знака двопроменезаломлення є делікатним ефектом, який легко виявити, і який пов'язаний з фундаментальними характеристиками матеріалу. Цю особливість ефекту привабливо використати на практиці. Серед інших технічних завдань передусім постає питання метрології.

З-поміж завдань, які вирішують у метрології, актуальною є проблема розроблення нових методів вимірювання температури та створення реперних температурних точок. Реперними точками міжнародної практичної шкали температури є точки кипіння кисню, води, сірки, водню і неону, точки затвердіння води та деяких металів. Необхідність у розширенні температурної шкали і збільшенні кількості реперних точок з метою підвищення точності задавання температури змусила розробляти реперні точки, дія яких ґрунтується на використанні ФП та нових оптичних ефектів у кристалах. Цікавими в цьому напрямку є кристали, що володіють ІЗД, які можна використовувати як термодатчики поляризаційно–оптичного методу задавання і вимірювання температури [3, 6, 7, 80].

Сьогодні виявлено і досліджено десятки кристалів з ІЗД, у багатьох з них встановлено температурно-спектральні діаграми ІЗД, тобто сукупності температурних і спектральних точок, для яких $\Delta n_i = 0$. Це точки, в яких симетрія

оптичної індикатриси стає вищою, ніж це можна очікувати на підставі принципу Ноймана. Такі діаграми охоплюють ділянки температур від 4,2 до 800 К та спектра від 250 до 1200 нм, їх запропоновано використати як реперні точки температури. Досліджуючи стабільність таких діаграм, встановили певні їхні зміщення під впливом зовнішніх полів, жорсткої радіації, термооброблення і низькотемпературного старіння матеріалу. Досліджувані матеріали можна було розділити на дві групи: зі слабкою і сильною залежністю спектрального положення λ_0 точки ІЗД від зовнішнього впливу. Слабка залежність λ_0 від зовнішнього впливу є корисною характеристикою матеріалу для забезпечення стабільності точки ІЗД як реперної температурної точки, а сильну можна використати для індикації певного параметра – електричного поля, механічного тиску чи температури за змінами λ .

Крім того, актуальним є пошук нових кристалів для дистанційного вимірювання температури хоча б в області температур 77–300 К і вивчення їхніх температурно-спектральних характеристик, що визначають інерційність, чутливість давача та відтворюваність результатів. Особливо цікавими є області температур, нижчі від азотних і вищі від кімнатних.

Важливим для метрології є також пошук нових безконтактних методів вимірювання і задавання одновісних механічних тисків. Широко використовують метод, що оснований на поляризаційно-оптичній зміні інтенсивності світла, індукованій баричною чи температурною зміною різниці ходу променів у кристалі [4, 5, 7, 69, 96].

В розділі описано впливи одновісних механічних тисків на ІЗД кристалів LiKSO_4 , $(\text{NH}_4)_2\text{BeF}_4$, RbKSO_4 , RbNH_4SO_4 , $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ і сегнетової солі; побудовано температурно-спектрально-баричні діаграми одновісного стану цих кристалів і на їхній основі запропоновано кристалооптичні давачі тиску і температури.

Використовуючи наведені вище температурні і спектральні залежності двоприменезаломлення для різних значень тисків, проаналізовано поведінку точки ІЗД досліджуваних кристалів. На рис. 7.1, *a* відображено температурно-спектральну залежність точки ІЗД кристала ФБА. Як видно з рисунка, для $\lambda = \text{const}$ одновісний тиск уздовж осі Z зміщує точку ІЗД у бік низьких температур. За тисків $\sigma_z \sim 100$ бар точка перегину діаграми $\lambda_0(T)$ ($\lambda = 500$ нм) зміщується на 4 К ($T = 306$ К) у бік нижчих температур, тоді як тиск σ_x зміщує ізотропну точку в бік вищих температур [96].

На рис. 7.1, *б* показано температурно-баричну залежність точки ІЗД кристала ФБА для температури 308 К. Видно, що у випадку механічно не затиснутого кристала наявні дві точки ІЗД: $\lambda_{01} = 740$ нм і $\lambda_{02} = 382$ нм. Одновісні механічні тиски уздовж тупої бісектриси до кута між оптичними осями σ_x зміщують λ_{01} в довгохвильову ділянку спектра ($d\lambda_{01}/d\sigma_x = 5,58$ нм·бар⁻¹), а λ_{02} – короткохвильову ($d\lambda_{02}/d\sigma_x = -1,20$ нм·бар⁻¹). Одновісний механічний тиск уздовж осі Z

зміщує точки ІЗД також у різні боки, але протилежні до зміщень, зумовлених σ_x ($d\lambda_{01}/d\sigma_z = -4,5$ і $d\lambda_{02}/d\sigma_z = 1,8$ нм·бар⁻¹).

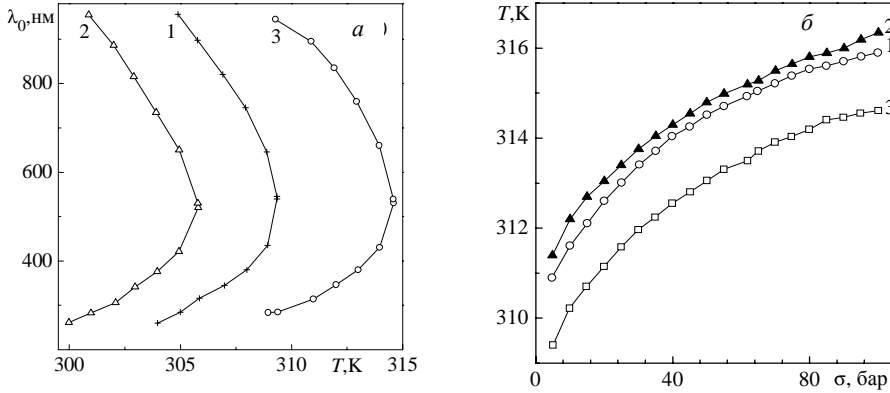


Рис. 7.1. Температурно-спектральна (для різних тисків: 1 – $\sigma_m = 0$, 2 – $\sigma_z = 100$, 3 – $\sigma_x = 100$ бар) (а) та температурно-барична (для різних довжин хвиль: 1 – $\lambda = 400$ нм, 2 – $\lambda = 500$ нм, 3 – $\lambda = 600$ нм) (б) діаграми ізотропного стану кристала $(\text{NH}_4)_2\text{BeF}_4$

За температурно-спектральними і спектрально-баричними діаграмами ізотропних точок побудовано температурно-спектрально-баричну діаграму ізотропного стану кристала ФБА, яка дає можливість визначити ізотропний стан кристала ФБА в заданому температурному (290–315 К), спектральному (200–1000 нм) і баричному (0–100 бар) інтервалах.

Розглянемо головні фактори, що визначають баричне зміщення точки ІЗД кристала ФБА. Оскільки точка ІЗД виникає в Y-напрямку, то під час дії одновісних тисків умова $\Delta n_y = 0$ буде реалізовуватися для довжини хвилі або температури залежно від тиску. Величину цих змін записують так:

$$\frac{d\Delta n_y}{d\sigma_m} \cdot \Delta\sigma_m = \left[\frac{dn_x}{d\sigma_m} - \frac{dn_z}{d\sigma_m} \right] \cdot \Delta\sigma_m = \left[\frac{1}{2} (\pi_{3m} n_{30}^3 - \pi_{1m} n_{10}^3) \right] \cdot \Delta\sigma_m = \left(\frac{\partial \Delta n}{\partial \lambda} \right)_{\lambda_0 + \Delta \lambda} \cdot \Delta \lambda \quad (7.1)$$

Рівняння легко розв'язують за умови лінійних похідних, що для дисперсії двопронезаломлення не завжди справедливо. В такому випадку спектральне зміщення точки ІЗД найпростіше можна знайти графічним методом на базі експериментальних залежностей $\partial \Delta n / \partial \lambda$ і $\partial \Delta n / \partial \sigma$.

Для одновісного стиску вздовж осі X зміну поляризаційних констант записують так

$$a_{11} - a_{10}^0 = \pi_{11} \sigma_1 \quad \text{і} \quad a_{33} - a_{30}^0 = \pi_{31} \sigma_1, \quad (7.2)$$

а зміну двопроренезаломлення

$$\frac{dn_y}{d\sigma_x} = \frac{1}{2} (\pi_{31} n_3^3 - \pi_{11} n_1^3) . \quad (7.3)$$

Величину зміщень точок температурно–спектральної діаграми під впливом напруг σ_x насамперед визначатимуть п'єзооптичні константи π_{11} і π_{31} . Оскільки для кристала ФБА виявлено такі значення п'єзооптичних констант: $\pi_{11} = 6,6$ Бр, а $\pi_{31} = 6,4$ Бр, то зміщення точок ІЗД під впливом тисків σ_x у бік вищих температур будуть визначати головню більші зміни n_x .

Для одновісного стиску вздовж осі Z отримаємо

$$\frac{dn_y}{d\sigma_z} = \frac{1}{2} (\pi_{33} n_3^3 - \pi_{13} n_1^3) . \quad (7.4)$$

Оскільки $\pi_{13} = 2,4$ Бр, а $\pi_{33} = 1,4$ Бр, то зміщення точки ІЗД у бік вищих температур під впливом одновісного тиску σ_z також головню залежатиме від більших змін показника заломлення n_x під впливом σ_z [96].

Температурні зміни п'єзоконстант π_{11} , π_{31} , π_{33} і π_{13} свідчать, що в районі точки ІЗД ($T \sim 309$ К) коефіцієнти π_{11} і π_{31} , а також π_{13} і π_{33} приблизно дорівнюють один одному. Це означає, що індуковані зміни двопроренезаломлення δn_y в районі точки ІЗД незначні, і оскільки $n_{x0} = n_{z0}$, то $\pi_{11} \sim \pi_{31}$ і $\pi_{13} \sim \pi_{33}$, що свідчить про підвищення симетрії тензора п'єзооптичних констант.

Під впливом тисків уздовж оптичної осі σ_z також змінюється температурно–спектральна діаграма ізотропного стану кристала ЛКС. У напружених зразках ЛКС точка ІЗД за постійної температури зміщується в короткохвильову ділянку спектра (рис. 7.2).

З діаграми ізотропного стану напружених зразків видно, що більш чутливими до тисків є довгохвильові (вони ж і низькотемпературні) частини діаграми, і з ростом тиску ця чутливість дещо зменшується [290].

Одновісний механічний тиск уздовж осі Y також суттєво змінює температурно–спектральну діаграму ІЗД, однак у протилежний бік: за постійної температури точка ІЗД зміщується в довгохвильову ділянку спектра. У цьому випадку більш чутливими до напруг є короткохвильові (вони ж і високо–температурні) частини діаграми (рис. 7.2, б).

З пониженням температури $d\lambda_0/d\sigma$ зростає: 3,5; 8,2 і $15,5 \cdot 10^{-2}$ нм·бар⁻¹ для $T = 294, 277$ і 225 К відповідно. З підвищенням температури крутизна кривих $\lambda_0(T)$ зменшується в співвідношенні $d\lambda_0/dT = 0,49; 0,44$ і 0,34 нм·К⁻¹ для $\sigma_z = 0; 50$ і 100 бар відповідно [33, 290].

Для тисків уздовж осі Y з пониженням температури $d\lambda_0/d\sigma$ зменшується: 3,3; 7,9 і $13,2 \cdot 10^{-2}$ нм·бар $^{-1}$ для $T = 294, 270$ і 220 К відповідно. Крутизна кривих $\lambda_0(T)$ також зменшується з пониженням температури.

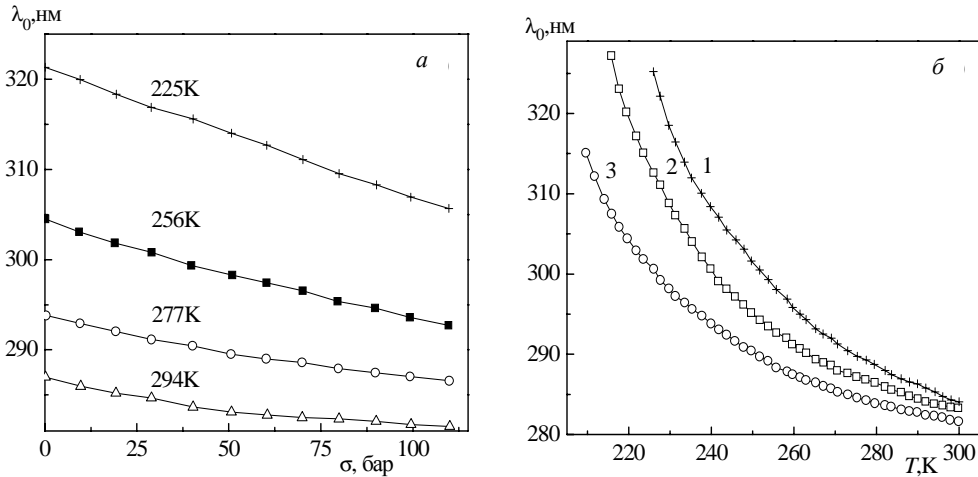


Рис. 7.2. Барично-спектральна (а) та температурно-спектральна (б) діаграми ізотропного стану кристалів LiKSO_4 для різних значень температури та тиску: 1 – $\sigma_z = 0$; 2 – $\sigma_z = 50$; 3 – $\sigma_z = 100$ бар

Розглянемо феноменологічний опис баричного приросту двоприменезаломлення в околі точки ІЗД для певного кристала.

Нехай точковій симетрії поблизу точки ІЗД відповідає матриця п'єзоефіцієнтів π_{ijkl} , яка, крім головних компонент π_{ijkl} ($i, k, l = 1, 2, 3$), має хоча б одну обертову π_{ijkk} ($i \neq j, k = 1, 2, 3$) або обертову зсувну π_{ijkl} ($i \neq j, k \neq l = 1, 2, 3$). Тоді барична зміна поляризаційних констант $a_{ij} = \epsilon^{-1}_{ij}$, які описують оптичну індикатрису $a_{ij}x_i x_j = 1$, набуде вигляду

$$\left\{ \begin{array}{l} \Delta a_{ii} = a_{ii} - a_{ii}^0 = \pi_{iikk} \sigma_{kk} \\ \Delta a_{ij} = a_{ij} - a_{ij}^0 = \pi_{ijkk} \sigma_{kk} \\ \Delta a_{ij} = a_{ii} - a_{ij}^0 = \pi_{ijkl} \sigma_{kl} \end{array} \right\}, \quad (7.5)$$

де $\sqrt{\epsilon_{ii}} = n_i$ – показник заломлення для коливань електричного вектора світлової хвилі вздовж осі i , індекс 0 поблизу a_{ij} означає початкове значення поляризаційної константи.

Вирази для головних осей A_1 та A_2 нової квадратичної форми напруженого кристала матимуть вигляд

$$A_{1,2} = \frac{1}{2}(a_{11} + a_{22} \pm \sqrt{(a_{11} - a_{22})^2 + 4a_{12}^2}). \quad (7.6)$$

Двопроменезаломлення для пучка променів, що поширюються вздовж осі 3, індуковане напругою σ_i , визначають за співвідношенням

$$\begin{aligned} \Delta n_3 &= \Delta n_3^0 + \frac{n^3}{2}(\pi_{1i} - \pi_{2i})\sigma_i + \frac{n^6 \pi_{6i} \sigma_i^2}{2\Delta n_3^0 + \frac{n^3}{2}(\pi_{1i} - \pi_{2i})\sigma_i} = \\ &= \Delta n_3^0 + a\sigma + \frac{b\sigma^2}{2\Delta n_3^0 + a\sigma}, \end{aligned} \quad (7.7)$$

де $i = 11, 22, 33, 23, 13, 12$, ($1 \rightarrow 11, 2 \rightarrow 22$), зміст a та b очевидний. Аналогічні вирази нескладно записати для Δn_1 та Δn_2 , інших напруг та інших параметричних ефектів.

За температур або довжин хвиль, відмінних від характерних для точки ІЗД досліджуваного напруженого кристала, $\Delta n_3 \neq 0$. Тоді у (7.7) зберігаються перші два доданки. У точці ІЗД $\Delta n_3 = 0$ вираз для Δn міститиме два останні практично рівноцінні члени. У цьому випадку останній доданок має особливо велике значення при $\pi_{6i} > 1$ або при $(\pi_{1i} - \pi_{2i}) \leq 1$. Якщо припустити, що всі коефіцієнти π_{ijkl} приблизно однакові, то для $\sigma \sim 100$ бар останній доданок у (7.7) поблизу $\Delta n_3 = 0$ буде досить великим ($10^{-12} \cdot 10^7 \sim 10^{-5}$). Його значення залежатиме також від знака констант π_{ijkl} . Зі збільшенням навантаження σ_i внесок другого члена зменшується. При $(\Delta n_3) = 10^{-4}$ останнім доданком у (7.7) можна знехтувати [75].

В кристалах RbNH_4SO_4 одновісні механічні тиски σ_x і σ_z також ведуть до зміщення точок ІЗД відповідно в бік нижчих і вищих температур, принципово не змінюючи самого характеру залежності $\lambda_0(T)$ (рис. 7.3). У температурному діапазоні (183–205 К) з високим значенням $d\lambda_0/dT = 18,9 \text{ нм} \cdot \text{К}^{-1}$ тиск σ_x зміщує положення ІЗД в середньому на -7 К, а тиск σ_z – на $+5$ К, тоді як в області (205–230 К) з малим значенням $d\lambda_0/dT = 3,1 \text{ нм} \cdot \text{К}^{-1}$, тиск σ_x зміщує точку ІЗД у бік нижчих (-23 К), а тиск σ_z – вищих ($+20$ К) температур [92, 109, 119].

Отже, тиск σ_x зміщує положення точки ІЗД у коротко- а σ_z - довгохвильову ділянку спектра. Разом з тим коефіцієнти спектрального зміщення ізотропної точки для двох ділянок $\lambda_0(T)$ суттєво не відрізняються: $d\lambda_0/d\sigma = 0,63$ і $-0,56 \text{ нм} \cdot \text{бар}^{-1}$ (190 К); $0,27$ і $-0,33 \text{ нм} \cdot \text{бар}^{-1}$ (210 К) для σ_x і σ_z відповідно.

Як у випадку кристала ФБА, зміщення точок ІЗД під впливом одновісних напружень σ_x і σ_z визначають значення п'єзооптичних констант π_{11} і π_{31} , а також π_{13} і π_{33} та показниками заломлення n_1 і n_3 . Оскільки в районі ІЗД $\pi_{11} = -5,08$; $\pi_{31} = -6,2$; $\pi_{13} = -4,0$ і $\pi_{33} = -4,5 \cdot 10^{-2} \text{ м}^2/\text{Н}$, то для оптичної індикатрисы кристала

РАС, деформованої тисками σ_x і σ_z , справджуватиметься таке співвідношення: $\partial n_x / \partial \sigma_x < \partial n_z / \partial \sigma_x$ і $\partial n_x / \partial \sigma_z < \partial n_x / \partial \sigma_x$, тобто зміщення точок ІЗД під впливом одноісних напружень у коротко- і довгохвильову ділянки спектра за постійної температури і в бік вищих і нижчих температур для постійної довжини хвилі визначають як абсолютними п'єзооптичними коефіцієнтами, так і показниками заломлення деформованого кристала.

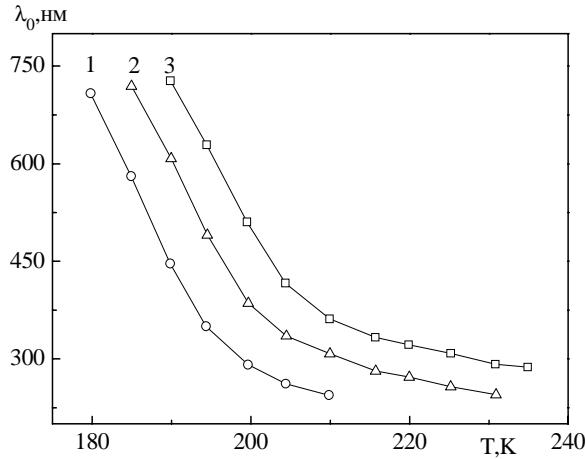


Рис. 7.3. Температурно-спектральна діаграма ізотропного стану кристалів RbNH_4SO_4 для різних тисків:
1 – $\sigma_z = 200$ бар, 2 – $\sigma_x = 0$, 3 – $\sigma_x = 200$ бар

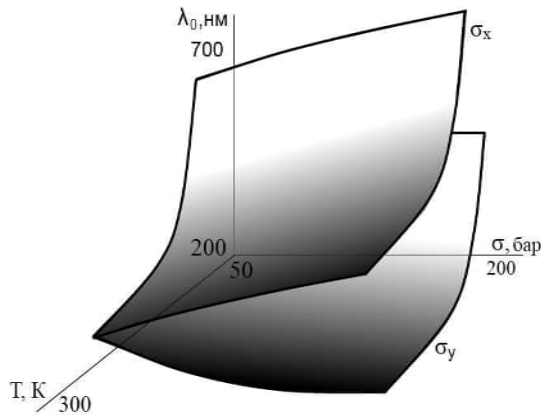


Рис. 7.4 Температурно-спектрально-барична діаграма одноісного стану кристала RbNH_4SO_4

У кристалі РКС наявна ізотропна точка в Y-напрямку для $\lambda_0 \sim 235$ нм, яка під дією одновісного тиску σ_x зсувається в короткохвильову ділянку спектра зі швидкістю $d\lambda/d\sigma_x = 0,09$ нм·бар⁻¹. Точку ІЗД кристала РКС для тисків $\sigma_x = 200$ бар спостерігають при $\lambda_0^x \sim 217$ нм, а для тисків σ_z вона зміщується в довгохвильову ділянку спектра зі швидкістю $d\lambda/d\sigma = 0,04$ нм·бар⁻¹ ($\lambda_0^z \sim 247$ нм для $\sigma_z = 200$ бар) (рис. 7.5).

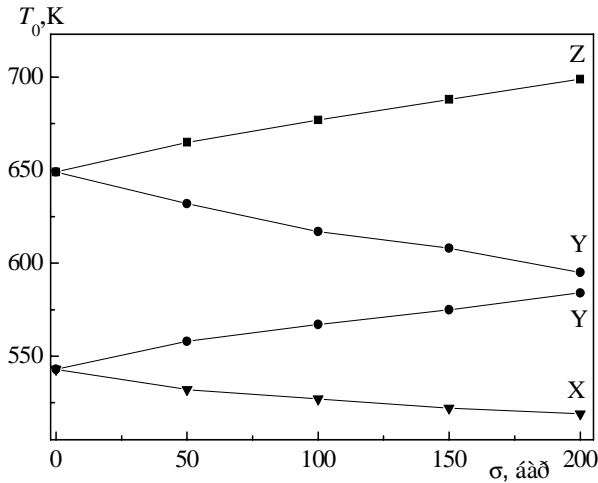


Рис. 7.5. Барично-температурна діаграма ізотропного стану кристала RbKSO_4 для $\lambda = 500$ нм і стискання зразків уздовж осей X, Y і Z

Величини двопронезаломлення Δn_x і Δn_z подібні, і тиск σ_y приводить до їхньої рівності при $\lambda = 348$ нм: $\Delta n_x = \Delta n_z = 3,35 \cdot 10^{-3}$. Оскільки для кристала РКС справедливим є співвідношення $n_y > n_x > n_z$, то ця рівність виконуватиметься за умови, що $n_x = n_z$, яка відповідає точці ІЗД. Одновісний тиск зміщує ізотропні точки за шкалою довжин хвиль і температур. Виявлено, як і для більшості досліджуваних кристалів, одновісні тиски суттєво не змінюють характер кривих $\Delta n_x(T)$: у температурному діапазоні 120–800 К величина $d\Delta n_x/dT$ змінюється від $9,1 \cdot 10^{-6}$ до $9,5 \cdot 10^{-6}$ К⁻¹ для механічно-вільного і затиснутого кристалів відповідно [94, 123], тобто йдеться майже про паралельне зміщення кривих уздовж осей температур.

На цій основі можна оцінити величину і знак баричного зміщення точки ІЗД λ_{0x} : одновісні тиски σ_x і σ_y зсувають її в область нижчих, а тиск σ_z – вищих температур [123].

Баричні зміщення ізотропної точки кристала РКС на довжині хвилі $\lambda = 500$ нм становлять: $\partial T_0/\partial \sigma_z = 0,45$ і $\partial T_0/\partial \sigma_y = -0,251$ К/бар (X-напрямок),

$\partial T_0/\partial \sigma_x = -0,115$ і $\partial T_0/\partial \sigma_y = 0,135$ К/бар (Z-напрямок). Очевидно, що точки ІЗД кристала охоплюють зручні і доволі широкі спектральний і температурний інтервали і можуть доповнити вже відомі ізоморфні кристали для кристалооптичних датчиків температури.

Розглянемо кристал сегнетової солі. Як вже було сказано, ІЗД кристала СС була виявлена за кімнатної температури для довжини світлової хвилі $\lambda = 287$ нм. З пониженням температури точка ІЗД зміщується в видиму ділянку спектра зі швидкістю $d\lambda/dT \sim 10$ нм/град. Температурно-спектральну діаграму ІЗД досліджено в області температур 4,2–330 К [82].

Крім того, виявлено, що двоприменезаломлення Δn_x досягає насичення в інтервалі 680–720 нм ($d\Delta n_x/d\lambda = 0$) і починає поступово зменшуватися у випадку зростання довжини хвилі. Така поведінка наводить на думку про можливість другої точки ІЗД у ближній ІЧ-бласті, про наявність якої згадувалося в [313].

Було досліджено двоприменезаломлення Δn_x у спектральному діапазоні, що охоплює ближню ІЧ-ділянку спектра, в якій передбачено нову точку ІЗД та вивчено вплив одновісного механічного тиску на спектральні залежності Δn_x .

У спектральному діапазоні 500–2000 нм записано залежність інтенсивності пропускання схрещених поляризаторів і зразка між ними в діагональному положенні. За екстремумами інтерференційної картини розраховано спектральну залежність Δn_x (рис. 7.6 [132]).

Як видно з рисунка, у разі зростання довжини світлової хвилі Δn_x спочатку стрімко зростає, при $\lambda \sim 500$ м суттєво зменшується і в інтервалі $\lambda \sim 610$ –690 нм Δn_x майже не змінюється з довжиною хвилі, тобто $d\Delta n_x/d\lambda \sim 0$.

Дальше зростання довжини хвилі зумовлює зменшення Δn_x і зростання дисперсії ($d\Delta n_x/d\lambda = -1,3 \cdot 10^{-6}$ нм⁻¹). Екстраполяція отриманої кривої до точки перетину з прямою $\Delta n_x = 0$ дала змогу встановити положення другої ізотропної точки λ_{02} : за кімнатної температури вона знаходиться близько 1490 нм.

Дія механічних одновісних тисків уздовж осі Z (напрямок тупої бісектриси кута між оптичними осями) і Y (напрямок перпендикуляра до площини оптичних осей) спричиняє різні за характером і величиною зміни Δn_x : тиск $\sigma_z = 150$ бар збільшує двоприменезаломлення на величину $\delta\Delta n_x = 3,5 \cdot 10^{-5}$, а $\sigma_y = 150$ бар – зменшує на $\delta\Delta n_x = -4,3 \cdot 10^{-5}$ ($\lambda = 700$ нм).

Характер дисперсії Δn_x під час дії механічного навантаження практично не змінюється $d\Delta n_x/d\lambda = 1,19 \cdot 10^{-6}$ (σ_y) і $1,25 \cdot 10^{-6}$ нм⁻¹ (σ_z). Відповідно до цього змінюється спектральне положення ІЗД.

На рис. 7.7. зображено баричну поведінку ізотропних точок у ближній УФ- і ІЧ-ділянках спектра. Як видно з рисунка, одновісний тиск уздовж осі найбільшого показника заломлення n_y зсуває першу ізотропну точку в довгохвильову ділянку спектра зі швидкістю $d\lambda/d\sigma_y = 0,0725$ нм-бар⁻¹, а другу –

короткохвильову ($d\lambda/d\sigma_y = -0,095 \text{ нм}\cdot\text{бар}^{-1}$). Шляхом екстраполяції отриманих залежностей $\lambda_0 = f(\sigma)$ або розв'язування рівняння

$$\lambda_{01} + (d\lambda_{01}/d\sigma) \cdot \sigma_y = \lambda_{02} + (d\lambda_{02}/d\sigma) \cdot \sigma_y \quad (7.8)$$

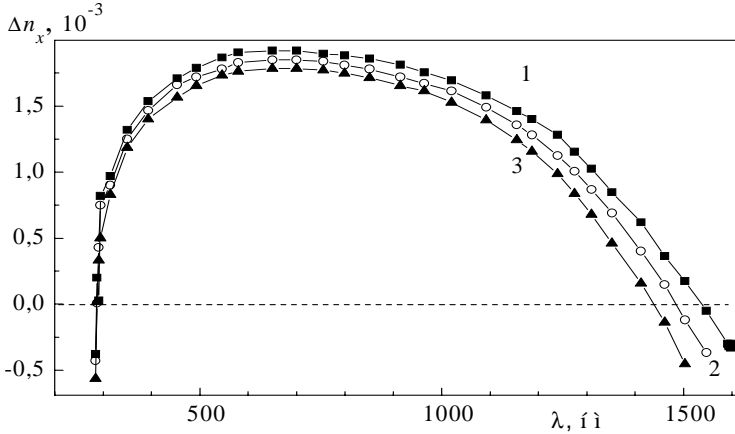


Рис. 7.6. Дисперсія двоприменезаломлення Δn_x кристала сегнетової солі за кімнатної температури для різних напрямків одновісного тиску: 1 – $\sigma_y = 150$, 2 – $\sigma = 0$, 3 – $\sigma_z = 150$ бар

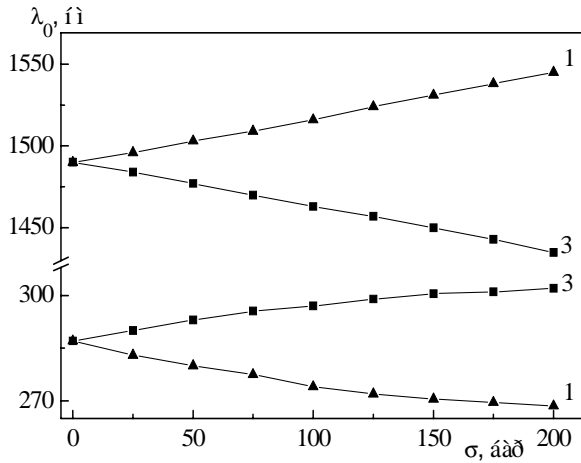


Рис. 7.7. Баричне зміщення точок інверсії знака двоприменезаломлення кристала сегнетової солі: 3 – σ_y , 1 – σ_z , $T = 294 \text{ K}$

можна встановити, що для тиску $\sigma_y \sim 7,2$ кбар дві точки ІЗД “зіллються” в одну при $\lambda \sim 810$ нм. Одновісний тиск σ_z , навпаки, розсовує точки ІЗД у різні ділянки спектра: перша з них рухається в близьку УФ-ділянку зі швидкістю $d\lambda/d\sigma = -0,094$ нм·бар⁻¹, а друга – в ІЧ-ділянку зі швидкістю $d\lambda/d\sigma = 0,185$ нм·бар⁻¹. У випадку наближення до другої точки ІЗД барична чутливість Δn_x зростає: $\delta\Delta n_x = 4,2 \cdot 10^{-5}$ ($\sigma_z = 200$ бар) і $-4,9 \cdot 10^{-5}$ ($\sigma_y = 200$ бар) для $\lambda = 1500$ нм.

Ураховуючи відомі температурні коефіцієнти зміни двоприменезаломлення кристалів СС ($d\Delta n_x/dT = \sim 2 \cdot 10^{-5}$ К⁻¹), можна зробити висновок, що при зростанні температури друга точка ІЗД буде зміщуватися в ІЧ-ділянку, тоді як зі зниженням температури вона зсуватиметься в видиму ділянку спектра. Дія тиску σ_y аналогічна пониженню температури: прос-тежується звуження спектрального діапазону ізоотропного стану кристалів СС. Оцінення температурної поведінки ізоотропних точок засвідчило, що за температури $T \sim 332$ К і $\lambda \sim 737$ нм ізоотропні точки механічно вільного кристала СС також “зіллються” і в кристалі буде наявна “подвійна” ізоотропна точка. На жаль, досягнути температур ~ 332 К чи тисків ~ 8 кбар для кристалів СС неможливо, тому можна говорити лише про гіпотетичну “подвійну” ізоотропну точку в кристалі СС. Зокрема тому, що кристали СС дегідратують при ~ 330 К.

Спектрально-баричні залежності одновісного стану кристалів дають можливість встановити співвідношення між деформацією оптичної індикатриси, зумовленою дією одновісного тиску за постійної довжини хвилі, і її деформацією, зумовленою зміною довжини хвилі за постійного механічного навантаження.

Розраховано спектральні зміни п’єзоконстант π_{12}^0 і π_{13}^0 у широкому спектральному діапазоні (рис. 7.8). Отже, функції $\pi_{12}^0(\lambda)$ і $\pi_{13}^0(\lambda)$ мають нестандартну поведінку: незначна спектральна залежність у діапазоні 400–1500 нм і суттєве зростання в районі ізоотропних точок.

Використовуючи отримані баричні залежності положення другої ізоотропної точки, а також відомі температурно-спектральні та спектрально-баричні залежності ізоотропного стану кристала СС, побудовано узагальнену температурно-спектрально-баричну діаграму ізоотропного стану досліджуваного кристала (рис. 7.9).

Діаграма дає можливість встановити співвідношення між деформаціями оптичної індикатриси, зумовленої змінами температури за постійного тиску σ_m і при довжині хвилі λ_{0i} , змінами механічного навантаження за постійної температури T і довжиною хвилі λ , а також деформаціями, спричиненими зміною довжини хвилі за постійної температури T і механічного навантаження σ_m за допомогою формули

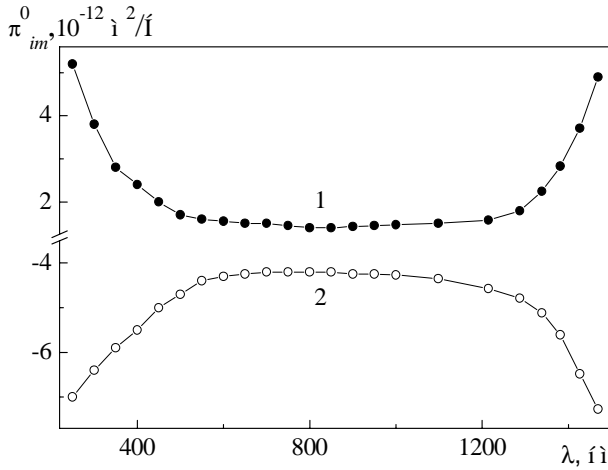


Рис. 7.8. Дисперсія п'єзооптичних констант π_{im}^0 кристалів сегнетової солі за кімнатної температури:

$$1 - \pi_{13}^0, 2 - \pi_{12}^0$$

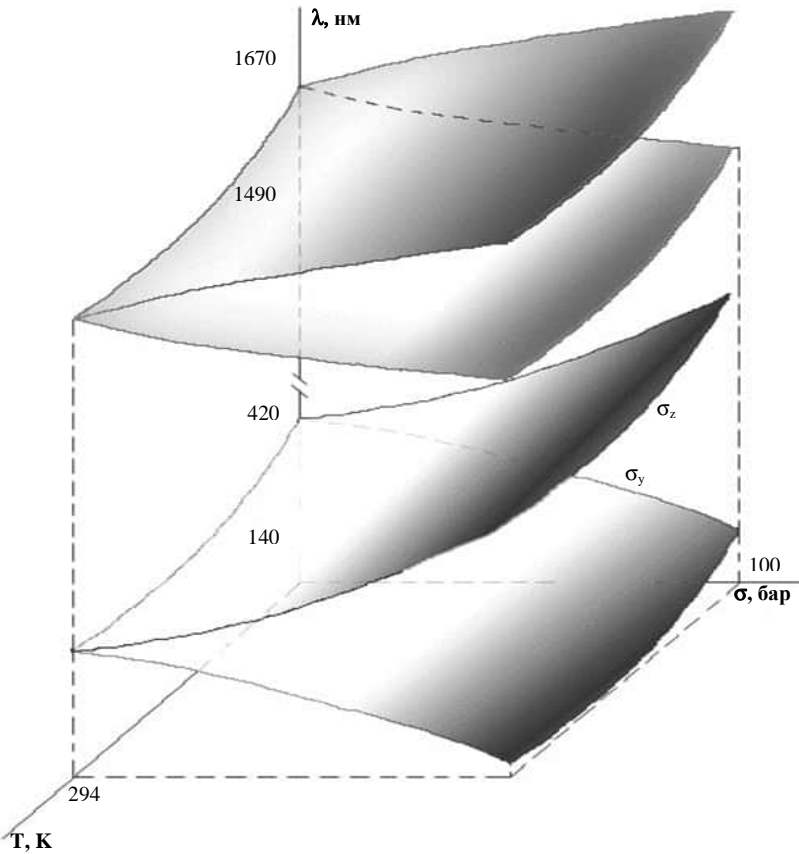
$$\int_{\sigma_1}^{\sigma_2} \frac{\partial [d(\sigma, T) \cdot \Delta n_x(\sigma, \lambda_{01}, T_1)]}{\partial \sigma} d\sigma = \int_{\lambda_{02}}^{\lambda_{01}} \frac{\partial [d(\sigma, T) \cdot \Delta n_x(\sigma_2, T_1, \lambda_{02})]}{\partial \lambda} d\lambda =$$

$$= \int_{T_1}^{T_2} \frac{\partial [d(\sigma, T) \cdot \Delta n_x(\sigma_2, T_2, \lambda_{02})]}{\partial T} dT, \quad (7.9)$$

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 СС.

Формулу можна використати також для точного визначення порядку інтерференційних екстремумів під час розрахунку двопронезаломлення кристалів з точкою ІЗД.

Діаграма дає змогу визначити ізотропний стан кристалів СС у широкому температурному (77–300 К), спектральному (240–2300 нм) та баричному (0–200 бар) діапазонах, що може мати практичне значення у разі використання кристала як кристалооптичного датчика температур. Особлива перевага такого сенсора полягає в тому, що джерелом світла можуть бути джерела з суцільним спектром випромінювання, тобто відпадає проблема пошуку джерел відповідної довжини хвилі.



7.9. Температурно-спектрально-барична діаграма ізотропного стану кристала сегнетової солі

7.2. Поляризаційно-оптичний метод вимірювання температури

Температура – це величина, що описує теплову енергію і рівновагу двох систем у тепловому контакті. Для термометрії виконується нульовий закон термодинаміки: якщо три (або більше) системи зведені в тепловий контакт і перебувають у стані теплової рівноваги, то будь-які дві із них, окремо взяті, також перебувають у тепловій рівновазі між собою. Отже, можна уявити, що коли одна з таких систем, яку назовемо термометром, зведена в тепловий контакт

з іншими системами, то вдається визначити, є вони в однакових чи різних теплових станах [57, 259].

Головне завдання термометрії – вимірювання температури фізичної системи з максимально можливою точністю та встановлення шкали температур. Останнє питання є складним і принципово важливим, оскільки температура на відміну, наприклад, від довжини не є величиною адитивною.

Одну з перших температурних шкал створив Р. Гук (1664 р.). За цією шкалою кожний градус відповідав зміні об'єму робочої рідини в термометрі на 1/500 (що еквівалентно $\sim 2,4^\circ\text{C}$). Шкала Гука починалася від -7 (найбільший зимовий холод) і закінчувалась на $+13$ градусах (найбільше літнє тепло). Вона була нанесена на різноманітні термометри, проградуїзовані за його ж методом. Першим, хто навчився виготовляти надійні ртутні термометри, був Фаренгейт. У 1724 р. він запропонував шкалу, в якій однією з фіксованих точок слугувала температура людського тіла, яку він прийняв за 96 градусів, іншою – температура танення льоду (32 градуси). Приблизно тоді ж французький учений Г. Амонтон розробив газовий термометр сталого об'єму. Цей учений дійшов висновку, що найнижча температура має відповідати нульовому тиску газу. Це можна вважати першим кроком на шляху до вивчення поняття температури. Висновок з праць Ж. А. Ц. Шарля, Дж. Дальтона, Ж. Гей-Люссака про те, що всі гази мають майже однаковий коефіцієнт об'ємного розширення, наштовхнув на думку про можливість створення температурної шкали, яка ґрунтується на одній фіксованій точці. Згідно з рівнянням $p(t)=p(0)[1+\alpha t]$ одна фіксована точка потрібна для відшукування $p(0)$, інша – для відшукування α .

Перша міжнародна температурна шкала прийнята в 1927 р. Суть її полягала в наборі певних реперних точок. Інтерполяція між точками в цій шкалі була різною в трьох інтервалах температур: від -190 до 660°C , від 660 до 1063°C і понад 1063°C . У нижньому інтервалі шкали температура визначена за платиновим термометром опору, а між 660 і 1063°C – платинородієвою термопарою, проградуїваною в точках затвердіння стибію, срібла і золота ($T_3(\text{Sb}) = 444,6$; $T_3(\text{Ag}) = 960,5$ і $T_3(\text{Au}) = 1063^\circ\text{C}$). У 1948 р. зроблено корективи, відповідно до яких нижньою точкою шкали прийнято температуру $-182,97^\circ\text{C}$, а верхньою точкою градування термопар – температуру затвердіння стибію – $630,5^\circ\text{C}$.

У 1960 р. прийняли пропозицію У. Томсона (лорда Кельвіна (1854 р.)) про те, що одиницю термодинамічної температури потрібно визначати за інтервалом від абсолютного нуля до температури потрібної точки води. Температуру потрібної точки води прийняли на $0,01$ К вище від точки плавлення льоду, якій приписали значення $273,15$ К. Одиницю температури визначили як $1/273,16$ частини термодинамічної температури потрібної точки води і назвали кельвін (К).

Нова міжнародна практична температурна шкала прийнята 1968 р. Її умовно розділили на чотири інтервали: від 13,81 до 273,15 К; від 0 до 630,74°C; від 630,74 до 1064,43°C і понад 1064,43°C.

Сьогодні, крім шкал *А. Цельсія* (С) і *Кельвіна* (К), є також шкали *Фаренгейта* (F), *Реомюра* (R) і *Ранкіна* (Ra). Взаємозв'язок між ними відображає таке співвідношення:

$$n^{\circ}\text{C} = n\text{K} - 273 = (1,8n + 32)^{\circ}\text{F} = 0,8n^{\circ}\text{R} \quad \text{і} \quad n\text{K} = 1,8n^{\circ}\text{Ra}. \quad (7.10)$$

Які ж можливі температури є у Всесвіті? Температуру Всесвіту через 10^{35} с після його виникнення теоретично оцінюють як $\sim 10^{28}$ К. Ядра найгарячіших зірок мають температуру 10^{10} К; ядра зірок (червоних гігантів) – $\sim 10^9$ К; під час реакції розщеплення і синтезу ядер температура досягає $\sim 10^8$ К, під час спалаху на Сонці – $\sim 3 \cdot 10^7$ К, сонячна корона має температуру $\sim 10^6$ К, поверхня гарячих зірок – $\sim 10^5$ К, поверхня Сонця – 6 300 К, сонячні плями – 4 800 К, рідкий азот – 77 К, рідкий гелій – 4,2 К, температура Всесвіту становить – 3 К, фазовий перехід у системі ядерних спінів міді – $\sim 10^{-7}$ К. Найжаркіші місця на Землі – Долина смерті в Каліфорнії (США), там зафіксована температура + 56,7°C, а також пустеля Сахара, де рекордна плюсова температура становила + 63°C. Найхолодніші місця на Землі – Якутія і Гренландія, де температура опускається до –70°C. Рекорд зафіксовано в Антарктиді: –94,5°C. На такому морозі метал стає крихким, а нафта перетворюється в густу тістоподібну масу і не спалахує під час контакту з відкритим вогнем.

Розглянемо практичні питання вимірювання температури.

Газова термометрія. Важливість газового термометра ґрунтується на тому, що більшість газів поводить майже ідеально. Невеликі відхилення від ідеальності описані достатньо простими залежностями від густини і температури. Для ідеального газу

$$PV = NRT, \quad (7.11)$$

де P – тиск; V – об'єм; N – кількість газу і R – універсальна газова стала. Для реального газу рівняння (7.11) звичайно записують у вигляді віріального розкладу за степенями густини

$$PV = NRT[1 + B(T)(N/V) + C(T)(N/V)^2 + \dots], \quad (7.12)$$

де $B(T)$ і $C(T)$ – відповідно другий і третій віріальні коефіцієнти.

Відмінність рівнянь ідеального газу і віріального розкладу зумовлена наявністю сил взаємодії між молекулами.

У газовій термометрії найпоширеніші два методи: термометрія за абсолютними PV -ізотермами і менш надійний – метод газового термометра сталого об'єму. Інтерполяція отриманої ізотерми до нульової густини дає шукану

температуру. Метод газового термометра сталого об'єму ґрунтується на простому співвідношенні, яке для незмінної кількості газу має вигляд

$$P/P_r = T/T_r \quad (7.13)$$

Отже, вимірюючи співвідношення тисків P/P_r за різних температур експерименту, можна отримати значення відповідних температур.

Акустична термометрія. Під час адіабатичного стиснення і розширення в газі поширюються поздовжні звукові хвилі, що мають швидкість v

$$v^2 = B_s/\rho, \quad (7.14)$$

де B_s – адіабатичний об'ємний модуль пружності газу; ρ – його густина. Оскільки

$$\rho = NM/V = MP/RT, \quad (7.15)$$

то для ідеального газу

$$v_0^2 = \gamma RT/M. \quad (7.16)$$

Термодинамічну температуру можна обчислити, якщо відомі γ , R і M , а значення v_0 виміряне експериментально. Щоб урахувати ефекти, зумовлені неідеальністю газу, вираз (7.16) зазвичай записують у формі віріального розкладання за степенями тиску

$$v_0^2 = A_0(T) + A_1(T)P + A_2(T)P^2 + \dots, \quad (7.17)$$

де $A_0(T)$, $A_1(T)$ і $A_2(T)$ – відповідно нульовий, перший і другий акустичні віріальні коефіцієнти. Сьогодні швидкість звуку найточніше вимірюють за допомогою акустичного інтерферометра з циліндричним резонатором. Акустичні хвилі в трубі збуджує випромінювач, розміщений на одному її кінці; довжину хвилі визначають вимірюванням переміщень відбивача між сусідніми резонансними максимумами. В газовій термометрії вимірювані величини (об'єм і тиск) є статичними, а в акустичній – динамічними.

Магнітна термометрія. Температурну залежність сприйнятливості парамагнітної речовини можна обчислювати, припустивши, що вона складається з окремих незваємодійних диполів, і перший збуджений стан достатньо далекий від основного.

Газова термометрія ґрунтується на вимірюванні діелектричної проникності. Для ідеального газу справджується рівняння Клаузіуса–Моссоті:

$$(\epsilon_r - 1)/(\epsilon_r + 2) = \alpha/V_m, \quad (7.18)$$

(тут ϵ_r – діелектрична проникність ($\epsilon_r = \epsilon/\epsilon_0$); V_m – молярний об'єм; α – молярна поляризованість), або

$$P = R/\alpha (\epsilon_r - 1) / (\epsilon_r + 2) T. \quad (7.19)$$

Рівняння (7.19) лежить в основі первинного методу термометрії, якщо відома молярна поляризованість та експериментально відшукані значення ϵ_r . Метод, що ґрунтується на визначенні діелектричної проникності, відрізняється від акустичного тим, що треба знати значення молярної поляризованості, яку не вдається отримати з теорій. Для цього методу необхідна одна градувальна точка з відомою температурою, і якщо використати температуру потрійної точки води, то метод можна застосовувати як первинний.

Газова термометрія з вимірюванням показника заломлення. Тісний зв'язок простежується між газовою термометрією, що ґрунтується на визначенні діелектричної проникливості, і газовою термометрією, що ґрунтується на визначенні показника заломлення n . Для високих частот у рівнянні (7.18) ϵ_r можна записати як n^2 . Для малих густин виконується таке співвідношення:

$$n - 1 \approx \rho, \quad (7.20)$$

де ρ – густина газу. Цей вираз називають *законом Гладстона–Дела*. Отже, якщо в одному з пліч інтерферометра Майкельсона розмістити комірчу з газом, то з підвищенням тиску зростатиме оптична довжина шляху l , так що

$$\delta l/l = n - 1 \approx \rho. \quad (7.21)$$

Будь-який з цих методів, що строго ґрунтується на термодинамічних принципах, можна взяти за основу для створення інтерполяційного термометра.

Останнім часом все більш актуальною стає проблема пошуку принципово нових методів визначення температури і створення реперних точок температури. Найбільш широко в промисловості використовують пірометри випромінювання, у такому разі температурне поле об'єкта вимірювання не спотворюється термометром. Більшість пірометрів служить для вимірювання високих температур, в області низьких температур використання пірометрів не доцільне в зв'язку з потужним випромінюванням навколишнього середовища [57, 60].

Відомі методи вимірювання температури (точніше – її змін) на температурній залежності двопротенезаломлення або різниці ходу променів, які пройшли через анізотропний зразок. Високі температури визначають за аналізом контурів спектральних ліній елементів плазми.

В кристалооптичному термометрі роль активного елемента відіграє анізотропний прозорий кристал, який поміщають у діагональне положення між схрещеними ніколями. Зміна температури веде до зміни різниці ходу між звичайним і незвичайним променями. Інтенсивність світла, яке пройшло через таку оптичну систему, має періодичну залежність від температури зразка

$$I = I_0 \sin^2 \frac{\pi}{\lambda} \Delta n_i d_i, \text{ де } I_0 \text{ – інтенсивність світла, що падає на зразок; } \Delta n_i \text{ і } d_i \text{ –}$$

величина двопротенезаломлення і товщина зразка в напрямку просвічування.

Визначають температуру за інтенсивністю реєстрованого променя [5]. Оскільки вимірювання проводять за одним півперіодом, то такий пристрій працює або в вузькому інтервалі температур, або має малу чутливість. Відомі методи, де враховано також періодичні зміни інтенсивності світла.

Для вимірювання малих змін температури і підвищення точності використовують тонші оптичні ефекти, а саме: температурний поворот площини поляризації. Термочутливий елемент такого пристрою виконаний з полікристалічного розчину феофітину –“А”, поміщеного в прозору кювету. Метод ґрунтується на зміні мікроструктури розчину під час зміни температури, що веде до появи лінійного двопробенезаломлення і до повороту площини поляризації світла, що пройшло через розчин. Точність визначення температури становить $\sim 10^{-4}$. Цей метод можна використовувати лише в спеціальних випадках. Складність оптичної схеми і системи реєстрації, малий діапазон вимірюваних змін температур, неможливість постійного вимірювання температури роблять його непридатним для широкого використання [5].

Відомий спосіб задавання і вимірювання температури за допомогою кристалів, що володіють ІЗД. У випадку переходу двовісних кристалів в одновісний при певній довжині хвилі λ_0 вимірювальній температурі відповідає вигляд коноскопічної фігури одновісного кристала (рис. 2.15), і в центрі екрана будуть спостерігати мінімум освітленості. При всіх інших значеннях λ , відмінних від λ_0 , вигляд коноскопічної фігури відповідає двовісному кристалу і на приймач випромінювання потрапляє світловий сигнал. У разі деякої зміни температури одновісний стан кристала відповідатиме вже іншій довжині хвилі λ_{02} . Градувальна крива становитиме собою ті значення довжин хвиль і температур, за яких, використовуваний як термоелемент, двовісний кристал стає одновісним. Для визначення температури T_x потрібно, змінюючи довжину хвилі джерела світла, визначити ті її значення λ_{0x} , за яких спостерігають мінімум фотоструму, або на екрані виникне коноскопічна фігура, характерна для одновісного кристала. Пізніше за допомогою градувального графіка, знаючи λ_{0x} , визначають шукану температуру T_x .

У випадку переходу одновісних кристалів у кубічні на довжині хвилі λ_0 коноскопічна фігура зникне взагалі, а поле зору потемніє. У разі відхилення від λ_0 поле зору світліє і виникне коноскопічна картина. Визначене таким чином значення температури слабко залежить від інтенсивності (а лише від мінімуму фотоструму I_{min}), від товщини зразка і зміни параметрів приймача світла. Область вимірювання температури залежить від величини спектрального інтервалу, для якого відоме градування датчика. Чутливість приладу і точність вимірювання температури визначають за монохроматичністю джерела випромінювання і властивостями конкретного кристала-термодатчика. У разі використання лише фотоелектричної реєстрації товщину зразка слід вибирати незначною, щоб у досліджуваному спектральному діапазоні можна було

спостерігати лише один нульовий мінімум, що відповідає переходу двовісний–одновісний кристал.

Описаний спосіб можна використовувати в широкому інтервалі температур (20–1800 К), залежно від використовуваних кристалів. Його виокремлюють за високу надійність, чутливість, завадостійкість, точність вимірювань, для його застосування не потрібно стабілізувати джерело і приймач випромінювання, оскільки принцип дії ґрунтується на якісних ефектах, адже тут застосовують оптичний зв'язок між елементами приладу.

Розглянемо відповідний оптичний пристрій для задавання і вимірювання температури (рис. 7.10).

Паралельний світловий потік від джерела проходить через поляризатор, компенсатор, кристалічну пластинку, аналізатор, потім через світлофільтр і насамкінець потрапляє на приймач випромінювання. Залежність інтенсивності випромінювання на виході приймача від температури показано на рисунку 7.11.

Термочутливий елемент приймача, для якого встановлено початковий мінімум фотоструму, поміщають у середовище з вимірюваною температурою, за допомогою компенсатора визначають приріст різниці фаз хвилі, що пройшла через термочутливий елемент і за попереднім градуюванням у координатах “температура–різниця фаз” визначають шукану температуру середовища. Приріст різниці фаз, кратний до 2π , визначають за кількістю мінімумів фотоструму, а залишкову частину, меншу від 2π , визначають за різницею показів компенсатора, що відповідають початковому і кінцевому мінімумам фотоструму (рис. 7.11).

Реєстровану фотоприймачем інтенсивність світла $I(T)$ можна записати таким чином:

$$I(T) \approx \sin^2 \frac{\pi k T}{\lambda} = \sin^2 \left[\frac{\pi}{\lambda} \int_{T_0}^{T_x} ((n_1 - n_2) \frac{\partial d}{\partial T} + d \frac{\partial (n_1 - n_2)}{\partial T}) dT \right], \quad (7.22)$$

де $(n_1 - n_2)$ – величина двоприменезаломлення; d – товщина кристала. Параметр k також має бути функцією температури. Деякій величині фотоструму відповідає набір температур $mT' + T$, де $m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$; T' – характерний для датчика інтервал температур, під час проходження якого інтенсивність змінюється в межах одного періоду. Тому цей інтервал температур можна умовно назвати періодом температур. Для величини $k = \text{const}$, $T' \neq T'(T)$, а для $-k = k(T)$ період не залежить від температури. Вимірювану температуру середовища можна записати так:

$$T_x = T_0 + mT' + \Delta T = T_0 + A\Delta, \quad (7.23)$$

де T_0 – відома вихідна температура налаштування приладу, що відповідає $\Delta T = 0$ і $m = 0$; m – кількість мінімумів фотоструму, зареєстрованих під час зміни

температури датчика від вихідної T_0 до шуканої T_x ; T' – період температури датчика, який відповідає фазі кратній 2π ; $\Delta T < T'$ – температура, яка відповідає різниці показів компенсатора, встановленого на мінімум фотоструму в початковій і кінцевій стадіях вимірювання (відповідає фазі меншій 2π); A – постійна приладу, Δ – різниця фаз, зумовлена зміною температури датчика.

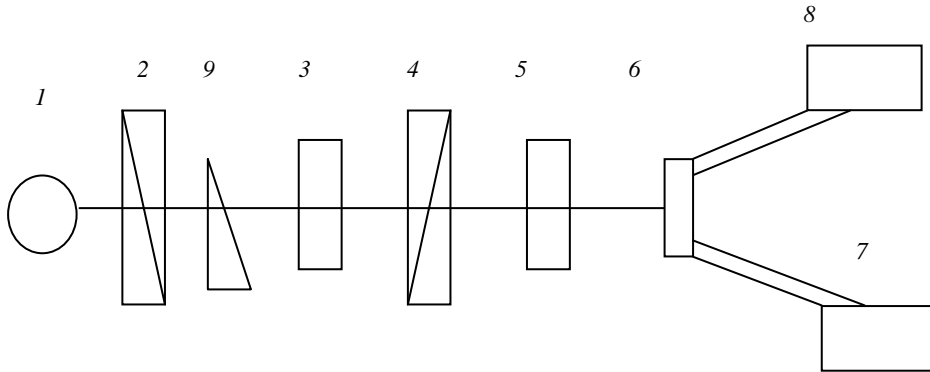


Рис. 7.10. Пристрій для вимірювання температури:

1 – лазерне джерело випромінювання, 2, 4 – поляроїди, 3 – кристал, 5 – вузькосмуговий світлофільтр, 6 – фотоприймач, 7 – лічильник імпульсів, 8 – нуль-індикатор, 9 – компенсатор

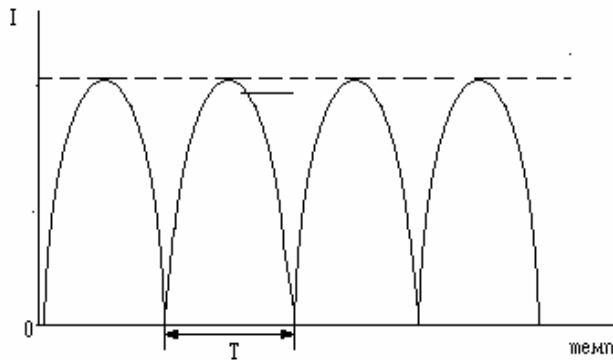


Рис. 7.11. Інтенсивність світла, яку реєструють приймачем випромінювання

Чутливість пропонованого способу задавання і вимірювання температури залежить від фізичних властивостей кристала, його товщини і довжини хвилі випромінювання використовуваного лазера. У разі зменшення періоду максимумів чутливість зростає. Як термочутливий елемент краще використовувати

кристали з більшою температурною залежністю двоприменезаломлення, а для освітлення використовувати джерело світла, що випромінює по можливості меншу довжину світлової хвилі. Період T можна зменшити, збільшуючи товщину термочутливого елемента, однак водночас зростає теплова інерційність датчика і небажані градієнти температур [3, 262].

Як кристалооптичний датчик температури варто використати кристали RbNH_4SO_4 або RbKSO_4 , прозорі в широкій ділянці спектра, приблизно від 170 нм до 800 нм, які володіють ІЗД у широкій температурній (150–230К) і спектральній (200–800 нм) ділянках (табл. 7.1 і 7.2).

Аналіз температурно-спектральних змін Δn_y і діаграма ІЗД свідчать, що найпридатнішим температурним діапазоном використання кристала RbNH_4SO_4 , як кристалооптичного датчика температури, є діапазон 150–500 К, а кристала RbKSO_4 – 116–800 К, оскільки температурні зміни Δn тут майже лінійні, а спектральним діапазоном – 300–800 нм, бо дисперсія Δn тут практично не залежить від λ [94, 116, 119, 123].

Таблиця 7.1.

Дисперсійні зміни двоприменезаломлення кристалів
 RbNH_4SO_4 і RbKSO_4 , $d\Delta n_y/d\lambda$, 10^{-6} нм^{-1}

$T, \text{ К}$	300 нм		500 нм		700 нм	
	РАС	РКС	РАС	РКС	РАС	РКС
250	-7,0	4,6	-0,9	2,1	0,4	1,6
300	-6,8	3,7	-0,8	1,5	0,6	1,2
450	-4,4	3,2	-1,7	1,2	0,6	1,0
550	-4,1	2,8	-0,3	0,9	0,8	0,7
650	-3,9	2,5	-0,2	0,8	0,8	0,6

На рис. 7.12 показано температурно-спектральні діаграми ІЗД низки інших діелектричних кристалів, що дасть змогу відповідно оцінити матеріал у потрібних ділянках спектра і температур.

Таблиця 7.2.

Температурні зміни двоприменезаломлення кристалів
 RbNH_4SO_4 і RbKSO_4 , $d\Delta n_y/dT$, 10^{-6} К^{-1} для $\lambda = 500 \text{ нм}$

$T, \text{ К}$	300	400	500	600	700	800	1000
РКС	0,12	0,10	0,09	0,09	0,08	0,08	0,07
РАС	5,0	6,4	7,6	10,0	12,0	14,4	15,6

На базі кристалів з ІЗД можна створити набір реперних точок температури та датчик температури з внутрішнім репером (λ_0 , T). Вони мають низку позитивних властивостей, зокрема стійкість щодо електромагнітних завад,

можливість дистанційного вимірювання температури, вимірювання температури деталей, що обертаються.

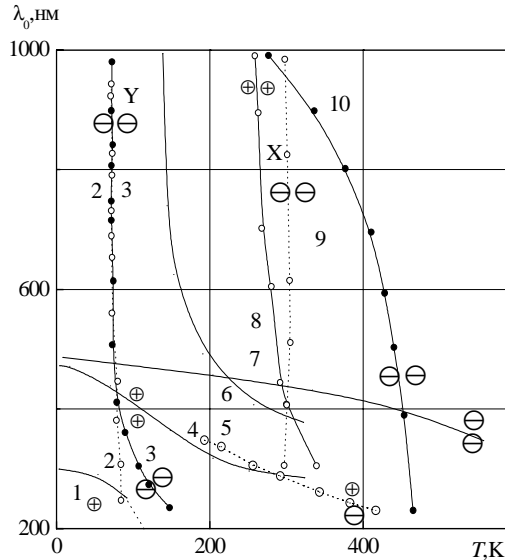


Рис. 7.12. Температурно-спекральні діаграми інверсії знака двопримене-заломлення:

- 1 – АСС, Х-зріз, 2 – ФБА, Y-зріз, 3 – СР, Y-зріз, 4 – СС, ДСС, Х-зріз, 5 – КЛС, Z-зріз,
6 – АСС, Z-зріз, 7 – ФБА, Z-зріз, 8 – СР, X, Z-зріз, 9 – БФК, Y-зріз,
10 – сингеніт, X-зріз

Недолік – інерційність, що понижує їхню придатність для вимірювання швидкозмінних температур. Однак, якщо вимірювати лише наявність пульсацій малих температур, то вони придатні для застосування.

7.3. Поляризаційно-оптичний метод вимірювання одновісних механічних тисків

Відомі різні методи вимірювання тиску, основані на п'єзооптиці [8, 9, 10, 11, 12, 67], п'єзоелектриці, ефекті Холла і інших фізичних ефектах. Більшість з них полягає у використанні складних електронних реєструючих систем, потребує високої стабільності джерела живлення і приймачів, гальванічного зв'язку датчика з приймачем.

Оптичні методи вимірювання тиску мають низку переваг перед іншими методами, тому що дають змогу впливати на шумові фактори, конструктивно порівняно простий зв'язок з електронними системами реєстрації й управління, дистанційність реєстрації.

Розглянемо деякі відомі оптичні методи вимірювання тиску.

В диференціальному вимірювачі тиску [129] (рис. 7.13) як фазову пластинку використовують кристалічний зразок, що володіє різницею ходу $\Delta = \lambda/8$. Оптична схема вимірювача містить два ідентичні поляризаційно-оптичні канали, які відрізняються лише тим, що в верхньому каналі площини поляризації поляризатора й аналізатора є паралельними, а в нижньому – перпендикулярними. Цим забезпечують різні знаки зміни інтенсивності світла, що потрапляє на фотоприймачі, за умови однознакової зміни тиску [11]. Залежності фотоелектричних сигналів фотоприймачів від тиску σ на фотопружному елементі в цьому випадку визначають так:

$$u_1 = u_0 \cos^2(\pi^0 \sigma + \pi/8), \quad u_2 = u_0 \sin^2(\pi^0 \sigma + \pi/8), \quad (7.24)$$

де π^0 – ефективне значення π -еозоптичного коефіцієнта π_{km}^0 .

З виразу (7.24) випливає, що знаки зміни фотоелектричних сигналів u_1 і u_2 на лінійних ділянках відповідних залежностей під час дії σ є протилежними, що дає можливість вимірювати тиск σ за схемою диференціальної реєстрації, головна перевага якої – виключення впливу нестабільності джерела випромінювання на похибку вимірювання.

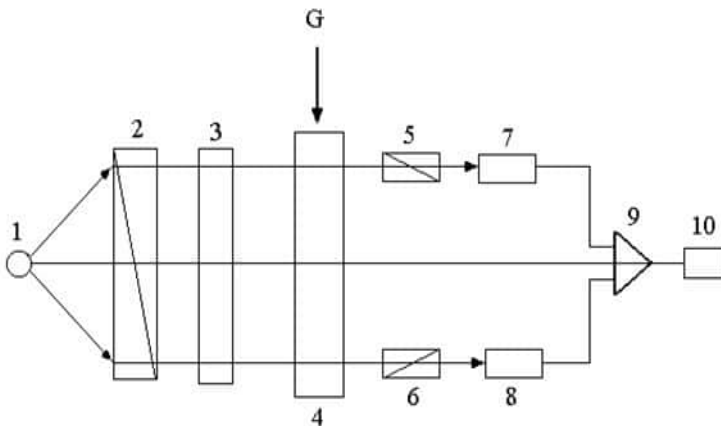


Рис. 7.13. Схема диференціального вимірювача тиску: 1 – лазер, 2, 5, 6 – поляризатори, 3 – фазова пластинка $\lambda/8$, 4 – фотопружний елемент, 7, 8 – фотоприймачі, 9 – схема диференціальної реєстрації, 10 – вимірювальний пристрій

Якщо в верхньому каналі величина сигналу u_1 під час вимірювання тиску $\delta\sigma$ зміниться на $\delta u_1 = \delta u$, то в нижньому – на $\delta u_2 = -\delta u$, тому після схеми диференціальної реєстрації 9, яка виконує функцію віднімання сигналів, зміна сигналу дорівнює $\Delta u = \delta u_1 - \delta u_2 = 2\delta u$. Величину Δu фіксують вимірювальним приладом 10, шкалу якого проградуїровано в одиницях тиску.

Під час вимірювання тиску методом повертання поляризаторів (рис. 7.14) [10, 67] прийнято до уваги, що будь-які зміни інтенсивності світла, що пройшли через відповідні оптичні системи, зумовлені зміною різниці ходу в кристалі, можна компенсувати повертанням поляризаторів, причому компенсацію можна здійснювати як за допомогою поляризаторів, так і аналізаторів.

Якщо зміни різниці ходу індуковані тиском σ , то, компенсуючи відповідні зміни інтенсивності світла повертанням поляризатора або аналізатора, можна за кутом повертання визначати величину тиску, що діє на кристал

$$\sigma = (\lambda \cdot 2\Delta\alpha) / (\pi_{km}^0 d_k \cdot \pi) = a(2\pi n + \alpha_0), \quad (7.25)$$

де $a = 2\lambda / (\pi_{km}^0 d_k \pi)$ – градувальний коефіцієнт; n – кількість обертів поляризатора; $\Delta\alpha$ – кут довертання поляризатора; α_0 – частина повного кута.

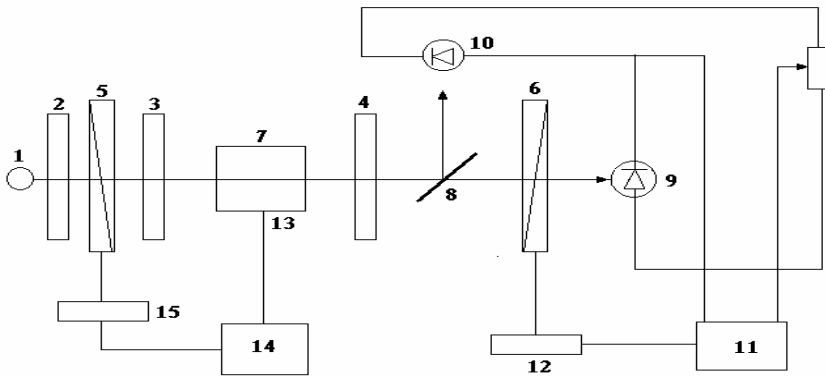


Рис. 7.14. Схема приладу для вимірювання тиску з поворотними поляризаторами:
 1 – лазер, 2–4 – чвертьхвильові пластинки, 5, 6 – поляризатори, 7 – фотопружний елемент,
 8 – світлоподільне дзеркало, 9, 10 – фотоприймачі, 11 – підсилювач, 12, 15 – мікродвигуни,
 13 – термопара, 14 – підсилювач з диференціальною ланкою

Діапазон вимірюваного тиску σ визначають за кількістю повних обертів поляризатора n , а чутливість $\delta\sigma$ – за точністю визначення α_0 і величиною σ_{km} , яка є характеристикою зразка і тому залежить від його розмірів.

Оскільки метод ґрунтується на п'єзооптичному ефекті [8], то зміну показника заломлення n_i чи двопронезаломлення Δn_i двох променів, які поширюються в цьому напрямку і мають різну поляризацію, вимірюють безпосередньо відповідними компенсаторами (кварцовий клин, Берека або Сенармона), або за зміною інтенсивності світла, яке пройшло через схрещені ніколі і встановлений між ними п'єзодатчик.

Нелінійність зв'язку між змінами інтенсивності світла й індукованою різницею фаз у межах одного півперіоду синуса і періодична залежність цього зв'язку потребують схемних рішень для встановлення знака зміни тиску. Зважаючи на те, що вимірювання пов'язані з реєстрацією змін інтенсивності, то виникає потреба стабілізувати інтенсивність джерела і враховувати часові зміни чутливості фотоприймача, що ускладнює електронну частину пристрою.

Нами [121, 134, 280] запропоновано метод вимірювання тиску на базі кристалів з ІЗД, що забезпечує надійне відтворення точки, при якій тиск дорівнює нулеві.

Запропонований метод має просту оптичну схему (рис. 7.15), в якій як п'єзооптичний елемент використано кристал з ІЗД.

Під впливом тиску ізотропні точки зміщуються за спектром і ця залежність може бути виявлена за формою коноскопічної фігури або за мінімумом фотоструму (оскільки тоді $\Delta n_i = 0$). У роботі пропонують використовувати баричну залежність точки ІЗД аналогічно тому, як для задавання і вимірювання температури використовують температурну залежність її спектрального положення. На підставі відомої залежності спектрального положення точки ІЗД від тиску у разі фіксованої температури датчика, за формою коноскопічної фігури, характерної для зразка одновісного кристала, перпендикулярного до оптичної осі, і за мінімумом фотоструму знаходять шукане σ_m .

Відомі кристали, для яких $d\lambda_0/d\sigma \sim 4 \text{ \AA}/\text{атм}$ з робочою температурою, вищою або нижчою від кімнатної. Така чутливість зберігається стабільною в межах не менше 100 атм і вона відповідає спектральній ділянці зміщення λ_0 у межах 300–1000 нм.

Запропоновано використовувати кристал $(\text{NH}_4)_2\text{BeF}_4$, який володіє двома температурними діапазонами наявності ІЗД: при 76 і 309 К.

Принцип реалізації оптичного методу вимірювання тиску у випадку кристала ФБА такий [121]. Встановлюють кристал між схрещеними поляризаторами в діагональне положення. Далі в таке ж положення встановлюють компенсатор, наприклад, чвертьхвильову пластинку $\lambda/4$, задають температуру кристала в одній з точок його температурно-спектральної діаграми ІЗД (зручною є область 300–315 К) і за допомогою монохроматора (чи фільтра) встановлюють довжину хвилі, для якої коноскопічна картина матиме форму систем концентричних кілець і темного хреста. В цьому методі для вимірювання тисків використовують температурно-спектрально-баричну діаграму кристала ФБА (рис. 7.15).

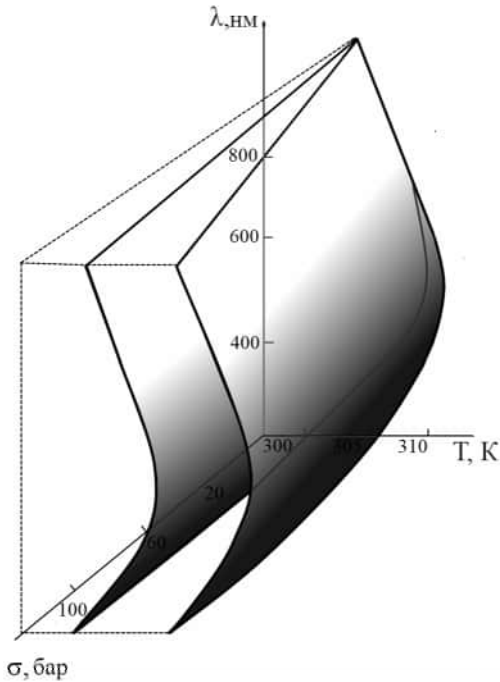


Рис. 7.15. Температурно-спектрально-барична діаграма ізотропного стану кристала $(\text{NH}_4)_2\text{BeF}_4$

Фотострум у цьому разі буде мінімальний, бо на фотокатод проєктують лише вузьку приосьову частину коноскопічної фігури, яка виділяє центральну частину темного хреста. Це буде вихідне юстування установки (рис. 7.16). Навантажують кристал і, змінюючи довжину хвилі, відтворюють таку ж картину в іншому кольорі. За відомою довжиною хвилі λ_0 знаходять з графіка тиск σ_m .

Чутливість пропонованого методу така: нехай фотореєструюча система дає можливість оцінити зміну інтенсивності порядку 0,1% ($I = 0,001 I_0$), тоді

$$\frac{\partial I}{\partial P} \cdot \Delta P = 0,001 I_0 = I_0 \sin^2 2\alpha \cdot \sin \Delta \cdot 2\pi \cdot \frac{\partial}{\partial P} [d(n_1 - n_2) / \lambda] \cdot \Delta P. \quad (7.26)$$

Якщо зразок встановлено в діагональне положення ($\alpha = 45^\circ$), а при введенні пластинки $\lambda/4$ в точці ІЗД ($\Delta n = 0$) сумарна різниця фаз $\Delta = 90^\circ$, то

$$0,001 I_0 = 2I_0 \cdot \pi \{ ([\frac{\partial}{\partial P} \cdot (n_1 - n_2) \cdot d + d \frac{\partial}{\partial P} \cdot (n_1 - n_2)] + d \frac{\partial}{\partial P} \cdot (n_1 - n_2)) \cdot \lambda - \frac{\partial \lambda_0}{\partial P} \cdot d(n_1 - n_2) / \lambda^2 \} \Delta P = 2\pi \cdot (6 \cdot 10^{-5} \cdot 1 \cdot 10^{-6}) / (6 \cdot 6 \cdot 10^{-10}) \cdot \Delta P = 0,1 \Delta P, \quad (7.27)$$

тобто $\Delta P = 0,01$ атм. У випадку досить малочутливої приймальної системи $\Delta I \sim 0,01 I_0$, то $\Delta P = 0,1$ атм, тому відносні похибки коливатимуться в межах 0,1 – 0,01% для напружень близько 400 атм і зростуть під час реєстрації слабших напружень.

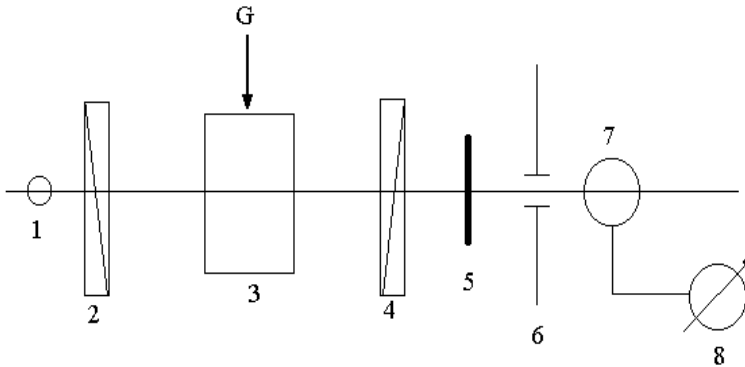


Рис. 7.14. Принципова схема кристалооптичного методу вимірювання тиску:
 1 – лазерне джерело випромінювання, 2 – поляризатор, 3 – п'єзоелемент – кристал
 з інверсією знака двопронезаломлення, 4 – аналізатор, 5 – фільтр, 6 – екран,
 7 – фотоприймач, 8 – реєструюча система

Запропонований метод має такі переваги порівняно з відомими:

- більшу чутливість на кривій $J \sim \sin^2 \Delta/2$ у разі введення пластинки $\lambda/4$;
- неперіодичну (однозначну) залежність інтенсивності від тиску (в разі малих тисків);
- відпадає потреба у “зшиванні” лінійних ділянок півперіодів синусоїди і використання рухомих частин оптичної схеми (введення–виведення фазової пластинки $\lambda/4$) і двох каналів з чутливими і нечутливими датчиками;
- оскільки вимірювання виконують за мінімумом фотоструму, а не за його абсолютним значенням, то не виникає потреба у стабілізації джерела і чутливості приймача.

Таблиця 3

Кристалічні ковалентні рефракції елементів

Пе- ріод	1a	2a	3a	4a	5a	6a	7a		8a		1в	2в	3в	4в	5в	6в	7в	
II	Li 9	Be 4												B 3,6	C 2,4	N 2,1	O 2,1	F 1,5
III	Na 20	Mg 12												Al 9	Si 8,6	P 8,3	S 7,6	Cl 5,4
IV	K 40	Ca 27	Sc 21	Ti 18	V 16	Cr 15	Mn 14	Fe 14	Co 13	Ni 13	Cu 13	Zn 13	Ga 11	Ge 10	As 9,5	Se 8,5	Br 7,8	
V	Rb 55	Sr 38	Y 28	Zr 23	Nb 20	Mo 18	Te 16	Ru 16	Rh 16	Pd 17	Ag 19	Cd 18	In 17	Sn 16	Sb 16	Te 14	I 13	
VI	Cs 65	Ba 45	La 32	Hf 23	Ta 20	W 18	Re 17	Os 17	Ir 18	Pt 19	Au 22	Hg 21	Tl 21	Pb 21	Bi 21	Po 20	At 18	

Таблиця 4

Атомні рефракції елементів

Пе- ріод	1a	2a	3a	4a	5a	6a	7a		8a		1в	2в	3в	4в	5в	6в	7в	8в	
I																	H 1,0	He 0,5	
II	Li 50	Be 15												B 9	C 4	N 2,5	O 1,9	F 1,4	Ne 1,0
III	Na 60	Mg 25												Al 12	Si 9	P 6,5	S 5,0	Cl 4,3	Ar 4,0
IV	K 100	Ca 55	Sc 44	Ti 36	V 31	Cr 27	Mn 24	Fe 22	Co 20	Ni 18	Cu 18	Zn 17	Ga 15	Ge 12	As 9,5	Se 7,5	Br 6,2	Kr 6,0	
V	Rb 110	Sr 65												In 20	Sn 16	Sb 14	Te 12	Xe 9,9	
VI	Cs 135	Ba 90												Tl 43	Pb 34	Bi 29	Po 24	Rn 16	

Таблиця 5

Рефракції вільних іонів

-3	-2	-1	+1	+2	+3	+4	+5	+6	+7
		H 25,6	Li 0,07	Be 0,02	B 0,008	C 0,003	N 0,002		
N 72,6	O 9,88	F 2,65	Na 0,46	Mg 0,24	Al 0,14	Si 0,08	P 0,05	S 0,04	Cl 0,025
P 105	S 26	Cl 9,3	K 2,12	Ca 1,19	Sc 0,73	Ti 0,47	V 0,31	Cr 0,22	Mn 0,16
			Cu 1,08	Zn 0,72	Ga 0,5	Ge 0,36	As 0,26	Se 0,19	Br 0,15
As 72,6	Se 26,8	Br 12,14	Rb 3,57	Sr 2,18	Y 1,41	Zr 0,95	Nb 0,66	Mo 0,48	
			Ag 4,33	Cd 2,74	In 1,84	Sn 1,26	Sb 0,91	Te 0,66	I 0,49
Sb 80,6	Te 35,6	I 18,07	Cs 6,15	Ba 3,94	La 2,64	Ce 1,86			
			Au 4,75	Hg 3,14	Tl 2,19	Pb 1,56	Bi 1,15		

Таблиця 6

Теоретичні йонні рефракції кристалічного стану [14]

Li ⁺	Na ⁺	K ⁺	Rb ⁺	Cs ⁺	Be ²⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	Sr ²⁺	Ba ²⁺	F ⁻	Cl ⁻	Br ⁻	I ⁻
0,25	1,30	3,14	4,53		0,02	0,37	2,01	3,62	6,00	2,05	5,56	7,03	9,96
		2,60		6,88	0,03	0,22	2,32				8,57		16,0
0,07	0,50	2,82	4,61	7,33						1,79	6,62	9,49	14,4
0,10	0,58	3,05	4,87	8,50						2,04	6,84	10,7	16,9
0,07	0,39	3,51								2,09	11,9		

Таблиця 7

Значення фактора Мюллера

Кристал	λ_0	Кристал	λ_0	Кристал	λ_0
C(алмаз)	1,60	LiF	1,00	CaCO ₃	0,50
ZnO	1,31	o-TiO ₂	0,92	KBr	0,48
CdS	1,25	CaF ₂	0,58	CaMoO ₄	0,46
MgO	1,25	NaCl	0,58	NH ₄ H ₂ PO ₄	0,41
e-TiO ₂	1,21	PbF ₂	0,54	BaF ₂	0,39
α -ZnS	1,10	CaWO ₄	0,50	KH ₂ PO ₄	0,33

Таблиця 8

Радіуси йонів у розчині за Бетхером [14]

Катіони	r_i	Катіони	r_i	Аніони	r_i
Na ⁺	1,00	NH ₄ ⁺	1,45	Cl ⁻	1,82
K ⁺	1,33	Sr ²⁺	1,23	Br ⁻	2,06
Rb ⁺	1,40			I ⁻	2,35
Cs ⁺	1,50	Ba ²⁺	1,45	O ²⁻	1,36

Таблиця 9

Показники заломлення лужних галогенідів

X ⁻	Li	Na	M ⁺	K	Rb	Cs
F	1,392	1,326	1,352	1,396	1,478	
Cl	1,662	1,544	1,490	1,494	1,534	
Br	1,784	1,641	1,559	1,553	1,582	
I	1,955	1,774	1,667	1,647	1,661	

Таблиця 10

Координаційні числа (КЧ) та показники заломлення деяких поліморфних модифікацій

Кристал	КЧ	n_D	Кристал	КЧ	n_D
HgS	2	2,29	LiAlSi ₂ O ₆	4	1,518
	4	3,37		6	1,663
C	3	2,00	Al ₂ O ₃	4,6	1,696
	4	2,41		6	1,768
BN	3	1,96	Nd ₂ O ₃	6	1,93
	4	2,12		7	2,10
As ₂ O ₃	3	1,755	CsCl	6	1,534
	6	1,93		8	1,642
Sb ₂ O ₃	3	2,087	CsBr	6	1,1582
	6	2,29		8	1,698
MnS	4	2,0	CsI	6	1,661
	6	2,3		8	1,788
SiO ₂	4	1,547	SrF ₂	8	1,435
	6	1,812		9	1,482
GeO ₂	4	1,705	BaF ₂	8	1,472
	6	2,018		9	1,845

Таблиця 11

Параметри оптичних індикатрис кристалів LiKSO₄ і LiRbSO₄ за кімнатної температури

λ , нм	$n_a = n_b$		n_c		n_a			n_b			n_c		
	LiKSO ₄						LiRbSO ₄						
250	1,52210		1,52300		1,5284			1,5353			1,5247		
300	1,50140		1,50112		1,5099			1,5148			1,5105		
340	1,49218		1,49180		1,5001			1,5033			1,5016		
380	1,48612		1,48558		1,4937			1,4964			1,4953		
400	1,48370		1,48310		1,4914			1,4940			1,4931		
440	1,47990		1,47922		1,4876			1,4902			1,4894		
480	1,47694		1,47633		1,4844			1,4872			1,4863		
500	1,47583		1,47521		1,4834			1,4860			1,4849		
540	1,47391		1,47333		1,4813			1,4838			1,4826		
580	1,47243		1,47177		1,4798			1,4821			1,4809		
600	1,47178		1,47111		1,4792			1,4813			1,4802		
640	1,47068		1,47006		1,4781			1,4802			1,4787		
680	1,46981		1,46916		1,4772			1,4793			1,4777		
700	1,46942		1,46877		1,4768			1,4788			1,4772		
740	1,46873		1,46810		1,4760			1,4781			1,4766		
800	1,46784		1,46721		1,4749			1,4771			1,4761		
	λ_{01} , нм	λ_{02} , нм	$B_i \cdot 10^6$, нм ⁻²	$B'_i \cdot 10^9$, нм ⁻²	$-dn/d\lambda \cdot 10^5$, нм ⁻¹			R_i , см ³	$\alpha_i \cdot 10^{24}$, см ³				
					300	500	700						
<i>a</i>	91,06	7591,2	137,20	1,84	33,24	5,05	1,80	16,81	6,21		ЛКС		
<i>c</i>	90,96	7562,2	136,49	2,15	34,67	7,60	1,77	16,79	6,20				
<i>a</i>	92,03	7886,3	136,97	0,12	29,34	5,67	2,01	21,54	8,55		ЛРС		
<i>b</i>	94,30	7956,4	130,92	1,20	31,19	5,99	2,12	21,63	8,60				
<i>c</i>	92,81	7921,3	134,83	1,32	29,98	5,78	2,05	21,59	8,57				

Таблиця 12

Параметри оптичних індикатрис кристалів
RbNH₄SO₄ і RbKSO₄ за кімнатної температури

		RbNH ₄ SO ₄				RbKSO ₄			
		$\partial n_i / \partial \lambda, 10^{-5} \text{ нм}^{-1}$							
$\lambda =$ 500 нм	X	Y	Z	X	Y	Z			
		-7,0	-6,6	-7,4	-4,5	-5,0	-5,1		
вісь	$\lambda_{01}, \text{ нм}$	$\lambda_{02}, \text{ нм}$	$B_i, 10^{-6} \text{ нм}^{-2}$	$B'_i, 10^{-9} \text{ нм}^{-2}$	$\lambda_{01}, \text{ нм}$	$\lambda_{02}, \text{ нм}$	$B_i, 10^{-6} \text{ нм}^{-2}$	$B'_i, 10^{-9} \text{ нм}^{-2}$	
X	87,31	10320,21	168,46	41,30	97,118	8225,82	128,91	15,31	
Y	93,82	7843,9	143,34	10,02	94,708	9120,13	134,03	6,96	
Z	97,04	8366,57	135,34	12,00	84,198	11230,4	172,20	3,69	
	$\alpha_i, 10^{-24} \text{ см}^3$		$R_i, \text{ см}^3$		$\alpha_i, 10^{-24} \text{ см}^3$		$R_i, \text{ см}^3$		
X	9,04		23,29		8,99		21,15		
Y	9,15		23,32		8,93		21,19		
Z	9,18		23,49		8,97		21,09		

Таблиця 13

Параметри оптичної індикатрис кристалів
ТГС з домішкою D-серину за кімнатної температури

$\lambda, \text{ нм}$	X		Y		Z	
	n_i					
300	1,63462		1,52680		1,60253	
500	1,59023		1,49365		1,55922	
700	1,57680		1,48335		1,54930	
	$-\partial n_i / \partial \lambda \cdot 10^{-5}, \text{ нм}^{-1}$					
300	39,3		23,5		37,5	
500	11,0		6,7		7,9	
700	4,9		3,1		2,8	
$\lambda_0, \text{ нм}$	101,4		103,1		100,9	
$B_i \cdot 10^6, \text{ нм}^{-2}$	119,8		143,4		117,4	
$\alpha_i \cdot 10^{24}, \text{ см}^3$	0,7815		0,6743		0,7535	
$R_i, \text{ см}^3$	67,58		59,32		65,18	
	$-\partial n_i / \partial T \cdot 10^{-5}, \text{ K}^{-1}$					
	X		Y		Z	
сегнетофаза	парафаза	сегнетофаза	парафаза	сегнетофаза	парафаза	
5,03	14,87	3,15	1,56	3,89	2,70	

Таблиця 14

Параметри оптичної індикатриси кристалів
ТГС з домішками L-валіну і L-треоніну

λ , нм	Параметр	Кристал, напрямок					
		ЛТГС			ЛВТГС		
		X	Y	Z	X	Y	Z
400	n_i	1,60987	1,49979	1,5737	1,60629	1,50060	1,57544
500		1,9465	1,48913	1,56181	1,59121	1,49167	1,56241
700		1,58012	1,48115	1,55100	1,57742	1,48261	1,55077
400	$-\partial n_i / \partial \lambda$, 10^{-5} нм^{-1}	17,51	11,01	14,02	16,48	10,01	14,58
500		1,32	7,52	9,10	11,25	7,25	9,68
700		8,7	2,44	3,01	4,25	2,75	3,40
СФ	$-\partial n_i / \partial T$, $10^{-5}, \text{ К}^{-1}$	4,60	1,10	4,4	5,62	0,63	5,11
ПФ		8,7	1,5	2,8	5,02	1,27	5,13
400	$(n_o - n_e) \cdot 10^{-3}$	3,17	-0,85	-2,0	-0,99	1,84	-0,62
700	$(n_o - n_e) \cdot 10^{-3}$	0,87	1,05	-1,73	-2,96	2,04	-2,10
400	$\partial \Delta n_i$, 10^{-3}	-2,8	-1,97	-3,5	-1,64	5,21	-3,57
λ_{01} , нм		111,7	98,8	102,1	102,3	101,5	107,7
$B_i \cdot 10^6$, нм ⁻²		176,2	134,5	120,8	122,6	140,6	127,6
$B'_i \cdot 10^9$, нм ⁻²		1,02	2,95	1,56	0,98	0,87	1,35
$\alpha_i \cdot 10^{24}$, см ³		0,7956	0,6778	0,7602	0,7811	0,6754	0,7558
R_i , см ³		78,75	67,05	75,21	67,54	59,29	66,35
$\Delta l/l_i$, 10^{-5} , (ПФ)		3,1	0,02	9,2	-1,3	-1,5	9,2
$\Delta l/l_i$, 10^{-5} , (СФ)		-2,6	-0,7	3,4	-2,0	0,4	5,0

Таблиця 15

Параметри двопронезаломлення домішкових кристалів ТГС

	ДСТГС		ЛВТГС		ЛТГС	
	$-\partial \Delta n_i / \partial \lambda$, 10^{-5} нм^{-1}					
	300	700	300	700	300	700
X	11,87	0,58	9,47	0,88	7,58	1,25
Y	1,65	0,22	6,01	0,34	6,20	1,10
Z	12,94	0,73	15,04	0,95	8,88	3,06
	$\Delta n_i^u - \Delta n_i^{ом}$, 10^{-3}					
X	7,82		-0,12		2,15	
Y	-1,32		5,8		3,47	
Z	6,57		7,67		-2,11	
	$-dn_i/dT$, 10^{-5} К^{-1}					
	ПФ	СФ	ПФ	СФ	ПФ	СФ
X	0,65	6,15	2,41	1,85		
Y	13,23	0,42	6,54	0,85		
Z	19,44	6,14	12,44	1,86		

Таблиця 16

Електронна поляризованість α_i , питома рефракція R_i
і ефективні параметри осциляторів для кристала RbNH_4SO_4
за температури $T = 294$ К, $\sigma_i = 200$ бар і $\lambda = 500$ нм

Параметри	$\sigma_i = 0$	σ_x	σ_y	σ_z
$\alpha_x \cdot 10^{-24}, \text{см}^3$	9,040	9,052	9,053	9,056
$\alpha_y \cdot 10^{-24}, \text{см}^3$	9,150	9,158	9,164	9,157
$\alpha_z \cdot 10^{-24}, \text{см}^3$	9,180	9,185	9,188	9,186
$R_x, \text{см}^3$	23,290	23,298	23,273	23,282
$R_y, \text{см}^3$	23,320	23,319	23,312	23,317
$R_z, \text{см}^3$	23,490	23,501	23,482	23,480
$\lambda_{0x}, \text{нм}$	87,31	86,15	86,62	85,81
$\lambda_{0y}, \text{нм}$	93,82	93,62	94,91	94,02
$\lambda_{0z}, \text{нм}$	97,04	96,42	96,09	96,51
$B_x \cdot 10^6, \text{нм}^{-2}$	168,46	169,01	169,42	168,97
$B_y \cdot 10^6, \text{нм}^{-2}$	143,34	143,40	143,47	143,56
$B_z \cdot 10^6, \text{нм}^{-2}$	135,34	136,28	136,20	136,18

Таблиця 17

Електронна поляризованість α_i , питома рефракція R_i і ефективні
параметри осциляторів для кристала LiKSO_4 за температури
 $T = 294$ К, $\sigma_i = 200$ бар і $\lambda = 500$ нм

Параметри	$\sigma_i = 0$	σ_x	σ_y	σ_z
$\alpha_x \cdot 10^{-24}, \text{см}^3$	6,212	6,229	6,233	6,236
$\alpha_y \cdot 10^{-24}, \text{см}^3$	6,203	6,185	6,248	6,216
$R_x, \text{см}^3$	16,81	16,98	16,73	16,82
$R_z, \text{см}^3$	16,79	16,85	16,82	16,80
$\lambda_{0x}, \text{нм}$	91,06	90,15	90,62	90,19
$\lambda_{0z}, \text{нм}$	90,96	90,82	90,19	90,15
$B_x \cdot 10^6, \text{нм}^{-2}$	137,20	137,51	137,42	137,37
$B_z \cdot 10^6, \text{нм}^{-2}$	136,49	136,38	136,63	136,58

Таблиця 18

Баричні залежності електронної поляризованості α_i , питомої рефракції R_i ($\lambda = 500$ нм) і параметрів ефективних осциляторів формули Зельмейера для кристала $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ за кімнатної температури

Параметри	$\sigma_i = 0$ бар	$\sigma_x = 200$ бар	$\sigma_y = 200$ бар	$\sigma_z = 200$ бар
$\alpha_x \cdot 10^{24}, \text{см}^3$	11,172	11,196	11,198	11,195
$\alpha_y \cdot 10^{24}, \text{см}^3$	11,388	11,396	11,405	11,406
$\alpha_z \cdot 10^{24}, \text{см}^3$	11,608	11,682	11,692	11,691
$R_x, \text{см}^3$	24,855	24,869	24,903	24,895
$R_y, \text{см}^3$	25,375	25,398	25,402	25,428
$R_z, \text{см}^3$	25,802	25,903	25,945	25,933
$\lambda_{0x}, \text{нм}$	95,482	95,525	95,536	95,561
$\lambda_{0y}, \text{нм}$	95,552	95,592	95,581	95,569
$\lambda_{0z}, \text{нм}$	98,448	98,492	98,497	99,001
$B_{1x} \cdot 10^6, \text{нм}^{-2}$	140,484	140,421	140,402	140,392
$B_{2y} \cdot 10^6, \text{нм}^{-2}$	140,967	140,932	140,902	140,923
$B_{3z} \cdot 10^6, \text{нм}^{-2}$	135,667	135,601	135,630	135,605

Таблиця 19

Електронна поляризованість α_i , питома рефракція R_i і ефективні параметри осциляторів для кристала СС за температури $T = 294$ К, $\sigma_i = 200$ бар і $\lambda = 500$ нм

Параметри	$\sigma_i = 0$	σ_x	σ_y	σ_z
$\alpha_x \cdot 10^{24}, \text{см}^3$	18,37	18,395	18,396	18,394
$\alpha_y \cdot 10^{24}, \text{см}^3$	18,26	18,415	18,392	18,391
$\alpha_z \cdot 10^{24}, \text{см}^3$	18,19	18,407	18,412	18,394
$R_x, \text{см}^3$	46,351	46,370	46,369	46,368
$R_y, \text{см}^3$	46,081	46,113	46,097	46,092
$R_z, \text{см}^3$	45,896	46,101	46,112	46,994
$\lambda_{0x}, \text{нм}$	109,67	109,38	108,95	109,92
$\lambda_{0y}, \text{нм}$	105,60	103,31	103,10	103,24
$\lambda_{0z}, \text{нм}$	108,99	106,28	109,89	106,56
$B_x \cdot 10^6, \text{нм}^{-2}$	100,1	100,5	101,2	100,0
$B_y \cdot 10^6, \text{нм}^{-2}$	108,8	107,8	110,1	111,1
$B_z \cdot 10^6, \text{нм}^{-2}$	102,6	104,2	101,9	103,1

Таблиця 20

Координати атомів кристала сульфату амонію

	X	Y	Z
S	0,244	0,419	0,250
O(1)	0,0612	0,3887	0,250
O(2)	0,2701	0,5559	0,250
O(3)	0,3239	0,3665	0,0488
O(4)	0,3239	0,3665	0,4512
N(1)	0,6895	0,4025	0,250
N(2)	0,9677	0,7050	0,250
H(1)	0,810	0,372	0,250
H(2)	0,600	0,343	0,250
H(3)	0,676	0,457	0,122
H(4)	0,676	0,457	0,378
H(5)	1,069	0,649	0,250
H(6)	0,991	0,792	0,250
H(7)	0,893	0,682	0,124
H(8)	0,893	0,682	0,376

Таблиця 21

Відсоткове співвідношення внесків від ультрафіолетових (УФ) та інфрачервоних (ІЧ) осциляторів у зміни $n_i(\lambda, T)$ кристалів $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ (1 – без тиску, 2 – тиск $\sigma = 150$ бар)

Нап- рямок	300 нм				500 нм				700 нм			
	УФ		ІЧ		УФ		ІЧ		УФ		ІЧ	
	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2
77 К												
X	85,9	80,2	14,1	19,8	54,5	48,9	45,5	51,1	19,9	11,5	80,1	88,5
Y	86,7	80,9	13,3	19,1	53,9	48,2	46,1	51,8	22,3	14,4	77,7	85,6
Z	85,6	80,5	14,4	19,5	53,8	46,3	46,2	53,7	20,6	14,9	79,4	85,1
223 К												
X	90,5	86,9	9,5	13,1	78,9	74,4	21,1	25,6	48,5	45,0	51,5	55,0
Y	90,8	86,7	9,2	13,3	76,7	74,1	23,3	25,9	48,4	44,7	51,6	55,3
Z	89,5	85,9	10,5	14,1	77,1	73,2	22,9	26,8	49,8	46,8	50,2	53,2
294 К												
X	98,5	96,0	1,9	4,0	88,6	66,2	13,8	16,0	65,7	75,7	34,3	37,5
Y	98,5	96,2	1,5	3,8	87,4	64,8	11,4	15,2	63,5	73,5	36,5	39,0
Z	98,1	95,7	1,5	4,3	86,2	64,1	13,6	15,9	64,4	72,0	35,6	38,0

Таблиця 22

Відсоткове співвідношення внесків від
УФ- і ІЧ-осциляторів у зміни $n_i(\lambda, T)$ кристалів RbKSO_4 і RbNH_4SO_4

Нап- рямо к	РАС						РКС					
	300 нм		500 нм		700 нм		300 нм		500 нм		700 нм	
	УФ	ІЧ	УФ	ІЧ	УФ	ІЧ	УФ	ІЧ	УФ	ІЧ	УФ	ІЧ
77 К												
X	90,9	10,0	45,5	44,5	19,9	80,1	87,2	12,8	37,6	62,4	18,4	81,4
Y	92,7	7,3	49,9	50,1	42,3	57,7	89,3	10,7	40,6	59,4	19,6	80,4
Z	89,6	10,4	43,8	56,2	18,6	81,4	88,8	11,2	41,4	58,6	21,3	78,7
190 К												
X	94,5	5,5	58,9	41,1	40,5	59,5	91,4	8,6	51,4	48,6	37,5	62,5
Y	96,8	4,2	62,7	37,3	58,8	41,2	90,3	9,7	56,7	43,3	37,9	62,1
Z	93,5	6,5	57,1	42,9	38,4	61,6	88,7	11,3	55,4	44,6	36,9	63,1
293 К												
X	97,5	2,5	88,6	11,4	75,7	24,3	94,3	5,7	68,9	31,1	56,7	43,3
Y	97,9	2,1	96,4	3,6	87,5	12,5	93,2	6,8	72,5	27,5	60,3	29,7
Z	96,1	3,9	86,8	13,2	72,4	37,6	91,7	8,3	66,8	33,2	53,6	46,7
450 К												
X	99,1	0,9	94,7	6,3	87,8	12,2	96,2	3,8	87,6	12,3	75,6	24,4
Y	99,4	0,6	95,0	5,0	88,3	11,7	95,3	4,7	85,7	14,3	73,5	26,5
Z	99,0	10,0	93,2	6,8	85,3	14,7	91,2	8,8	84,3	15,7	73,6	26,4

Рис. 1. Просторова структура молекули L-треоніну (синій кружечок – атом азоту, червоні – атоми кисню, сірі – атоми вуглецю, білі – водню)

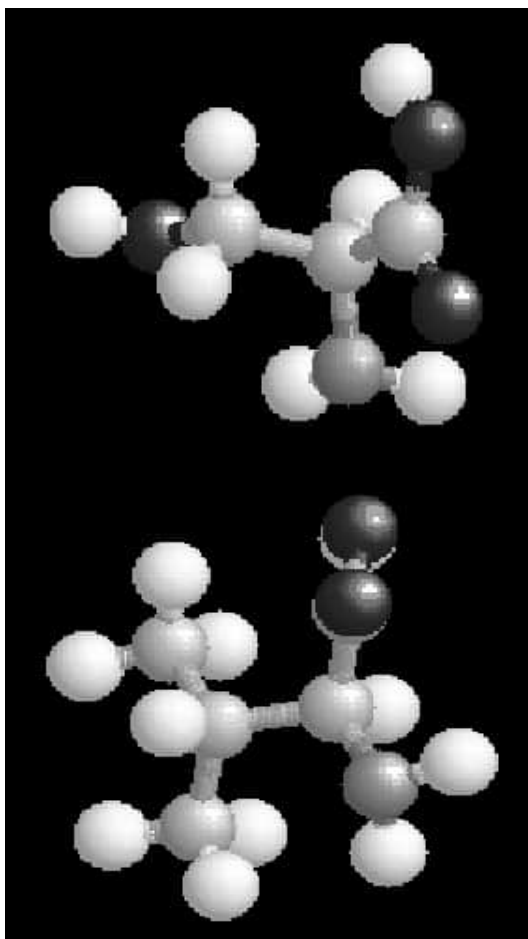


Рис. 2. Просторова структура молекули L-серину (синій кружечок – атом азоту, червоні кружечки – атоми кисню, сірі – атоми вуглецю, білі – водню) [104, 105]

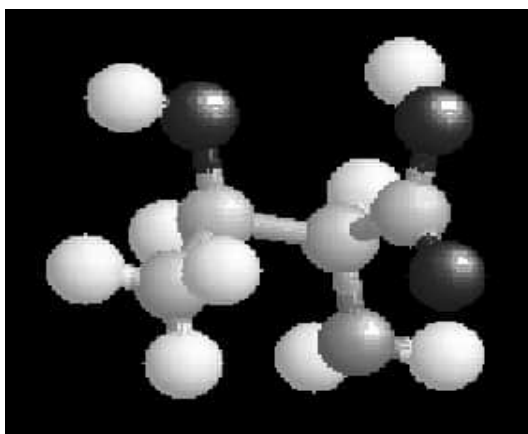


Рис. 3. Просторова структура молекули L-валіну (синій кружечок – атом азоту, червоні – атоми кисню, сірі – атоми вуглецю, білі – водню)

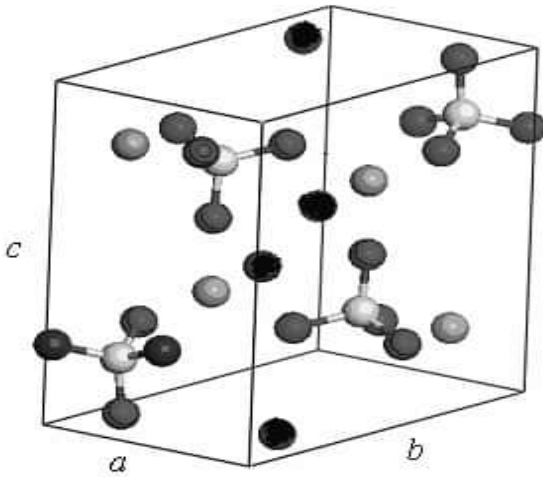


Рис. 4. Просторова структура кристалів RbKSO_4 і RbNH_4SO_4 (жовті кружечки – атоми сірки, червоні – кисню, фіолетові – рубідію, сині – калію)

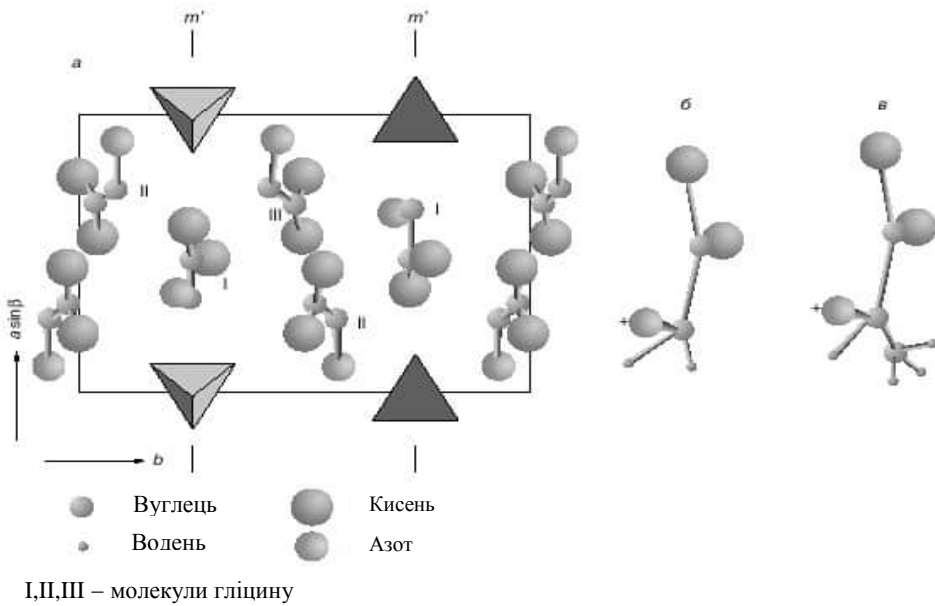


Рис. 5. а – вигляд на проекцію структури кристала ТГС вздовж осі c ; б – молекула гліцину; в – молекула L – аланіну. Трикутники – групи SO_4



Список
літератури

1. *Александров К.С.* Структурные фазовые переходы в кристаллах (семейство сульфата калия) / К.С. Александров, Б.В. Безносиков. – Новосибирск: Наука, 1993. – 260с.
2. *Анистратов А.Т.* Термооптические и диэлектрические свойства $(\text{NH}_4)_2\text{BeF}_4$ в окрестности сегнетоэлектрического перехода / А.Т. Анистратов, С.В. Мельникова // Кристаллография. –1973. –Т.18, №6. – С.1289–1291.
3. А.с. 4461143 СССР. Оптическое устройство для измерения температуры / Н.А. Романюк, А.Е. Носенко, В.М. Габа [и др.]. – опубл. в БИ, 1988. – Бюл. №11.
4. А.с. 499508 СССР. Устройство для измерения температуры / Б.И. Молочников, Т.К. Костюк. – опубл. в БИ, 1976. – Бюл. №2.
5. А.с. 731319 СССР. Устройство для измерения температуры / А.С. Прищенов, Г.П. Гуринович.– опубл. в БИ, 1980. – Бюл. №16.
6. А.с. 798515 СССР. Пьезооптический измерительный преобразователь / В.А. Ширяев.– опубл. в БИ, 1982. – Бюл. №3.
7. А.с. 821960 СССР. Устройство для измерения температуры / Н.А. Романюк, А.М. Костецкий, В.М. Габа.– опубл. в БИ, 1981. – Бюл. №14.
8. А.с. 939974 СССР. Пьезооптический измерительный преобразователь / Н.П. Уда-лов, В.А. Ширяев. – опубл. в БИ, 1982. – Бюл. № 24.
9. А.с. 1455483 СССР. Оптический датчик / Б.М. Карнаух, Б.Г. Мыщык, В.В. Оста-пюк. – опубл. в БИ, 1989. – Бюл.№35.
10. А.с. 1569618 СССР. Поляризационно-оптический преобразователь давления / Б.М. Карнаух, Б.В. Осыка, Б.Г. Мыщык [и др.].– Опубл. в БИ, 1990. – Бюл. №21.
11. А.с. 1545121 СССР. Дифференциальный измеритель давления / Б.В. Осыка, Б.Г. Мыщык, А.С. Андрушак. – опубл. в БИ, 1990. – Бюл. №7.
12. А.с. 1649321 СССР. Оптический датчик акустического давления / Б.М.Карнаух, Б.Г. Мыщык, В.В. Остапюк. – опубл. в БИ, 1989. – Бюл. №18.
13. *Бацанов С.С.* Структурная рефрактометрия / С.С. Бацанов. – М: Высш. шк., 1976. – 193 с.
14. *Бацанов С.С.* Экспериментальные основы структурной химии / С.С. Бацанов. – М.: Изд-во стандартов, 1986. – 239 с.

15. *Бацанов С.С.* Структурная химия / С.С. Бацанов. – М.: Диалог–МГУ, 2000. – 292 с.
16. *Блинц Р.* Сенетозлектрики и антисегнетоэлектрики: Динамика решетки / Р. Блинц, Р.Б. Жекш. – М.: Мир, 1975.
17. *Борн М.* Основы оптики / М. Борн, Е. Вольф. – М.: Наука, 1980.
18. *Бродин М.С.* Оптические свойства монокристаллов CdS / М.С. Бродин // ФТТ. – 1960. – Т. 11, № 9. – С. 2052–2057.
19. *Бродин М.С.* Дисперсионные свойства системы $\text{CdS}_x\text{-CdSe}_{1-x}$ и их зависимость от способа получения кристаллов / М.С. Бродин, М.И. Страшникова // ФТТ. – 1966. – Т. 8, № 7. – С. 2231–2233.
20. *Вакарчук І.О.* Квантова механіка (видання четверте, доповнене) / І.О. Вакарчук. – Львів: Вид. центр ЛНУ імені Івана Франка, 2012. – 872с.
21. *Варикаш В.М.* Аномалии пьезоэлектрических модулей и упругих постоянных кристалла триглицинселената в критической области / В.М. Варикаш // Минск: Доклады АН БССР. – Т.22, №7. – С.615–616.
22. *Варикаш В.М.* Пьезооптические свойства кристаллов триглицинселената / В.М. Варикаш, Б.Г. Мыщык, Н.А. Романюк // В. сб.: Физическая электроника. – Львов, 1980. – Т.21. – С. 60–65.
23. *Василевская А.С.* Электрооптические и упругооптические свойства триглицинсульфата / А.С. Василевская, В.Э. Перфилова, А.С. Сонин / Изв. АН СССР. Сер. физ. –1967. – Т.31, № 7. – С.1132–1135.
24. *Виблый И.Ф.* О температурном изменении угла между оптическими осями кристаллов сегнетовой соли / И.Ф. Виблый // ФТТ. – 1972. – Т. 14, № 8. – С. 2464–2466.
25. *Виноградова И.С.* Дейтеронный магнитный резонанс в сульфате аммония при высоких гидростатических давлениях / И.С. Виноградова, С.А. Серышев // ФТТ. – 1975. – Т.17, № 10. – С. 3020–3022.
26. *Винчелл А.Н.* Оптические свойства искусственных минералов / А.Н. Винчелл, Г. Винчелл. – М.: Мир, 1967. – 526 с.
27. *Влох О.Г.* Кристалічні діелектрики з неспівмірно модульованою структурою / О.Г. Влох, А.В. Кітик. – Львів: Вид-во НУ “Львівська політехніка”, 2002.
28. *Влох О.Г.* Эффект термооптической памяти и кинетические явления в несоизмерной фазе кристаллов группы A_2BX_4 / О.Г. Влох, Б.В. Каминский, А.В. Китык [и др.] // ФТТ. – 1987. –Т. 29, № 7. – С. 2215–2217.
29. *Влох О.Г.* Спонтанное двупреломление и пьезооптический эффект в несоизмерной фазе кристаллов $(\text{NH}_4)_2\text{BeF}_4$ / О.Г. Влох, Б.В. Каминский, И.И. Половинко [и др.] // Диэлектрики и полупроводники. – 1988. – Т. 33. – С. 13–16.
30. *Влох О.Г.* Спонтанный електрооптичний ефект в кристалах триглицинсульфату / О.Г. Влох, Л.П. Луців-Шумський // УФЖ. – 1966. – Т. 9, № 9. – С.23–26.
31. *Высочанский Ю.М.* Сегнетоэлектрики сесейства $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$. Свойства в окрестности точки Лифшица / Ю.М. Высочанский, В.Ю. Сливка. – Львов: Ориана–Нова, 1994.
32. *Габа В.М.* Оптические исследования низкотемпературной несоизмерной фазы кристаллов LiKSO_4 / В.М. Габа, В.И. Стадник, Н.А. Романюк // УФЖ. – 1990. – Т. 35, №11. – С. 1648–1650.
33. *Габа В.М.* Температурно-спектральные характеристики кристаллов LiKSO_4 / В.М. Габа, В.И. Стадник, Н.А. Романюк. // Кристаллография. – 1992. – Т. 37, вып. 4. – С. 1039–1040.

34. Гинзбург В.Л. Несколько замечаний о сегнетоэлектричестве, мягких модах и родственных вопросах / В.Л. Гинзбург // АН СССР. Труды ФИ им. П.И. Лебедева. – 1987. – Т. 180. – С. 3–19.
35. Гладкий В.В. О спонтанной поляризации сегнетоэлектрического кристалла в неполярной несоразмерной фазе / В.В. Гладкий, С.Н. Каллаев, В.А. Кириков [и др.] // ФТТ. – 1981. – Т. 23, № 1. – С. 313–315.
36. Головкин В.А. Влияние внешнего воздействия определенной симметрии на несоразмерную фазу и последовательность переходов исходная–несоразмерная–соразмерная фаза / В.А. Головкин, Д.Г. Санников // ФТТ. – 1983. – Т. 25, № 11. – С. 3419–3424.
37. Гуранич П.П. Фазовые переходы в сегнетоэлектриках $(\text{Sn}_{1-x}\text{In}_{(2/3)x})_2\text{P}_2\text{S}_6$ / П.П. Гуранич, П.М. Лукач, В.В. Товт [и др.] // ФТТ. – 1999. – Т. 41, № 7. – С. 1276–1279.
38. Демьянишин Н.М. Релаксация пьезооптического двулучепреломления в кристаллах ТГС / Н.М. Демьянишин, Б.Г. Мызык // ФТТ. – Т. 44, № 1. – С. 144–146.
39. Довгий Я.О. Електронна будова і оптика нелінійних кристалів / Я.О. Довгий, І.В. Кітик. – Львів: Світ, 1996. – 176 с.
40. Дудник Е.Ф. Ферроэластоэлектрические явления в одноосном сегнетоэлектрическом кристалле ТГС / Е.Ф. Дудник, В.М. Дуда, А.И. Кушнарев // ФТТ. – 2000. – Т. 42, № 1. – С. 133–135.
41. Желудев И.С. Изменение показателей преломления K_2SO_4 при сегнетоэластическом фазовом переходе / И.С. Желудев, В.М. Габа, Н.А. Романюк [и др.] // Изв. АН СССР. Сер. физ. – 1986. – Т. 7, № 2. – С. 386–390.
42. Желудев И.С. Основы сегнетоэлектричества / И.С. Желудев. – М.: Атомиздат, 1973. – 324 с.
43. Желудев И.С. Физика кристаллических диэлектриков / И.С. Желудев. – М.: Наука, 1968. – 463 с.
44. Жижин Г.Н. Инфракрасные спектры отражения сульфата аммония / Г.Н. Жижин, Т.П. Мясников, В.Н. Роговой // ФТТ. – 1975. – Т. 17, № 5. – С. 1270–1273.
45. Зайцева М.П. Электрострикция сульфата аммония / М.П. Зайцева, Г.П. Рожкова // Кристаллография. – 1975. – Т. 20, № 1. – С. 178–179.
46. Замятин В.И. Аномалии края поглощения при фазовых переходах / В. И. Замятин, М.А. Якубовский, Л.М. Рабнин // ФТТ. – 1979. – Т. 11, № 2. – С. 491–498 с.
47. Зарипов М.Р. Радиоспектроскопия. Сб. статей / М.Р. Зарипов. – М.: Наука, 1973. – 193 с.
48. Иванов Н.Р. Кристаллооптические характеристики некоторых моноклинных сегнетоэлектриков / Н.Р. Иванов, В.Ф. Зотов // Кристаллография. – 1966. – Т.11, № 6. – С. 924–926.
49. Иванов Н.Р. О поведении оптических индикатрис некоторых моноклинных сегнетоэлектрических кристаллов при изменении температуры / Н.Р.Иванов, Л.А. Шувалов // Кристаллография. – 1966. – Т. 11, № 4. – С.614–621.
50. Иона Ф. Сегнетоэлектрические кристаллы / Ф. Иона, Д. Ширане. – М.: Мир, 1965. – 555 с.
51. Кафадарова Е.А. Исследование кристаллов триглицинсульфата и триглицинселената в области СВЧ при высоких гидростатических давлениях / Е.А. Кафадарова, И.Н. Поландов, В.М. Петров [и др.] // ФТТ. – 1979. – Т.21, № 2. – С. 620–622.

52. *Кенциг В.* Сенетоэлектрики и антисегнетоэлектрики / В. Кенциг. – М.: Изд-во иностранной литературы, 1960. – 231с.
53. *Китык А.В.* О влиянии гидростатического давления на фазовые переходы в кристаллах $(\text{NH}_4)_2\text{ZnCl}_4$ / А.В. Китык // ФТТ. – 1994. – Т. 36, № 4. – С. 973–980.
54. *Китык А.В.* Несоразмерные фазовые переходы в кристаллах Rb_2ZnBr_4 . Воздействие гидростатического давления на температурные зависимости упругих и двупреломляющих свойств / А.В. Китык, В.П. Сопрунок, О.Г. Влох // ФТТ. – 1993. – Т. 35, № 6. – С. 1553–1561.
55. *Колбенева Г.И.* Влияние замещения иона аммония ионом калия на сегнетоэлектрические свойства сульфата аммония / Г.И. Колбенева, М.Е. Левина, Н.Д. Мамонтова // Журнал физ. химии. – 1973. – Т. XLVII, № 2. – Р. 321–323.
56. *Кудзин А.Ю.* Диэлектрическая нелинейность кристаллов $\text{Li}_{2-x}\text{Na}_x\text{Ge}_4\text{O}_9$ / А.Ю. Кудзин, Д.М. Волнянский // ФТТ. – 1999. – Т. 41, № 6. – С. 1070–1072.
57. *Куинн Т.* Температура / Т. Куинн. – М.: Мир, 1985. – 448 с.
58. *Леванюк А.П.* Теория фазовых переходов в сегнетоэлектриках с образованием сверхструктуры, не кратной исходному периоду / А.П. Леванюк, Д.Г. Санников // ФТТ. – 1976. – Т.18. – С.423–427.
59. *Леманов В.В.* Пьезоэлектрические свойства кристаллов некоторых белковых аминокислот и соединений на их основе / В.В. Леманов, С.Н. Попов, Г.А. Панкова // ФТТ. – 2002. – Т. 44, № 10. – С. 1840–1846.
60. *Линевег В.* Измерение температуры в технике / В. Линевег. – М.: Металлургия, 1980. – 650 с.
61. *Ломова Л.Г.* Изменение оптической индикатриссы монокристаллов триглицинсульфата при фазовом переходе / Л.Г. Ломова, А.С. Сонин // Кристаллография. – 1965. – Т. 19, № 2. – С. 251–252.
62. *Меланхолин Н.Н.* Методы исследования оптических свойств кристаллов / Н.Н. Меланхолин. – М.: Наука, 1970. – 156 с.
63. *Мицик Б.Г.* П'єзооптична релаксація в сегнетоелектричних кристалах дейтерованого тригліцинусульфату / Б.Г. Мицик, Б.І. Гнатик, Н.М. Дем'янишин // УФЖ. – 2002. – Т. 47, № 11. – С. 1049–1054.
64. *Мыцык Б.Г.* Температурные аномалии релаксаций статической фотоупругости в кристаллах триглицинсульфата (ТГС) / Б.Г. Мыцык, Н.М. Демьянишин // ФТТ. – 1998. – Т. 40, № 2. – С. 318–320.
65. *Мыцык Б.Г.* Пьезооптические свойства кристаллов сегнетовой соли / Б.Г. Мыцык // Оптика анизотропных сред. – 1988. – С. 99.
66. *Мыцык Б.Г.* О природе температурных аномалий пьезооптических коэффициентов кристаллов группы триглицинсульфата / Б.Г.Мыцык, Н.А.Романюк // УФЖ. –1983. –Т.28, №4. – С.538–542.
67. *Мыцык Б.Г.* Оптический измеритель давления / Б.Г. Мыцык, Б.В. Осыка, А.С. Андрушак // ПТЭ. –1991. – № 2. – С. 240.
68. *Най Дж.* Физические свойства кристаллов / Дж. Най. – М.: Мир, 1967. – 386 с.
69. *Нарасимхамурти Т.С.* Фотоупругие и электрооптические свойства кристаллов / Т.С. Нарасимхамурти. – М.: Мир, 1984. – 624 с.
70. *Немошкаленко В.В.* Методы вычислительной физики в теории твердого тела. Зонная теория металлов / В.В. Немошкаленко, В.Н. Антонов. – К.: Наук. Думка, 1985. – 408 с.

71. *Новикова С.И.* Тепловое расширение твердых тел / С.И. Новикова. – М.: Наука, 1974. – 290 с.
72. *Пирагас В.А.* К теории фазовых переходов в сульфате аммония / В.А. Пирагас, В.Е. Шнейдер // ФТТ. – 1978. – Т.20, № 6. – С.1711–1717.
73. *Поландов И.Н.* Влияние гидростатического давления на сегнетоэлектрический фазовый переход сульфата аммония / И.Н. Поландов, М.Е. Левина, В.П. Мылов // Журнал физ. химии. – 1972. – Т.46, №2. – С.491–492.
74. *Романюк М.О.* Кристалооптика / М.О. Романюк. – К.: ІЗМН, 1997. – 431с.
75. *Романюк М.О.* Про параметричні ефекти у кристалах з інверсією знака двозаломлення / М.О. Романюк, М.М. Романюк, В.Й. Стадник // Журнал фізичних досліджень. – 1997. – Т.1, №4. – С.1–3.
76. *Романюк М.О.* Вплив тиску на оптичні властивості кристалів LiKSO_4 / М.О. Романюк, В.Й. Стадник, Р.С. Брезвін // УФЖ. – 1995. – Т. 40, № 10. – С. 1068–1070.
77. *Романюк М.О.* Деформація оптичної індикатриси $(\text{NH}_4)_2\text{BeF}_4$ під дією одновісного тиску / М.О. Романюк, В.Й. Стадник, Р.С. Брезвін // УФЖ. – 1997. – Т. 42, № 3.– С. 334–337.
78. *Романюк М.О.* П'єзооптика полідоменних кристалів KDP / М.О.Романюк, В.Й. Стадник, М.М. Романюк // Журнал фіз. досліджень. – 2003.– Т. 7, № 4. – С. 449–455.
79. *Романюк М.* Кристалічна структура і фазовий перехід у кристалах RbNH_4SO_4 / М. Романюк, В. Стадник, Ю. Стадник // Вісник Львівського ун-ту. Серія хімічна. – 2004. – Вип. 5. – С. 47–56.
80. *Романюк М.О.* Температурно-спектральні діаграми інверсії двозаломлення та їх можливі застосування / М.О. Романюк // Фіз. збірник НТШ. – 1993. – Т.1. – С. 291–297.
81. *Романюк Н.А.* Влияние изоморфного и изотопического замещения на показатели преломления кристаллов сегнетовой соли / Н.А. Романюк, В.М. Габа, А.М. Костецкий // Кристаллография. – 1980. –Т. 25, № 5. – С. 1076–1079.
82. *Романюк Н.А.* Температурные изменения оптической индикатрисы кристаллов сегнетовой соли в области 4,2–318 К. / Н.А. Романюк, В.М. Габа, А.М. Костецкий // Оптика и спектроскопия – 1983. – Т. 54, № 1. – С. 186–189.
83. *Романюк Н.А.* Оптико-спектральное исследование поляризации сегнетоэлектрических кристаллов группы сегнетовой соли и группы триглицинсульфата : автореф. дис. Романюка Н.А. д-ра физ.-мат. наук : спец. 01.04.07. – физика твердого тела / Н.А. Романюк. – Ростов-на-Дону, 1983. – 32 с.
84. *Романюк Н.А.* Аномалии оптических и термических свойств сульфата аммония при фазовом переходе / Н.А. Романюк, В.М. Габа, З.М. Урсул // УФЖ. – 1988. – Т. 33, № 9. – С. 1381–1388.
85. *Романюк Н.А.* Спектральные изменения оптических индикатрис кристаллов сульфата калия в диапазоне 300–1100 К / Н.А. Романюк, В.М. Габа, З.М. Урсул [и др.] // Оптика и спектроскопия. – 1987. – Т. 62, вып. 1. – С. 94–100.
86. *Романюк Н.А.* Дисперсия и температурная зависимость показателей преломления чистых кристаллов триглицинсульфата / Н.А. Романюк, А.М. Костецкий, И.Ф. Виблый // УФЖ. – 1976. – Т.21, № 2. – С. 207–209.

87. Романюк Н.А. Влияние рентгеновской радиации на дисперсию и температурную зависимость показателей преломления кристаллов сегнетовой соли / Н.А. Романюк, А.М. Костецкий // Оптика и спектроскопия. – 1977. – Т. 43, № 3. – С. 507–510.
88. Романюк Н.А. Дисперсия и температурная зависимость показателей преломления кристаллов сегнетовой соли / Н.А. Романюк, А.М. Костецкий // ФТТ. – 1976. – Т. 18. – С. 206–209.
89. Романюк Н.А. Температурная зависимость показателей преломления кристаллов триглицинселената и триглицинфторбериллата / Н.А. Романюк, А.М. Костецкий // УФЖ. – 1977. – Т. 22, № 6. – С. 965–972.
90. Романюк Н.А. Пьезооптические свойства кристаллов триглицинфтор-бериллата / Н.А. Романюк, Б.Г. Мыцык, В.М. Варикаш // ФТТ. – 1983. – Т. 25, № 6. – С. 1670–1674.
91. Романюк Н.А. Пьезооптические свойства кристаллов сегнетовой соли / Н.А. Романюк, Б.Г. Мыцык // Физ. электроника. – Львов. – 1982. – Т. 42. – С. 66.
92. Романюк Н.А. Температурная зависимость пьезооптических коэффициентов кристаллов диглициннитрата / Н.А. Романюк, Б.Г. Мыцык // УФЖ. – 1982. – Т. 27, № 4. – С. 1206–1209.
93. Романюк Н.А. Изменения края поглощения кристаллов сегнетовой соли в области низких температур / Н.А. Романюк, И.И. Половинко, И.Ф. Виблый [и др.] // Оптика и спектроскопия. – 1977. – Т. 43, № 3. – С. 1161–1162.
94. Романюк Н.А. Инверсия двупреломления в кристаллах RbNH_4SO_4 и RbKSO_4 / М.О. Романюк, В.Й. Стадник, Р.С. Брезвін [и др.] // Кристаллография. – 1996. – Т. 41, № 5. – С. 882–886.
95. Романюк Н.А. Электронная поляризуемость кристаллов LiKSO_4 и LiRbSO_4 / Н.А. Романюк, В.И. Стадник, В.Ф. Вахулович // Изв. РАН. – 1992. – Т. 56, № 10. – С. 56–60.
96. Романюк Н.А. Температурно-спектрально-барическая диаграмма изотропного состояния кристаллов $(\text{NH}_4)_2\text{BeF}_4$ / Н.А. Романюк, В.И. Стадник, В.Ю. Курляк // Кристаллография. – 1997. – Т. 42, № 2. – С. 313–315.
97. Романюк Н.А. Характер анизотропии оптических свойств фторбериллата аммония в “изотропных точках” / Н.А. Романюк, З.М. Урсул, В.М. Габа [и др.] // Оптика анизотропных сред. Междугосударственный сборник. – М.: МФТИ. – 1987. – С. 105–107.
98. Руцанский К.З. Влияние гидростатического давления на статические и динамические свойства кристаллов InSe : исследования из первых принципов / К.З. Руцанский // ФТТ. – 2004. – Т. 46, вып. 1. – С. 177–185.
99. Санников Д.Г. К термодинамической теории сегнетоэлектрика с несоразмерной фазой / Д.Г. Санников, В.А. Головкин // ФТТ. – 1984. – Т. 26, № 4. – С. 1117–1123.
100. Санников Д.Г. Несоразмерная фаза во внешнем поле / Д.Г. Санников // ФТТ. – 1983. – Т. 25, № 2. – С. 616–618.
101. Сивухин Д.В. Общий курс физики. Оптика / Д.В. Сивухин. – М.: Наука, 1985.
102. Смоленский Г.А. Сегнетоэлектрики и антисегнетоэлектрики / Г.А. Смоленский, В.А. Боков, В.А. Исупов [и др.]. – Ленинград: Наука, 1971.
103. Смоленский Г.А. Физика сегнетоэлектрических явлений / Г.А. Смоленский. – Ленинград: Наука, 1985. – 587 с.

104. Смолин Ю.И. Кристаллическая структура дисеринсульфата моногидрата / Ю.И. Смолин, А.Е. Лапшин, И.А. Дроздова // ФТТ. – 2002. – Т. 44, № 10. – С. 1881–1883.
105. Смолин Ю.И. Кристаллическая структура ди-(L-серин) фосфата моногидрата $(C_3O_3NH_7)_2H_3PO_4 \cdot H_2O$ / Ю.И. Смолин, А.Е. Лапшин, Г.А. Панкова // ФТТ. – 2003. – Т. 45, № 10. – С. 1803–1806.
106. Сонин А.С. Электрооптические кристаллы / А.С. Сонин, А.С. Василевская. – М.: Атомиздат, 1971. – 328 с.
107. Сонин А.С. Электрооптические свойства триглицинсульфата / А.С. Сонин, В.Э. Перфилова, А.С. Василевская // Изв. АН СССР, сер. физ. – 1965. – Т. 29, № 6. – С. 969–972.
108. Сонин А.С. Феноменологическое описание электрооптических и упругооптических свойств сегнетоэлектриков // А.С. Сонин, В.Э. Перфилова, А.С. Василевская // Изв. АН СССР, сер. физ. – 1967. – Т. 31, № 7. – С. 1125–1128.
109. Стадник В.Й. Баричні зміни оптичної індикатрисі кристалів $RbNH_4SO_4$ / В.Й. Стадник // УФЖ. – 1998. – Т. 43, № 2. – С. 213–218.
110. Стадник В.И. Влияние одноосных давлений на фазовые переходы в кристаллах $(NH_4)_2BeF_4$ / В.И. Стадник // Кристаллография. – 2000. – Т. 45, № 6. – С. 1050–1052.
111. Стадник В. Рефрактометрія діелектричних кристалів з несумірними фазами / В. Стадник, В. Габа. – Львів: Ліга-Прес, 2010. – 349 с.
112. Стадник В.И. Об изотропной точке в кристаллах $LiKSO_4$ / В.И. Стадник, В.М. Габа, Н.А. Романюк // Оптика и спектроскопия. – 1990. – Т. 68, № 3. – С. 701–703.
113. Стадник В.И. Последовательность фазовых переходов в $LiKSO_4$ и его преломляющие свойства / В.И. Стадник, В.М. Габа, Н.А. Романюк // Оптика и спектроскопия. – 1990. – Т. 69, № 6. – С. 1328–1331.
114. Стадник В.Й. Вплив домішки L-треоніну на рефрактометричні характеристики кристалів тригліцинсульфату / В.Й. Стадник, В.І. Кардаш, М.О. Романюк [и др.] // УФЖ. – 1996. – Т. 41, № 10. – С. 940–944.
115. Стадник В. Розрахунок електрооптичних коефіцієнтів в домішкових кристалах тригліцинсульфату / В. Стадник, Ю. Кірик, І. Матвіїшин // Електроніка та інформаційні технології. – 2011. – Вип. 1. – С. 126–133.
116. Стадник В.И. Показатели преломления механически деформированных кристаллов $RbNH_4SO_4$ / В.И. Стадник // Кристаллография. – 1999. – Т. 44, № 6. – С. 1–5.
117. Стадник В.Й. Рефрактометрія механічно затиснутих кристалів $(NH_4)_2BeF_4$ / В.Й. Стадник // Вісник Львівського ун-ту. – 1998. – Вип. 30. – С. 85–91.
118. Стадник В.Й. Механически индуцированное изменение двупреломление кристаллов $LiKSO_4$ / В.Й. Стадник, Н.А. Романюк, Р.С. Брезвин [и др.] // Кристаллография. – 1997. – Т. 42, № 4. – С. 720–722.
119. Стадник В.И. $RbNH_4SO_4$ – новый кристалл с инверсией двупреломления / В.И. Стадник, Н.А. Романюк, Р.С. Брезвин [и др.] // Оптика и спектроскопия. – 1994. – Т. 77, № 5. – С. 830–832.
120. Стадник В.И. Механически индуцированные изменения двупреломляющих свойств кристаллов $(NH_4)_2BeF_4$ / В.И. Стадник, Н.А. Романюк, Р.С. Брезвин [и др.] // Оптика и спектроскопия. – 1996. – Т. 81, № 4. – С. 667–669.

121. Стадник В.И. Новый оптический способ измерения давления с использованием инверсии двупреломления кристалла $(\text{NH}_4)_2\text{BeF}_4$ / В.Й. Стадник, Н.А. Романюк, Р.С. Брезвин // ЖПС. – 1997. – Т. 64, № 3. – С. 426–429.
122. Стадник В.И. Пьезооптические константы кристаллов LiKSO_4 в несоразмерной фазе / В.Й. Стадник, Н.А. Романюк, Р.С. Брезвин // Оптика и спектроскопия. – 1995. – Т. 79, № 6. – С. 714–717.
123. Стадник В.И. Рефрактометрия механически зажатых кристаллов RbKSO_4 / В.Й. Стадник, Н.А. Романюк, Р.С. Брезвин // Кристаллография. – 2005. – Т. 50, № 6. – С. 1038–1042.
124. Стадник В.И. Вплив одновісних механічних тисків на оптичні властивості кристалів сегнетової солі / В.И.Стадник, Н.А.Романюк, В.Ф.Вахулович // УФЖ. – 1997. – Т. 42, № 10. – С. 1245–1251.
125. Стадник В.И. Изменение показателей преломления кристаллов $(\text{NH}_4)_2\text{BeF}_4$ в области фазовых переходов / В.И. Стадник, Н.А. Романюк, В.Ф. Вахулович // Оптика и спектр. – 1996. – Т. 81, № 6. – С.1000–1002.
126. Стадник В.И. Преломляющие свойства кристаллов LiRbSO_4 / В.И.Стадник, Н.А. Романюк, В.Ф. Вахулович // Оптика и спектроскопия. – 1993. – Т. 75, № 4. – С. 800–804.
127. Стадник В.Й. Ізотропність п'єзооптичних констант кристалів LiKSO_4 / В.И. Стадник, Н.А. Романюк // УФЖ. – 1996. – Т. 41, № 5. – С. 882–886.
128. Стадник В.И. Термическое расширение примесных кристаллов ТГС / В.И. Стадник, Н.А. Романюк, В.И. Кардаш // Кристаллография. – 1996. – Т. 41, № 6. – С. 1146–1147.
129. Стадник В.Й. Кристалооптичне вивчення несумірної фази кристалів LiRbSO_4 / В.Й. Стадник, М.О. Романюк, Л.Т. Карплюк // Журнал фіз. дослід. – 2003. – Т. 7, № 3. – С. 349–353.
130. Стадник В.Й. Рефрактометрия кристалів LiRbSO_4 / В.Й. Стадник, М.О. Романюк, Л.Т. Карплюк // УФЖ. – 2004. – Т. 49, № 8. – С. 808–814.
131. Стадник В.И. Оптические свойства кристаллов ТГС с примесью L-валина / В.И. Стадник, Н.А. Романюк, Ю.И. Кирык // Кристаллография. – 2010. – Т. 55, № 6. – С. 1169–1173.
132. Стадник В. Про другу ізотропну точку в кристалах сегнетової солі / В. Стадник, М. Романюк, В. Курляк // Вісник ЛНУ. Серія фізична. – 2004, вип. 37. – С. 274–281.
133. Стадник В.И. Рефрактометрия механически сжатых кристаллов $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ / В.И. Стадник, Н.А. Романюк, Н.Р. Тузяк [и др.] // Оптика и спектроскопия. – 2008. – Т. 104, № 5. – С. 805–809.
134. Стадник В. Кристалооптичний сенсор для вимірювання тиску / В. Стадник, М. Романюк, М. Тузяк [і ін.] // Вісник ЛНУ. Серія фізична. – 2008, вип. 42. – С. 201–206.
135. Стадник В.И. Влияние дейтерирования и одноосного давления на двупреломление кристаллов KDP / В.И.Стадник, Н.А. Романюк, Р.Г. Червоный // Оптика и спектроскопия. – 1998. – Т. 84, № 2. – С. 317–320.
136. Стасюк І.В. Польові та деформаційні ефекти у складних сегнетоактивних сполуках / І.В. Стасюк, Р.Р. Левицький, А.П. Моїна [і ін.]. – Ужгород: Гражда, 2009. – 390 с.

137. *Струков Б.А.* Акустооптические свойства кристаллов ТГС / Б.А. Струков, А.В. Давтянц, К.А. Минаева [и др.] // Изв. АН СССР, сер.физ. – 1983. – Т. 47, № 47. – С. 611–615.
138. *Струков Б.А.* Физические основы сегнетоэлектрических явлений в кристаллах / Б.А. Струков, А.П. Леванюк. – М.: Наука, 1995. – 56 с.
139. *Струков Б.А.* Температурная зависимость дупреломления в кристаллах сульфата и фторбериллата аммония / Б.А. Струков // Кристаллография. – 1961. – Т. 11, № 4. – С. 635–639.
140. *Тухтасунов И.Т.* Электрооптический эффект в кристаллах триглицинсульфата при комнатной температуре / И.Т.Тухтасунов, В.А.Шабуров, И.С. Желудев // Кристаллография. – 1967. – Т.12, № 2. – С. 302–306.
141. *Урсул З.М.* Температурно-спектральные деформации оптической индикатриссы сульфата рубидия / З.М. Урсул, Н.А. Романюк, В.М. Габа // Оптика и спектроскопия. – 1988. – Т. 63., № 5. – С. 109-113.
142. *Широков А.М.* Влияние гидростатического давления на диэлектрические свойства фторбериллата аммония / А.М. Широков, Т.Л. Скоморохова // Кристаллография. – 1974. – Т. 19, № 3. – С. 580–583.
143. *Шмытько И.Н.* Аномальные структурные состояния кристаллов $(\text{Rb}_{0.7}(\text{NH}_4)_{0.3})_2\text{SO}_4$ в интервале температур 4,2–300 К / И.Н. Шмытько, Н.С. Афоникова, Е.А. Арнаутова // ФТТ. – 2004. – Т. 46, вып. 2. – С. 329–334.
144. *Abu El-Fadl A.* Temperature dependence of the absorption spectra and optical parameters in TGS and Cu^{2-} -doped TGS crystals / A. Abu El-Fadl // Crys. Res.Technol. – 1999. – Vol. 34, № 8. – P.1047–1054.
145. *Abu-El-Fadl A.* Optical properties of pure and metal ions doped ammonium sulfate single crystals / A. Abu-El-Fadl, S. Bin Anooz // Cryst. Res. Technol. – 2006. – Vol. 41. – P. 487–493.
146. *Ae Ran Lim.* High temperature ferroelastic phase of LiRbSO_4 single crystals / Ae Ran Lim, Sung Ho Park // Phys.St.Solidi (a). – 2003 – Vol. 163, № 1. – P. 59–65.
147. *Ahmad S.* Structural changes of $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ crystals / S. Ahmad , A.M. Shaman, R. Kamel, Y. Badr // Phys. Stat. Sol. (a). – 1987. –Vol. 99. –P. 131–140.
148. *Andriyevsky B.* Band structure and optical spectra of RbNH_4SO_4 crystals / B. Andriyevsky, Ciepluch-Trojanek, V. Stadnyk [et al.] // J. Physics and Chemistry of Solids. – 2007. – Vol. 68. – P. 1892–1896.
149. *Andriyevsky B.* Band structure and optical spectra of TGS crystals / B. Andriyevsky, M. Esser, A. Patryn [et al.] // Phys B.: Phys. Condens. Matter. – 2006. –Vol. 373. – P. 328–333.
150. *Arnold H.* Londitional-acoustic soft mode in the phase transition of K_2SO_4 at 604^0 C / H. Arnold, W. Kurtz // Ferroelectrics. – 1980. – Vol. 25, № 3. – P. 557–560.
151. *Bachelet G.B.* Pseudopotentials that work: From H to Pu / G.B. Bachelet, D.R. Hamann, M. Schlüter // Phys. Rev. B. – 1982. – Vol. 26, №. 8. – P. 4199–4227.
152. *Bansal M.* New phase transition in LiKSO_4 / M. Bansal, K. Deb, A. Roy // Solid State Commun. – 1980. – Vol. 36. – P. 1047–1050.
153. *Bansal M.* Structure of LiKSO_4 crystal / M. Bansal, K. Deb, A. Roy // Solid State Communications. – 1980. – Vol. 36, № 8. – P. 1047–1050.

154. *Benoit J.P.* Hydrostatic pressure effect on commensurate-incommensurate transition in K_2SeO_4 / J.P. Benoit, G. Hauret, Y. Luspain [et al.] // *Solid State Communications*. – 1985. – Vol. 27, № 12. – P. 1095–1098.
155. *Berg A.I.* The space group and structure of α - K_2SO_4 / A.I. Berg, H. Tuinstra // *Acta Cryst.* – 1978. – Vol. B34. – P. 3177–3181.
156. *Bhakay-Tamhane S.* Critical point in the phase diagram of $LiKSO_4$ / S. Bhakay–Tamhane, C. Karunakaran [et al.] // *High Temperatures–High Pressures*. – 1986. – Vol.18. – P.91–94.
157. *Billesbach D.P.* Effect of uniaxial stress on the 130 K and 93 K phase transitions in K_2SeO_4 / D.P. Billesbach, F.G. Ullman, J.R. Hardy // *Jap. Journal of Applied Physics*. – 1985. – Vol. 24, Suppl. 24–2. – P. 775–777.
158. *Blinc R.* Metastable chaotic state and the soliton density in incommensurate Rb_2ZnCl_4 / R. Blinc, P. Prelovsek, A. Levstik [et al.] // *Physical Review*. – 1984. – Vol. 29, № 3. – P. 1508–1511.
159. *Blinc R.* ^{14}N NMR study of the incommensurate phase transition in $(NH_4)_2BeF_4$ / R. Blinc, V. Rutar // *Physical Review B*. – 1981. – Vol. 23, № 9. – P. 4577–4581.
160. *Bovgyra O.V.* Energy band structure and refractive properties of $LiRbSO_4$ crystals / O.V. Bovgyra, V.Y. Stadnyk, O.Z. Chyzh // *Phys. of Solid State*. – 2006. – Vol. 48, № 7. – P. 1268–1272.
161. *Bovgyra O.V.* The band energy structure of $RbKSO_4$ crystals / O.V. Bovgyra, V. Yo. Stadnyk, A.V. Franiv [et al.] // *Condensed Matter Physics*. – 2007. – Vol. 10, N 1(49). – P. 39–43.
162. *Bronowska W.* Thermal expansion and phase transition of sodium potassium tetratrate tetrahydrate (RS) / W. Bronowska // *J. Appl. Crystallogr.* – 1981. – Vol. 14, № 3. – P. 203–207.
163. *Carter R.L.* Single-crystal Raman spectra of paraelectric $(NH_4)_2SO_4$ / R. L.Carter // *J. Phys. Chem. Solids*. – 1975. – Vol. 42. – P. 575–579.
164. *Cash R.* Dielectric measurements and domain structure in $LiKSO_4$ at low temperature / R. Cash, P.E. Tomaczewski, J. Bornarel // *J.Phys. C. Solid St. Phys.*– 1985. –Vol. 18. – P. 915–923.
165. *Choudhury R.* Investigation of diffraction line broadening due to compositional fluctuations in L-alanine-doped triglycine sulfate / R. Choudhury, R. Chitra, M. Ramanadham // *Acta crystallographica B*. – 2003. – Vol.59. – P. 647–652.
166. *Cohen R.E.* Accuracy of equation-of-state formulations / R.E. Cohen, O. Gulseren, R.J. Hemley // *Amer. Mineralogist*. – 2000. – Vol. 85. – P. 338–344.
167. *Czarnecka A.* Low-Frequency Dielectric Dispersion of L-threonine Admixed Triglycine Sulphate Crystals (LTTGS) / A. Czarnecka, J. Stankowska // *Physica Status Solidi (b)*. – 1988. – Vol. 207, № 2. – P. 557–565
168. *Czarnecka A.* Dielectric properties of triglycine sulphate crystals admixed with L-threonine / A. Czarnecka, J.Stankowska and S.Mielcarek // *Acta Physica Polonica A*. – 1994. – Vol. 85. – P. 849–858.
169. *Diosa J.E.* Phase transitions in $LiKSO_4$ between 10 and 750 K / J.E. Diosa, G. González-Montero, R.A. Vargas // *Phys. St. Solidi (b)*. – 2000. – Vol. 220, № 1. – P. 647–650.
170. *Dohata H.* Dilatometric Study of Anisotropy of Thermal Expansion on $RbLiSO_4$ / H. Dohata, S. Kawada // *J. Journal of Phys. Soc. Japan*. – 1988. – Vol. 57, № 12. – P. 4284–4287.

171. *Ventura D. R.* X-ray study of the incommensurate phase of LiKSO_4 under uniaxial pressure / D. R. Ventura, N. L. Speziali and M. A. Pimenta. // *Phys. Rev. B.* – 1996. – Vol. 54. – P. 11869–11873.
172. *Echegut P.* Persistence up to T_i of ferroelectric-phase-allowed modes in the incommensurate phase of K_2SeO_4 / P. Echegut, F. Gervais and N. Massa // *Physical Review B.* – 1985. – Vol. 31, № 1. – P. 581–684.
173. *El-Kabbany F.A.I.* Mechanism of thermal hysteresis in reversible transformation of K_2SO_4 / F.A.I. El-Kabbany // *Phys. Stat. Sol (a).* – 1980. – Vol. 58. – P. 373–378.
174. *El-Kabbany F.A.I.* Polymorphism in potassium sulphate / F.A.I. El-Kabbany, J. Badr, N.H. Taher [et al.] // *Appl. Phys. Commun.* – 1987. – Vol. 6, № 4. – P. 313–323.
175. *Endo Sh.* Pressure-induced transition of the hydrogen bond in the ferroelectric compounds KH_2PO_4 and KDX_2PO_4 / Sh. Endo, T. Chino, Sh. Tsuboi [et al.] // *Nature.* – 1989. – Vol. 340. – P. 452–455.
176. *Fainberg A.* Molar refractivity in fluorine-containing perhalo compounds / A. Fainberg, T. Miller // *Journal of Organic Chemistry.* – 1965. – Vol. 30. – P. 864–878.
177. *Fousek J.* The influence of the electric field on the incommensurate-commensurate phase transition in Rb_2ZnCl_4 -type crystals / J. Fousek and J. Kroupa // *J. Phys. C: Solid State Phys.* – 1988. – Vol. 21. – P. 5483–5498.
178. *Fousek J.* Refractive indices and electro-optics at ferroelectrics and structural phase transition / J. Fousek // *Ferroelectrics.* – 1978. – Vol. 20, № 1. – P. 11–20.
179. *Frenkel A.I.* Local structural changes of KNbO_3 under high pressure / A.I. Frenkel, F.M. Wang, S. Kelly [et al.] // *Physical Review B.* – 1997. – Vol. 56, № 17. – P. 10869–10877.
180. *Frazer B.C.* X-ray analysis of ferroelectric transition in KH_2PO_4 / B.C. Frazer, R. Pepinsky // *Acta Cryst.* – 1953. – Vol. 6. – P. 273–285.
181. *Fujimoto S.* Effect of hydrostatic pressure on phase transitions of lithium potassium sulphate / S. Fujimoto, N. Yasuda, H. Hibino // *Physics Letters.* – 1984. – Vol. 104A, № 1. – P. 42–43.
182. *Fujimoto S.* Ferroelectricity in lithium potassium sulphate / S. Fujimoto, N. Yasuda, H. Hibino [et al.] // *J. Phys. D: Appl. Phys.* – 1984. – Vol. 17. – P. L35–L37.
183. *Gaba V.M.* Influence of external factors on refractive properties of LiKSO_4 and $(\text{NH}_4)_2\text{BeF}_4$ / V.M. Gaba, V.Y. Stadnyk, N.A. Romanjuk // *Proc. SPIE.* – 1996. – Vol. 2795. – P. 265–270.
184. *Gaffar M.A.* Critical Behaviour of Dielectric Permittivity and Spontaneous Polarization of Triglycine Sulphate Single Crystals Doped with Organic Molecules / M.A. Gaffar, G.F. Al-Noaimi, Abu El-Fadl // *Journal of the Physical Society of Japan.* – 1989. – Vol. 58, No. 9. – P. 3392–3400.
185. *Gaffar M.A.* Effect of doping and irradiation on optical parameters of triglycine sulphate single crystals / M.A. Gaffar, A. Abu El-Fadl // *Crys. Res. Technol.* – 1999. – Vol. 34, № 7. – P. 915–923.
186. *Gesi K.* Effect of hydrostatic pressure on the phase transitions in ferroelectric $(\text{NH}_4)_2\text{BeF}_4$ / K. Gesi, K. Ozawa // *J. Phys. Soc. Japan.* – 1974. – Vol. 36. – P. 1496–1499.
187. *Gesi K.* Effect of hydrostatic pressure on the normal-incommensurate-ferroelectric transitions in Rb_2ZnCl_4 , Rb_2ZnBr_4 and K_2ZnCl_4 / K. Gesi // *Ferroelectrics.* – 1985. – Vol. 64. – P. 97–106.

188. *Gesi K.* Effect of hydrostatic pressure on the phase transitions in ferroelectric RbHSO_4 and RbDSO_4 / K. Gesi and K. Ozawa // *J. Phys. Soc. Japan.* – 1975. – Vol. 38, № 2. – P. 459–462.
189. *Gesi K.* Neutron scattering on the normal-incommensurate phase transitions in K_2ZnCl_4 / K. Gesi, M. Iizumi // *J. Phys. Soc. Jap.* – 1984. – Vol. 53, № 12. – P. 4271–4278.
190. *Gilat G.* Interpolation versus extrapolation in BZ-integration scheme / G. Gilat // *Phys. Rev. B.* – 1973. – Vol. 7, No. 2. – P. 891–899.
191. *Haque M.S.* Stress dependence of T_c for the incommensurate phase transition in K_2SeO_4 / M.S. Haque, J.R. Hardy, Q. Kim [et al.] // *Solid St. Commun.* – 1978. – Vol. 27. – P. 813–816.
192. *Hasebe K.* Phase Transitions in the Mixed Crystal $\text{LiRbSO}_4\text{--CsRbSO}_4$ / K. Hasebe, T. Asahi // *Ferroelectrics.* – 1989. – Vol. 96. – P. 63–66.
193. *Hasebe K.* Studies of the crystal structure of ammonium sulfate in connection with its ferroelectric phase transition / K. Hasebe // *J. Phys. Soc. Japan.* – 1981. – Vol. 50, № 4. – P. 1266–1272.
194. *Hikita T.* Ultrasonic study of ferroelectric $(\text{NH}_4)_2\text{BeF}_4$ under hydrostatic high pressure / T. Hikita, T. Tsukahara, T. Ikeda // *J. Phys. Soc. Japan.* – 1982. – Vol. 51, № 9. – P. 2900–2909.
195. *Hilczner B.* Influence and Lattice Defect on Properties of Ferroelectrics / B. Hilczner – In: *Key Engineering Materials. Trans. Techn. Pubbl.*, 1995.
196. *Hoshino T.* Dielectric and Thermal Study of $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ and $(\text{NH}_4)_2\text{BeF}_4$ Transitions / T. Hoshino, R. Vedem, Y. Okaya [et al.] // *Physical Review.* – 1958. – Vol. 112, № 2. – P. 405–412.
197. *Hoshino T.* Crystal's structure of the ferroelectric phase of TGS / S. Hoshino, I. Okaya, R. Pepinsky // *Phys. Rev.* – 1959. – Vol. 115, № 2. – P. 323–330.
198. *Ikeda T.* Elastic anomaly in $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ / T. Ikeda, K. Fujibayashi // *J. Phys. Soc. Japan.* – 1972. – Vol. 33. – P. 1487.131.
199. *Imai K.* Adiabatic temperature change of TGS by uniaxial pressures / K. Imai // *J. Phys. Soc. Jap.* – 1975. – Vol. 38, № 3. – P. 836–841.
200. *Imai K.* Critical behavior in the spontaneous polarisation of ferroelectric tri-glycine sulfate / K. Imai // *J. Phys. Soc. Jap.* – 1980. – Vol. 49, № 6. – P. 2263–2269.
201. *In-Hwan Choi.* Pressure dependence of the natural birefringence in the II-IV-V chalcopyrite CdGeP_2 / Choi In-Hwan, Yu P.Y. // *Phys. St. Solidi (b).* – 2003. – Vol. 235, № 2. – P. 307–311.
202. *Itoh K.* Nature of modulated structure of K_2ZnCl_4 in ferroelectric phase / K. Itoh, T. Kataoka, H. Natsunaga // *J. Phys. Soc. Jap.* – 1980. – Vol. 48, № 3. – P. 1039–1040.
203. *Ivanov N.R.* Crystalloptical analysis of the low-temperature phases in LiKSO_4 / N.R. Ivanov // *Ferroelectrics.* – 1985. – Vol. 64. – P. 13–18.
204. *Iwata Y.* A neutron diffraction study on deuterated Rochelle salt in the paraelectric phase / Y. Iwata, S. Mitani, O. Shibuya // *Ferroelectrics.* – 1989. – Vol. 96. – P. 215–219.
205. *Iwata Y.* An X-ray diffraction study of paraelectric Rochelle salt structure / Y. Iwata, S. Mitani, O. Shibuya // *Ferroelectrics.* – 1990. – Vol. 107. – P. 287–292.
206. *Jasiński T.* Temperature dielectric anomalies of triglycine sulphate crystals admixed with L- α -alanine at different frequencies of the measuring field / T. Jasiński, J. Stankowska, P. Czarnecki // *Ferroelectrics.* – 1996. – Vol. 186. – P. 5–8.

207. *Jin S. R.* Wavelength dependence of the modal refractive index in 1.3 μm InGaAsP, AlGaInAs and GaInNAS / R. JinS, S.J. Sweeney, A.R. Adams [et al.] // *Physica St. Solidi (b)*. – 2002. – Vol. 235, № 2. – P. 491–495.
208. *Jones S.C.* Refractive indices of sapphire under elastic, uniaxial strain compression along the a axis / S.C. Jones, B.A. Vaughan and Y.M. Gupta // *Journal of Applied Physics*. – 2001. – Vol. 90, № 10. – P. 4990–4996.
209. *Jones S.C.* Ordinary refractive index of sapphire in uniaxial tension and compression along the c axis / S.C. Jones, M.C. Robinson and Y.M. Gupta // *Journal of Applied Physics*. – 2003. – Vol. 93, № 2. – P. 1023–1031.
210. *Kamba S.* Vibrational spectroscopy and soft-mode behavior in Rochelle salt / S. Kamba, G. Schaack, J. Petzelt // *Phys Rev B*. – 1995. – Vol. 51. – P. 14998–15007.
211. *Kardash V.I.* Baric changes in the optical indicatrix of TGS crystals with L-threonine admixture / V.I. Kardash, G.M. Romanyuk, R.S. Brezvin [et al.] // *Ukrainian Journal of Physical Optics*. – 2003. – Vol. 4, № 4. – P. 173–176.
212. *Kawamura K.* Phase Transitions in the Mixed Crystal $\text{LiRb}_{1-x}(\text{NH}_4)_x\text{SO}_4$ / K. Kawamura, A. Kuramashi, H. Nakamura // *Ferroelectrics*. – 1990. – Vol. 105. – P. 279–284.
213. *Kedyulich V.M.* Temperature and pressure effect on the anisotropy of dielectric permeability in the KDP and DKDP crystals / V.M. Kedyulich, A.G. Slivka, E.I. Gerzanich [et al.] // *Condensed Matter Physics*. – 2003. – Vol. 6, № 2 (34). – P. 271–280.
214. *Kenji Uchino.* Pressure dependence of the refractive index and dielectric constant in a fluoroperovskite KMgF_3 / Uchino Kenji and Nomura Shoichiro // *Phys. Rev.* – Vol. B 29, № 12. – P. 6921–6925.
215. *Kityk I.V.* Electronic structure and optical response in $\text{Ca}_4\text{GdO}(\text{BO}_3)_3$ single crystals / I.V. Kityk, A. Mefleh // *Physica B*. – 1999. – Vol. 262. – P. 170–176.
216. *Kityk A.V.* Acoustic investigations of the pressure-temperature phase diagram of Rb_2ZnCl_4 crystals / A.V. Kityk, V.P. Soprunyuk, O.G. Vlokh // *Phys. Stat. Sol. (a)*. – 1993. – Vol. 138. – P. 119–131.
217. *Kleeman W.* Crystallooptic study of the phase transition on LiKSO_4 / W. Kleeman, F. Schäfer, A. Chaves // *Solid State Commun.* – 1986. – Vol. 64, № 7. – P. 1001–1004.
218. *Konak C.* Changes of optical properties at an incommensurate-commensurate phase transition in $(\text{NH}_4)_2\text{BeF}_4$ crystals / C. Konak // *Phys. St. Sol. (a)*. – 1978. – Vol. 54, № 1. – P. 99–104.
219. *Konák C.* Birefringent and electrooptical properties of $(\text{NH}_4)_2\text{BeF}_4$ / C. Konák, J. Matras // *Czech. J. Phys. (a)*. – 1976. – Vol. B26. – P. 577–584.
220. *Koralewski M.* Ferroelectric phase transition of DTGS crystals under uniaxial pressure / M. Koralewski, B. Noheda, T. Iglesias [et al.] // *Phase Transitions*. – 1994. – Vol. 47, Part A. – P. 77–92.
221. *Koralewski M.* The effect of uniaxial pressure on the ferroelectric phase transition of DTGS / M. Koralewski, B. Noheda, G. Lifante [et al.] // *Solid State Commun.* – 1993. – Vol. 85, № 9. – P. 783–785.
222. *Koralewski M.* The effect of uniaxial pressure on the ferroelectric phase transition of TGSe crystals / M. Koralewski, J. Stankowska, T. Iglesias [et al.] // *Journal of Phys. Condens. Matter*. – 1996. – Vol. 8 (22). – P. 4079–4093.
223. *Krajewski T.* Ferroelasticity and internal friction in LiKSO_4 crystals / T. Krajewski, T. Breszewski, M. Kassem [et al.] // *Ferroelectrics*. – 1984. – Vol. 55. – P. 143–146.

224. *Kunishige A.* Crystalloptic study of phase transitions in LiRbSO_4 / A.Kunishige, H. Mashiyama // Journal of Phys. Soc. Japan. – 1987. – Vol. 56, № 9. – P. 3189–3195.
225. *Leitão U.* A optical study of LiKSO_4 crystals under uniaxial pressure / U. Leitão, A. Righi, P. Bourson [et al.] // Phys. Rev. – 1994. – Vol. 50, № 5. – P. 2754–2759.
226. *Levanyuk A.P.* Defects and Structural Phase Transitions / A.P. Levanyuk, A.S. Sigov. – N.Y.: Gordon and Breach, 1988.
227. *Levitskii R.R.* Isotopic effects in partially deuterated piezoelectric crystals of Rochelle salt / R.R. Levitskii, I.R. Zachek, A.P. Moina [et al.] // Condensed Matter Physics. – 2004. – Vol. 7, №1 (37). – P. 111–139.
228. *Levitskii R.R.* Dielectric, piezoelectric, and elastic properties of the Rochelle salt $\text{NaKC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$: A theory / R.R. Levitskii, I.R. Zachek, T.M. Vercholyak [et al.] // Phys. Rev. – 2003. – Vol. 67. – P. 174–182.
229. *Levitskii R.R.* Influence of the shear stress σ_4 on the physical properties of Rochelle salt / R.R. Levitskii, I.R. Zachek, A.P. Moina [et al.] // J. Phys. Studies. – 2003. – Vol. 7, № 1. – P. 106–113.
230. *Levitskii R.R.* Role of piezoelectricity in dielectric response of Rochelle salt type crystals / R.R. Levitskii, I.R. Zachek, T.M. Vercholyak [et al.] // Condensed Matter Physics. – 2003. – Vol. 6, № 2 (34). – P. 261–270.
231. *Lippincott E.* Dielectric and polarization studies on some materials / E. Lippincott, J. Stuntman // J. Phys.Chem. – 1964. – Vol .68. – P. 2926.
232. *Li Y.Y.* High-temperature incommensurate phase and superstructure of LiKSO_4 / Y.Y. Li // Solid State Communications. – 1984. – Vol. 51, № 6. – P. 355–358.
233. *Luspin Y.* Scattering angle and pressure dependences of Brillouin spectra in K_2SeO_4 / Y. Luspin, G. Hauret, A.M. Robinet [et al.] // Ferroelectrics Letters. – 1984. – Vol. 53. – P. 273–276.
234. *Massa N.E.* The Raman spectrum of K_2SeO_4 : effect of temperature, substitutional cations and stress / N.E. Massa, F.G. Ullman and J.R. Hardy // Ferroelectrics. – 1980. – Vol. 25. – P.601–604.
235. *Matthias B.T.* Ferroelectricity of Glycine Sulfate / B.T. Matthias, C.E. Miller, J.P. Remeika // Phys. Rev. – 1956. – Vol. 104, № 1. – P. 849–850.
236. *Matthias B.T.* Ferroelectricity in Ammonium Sulfate / B.T. Matthias, J.P. Remeika // Physical Review. – 1956. – Vol. 103, № 1. – P. 262.
237. *Mendes Filho J.* Phase transitions in LiKSO_4 / J. Mendes Filho, J.E. Moreira, F.E.A. Melo [et al.] // Solid State Commun. – 1986. – Vol.60, №3. – P.189–193.
238. *Mielcarek J. S.* Dielectric Properties of TGS crystals Admixedwith Amino-Methyl Phosphoric Acid / J.S. Mielcarek, J. Stankowska // Ferroelectrics. – 1988. – Vol. 81. – P. 95–98.
239. *Mielcarek S.* Dielectric Propertiesof TGS Crystals Doped with Haloacetamide / J. S. Mielcarek, J. Stankowska // Acta Phys. Polon. – 1987. – Vol. A72.– P. 691–696.
240. *Mijake M.* Phase transition of potassium sulphate, K_2SO_4 (III); thermodynamical and phenomenological study / M. Mijake and S.Iwai // Phys. Chem. Materials. – 1981. – Vol. 7, № 2. – P. 211–215.
241. *Milia F.* Metastable chaotic state in K_2ZnCl_4 / F.Milia // Physics Letters. – 1984. – Vol. 102 A, № 7. – P. 317–320.
242. *Mitsui T.* Theory of the ferroelectric effect in Rochelle salt / T. Mitsui // Phys. Rev. – 1958. – Vol. 111, № 5. – P. 1259–1267.

243. *Moina A.P.* Piezoelectric resonance and sound attenuation in the Rochelle salt $\text{NaKC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ / A.P. Moina, R.R. Levitskii, I.R. Zachek // *Phys. Rev.* – 2005. – Vol. 71 – P. 1341.
244. *Mori K.* Effect of two dimensional pressure on the Curie points of triglycine sulphate and Rochelle salt / K. Mori, M. Hayashi // *J. Phys. Soc. Jap.* – 1974. – Vol. 33, № 5. – P. 1396–1400.
245. *Moss T.S.* Optic properties of semiconductors / T.S.Moss. – London, 1961.
246. *Nakanishi N.* Pressure dependence of the birefringence in AgGaS_6 / N. Nakanishi, S. Yamamoto, T. Matsushashi [et al.] // *Phys. St. Solidi (b)*. – 2001. – Vol. 223. – P. 325–330.
247. *Narasimhamurty T.* Dielectric properties of Rochelle salt crystals / T. Narasimhamurty // *Phys. Review.* – 1969. – Vol. 186, № 3. – P. 945.
248. *Nelmes R.J.* The crystal structure of tetragonal KH_2PO_4 and KD_xPO_4 as a function of temperature / R.J. Nelmes, G.M. Meyer, J.E. Tibbals // *J.Phys. C.* – 1982. – Vol. 15. – P. 59–75.
249. *Nelmes R.J.* Structural studies of KH_2PO_4 and isomorphs as a function of temperature and pressure / R.I. Nelmes, J.E. Tibbals // *Ferroelectrics.* – 1981. – Vol. 39. – P. 1041–1044.
250. *Noda N.* Calorimetric measurements of the phase transition in Rochelle salt–ammonium Rochelle salt mixed crystals / N. Noda, R. Nozaki, Y. Shiozaki // *Phys. Rev.* – 2000. – Vol. B 62. – P. 12040–12044.
251. *Ohi K.* Ferroelectric phase transition in Rb_2SO_4 – $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ and Cs_2SO_4 – $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ mixed crystals / K. Ohi, J. Osaka and H. Uno // *J. Phys. Soc. Japan.* – 1978. – Vol. 44, № 2. – P. 529–536.
252. *O'Reilly D.E.* Deuteron Magnetic Resonance and Proton Relaxation Times in Ferroelectric Ammonium Sulfate / D.E. O'Reilly, T.Tsang // *The Journal of Chemical Physics.* – 1967. – Vol. 46, № 4. – P. 1291–1300.
253. *Oughstun K.E.* On the Lorentz-Lorenz formula and the Lorenz model of dielectric dispersion / K.E.Oughstun and N.A. Cartwright // *Optics Express.* – 2003. – Vol. 11, № 3. – P. 1541–1545.
254. *Peter E.* The effect of L- and DL-tryptophan admixtures on dielectric properties of TGS crystals / E. Peter and J. Stankowska // *Ferroelectrics.* – 2000. – Vol. 239. – P. 281–288.
255. *Pimenta M.A.* High-temperature phase transitions in LiKSO_4 / M.A. Pimenta, P. Echegut, G. Hauret // *Physical Review B.* – 1989. – Vol. 39, № 5 – P. 3361–3368.
256. *Pimenta M.A.* High-temperature phase transitions in LiKSO_4 : an infrared spectroscopy study / M.A. Pimenta, P. Echegut, F. Gervais // *J. Phys. C.: Solid St. Phys.* – 1986. – Vol. 19. – P. 5519–5527.
257. *Piskunowicz P.* Thermal conductivity of LiKSO_4 between 10 and 250 K / P. Piskunowicz, Z. Tylczycki, S. Mielcarek [et al.] // *Phys. St. Solidi (a)*. – 1999. – Vol.170, №1. – P.83–89.
258. *Press W.* Effect of hydrostatic pressure on the incommensurate phase of K_2SeO_4 / W. Press, C.F. Majkrzak, J.D. Axe [et al.] // *Phys. Rev. B.* – 1980. – Vol. 22, № 1. – P. 332–335.
259. *Quinn T.J.* A New Determination of the Stefan-Boltzmann Constant / T.J. Quinn, J.E.A. Martin. – Proceedings of PMFC II, NBS Special Publication, 1983. – 617p.

260. *Ravindran P.* Ground-state properties and relative stability between the $L1_2$ and DO_a phases of Ni_3Al by Nb substitution / P. Ravindran, G. Subramoniam, R. Asokamani // *Phys. Rev. B.* – 1996. – Vol. 53, № 3. – P. 1129–1137.
261. *Ray Hilton A.* The thermal change in the nondispersive infrared of refractive index of optical materials / A. Ray Hilton, C. Jones // *J. Applied Optics.* – 1967. – Vol. 6, № 9. – P. 1513–1517.
262. *Romanyuk M.O.* Crystal optical method for temperature measuring / M.O. Romanyuk, B.V. Andriyevsky, O. Kostetsky [et al.] // *Condensed Matter Physics.* – 2002. – Vol.5, №3(31). – P.579–586.
263. *Romanyk M.O.* Baric variations of the optical properties of Rochelle salt crystals / M.O. Romanyk, V. Yo. Stadnyk // *Ukr. J. Phys.* – 2006. – Vol. 51, № 10. – P. 979–985.
264. *Romanyk M.O.* New resources of the optical refraction method for phase transition investigation in dielectrics: K_2SO_4 and $LiKSO_4$ crystals / M.O. Romanyk, V.Y. Stadnyk // *Ferroelectrics.* – 1997. – Vol. 192, № 1–4. – P.209–219.
265. *Romanyk M.O.* The action of mechanical stress and other influences on birefringence inversion of $LiKSO_4$ and $(NH_4)_2BeF_4$ crystals / M.O. Romanyk, V.Y. Stadnyk // *Ferroelectrics.* – 1997. – Vol. 192, № 1–4. – P.235–241.
266. *Romanyk M.O.* The refractometry of the uniaxially stressed ferroelectrics / M.O. Romanyk, V.Y. Stadnyk // *Condensed Matter Physics.* – 1999. – Vol. 2, № 4 (20). – P. 711–720.
267. *Rush J.J.* Neutron inelastic scattering study of $(NH_4)_2SO_4$ crystals / J.J. Rush, T.I. Taylor // *Inelastic Scattering Neutron Solids Liquids.* – 1965. – Vol. 2. – P. 333–345.
268. *Sannikov D.G.* Incommensurate phase in ferroelectrics of K_2SeO_4 family under external shear stress / D.G. Sannikov and V.A. Golovko // *Ferroelectrics Letters.* – 1984. – Vol. 1. – P. 143–146.
269. *Sawada A.* Ferroelectric phase transition in $(NH_4)_2SO_4 - K_2SO_4$ mixed crystals / A. Sawada, S. Ohay, Y. Takagi [et al.] // *J. Phys. Soc. Japan.* – 1975. – Vol.38, №5. – P.1408–1414.
270. *Sawada A.* The origin of the ferroelectric phase transition in ammonium sulfate / A. Sawada, Y. Takagi and Y. Ishibashi // *J. Phys. Soc. Japan.* – 1973. – Vol. 34, № 3. – P. 748–754.
271. *Schempler E.O.* Neutron – Diffraction Study of the Structures of Ferroelectric and Paraelectric Ammonium Sulfate / E.O. Schempler, W.C. Hamilton // *The Journal of Chemical Physics.* – 1966. – Vol. 44, № 12. – P. 4498–4509.
272. *Scherf C.* Crystal structure analysis of the orthorhombic phase II of $KLiSO_4$ / C. Scherf, W. Paulus, G. Heger [et al.] // *Physica B.* – 2000. – Vol.3 – P. 276: 247–249.
273. *Shaman A.M.* Structural changes of $((NH_4)_{1-x}K_x)_2SO_4$ crystals / A.M. Shaman, S. Ahmed, R. Kamel [et al.] // *Phys. Stat. Sol. (a).* – 1987. – Vol.100. – P.115–119.
274. *Shimizu K.* Structural changes in the paraelectric phase of Rochelle salt / K. Shimizu, T. Kikuta, R. Nozaki [et al.] // *Ferroelectrics.* – 1999. – Vol. 222, № 1–4. – P. 243–247.
275. *Shiozaki Y.* Disordered feature in Rochelle salt / Y. Shiozaki, K. Shimizu, R. Nozaki // *Ferroelectrics.* – 2001. – Vol. 261. – P. 239–244.
276. *Slivka A.G.* The effect of external factors on dielectric permittivity of Rochelle salt: humidity, annealing, stresses, electric field / A.G. Slivka, V.M. Kedyulich, R.R. Levitskii [et al.] // *Condens Matter Phys.* – 2005. – Vol. 8. – P. 623.

277. *Smok P.* Band structure and optical properties of highly anisotropic $\text{LiBa}_2[\text{B}_{10}\text{O}_{16}(\text{OH})_3]$ decaborate crystal / P. Smok, I.V. Kityk, Y. Berdowski // *Physica B.* – 2003. – Vol. 328. – P. 163–172.
278. *Sorge G.* Optical investigations in LiKSO_4 single crystals in the temperature range between 150 up to 730 K / G. Sorge, H. Hempel // *Phys. Stat. Sol. (a).* – 1986. – Vol. 97. – P. 431–440.
279. *Stadnyk V.Y.* Absolute piezooptic constants of Rochelle salt crystals / V.Y. Stadnyk // *Crystallography Reports.* – 2000. – Vol. 45, № 5. – P. 833–838.
280. *Stadnyk V.Y.* Optical method of pressure measurements using the birefringence inversion / V.Y. Stadnyk, R.S. Brezvin, M.O. Romanjuk // *Functional materials.* – 1997. – Vol. 4, № 1. – P. 97–99.
281. *Stadnyk V.Y.* Influence of external factors on refractive properties of LiKSO_4 and $(\text{NH}_4)_2\text{BeF}_4$ / V.Y. Stadnyk, V.M. Gaba, N.A. Romanjuk // *Proc. SPIE.* – 1996. – Vol. 2795. – P. 265–270.
282. *Stadnyk V.Yo.* Temperature and baric changes in refractive indices of LiKSO_4 crystals / V.Yo. Stadnyk, O.S. Kushnir, R.S. Brezvin [et al.] // *Optics and Spectroscopy.* – 2009. – Vol. 106, № 4. – P. 614–620.
283. *Stadnyk V.Yo.* Piezooptic constants of Rochelle salt crystals / V.Yo. Stadnyk, M.O. Romanyuk, V.Yu. Kurlyak [et al.] // *Ukrainian Journal of Physical Optics.* – 2000. – Vol. 1, № 1. – P. 19–24.
284. *Stadnyk V.Y.* Piezooptic properties of $(\text{NH}_4)_2\text{BeF}_4$ crystals / V.Yo. Stadnyk, M.O. Romanyuk // *Phys. st. sol. (a).* – 1996. – Vol. 158. – P. 1–8.
285. *Stadnyk V.Yo.* The baric changes of the electron polarisability of LiRbSO_4 , LiKSO_4 and $(\text{NH}_4)_2\text{BeF}_4$ crystals / V.Yo. Stadnyk, M.O. Romanyuk // *Ferroelectrics.* – 2005. – Vol. 317. – P. 255–260.
286. *Stadnyk V.Yo.* The refractive properties of uniaxially stressed doped TGS crystals / V.Yo. Stadnyk, M.O. Romanyuk // *Ferroelectrics.* – 2005. – Vol. 317. – P. 287–291.
287. *Stadnyk V.Yo.* Effect of uniaxial pressure on the infrared spectra of $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ crystals / V.Yo. Stadnyk, M.O. Romanyuk, N.R. Tuzyak // *Physics of the Solid State.* – 2007. – Vol. 49, № 4. – P. 696–700.
288. *Stadnyk V.Y.* Birefringence of $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ crystals under the action of uniaxial pressures / V.Yo. Stadnyk, M.O. Romanyuk, M.R. Tuzyak [et al.] // *Crystallography Reports.* – 2008. – Vol. 53, № 6. – P. 1039–1043.
289. *Stadnyk V.Y.* The influence of uniaxial pressure on birefringence of $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ crystals / V.Yo. Stadnyk, M.O. Romanyuk, M.R. Tuzyak [et al.] // *Ukr. J. Phys.* – 2009. – Vol. 54, № 6. – P. 587–593.
290. *Stadnyk V.Y.* Behaviour of an isotropic point of LiKSO_4 crystals / V.Yo. Stadnyk, M.O. Romanyuk, V.F. Vachulovych // *Acta Polonica Physica.* – 1993. – Vol. 83, № 4. – P. 469–475.
291. *Stankowska J.* Correlation between the dielectric properties and crystallographic structure of D-serine admixed TGS crystals / J. Stankowska, Z. Bochynski, A. Czarnecka [et al.] // *Ferroelectrics.* – 1991. – Vol. 124. – P. 55–60.
292. *Stankowska J.* Dielectric properties and domain structure of L and DL serine admixed triglycine sulphate crystals / J. Stankowska, A. Czarnecka, A. Dratwinska // *Ferroelectrics.* – 1993. – Vol. 140. – P. 65–70.

293. *Stankowska J.* The influence of serine admixture on dielectric properties of triglycine sulphate crystals / J. Stankowska, A. Czarnecka and G. Kwitkowska // *Ferroelectrics*. – 1990. – Vol. 108. – P. 325–330.
294. *Stankowska J.* The influence of L-valine and L-threonine on the domain structure of the TGS crystals / J. Stankowska, A. Czarnecka and S. Mielcarek // *Ferroelectrics*. – 1995. – Vol. 172. – P. 221–225.
295. *Stankowska J.* The effect of D-Phenylalanine admixture on dielectric properties and domain structure of TGS crystals / J. Stankowska, E. Peter and A. Czarnecka // *Ferroelectrics*. – 1997. – Vol. 190. – P. 71–76.
296. *Stankowska J.* The effect of D- and DL-tyrosine admixture on dielectric properties of TGS crystals / J. Stankowska, E. Peter // *Ferroelectrics*. – 2002. – Vol. 269: – P. 905–910.
297. *Stankowska J.* Verification of the Curie Point Pressure Coefficient Tensor for TGS, TGF and TGSe / J. Stankowska, I. Polowinko, J. Stankowski // *Ferroelectrics*. – 1978. – Vol. 21, № 1–4. – P. 529–530.
298. *Stetsiv R.Ya.* Band electron spectrum and optical properties of KDP-crystals under the external hydrostatic pressure / R.Ya. Stetsiv // *Condens. Matter Physics*. – 1999. – Vol. 2, № 1 (17). – P. 173–184.
299. *Steurer W.* Phase transitions in LiRbSO₄ / W. Steurer, H. Wittmann, H. Jagodzinski // *Acta Cryst.* – 1986. – Vol. B-42. – P. 11–16.
300. *Strukov B.A.* The order of the commensurate-incommensurate phase transition in (NH₄)₂BeF₄ crystals / B.A. Strukov, P.S. Smirnov // *Ferroelectrics*. – 1986. – Vol. 66. – P. 85–88.
301. *Sunctuary R.* Electrooptic properties of Rb₂ZnCl₄ in the incommensurate and ferroelectric phases / R. Sunctuary, P. Gunter // *Phys. Stat. Sol. (a)*. – 1984. – Vol. 84. – P. 103–111.
302. *Teixeira A. M. R.* Pressure Raman spectra of LiK_{0.8}(NH₄)_{0.2}SO₄ / A. M. R. Teixeira, P. T. C. Freire, J. M. Sasaki [et al.] // *Journal of Raman Spectr.* – 2001. – Vol. 32, № 8. – P. 689–693.
303. *Teixeira A.M.R.* High-pressure Raman study of L-alanine crystal / A.M.R. Teixeira, P.T.C. Freire, A.J.D. Moreno [et al.] // *Solid State Commun.* – 2000. – Vol. 116, № 7. – P. 405–409.
304. *Tibbals J.E.* The *p*–*T* dependence of the crystal structure KDP and DKDP above *T_c* / J.E. Tibbals, R.I. Nelmes // *J. Phys. C*. – 1982. – Vol. 15. – P. L848–L853.
305. *Torrie B.H.* Raman and Infrared studies of the ferroelectric transition in ammonium sulphate / B.H. Torrie, C.C. Lin, O.S. Binbrek // *J. Phys. Chem. Solids*. – 1972. – Vol. 33. – P. 697–709.
306. *Tomaczewski P.E.* X-ray scattering study of the low-temperature phase transitions in LiKSO₄ / P.E. Tomaczewski, K. Lukaczewicz // *Phase transitions*. – 1983. – Vol. A4. – P. 37–46.
307. *Tsay Y.* Theory of the temperature derivatives of the refractive index in transparent crystals / Y. Tsay, B. Bendow, S. Mitra // *Phys. Rev.* – 1973. – Vol. B 8, № 6. – P. 2688–2696.
308. *Tylczynski Z.* Influence of uniaxial stress on ultrasonic wave propagation near the phase transition in a TGSe crystal / Z. Tylczynski, A.D. Karaev, B. Mroz // *Journal of Phys. Condens. Matter*. – 2000. – Vol. 12 (31). – P. 7133–7147.

309. *Tylczynski Z.* Splitting of the phase transition in TGSe crystal under uniaxial stress / Z.Tylczynski, A.D. Karaev, B. Mroz // *Ferroelectrics Letters.* – 2000. – Vol.28 (1–2). – P.11–20.
310. *Uesu Y.* X-ray dilatometric study of phase transition of ferroelectric $(\text{NH}_4)_2\text{BeF}_4$ / Y. Uesu, J. Ogawa, N. Hanami [et al.] // *Phys. St. Sol. (a).* – 1981. – Vol. 67, № 4. – P. 693–699.
311. *Unruh H.G.* Light scattering studies of phase transitions of $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ -type crystals / H.G.Unruh, E.Sailer, H.Hussinger [et al.] // *Solid State Communications.* – 1978. – Vol.25, №11. – P.871–874.
312. *Unruh H.G.* The spontaneous polarization of $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ // H.G. Unruh / *Solid State Communications.* – 1970. – Vol. 8, № 23. – P. 1951–1954.
313. *Vergnoux A.-M.* Dispersion de birefringence du sel de Seignette dans le visible et le proche infrarouge / A.-M. Vergnoux, J. Blanc, R. Vierne // *Comptes Rendus Acad.* – 1957. – Vol. 244, № 5. – P. 580–582.
314. *Volkov A.A.* Low-temperature transformation of the relaxational soft modes in Rochelle salt type crystals / A.A. Volkov, G.V. Kozlov, E.B. Kryukova [et al.] // *Zh. Eksp. Teor. Fiz.* – 1986. – Vol. 90, № 1. – P. 192–200.
315. *Vtyuirin A.N.* Raman scattering study of pressure induced phase transition in $(\text{NH}_4)_3\text{GaF}_6$ crystals / A.N. Vtyuirin, A. Bulou, A.S. Krylov [et al.] // *Solid State Physics.* – 2001. – Vol. 43. – P. 2307–2311.
316. *Wempel S.* Structure and molar refraction and its wavelength dependence / S.Wempel, M. Di Domenico // *Phys. Rev. Letters.* – 1969. – Vol.23. – P. 1156–1164.
317. *Yoshihara A.* Dielectric measurements of phase transition in ammonium sulfate / A.Yoshihara, T.Fujimura, K. Kamiyoshi // *Phys. St. Solidi (a).* – 1976. – Vol. 34. – P. 369–374.
318. *Žekš B.* Microscopic model for the ferroelectric transition in LiKSO_4 / B. Žekš, B.B. Lavrenčič, R. Blinc // *Phys.St.Sol. (b).* – 1984. – Vol. 122. – P. 399–404.
319. *Zhang G.* Time dependence of the soliton density in K_2ZnCl_4 . Dielectric evidence for pair annihilation in the intrinsic chaotic state / G.Zhang, S.L.Qiu, M. Dutta // *Solid State Commun.* – 1985. – Vol. 55, № 4. – P. 275–277.

Наукове видання

**В. Й. Стадник,
М. О. Романюк,
Р. С. Брезвін**

ЕЛЕКТРОННА ПОЛЯРИЗОВАНІСТЬ ФЕРОЇКІВ

Монографія

Редактор *Л. М. Макітринська*
Коректор *Ю. А. Бурка*
Технічний редактор *С. З. Сенік*
Комп'ютерне верстання *Н. М. Лобач, Н. В. Буряк*

Формат 70x100/16. Умовн. друк. арк. 12,4. Тираж 300 прим. Зам.
Львівський національний університет імені Івана Франка
вул. Університетська, 1, м. Львів, 79000
Свідоцтво про внесення суб'єкта видавничої справи
до Державного реєстру видавців, виготівників
і розповсюджувачів видавничої продукції.
Серія ДК № 3059 від 13.12.2007 р.

Видруковано у книжковій друкарні «Коло»
вул. Бориславська, 8, м. Дрогобич, Львівської обл., 82100
Свідоцтво суб'єкта видавничої справи
до Державного реєстру видавців, виготівників
і розповсюджувачів видавничої продукції
Серія ДК № 498 від 20.06.2001 р.