Міністерство освіти і науки України
Львівський національний університет імені Івана Франка

Міністерство освіти і науки України
Львівський національний університет імені Івана Франка

Кваліфікаційна наукова
праця на правах рукопису

Стахура Володимир Богданович

УДК 535.323, 535.35, 537.226, 548.0

ДИСЕРТАЦІЯ

ОПТИКО-ЕЛЕКТРОННІ ВЛАСТИВОСТІ ОДНОВІСНО ЗАТИСНУТИХ НЕСУМІРНО МОДУЛЬОВАНИХ КРИСТАЛІВ Rb_2ZnCl_4

01.04.10 - фізика напівпровідників і діелектриків
10 Природничі науки

Подається на здобуття наукового ступеня кандидата фізико-математичних наук. Дисертація містить результати власних досліджень. Використання ідей, результатів і текстів інших авторів мають посилання на відповідне джерело

_____В.Б. Стахура
(підпис)

Науковий керівник Курляк Василь Юрійович, кандидат фізико-математичних наук, доцент

Львів – 2018

АНОТАЦІЯ

Стахура В.Б. **Оптико-електронні властивості одновісно затиснутих несумірно модульованих кристалів Rb_2ZnCl_4.** – Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата фізико-математичних наук за спеціальністю 01.04.10 «Фізика напівпровідників і діелектриків». – Львівський національний університет імені Івана Франка, МОН України, Львів, 2018.У роботі досліджено температурні, спектральні й баричні залежності двопроменезаломлення Δn_i кристалів Rb_2ZnCl_4 і встановлено, що воно є чутливим до дії одновісних тисків. Останні індукують у кристалі новий ізотропний стан. Використовуючи баричні залежності Δn_i, досліджено спектральні й температурні залежності п'єзооптичних констант π^0_{im}. Виявлено, що вони володіють незначною дисперсійною залежністю, а у точці ФП T_c = 192 К мають значні аномалії.

Кристали тетрахлорцинкату рубідію (ТХЦР) Rb_2ZnCl_4 є типовим прикладом одномірно модульованої несумірної системи типу A_2BX_4. Вони зазнають послідовності ФП парафаза-несумірна-сумірна сегнетофаза. Високотемпературна фаза I кристалу ТХЦР є параелектричною з просторовою групою *Pnam*, подібно до кристалів групи β-K_2SO_4. Проміжна фаза (T_c = 192 К < T < T_i = 302 К) є несумірно модульованою в *a*-напрямі з хвильовим вектором $q = (1 - \delta)\boldsymbol{a}^*/3$. Низькотемпературна фаза ($T < T_c$) є невласною сегнетоелектричною зі спонтантанною поляризацією вздовж *b*-осі і потроєним параметром елементарної комірки уздовж псевдо гексагональної *a*-осі.

Ці кристали володіють сегнетоелектричними, сегнетоеластичними та іншими цікавими фізичними властивостями. Сукупність характеристик кристала разом з простотою технології вирощування роблять його цікавим об'єктом дослідження. У роботі методом повільного випаровування з водного розчину синтезовано монокристали Rb_2ZnCl_4 хорошої оптичної якості

Уперше встановлено, що одновісні напруження зміщують положення точок фазових переходів (ФП) по температурній шкалі у різні напрями залежно від напряму стискання. Побудовано фазову температурно-баричну діаграму кристала Rb_2ZnCl_4, з якої виявлено, що за тисків $\sigma_c \sim 18{,}3 \pm 0{,}5$ кбар і температури $T \sim 28{,}3 \pm 0{,}1$ К в кристалі зникне несумірна фаза і матиме місце ФП параелектрична–сегнетоелектрична фази.

Досліджено спектральні, температурні та баричні залежності показників заломлення $n_i(\lambda)$ і показано, що одновісне стискання не змінює характеру кривих $n_i(\lambda)$ і $n_i(T)$, а тільки величини $dn_i/d\lambda$ та dn_i/dT. Розраховані баричні залежності електронної поляризовності α_i, рефракції R та параметрів УФ осциляторів (λ_{0i}, B_{1i}). Установлено, що одновісне стискання збільшує R та α_i. Показано, що зростання n_i під впливом одновісного тиску головно обумовлено збільшенням рефракцій (~65 %) за рахунок зміни ширини забороненої зони E_g та довгохвильового зміщення максимуму смуги УФ поглинання та густини ефективних осциляторів (~35 %) кристала ТХЦР.

Розраховано зонну структуру кристалів Rb_2ZnCl_4 та встановлено, що валентна зона володіє слабкою дисперсією у k-просторі, тоді як зона провідності – значною дисперсією. Область найвищої дисперсії зон локалізована поблизу центру зони Бріллюена – точка Г. Визначено значення найменшої прямої забороненої щілини (точка Г). У зоні провідності виявлено 4 підзони, які головно формуються s-станами рубідію та цинку. Останні локалізовані поблизу точки Z зони Бріллюена і гібридизовані з p-станами хлору. Розраховано атомну заселеність складових компонент, довжину і ступінь заселеності найкоротших атомних зв’язків в кристалі Rb_2ZnCl_4.

На основі залежностей дійсної та уявної частини комплексної діелектричної проникності за допомогою дисперсійних співвідношень Крамерса–Кроніга розраховано спектральні залежності показників заломлення $n_i(\lambda)$ і двопроменезаломлення Δn_i та проведено їх порівняння з

експериментальними даними. Встановлено, що дисперсія ($\partial n/\partial\lambda < 0$) та характер анізотропії ($n_a > n_c > n_b$) зберігається однаковим в обох випадках.

Ключові слова: дисперсія, показник заломлення, двопроменезаломлення, ізотропна точка, одновісні тиски, п'єзооптичні коефіцієнти, зонна структура, зона провідності, густина станів, фазові переходи, діаграма фазового стану.

ABSTRACT

Stakhura V.B. **The optoelectronic properties of uniaxially clamped incommensurate modulated Rb_2ZnCl_4 crystals. –** Qualification scientific work with the manuscript copyright.

The thesis for a candidate of physical-mathematical science degree in specialty 01.04.10 "Physics of semiconductors and dielectrics". – Ivan Franko National university of Lviv, Ministry of Science and Education of Ukraine, Lviv, 2018.

In the work the temperature, spectral and pressure dependences of birefringence Δn_i of Rb_2ZnCl_4 crystals have been studied and the dependence of birefringence from uniaxial pressures has been found. The latter induce a new isotropic state in the crystal. Using the pressure dependences, the spectral and temperature dependences of the piezooptical coefficients are investigated. It has been found that they have small dispersion dependence and significant anomalies at phase transition temperature T_c = 192 K.

It has been obtained that the uniaxial stresses shift the temperature of phase transitions on the temperature scale in different directions depending on the direction of compression. The temperature-pressure phase diagram of the crystal has been constructed. From which it has been found that incommensurate phase disappear and paraelectric- ferroelectric phase transition occurs at the pressure $\sigma_c \sim 18{,}3 \pm 0{,}5$ kbar and the temperature $T \sim 28{,}3 \pm 0{,}1$ K.

The spectral, temperature and pressure dependences of the refractive indices $n_i(\lambda)$ have been studied and it has been shown that the uniaxial compression does not change the properties of curves $n_i(\lambda)$ and $n_i(T)$, but change the

quantities $dn_i/d\lambda$ and dn_i/dT. Pressure dependences of electron polarization α_i,, refraction R and parameters of ultraviolet oscillators (λ_{0i}, B_{1i}) have been calculated. It has been found that the uniaxial compression increases R and α_i. It was shown that increasing of n_i because of the uniaxial pressure was mainly due to increasing of refractions (~65%) because of the change of band gap Eg and the long-wave shift of the ultraviolet absorption band maximum and the density of effective oscillators (~ 35%) of the Rb_2ZnCl_4 crystal.

The band structure of Rb_2ZnCl_4 crystals has been calculated using two approximation of the exchange-correlation potential (generalized gradient approximation (GGA) and local density (LDA)) in the basis of plane waves. It has been found that energy levels of valence band have weak dispersion in the k-space, while the energy levels of conduction band have significant dispersion. The highest dispersion of energy states is localized near the center of the Brillouin zone, at Γ point. The value of the smallest direct band gap (at Γ point) has been determined. In the conduction band, 4 subbands has been found. The subbands are mainly formed by s-states of Rubidium and Zinc. These states are localized near the Z point of the Brillouin zone and hybridized with the p-states of Chlorine.

The atomic population of the components, the length and degree of population of the shortest atomic bonds in the Rb_2ZnCl_4 crystal have been calculated. It has been shown that the maximum population of Zn-Cl bond in $ZnCl_4$ tetrahedron is 0.56, which confirms the high covalence of Zn-Cl bonds.

On the basis of the dependences of the real and imaginary parts of the complex dielectric permittivity, using the Kramers-Kronig dispersion relations, the spectral dependences of the refractive indices $n_i(\lambda)$ and birefringence Δn_i have been calculated and compared with experimental data. It has been established that the dispertion ($\partial n/\partial\lambda < 0$) and the character of anisotropy ($n_a > n_c > n_b$) remain the same in both cases.

Keywords: refractive index, isotropic point, optical spectra, birefringence, uniaxial pressures, piezooptic coefficients, calculations of the band structure, conduction band, density of states, phase transition, phase diagram.

СПИСОК ПУБЛІКАЦІЙ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

1. Kurlyak V. Yu., Stadnyk V.Yo., Bovgyra O.V., *Stakhura V. B.* Piezooptic properties of incommensurately modulated Rb_2ZnCl_4 crystals // Optics and Spectroscopy. – 2015. – V. 118, № 4. – C. 547–551

2. Kurlyak V. Yu., Stadnyk V.Yo., *Stachura V. B.* Temperature-pressure phase diagram of Rb_2ZnCl_4 crystals // Journal in Applied Spectroscopy. – 2015. – V. 82, № 2. – P. 228–233.

3. Andriyevsky B., Kurlyak V. Yu., Stadnyk V. Y., Romanyuk M. O., *Stakhura V.*, Piasecki M.. Electronic band structure and related properties of Rb_2ZnCl_4crystals at different hydrostatic pressures // Computational Materials Scince – 2015. – V. 111. – P. 257-262.

4. Kurlyak V. Yu., Stadnyk V. Y., *Stakhura V.*, Kohut Z. O. Birefringence of mechanically stressed Rb_2ZnCl_4 crystals // Crystallography Reports. – 2015. – V. 60, № 6. – P. 929-934.

5. Курляк В.Ю., Стадник В.Й., *Стахура В.Б.* Показники заломлення одновісно затиснутих кристалів Rb_2ZnCl_4 в околі фазових переходів // Журнал фіз. дослід. – 2015. – Т.19, № 1/2. – С.1703-1 – 1703-6.

6. Курляк В., Бовгира О., Стадник В., Матвіїшин І., *Стахура В.*, Карплюк Л. Зонна структура кристалів Rb_2ZnCl_4 у параелектричній фазі // Електроніка та інформаційні технології. – 2015. – № 5. – С.22-32.

7. Andriyevsky B., Kurlyak V. Yu., Stadnyk V.Y., Romanyuk M.O., *Stakhura V. B.* Electronic-and-optical properties of Rb_2ZnCl_4 crystals // Zeszyty Naukowe Wydziału Elektroniki i Informatyki. – 2015. –№ 8. – P. 5-14.

8. Stadnyk V. Y., *Stakhura V. B.*, Andrievskii B. V. Rerfactometry of Rb_2ZnCl_4 crystals under uniaxial pressure // Optics and spectroscopy. – 2017. – V. 122, № 6. – C. 995–1001.

9. *Стахура В.Б.*, Курляк В.Ю., Стадник В.Й. Рефрактометрія одновісно затиснутих кристалів Rb_2ZnCl_4. // Тези доповідей міжн. конф. мол. учених і аспірантів, 18-22. 05. 2015 р., Ужгород. – С. 218-219.

10. *Stakhura V. B.*, Kurlyak V. Yu., Stadnyk V. Y., Karplyuk L. T., Matviishyn I. M. Influence of pressure on optical parameters of Rb_2ZnCl_4 crystals // Proceedings VIII Inter. workshop RNAOPM 2016. Lutsk-Lake “Svityaz”. Ukraine. 1-4. 06.2016. – P.23-25.

11. *Stakhura V. B.*, Andriyevsky B. V., Stadnyk V. Yo., Kurlyak V. Yu. and Lepska M. M. // Optical - electronic parameters of Rb_2ZnCl_4 crystals Proceedings XII Inter. Scien. Conf. "Electronics and Applied Physics" – Kyiv, Ukraine, 19-22.10.2016. – P. 30-32.

12. *Stakhura V. B.*, Kurlyak V. Yu., Stadnyk V. Yo. and Karplyuk L. T. Piezo-optical parameters of Rb_2ZnCl_4 crystals // Proceedings XVI International Young Scientists Conference on Applied Physics – Kyiv, Ukraine, 15-18.06.2016. – P. 111-113.

13. *Стахура В. Б.*, КурлякВ. Ю., Стадник В. Й., Карплюк Л. Т. Анізотропія показників заломлення кристалів Rb_2ZnCl_4 // Міжн. конф. ЕВРИКА-2017. Тези доповідей. – В 16.

14. Матвіїв Р., *Стахура В.*, Стадник В. Баричні зміни рефрактивних параметрів кристалів Rb_2ZnCl_4 // Міжн. конф. ЕВРИКА-2018. Тези доповідей. – В 11.

ЗМІСТ

ВСТУП 10

1. Літературний огляд 15

1.1. Властивості несумірних фаз діелектричних кристалів 15

1.2. Фізичні властивості кристалів Rb_2ZnCl_4 24

1.3. Особливості поведінки рефрактивних властивостей кристалів Rb_2ZnCl_4 28

1.4. Двопроменезаломлення кристалів Rb_2ZnCl_4 30

1.5. Спектральні залежності двопроменезаломлення ізоморфних кристалів K_2ZnCl_4 38

РЕЗУЛЬТАТИ ТА ВИСНОВКИ ДО РОЗДІЛУ 1 47

2. Методика досліджень 48

2.1. Синтез кристалів 48

2.2. Методика дослідження спектральних та температурних залежностей показників заломлення та двопроменезаломлення 50

2.3. Методика дослідження баричних змін двопроменезаломлення кристалів 58

2.4. Визначення п’єзооптичних властивостей кристалів 60

2.5. Оптико-інтерференційні дослідження кристалів 65

РЕЗУЛЬТАТИ ТА ВИСНОВКИ ДО РОЗДІЛУ 2 69

3. Баричні зміни двопроменезаломлення кристалів Rb_2ZnCl_4 70

3.1. Вплив одновісного навантаження на двопроменезаломлення кристалів Rb_2ZnCl_4 70

3.2. П’єзооптичні властивості несумірно модульованих кристалів Rb_2ZnCl_4 80

РЕЗУЛЬТАТИ ТА ВИСНОВКИ ДО РОЗДІЛУ 3 86

4. Рефрактивні параметри одновісно навантажених кристалів Rb_2ZnCl_4 87

4.1. Баричні зміни показників заломлення кристалів Rb_2ZnCl_4 87

4.2. Феномонологічний аналіз температурних змін показників заломлення кристалів Rb_2ZnCl_4 94

4.3. Анізотропія показників заломлення кристалів Rb_2ZnCl_4 101

4.4. Аналіз внесків від ультрафіолетових та інфрачервоних осциляторів у температурні, баричні й дисперсійні зміни показників заломлення кристалів Rb_2ZnCl_4 108

РЕЗУЛЬТАТИ ТА ВИСНОВКИ ДО РОЗДІЛУ 4 115

5. Оптико-електронні властивості кристалів Rb_2ZnCl_4 117

5.1. Структурні параметри кристалів Rb_2ZnCl_4 117

5.2. Зонно-енергетична структура кристалів Rb_2ZnCl_4 122

5.3. Оптичні константи кристалів ТХЦР 127

РЕЗУЛЬТАТИ ТА ВИСНОВКИ ДО РОЗДІЛУ 5 134

ОСНОВНІ РЕЗУЛЬТАТИ ТА ВИСНОВКИ 136

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ 139

ДОДАТОК А 151

ВСТУП

Актуальність теми. Нелінійні діелектричні кристали останнім часом широко застосовують в якості елементів нелінійної оптики; для запису, відтворення та обробки інформації; як індикатори фізичних полів та генератори ультразвуку. Використання цих кристалів ґрунтується в основному на їхній анізотропії і пов'язаних з нею ряду властивостей, що не проявляються в ізотропних кристалічних чи аморфних середовищах. На цих матеріалах недавно відкрито нові явища, досліджуються фазові переходи (ФП) оптичними методами.

У даній дисертаційній роботі ставилось питання про дослідження зміни електронної поляризовності кристалу тетрахлорцинканату рубідію (ТХЦР) Rb_2ZnCl_4 в широкому спектральному і температурному діапазонах, а також внаслідок дії одновісного тиску. Відомо, що електронна підсистема кристалів є визначальною за низку їхніх фізичних властивостей – надпровідність, магнетизм, хімічний зв'язок та ін. Вплив зовнішніх чинників на електронну підсистему кристалів та її реакції досліджені однобоко, що зумовлено її інтегральною залежністю від багатьох факторів (осциляторів).

Останнім часом активно досліджують параметричні ефекти та вплив зовнішніх чинників (електромагнітні поля, гідростатичні тиски, радіаційне й ультрафіолетове опромінення) на фізичні властивості кристалів з інверсією знаку двопроменезаломлення (ІЗД). Температурно-спектральні діаграми ІЗД було запропоновано використати для задання і вимірювання температури та створення реперних температурних точок. Ці роботи започатковані у Львівському національному університеті імені Івана Франка. Поряд з пошуком нових кристалів досліджувались відомі кристали на стійкість точки ІЗД щодо відпалу зразків, термоциклювання, впливу домішок, дефектів і зовнішніх полів. Важливим є пошук нових кристалів, які б охоплювали ще не освоєні області температур, доступні області спектру, були дешевими та зручними технологічно.

У даній роботі об’єктом дослідження обрано один з класичних сегнетоелектриків – кристал ТХЦР. Попередньо досліджено спектральні залежності двопроменезаломлення та показників заломлення механічно вільного кристалу. Відомостей щодо впливу одновісного механічного тиску на температурні й спектральні залежності показників заломлення, двопроменезаломлення, а також поведінку ФП немає. Тому цікаво встановити вплив одновісних тисків уздовж різних кристалофізичних осей впливають на спектральні та температурні зміни показників заломлення та двопроменезаломлення; можливість індукування ізотропного стану; а також особливості температурно-баричних, температурно-спектральних та барично-спектральних залежностей параметрів оптичної індикатриси.

Тому завданням даної роботи було дослідження впливу одновісних механічних тисків на оптико-спектральні властивості у видимій ділянці спектру; можливість індукування ізотропного стану та перехресні температурно-баричні зміни властивостей кристалів Rb_2ZnCl_4.

Зв’язок з науковими програмами, планами, темами. Дисертаційна робота безпосередньо пов’язана з держбюджетними фундаментальними дослідженнями, які проводились в лабораторіях кристалооптики та вакуумного ультрафіолету Львівського національного університету імені Івана Франка за проектами Міністерства освіти і науки України:

- «Рефрактивні параметри монокристалічних і нанорозмірних фероїків під впливом зовнішніх полів» (2012 – 2015 рр.), яку виконували без фінансування у межах робочого часу викладачів ;
- ФзФ-53 «Нові матеріали функціональної електроніки на основі напівпровідникових та діелектричних кристалів груп A_4BX_6 та A_2BX_4» (номер державної реєстрації 0117U001231, 2017-2019 рр.);
- Ф76/77-2017 «Синтез нового класу кристалічних матеріалів групи A_2BX_4 та дослідження перспектив їх ефективного застосування у приладах управління електромагнітним випромінюванням» (номер державної реєстрації 0117U007199, 2017-2018 рр.).
- «Багатоколірні люмінесцентні наномаркери для біомедичних досліджень» (номер державної реєстрації 0116U008071, 2016-2018 рр.).

Мета дисертаційної роботи: Встановлення природи параметричних ефектів та особливостей зонної структури діелектричних кристалів.

- **Об'єкт дослідження:** діелектричні кристали Rb_2ZnCl_4.
- **Предмет дослідження:** процеси трансформації оптико-електронних параметрів, зонно-енергетична структура діелектричних кристалів Rb_2ZnCl_4 за умов одновісних тисків.

Для досягнення цієї мети потрібно було вирішити наступні основні завдання:

1. Синтез кристалів Rb_2ZnCl_4. та встановлення їхньої просторової симетрії.
2. З'ясувати вплив одновісного механічного навантаження на температурні та спектральні залежності двопроменезаломлення кристалів Rb_2ZnCl_4.
3. Вивчити вплив одновісного механічного навантаження на температурні та дисперсійні залежності показників заломлення; розрахувати параметри їх ефективних УФ та ІЧ осциляторів, електронну поляризовність та рефракції.
4. Визначити баричні зміщення точок фазових переходів параелектрична-несумірна-сумірна фази досліджуваних кристалів.
5. Встановити спектральні та температурні зміни п'єзооптичних коефіцієнтів в околі точок ФП.
6. Розрахувати та вивчити вплив одновісного навантаження на зонно-енергетичну структуру кристалів.
7. Встановити можливості практичного застосування.

У роботі використано такі **методи дослідження**: вирощування кристалів з водного розчину; дилатометрія; методи Обреїмова (імерсійний, інтерференційний та фотографічний) визначення показників заломлення та двопроменезаломлення; поляризаційно-оптичний та метод півхвильових напружень визначення п'єзооптичних констант; комп'ютерні методи розрахунку фізичних параметрів (зонної структури, параметрів формули Зельмейєра, оптичних констант). Низку результатів отримано за рахунок автоматизації експерименту та комп'ютерного керування вимірювань.

Наукова новизна одержаних результатів визначається тим, що у роботі:

- з'ясовано впливи одновісних механічних навантажень на спектральні (300…800 нм) і температурні зміни (77…295 К) показників заломлення і двопроменезаломлення кристалів Rb_2ZnCl_4, виявлено значну баричну деформацію оптичної індикатриси;
- встановлено баричні зміни кристалооптичних параметрів, електронної поляризовності та рефракцій;
- визначено ступінь анізотропії показника заломлення і показано, що його суттєве збільшення в районі T_c свідчить про значне зростання кількості солітонів та їх закріплення дефектами кристалічної ґратки кристала
- розраховано зонну структуру кристалів Rb_2ZnCl_4 з використанням двох апроксимацій обмінно-кореляційного потенціалу (узагальненої градієнтної апроксимації (GGA) та локальної густини (LDA)) у базисі плоских хвиль. Встановлено, що зони валентного комплексу володіють слабкою дисперсією у *k*-просторі, тоді як зони провідності – значною дисперсією.
- визначено вплив одновісного механічного тиску на точки фазових переходів кристалів Rb_2ZnCl_4; побудовано σ-T–діаграму, що дає можливість баричного регулювання температурного інтервалу існування несумірної фази.

Практичне значення одержаних результатів:

- удосконалено методику дослідження впливу одновісних механічних навантажень на двопроменезаломлюючі властивості кристалів в широкому спектральному та температурному діапазонах;
- встановлено можливість індукованого існування ІЗД кристалів у разі прикладання одновісних тисків уздовж різних кристалофізичних напрямів;
- виявлена барична зміна двопроменезаломлення досліджуваних кристалів може бути використана для створення оптичних елементів сенсорів температури та тиску.

Особистий внесок здобувача у працях (64, 66, 67, 73, 75, 105, 106, 107, 108, 118, 119, 120, 124, 125) полягає у: пошуку та організації предмету наукових досліджень, вибору актуальності тематики наукових досліджень, постановці експериментів по синтезу кристалів, вимірюванні температурних та спектральних залежностей показників заломлення і двопроменезаломлення, дослідженню впливу одновісного механічного тиску на двопроменезаломлюючі властивості та безпосередній участі у них, науковому обґрунтуванні публікованих експериментальних результатів, тлумаченні фізичних механізмів та процесів.

Апробація результатів дисертації. Результати досліджень, подані в роботі, доповідались й обговорювались на: Міжнародній науковій конференції молодих учених і аспірантів (Ужгород, Україна, 18-22 травня 2015 р.); XII міжнародній науковій конференції «Electronics and Applied Physics» (Київ, Україна, 19-22 жовтня 2016); XVI міжнародній науковій конференції модих вчених з прикладної фізики (Київ, Україна, 15-18 червня 2016); VIII міжнародному семінарі RNAOPM 2016 (Луцьк, Україна, 1-4 червня 2016); міжнародних наукових конференціях студентів і молодих науковців з теоретичної та експериментальної фізики «Еврика – 2016», «Еврика – 2017» і «Еврика – 2018» (Львів, Україна); щорічних звітних наукових конференціях Львівського національного університету імені Івана Франка (2014-2018 рр.).

Публікації. За матеріалами дисертаційної роботи опубліковано 14 праць. З них 6 статей у реферованих виданнях, 2 статті у виданнях України та 6 тез доповідей на конференціях та семінарах.

Структура та об’єм дисертації. Дисертаційна робота складається зі вступу, п’яти розділів, висновків і списку цитованої літератури. Вона містить 152 сторінки, 52 рисунка, 7 таблиць, 125 бібліографічних посилань.

РОЗДІЛ 1
ЛІТЕРАТУРНИЙ ОГЛЯД

1.1. Властивості несумірних фаз діелектричних кристалів

Несумірно модульовані кристали – це такі кристали, в яких у певному інтервалі температур між вихідною невпорядкованою і упорядкованою фазами виникає промодульована надструктура з періодом, який не є кратним до періоду кристалічної ґратки. Відношення цих періодів, яке залежить від зовнішніх чинників, є ірраціональним числом. Відсутність трансляційної періодичності несумірної структури в напрямках модуляції означає, що ця структура не є кристалічною в звичайному сенсі і її не описують в рамках 230 просторових груп. Тобто, стан кристалів з несумірною фазою (НФ) частково можна вважати проміжним між невпорядкованим і впорядкованим станами.

М'яка мода в НФ має місце не в точках Ліфшиця, для яких $\frac{k_c}{a^*} = 0, \frac{1}{2}, \frac{1}{3}, \ldots$ (де $a^* = \frac{2\pi}{a}$ – вектор оберненої ґратки), а в точках $k_0 = k_c - k_i$ ($k_i << k_0$), розміщених в зоні Бріллюена поблизу k_c. Перехід у НФ зумовлений конденсацією м'якої моди поблизу краю зони Бріллюена в точках з хвильовим вектором $k_0 = a^*(1 - \delta)/2$, де $\delta = k/k_c << 1$ [1-3]. У такому випадку структура з хвильовим вектором k_0 відрізняється від структури з $k = k_c$ накладеною на неї просторовою модуляцією з періодом $L = 2\pi/k_i$, який є значно більшим від міжатомних відстаней. Точка k_0 не фіксується симетрією кристала і переміщається в зоні Бріллюена основної структури зі зміною температури. Якщо вона потрапляє в одну з точок Ліфшиця, то відбувається перехід у впорядковану фазу.

Несумірно модульовані кристали мають два типи переходів залежно чи елементарні комірки у вихідній та впорядкованій фазах є еквітрансляційними [4, 5].

У випадку еквітрансляційності для опису властивостей кристалу в термодинамічний потенціал вводять однокомпонентний градієнтний інваріант.

У випадку відсутності властивості кристалів описують термодинамічним потенціалом, до якого введено щонайменше двокомпонентний градієнтний інваріант Ліфшиця [6]. Тому такі НФ називають ліфшицевими.

У випадку такого термодинамічного підходу компоненти параметра порядку є просторово промодульованими, і їх можна характеризувати амплітудою і фазою модуляції. Тоді в області температур поблизу температури переходу T_i в НФ, характер модуляції відповідає плоскій хвилі, а з наближенням до температури переходу T_c в упорядковану фазу амплітуда параметра порядку зростає нерівномірно, а фаза змінюється східцеподібно, і компоненти параметра порядку нагадують доменну структуру. Самі “доменні стінки” є перпендикулярними до напряму модуляції. Тобто, НФ складається зі сумірних ділянок, розділених стінками, які називають фазовими солітонами.

Саме фазові солітони визначають основні властивості кристалів з НФ. Для сегнетоелектриків та сегнетоеластиків у вираз для термодинамічного потенціалу вводять додаткові інваріанти, які містять відповідну спонтанну поляризацію P_c чи спонтанну деформацію u_c. Період їхньої модуляції є вдвоє меншим від періоду модуляції первинних параметрів.

Насправді залежності $k_i(T)$ в області НФ не є гладкими функціями. В одногармонійному наближенні величина k_i змінюється східцеподібно, приймаючи тільки раціональні значення відносно періоду вихідних фаз [6]. У такому разі період несумірної структури змінюється стрибкоподібно зі зміною температури. Ці стрибки є досить малими біля T_i і значними біля T_c. Таку поведінку несумірно модульованої структури називають “чортовими сходами” (рис. 1.1). Для фіксованих раціональних значень k_i матимуть місце відповідні фазові діаграми, які визначають температурні інтервали існування відповідних фаз залежно від зовнішніх факторів (тиск, електричне поле, радіація, тощо).

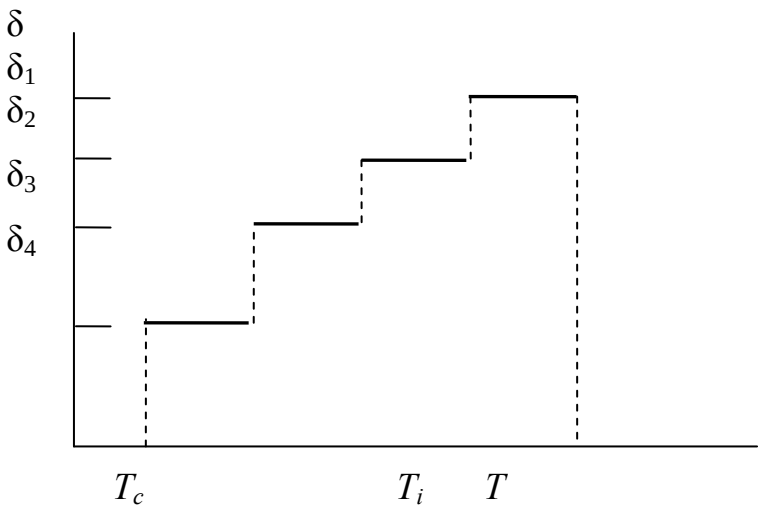


Рис. 1.1. Східцеподібна залежність параметра несумірності („чортова драбина”); δ_1, .. δ_n.– раціональні числа

Для опису незвичайних особливостей динаміки солітонної структури вводять поняття густини солітонів $n_s = d_0/x_0$, де d_0 – ширина солітона, x_0 – міжсолітонна відстань. Параметр переходу $n_s \to 1$ у разі наближення до T_i і стрибкоподібно зникає в разі наближення до T_c. Процеси зародження і анігіляції солітонів зі зміною температури відіграють основну роль в динаміці солітонної структури, оскільки в такому разі кристал проходить через проміжні метастабільні стани, які відрізняються між собою густиною солітонів. Ці стани розділені бар’єром вільної енергії. Для утворення ядра з n солітонів потрібно надати енергію активації E_c, яка, як і радіус ядра, приблизно обернено пропорційні до відхилення параметра несумірності $|\Delta\delta_i| = \delta - \delta_0$ від його рівноважного стану δ_0. Перехід до рівноважного стану через проміжні метастабільні стани проявляється в часових залежностях фізичних характеристик під час стабілізації температури в НФ, тобто, у процесах релаксації.

Наявність промодульованої солітонної структури спричиняє такі явища як: глобальний термічний гістерезис, термічна пам’ять, релаксаційні процеси, на які значно впливають дефекти (домішки, дислокації), які взаємодіють з

модульованою структурою. При цьому можуть реалізуватись три граничні випадки:

1) НС модульована структура взаємодіє з невпорядкованими нерухомими дефектами (швидкість руху структури набагато більша від швидкості руху дефектів ($\upsilon_s >> \upsilon_d$));

2) рухомі дефекти взаємодіють зі статичною НС модульованою структурою, утворюючи “хвилю густини дефектів” ($\upsilon_s << \upsilon_d$);

3) „в’язка” взаємодія рухомих дефектів з рухомою НС модульованою структурою ($\upsilon_s \cong \upsilon_d$).

Перший випадок проявляється в гістерезисних та кінетичних явищах, другий – в ефекті термічної пам’яті, суть якого полягає у впорядкуванні дефектів у полі модульованої структури під час стабілізації температури. Третій – у східцеподібній залежності властивостей кристалів у НФ від зовнішніх впливів (швидкості зміни температури, дози рентгенівського опромінення, величини електричного поля і тиску та їх градієнтів).

Існування несумірно модульованих структур означає, що термодинамічні потенціали мають мінімуми, які знаходяться не в симетричних точках зони Бріллюена. Найчастіше НФ виникають в результаті конденсації м’якої моди на симетричних напрямах зони Бріллюена поблизу точок Ліфшиця. У такому разі виникають структури, періодичність яких кратна до періодичності вихідної кристалічної ґратки, зокрема, періоди структури низько симетричних фаз кратні періодам фази з кратністю $n = 1, 2, 3...$ (максимальне збільшення об’єму елементарної комірки кратне 32). Рух точки, якій відповідає певний хвильовий вектор, вздовж такого симетричного напряму не змінює симетрію системи. Разом з тим, вільна енергія залежить від положення цієї точки і, згідно з фундаментальним принципом термодинаміки, реалізує те значення хвильового вектору, при якому вільну енергію за степенями параметра порядку виявляють таким чином, залежними не тільки від тиску та температури, але й від хвильового вектору k.

Розглядають дві можливості опису ФП в НФ. Для однієї з них як параметр порядку вибирають нормальну фононну координату q_{k_0}, яка відповідає хвильовому вектору модуляції структури k_0 в НФ. У цьому випадку параметр порядку є просторово однорідним в НФ, причому має як мінімум дві компоненти q_{k_0} та $q_{-k_0} = q_{k_0}^*$ (* означає комплексно спряжену величину), оскільки зірка відповідного незвідного представлення містить хоча б два нееквівалентних хвильових вектори k_0 та – k_0. Однак такий підхід не дає змоги отримати форму дисперсійної кривої м'якої моди ω(k), що фактично визначає обмеженість такого підходу, і, в результаті, залишає нез'ясованим основне питання: в яких випадках та чи інша система "схильна" до ФП у несумірно модульований стан?

У другому випадку НФ розглядають як просторово модульовану сумірну фазу (СФ). Параметр порядку у такому розгляді відповідає гіпотетичному переходу ПФ–СФ. Спочатку конструюють вільну енергію з компонент параметра порядку в сумірній точці. Після цього розклад вільної енергії доповнюють градієнтними членами першого та другого степеню, які розширюють область використання потенціалу з даної точки на її окіл. Подальший аналіз фаз, які виникають в результаті мінімізації потенціалу, проводять шляхом розв'язку відповідного диференціального рівняння.

Згідно класифікації Брюса-Каулі [5] існує два типи НФ. До типу I відносять несумірні кристали, в яких число формульних одиниць на елементарну комірку є різним в ПФ та СФ. Для таких матеріалів СФ характеризують як мінімум двокомпонентним параметром порядку η($q_1 q_2$). Виникнення ж НФ пов'язане з наявністю в розкладі вільної енергії лінійних за просторовими похідними інваріантів Ліфшиця ($q_1 \frac{\partial q_2}{\partial z} - q_2 \frac{\partial q_1}{\partial z} \neq 0$.)

Наявність інваріанту Ліфшиця забороняє безпосередній ФП-II з ПФ у СФ. У цьому випадку ФП у НФ є якби симетрійно обумовленим, хоча слід завжди пам'ятати, що є можливим безпосередній ФП-I ПФ–СФ, минаючи НФ. До

несумірних структур відносять кристали, в яких ПФ та СФ є еквітрансляційними. Перехід у низькотемпературну СФ у цьому разі, головно, описують однокомпонентним параметром порядку. Оскільки з однокомпонентного параметра порядку неможливо скласти інваріанту Ліфшиця, виникнення НФ для матеріалів типу II можна пояснити наявністю у розкладі вільної енергії звичайних ґрадієнтних членів однокомпонентного параметра порядку.

До НФ II типу відносять кристали, в яких вихідну пара- та сумірну фази характеризують однаковим числом формульних одиниць на елементарну комірку. ФП в НФ пов'язаний з конденсацією м'якої моди поблизу центра зони Бріллюена з хвильовим вектором, напрямленим уздовж однієї з кристалофізичних осей.

Інваріант Ліфшиця перетворюють за одиничним представленням, він є повно симетричним інваріантом. Тому густину вільної енергії можна записати так [3]:

$$
\begin{aligned}
&\Phi = \Phi_1 + \Phi_2;\\
&\Phi_1 = \frac{\alpha}{2} q_1 q_2 + \frac{\beta}{4}\left(q_1 q_2\right)^2 + \frac{\gamma_1}{6}\left(q_1 q_2\right)^3 + \frac{\gamma_2}{12}\left(q_1^6 + q_2^6\right)^3 + i\xi_1 P_3\left(q^3 - q^3\right)^3 +\\
&\quad + \xi_2 U_5\left(q^3 + q^3\right);\\
&\Phi_2 = \frac{i\delta}{2}\left(q_2 \frac{\partial q_1}{\partial z} - q_1 \frac{\partial q_2}{\partial z}\right) + \frac{h}{2}\frac{\partial q_1}{\partial z}\frac{\partial q_2}{\partial z} + \sum_{i=1}^{3}\frac{P_i^2}{2\chi_{i0}} + \sum_{i,j=1}^{3}\frac{C_{ij}^0}{2}U_i U_j +\\
&\quad + \sum_{j=4}^{6}\frac{C_{jj}^0}{2}U_j^2 + \sum_{i=1}^{3} a_i U_i q_1 q_2,
\end{aligned}
\tag{1.1}
$$

де $A = A_0(T - T_0)$, C_{ij} – коефіцієнт пружності; χ_{ij} – діелектрична сприйнятливість. Розклад (1.1) є обмеженим перехресними інваріантами лише лінійними за поляризацією P_i та деформацією U_i. Перша частина розкладу Φ_1 є індивідуальною для кожного кристалу і залежить як від хвильового вектору модуляції $\left(k_c = \frac{ma^*}{n}\right)$, зокрема від парності чисел m і n, так і від типу

незвідного представлення. Друга частина є спільною для кристалів, в яких ФП у НФ відбувається унаслідок втрати стійкості кристалічної структури.

Якщо врахувати комплексну спряженість компонент параметра порядку, то їх можна представити через амплітуду та фазу в дійсній формі $q_1 = \rho\sin\varphi$ та $q_2 = \rho\cos\varphi$, (де ρ залежить від координати). Аналітично розв'язати (1.1) неможливо, тому Дзялошинським [6] запропоновано шукати наближені розв'язки за умови $\delta\rho/\delta z = 0$ (постулювання слабкої просторової зміни амплітуди модуляції порівняно зі зміною фази). Якщо промінімізувати вільну енергію відносно деформації U_i та ($\partial\Phi/\partial U_i = 0$) та поляризації P_i (($\partial\Phi/\partial P_i = 0$), то можна отримати

$$F = \int\left[\frac{\alpha}{2}\rho^2 + \frac{\beta}{2}\rho^4 + \ldots + \frac{1}{2n}\rho^{2n}\left(\varepsilon_1 + \varepsilon_2\cos 2n\varphi\right) - \delta\rho^2\frac{d\varphi}{dx} + \frac{h}{2}\rho^2\left(\frac{d\varphi}{dx}\right)^2\right],$$

$$\text{де } \varepsilon_1 = \left(\sigma_1 - \frac{n}{2}\xi_1^2\chi_{j0} - \frac{n}{2C_{kk}}\xi_2^2\right) \text{ та } \varepsilon_2 = \left(\sigma_2 + \frac{n}{2}\xi_1^2\chi_{j0} - \frac{n}{2C_{kk}}\xi_2^2\right) \tag{1.2}$$

– перенормовані коефіцієнти розкладу.

Вираз (1.2) можна записати так

$$F = \frac{1}{2}\left[\alpha - 2\delta k + hk^2\right]\rho^2 + \frac{\beta}{4}\rho^4. \tag{1.3}$$

Вираз у дужках відповідає дисперсії частоти м'якої моди в околі сумірного хвильового вектору k_c:

$$\omega^2\left(k - k_c\right) = \alpha_0\left(T - T_0\right) - 2\delta\left(k - k_c\right) + h\left(k - k_c\right)^2. \tag{1.4}$$

На рис. 1.2 показано залежність $\omega^2(k)$ для різних знаків коефіцієнта δ. Видно, що дисперсійна вітка $\omega(k)$ є асиметричною відносно k_c за умови $\delta \neq 0$.

Тобто наявність інваріанта Ліфшиця приводить до появи мінімуму функції $\omega^2(k)$ при певному значенні вектору $k_0 \neq k_c$. За температури $T = T_i$ дисперсійна вітка торкнеться осі абсцис у точці $k = k_0$. Тобто в кристалі виникне модульована структура з періодом $L = 2\pi/k_0$, який є несумірним відносно

періоду вихідної структури $k_0 = k_c + \delta/h$. Оскільки коефіцієнти розкладу δ і h є довільними, то й значення k_0 є також довільним. ФП 2-го роду у сумірно модульовану фазу можливий лише за умови $\delta = 0$.

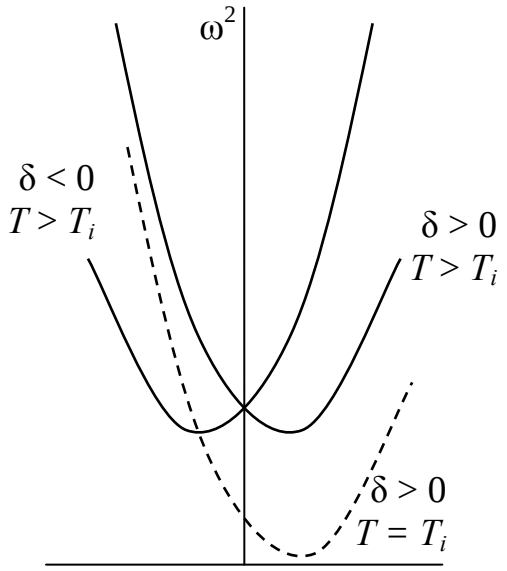


Рис. 1.2. Схематичне зображення дисперсії м'якої моди поблизу хвильового вектора сумірно модульованої структури k_c, яка допускає існування ґрадієнтного інваріанта Ліфшиця (НФ типу I)

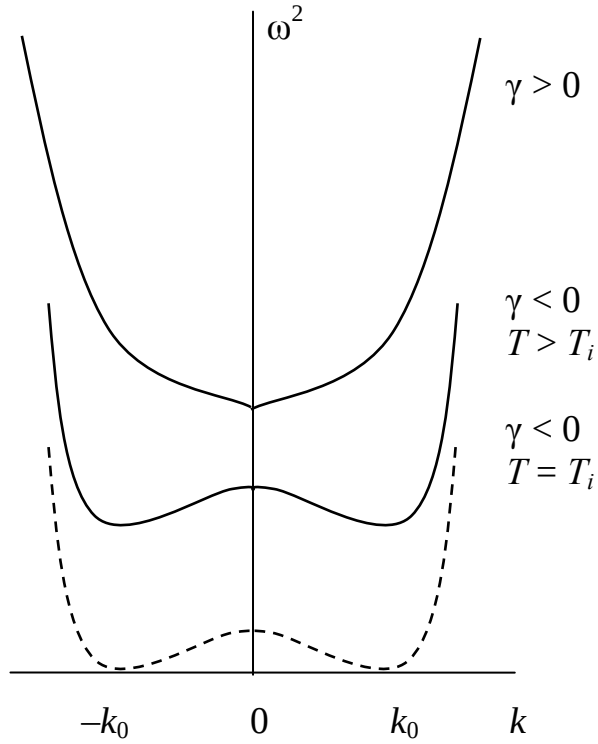


Рис. 1.3. Схематичне представлення дисперсії м'якої моди поблизу центра зони Бріллюена (випадок НФ II типу)

У випадку НФ типу II розклад густини вільної енергії записують так:

$$\Phi = \frac{\alpha}{2}P^2 + \frac{\beta}{4}P^4 + \frac{\gamma}{2}\left(\frac{\partial P}{\partial z}\right)^2 + \frac{\mu}{2}\left(\frac{\partial^2 P}{\partial z^2}\right)^2, \qquad (1.5)$$

де $\alpha = \alpha(T - T_0)$, $\beta > 0$, P – спонтанна поляризація, вибрана як параметр переходу.

Усереднену вільну енергію в даному випадку записують так:

$$F = \int \Phi(z)dz = \left[\alpha_0(T - T_0) + \gamma k^2 + \mu k^4\right] P_k P_{-k} + \frac{3\beta}{2}(P_k P_{-k})^2, \qquad (1.6)$$

Дисперсію м’якої моди для НФ типу II можна записати

$$\omega^2(k) = \alpha_0(T - T_0) + \gamma k^2 + \mu k^4 \qquad (1.7)$$

На рис. 1.3 показано залежність $\omega^2(k)$ для різних знаків коефіцієнту розкладу γ ($\mu > 0$). У випадку $\gamma > 0$ дисперсію м’якої моди характеризують єдиним мінімумом при $k = 0$. Якщо ж при цьому $\omega = 0$, то виникає ґраткова нестабільність в центрі зони Бріллюена і має місце сегнетоелектричний ФП 2-го роду при $T = T_0$. У випадку $\gamma < 0$ дисперсію м’якої моди характеризують двома мінімумами при $k = \pm k$. З умови $\omega^2(k) = 0$ знаходять температуру ФП у НФ:

$$T_i = T_0 + \frac{\gamma^2}{4\alpha_0\mu} \qquad (1.8)$$

та ФП з НФ у сумірну фазу

$$T_c = T_0 - \frac{1.112\gamma^2}{\alpha_0\mu}\ . \qquad (1.9)$$

Спонтанні поляризація та деформація у НФ є просторово промодульованими з хвильовим вектором $k = nk_i$ [7, 8].

1.2. Фізичні властивості кристалів Rb_2ZnCl_4

Характерною особливістю НФ кристалу ТХЦР є наявність солітонної структури. За умови, що кількість фазових солітонів незначна утворюються острівці солітонної ґратки, які співіснують з СФ. З часом ці острівки починають зростати доти поки утвориться солітонна ґрата, яка охоплює весь зразок.

Загалом густину солітонів можна записати так [9, 10]

$$n_x = d_0/x_0, \tag{1.10}$$

де d_0 – ширина солітона; x_0 – міжсолітонна відстань, або

$$n_c = \frac{\pi}{2K(k)}, \tag{1.11}$$

де k – параметр, який в межах наближення постійної амплітуди можна визначити з умови:

$$\frac{E(k)}{k} = \frac{\pi\delta}{4A_0^2}\frac{1}{(k\bar{\gamma})^{1/2}}. \tag{1.12}$$

Температуру в даному співвідношенні записують через амплітуду комплексного параметру порядку:

$$A_0^2 = \frac{\alpha(T_i - T)}{\beta} \tag{1.13}$$

де $E(k)$ і $K(k)$ – комплексні еліптичні інтеграли. Однак в ділянці ФП НФ–СФ суттєвими стають дефекти і ґраткові дискретні впливи, які ведуть до утворення хаотичного стану з випадково розташованими в просторі фазовими солітонами.

Вплив дефектів можна описувати за допомогою електричного поля, яке просторово впливає на фазові солітони, які мають протилежні поляризації. З однієї сторони, випадкові поля руйнують дальній порядок солітонної ґратки, а з іншої – ведуть до утворення хаотичного стану. Руйнування солітонної ґратки проявляється в аномальному розширенні несумірних рентгенівських сателітів.

Діелектричну проникність в СФ можна записати так:

$$\chi = \chi_0 + \frac{P_c}{\pi\sigma_E} n_E , \qquad (1.14)$$

де P_c – = 0.12 мКл/см^2; σ_E ~ 1 кВ/см.

Для чистих кристалів метастабільний хаотичний стан зберігається, але його температурний інтервал є дещо вужчим (~ 10 К). Гістерезисні явища в таких кристалах при ФП НФ–СФ можна пов’язувати лише з закріпленням солітонів або домішок дефектами ґратки. Крім закріплення фазових солітонів дефектами ґратки спостерігають також флуктуації солітонів, які не руйнують солітонної ґратки, а приводять лише до додаткового некогерентного фону в сателітних відбиваннях, ширина піків яких сильно зростає з наближенням до точки T_c.

Вільну енергію системи для НФ-СФ переходу можна записати як

$$F = F_1 + F_2 + F_3 + F_4 \qquad (1.15)$$

де F_1 – енергія утворення солітона, $F_1 \sim (T_c - T)$;

F_2 – енергія, що описує взаємодію солітон–солітона, яка зменшується експоненціально при зменшенні відстані між солітонами;

F_3 – енергія зв’язку солітон-ґратка;

F_4 – енергія зв’язку солітон-дефект.

Коли міжсолітонна відстань стає критичною, тобто $x_0 >> x_{кр}$, то ґратка стає м’якою для солітона (зменшується сила взаємодії солітон-ґратка) і солітон може бути захоплений флуктуацією або дефектами ґратки, і з пониженням температури продовжувати існувати далеко в СФ.

В основі виявлення і вивчення метастабільного стану в даних кристалах було припущення про те, що інтенсивність сумірних ліній ЯКР слабо залежить від температури в „чистій” СФ і суттєво залежить від температури за наявності проміжного хаотичного стану між НФ і СФ [10]. Інтенсивність ліній ^{35}Cl ЯКР, тобто відповідне відношення сигнал/шум (С/Ш), може слугувати критерієм

індикації густини солітонів. При досягненні T_c зверху відношення С/Ш зростає, але досягає лише 26% цієї величини за кімнатної температури. При подальшому охолодженні С/Ш повільно зростає в інтервалі температур $T \sim T_c -$ 100 К.

Існує два підходи щодо пояснення утворення мультисолітонної структури в кристалах [12]. Згідно першого, вважають, що мультисолітонний стан утворюється тоді, коли міжсолітонна відстань стає настільки великою, що солітон-солітонна взаємодія значно менша за енергію закріплення солітона до ґратки. Згідно з другим підходом – мультисолітонний стан утворюється випадковими електричними полями, наведеними дефектами кристалу. Оскільки амплітуда діелектричного хвоста прямо пропорційна 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 підтвердили правильність першого підходу – механізм закріплення в кристалі ТХЦК зумовлений внутрішніми процесами і метастабільний стан зникає шляхом анігіляції пар солітонів.

Розглянемо поведінку показників заломлення механічно вільного кристалу ТХЦР в ділянці несумірної фази.

Термодинамічний потенціал вихідної фази можна записати так:

$$\begin{aligned}&\Phi(\eta,(q_1,q_2),T,P)=\Phi_0(T)+\Phi_\eta(\eta,T)+\Phi_1(\eta,P)=\Phi_0(T)+\\&\frac{\alpha}{2}(q_1^2+q_2^2)+\frac{\beta_1}{4}(q_1^2+q_2^2)^2+\frac{\beta_2}{4}[(q_1^2-q_2^2)^2-(2q_1q_2)^2]+\\&\sigma(q_2\frac{\partial q_1}{\partial z}-q_1\frac{\partial q_2}{\partial z})+\frac{\delta}{2}[(\frac{\partial q_1}{\partial z})^2-(\frac{\partial q_2}{\partial z})^2]+\Phi_1(\eta,P)\end{aligned}, \quad (1.16)$$

де Φ_1 визначає електричні і змішані інваріанти. Для випадку невласного ФП:

$$\Phi_1=\frac{1}{2\chi_{0P}}P^2+a(2q_1q_2)P \quad (1.17)$$

Всі коефіцієнти в (1.16) і (1.17), за винятком $\alpha(T) = \alpha'_\theta (T - \theta)$ вважають додатними. Нехтуючи електричними і змішаними інваріантами Φ_1, вираз (1.16) в полярних координатах $q_1 = \eta\cos\varphi$, $q_2 = \eta\sin\varphi$ можна переписати:

$$\Phi = \Phi_0(T) + \frac{\alpha}{2}\eta^2 + \frac{\beta_1}{4}\eta^4 + \frac{\beta_2}{4}\eta^4\cos 4\varphi - \sigma\eta^2\frac{\partial\varphi}{\partial z} + \frac{\delta}{2}[(\frac{\partial\eta}{\partial z})^2 + \eta^2(\frac{\partial^2\varphi}{\partial z^2})^2]. \quad (1.18)$$

Аналіз умов (1.18) показує, що наявність інваріанта Ліфшиця суттєво змінює умови стійкості, які порушуються тепер за значення

$$\alpha(T) = \alpha_0 = \frac{c^2}{\delta} \quad (1.19)$$

і за значення компонент q_1 і q_2, залежних від координат

$$q_{s1} = \eta_{\sigma,s}\cos k_\sigma z\,,\ q_{s2} = \eta_{\sigma,s}\sin k_\sigma z \quad (1.20)$$

з хвильовим числом

$$k_\sigma = \frac{|\sigma|}{\delta}\,. \quad (1.21)$$

Найпростіший випадок має місце для ізотропного потенціалу (1.16), тобто $\beta_2 = 0$. В цьому випадку модуляція структури визначається періодом L. Рівноважні величини при цьому дорівнюють

$$\eta^2_{s,\sigma} = \frac{\alpha_0 - \alpha}{\beta_1}\,,\ \ \Delta\Phi_\sigma = \Phi_\sigma(T, \eta_{s,\sigma}) - \Phi_0(T) = -\frac{(\alpha_0 - \alpha)^2}{4\beta_1}\,. \quad (1.22)$$

Процеси утворення й анігіляції розсумірностей (РС) під час переходу першого роду з сумірної в несумірну фазу в кристалі Rb_2ZnCl_4 вивчено шляхом вимірювання часової еволюції діелектричної сталої протягом переходу і спостереження доменної структури. У випадку даного переходу має місце

очищення кристалічної решітки від дефектів та кластерів РС. Ріст кластерів відбувається в результаті зародження і зростання границь кластерів. ФП з НФ у СФ відбувається через утворення і зростання антиграниць. Процесу укрупнення доменної моделі не виявлено [13, 14].

За допомогою теорії Гінзбурга-Ландау з комплексними амплітудами першого і вищого порядків, було розглянуто особливості несумірної фази деяких кристалів групи A_2BX_4, а саме K_2SeO_4, K_2ZnCl_4 і Rb_2ZnCl_4. Характерними рисами даної теорії є те, що вона заснована на розширеній зонній схемі вищого порядку зі спотвореннями хвильового вектору, близького до вектору першого порядку. Вільні енергії несумірної та сумірної фаз записано через локінг-фазу і члени третього порядку, відповідно до інваріантності трансляційної симетрії [15, 16].

1.3. Особливості поведінки рефрактивних властивостей кристалів Rb_2ZnCl_4

Дослідження спектральних (230…850 нм) та температурних (77…600 К) змін показників заломлення кристалів Rb_2ZnCl_4 засвідчили, що у всіх кристалофізичних напрямках дисперсія n_i ($i = x, y, z$) є нормальною. Катіонне заміщення $Rb^+ \rightarrow K^+$ призводить до зменшення числових значень $|-dn_i/d\lambda|$ в середньому на величину $(2…7)\cdot 10^{-5}$ нм$^{-1}$.

Температурні залежності показників заломлення Rb_2ZnCl_4 подано на рис. 1.4. У парафазі з підвищенням температури n_i лінійно зменшується: $dn_x/dT = 9{,}1\cdot 10^{-4}$, $dn_y/dT = 7{,}3\cdot 10^{-4}$, $dn_z/dT = 7{,}7\cdot 10^{-4}$ К [17].

У НФ виявлено незначну нелінійність змін показників заломлення. ФП з НФ у СФ супроводжується незначними стрибкоподібними змінами n_i: $\delta n_a = 2.1\cdot 10^{-4}$, $\delta n_b = 2.4\cdot 10^{-4}$, і $\delta n_c = 1.9\cdot 10^{-4}$. Під час нагрівання виявлено температурний гістерезис ~ 3 К. Всі результати наведено для зразків, відпалених упродовж 8 годин. Для щойно приготовлених зразків виявлено

„розмиття” ФП 1-роду (рис. 1.4, вставка) – не зафіксовано стрибка n_i ні при нагріванні, ні при охолодженні зразків.

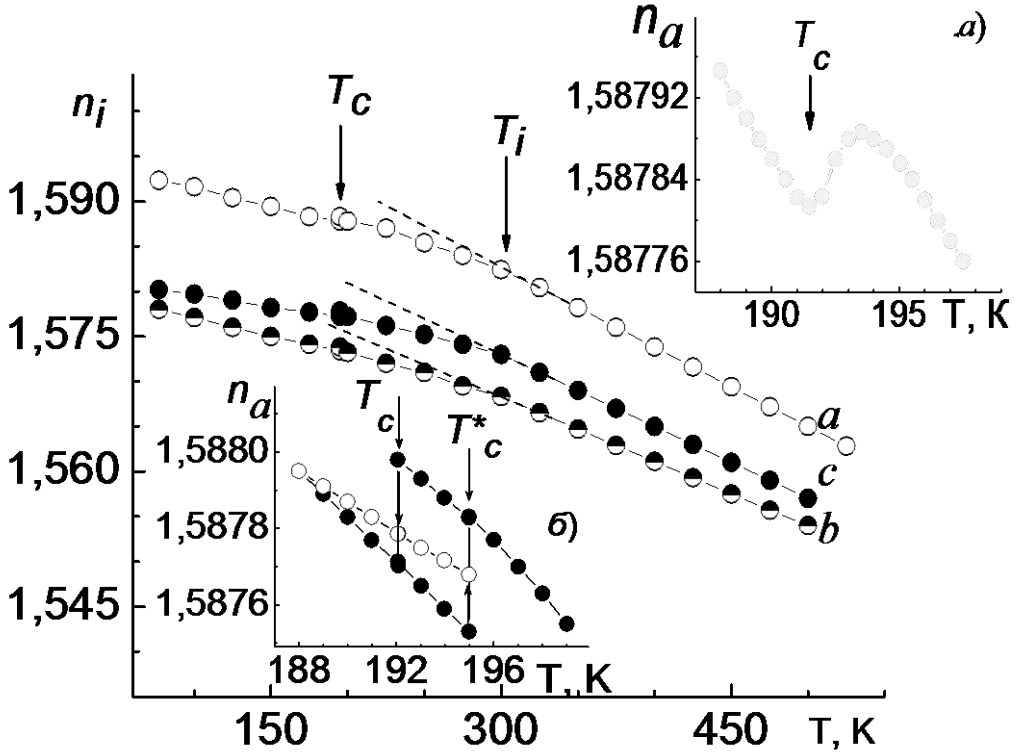


Рис. 1.4. Температурна залежність показників заломлення кристалів Rb_2ZnCl_4 для довжини світлової хвилі λ = 500 нм. На вставках – температурна залежність n_a в околі фазового переходу несумірна–сумірна фази: *а*) для щойно вирощеного і *б*) відпаленого зразків (темні точки – час відпалу 8 годин, світлі точки – 3 години)

Під час відпалу зразків упродовж 3 годин виявлено ФП 1-го роду з величиною стрибків: $\delta n_a = 1.2\cdot10^{-4}$, $\delta n_b = 1.1\cdot10^{-4}$, і $\delta n_c = 0.8\cdot10^{-4}$. Значна залежність характеру ФП і величини температурного гістерезису від часу відпалу підтверджує факт закріплення фазових солітонів дефектами кристалічної ґратки (в основному це дефекти типу „кристалізаційна вода”, які утворюються в міжвузлях в процесі зростання кристалу).

Незважаючи на тривалу стабілізацію температури в НФ та значне пониження швидкості зміни температури до ~ 0.05 К/хв. в кристалі Rb_2ZnCl_4 не виявлено коливань інтерференційних мінімумів, на противагу до кристалів K_2ZnCl_4, що свідчить про незначну чутливість електронної підсистеми кристала Rb_2ZnCl_4 до змін електричного поля світлової хвилі в температурному інтервалі існування НФ.

1.4. Двопроменезаломлення кристалів Rb_2ZnCl_4

Температурні залежності двопроменезаломлення кристалів ТХЦР, виміряні методом Сенармона для однієї довжини хвилі у випадку поширення світла вздовж напрямів [100], [010] і [001] з використанням модулятора площини поляризації світла (комірка Фарадея), показано на рис. 1.5. Перехід з вихідної в НФ супроводжується помітними змінами в поведінці Δn_a і Δn_c, а Δn_b змінюється лінійно [16].

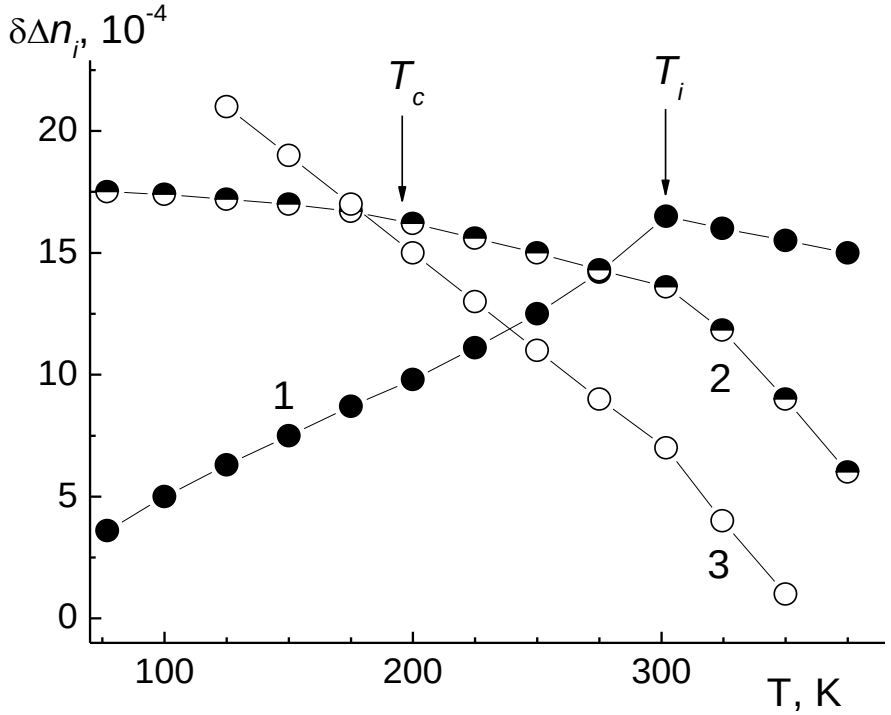


Рис. 1.5. Температурна залежність двопроменезаломлення кристалів Rb_2ZnCl_4: 1 – Δn_a, 2 – Δn_b , 3 – Δn_c [16]

Окрім того, у вихідній фазі далеко від T_i, спостерігають відхилення від лінійної залежності $\delta(\Delta n_i(T))$. Ці дані узгоджуються з результатами робіт [18], в яких, однак, не виявлено аномалії $\delta(\Delta n_i)$. ФП НФ-СФ супроводжується невеликими стрибкоподібними змінами $\delta(\Delta n_i)$. Температурний гістерезис становить ~ 1 К. На тому ж зразку досліджували електрооптичний ефект (рис. 1.6). У НФ лінійного електрооптичного ефекту не виявлено. За значень $E_3 \neq 0$ виникає наведений полем лінійний ефект, який суттєво зростає поблизу T_c. Макроскопічно НФ залишається центросиметричною і її характеризують парним за полем електрооптичним ефектом. Прикладання електричного поля приводить до деформації фазових солітонів у НФ і до появи додатної спонтанної поляризації:

$$P_3 = P_0 n_s \frac{\Delta x}{x_0}, \tag{1.23}$$

де P_0 – амплітуда хвилі спонтанної поляризації в НФ, n_s – густина солітонів, Δx – різниця між протяжністю ділянок з додатною та від'ємною поляризаціями, x_0 – міжсолітонна відстань за відсутності електричного поля. Для малих електричних полів n_s не залежить від E_3 і тоді

$$\frac{\Delta x}{x_0} = P^c E_3 . \tag{1.24}$$

Тут P^c – поляризовність солітонної ґратки, яка пропорційна до $(T - T_c)$ – $(0{,}95 \pm 0{,}01)$ в температурному діапазоні $2{,}7 < (T - T_c) < 15{,}7$ К. Окрім того, електричне поле зміщує точку ФП НФ-СФ.

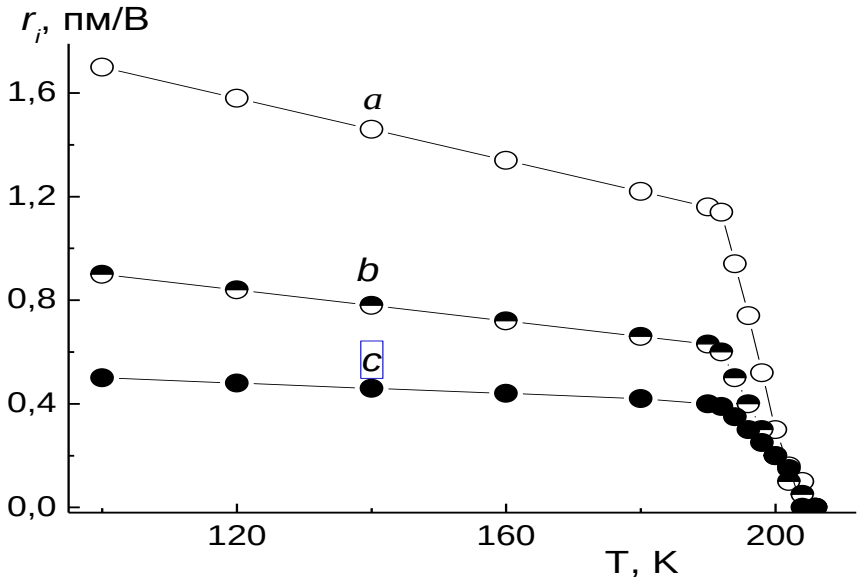


Рис. 1.6. Температурна залежність електрооптичних коефіцієнтів кристалів Rb_2ZnCl_4 [18]

Припущено, що зміни двопроменезаломлення нижче T_c обумовлені внесками параметра порядку $\omega\rho^2$ і фотопружним ефектом $\sum_{i=1}^{3} p_i u_i$. Обидві величини є пропорційними до ρ^2. Використовуючи залежність $\delta(\Delta n_c(T))$ в подвійному логарифмічному масштабі було визначено показник степеню β в експоненціальному законі для переходів 2-го роду: $\delta n_i \sim (T_i - T)^2$. У всій ділянці існування НФ $\beta = 0{,}35 \pm 0{,}01$, за винятком дуже вузької ділянки поблизу ФП: $T_i - T = 1{,}5$ К.

Неперервне зростання спонтанної поляризації у випадку пониження температури (рис. 1.7) підтверджує той факт, що кристали Rb_2ZnCl_4 є чистими сегнетоелектриками. Це також підтверджує й залежність $E(P)$ поблизу T_c [19].

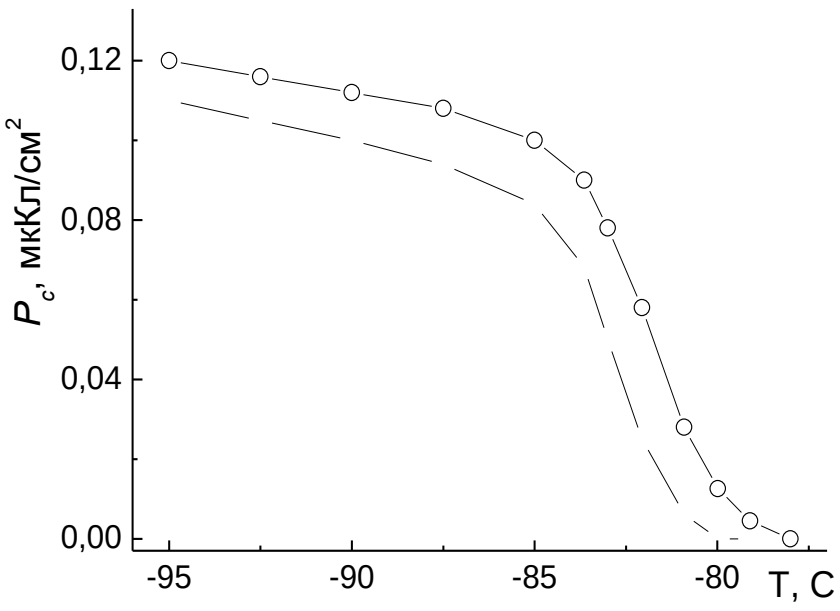


Рис. 1.7. Температурна залежність спонтанної поляризації кристалу Rb_2ZnCl_4 [19]

В інтервалі температур ~ 4 К вище T_c в кристалі ТХЦР виявлено генерацію другої гармоніки, тоді як в іншій температурній частині НФ вона відсутня [20, 21]. Наявність генерації другої гармоніки в НФ пов'язують з виникненням уніполярної доменної структури в даному температурному діапазоні. Ці результати також вказують на макроскопічну центросиметричність НФ, за винятком вузького температурного інтервалу вище T_c.

Температурні зміни двопроменезаломлення кристалів Rb_2ZnCl_4 без врахування лінійного розширення в ділянці ФП НФ-СФ можна записати так [23]:

$$d\Delta n_{kl} = \Delta n_{kl}\left(T \to T_c\right) - \Delta n_{kl}\left(T \to T_{c^+}\right). \tag{1.25}$$

Спонтанні зміни двопроменезаломлення записують так:

$$\delta_s \Delta n_{kl} = a_{kl}\left(r^2\right) + b_{kl}\left(r^4\right) + c_{kl}\left(r^6\right) + d_{kl}\left(r^2 \frac{d\varphi}{dx}\right). \tag{1.26}$$

Член з (r^2) пов'язаний з внеском деформації у B_{ij}; член з (r^6) – з внеском від електрооптичного ефекту, оскільки $P_c \sim r^3$. Член з r^4 відсутній. Якщо знехтувати останнім членом і прийняти, що β = 0,35, то

$$\delta_s \Delta n_{kl} = a'_{kl}(T_i - T)^{0.7} + b'_{kl}(T_i - T)^{1.4} + c'_{kl}(T_i - T)^{2.1}. \qquad (1.27)$$

В підсумку для кристалів ТХЦР можна записати:

$$\begin{aligned} &\delta_s \Delta n_{21} = a'_{21} r_0^2 + b'_{21} r_0^4 + c'_{21} r_0^6; && a) \\ &\delta_s \Delta n_{31} = a'_{13} r_0^2 + b'_{13} r_0^4 + c'_{13} r_0^6 + \frac{1}{4} n_x^2 n_y^2 \xi^2 r_0^6 + \frac{\omega}{36 c^2 k^2} n_x^2 n_z^4 \xi^2 r_0^6; && b) \\ &\delta_s \Delta n_{32} = a'_{32} r_0^2 + b'_{32} r_0^4 + c'_{32} r_0^6 - \frac{1}{4} n_x^2 n_z^2 \xi^2 r_0^6. && c) \end{aligned} \qquad (1.28)$$

Останній член в (1.28, *c*) враховує поправку до показників заломлення, зумовлену залежністю оптичної неоднорідності від напряму поширення світла, якою знехтувано.

На рис. 1.8 показано температурну залежність двопроменезаломлення кристалів ТХЦР для λ = 300 нм. У нормальній фазі підтверджено лінійне зростання Δn_i у разі пониження температури: $d\Delta n_a/dT = 2{,}5 \cdot 10^{-6}$ K^{-1}, $d\Delta n_b/dT = 10{,}3 \cdot 10^{-6}$ K^{-1} і $d\Delta n_c/dT = 12{,}3 \cdot 10^{-6}$ K^{-1}. За температури $T = 302$ K спостерігають злом кривих $\Delta n_i(T)$. Двопроменезаломлення в *a*-напрямі змінює знак величини температурної компоненти $d\Delta n_a/dT$. У НФ виявлено незначну нелінійну зміну $\Delta n_i(T)$. Загалом, у НФ виявлено наступні зміни Δn_i: $d\Delta n_a/dT = -6{,}1 \cdot 10^{-6}$ K^{-1}, $d\Delta n_b/dT = 9{,}8 \cdot 10^{-6}$ K^{-1} і $d\Delta n_c/dT = 2{,}7 \cdot 10^{-6}$ K^{-1}. За температури $T = 192$ K кристал зазнає ФП 1-го роду з наступними стрибкоподібними змінами Δn_i: $\delta\Delta n_a = -5{,}0 \cdot 10^{-5}$, $\delta\Delta n_b = 3{,}0 \cdot 10^{-5}$ і $\delta\Delta n_c = 2{,}0 \cdot 10^{-5}$ [23]. Виявлені стрибкоподібні зміни Δn_i під час ФП добре узгоджуються з результатами вимірювання питомої теплоємності кристала Rb_2ZnCl_4 [24]. За температури

195,2 К виявлено наступні зміни ентропії та ентальпії: ΔH_t = 6,2 Дж/моль і ΔS_t = 0,032 Дж/моль·К, що вказує на ФП 1-го роду.

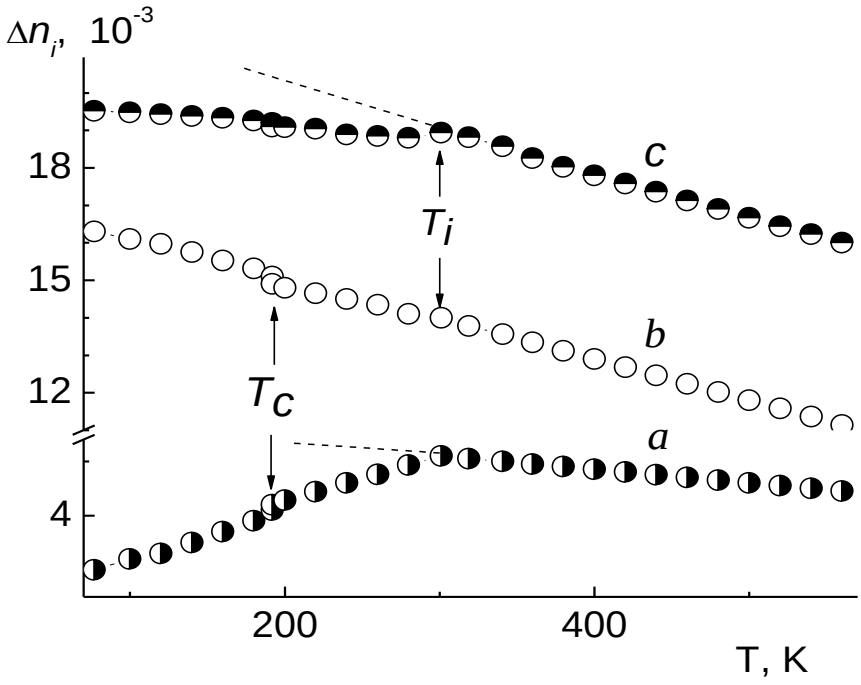


Рис. 1.8. Температурна залежність двопроменезаломлення кристалів кристалу Rb_2ZnCl_4 для λ = 300 нм

Усі результати наведено для відпалених впродовж 8 годин кристалів. Циклічне спостереження двопроменезаломлення в ділянці ФП НФ-СФ для щойно приготовлених зразків виявило неперервну зміну Δn_i, тобто має місце розмиття ФП. Наявність великої кількості дефектів веде до розмиття ФП з НФ в СФ. Діапазон ФП в мультидоменному наближенні розглядають як діапазон співіснування сумірної та несумірної фаз, в якому відбувається закріплення фазових солітонів дефектами ґратки, фронтальний рух фазових солітонів з утворенням ділянок з різною густиною фазових солітонів і боковий рух дефектів ґратки.

Протяжність цього інтервалу можна записати так [26, 27]:

$$\Delta T = \left| \frac{f_p^{\omega}}{m^0(T)} \frac{\partial^2 F}{\partial T \partial m} \right|, \qquad (1.29)$$

де f_p^{ω} – мінімальна сила закріплення доменної стінки, яка визначає мінімальну силу взаємодії фазового соліона з центром закріплення, $m^0(T)$ – рівноважна густина фазових солітонів, яку визначають з умови $\frac{\partial F}{\partial m} = 0$, F – густина фазових солітонів. Протяжність існування фазових солітонів під час нагрівання і охолодження визначають з умови:

$$m^h(T) = m^0(T_c - \Delta T);\ m^c(T) = m^0(T_c + \Delta T). \qquad (1.30)$$

Розглядаючи результати дослідження Δn_i, можна припустити, що в кристалі ТХЦР протяжність інтервалу, в якому має місце розмиття фазових переходів у щойно приготовлених кристалах становить ~ 11 К (рис. 1.9). Відпал кристалів веде до значного зменшення дефектів у кристалі, відповідно, до значного зменшення бокового руху дефектів ґратки. Наявність закріплення фазових солітонів на дефектах ґратки і фронтального руху фазових солітонів приводить до температурних гістерезисів під час фазових переходах. У кристалі Rb_2ZnCl_4 величина температурного гістерезису становить ~ 3 К. У випадку нагрівання кристалу ФП у НФ має місце за температури 195 К, а під час охолодження – за температури 192 К. У разі нагрівання кристала з сумірної фази величина $m = 0$ майже до T_c. Вище T_c величина m також дорівнює нулеві, але кристал стає «ніби перегрітим» і за деякої температури T_c' $(T_c' - T_c) \geq 0$ починають різко утворюватись фазові солітони і можна спостерігати їх рух по всьому об’єму кристалічної ґратки. Якщо в кристалі є значна кількість дефектів, то температурний рух перешкоджає різкому зростанню кількості

доменних стінок і їхньому руху по кристалу, що приводить до розмиття фазового переходу в інтервалі ΔT. У разі охолодження кристалу має місце значне зменшення густини солітонів, але, у зв'язку з наявністю дефектів, які закріплюють солітони і рухаються по об'єму кристалу, досліджувана кристалічна система проходить додатково через метастабільний хаотичний стан, при цьому має місце розмиття фазового переходу.

Тобто, відмінність характерів ФП з НФ в СФ в кристалі Rb_2ZnCl_4 зумовлена значним впливом існуючих в НФ фазових солітонів і дефектів кристалу, які виникають в процесі вирощування кристалу і впливають на даний ФП. Вимірювання двопроменезаломлення і показників заломлення в кристалі Rb_2ZnCl_4, так само як і для інших кристалів, залежно від часу відпалу дає можливість встановити величину і механізм впливу відпалу кристалів на характер ФП НФ-СФ.

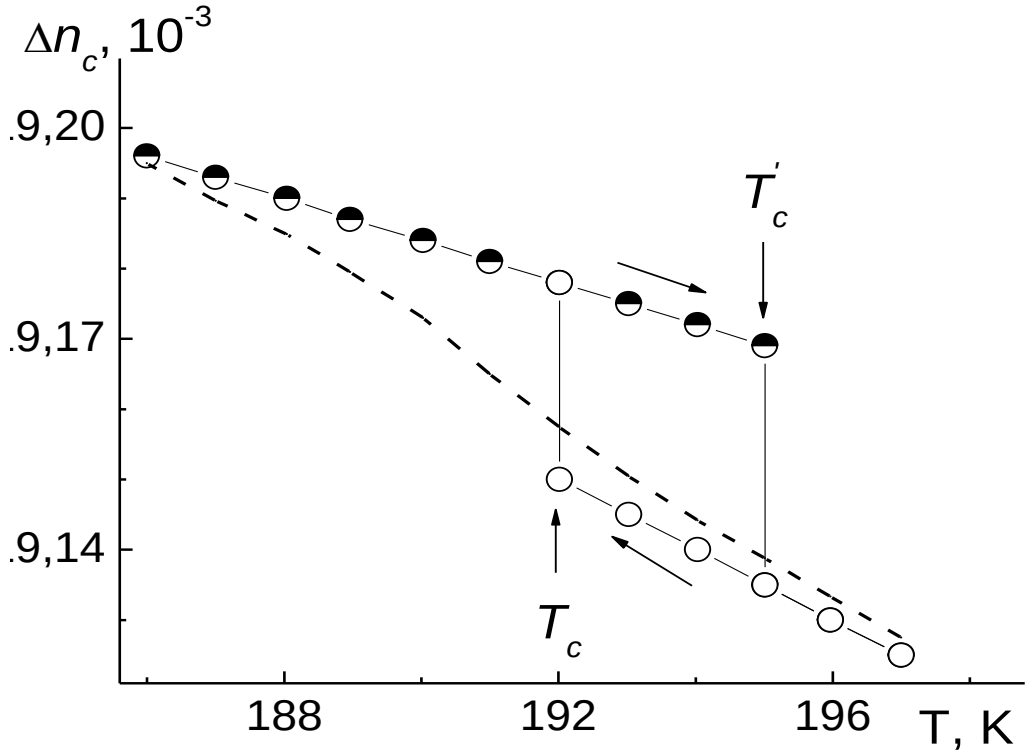


Рис. 1.9. Температурна залежність двопроменезаломлення кристалів Rb_2ZnCl_4 для λ = 300 нм в ділянці фазового переходу несумірна – сумірна фази в режимі нагрівання й охолодження для відпаленого (суцільні лінії) та щойно приготовленого (пунктирна лінія) зразків

1.4. Спектральні залежності двопроменезаломлення ізоморфних кристалів K_2ZnCl_4

Кристали тетрахлорцинканату калію (ТХЦК) K_2ZnCl_4 є ізоморфними до кристалів ТХЦР і є типовим прикладом одномірно модульованої несумірної системи типу A_2BX_4. Вони зазнають послідовності ФП парафаза-несумірна-сумірна сегнетофаза [28, 29].

Високотемпературна фаза I кристалу ТХЦК є параелектричною з просторовою групою *Pnam*, подібно до кристалів групи β-K_2SO_4. Проміжна фаза ($T_c < T < T_i$) є несумірно модульованою в *a*-напрямі з хвильовим вектором $q = (1 - \delta)\boldsymbol{a}^*/3$. Низькотемпературна фаза ($T < T_c$) є невласною сегнетоелектричною зі спонтанною поляризацією вздовж *b*-осі і потроєним параметром елементарної комірки уздовж псевдо гексагональної *a*-осі.

НФ кристалу ТХЦК виявлено за положенням сателітних піків у рентгенівських променях відбивання і за дифракцією нейтронів [30, 31]. Авторами встановлено, що атомне зміщення, зумовлене модуляційними хвилями, для атомів хлору є доволі великим. Це зумовлено тим, що під час ФП фаза I–фаза II спостерігають значне викривлення тетраедра $ZnCl_4$.

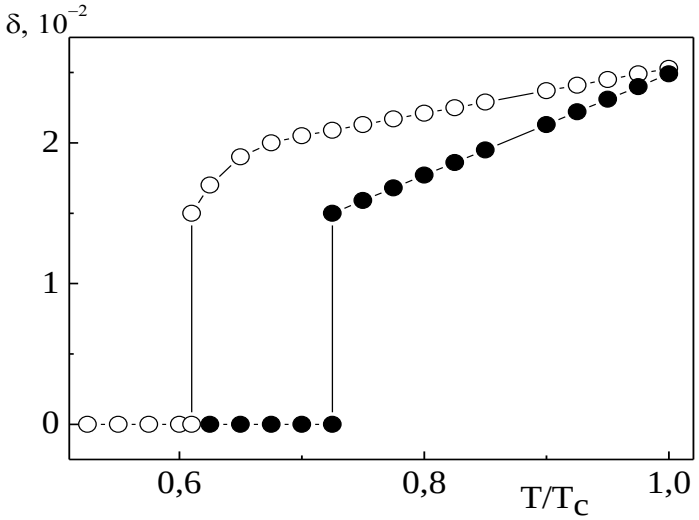


Рис. 1.10. Температурна залежність параметра несумірності для кристалів K_2ZnCl_4 (темні точки) і Rb_2ZnCl_4 (світлі точки) [32, 33].

Як зазначено вище, поява НФ зумовлена конденсацією фонона в точці q зони Бріллюена, і ця мода носить релаксаційний характер. У випадку зниження температури спостерігають відновлення двох м'яких мод від T_i (амплітудон) і від T_c (фазон). Їх появу варто очікувати у компонентах xx, yy, zz і xz, відповідно.

Для кристалів ТХЦК, як і для кристалів K_2SeO_4, ФП парафаза-несумірна фази пов'язаний з конденсацією фонона в точці q зони Бріллюена, і ця мода має релаксаційний характер. На рис. 1.13 зображено температурну залежність $\delta(T)$ кристалів K_2ZnCl_4 й Rb_2ZnCl_4 [34, 30].

Окрім того, в кристалі K_2ZnCl_4 більш висока температура існування НФ, що послаблює далекодійні кореляції зміщень і тому температурна залежність параметра порядку $\delta(T)$ тут слабша. У кристалах з елемен-тами безладу далекодійні кореляції зміщень іонів малі, тому впорядкування струк-турри слабо впливає на характер просторового розпо-ділу ділянок доти, поки ступінь упорядкування не стане достатньо великим.

Характерною особливістю НФ кристалу ТХЦК є наявність солітонної структури. За умови, що кількість фазових солітонів незначна, утворюються острівці солітонної ґратки, які співіснують у СФ. З часом ці острівки починають зростати доти, поки утвориться солітонна ґрата, яка охоплює весь зразок.

На рис. 1.11 показано температурну залежність діелектричної проникності ε кристала ТХЦК [35, 36]. Аномально великий температурний гістерезис під час переходу з НФ у СФ можна пояснити наявністю солітонів. Аномальну частину діелектричної константи можна записати як $\varepsilon_a \sim n_s\varepsilon_s$. Тут густина n_s солітонів є інверсною величиною. Одразу після ФП з сумірної у несумірну фазу в кристалі нерівномірно утворюються солітони, зростання кількості яких спочатку веде до значного зростання ε_a. Однак надалі, наявність сил відштовхування, а також анігіляції солітонів приводить до зменшення ε_a.

Для чистих кристалів метастабільний хаотичний стан зберігається, але його температурний інтервал є доволі вузьким (~ 10 К). Гістерезисні явища у

таких кристалах під час ФП НФ–СФ можна пов'язувати лише з закріпленням солітонів або домішок дефектами ґратки. Крім закріплення фазових солітонів дефектами ґратки спостерігають також флуктуації солітонів, які не руйнують солітонної ґратки, а спричиняють лише додатковий некогерентний фон у сателітних відбиваннях, ширина піків яких сильно зростає з наближенням до точки T_c.

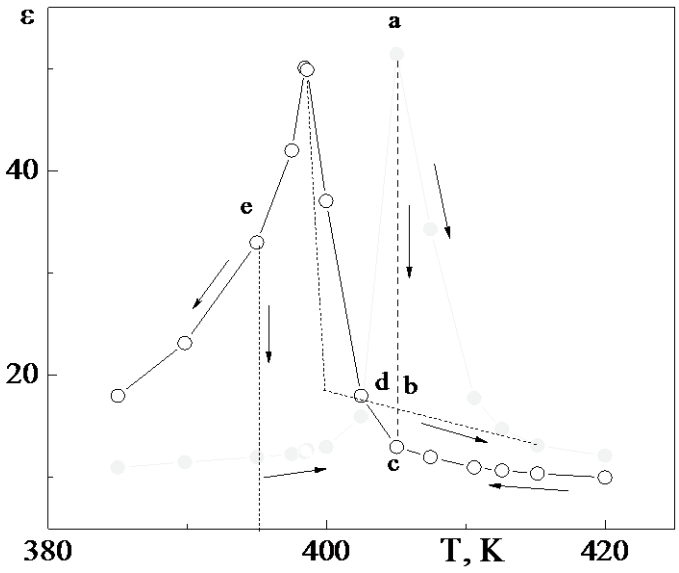


Рис. 1.12. Температурна залежність діелектричної постійної кристала K_2ZnCl_4 (вертикальні пунктирні лінії вказують на релаксаційні процеси при стабілізації температури)

Спектрально-температурні залежності показників заломлення K_2ZnCl_4 для трьох головних напрямків досліджувались спектральним методом Обреїмова у діапазоні 250...1060 нм та інтервалі температур 77...600 К [37, 38].

Показано, що дисперсія $dn_i/d\lambda$ у всьому спектральному діапазоні та досліджуваному температурному інтервалі є нормальною. Характерним є те, що похідні $dn_i/d\lambda$ слабко залежать від температури, тобто можна стверджувати про відсутність точок перетину залежностей $n_i(\lambda,T)$.

Температурні залежності $n_i(T)$ кристала K_2ZnCl_4 для λ = 500 нм наведено на рис. 1.13. Залежності $n_i(T)$ є нелінійними у всьому досліджуваному температурному діапазоні. Значення $n_i(\lambda)$ зі зростанням температури зменшуються.

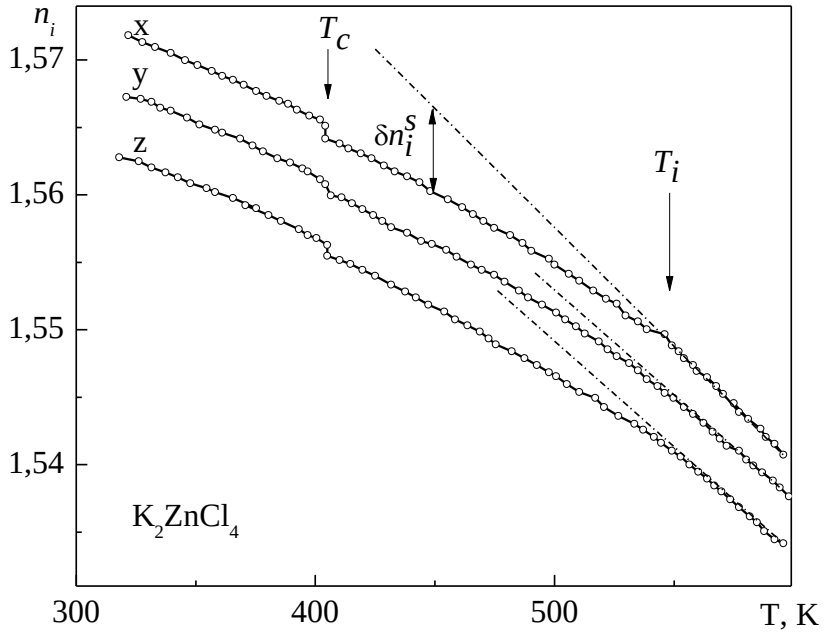


Рис. 1.13. Температурна залежність показників заломлення кристалів K_2ZnCl_4 в області температур 300…600 К для λ = 500 нм

Під час переходу з високотемпературної парафази I у несумірну фазу II за T_i = 555 К температурні залежності $n_i(T)$ кристалів K_2ZnCl_4 зазнають характерних змін, які проявляються у зміні нахилу $n_i(T)$ щодо осі абсцис (температур). Прямолінійний хід $n_i(T)$ у парафазі дав можливість екстраполювати $n_i(T)$ у несумірну та сегнетоелектричну фазу III (лінія $K-A$ на рис. 1.13) і з достатньо високою точністю визначити абсолютні числові значення змін показників заломлення δn_i^s після T_i. Залежності dn_i/dT для кристалів ТХЦК аномально (стрибкоподібно) змінюються під час фазового переходу та нелінійно залежать від температури у несумірній фазі II [188]. У параелектричній фазі I у всіх кристалографічних напрямках dn_i/dT практично не залежать від температури і становлять $10{,}5\cdot10^{-5}$ $К^{-1}$.

Під час переходу з фази II у фазу III за T_{c1} = 403 К виявлено стрибкоподібні зміни показників заломлення: $dn_x = 7{,}7\cdot10^{-4}$; $dn_y = 7{,}8\cdot10^{-4}$; $dn_z = 5{,}2\cdot10^{-4}$. У

випадку охолодження кристала, коли він переходить з несумірної фази у сумірну фазу, виявлено гістерезис ~ 2 К. Ці результати подані для зразків, які після вирощування були відпалені протягом 10 годин за температури 380 К. Для щойно виготовлених зразків величина температурного гістерезису переходу з фази I у фазу II становила ~ 3,5 К. Величини стрибків значень показників заломлення під час переходу з фази II у фазу III за T_{c1} = 403 К були дещо меншими і становили: $dn_x = 6{,}8\cdot10^{-4}$; $dn_y = 6{,}6\cdot10^{-4}$; $dn_z = 3{,}5\cdot10^{-4}$ [38, 39].

В кристалі ТХЦК встановлена лінійна залежність $\delta\Delta n_i(T)$ майже у всьому температурному інтервалі [40, 41]. Дослідження низькотемпературного ФП показали, що цей перехід 1-го роду і пов'язаний з пониженням симетрії $mm2 \rightarrow m$.

Електрооптичні властивості кристалів K_2ZnCl_4 подібні до Rb_2ZnCl_4. У НФ не виявлено лінійного ефекту, який проявляється лише при накладанні статичного електричного поля.

У сегнетофазі кристала ТХЦК виявлено аномальну поведінку п'єзооптичного коефіцієнта $\pi_{13}^0 = n_0^3(\pi_{23} - \pi_{33})$, яку можна пов'язати з внесками вторинного електрооптичного ефекту. Останній описують коефіцієнтами спонтанного електрооптичного ефекту $R = \dfrac{d\Delta n_i}{dP_c}$ і «неістинного» п'єзооптичного ефекту [41].

У НФ кристалу ТХЦК виявлено ефект термічної пам'яті, який, на думку авторів [42], пов'язаний зі взаємодією хвилі несумірної модуляції з хвильовим вектором $\vec{q}$ з хвилею густини рухомих дефектів, які утворюються у випадку тривалої стабілізації температури. За досить швидкої зміни температури дефекти не встигають релаксувати в полі змінної модульованої структури, і хвиля густини дефектів «заморожується» з хвильовим вектором $\vec{q}(T^*)$ (T^* – температура стабілізації).

Температурні залежності двопроменезаломлення кристалів K_2ZnCl_4 для λ = 500 нм показано на рис. 1.14. У парафазі виявлено значні температурні

зміни Δn_i: $d\Delta n_a/dT = 5{,}1\cdot10^{-6}$ K^{-1}, $d\Delta n_b/dT = 9{,}0\cdot10^{-6}$ K^{-1} і $d\Delta n_c/dT = 8{,}2\cdot10^{-6}$ K^{-1}. Під час ФП нормальна-несумірна фази виявлено злом кривих $\Delta n_i(T)$. У НФ температурні похідні зміни двопроменезаломлення дещо зменшуються: $d\Delta n_a/dT = 1{,}5\cdot10^{-6}$ K^{-1}, $d\Delta n_b/dT = 6{,}0\cdot10^{-6}$ K^{-1} і $d\Delta n_c/dT = 5{,}1\cdot10^{-6}$ K^{-1}. У випадку ФП з НФ у СФ виявлено наступні стрибкоподібні зміни Δn_i: $\delta\Delta n_a = -3{,}9\cdot10^{-5}$, $\delta\Delta n_b = 5{,}2\cdot10^{-5}$ і $\delta\Delta n_c = 9{,}1\cdot10^{-5}$ [37, 39]. Усі вимірювання проведено на відпалених упродовж 10 годин за температури $T \sim 380$ К зразках.

У випадку охолодження зразків під час ФП НФ-СФ виявлено температурний гістерезис ~ 2,5 К. Для щойно приготовлених зразків величина гістерезису становила ~ 4 К. Під час відпалу зразків величина гістерезису зменшується. Тобто, для кристалів ТХЦК відпал упродовж 10 годин спричиняє повне усунення дефектів типу «кристалізаційна вода», оскільки вона є основним дефектом в кристалах K_2ZnCl_4 [43].

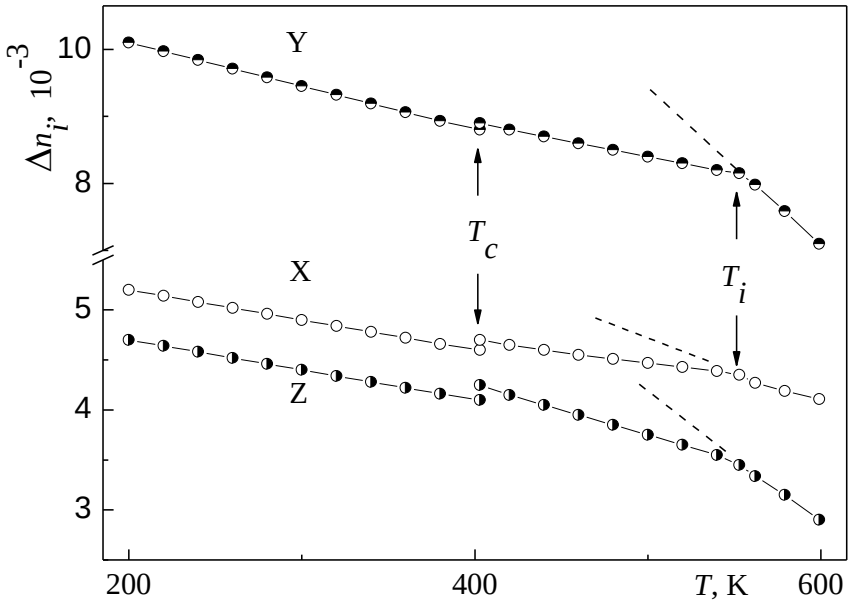


Рис. 1.14. Температурна залежність двопроменезаломлення кристала K_2ZnCl_4 для $\lambda = 500$ нм

У зв’язку з розбіжністю даних щодо температури та характеру детально досліджено низькотемпературний ФП у кристалах K_2ZnCl_4. Методами

комбінаційного розсіювання виявлено нову м'яку моду нижче T_{c2} = 175 К, існування якої було підтверджено зломом на температурній залежності $\beta = \frac{\pi l}{2\lambda}\Delta n_{bc}$ [44]. Дослідження методами ЯКР [29] показали, що низькотемпературний ФП у K_2ZnCl_4 відбувається за температури 145 К і є переходом 2-го роду. Дослідження спектрів комбінаційного розсіювання [45] виявили низькотемпературний ФП за температури 155 К, які автори описують в рамках теорії Ландау для ФП 2-го роду. Дилатометричні дослідження кристалів ТХЦК [46] виявили аномалії за температури 145 К без стрибка об'єму. Дослідження пружних властивостей підтвердило наявність ФП за температури T = 145 К [47, 48]. Автори вважають, що це сегнетоеластичний ФП 1-го роду і пов'язаний з пониженням симетрії $mm2 \rightarrow m$. Показано, що у такому разі величина стрибка спонтанної деформації становить $\delta\chi^s \sim 1{,}2\cdot10^{-3}$.

Проведені вимірювання двопроменезаломлення в даному температурному інтервалі дали змогу виявити стрибкоподібні зміни двопроменезаломлення Δn_i: $\delta\Delta n_a = 4{,}0\cdot10^{-4}$, $\delta\Delta n_b = 8{,}2\cdot10^{-4}$ і $\delta\Delta n_c = 4{,}1\cdot10^{-4}$ (рис. 1.15), що свідчить про ФП 1-го роду [39]. Усі результати наведено для відпалених у парафазі впродовж 5 годин зразків.

Вимірювання, проведені на відпалених упродовж 2 годин і щойно приготовлених зразках, показали, що значення $n_i(\lambda, T)$ і $\Delta n_i(\lambda, T)$ між собою практично не відрізняються, за винятком ділянки низькотемпературного ФП. З рис. 1.15 (вставка *б*) бачимо, що для менше відпалених зразків гістерезис розширений на 0,7 К, а величина Δn_i зменшена на $0{,}8\cdot10^{-5}$ порівняно зі зразками, відпаленими впродовж 5 годин. У випадку попередньо невідпалених зразків під час переходу з сегнетофази в низькотемпературну фазу стрибка не спостерігають, а виникає *S*-подібна аномалія, яка охоплює ділянку 143-147 К. У випадку переходу з низькотемпературної в сегнетофазу ця аномалія розмивається, а значення Δn_i в сегнетофазі у разі нагрівання й охолодження не співпадають.

Значні гістерезисні явища і розмиття аномалій низки фізичних властивостей в кристалах K_2ZnCl_4 під час переходу з НФ в СФ пояснюють присутністю в сумірній сегнетоелектричній фазі залишкових фазових солітонів, внаслідок їх закріплення дефектами кристалічної ґратки. Невідпалені зразки ТХЦК збагачені дефектами типу «кристалізаційна вода», які спричиняють збільшення густини фазових солітонів в сегнетофазі.

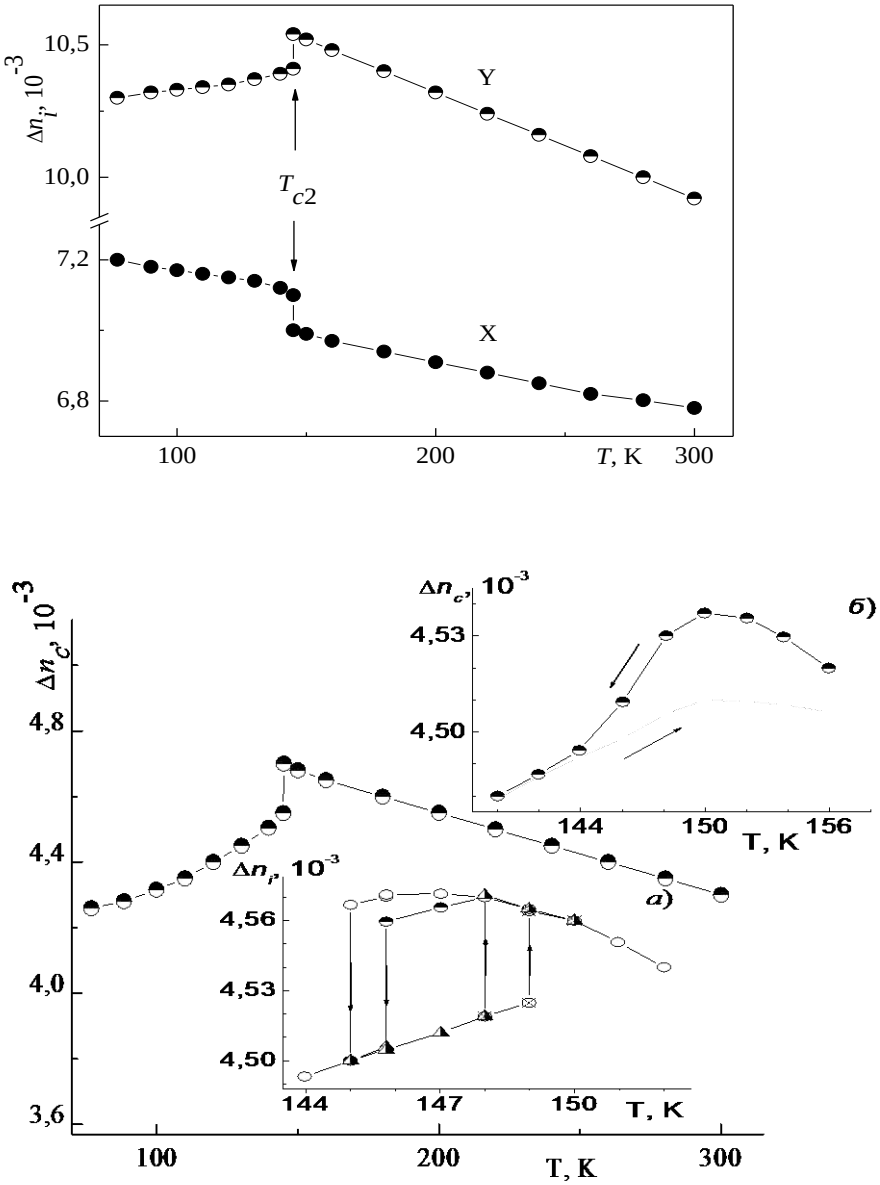


Рис. 1.15. Температурні залежності двопроменезаломлення кристала K_2ZnCl_4 для λ = 300 нм в ділянці низьких температур. На вставці: температурна залежність Δn_c в околі низькотемпературного фазового переходу для відпаленого упродовж 5 та 2 годин (*а*) та щойно приготовленого (*б*) зразків

Тому можна припустити, що у вихідних зразках існують фазові солітони аж до T =145 К, що спричиняє розмиття низькотемпературного ФП і значного гістерезису в сторону сегнетофази.

Враховуючи методику розрахунку внесків від спонтанної деформації δn^{χ}, спонтанної поляризації δn^{R} та параметра порядку δn^{ρ} у температурні зміни показників заломлення, оцінено внески δn^{χ}, δn^{R} і δn^{ρ} в $n_i(T)$ у сегнетофазі поблизу низькотемпературного ФП. Встановлено, що внески від δn^{ρ} за температури 145 К становлять ~1-2 %.

Під час низькотемпературного ФП внески від спонтанної деформації зростають на 5 % і у низькотемпературній фазі вони становлять ~95 %, що підтверджує сегнетоеластичність цієї фази.

РЕЗУЛЬТАТИ ТА ВИСНОВКИ ДО РОЗДІЛУ 1

1. Проведено літературний огляд щодо рефрактивних параметрів механічно вільних кристалів Rb_2ZnCl_4, що володіють несумірною фазою у широкому температурному інтервалі.

2. Показано, що несумірна фаза в кристалах виникає в певному інтервалі температур між упорядкованою і невпорядкованою вихідною фазами в результаті конденсації м'якої моди поблизу краю зони Бріллюена і має період, який не є кратним до періоду кристалічної ґратки.

3. З'ясовано, що характерною особливістю несумірної фази кристалу Rb_2ZnCl_4 є наявність солітонної структури, яка спричиняє утворення мультидоменного хаотичного стану. Це є діапазон співіснування сумірної та несумірної фаз, в якому відбувається закріплення фазових солітонів дефектами ґратки, фронтальний рух фазових солітонів з утворенням ділянок з різною густиною фазових солітонів і боковий рух дефектів ґратки.

4. Показано, що солітонна структура спричиняє виникнення гістерезних явищ, які проявляються у неспівпадінні температур фазових переходів несумірна-сумірна фази під охолодження та нагрівання, а також залежності величин стрибкоподібних температурних змін показників заломлення та двопроменезаломлення від часу відпалу кристалу.

РОЗДІЛ 2
МЕТОДИКА ДОСЛІДЖЕНЬ
2.1. Синтез кристалів

Досліджуваній в даній роботі кристал Rb_2ZnCl_4 отримано автором на кафедрі експериментальної фізики з водного розчину. Вихідною сировиною для кристалів слугували сполуки RbCl та $ZnCl_2$. У разі змішування вихідних компонент у стехіометричному співвідношенні, отримали необхідний розчин солі:

$$2\ RbCl + ZnCl_2 \rightarrow 2Rb_2ZnCl_4$$

Вихідні компоненти багаторазово перекристалізовували і розчиняли в дистильованій воді.

Термостат для вирощування кристалів показано на рис. 2.1. Його специфічною відмінністю від відомих [49-51] є те, що він оснащений системою підігріву дна кристалізатора і кришки для попередження випадання паразитів і випаровування розчинника, відповідно. Контактні термометри забезпечують точність підтримування температури ±0,05 К, пониження температури кристалізатора проводиться автоматично за допомогою електродвигуна з редуктором, вал якого з’єднано з магнітною головкою контактного термометра. Під час вирощування кристалу проводилося збільшення швидкості пониження температури. Залежно від конкретного кристалу швидкість пониження температури кристалізатора могла змінюватися від 0,04 К/добу на початку росту до 1,2 К/добу наприкінці. Графік пониження температури встановлювався окремо. Відмінна властивість термостату для вирощування кристалів методом випаровування є відсутність годинникового механізму, який понижує температуру, і наявність отвору з регульованим діаметром з метою збільшення швидкості випаровування води в процесі росту кристалу. Отриманий під час попередньої кристалізації кристал-затравка встановлювали в розчин на фторопластовій нитці.

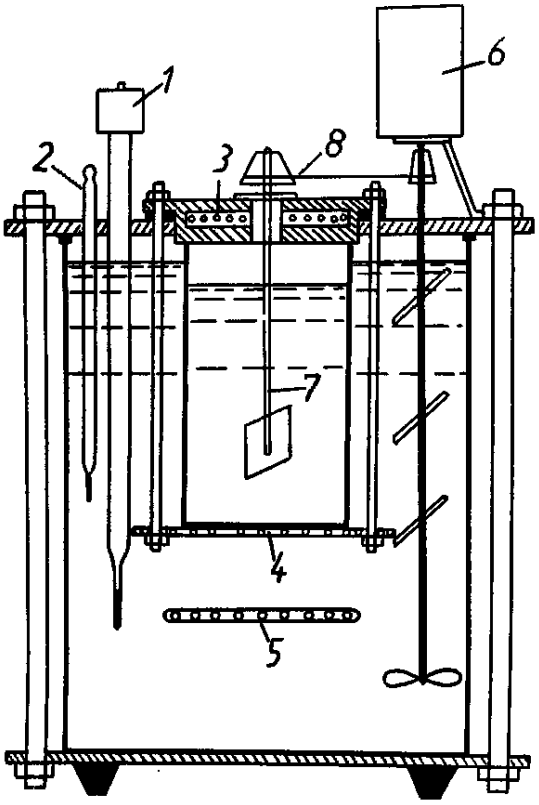


Рис. 2.1. Установка для вирощування кристалів із водного розчину:
1 – контактний термометр, 2 – контрольний термометр, 3 – нагрівна пластинка, 4, 5 – система підігріву дна кристалізатора і кришки, 6 – електродвигун для перемішування води в термостаті, 7 – фторопластова нитка, 8 – редуктор.

З метою приблизного визначення температури насичення розчину використано метод спостереження за концентраційними потоками [71]. Точна температура насичення враховувала відсутність спотворень ліній трафарету, які спостерігаються через дворик кристалізації.

Вирощені кристали були хорошої оптичної якості, мали добре розвинуту огранку. Кристалографічну орієнтацію кристалів проводили методом погасання під мікроскопом і за виглядом коноскопічних картин. Установка вирощених кристалів зображена на рисунку 2.2. Головними були осі оптичної індикатриси.

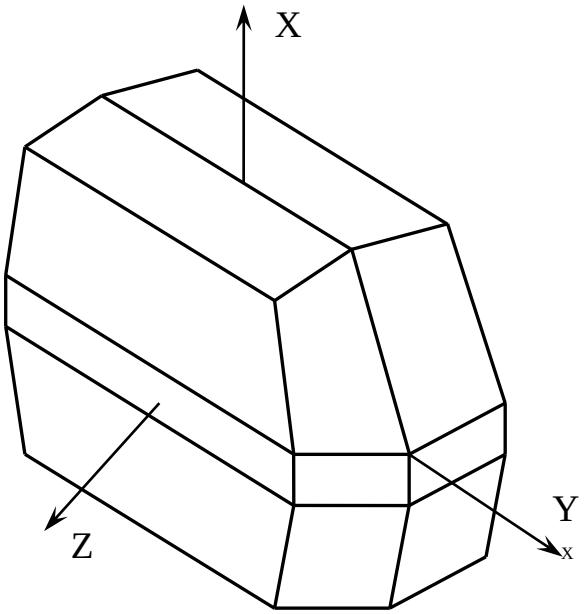


Рис. 2.2. Установка та габітус
кристала Rb_2ZnCl_4.

2.2. Методика дослідження спектральних та температурних залежностей показників заломлення та двопроменезаломлення

Температурно-спектральні залежності показників заломлення досліджуваних кристалів виміряно фотографічним методом Обреїмова [52], який порівняно з методом призми [53] характеризується простою реєстрацією спектрів і доступний для роботи в невидимих ділянках спектру. Реперні значення показників заломлення визначалися імерсійним методом Обреїмова [53, 54] в спектральному діапазоні 400–700 нм з точністю $\pm 2 \cdot 10^{-4}$. У такому випадку немає необхідності визначати товщину або інші геометричні характеристики досліджуваного зразка, що зменшує загальну похибку вимірювань.

Цей метод побудований на порівнянні світлозаломлення досліджуваної речовини з рідинами, показник заломлення яких відомий або може бути визначений з використанням набору еталонів або рефрактометра. Як імерсійну рідину використано суміш α-монобромнафталіну і чистої нафти. З метою усунення похибки, пов'язаної з температурною залежністю показників заломлення зразків і рідини, всі виміри проводились за постійної температури, яка відповідає одній з температур фотографування методу Обреїмова (294 К). Для вимірювання використано приставку Обреїмова і рефрактометр ИРФ-23, обладнаний системою термостатування. Джерелом монохроматичного випромінювання слугував монохроматор УМ-2.

Вимірювання показників заломлення проведено без отримання кривої дисперсії імерсійної рідини. На приставці Обреїмова за допомогою монохроматора знаходимо довжину хвилі $\lambda_{кр}$, за якої досягається рівність показників заломлення рідини n_p і досліджуваного зразка: $n_p(\lambda) = n_{кр}(\lambda)$. Після цього на рефрактометрі вимірюється граничний кут виходу променя $\varphi(\lambda_{кр})$ цієї рідини.

$$n_{kp}(\lambda_{kp}) = \sqrt{N_\lambda^2 - \sin^2 \varphi(\lambda_{kp})} \qquad (2.1)$$

де N_λ – значення показника заломлення вимірювальної призми рефрактометра на довжині хвилі $\lambda_{кр}$. У зв'язку з тим, що значення показника заломлення вимірювальної призми рефрактометра наведено лише для 7 спектральних ліній, то ці значення N_λ апроксимовані дисперсійною формулою:

$$N_\lambda^2 = 1 + \sum_{i=1}^{3} \frac{A_i \lambda_i^2}{\lambda_0^2 - \lambda_{0i}^2}, \qquad (2.2)$$

і протабульовані через 0,2 нм з допомогою комп'ютера.

Інтерференційний метод Обреїмова базується на тому, що у випадку проходження паралельного світлового пучка вздовж границі плоскопаралельної

кристалічної пластинки і зовнішнього середовища з показником заломлення $n_{ср}$ виникає різниця ходу:

$$\Delta = d(n_{кр} - n_{ср}), \tag{2.3}$$

де $n_{кр}$ та d – показник заломлення та товщина досліджуваного зразка, відповідно. Вздовж геометричної тіні від краю досліджуваного зразка світлові пучки, які пройшли через зразок і середовище, частково перекриваються за рахунок дифракції і будуть інтерферувати. Тоді умову екстремумів записують так:

$$k\lambda = (n_{кр} - n_{ср})d, \tag{2.4}$$

де λ – довжина хвилі, k – порядок інтерференційного екстремуму. У випадку дослідження показників заломлення кристалів навколишнім середовищем були повітря або пари азоту. Враховуючи незначну дисперсію [55, 56] і слабку температурну залежність показників заломлення цих газів, можна вважати $n_{ср} = 1$. Аналіз показує, що таке наближення трохи зменшує абсолютне значення показників заломлення на величину $\approx 2.0 \cdot 10^{-4}$, практично сталу для всіх досліджуваних кристалів, довжин хвиль і температур, і не впливає на значення k і d. У випадку врахування вище сказаного, показник заломлення досліджуваного кристала можна записати так:

$$n_{кр}(\lambda, T) = 1 + k\lambda/d(T). \tag{2.5}$$

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

$$k = \frac{p\lambda_2(n_2 - 1)}{(n_2 - 1)\lambda_1 - (n_1 - 1)\lambda_2}, \tag{2.6}$$

$$d = \frac{p\lambda_2\lambda_1}{(n_2 - 1)\lambda_1 - (n_1 - 1)\lambda_2}, \tag{2.7}$$

де $p = k_2 - k_1$.

Метод дозволяє визначити дисперсію показника заломлення в ділянці спектру 250–850 нм. Всі описані розрахунки k і d виконують тільки для тієї температури, за якої проводять фотографування одного зі спектрів та вимірюють значення показників заломлення. У випадку температурних вимірювань показників заломлення зникає необхідність вимірювання реперних значень n, оскільки прив'язка до спектру по k, виконана для однієї температури, є чинною і для решти температур.

Аналіз похибок при дослідженні показників заломлення показує, що:

- похибка визначення порядку екстремуму k за формулою (2.6) становить $\delta k = \pm 0.3$, оскільки значення k за змістом цілі числа, то можна вважати, що $\delta k = 0$;
- точність визначення товщини за формулою (2.7) становить $\delta d = 4 \cdot 10^{-5}$мм;
- точність визначення показників заломлення за формулою (2.5) $\delta n = \pm\ 2 \cdot 10^{-4}$;
- точність температурних змін показників заломлення становить $\delta n = \pm\ 2 \cdot 10^{-5}$ (залежно від спектрального діапазону).

Установка для вимірювання показників заломлення фотографічним методом змонтована на базі спектрографа ДФС-8 і складається з наступних частин: джерело світла (ксенонова лампа ДКСШ-1000) з блоками живлення, запалювання, охолодження і системою освітлення; термокамери (електронагрівальна піч з регулятором температури або азотний кріостат в залежності від діапазону досліджуваних температур); поляризатора (призма Глана) (рис. 2.3). Спектрограф ДФС-8 з лінійною дисперсією 0.6 нм/мм дозволяє фотографувати спектри окремими ділянками в ділянці 200 – 1000 нм. Усунення накладання вищих порядків здійснювалось світлофільтрами.

Для дослідження в області температур 294–1000 К була виготовлена електронагрівальна піч, яка являє собою конструкцію двох коаксіально розміщених незалежних нагрівальних спіралей і дзеркальні відбивачі для усунення градієнта температур. Температуру підтримували за допомогою регулятора температури [57] з точністю 0.1–0.5 К залежно від діапазону

регульованих температур. Датчиком температури були хромель-копель і хромель-алюмелієва термопари. Для температурних досліджень в області 294–77 К використано азотний кріостат. Холодоагентом були пари рідкого азоту. Регулювання і підтримання температури зразка здійснювалось подачею певної порції газоподібного азоту. Точність стабілізації у такому разі становила 0,1 К.

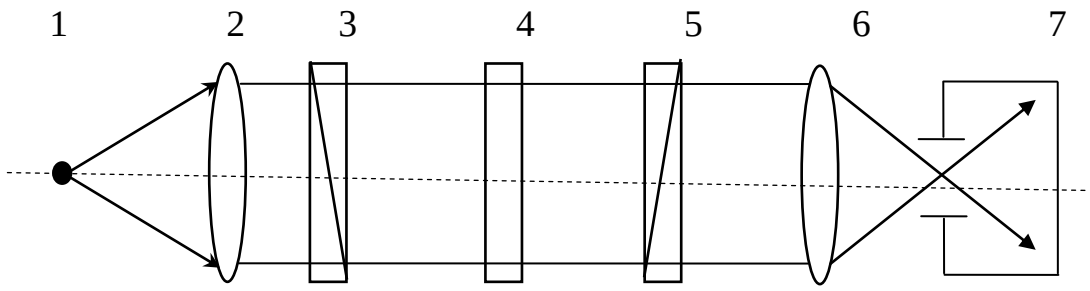


Рис. 2.3. Оптична схема установки для вимірювання температурно-спектральних змін двопроменезаломлення: 1 – джерело світла (лампа ДКСШ-1000), 2, 3, 4 – трьохлінзова система освітлення, 5 – поляризатор, 6 – кристал, 7 – аналізатор, 8 – дифракційний спектрограф типу ДФС-8 або ДФС-452.

Зразки для досліджень вирізали методом вологої нитки з великих, однорідних, без внутрішніх дефектів і напружень монокристалів, що перевірялося на поляризаційному мікроскопі і за виглядом коноскопічних фігур. Зразки мали вигляд паралельних пластин товщиною 0,15…0,30 мм.

Для великих різниць ходу при використанні фотографічної реєстрації найбільш універсальним і інформативним в дослідженні двопроменезаломлення порівняно з іншими [53, 54] є спектроскопічний метод. Він дає можливість вивчати дисперсію в широкому спектральному діапазоні, а також проводити точні дослідження температурних змін двопроменезаломлення одночасно у широкій спектральній ділянці.

Пропускання поляризаційної системи, яка складається зі схрещених поляризаторів, між якими в діагональному положенні встановлений зразок нормально до падаючого паралельного пучка світла, визначають співвідношенням:

$$I = I_0 \sin^2 \pi/\lambda (n_i - n_j) d, \qquad (2.8)$$

де I_0 і I – інтенсивності падаючого пучка і того, що пройшов через таку систему; λ – довжина хвилі; $n_i - n_j$ – величина двопроменезаломлення. У випадку проходження білого пучка світла через таку систему, в результаті синусоїдальної залежності $I(\lambda)$, спектр в фокальній площині спектрографа буде складатися з ряду світлих і темних смуг, які чергуються. Умовою положення екстремумів в спектрі є співвідношення:

$$d(n_i - n_j) = k\lambda, \qquad (2.9)$$

де k – порядок інтерференційної смуги.

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

$$\Delta n_i(\lambda, T) = k\lambda/d_i(T). \qquad (2.10)$$

Одним з кращих методів визначення двопроменезаломлення є фотографічний спосіб запису інтерференційної картини в фокальній площині спектрографа типу ДФС-8, який забезпечує просторове розділення екстремумів різних порядків, усуває їх „розмиття” і тим самим дає можливість їхньої незалежної реєстрації. Основною вимогою до зразків, окрім оптимальної товщини, є строга їх плоскопаралельність. Досліджуючи двопроменезаломлення на базі спектрографа типу КСВУ, реєстрацію максимумів записують також за допомогою комп’ютера, однак тут слід надійно стабілізувати температуру, оскільки час записування спектру є більшим за час експозиції (~ 10 секунд).

Досліджуваний зразок встановлюють в діагональне положення між схрещеними поляризаторами, наприклад, призми Ґлана. Спочатку кристал ставлять на повне погасання, а потім за допомогою обертового механізму встановлюють в діагональне положення.

Реперні значення двопроменезаломлення $\Delta n_i(\lambda)$ для кожного кристалофізичного напрямку визначають за відомими реперними значеннями показників заломлення досліджуваних кристалів. Для встановлення k_i порядку i-го екстремуму і наступної нумерації усіх інших екстремумів у першому наближенні застосовують таку систему (N – 1) рівнянь

$$\begin{aligned} &\Delta_1 = k_1\lambda_1 \approx (k_1 - 1)\lambda_2 \\ &\Delta_2 = (k_1 - 1)\lambda_2 \approx (k_1 - 2)\lambda_3 \\ &\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots \\ &\Delta_{N-1} = (k_1 - N + 2)\lambda_{N-1} \approx (k_1 - N + 1)\lambda_N \end{aligned} , \qquad (2.11)$$

у якій знехтувано спектральною залежністю $\Delta n(\lambda)$ на ділянках між сусідніми довжинами хвиль λ_i та λ_{i+1} (i = 1, 2,…N–1) максимумів. Користуючись виміряними на експерименті значеннями довжин хвиль екстремумів у спектрі λ_i та першим рівнянням системи (2.11), можна визначити порядки інтерференції за формулою

$$k_i = \frac{\lambda_{i+1}}{\lambda_{i+1} + \lambda_i} . \qquad (2.12)$$

За означенням, послідовність чисел k_i складає арифметичну прогресію з різницею мінус або плюс один. Застосовуючи відому формулу для суми арифметичної прогресії, можна визначити друге наближення порядку інтерференції

$$k_1 = \frac{2S + (N-1)(N-2)}{2(N-1)} . \qquad (2.13)$$

Використавши значення k_1, визначене з останнього виразу, систему рівнянь (2.11) та формулу (2.10), визначаємо двопроменезаломлення Δn_i для усіх довжин хвиль λ_i. Таким чином можна побудувати, відповідно до (2.10), повну криву дисперсії $\Delta n_i(\lambda)$ за температури T = 294 К.

Якщо відбувається зміна знака двопроменезаломлення ($\frac{\partial \Delta n}{\partial \lambda} = 0$), то для визначення порядку екстремумів інтерференційної картини потрібно використовувати коноскопічні дослідження. У такому випадку досліджуваний кристал встановлюють між схрещеними поляризаторами в діагональне положення так, щоб отримана коноскопічна картина від лазера знаходилась в центрі щілини спектрографа. Змінюючи температуру, спочатку визначають значення T_0, при якому кристал для лазерної довжини хвилі (λ = 633 нм) стає одновісним. Потім досліджують двопроменезаломлення звичайним способом, враховуючи, що за температури T_0 мінімум, який відповідає довжині хвилі λ = 633 нм, буде нульовим.

Аналіз помилок при визначенні Δn_i кристалів показує, що:

1. точність визначення k становить $\delta k = \pm 3$;
2. для розрахунків товщини слід використати прямі вимірювання ($\delta d = \pm 1 \cdot 10^{-2}$ мм);
3. точність визначення абсолютних величин Δn_i за формулою (2.10) не перевищує помилки визначення k і становить $\pm 2 \cdot 10^{-4}$; у випадку інверсії двопроменезаломлення $\delta k = 0$ і відповідно $\delta \Delta n = \pm 4 \cdot 10^{-5}$;
4. точність температурних змін Δn_i становить $\delta \Delta n_i(T) = \pm 4 \cdot 10^{-6}$;
5. при розрахунках $\Delta n(T)$ враховують температурне розширення зразків; нехтування залежністю $d(T)$ приводить до похибки при визначенні $\Delta n_i(T)$ не більше $1.7 \cdot 10^{-6}$ К$^{-1}$, якщо вимірювання проводять не в області ФП.

2.3. Методика дослідження баричних змін двопроменезаломлення кристалів

Дослідження впливу механічного тиску на двопроменезаломлення кристалів Rb_2ZnCl_4 проводилось за допомогою спеціальної приставки до кріостата, що дозволяє стискати кристал зf допомогою набору каліброваних вантажів. Вимірювання проводилось за зміною інтерференційної картини, реєстрованої описаним вище методом.

Приставка 10 (рис. 2.4) до кріостата виготовлена з тонкостінної трубки з матеріалу з низьким коефіцієнтом теплопровідності (нейзільбер), в середині якого вільно переміщався стержень з плавленого кварцу 2, кристал 3 розміщувався в латунній втулці 4 між штоком і сферичним сегментом 5 (рис. 2. 5). Навантаження до ~500 бар на кристал передавалось за допомогою каліброваних вантажів, розміщуваних на площадці 6.

У випадку дії теплового і механічного поля зміна двопроменезаломлення буде визначатись виразом:

$$\Delta n(T, \sigma) = k(T, \sigma)\cdot\lambda/d(T, \sigma) \qquad (2.14)$$

де k – порядок інтерференційного максимуму; λ – довжина світлової хвилі; d – товщина кристалу в напрямі просвічування.

Змінюючи один із параметрів T або σ при фіксованому іншому, за зміщенням порядків інтерференційної картини можна однозначно визначити температурну чи баричну залежність Δn.

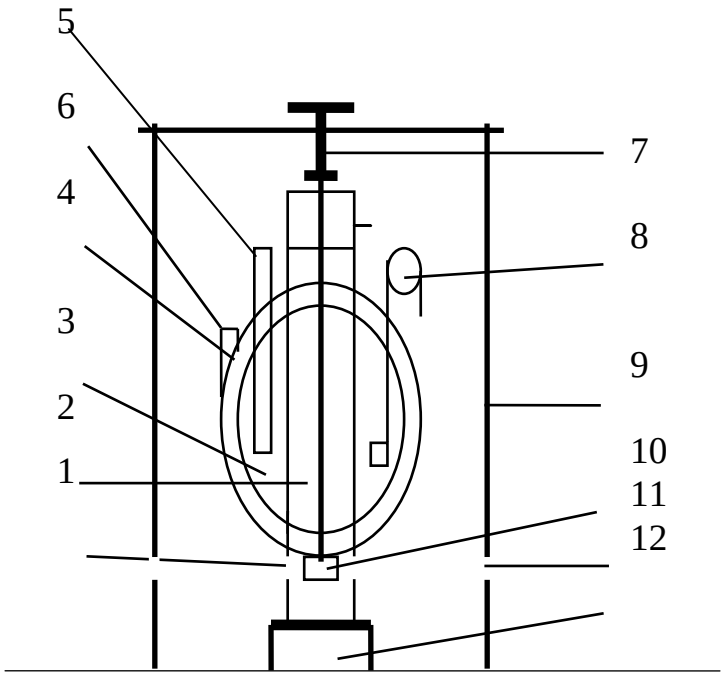


Рис. 2.4. Схема установки для вимірювання впливу одновісного механічного тиску на двопроменезаломлюючі властивості кристалів на базі азотного кріостата: 1 – внутрішні вікна, 2 – робоча шахта, 3 – азотний бак, 4 – вакуумна сорочка, 5 – штуцер для подачі азоту, 6 – вакуумний вентиль, 7 – вузол передачі одновісного тиску, 8 – показчик рівня азоту, 9 – кронштейни механічної жорсткості кріостата, 10 – кристалотримач, 11 – зовнішні вікна: 12 – столик кріплення кріостата.

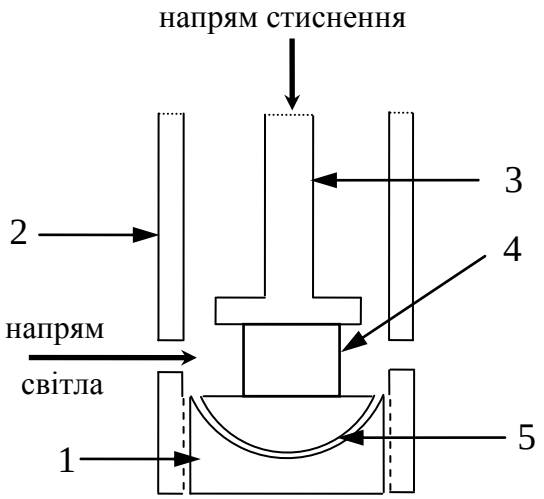


Рис. 2. 5. Приставка до кріостата для досліджень баричних змін двопроменезаломлення кристалів: 1 – основа кристалотримача; 2 – латунна втулка; 3 – стрижень з плавленого кварцу; 4 – кристал; 5 – сферичний сегмент.

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. Останній кріплять в кріостаті нерухомо, але нежорстко, що забезпечує його вільне термічне розширення без утворення неконтрольованих механічних напружень. Одновісний механічний стиск зразка здійснюють за допомогою навантаження штоків кристалотримача.

Термостатування зроблено так, що безпосередньо досягають температури рідкого азоту.

2.4. Визначення п’єзооптичних властивостей кристалів

Методики визначення коефіцієнтів різних параметричних ефектів у монокристалах добре відомі [58], але, час від часу, пропонуються певні удосконалення, які підвищують точність або зручність вимірювань. Ці методики практично без змін застосовують і при вивченні полідоменних кристалів.

Одним із широко використовуваних методів визначення комбінованих п’єзооптичних констант є метод півхвильових напруг. В основі цього методу лежить формула (2.8) для інтенсивності світла, яке пройшло через систему схрещені поляризатор-аналізатор і кристал, що розташований між ними в діагональному положенні.

З цієї формули випливає, при лінійній залежності Δn і d від механічної напруги σ_m інтенсивність світла I є періодичною функцією від σ_m, а умова (2.10) визначає екстремальні значення I. Це означає, що два сусідніх екстремуми $I(\sigma_m)$ відповідають різницям ходу, які відрізняються на $\lambda/2$. Тобто, індукування в кристалах різниці ходу, яка дорівнює $\lambda/2$ обумовить перехід функції I від одного екстремуму до іншого, а різниця механічних навантажень, що відповідає двом сусіднім екстремумам функції $I(\sigma_m)$ називають

півхвильовою напругою. Тоді комбіновану п’єзооптичну константу можна записати так:

$$\pi_{km}^{0} = 2\frac{\delta(\Delta n_k d_k)}{\sigma_m d_k} = 2\frac{\lambda/2}{\sigma_m d_k} = \frac{\lambda}{\sigma_{km}^{0}}, \qquad (2.15)$$

де $\sigma_{km}^{0} = \sigma_{km} d_k$ – керуюча напруга.

В наших дослідженнях використано поляризаційно-оптичний метод визначення п’єзооптичних констант. Він полягає в наступному: в фокальній площині дифракційного спектрографа ДФС-8 спостерігалась інтерференційна картина, що складалась з ряду максимумів і мінімумів. У випадку дії механічної напруги σ_m на кристал спостерігали зміщення інтерференційної картини. Якщо максимум змістився на місце мінімуму, або навпаки, то σ_m дорівнює півхвильовій напрузі, а п’єзокоефіцієнт π_{km}^{0} визначають зі співвідношення (2.15). Якщо півхвильової напруги не досягають, то її можна визначити інтерполяційним методом, використовуючи співвідношення

$$\sigma_{km} = \frac{\sigma_m l}{\Delta l}\frac{\sigma_m(\lambda_1 - \lambda_2)}{\lambda_1 - \lambda_2} \qquad (2.16)$$

де Δl – величина зміщення інтерференційного мінімуму під впливом прикладеної напруги σ_m, l – величина зміщення мінімуму під впливом півхвильової напруги σ_{km}, λ_1 і λ_2 – положення сусідніх інтерференційних мінімуму і максимуму.

Визначивши величину і напрям зміщення інтерференційних мінімумів, можна однозначно оцінити величину і знак індукованого двопроменезаломлення.

Абсолютні п’єзооптичні константи кристалів довільної симетрії можна визначити лише шляхом вимірювання змін показників заломлення у разі дії механічного навантаження (виняток складають оптично одновісні і кубічні кристали, для яких можна визначити абсолютні п’єзооптичні константи кристалів π_{44} і π_{66}, на основі індукованого тиском двопроменезаломлення).

Застосування для цієї мети класичних методів вимірювання показників заломлення (імерсійного і фотографічного методу Обреїмова, методу призми) непридатне, зокрема, внаслідок необхідності використання малих зразків, складності створення в них однорідних напружень і їх вимірювання. Важливою є точність визначення показників заломлення n_i (~ 10^{-3}–10^{-4}) та їх зміни під впливом механічних напружень σ_m, що реально складає ~10^{-5}. В методі призми є великий розкид даних, неоднорідність напружень в призматичному зразку, необхідність вимірювання змін головних показників заломлення при дії головних напружень на різних зразках, складність вимірювання, необхідність досить якісної обробки поверхонь. Тому п’єзозміни показників заломлення вимірюють, в основному, інтерфереційними методами.

Схему інтерференційної установки для визначення абсолютних п‘єзооптичних констант кристалів, що знаходяться в повітрі, показано на рис. 2.6. Напівпрозоре дзеркало ПД1 поділяє 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 із променів ще на два, які попарно інтерферують, як в напрямках *а* так і *в*.

Зміна різниці ходу між інтерферуючими променями у випадку дії тиску на кристал, який розташований в першому плечі інтерферометра, приводить до змін інтерференційної картини, що складається з контрастних паралельних світлих і темних смуг – максимумів і мінімумів інтерференції.

В результаті сканування (зміщення) інтерференційної картини у разі дії механічного напруження по щілині фотоприймача, останній реєструє зміну інтенсивності світла, аналіз якої дає можливість визначити індуковану різницю оптичних шляхів інтерферуючих променів і п’єзооптичну константу.

Поляризатор П використовують для виділення одного з двох променів, що розповсюджується в кристалі і забезпечує такий же напрям коливань другого інтерферуючого променя. Нейтральний фільтр (послаблювач) Ф вирівнює інтенсивності інтерферуючих променів, забезпечуючи більш

контрастну інтерференційну картину. Лінза Л служить для більш якісного зображення інтерференційної картини, її оптимального збільшення та фокусування на фотоприймачі.

Пропонований лазерний інтерферометр володіє високою монохроматичністю лазерного променя і великою довжиною, що забезпечує якісну інтерференційну картину без точного вирівнювання оптичних шляхів інтерферуючих променів.

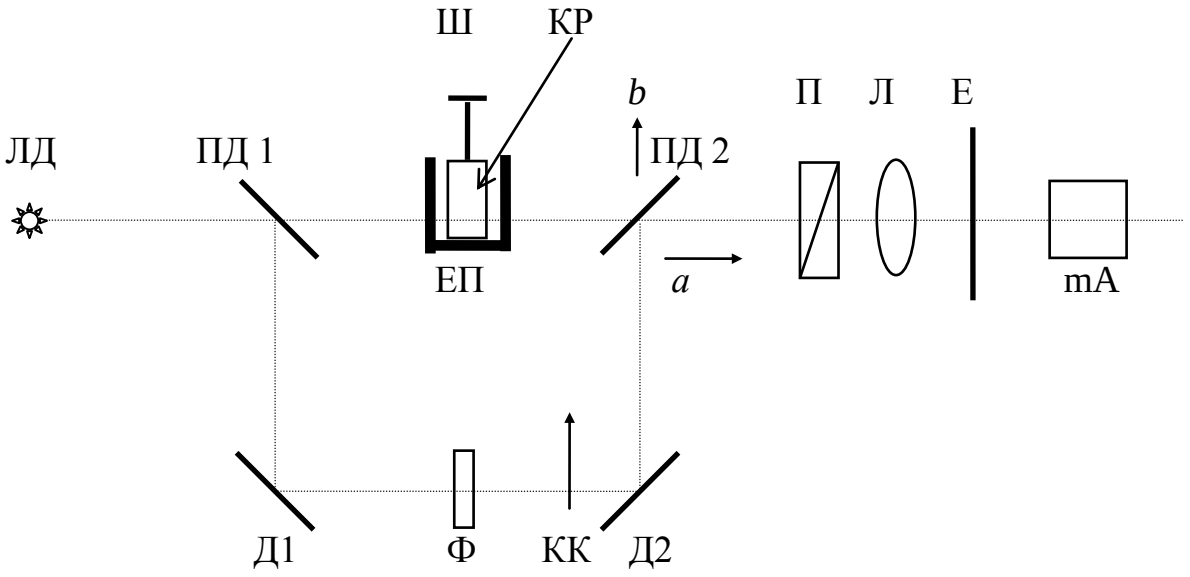


Рис.2.6. Схема інтерференційної установки для визначення абсолютних п’єзооптичних констант: ЛД – лазерне джерело випромінювання, ПД 1,2 – напівпрозорі дзеркала, Д 1,2 – 100% відбиваючі дзеркала, Кр – кристал, Ф – нейтральний фільтр (послаблювач), П – поляризатор, КК – оптичний кварцовий клин, Е – екран, mA – мікроамперметр, ЕП – електронагрівний пристрій, Ш – шток пристрою стиску зразка, Л – фокусуюча лінза.

Досліджуваний напрям зразка і напрям коливань електричного вектора падаючого пучка повинні співпадати між собою і з площиною відбиваючих дзеркал.

Для визначення абсолютних п’єзооптичних констант кристалів також використовують метод півхвильових напружень, якщо механічна міцність кристалу дозволяє індукувати різницю оптичних шляхів $\delta\Delta_к$ між

інтерферуючими променями, яка дорівнює одній або декільком півхвилям, що викликає періодичну зміну інтенсивності світла. Півхвильове напруження (σ_{km}) встановлюють за зміною інтенсивності світла $I_к$ на виході інтерферометра від одного екстремального значення до сусіднього, яким відповідає різниця ходу між інтерферуючими променями $\lambda/2$. Використовують наступне співвідношення для півхвильового методу визначення абсолютних ПОК:

$$\pi_{il} = \frac{2s_{kl}(n_i - 1)}{n_i^3} - \frac{\lambda}{n_i^3 \sigma_{km} d_k} \qquad (2.17)$$

Якщо півхвильове механічне напруження сумірне чи більше механічної міцності зразків, то індуковані різниці оптичних шляхів визначають способом, суть якого зрозуміла з рисунка 2.7. Позначивши відстань між сусідніми мінімумами через l, а зміщення мінімуму при дії механічного напруження через Δl, можна визначити півхвильове напруження як:

$$\sigma_{km} = \frac{\sigma_m l}{2\Delta l} \qquad (2.18)$$

Підставляючи цей вираз у (2.17), отримаємо співвідношення для визначення коефіцієнтів π_{il}:

$$\pi_{il} = \frac{2s_{km}(n_i - 1)}{n_i^3} - \frac{2\lambda\Delta l}{n_i^3 \sigma_m l d_k} \qquad (2.19)$$

У випадку використання цього способу визначення π_{il}, необхідно проекційною системою збільшити отриману інтерференційну картину до розмірів, що дозволять визначити відношення $\Delta l/l$ з точністю хоча б ~ 10–15 %.

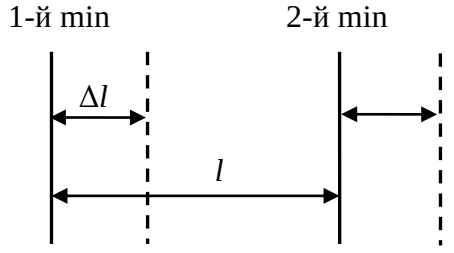


Рис. 2.7. Баричне зміщення інтерференційних мінімумів.

Знак індукованої різниці ходу $\delta\Delta_к$ визначають, виходячи із наступного критерію: якщо σ_m збільшує оптичний шлях променя, що проходить через зразок, π_{il} – додатнє, якщо зменшує – від’ємне. Знак $\delta\Delta_к$ можна визначити,

наприклад, за допомогою повертання скляної плоскопаралельної пластинки або переміщення оптичного клина КК, розташованого на шляху променя. Повертання (нахил) пластинки приводить до збільшення його ефективної товщини і, відповідно, збільшення оптичного шляху світлового променя, при цьому має місце зміщення інтерференційних смуг в певну сторону.

2.5. Оптико-інтерференційні дослідження кристалів

Для знаходження температурних змін показника заломлення прозорого зразка за допомогою інтерференційного методу вимірюють окремо температурні зміни оптичної різниці ходу

$$\partial D = \partial((n - 1) \cdot l) = \partial n \cdot l + (n - 1)\, \partial l, \qquad (2.20)$$

а потім вимірюють зміни товщини кристалу ∂l. А потім, використовуючи співвідношення (2.20), визначають температурні зміни показника заломлення ∂n. Цей метод має недоліки, зумовлені неодночасністю вимірювань величин ∂n та ∂l, а також їх вимірювань на різних експериментальних установках. Визначення температурних залежностей цих величин на основі даних одного експерименту дозволило б з більшою точністю проводити їх порівняльний аналіз.

Для проведення інтерференційних досліджень використано оптичну схему інтерферометра типу Жамена. Відповідна експериментальна установка [59-61] дозволяє проводити вимірювання індукованих зовнішніми чинниками (температура, тиск, електромагнітне поле) змін оптичної різниці ходу зразків.

Як джерело світла в такій установці використано гелій-неоновий лазер 1 (λ = 632,8 нм), а обидві прозорі пластинки інтерферометра Жамена заміщені двома плоскопаралельними скляними пластинами 3 і 3’, товщиною 10 мм з розпорошеним на їх робочих поверхнях відбивального шару. Використання

монохроматичного випромінювання лазера дозволяє здійснювати фотоелектричну реєстрацію інтерференційної картини найпростішим шляхом та вимірювати різниці ходу оптичних шляхів променів з точністю $\partial D > \lambda/20$. Просторове близьке проходження зондуючого та опорного променів світла через одні і ті ж вікна термостата (відстань між променями дорівнює 6 мм) забезпечує високу точність вимірювання температурно-індукованих змін оптичних параметрів зразка.

Загалом пристрій для вимірювання температурних залежностей оптичних різниць ходу променів (рис. 2.8) складається з джерела світла 1, поляризатора 2, двох плоскопаралельних пластин 3 і 3', між яким встановлено зразок 4 в термостаті 8, щілин 5 і 5', фотоприймачів 6 і 6' та записуючого пристрою.

Промінь світла від лазера 1 спрямовується на плоскопаралельну пластину 3, кут нахилу якої до ходу променів можна змінювати від 45^0 до 60^0. Унаслідок часткових проходження та відбивання цього променю від плоскопаралельних поверхонь на виході пластини 3 утворюються два когерентних паралельних світлових пучки. Далі вони проходять через оптичне вікно термостата 8. Перший промінь проходить через досліджуваний зразок 4, а інший – поза ним. Після проходження вихідного вікна термостата ці два промені потрапляють на пластину 3'. За допомогою щілини 5 виділяється невелика ділянка характерної інтерференційної картини, а відповідна інтенсивність світла I реєструється за допомогою фотоприймача 6. При тому виникне різниця ходу D_1.

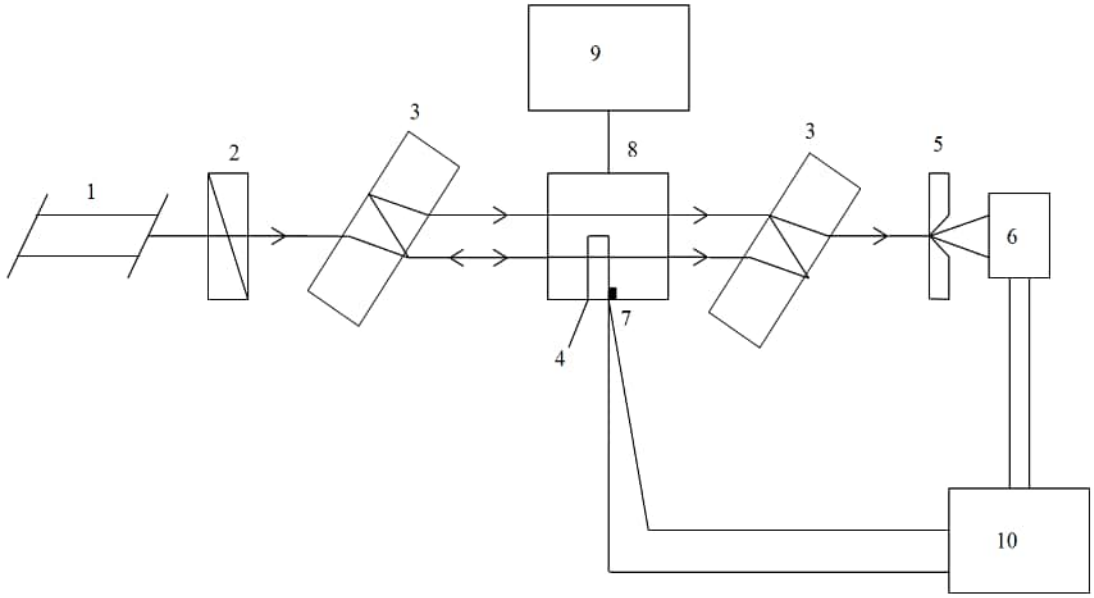


Рис. 2.8. Схема для одночасного вимірювання температурних змін показника заломлення та товщини кристала у прохідному світлі: 1 – джерело світла; 2 – поляризатор; 3 і 3’ – плоскопаралельні пластини; 4 – зразок; 5 – щілина; 6 – фотодіод; 7 – термопара; 8 – термостат; 9 – блок вимірювання температури; 10 – записуючий пристрій

Поряд з променями, які проходять в напрямі 6, промені, які відбиваються від фронтальної і тильної граней зразка та інтерферують між собою та потрапляють на фотоприймач 6’. Утвориться друга інтерференційна картина, різниця ходу між променями буде D_2.

Різниця ходу променів, які пройшли через зразок та оточуюче середовище можна записати так:

$$D_1 = l(n - 1), \tag{2.21}$$

а отриману відбиванням вхідного пучка від двох паралельних граней прозорого зразка так:

$$D_2 = 2ln. \tag{2.21}$$

У підсумку отримують наступні рівняння для одночасного вимірювання температурних змін показника заломлення та товщини кристала:

$$dl = (dD_2 - dD_1)/2,$$

$$dn = \frac{\frac{dD_2}{2l} - n_0 dl}{l_0 + 2dl}. \qquad (2.22)$$

Під час дослідження двовісних кристалів низької симетрії потрібно визначати зміну шести величин (три значення товщини l_x, l_y, l_z і три значення показників заломлення n_x, n_y, n_z), які в добутку дають шість різниць ходу Δ_{ij}, де $X \equiv 1$, $Y \equiv 2$, $Z \equiv 3$.

Температурні зміни відносних змін оптичної різниці ходу $\delta\Delta_{ij}/\Delta_{ij}$ уздовж трьох кристалофізичних напрямів X, Y і Z можна записати так:

$$\frac{\delta\Delta_{ij}}{\Delta_{ij}} = \frac{\delta l_i}{l_i} + \frac{\delta n_j}{n_j - 1} \qquad (i, j = 1, 2, 3;\ i, \neq j). \qquad (2.23)$$

Тут перший індекс відповідає напряму поширення світла, а другий – напрям його поляризації. Система лінійних рівнянь (2.23) не достатньо означена (відповідний детермінант системи дорівнює нулеві), і тому її не можна розв’язати звичайним методом Гаусса, тому використано метод найменших квадратів.

Просвічуючи низько симетричний моноклінний кристал ТХЦР його у трьох кристалофізичних напрямах, для кожного з яких встановлювали дві взаємно перпендикулярні поляризації. Для кожного значення температури T реєструвалось значення $\delta\Delta_{ij}/\Delta_{ij}$, а отже отримаємо шість рівнянь типу (1.61) з шістьма невідомими $\delta l_1/l_1$, $\delta l_2/l_2$, $\delta l_3/l_3$, $\delta n_1/(n_1-1)$, $\delta n_2/(n_2-1)$, $\delta n_3/(n_3-1)$.

РЕЗУЛЬТАТИ ТА ВИСНОВКИ ДО РОЗДІЛУ 2

1. Змонтовано установку для вирощування кристалів з водного розчину методом пониження температури та випаровування й вирощено кристали Rb_2ZnCl_4 хорошої оптичної якості. Визначено орієнтацію його кристалофізичних напрямів.

2. Описано та автоматизовано методики дослідження температурно-спектральних залежностей показників заломлення та двопроменезаломлення інтерференційним та фотографічним методами Обреїмова, які використано при дослідженні оптичних властивостей механічно вільних кристалів Rb_2ZnCl_4.

3. Описано методику впливу одновісного навантаження вздовж головних кристалофізичних напрямів на двопроменезаломлюючі властивості кристалів Rb_2ZnCl_4.

4. Описано та удосконалено інтерференційну методику одночасного дослідження температурних змін показника заломлення та товщини кристала у прохідному світлі прозорого зразка Rb_2ZnCl_4.

РОЗДІЛ 3
БАРИЧНІ ЗМІНИ ДВОПРОМЕНЕЗАЛОМЛЕННЯ КРИСТАЛІВ Rb_2ZnCl_4

3.1. Вплив одновісного навантаження на двопроменезаломлення кристалів Rb_2ZnCl_4

Установлено (рис. 3.1), що двопроменезаломлення кристалів ТХЦР чутливе до дії одновісних тисків уздовж головних кристалофізичних напрямів і менш чутливе до дії тисків вздовж бісектрис між ними [див. табл. 3.1].

На рис. 3.2 наведено температурні залежності Δn_i кристалів ТХЦР у ділянці ФП ПФ–НФ–СФ для різних напрямів одновісного стискання.

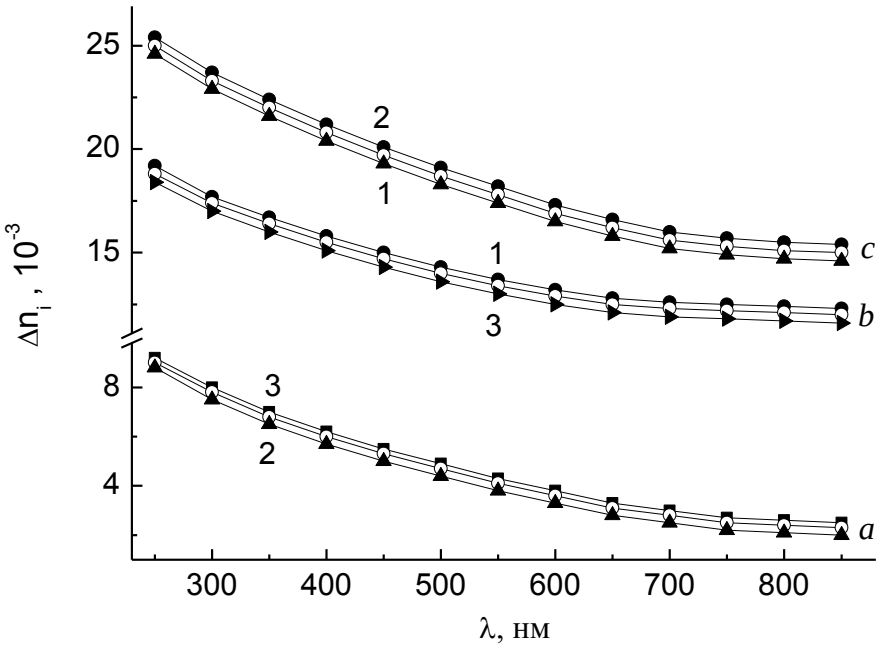


Рис. 3.1. Дисперсія двопроменезаломлення механічно вільних (світлі точки) і одновісно затиснутих (темні точки) кристалів Rb_2ZnCl_4 за кімнатної температури: 1 – σ_a = 200 бар; 2 – σ_b = 200 бар; 3 – σ_c = 200 бар

Таблиця 3.1

Дисперсія двопроменезаломлення кристалів Rb_2ZnCl_4 ($-d\Delta n_i/d\lambda$, $\times 10^{-5}$ нм$^{-1}$) за кімнатної температури для різних напрямів одновісного стискання

Довжина світлової хвилі	Напрям світла	Тиск			
		σ_m = 0 Бар	σ_a = 100 Бар	σ_b = 100 Бар	σ_c = 100 Бар
λ = 400 нм	a	6,38	–	5,96	6,13
	b	6,78	6,68	–	6,63
	c	7,91	7,73	7,87	–
λ = 700 нм	a	1,07	–	0,98	1,03
	b	1,25	1,16	–	1,23
	c	2,72	2,61	2,68	–

Виявлено, що у кристалах ТХЦР одновісні напруження не впливають на температурний хід двопроменезаломлення, а лише змінюють величину $d\Delta n_i/dT$. Бачимо, що в НФ одновісні напруження, насамперед, збільшують температурну чутливість Δn_i. Під час ФП НФ-СФ виявлені стрибкоподібні зміни Δn_i, які для механічно затиснутого кристала дещо менші, ніж для механічно вільного. Так для одновісно затиснутого кристала: $\delta\Delta n_a = -4{,}2\times10^{-5}$ та $-4{,}5\times10^{-5}$ для σ_b та σ_c = 200 бар, відповідно; $\delta\Delta n_b = 1{,}8\times10^{-5}$ та $1{,}9\times10^{-5}$ для σ_c та σ_a = 200 бар, відповідно, $\delta\Delta n_c = 1{,}9\times10^{-5}$ та $1{,}8\times10^{-5}$ для σ_b та σ_a = 200 бар, відповідно (рис. 3.2, вставка).

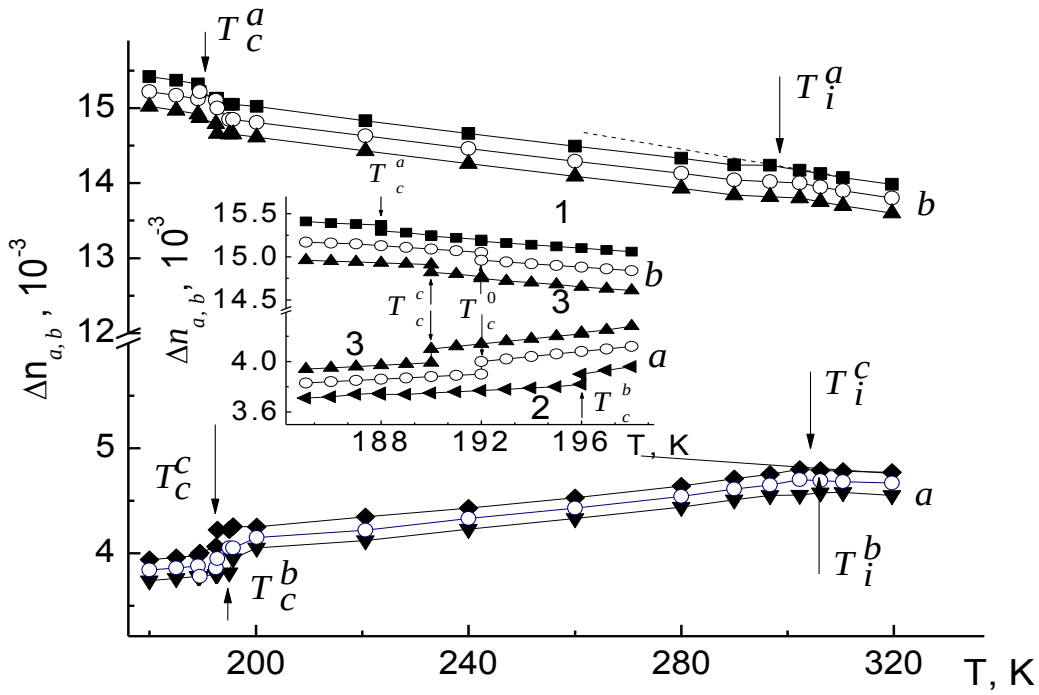


Рис. 3.2. Температурна залежність двопроменезаломлення кристалів Rb_2ZnCl_4 для λ = 500 нм і для різних напрямів одновісного стискання. Світлі точки – механічно вільний кристал, темні точки – механічно затиснутий кристал; 1 – σ_a = 200 бар; 2 – σ_b = 200 бар; 3 – σ_c = 200 бар. Нижні індекси біля температури – характер фазового переходу; верхні – кристалофізичний напрям одновісного стискання. На вставці – температурна залежність двопроменезаломлення в околі фазового переходу несумірна-сумірна фази

На рис. 3.3 наведено баричні залежності двопроменезаломлення кристалів ТХЦК за кімнатної температури для λ = 500 нм. Бачимо, що баричні зміни Δn_i за кімнатної температури практично лінійні: $\delta(\Delta n_a) = +6{,}5\times10^{-4}$ і $-4{,}9\times10^{-4}$ (для σ_c і σ_b = 200 бар, відповідно), $\delta(\Delta n_b) = +7{,}4\times10^{-4}$ і $-6{,}3\times10^{-4}$ (для σ_a і σ_c = 200 бар), і $\delta(\Delta n_c) = +6{,}6\times10^{-4}$ і $-8{,}6\times10^{-4}$ (для σ_b і σ_a = 200 бар, відповідно).

Шляхом екстраполяції прямих $\Delta n_i = f(\sigma_m)$ або розв'язування рівняння

$$\Delta n_c\,(\sigma_a = 0) - l\sigma_a = \Delta n_b\,(\sigma_a = 0) + k\sigma_a \qquad (3.1)$$

(де l і k – коефіцієнти баричної зміни двопроменезаломлення вздовж b- і c-напрямів, відповідно) установлено, що за тисків $\sigma_a \sim 587$ кбар у кристалі Rb_2ZnCl_4 матиме місце рівність $\Delta n_b \sim \Delta n_c \sim 10{,}31 \cdot 10^{-3}$, що відповідатиме ізотропному стану даного кристалу.

Таблиця 3.2

Температурні коефіцієнти змін двопроменезаломлення кристалів Rb_2ZnCl_4 ($-d\Delta n_i/dT$, $\times 10^{-6}$ K^{-1}) для λ = 500 нм для різних напрямів одновісного стискання

Світло \ тиск	$\sigma = 0$	σ_a = 200 бар	σ_b = 200 бар	σ_z = 200 бар
	Парафаза			
a	2,5	-	2,9	3,1
b	10,3	10,1	-	9,8
c	12,3	12,1	12,0	-
	несумірна фаза			
a	-6,1	-	-7,8	-7,9
b	9,8	10,1	-	11,2
c	2,7	4,0	3,2	-
	Сегнетофаза			
a	-3,9	-	-3,6	3,7
b	7,8	8,1	-	8,3
c	2,0	2,1	1,9	-

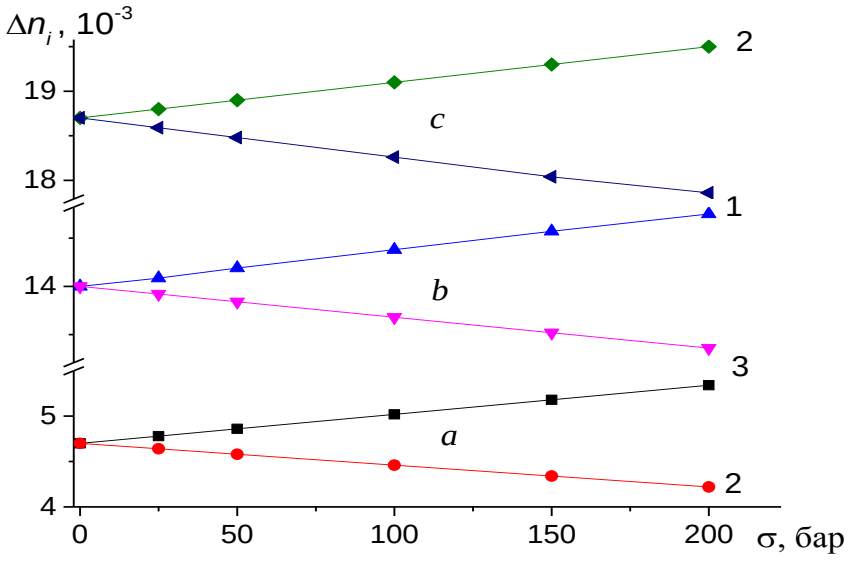


Рис. 3.3. Барична залежність двопроменезаломлення кристалів Rb_2ZnCl_4 за кімнатної температури: 1 – σ_a; 2 – σ_b; 3 – σ_c.

Тобто під дією одновісного стискання σ_y в кристалі ТХЦР можна індукувати нову «псевдоізотропну точку». Оскільки для механічно вільного кристала ТХЦР виконується наступне співвідношення між показниками заломлення $n_a > n_c > n_b$, то рівність $\Delta n_b(\sigma_a) = \Delta n_c(\sigma_b)$ означає, що для деформованого кристала ТХЦР буде мати місце наступне співвідношення: $n_a - n_c = n_a - n_b$ або $n_c = n_b$. Отож одновісне стискання уздовж *a*-напряму спричиняє рівність показників заломлення, тобто виникнення нової ізотропної точки.

Отримані експериментальні факти якісно узгоджуються з очікуваними змінами поляризаційних констант кристалів групи *mmm* [64, 65]:

$$\begin{aligned} \Delta n_3(\sigma_{11}) &= (n_2 - n_1)' = \Delta n_{30} - 1/2\,(n_{20}^3\pi_{21} - n_{10}^3\pi_{11})\sigma_{11} \\ \Delta n_3(\sigma_{22}) &= (n_2 - n_1)'' = \Delta n_{30} - 1/2\,(n_{10}^3\pi_{22} - n_{20}^3\pi_{12})\sigma_{22} \end{aligned} \qquad (3.2)$$

і свідчать, що наведені у дужках вирази мають різні значення і знаки.

Використовуючи результати дослідження баричних та температурних змін двопроменезаломлення кристалів ТХЦР (рис. 3.2), з'ясовано вплив одновісного навантаження на положення точок фазових переходів. Установлено, що

положення точок ФП досліджуваних кристалів достатньо чутливе до дії одновісних тисків і при цьому виявлено їхнє значне зміщення по температурній шкалі в різні боки залежно від напряму стискання. Так виявлено, що для тисків σ_m = 200 бар ФП ПФ–НФ має місце за температур $T_i^b = 306{,}2$ К, $T_i^c = 299{,}1$ К і $T_i^a = 297{,}4$ К, тоді як для механічно вільного кристала $T_i = 302{,}0$ К. Для відповідних тисків ФП з несумірної в сумірну фазу має місце за температур $T_c^a = 188{,}4$ К, $T_c^b = 196{,}7$ К і $T_c^c = 190{,}1$ К, тоді як для механічно вільного кристала $T_c = 192{,}0$ К [66, 67].

Тобто установлено, що а) одновісне напруження σ_a зміщує фазові переходи кристала ТХЦКР у бік нижчих температур з наступними коефіцієнтами: $dT_i/d\sigma_a = -0{,}023$ К·бар$^{-1}$ і $dT_c/d\sigma_a = -0{,}018$ К·бар$^{-1}$; б) одновісне напруження σ_b зміщує точки фазових переходів кристала ТХЦР у бік вищих температур с коефіцієнтами: $dT_i/d\sigma_b = +0{,}021$ К·бар$^{-1}$ і $dT_c/d\sigma_b = +0{,}024$ К·бар$^{-1}$; в) напруження σ_c зміщує точки ФП у бік нижчих температур з коефіцієнтами: $dT_i/d\sigma_c = -0{,}015$ Кбар$^{-1}$ і $dT_c/d\sigma_c = -0{,}009$ Кбар$^{-1}$.

Якщо розглянути сумарні коефіцієнти зміщень точок ФП під впливом всіх одновісних напружень вздовж головних кристалофізичних напрямів, то отримаємо:

$$dT_i/d\sigma_m = dT_i/d\sigma_a + dT_i/d\sigma_b + dT_i/d\sigma_c = -0{,}014 \text{ К·бар}^{-1},$$

$$dT_c/d\sigma_m = dT_c/d\sigma_a + dT_c/d\sigma_b + dT_c/d\sigma_c = -0{,}003 \text{ К·бар}^{-1}.$$

Оскільки баричні коефіцієнти зміщення точок ФП відрізняються між собою ($dT_i/d\sigma_c = < dT_c/d\sigma_c$), то можна очікувати, що під впливом напруження σ_c несумірна фаза кристала ТХЦР буде звужуватися. Шляхом екстраполяції кривих $T_c(\sigma_c)$ і $T_i(\sigma_c)$ дійсно виявлено, що за тисків $\sigma_c \sim 18{,}3 \pm 0{,}5$ кбар і температурі $T \sim 28{,}3 \pm 0{,}1$ К в кристалі ТХЦР зникне НФ і матиме місце ФП пара–сегнетофаза, тобто виникне «потрійна точка» (рис. 3.4). Подібну ситуацію

виявлено і тисків σ_a: несумірна фаза кристала ТХЦР звужуватиметься, але досягнути ФП пара–сегнетофаза в даному випадку неможливо.

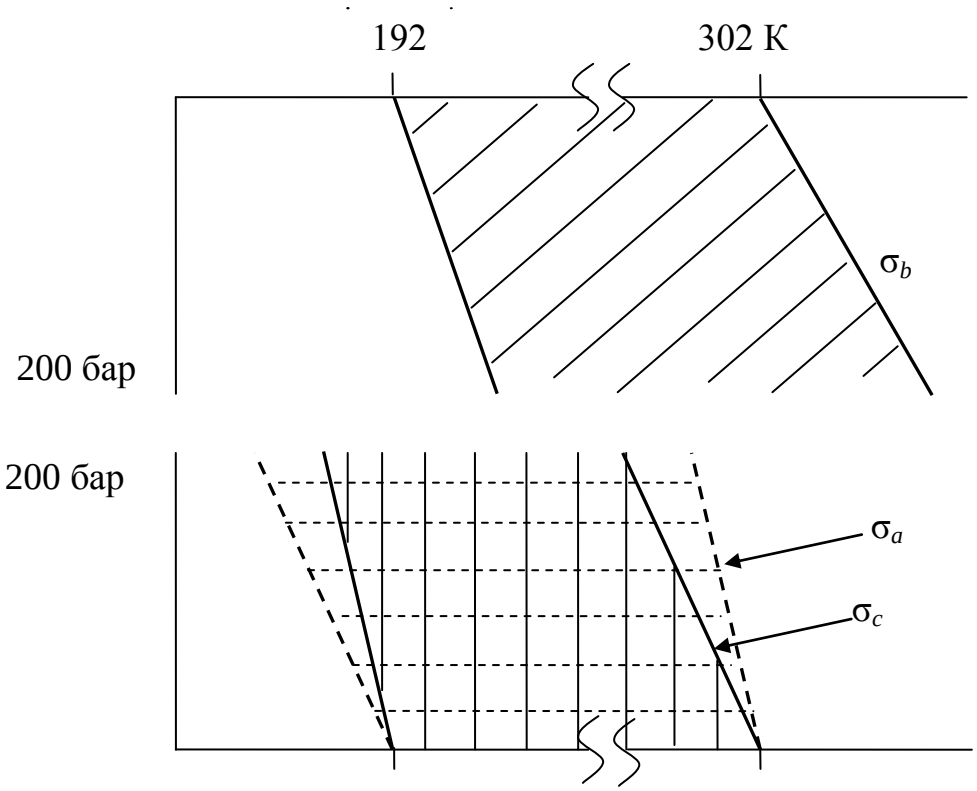


Рис. 3.4. Схематична фазова температурно-барична діаграма кристала Rb_2ZnCl_4 (похилими лініями показано можливе розширення або звуження несумірної фази під впливом одновісних напружень вздовж головних кристалофізичних осей)

Одновісне стискання σ_b дещо звужує і зміщує температурний інтервал існування НФ у бік вищих температур.

Виявлені баричні зміщення точок ФП кристалів ТХЦР можна пояснити, виходячи зі структури кристала Rb_2ZnCl_4.

Відомо, що вихідна фаза *Pnam* є значно розупорядкованою, кожна група тетрахлорцинканата $ZnCl_4^{2-}$ обертається між двома можливими еквівалентними орієнтаціями. Тетраедри $ZnCl_4^{2-}$ повернуті навколо *c*-осі [68, 69] і зазнають коливань навколо атомів Zn в площині (*ac*). У структурі *Pnam* один зі зв'язків Zn–Cl в кожному тетраедрі $ZnCl_4$ є паралельний до *a*-осі, як показано на рис. 2.10.

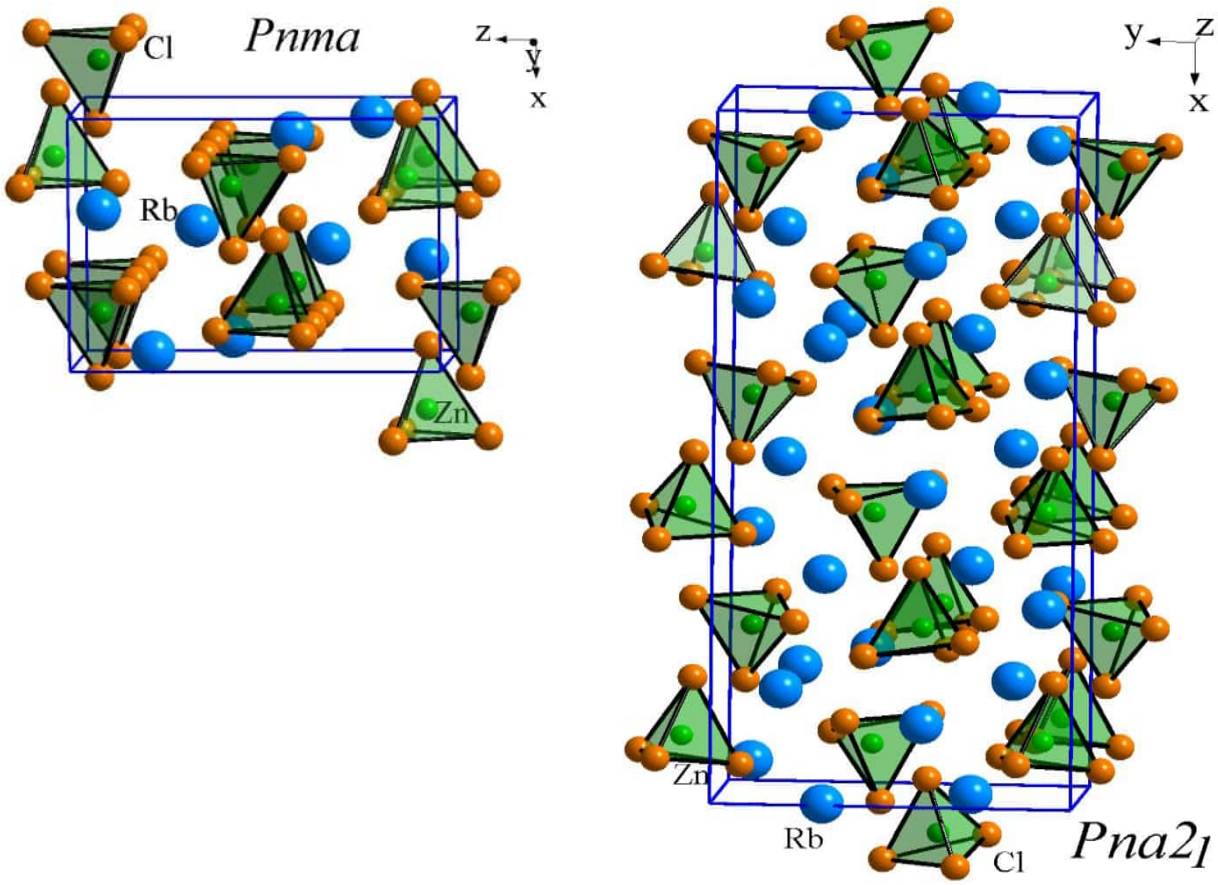


Рис. 3.5. 3*D* проекція кристалічної структури Rb_2ZnCl_4 у фазі *Pnam* № 62 (*a* = 8.811, *b* = 7.099, *c* = 12.496 Å) та *Pna*2_1 (*a* = 26.505, *b* = 12.192, *c* = 7.227 Å) [70]

Коливання $ZnCl_4$-тетраедра заставляють ці зв'язки нахилятися вгору і вниз навколо *a*-осі.

Експериментально установлено, що кристал Rb_2ZnCl_4 переходить з високотемпературної фази *Pnam* спочатку у несумірну фазу, а потім через локінг-перехід до фази *Pna*2_1 з потроєнням елементарної комірки *Pnam* вздовж *a*-осі.

Елементарна комірка *Pna*2_1 утворюється шляхом потроєнням елементарної комірки *Pnam* вздовж *a*-осі з наступним незначним модулюванням структури у кожній вихідній елементарній комірці *Pnam*. Модуляція здебільшого містить обертання $ZnCl_4^{2-}$- іонів навколо *a*-осі і

зміщення іонов Rb у *c*-напрямі. Це потроєння структури є результатом локінг-переходу з НФ, яке супроводжується зменшенням флуктуацій параметра порядку. У випадку подальшого пониження температури, теплові коливання атомів зменшуються і середня структура демонструє чітку періодичну структуру з подвоєнням як вздовж *b*-, так і *c*-осей. Одночасно вихідна орторомбічна ґратка стає моноклінною, кут між *a*- і *c*-осями відхиляється від 90^0, тоді як два інших кута ґратки залишаються рівними 90^0. За температури T = 10 K кут моноклінності становить 90.45".

Тепер зрозуміло, оскільки ФП супроводжується потроєнням елементарної комірки вздовж *a*-осі, то одновісне стискання вздовж цієї осі буде утруднювати ФП, і тому він відбуватиметься за нижчих температур. Окрім цього одновісне напруження σ_a, швидше за все, «затискає» зв'язки Zn–Cl у кожному тетраедрі $ZnCl_4$ у структурі *Pnam* , де вони є паралельні до *a*-осі. Подібно також можна пояснити вплив одновісного напруження σ_c, яке, також буде «затискати» тетраедри $ZnCl_4^{2-}$, які розвернуті навколо *c*-осі у вихідній фазі і зазнають коливань навколо атомів Zn.

Загалом, на нашу думку, основним є процес співпадіння напрямів одновісного стискання з напрямом обертання тетраедрів $ZnCl_4$, і можливим кратним збільшенням параметрів елементарної комірки під час фазового переходу. Оскільки одновісне напруження σ_b «пришвидшує» процес обертання тетраедрів $ZnCl_4$, то фазовий перехід, відповідно відбуватиметься за вищих температур.

Щодо ФП з несумірної у сумірну фазу, то на зміщення точки ФП залежно від одновісного стискання, то потрібно враховувати, що модуляція, насамперед, містить обертання $ZnCl_4^{2-}$-тетраедрів навколо *a*-осі і зміщення іонів Rb у *c*-напрямі. Варто відмітити й той факт, що несумірна фаза виникає унаслідок несумірної модуляції в *a*-напрямі з хвильовим вектором $q = (1 - \delta)\mathbf{a}^*/3$, а низькотемпературна фаза є невласною сегнетоелектричною зі спонтанною поляризацією вздовж *c*-осі і потроєним параметром елементарної комірки вздовж *a*-осі. Тому зрозуміло, що одновісні напруження σ_c і σ_a вздовж цих осей

утруднюватимуть цей процес і, відповідно, зміщувати точки ФП у бік нижчих температур.

Безумовно, що на баричні зміщення ФП впливає також то, що тетраедри $ZnCl_4^{2-}$ повернуті навколо *c*-осі і зазнають коливань навколо атомів Zn у площині (*ac*) і, відповідно, одновісні напруження σ_c і σ_a також «утруднюватимуть» цей процес.

Зміщення точок ФП з несумірної у сумірну фази обумовлено також тим, що дія зовнішнього напруження на кристал, який знаходиться у метастабільному стані, змінює його стабільність, що спричиняє деформацію солітонної структури.

Отож, установлено, що одновісні напруження σ_m ведуть до різних за знаком змін Δn_i. Виявлено, що за тисків $\sigma_a \sim 587$ кбар у кристалі Rb_2ZnCl_4 матиме місце рівність $\Delta n_b \sim \Delta n_c \sim 10{,}31 \cdot 10^{-3}$, що відповідатиме ізотропному стану даного кристала, за якого $n_c = n_b$.

Показано, що одновісне стискання не змінює характеру температурних залежностей дΔn_i, а змінює тільки величину $d\Delta n_i/dT$, залежність $\Delta n_i(T)$ є практично лінійною для всіх фаз.

Установлено, що положення точок ФП досліджуваних кристалів чутливе до дії одновісних напружень і при цьому виявлено значне зміщення точок ФП по температурній шкалі у різні напрями залежно від напряму стискання. Таке баричне зміщення точок ФП зумовлено впливом одновісних напружень на структуру кристала ТХЦР, а саме на обертання тетраедрів $ZnCl_4$.

3.2. П'єзооптичні властивості несумірно модульованих кристалів Rb_2ZnCl_4

Відомо, що п'єзооптичний ефект – це зміна оптичних властивостей кристалів (показника заломлення n, двопроменезаломлення Δn, діелектричної проникливості ε на оптичних частотах) під впливом одновісних навантажень [70-72].

П'єзооптичний ефект найзручніше описувати індукованою зміною поляризаційних констант $a_{ij} = 1/n_{ij}^2 = 1/\varepsilon_{ij}$. Тензорний запис п'єзооптичного і пружнооптичного ефектів має такий вигляд:

$$\Delta a_{ij} = \pi_{ijkl}\sigma_{kl} \text{ і } \Delta a_{ij} = p_{ijkl}e_{kl}\,, \tag{3.3}$$

де Δa_{ij} – зміна поляризаційної константи; π_{ijkl} – п'єзооптичний тензор четвертого рангу; p_{ijkl} – пружнооптичний тензор четвертого рангу; σ_{kl} – тензор другого рангу механічного напруження; e_{kl} – тензор другого рангу деформації. Оскільки σ_{kl} і e_{kl} – симетричні тензори, можна зробити згортку індексів за таким правилом $ij = ji \to i$ і $kl = lk \to m$. Тоді (3.3) можна записати:

$$\Delta a_i = \pi_{im}\sigma_m \text{ і } \Delta a_i = p_{im}e_m. \tag{3.4}$$

За умови врахування зміни геометричних розмірів кристалів під впливом механічного навантаження можна отримати:

$$\pi_{im}^* = 2\frac{\delta(\Delta n_i \cdot d_i)}{\sigma_m \cdot d_i} - 2\Delta n_i s_{im} \tag{3.5}$$

де s_{im} – коефіцієнти пружної податливості, d_i – товщина кристала в напрямі його просвічування.

Якщо ввести позначення $\pi_{im}^0 = 2\frac{\delta(\Delta n_i \cdot d_i)}{(\sigma_m \cdot d_i)}$, то співвідношення (3.5) можна переписати так:

$$\pi_{im}^0 = \pi_{im}^* + 2\Delta n_i s_{im}. \tag{3.6}$$

Саме цей п’єзооптичний коефіцієнт вимірюють в експерименті.

Константи π_{im}^{0}, які називають комбінованими п’єзооптичними константами, описують зміну двопроменезаломлення в напрямі *i* під дією механічного навантаження в напрямі *m*.

Дослідження п’єзооптичних коефіцієнтів кристалів можна розглядати як самостійний напрям, що дає змогу вивчити один із важливих кристалооптичних параметрів і проаналізувати температурно-спектральну деформацію оптичної індикатриси в полі механічних сил. Окрім того, заслуговує на увагу дослідження поведінки п’єзооптичних коефіцієнтів в області фазових переходів, насамперед переходів, що охоплюють несумірну фазу.

На рис. 3.6 наведено дисперсійні залежності п’єзооптичних констант π_{im}^{0} кристала ТХЦР за кімнатної температури. Особливістю поведінки π_{im}^{0} кристалів ТХЦР є їхня незначна дисперсійна залежність і характер дисперсії $d\pi_{im}^{0}/d\lambda < 0$ відповідає дисперсії показників заломлення $dn_i/d\lambda < 0$ (таблиця 3.3).

Найбільше спектрально залежною є константа π_{21}^{0}, тоді як константи π_{12}^{0}, π_{23}^{0} і π_{31}^{0} дуже слабо змінюються у досліджуваному спектральному діапазоні.

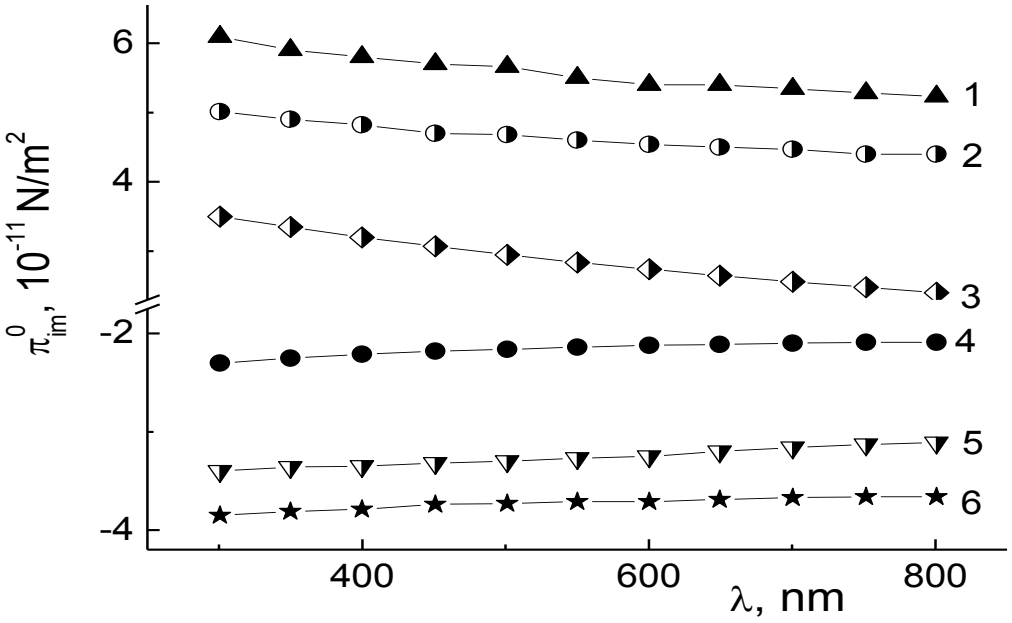


Рис. 3.6. Дисперсія п’єзооптичних констант кристалів Rb_2ZnCl_4 за кімнатної температури: *1* – π^0_{13}; *2* – π^0_{32}; *3* – π^0_{21}; *4* – π^0_{12}; *5* – π^0_{23}; *6* – π^0_{31}

На рис. 3.7 наведено температурні залежності п’єзооптичних коефіцєнтів π^0_{im} кристалів ТХЦР. Під час ФП ПФ-НФ виявлено незначні зміни нахилу кривих $\pi^0_{im}(T)$; параметр $\frac{d\pi^0_{im}}{dT}$ у більшості випадків змінює свій знак (таблиця 3.3) за винятком констант π^0_{23} і π^0_{23}, де параметр $\frac{d\pi^0_{im}}{dT}$ змінює лише свою величину. Результати поведінки $\pi^0_{im}(T)$ підтверджують відомі результати поведінки $n_i(T)$ і $\Delta n_i(T)$ під час даного ФП. Тут також у всій температурній ділянці існування НФ більшість констант π^0_{im} практично лінійно змінюються зі зміною температури.

Таблиця 3.3

Дисперсія $\left(\frac{d\pi_{im}^{0}}{d\lambda},\ 10^{-14}\ \frac{\text{м}^2}{\text{Н}\cdot\text{нм}}\right)$ за кімнатної температури, коефіцієнти температурних змін $\left(\frac{d\pi_{im}^{0}}{dT},\ 10^{-14}\ \frac{\text{м}^2}{\text{Н}\cdot\text{К}}\right)$ і величини стрибкоподібних змін $\left(\delta\pi_{im}^{0},\ 10^{-12}\ \frac{\text{м}^2}{\text{Н}}\right)$ під час фазового переходу несумірна-сумірна фаз п’єзооптичних коефіцієнтів π_{im}^{0} кристалів Rb_2ZnCl_4

	π_{12}^{0}	π_{13}^{0}	π_{21}^{0}	π_{23}^{0}	π_{31}^{0}	π_{32}^{0}
$d\pi_{im}^{0}/d\lambda$						
500 нм	0,4	–1,7	–2,1	0,6	0,5	1,3
$d\pi_{im}^{0}/dT$						
ПФ	–2,0	–1,2	2,1	0,4	2,5	–1,6
НФ	1,1	1,1	–0,5	1,4	–1,1	–0,7
СФ	1,0	0,6	1,1	–0,5	1,1	–1,9
$\delta\pi_{im}^{0}$						
	–1,1	–0,6	–1,1	–1,3	–0,8	–1,2

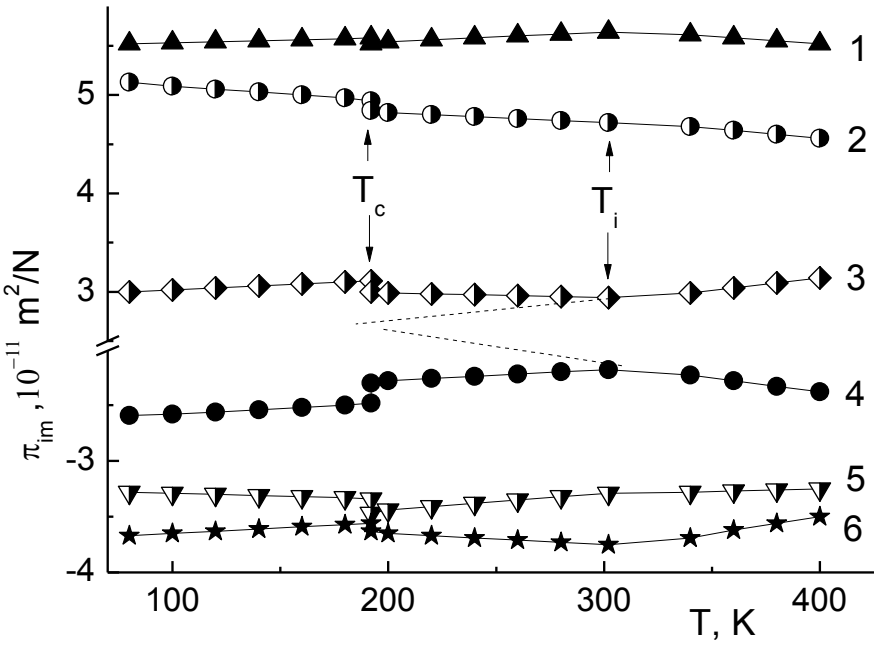


Рис. 3.4. Температурні залежності п’єзооптичних констант кристалів Rb_2ZnCl_4 для довжини світлової хвилі λ = 500 нм: *1* – π^0_{13}; *2* – π^0_{32}; *3* – π^0_{21}; *4* – π^0_{12}; *5* – π^0_{23}; *6* – π^0_{31}

Значні аномалії π^0_{im} у точці T_c кристалів ТХЦР зумовлені зміною індукованого двопроменезаломлення за рахунок виникнення спонтанної поляризації, а також значним впливом одновісного механічного напруження на солітонну структуру кристала за температури T = 192 К.

Розглянемо для прикладу коефіцієнт π^0_{13} (відповідає зміні двопроменезаломлення у випадку поширення світла уздовж *a*-осі несумірної модуляції та одновісного стискання уздовж *c*-осі виникнення спонтанної поляризації). Тут також значну аномалію коефіцієнта π^0_{13} під час ФП можна пояснити тим, що у НФ параметр порядку $\omega\rho^2$ і спонтанна поляризація P_c зміщуються уздовж осі температур під впливом одновісного стискання σ_m. Ці зміщення викликають додаткові зміни двопроменезаломлення і, відповідно, сумарний п’єзооптичний ефект у НФ також визначатиметься істинним

п’єзооптичним та вторинним внесками від параметрів порядку $d\Delta n_i/d(\omega\rho^2)$, спонтанної деформації $d\Delta n_i/d\chi^s$ та спонтанної поляризації $d\Delta n_i/dP_c$:

$$\pi_{im}^0 = \frac{2d\Delta n_k}{d\sigma_m} = 2\left[\left(\frac{d\Delta n_k}{d\sigma_m}\right)_{icm} + \frac{d\Delta n_k}{dP_c}\frac{dP_c}{d\sigma_m} + \frac{d\Delta n_k}{d\chi^s}\frac{d\chi^s}{d\sigma_m} + \frac{d\Delta n_k}{d(\omega\rho^2)}\frac{d(\omega\rho^2)}{d\sigma_m}\right], \quad (3.7)$$

де $(d\Delta n_k/d\sigma_m)_{icm}$ – внесок істинного п’єзооптичного ефекту в п’єзооптичні коефіцієнти π_{im}^0; 2-й, 3-й і 4-й члени формули (3.12) описують вторинні внески від параметрів порядку, спонтанної поляризації і спонтанної деформації у п’єзооптичні константи π_{im}^0.

Проведено розділення внесків від спонтанної поляризації (електрооптичного ефекту), спонтанної деформації (пружооптичного ефекту) та параметра порядку в спонтанні зміни п’єзоконстанти π_{13}^0. Установлено, що у НФ зі зниженням температури внески від параметра збільшуються до 55 %, тоді як від спонтанної деформації зменшуються до 45 %. ФП супроводжується стрибкоподібним зменшенням π_{13}^0.

У сегнетофазі максимальний внесок у спонтанні зміни вносить спонтанна поляризація (~ 58 %). Температурна залежність внеску від параметра порядку має також складніший характер: зі зменшенням температури від T_c до 170 К від спочатку зростає до 20 %, а потім зменшується майже до 0 % [73].

Спостережувані зміни внесків від параметра порядку $\delta\pi_{32}^0$ у несумірній та сумірній фазах подібно до кристалу ТХЦК можна пояснити врахуванням їхньої пропорційності 4-й і 6-й ступені параметра порядку і описати формулою (3.7).

РЕЗУЛЬТАТИ ТА ВИСНОВКИ ДО РОЗДІЛУ 3

1. Показано, що одновісні напруження σ_m ведуть до різних за знаком змін Δn_i. Виявлено, що за тисків $\sigma_a \sim 587$ кбар у кристалі Rb_2ZnCl_4 матиме місце рівність $\Delta n_b \sim \Delta n_c \sim 10{,}31 \cdot 10^{-3}$, що відповідатиме ізотропному стану даного кристала, за якого $n_c = n_b$.

2. Виявлено, що одновісне стискання не змінює характеру температурних залежностей дΔn_i, а змінює тільки величину $d\Delta n_i/dT$, залежність $\Delta n_i(T)$ є практично лінійною для всіх фаз.

3. Установлено, що положення точок ФП досліджуваних кристалів чутливе до дії одновісних напружень і при цьому виявлено значне зміщення точок ФП по температурній шкалі у різні напрями залежно від напряму стискання. Таке баричне зміщення точок ФП зумовлено впливом одновісних напружень на структуру кристала ТХЦР, а саме на обертання тетраедрів $ZnCl_4$.

4. Побудовано фазову температурно-баричну діаграму кристалі Rb_2ZnCl_4. Шляхом екстраполяції кривих $T_c(\sigma_c)$ і $T_i(\sigma_c)$ виявлено, що за тисків $\sigma_c \sim 18{,}3 \pm 0{,}5$ кбар і температурі $T \sim 28{,}3 \pm 0{,}1$ К в кристалі зникне несумірна фаза і матиме місце ФП пара–сегнетофаза, тобто виникне «потрійна точка».

5. Проведено дослідження спектральних і темпаратурних залежностей п’єзооптичних констант π^0_{im} кристалу Rb_2ZnCl_4. Виявлено, що п’єзоконстанти π^0_{im} володіють незначною дисперсійною залежністю, а характер дисперсії $d\pi^0_{im}/d\lambda < 0$ відповідає дисперсії показників заломлення $dn_i/d\lambda < 0$.

6. Виявлено значні аномалії π^0_{im} у точці фазового переходу $T_c = 192$ К і показано, що вони зумовлені зміною індукованого двопроменезаломлення за рахунок виникнення спонтанної поляризації, а також значним впливом одновісного механічного напруження на солітонну структуру кристала за даної температури.

РОЗДІЛ 4
РЕФРАКТИВНІ ПАРАМЕТРИ ОДНОВІСНО НАВАНТАЖЕНИХ КРИСТАЛІВ Rb_2ZnCl_4

4.1. Баричні зміни показників заломлення кристалів Rb_2ZnCl_4

На рис. 4.1 наведено дисперсію показників заломлення у спектральній ділянці 300-750 нм для різних значень одновісного стискання за кімнатної температури. Установлено, що в досліджуваному спектральному діапазоні дисперсія $n_i(\lambda)$ механічно вільних і одновісно затиснутих кристалів нормальна ($dn_i/d\lambda < 0$) і з наближенням до краю поглинання різко зростає. З рисунка також бачимо, що одновісні тиски не змінюють характеру кривих $n_i(\lambda)$, а лише величину дисперсії $dn_i/d\lambda$ ($dn_a/d\lambda = 12{,}7\cdot10^{-5}$ і $12{,}0\cdot10^{-5}$, $dn_b/d\lambda = 11{,}2\cdot10^{-5}$ і $10{,}6\cdot10^{-5}$, а $dn_c/d\lambda = 12{,}1\cdot10^{-5}$ і $11{,}8\cdot10^{-5}$ в ділянці $\lambda = 500$ нм для механічно вільного і одновісно затиснутого $\sigma_z = 200$ бар, відповідно, зразків).

На рис. 4.2 проілюстровано баричні залежності головних показників заломлення n_i кристала ТХЦР за кімнатної температури для різних напрямів одновісного стискання. Бачимо, що одновісне стискання спричиняє до зростання показників заломлення в середньому на $\partial n_i / \partial\sigma \approx 2\cdot10^{-6}$ бар$^{-1}$.

Розглянемо зв’язок $n_i(\lambda,\sigma)$ з характеристиками кристалу, які випливають з дисперсійних формул Зельмейєра і Лорентц-Лоренца, які описують рефракцію й електронну поляризовність [84]:

$$n_i^2 = 1 + \frac{B_{1i}\lambda^2\lambda_{0i}^2}{\lambda^2 - \lambda_{0i}^2} + \frac{B_{2i}\lambda^2\Lambda_{0i}^2}{\lambda - \Lambda_{0i}^2}, \quad B_i = \frac{e^2 Nf}{\pi m_0 c^2} \tag{4.1}$$

$$\alpha = \frac{3}{4\pi N}\frac{n^2-1}{n^2+2}, \tag{4.2}$$

$$R = 4\pi/3N_A\alpha = \frac{\mu}{\rho}\frac{n^2-1}{n^2+2}, \tag{4.3}$$

де N – число частинок в одиниці об'єму, N_A – число Авогадро, μ – молярна маса, ρ – густина кристала, λ_{01}, λ_{02} – довжини хвиль максимуму смуг поглинання ультрафіолетових (УФ) та інфрачервоних (ІЧ) осциляторів відповідно.

З отриманих залежностей $n_i(\lambda, \sigma)$ і вищенаведених формул, розраховано параметри, які наведено в табл. 4.1. З таблиці бачимо, що тиски величиною до 200 бар збільшують α_i в середньому на ~3–5×10^{-26} см^3, що за порядком величини співпадає з баричними змінами об'єму і лінійних розмірів зразка вздовж напряму стискання, отриманих на основі закону Гука.

Використовуючи наступні відомі чисельні значення для кристалів ТХЦР: n_i = 1,57, μ = 379 г/моль, ρ ~ 2,31 г/см^3 [83-85], $\frac{\partial\rho}{\partial\sigma} \cong \rho s_{im}(1–2\nu)$ (де ν – фактор Пуассона, ν = 0,25 – 0,35) і $\frac{\partial n}{\partial\sigma} \cong 2\cdot10^{-6}$ бар$^{-1}$, отримаємо для першого доданку 6,1·10^{-5} бар$^{-1}$, для другого – 11,2·10^{-5} бар$^{-1}$, тобто геометричний фактор становить ~ 35 % загального баричного приросту R. Перший доданок вказує на зміну числа дисперсійних центрів в об'ємі (через зміну самого об'єму з тиском), а другий – характеризує зміну дисперсійної частоти, тобто самої поляризовності через зміну характеру хімічного зв'язку. Отож, під час одновісного стискання має місце конкуренція двох факторів – стискання зразка і, внаслідок цього, зростання n_i і зміну природи міжатомного зв'язку.

За баричними змінами показників заломлення n_i оцінено відповідні зміни ширини забороненої зони відповідно до співвідношенням Мосса [86]. Установлено, що величина баричного зміщення ширини забороненої зони становить $\frac{\partial E_g}{\partial\sigma}$ ~ 3,1×10^{-5} еВ/бар.

Баричне зміщення ефективного УФ осцилятора практично таке саме ($\frac{\partial\lambda_0}{\partial\sigma} \approx$ (2–5)×10^{-3} Å/бар ≈ 3×10^{-5} еВ/бар) (див. табл. 4.1).

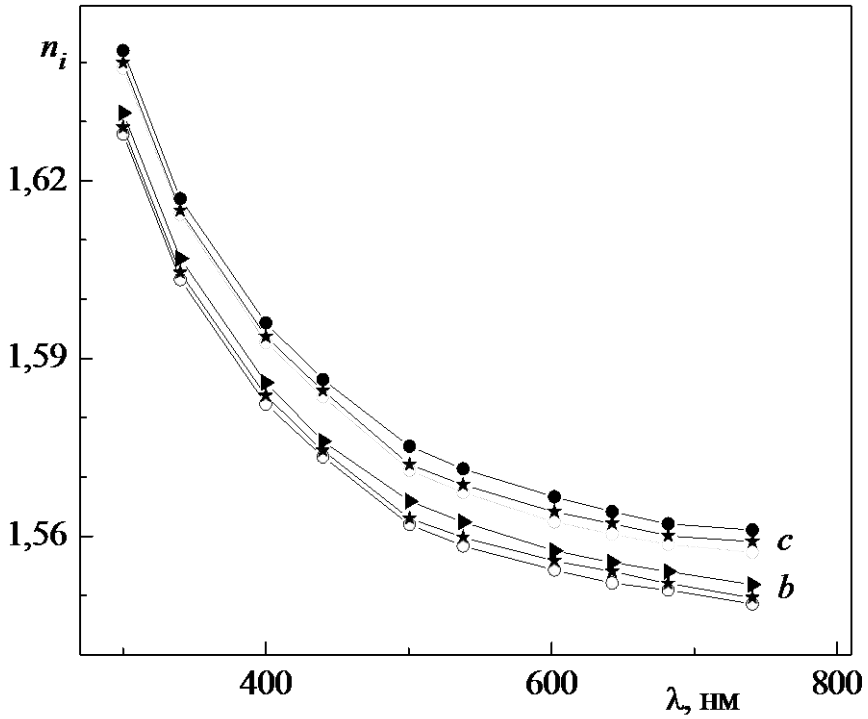


Рис. 4.1. Дисперсія показників заломлення кристалів Rb_2ZnCl_4 за кімнатної температури для різних значень одновісного тиску (світлі точки – механічно вільний кристал, темні точки – одновісно затиснутий кристал)

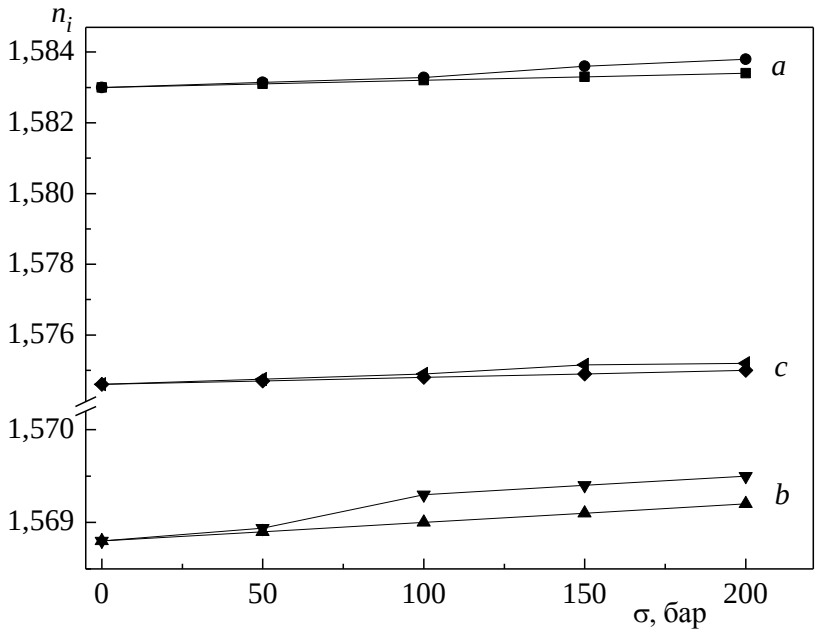


Рис. 4.2. Баричні залежності показників заломлення кристалів Rb_2ZnCl_4 за кімнатної температури для довжини хвилі λ = 500 нм

На рис. 4.3 наведено температурні залежності показників заломлення кристалів Rb_2ZnCl_4 при λ = 500 нм для різних напрямів одновісного стискання.

Для кристалів ТХЦР характерною є нелінійна зміна $n_i(T)$, причому величина нелінійності зростає з підвищенням температури зразка і в НФ вона є більшою, ніж в СФ (див. табл. 4.1).

Фазовий перехід НФ–СФ за температури T = 192 К супроводжується незначними стрибкоподібними змінами показників заломлення: $\delta n_a = 2{,}1\times10^{-4}$, $\delta n_b = 2{,}4\times10^{-4}$ і $\delta n_c = 1{,}9\times10^{-4}$. Одновісне стискання дещо зменшує величини цих стрибків: $\delta n_a = 1{,}9\times10^{-4}$ та $1{,}8\times10^{-4}$ для σ_b та σ_c = 200 бар, відповідно; $\delta n_b = 2{,}1\times10^{-4}$ та $2{,}0\times10^{-4}$ для σ_a та σ_c = 200 бар, відповідно; $\delta n_c = 1{,}8\times10^{-4}$ та $1{,}7\times10^{-4}$ для σ_a та σ_b = 200 бар, відповідно.

Під час нагрівання виявлено температурний гістерезис ФП ~ 3 К. Всі вимірювання проведено в режимі пониження температури на відпалених упродовж 8 годин за температури 350 К зразках. Для щойно-приготовлених зразків установлено розмиття ФП: не зафіксовано стрибка n_i як під час нагрівання так і під час охолодження.

Таблиця 4.1

Баричні залежності електронної поляризовності α_i, питомої рефракції R_i, параметрів ефективних осциляторів формули Зельмеєра для кристала Rb_2ZnCl_4 за температури T = 294 К, а також коефіцієнтів dn_i/dT (10^{-5}, K^{-1}) для λ = 500 нм

Параметр	$\sigma_m = 0$	σ_a = 200 бар	σ_b = 200 бар	σ_c = 200 бар
$\alpha_a\times10^{24}$, см^3	23,22	23,26	23,25	23,26
$\alpha_b\times10^{24}$, см^3	22,76	22,79	22,78	22,77
$\alpha_c\times10^{24}$, см^3	22,94	22,94	22,98	22,99
R_a, см^3	58,55	58,58	58,58	58,57
R_b, см^3	57,38	57,39	57,42	57,39
R_c, см^3	57,83	57,87	57,88	57,86
λ_{0a}, нм	125,08	125,14	125,16	125,15
λ_{0b}, нм	122,44	122,49	122,52	122,51
λ_{0c}, нм	122,96	123,05	123,04	123,02

$B_a \times 10^6$, нм$^{-2}$	90,20	90,00	90,02	90,01
$B_b \times 10^6$, нм$^{-2}$	91,54	91,24	91,00	91,11
$B_c \times 10^6$, нм$^{-2}$	91,49	91,19	91,24	91,14
dn_i/dT				
парафаза				
a	11,2	-	11,0	11,0
b	7,3	7,3	-	10.0
c	7,7	7,5	7,6	-
несумірна фаза				
a	4,9	-	4,8	4,7
b	3,2	3,2	-	3,1
c	3,4	3,4	3,2	-
сумірна фаза				
a	4,4	-	4,3	4,3
b	2,9	2,9	-	2,8
c	3,7	3,6	3,7	-

Під час відпалу кристала упродовж 8 годин величина стрибків під час ФП дещо зменшувалась, сумірно зі змінами під час одновісного стискання. Відпал кристала упродовж часу більшого від 8 годин не приводив в подальшому до зменшення гістерезису. Можна припустити, що для кристалів ТХЦР відпал упродовж 8 годин приводить до повного усунення дефектів типу «кристалізаційної води», оскільки вони є основними дефектами в кристалах ТХЦР.

Виявлено, що прикладання одновісних тисків σ_a зменшує величину гістерезису на $\Delta T = 0{,}4$ К, а для σ_c – на $\Delta T = 0{,}2$ К. Дія одновісного тиску подібна до дії термічного відпалу, оскільки в обох випадках спостерігають зменшення величини температурного гістерезису і стрибкоподібних змін під час фазового переходу [87].

Можливими механізмами впливу одновісного стискання на величину гістерезису може бути деформація солітонної структури або зменшення потенційних бар’єрів в місцях локалізації дефектів. Прикладання зовнішнього напруження до кристала, який знаходиться у метастабільному стані, змінює

його стабільність, і при цьому пришвидшує або сповільнює релаксацію до рівноважного стану.

Окрім того установлено, що ФП досліджуваних кристалів є досить чутливими до дії одновісних напружень, виявлено значне зміщення точок ФП по температурній шкалі в різні напрями залежно від напряму стискання. Так для тисків $\sigma_m = 200$ бар ФП ПФ–НФ має місце за температури $T_i^b = 306{,}2$ К, $T_i^c = 299{,}1$ К і $T_i^a = 297{,}4$ К (для механічно вільного кристала $T_i = 302{,}0$ К). ФП з несумірної у сумірну фазу має місце за температур $T_c^a = 188{,}4$ К, $T_c^b = 196{,}7$ К і $T_c^c = 190{,}1$ К ($T_c = 192{,}0$ К).

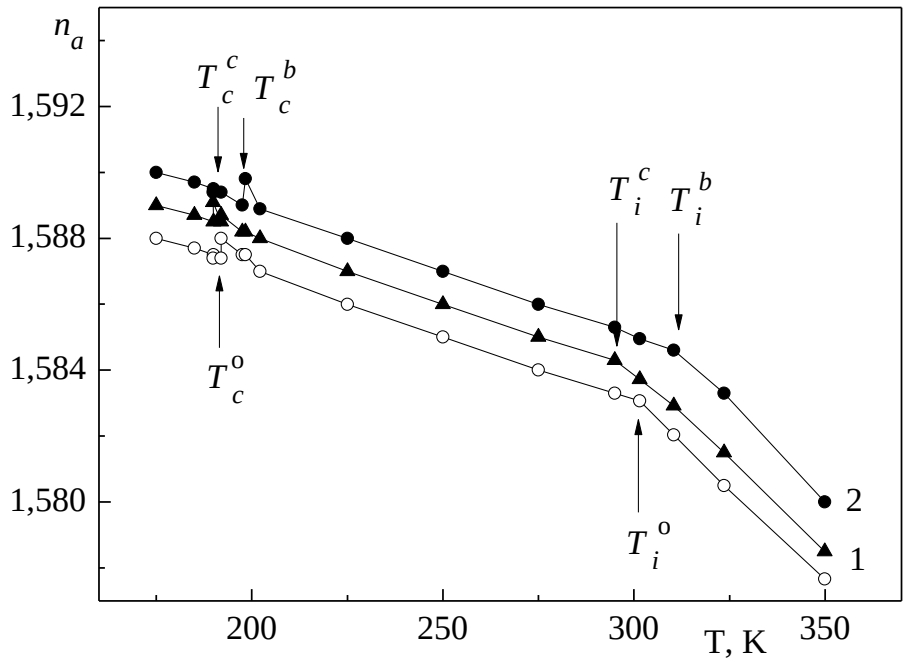


Рис. 4.3. Температурні зміни показників заломлення n_a кристалів Rb_2ZnCl_4 для $\lambda = 500$ нм і для різних значень одновісного тиску: Світлі точки – механічно вільний кристал, темні точки – одновісно затиснутий кристал; 1 – $\sigma_c = 200$ бар; 2 – $\sigma_b = 200$ бар (індекси біля температури: нижній – характер фазового переходу, верхній – напрям одновісного стискання).

Отож: а) одновісні напруження σ_a зміщують ФП кристала ТХЦР у бік нижчих температур з наступними коефіцієнтами: $dT_i/d\sigma_a = -0{,}023$ К·бар$^{-1}$ і

$dT_c/d\sigma_a = -0{,}018$ К·бар$^{-1}$; б) одновісні напруження σ_b зміщують точки ФП кристала ТХЦР у бік вищих температур: $dT_i/d\sigma_b = +0{,}021$ К·бар$^{-1}$ і $dT_c/d\sigma_b = +0{,}024$ К·бар$^{-1}$; в) тиски σ_c зміщують точки ФП у бік нижчих температур: $dT_i/d\sigma_c = -0{,}015$ Кбар$^{-1}$ і $dT_c/d\sigma_c = -0{,}009$ Кбар$^{-1}$ (рис. 4.3 і 4.4).

Якщо розглянути сумарні коефіцієнти зміщень точок ФП під впливом всіх одновісних напружень вздовж головних кристалофізичних напрямів, то отримаємо:

$$dT_i/d\sigma_m = dT_i/d\sigma_a + dT_i/d\sigma_b + dT_i/d\sigma_c = -0{,}014 \text{ К·бар}^{-1},$$

$$dT_c/d\sigma_m = dT_c/d\sigma_a + dT_c/d\sigma_b + dT_c/d\sigma_c = -0{,}003 \text{ К·бар}^{-1}.$$

Оскільки баричні коефіцієнти зміщення точок ФП відрізняються між собою ($dT_i/d\sigma_c = < dT_c/d\sigma_c$), то можна очікувати, що під впливом напруження σ_c несумірна фаза кристала ТХЦР буде звужуватися.

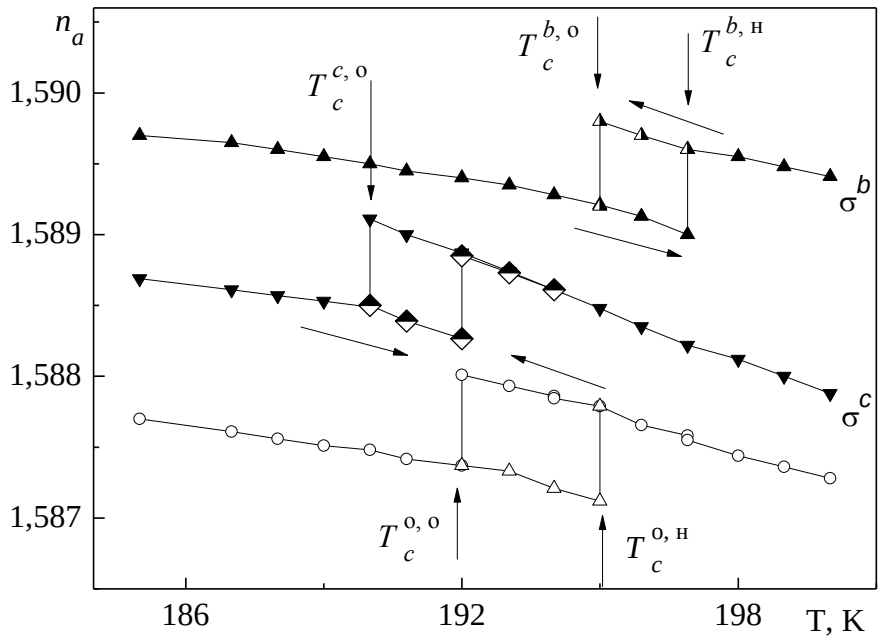


Рис. 4.4. Температурні зміни показників заломлення n_a кристалів Rb_2ZnCl_4 для $\lambda = 500$ нм і для різних значень одновісного тиску в околі фазового переходу несумірна – сумірна фази. Світлі точки – механічно вільний кристал, темні точки – одновісно затиснутий кристал. Індекси біля температури: нижній – характер фазового переходу, верхні *b* і *c* – напрям одновісного сжтискання; *о* і *н* – в режимі охолодження чи нагрівання)

Шляхом екстраполяції кривих $T_c(\sigma_c)$ і $T_i(\sigma_c)$ дійсно виявлено, що за тисків σ_c ~ 18,3 ±0,5 кбар і температури T ~ 28,3 ± 0,1 К у кристалі ТХЦР зникне НФ і матиме місце ФП пара–сегнетофаза, тобто виникне «потрійна точка». Подібну ситуацію виявлено і тисків σ_a: несумірна фаза кристала ТХЦР звужуватиметься, але досягнути ФП параелектрична–сегнетоелектрична фази в даному випадку неможливо. Одновісне стискання σ_b дещо звужує і зміщує температурний інтервал існування НФ в область вищих температур [67].

4.2. Феномонологічний аналіз температурних змін показників заломлення кристалів Rb_2ZnCl_4

Розглянемо спонтанні прирости показників заломлення δn_i кристалів ТХЦР (рис. 4.5). Їх можна записати, якщо взяти до уваги розклад компонент тензора діелектричної непроникливості $B_{ij}= \partial E_i/\partial D_j$ [88-90]:

$$\delta n_i^s(T) = \frac{n_i^3(T)}{2}[\xi_i \Delta T + R_{ij}(T)P_s^2(T) + \sum_{i=1}^{3} P_{ij}(T)\chi_j(T) + \omega_i \rho^2]. \quad (4.4)$$

Тут 1-й член описує термооптичний; 2-й – квадратичний електрооптичний; 3-й – пружнооптичний; останній член – внески параметра порядку у зміни показника заломлення. Він включає в себе зміни n_i, обумовлені коливаннями нормальних мод, змінами параметра порядку і густини солітонів. У вихідній фазі параметр порядку і спонтанна поляризація дорівнюють нулю. У несумірній фазі поблизу $T = T_i$ компоненти вектора поляризації кристала дорівнюють [91]:

$$P_1 = 0;\ P_2 = 0;\ P_3 = \rho_0^3 \sin(3\frac{2\pi}{L}x_i + \psi), \quad (4.5)$$

де $\rho_0 \sim ((T_i - T)/T_i)^{1/2}$ – спонтанна компонента параметра порядку; L – період модуляції несумірної структури; ψ – довільна величина. У разі віддалення від T_i

і наближення до T_c період L зростає і у виразі (4.5) потрібно враховувати вищі гармоніки, тобто компоненти T_c матимуть вигляд

$$P_1 = 0;\ P_2 = 0;\ P_3 = \sum_{n=0}^{\infty} b_n \sin\left[3(2n+1)\frac{2\pi}{L}x_i + \psi\right], \qquad (4.6)$$

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

Просторове усереднення (4.6) приводить до макроскопічної спонтанної поляризації, яка дорівнює нулю. Якщо виключити термооптичний внесок у показники заломлення, шляхом лінійної екстраполяції $n_i(T)$ із вихідної фази, то можна отримати, що $n_i(T)$ у несумірній фазі обумовлені внесками від параметра порядку $\omega_i\rho^2$ і спонтанної деформації $\sum_{i=1}^{3} p_{ij}\chi_j$.

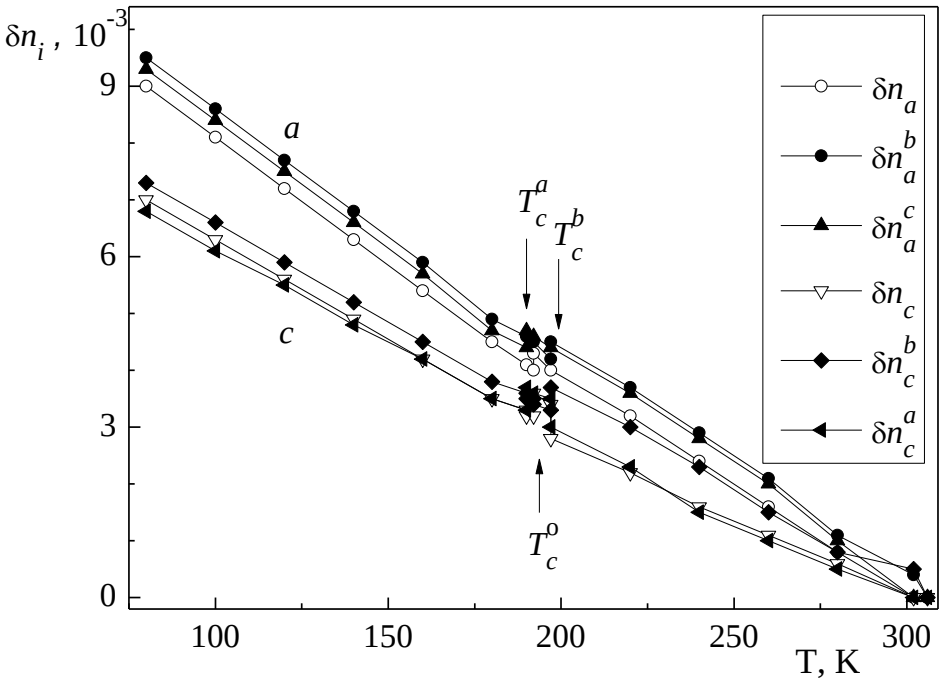


Рис. 4.5. Температурні зміни спонтанних приростів показників заломлення $n_{a,c}$ кристалів Rb_2ZnCl_4 для λ = 500 нм та різних напрямів одновісного стискання. Світлі точки – механічно вільний кристал, темні точки – механічно затиснутий кристал. Верхні індекси – напрям одновісного стискання

Загалом, внесок від пружнооптичних коефіцієнтів у температурні зміни показників заломлення з врахуванням вигляду матриць п’єзооптичних та пружних коефіцієнтів можна записати так:

$$\delta n_i^{\chi}(T) = \frac{1}{2} n_i^3(T) \sum_{j=1}^{3} \sum_{k=1}^{3} \pi_{ik}(T) c_{kj}(T) \chi_j(T) = \frac{1}{2} n_3^3 \begin{bmatrix} \pi_{31}(T)\big(c_{11}(T)\chi_1(T) + c_{12}(T)\chi_2(T) + c_{13}(T)\chi_3(T)\big) + \\ \pi_{32}(T)\big(c_{22}(T)\chi_2(T) + c_{23}(T)\chi_3(T)\big) + \pi_{33}(T) c_{33}(T)\chi_3(T) \end{bmatrix}, \quad (4.7)$$

де $\pi_{ik}(T)$ – тензор п’єзокоефіцієнтів; $\chi_j(T)$ – тензор спонтанної деформації; $c_{kj}(T)$ – пружні константи.

Якщо взяти до уваги температурні зміни лінійних розмірів [29], швидкості поширення ультразвукових хвиль у кристалі ТХЦР [30], а також виміряні п’єзокоефіцієнти π_{31}, π_{32} і π_{33}, які змінюються у межах (13…17) Бр [94], то можна розрахувати внески від спонтанної деформації у зміни $n_i(T)$. З рис. 4.6 бачимо, що зі зниженням температури величина δn_a^{χ} параболічно зростає, однак унески від δn_a^{χ} у зміни $n_i(T)$ зменшуються від 70 % за температури T_i = 300 К до 45 % за температури T_c = 192 К. Відповідно внески від параметра порядку зростають від 30 % до 50 %.

Під час ФП у сумірну фазу виникає спонтанна поляризація, яка спричиняє виникнення електрооптичного ефекту. Внески у δn_i, пов’язані зі спонтанним електрооптичним коефіцієнтом визначають так:

$$\delta n_a^R(T) = \frac{n_a^3(T)}{2} R_{33}^*(T) P_c^2(T). \quad (4.8)$$

Лінійний (r_{33}) та квадратичний (R_{33}^*) електрооптичні коефіцієнти пов’язані між собою так:

$$R_{33}^*(T) = \frac{2\pi r_{33}(T)}{P_c^2(T)(\varepsilon(T)-1)}. \quad (4.9)$$

Якщо врахувати результати вимірювань лінійних ЕО коефіцієнтів кристалів ТХЦР уздовж осей *a*, *b* і *c*, то можна оцінити температурні зміни ЕО коефіцієнтів R_{33}^{*} і, відповідно внесок від ЕОЕ у спонтанні зміни показників заломлення. Установлено, що внески від $\delta n_a^R(T)$ становлять ~ 2…4 %, що дещо більше, ніж у звичайного невласного сегнетоелектрика, яким є кристал ТХЦР.

Під час ФП НФ–СФ унески від δn_a^{χ} зменшуються на $1{,}2\cdot10^{-3}$, потім зростають зі зниженням температури. Внески від спонтанної деформації, відповідно, становлять 20 % за температури T_c і 50 % за температури T_i. Внески від параметра порядку під час ФП стрибкоподібно зростають на $8{,}0\cdot10^{-4}$ і з пониженням температури спочатку зростають, а за температури ~ 130 К починають зменшуватись. При тому величина внесків від параметра порядку у температурні зміни показників заломлення становить від 75 % до 40 % за температури 77 К.

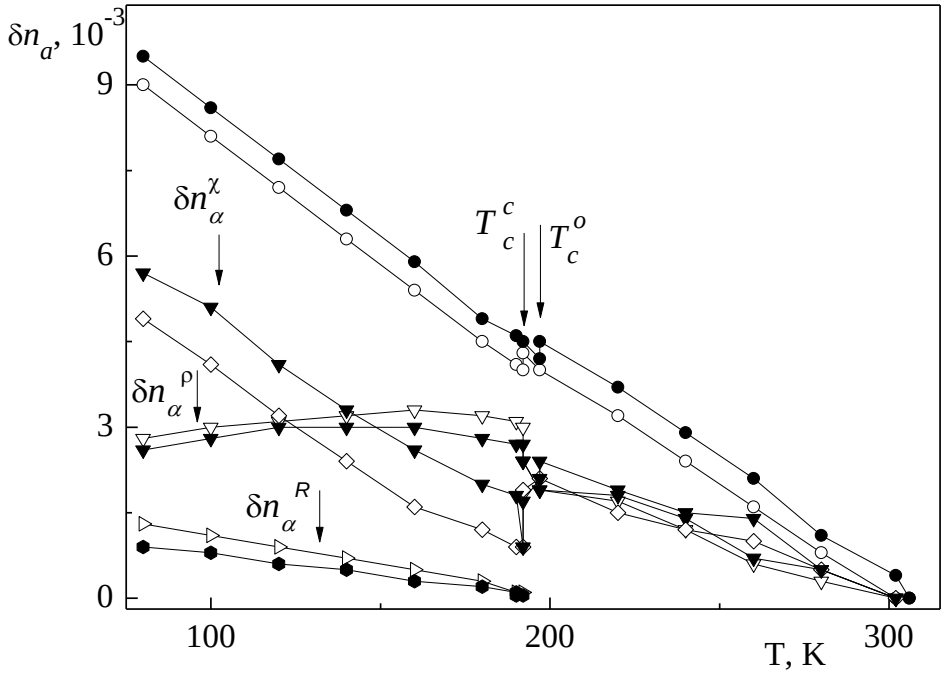


Рис. 4.6. Температурні залежності внесків від спонтанної деформації δn_a^{χ}, спонтанної поляризації δn_a^R та параметра порядку δn_a^{ρ} у температурні залежності показників заломлення n_a кристалів Rb_2ZnCl_4. Світлі точки – механічно вільний кристал, темні точки – механічно затиснутий одновісними тисками σ_c кристал

Отримані нами результати щодо розділення внесків від спонтанної деформації, спонтанної поляризації та параметрів порядку дещо відрізняються від подібних раніше отриманих результатів [95, 96, 97]. У роботі [96] вважали, що у НФ внески від параметра порядку і фотопружних коефіцієнтів є рівними між собою, але відрізняються знаками. У роботі [96] припущено, що основний внесок дає фото пружність, а у [92] припущено рівність внесків від спонтанного ЕОЕ та внеску від параметра порядку у СФ. Внеску від спонтанної деформації не враховано.

Аномальну поведінку внесків від параметра порядку та спонтанної деформації, на нашу думку, можна пояснити урахуванням у розкладі термодинамічного потенціалу внесків з ρ^4 і ρ^6, відповідно з [72].

Для опису спостережуваних змін $\delta n_y^{\chi}(T)$ і $\delta n_y^{\rho}(T)$ в НФ і СФ розглянемо термодинамічний потенціал (5.15), який можна записати так [98]:

$$\begin{aligned}
&\Phi = \int \bar{\Phi} dx;\ \bar{\Phi} = \frac{\alpha}{2}\rho^2 + \frac{\beta}{4}\rho^4 + \frac{\gamma}{6}\rho^6 + \frac{\gamma'}{6}\rho^6 \cos 6\varphi - 6\rho^2 \frac{\partial \varphi}{\partial x} + \\
&+ \frac{\delta}{2}\left[\left(\frac{\partial \rho}{\partial x}\right)^2 + \rho^2\left(\frac{\partial \varphi}{\partial x}\right)\right] + a_1 P_y \rho^3 \sin 3\varphi + a_2 u_4 \rho^3 \cos 3\varphi + \\
&+ \sum_{i=1}^{3} b_i \rho^2 u_i + \frac{1}{2}\chi P_y^2 + \frac{1}{2} c_{44} u_4^2 + \frac{1}{2}\sum_{i=1}^{3} c_{44} u_4^2
\end{aligned}, \qquad (4.10)$$

де використано відомі позначення. За наявності ґрадієнтних членів ($\delta > 0$) у термодинамічному потенціалі відбувається ФП 2-го роду в модульовану НФ з хвильовим вектором $k_0 = \frac{\sigma}{\delta} = \frac{2\pi}{3a}\Delta$ (де Δ – параметр несумірності) за температури $T_i = T_0 + \frac{\sigma^2}{\delta a_0}$. В околі T_i розв‘язки мають вигляд:

$$\rho_{\text{in}} = \frac{\alpha}{\beta}\left(T_i - T\right);\ \varphi_{\text{in}} = k_0 x;$$
$$P_y^{\text{in}} = -\frac{a}{\chi}\rho_{\text{in}}^2 \sin 3\varphi;\ u^{\text{in}} = -\frac{a_z}{c_{44}};\ u_{ii} = -\frac{b_i}{c_{ii}}\rho_{\text{in}}^2. \tag{4.11}$$

Температуру T_c ФП НФ–СФ визначають з умови рівності термодинамічних потенціалів цих фаз, а сам ФП є переходом 1-го роду.

Температурна поведінка квадрата параметра порядку має вигляд $\rho_{in} \approx \left(T_i - T\right)^{\beta}$, (де β – критичний індекс). Таку ж саму поведінку має і спонтанна деформація $u_i \approx \left(T_i - T\right)^{\beta}$. Виходячи з результатів дослідження термічного розширення, встановлено, що β = 0,31 ± 0,1.

Для опису температурної поведінки показників заломлення n_i кристала ТХЦР співвідношення (4.4) записують так:

$$B_{ii} = B_{ii}^0 + R_{i2}P_y^2 + \sum_j p_{ij}u_j + \omega_i\rho^2 + \xi_i\rho^4 + \varsigma_i\rho^6 + \varsigma_i'\rho^6\cos\varphi \tag{4.12}$$

Для спонтанних приростів показників заломлення отримаємо:

а) у несумірній фазі:

$$\delta n_i^{\text{in}} = \frac{n_i^3}{2}\left(\sum_{j=1}^{3} p_{ij}u_j^{\text{in}} + \omega_i\rho_{\text{in}}^2 + \varsigma_i\rho_{\text{in}}^6\right), \tag{4.13}$$

б) у сегнетофазі:

$$\delta n_i^{\omega,l} = \left(\omega_i\rho_c^2 + \xi_i\rho_c^2 + (\varsigma_i - \varsigma_i')\rho_{\text{c}}^6\right) \tag{4.14}$$

Тоді внески від параметра порядку можна представити так:

$$\delta n_i^{\omega,\text{in}} = \frac{n_i^3}{2}\left(\omega_i\rho_{\text{in}}^2 + \xi_i\rho_{\text{in}}^2 + \varsigma_i\rho_{\text{in}}^6\right),$$
$$\delta n_i^{\omega,l} = \frac{n_i^3}{2}\left(\omega_i\rho_{\text{c}}^2 + \xi_i\rho_{\text{c}}^4 + (\varsigma_i - \varsigma_н')\rho_{\text{c}}^6\right). \tag{4.15}$$

В околі T_i внески $\delta n_i^{\omega,l}$ можна представити у вигляді $\delta n_i^{\omega,l}{}_i \approx (T_i - T)^{\beta}$, де визначений нами критичний індекс β = 0,31 ± 0,02. Зміни параметра β в умовах прикладання одновісних напружень σ_m порівняно незначні і попадають в діапазон похибок вимірювань і розрахунків. Можна вважати, що механічне напруження (у виміряних нами межах) не приводить до помітних змін критичного індексу. Загалом вищенаведені величини β приблизно відповідають значенню β = ¼, яке випливає з теорії Ландау для ФП в кристалах групи A_2BX_4, близького до трикритичної точки [100, 101]. Практика показує [99, 101], що в таких випадках вивчення показника заломлення або двопроменезаломлення часто дає величини порядку $\beta = 0{,}19 - 0{,}20$. Тобто, за межами області проміжної фази і області впливу критичних флуктуацій і дефектів ФП в кристалах ТХЦР поводиться практично згідно класичної теорії.

Для опису поведінки δn_i^{ω} у всій ділянці існування НФ і СФ необхідно враховувати усі члени в розкладі (4.13). Стрибок показників заломлення за температури T_c обумовлений як стрибком у температурній поведінці параметра порядку, так і включенням у сегнетофазі анізотропних членів $\varsigma_i' \rho^6 \cos 6\varphi$.

Діапазон збільшення внесків від параметра порядку в сегнетофазі приблизно співпадає з діапазоном, в якому були виявлені фазові солітони в кристалах ТХЦР [102]. Подальше зниження внесків від δn_y^{ρ} свідчить про значне зменшення густини фазових солітонів і, відповідно, зменшення їхньої ролі у формуванні температурних змін показників заломлення.

Слід також відмітити зменшення внесків у сумірній фазі від спонтанної поляризації одновісно затиснутих кристалів. Така поведінка зумовлена, на нашу думку, тим, що низькотемпературна фаза є невласною сегнетоелектричною зі спонтанною поляризацією уздовж *c*-осі і потроєним параметром елементарної комірки уздовж *a*-осі. Зрозуміло, що одновісне стискання σ_c буде утруднювати цей процес і, відповідно, зменшувати величину спонтанної поляризації.

4.3. Анізотропія показників заломлення кристалів Rb_2ZnCl_4

Отримані інтерференційним методом Обреїмова температурні зміни показників заломлення добре узгоджуються з результатами температурних залежності показників заломлення n_i(T), розрахованих на основі виміряних температурних залежностей оптичної різниці ходу Δ_i(T) і геометричної товщини. Дослідження оптичної різниці ходу кристалів проводили на модифікованій оптичній схемі інтерферометра Жамена [103, 104]. Тут дві прозорі пластинки інтерферометра замінені двома плоскопаралельними скляними пластинками товщиною 10 мм, на робочих поверхнях яких нанесений розсіюючий відбиваючий шар. В даному експерименті промінь світла від лазера через поляризатор направляється на плоскопаралельні пластини, кут нахилу яких до напрямку проходження променів може змінюватися від 45^0 до 60^0. Внаслідок часткового проходження і відбивання цього променя від плоскопаралельних поверхонь на виході пластини утворюються два когерентних паралельних світлових променів, що створюють інтерференційну картину, яку реєструють за допомогою фотоелектронного пристрою.

Використання монохроматичного випромінювання (гелій-неоновий лазер) дає можливість проводити фотоелектричну реєстрацію інтерференційної картини найбільш простим способом і вимірювати різницю оптичних шляхів променів з точністю $\delta\Delta_i \geq \lambda / 20$ *(*~ 25 нм*)*. Просторово близьке проходження зондуючого і опорного пучків світла через одні й ті ж вікна термостата (відстань між променями становить 6 мм) забезпечує високу точність вимірювання температурно-індукованих змін оптичних параметрів зразка.

При цьому різницю ходу визначать так:

$$\Delta_i = \delta((n_i - 1)\cdot l) = \delta n_i \cdot l + (n_i - 1)\cdot\delta l. \qquad (4.16)$$

Потім окремо проводять дилатометричні вимірювання δl і визначають температурні зміни показників заломлення δn_i.

У випадку дослідження двовісних кристалів низької симетрії потрібно визначати зміну шести величин (три значення товщини l_x, l_y, l_z і три значення

показників заломлення n_x, n_y, n_z), комбінація яких дає шість різниць ходу Δ_{ij}, де $x \equiv 1$, $y \equiv 2$, $z \equiv 3$. Температурні зміни оптичної різниці ходу $\delta\Delta_{ij}/\Delta_{ij}$ уздовж трьох кристалофізичних напрямків X, Y і Z можна записати так:

$$\frac{\delta\Delta_{ij}}{\Delta_{ij}}(T) = \frac{\delta l_i}{l_i}(T) + \frac{\delta n_j(T)}{n_j(T)-1} \quad (i, j = 1, 2, 3;\ i \neq j). \qquad (4.17)$$

Тут перший індекс відповідає напрямку поширення світла, а другий - напряму його поляризації.

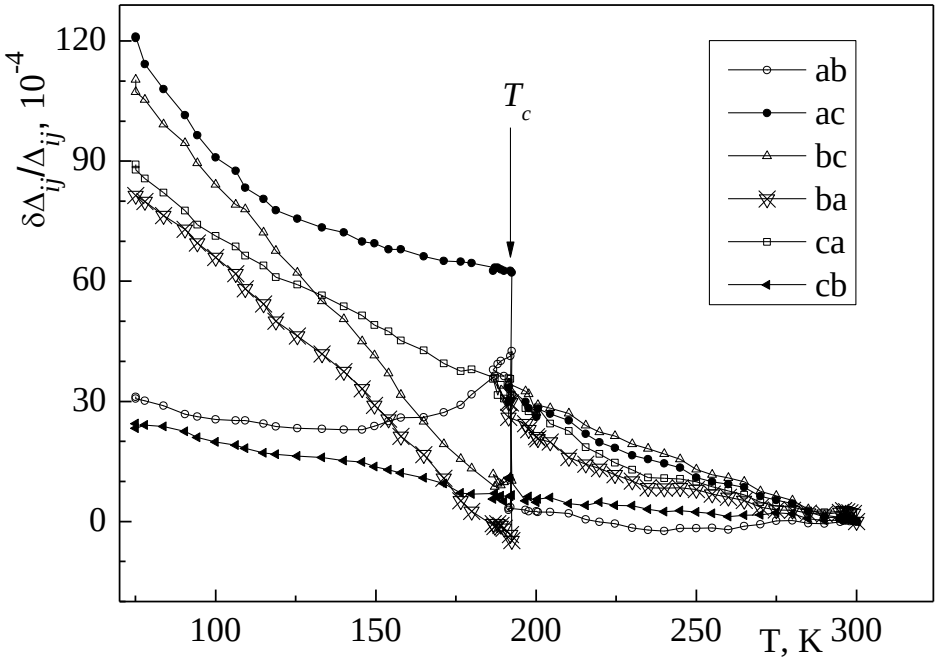


Рис. 4.7. Експериментальні температурні залежності відносних змін оптичної різниці ходу $\delta\Delta_{ij} / \Delta_{ij}$ кристала ТХЦР

Вимірювання температурних змін оптичних різниць ходу $\delta\Delta_{ij}/\Delta_{ij}$ низько симетричного ромбічного кристала ТХЦР проводили, просвічуючи його уздовж трьох кристалофізичних напрямків, для кожного з яких встановлювали дві взаємно перпендикулярні поляризації. Тоді можна отримати шість рівнянь типу (4.17) з шістьма невідомими $\delta l_1/l_1$, $\delta l_2/l_2$, $\delta l_3/l_3$, $\delta n_1/(n_1–1)$, $\delta n_2/(n_2 –1)$, $\delta n_3/(n_3 –1)$.

Знаходження цих невідомих проводили для кожного значення температури *T*, для якої реєструвалося значення $\delta\Delta_{ij}/\Delta_{ij}$. Таким чином, отримано температурні залежності відносних змін показників заломлення кристала ТХЦР.

З рис. 4.7 видно, що зі зниженням температури величини $\delta\Delta_{ij}/\Delta_{ij}$ збільшуються для всіх кристалофізичних напрямків як в несумірній так і в сумірній сегнетоелектричній фазі. ФП супроводжується значними стрибкоподібними змінами $\delta\Delta_{ij}/\Delta_{ij}$. Найбільші зміни виявлені для *a*-напрямку ($\delta\Delta_{ij}/\Delta_{ij} \sim 4\cdot10^{-3}$), найменші – для *c*-напрямку ($\delta\Delta_{ij}/\Delta_{ij} \sim 0{,}6\cdot10^{-3}$).

На рис. 4.8 представлені температурні залежності відносних змін геометричних розмірів досліджуваного кристала. Видно, що найбільш значні температурні зміни розмірів кристала виявлені в *a*- і *b*-напрямках; тоді як в *c*-напрямку лінійні розміри слабо змінюються з температурою. Коефіцієнти термічного розширення в нерозмірній фазі складають: $d(\delta l/l)/dT)_a = -3.9\times10^{-6}$, $(d(\delta l/l)/dT)_b = -3.7\times10^{-6}$, $(d(\delta l/l)/dT)_c = -3.1\times10^{-6}$.

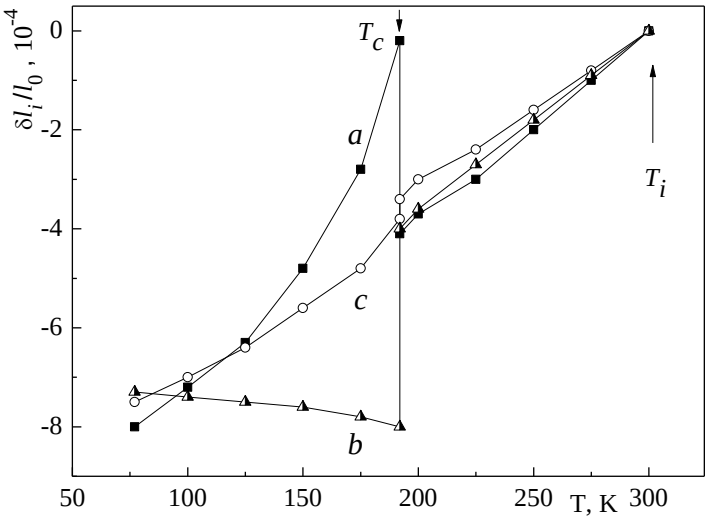


Рис. 4.8. Температурні залежності відносних змін геометричної товщини $\delta l_i/l_i$ кристала ТХЦР

Фазовий перехід в відповідну фазу супроводжується значними стрибкоподібними змінами: $\Delta(\delta l/l)_i = +3{,}95\times10^{-4}$, $-4{,}02\times10^{-4}$, $-0{,}41\times10^{-4}$ для *a*, *b* і

c - напрямків, відповідно. Виходячи з отриманих температурних залежностей $\delta\Delta_{ij}/\Delta_{ij}(T)$ і $\delta l_i/l_i(T)$ і використовуючи співвідношення (4.17), за формулою

$$\frac{\delta n_j(T)}{n_j(T)-1} = \frac{\delta\Delta_{ij}}{\Delta_{ij}}(T) - \frac{\delta l_i}{l_i}(T), \qquad (4.18)$$

розраховані температурні залежності відносних змін показників заломлення кристала ТХЦР (рис. 4.10).

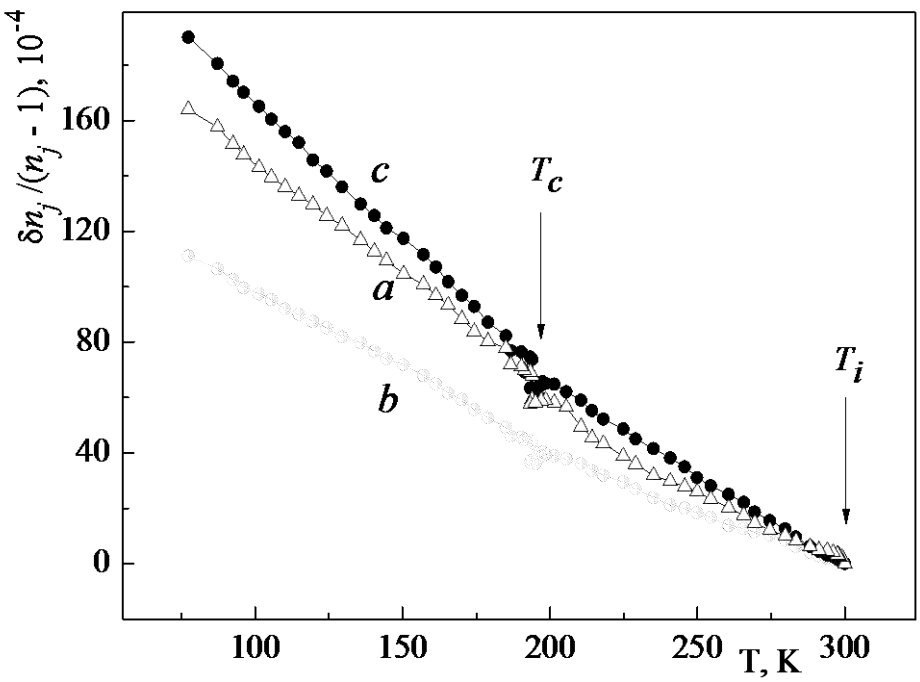


Рис. 4.10. Температурні залежності відносних змін показників заломлення кристалів ТХЦР

Таким чином, результати цих досліджень підтверджують можливість використання для визначення температурної поведінки рефрактивних величин запропонованого вище методу, який дає можливість визначити температурні зміни показника заломлення і товщини кристала тільки з оптико-інтерферометричних вимірювань[105].

В роботі також проаналізовано ступінь анізотропії показника заломлення кристала *n*. Для оцінки цього параметру вводять кількісний коефіцієнт A_{n-1},

який характеризує анізотропію електронної підсистеми кристала, який також може бути корисним для дослідження ФП:

$$A_{n-1} = \sum_{\substack{i,j=1 \\ i\neq j}}^{3} \frac{|(n_i-1)-(n_j-1)|}{(n_i-1)+(n_j-1)}. \quad (4.19)$$

Тут індекси i та j змінюються за циклічним правилом: $i = 2 \rightarrow 3 \rightarrow 1$ та $j = 1 \rightarrow 2 \rightarrow 3$. Розраховану за формулою (10) температурну залежність $A_{n-1}(T)$ представлено на рис. 4.11 [106-108]. Тут також всі розрахунки наведені для температур нижче 302 К. Бачимо, що зі зниженням температури $A_{n-1}(T)$ збільшується у НФ, має значну аномалію за температури ФП і тенденцію до зменшення у разі подальшого зниження температури. Значна розбіжність, на перший погляд, між величинами стрибків A_{n-1} і $\delta n_j/(n_j - 1)$ зумовлена тим, що показники заломлення за температури ФП змінюються в різні боки (як зростання так і зменшення), тоді як величини стрибків A_{n-1} враховують лише їх абсолютну величину.

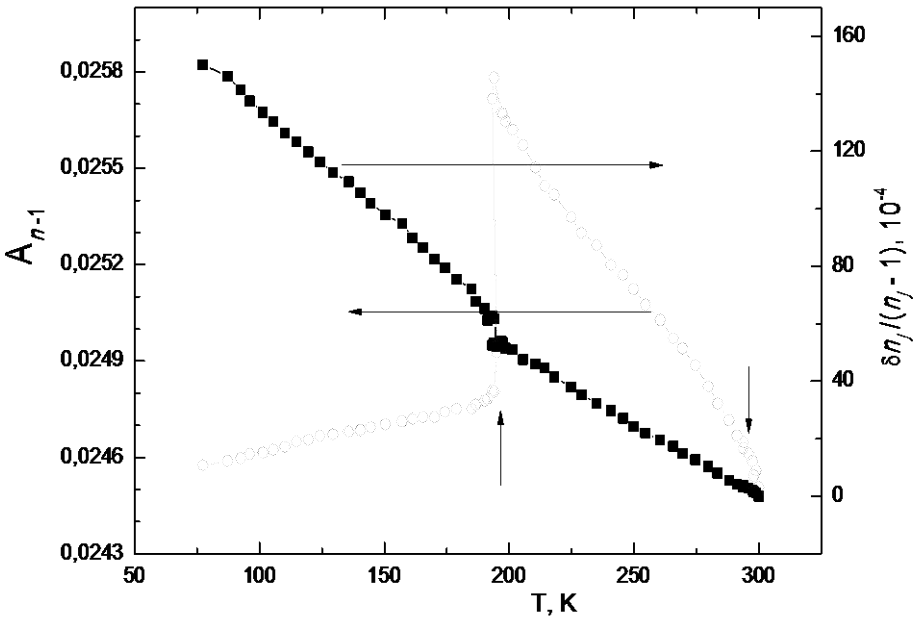


Рис. 4.11. Температурні залежності відносних змін усередненого показника заломлення $\delta n_j/(n_j - 1)$ та коефіцієнта анізотропії показника заломлення A_{n-1} кристала ТХЦР

Залежність $A_{n-1}(T)$ можна зобразити як результат накладання двох температурних залежностей. Одна з них, монотонна, можливо зумовлена монотонною зміною параметрів кристалічної ґратки без аномалії за температури T_c, а інша, з мінімумом за температури T_c, відповідає зміні солітон-фононного взаємодії під час ФП в кристалі. Суттєве збільшення коефіцієнта анізотропії $A_{n-1}(T)$ в районі T_c свідчить про значне зростання кількості солітонів, їх закріплення на дефектах кристалічної ґратки кристала, що спричиняє значне зростання анізотропії кристала в цій точці [42].

На рис. 4.11 також наведені температурні залежності змін усередненого показника заломлення:

$$\frac{\delta n}{(n-1)} = \frac{1}{3}\sum_{i=1}^{3}\frac{\delta n_i}{n_i - 1}. \tag{4.20}$$

Даний параметр відображає усереднену електрону підсистему кристала. Якщо врахувати відоме співвідношення для дисперсії електронної частини показника заломлення $n(\omega)$ речовини:

$$n(\omega) - 1 \sim \frac{N}{V}\sum_k \frac{|\mathbf{D}_{nk}|^2\,\omega_{nk}}{\omega_{nk}^2 - \omega^2}\,, \tag{4.21}$$

то можна стверджувати, що величина n є пропорційною до суми квадратів моментів $\sum|\mathbf{D}_{nk}|^2$ оптичних переходів, як параметрів сили хімічних зв'язків кристала. Тому, тенденцію до мінімуму за температури T_c залежності (4.21) (рис. 4.11) можна пов'язувати з підсиленням хімічних зв'язків у кристалі.

Аналогічний коефіцієнт A_α є корисним для кількісної оцінки ступеня анізотропії термічного розширення кристала:

$$A_\alpha = \sum_{\substack{i,j=1\\ i\neq j}}^{3}\frac{|\alpha_i - \alpha_j|}{|\alpha_i| + |\alpha_j|}. \tag{4.22}$$

Установлено, що анізотропія термічного розширення кристала ТХЦР має набагато більший коефіцієнт A_α, ніж анізотропія показника заломлення A_{n-1}.

Зі співвідношення (4.11) бачимо, що показник заломлення є обернено пропорційним до об'єму V елементарної комірки кристала. Це також випливає з відомого виразу для молекулярної рефракції [109], згідно якому $V \sim nR = \text{const}$. Звідси випливає, що для знаходження експериментальних критеріїв структурної стабільності кристалів корисним буде комплексний аналіз температурних залежностей їх просторових параметрів (V, l) та відповідних показників заломлення $\delta n_i/(n_i - 1)$, як характеристик усереднених сил хімічних зв'язків. Тенденція до максимуму усередненого показника заломлення і відносного максимуму коефіцієнта об'ємного термічного розширення під час ФП (температура T_c) свідчить про послаблення хімічних зв'язків поблизу ФП. Тенденція до мінімуму залежностей коефіцієнтів $A_{n-1}(T)$ і $A_\alpha(T)$ свідчить про відносну аморфізацію кристалу ТХЦР поблизу температури ФП. Можна констатувати, що хімічні зв'язки кристала (мінімум графіка $\delta n_i/(n_i - 1)(T)$) стають слабшими.

Температурні зміни показників заломлення $\delta n/\delta T$ пов'язують з електрон-фононною взаємодією. Відомо, що електрон-фононна взаємодія проявляється у спектрах крайового фундаментального поглинання $k(h\nu)$ і її описують константами σ та σ_0 за допомогою відомого емпіричного правила Урбаха:

$$k(h\nu) = k(h\nu_0)\exp\left[\sigma\frac{(h\nu - h\nu_0)}{kT}\right], \text{ де } \sigma = \sigma_0\frac{2kT}{\hbar\omega}\,\mathrm{th}\frac{\hbar\omega}{2kT}. \qquad (4.23)$$

Для постійної електрон-фононної взаємодії $\sigma_п$ на основі даних про температурну залежність похідної показника заломлення $\delta n/\delta T$ можна записати:

$$\sigma_п = 1 + T\frac{\delta n}{n\delta T}. \qquad (4.24)$$

Сильна електрон-фононна взаємодія (малі значення $\sigma_п$) відповідає від'ємним значенням $\delta n/\delta T$, а слабка електрон-фононна взаємодія (велику значення $\sigma_п$) – позитивним значенням $\delta n/\delta T$.

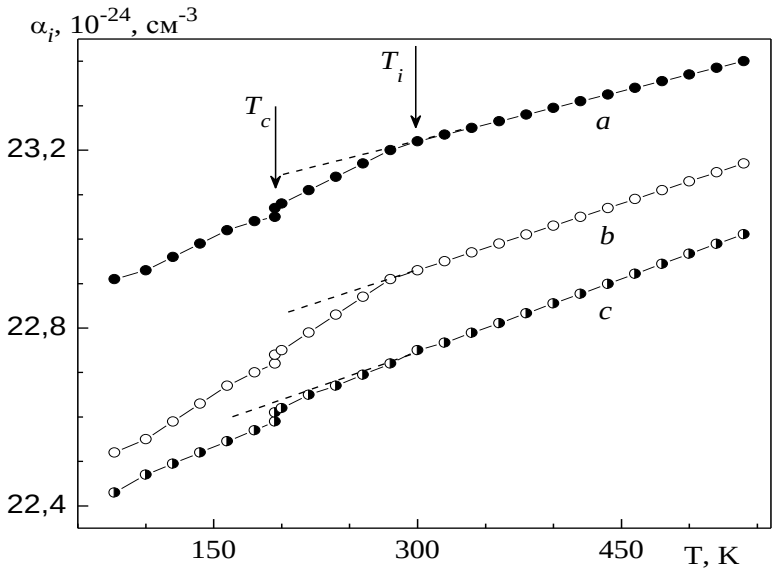
4.4. Аналіз внесків від ультрафіолетових та інфрачервоних осциляторів у температурні, баричні й дисперсійні зміни показників заломлення кристалів Rb_2ZnCl_4

Використовуючи формули (4.2) і (4.3) розраховані температурні та баричні (рис. 4.12) залежності електронних поляризовностей кристала Rb_2ZnCl_4. Встановлена анізотропія α_{ii}, яка відповідає анізотропії показників заломлення. У всьому температурному інтервалі дослідження кристалу α_{ii} зростає. Температурні зміни α_{ii} в пара- і сегнетофазах для кожного напряму співпадають. У НФ виявлено дещо більші температурні зміни α_{ii}. Аналіз змін показників заломлення показав, що в НФ внесок від електронної поляризовності в $n_i(T)$ в Z-напрямі становить 30–35 % в діапазоні T_i і 65–68 % – поблизу T_c. Внески від спонтанної деформації становлять 65–70 % в діапазоні T_i і 32–35 % – поблизу T_c.

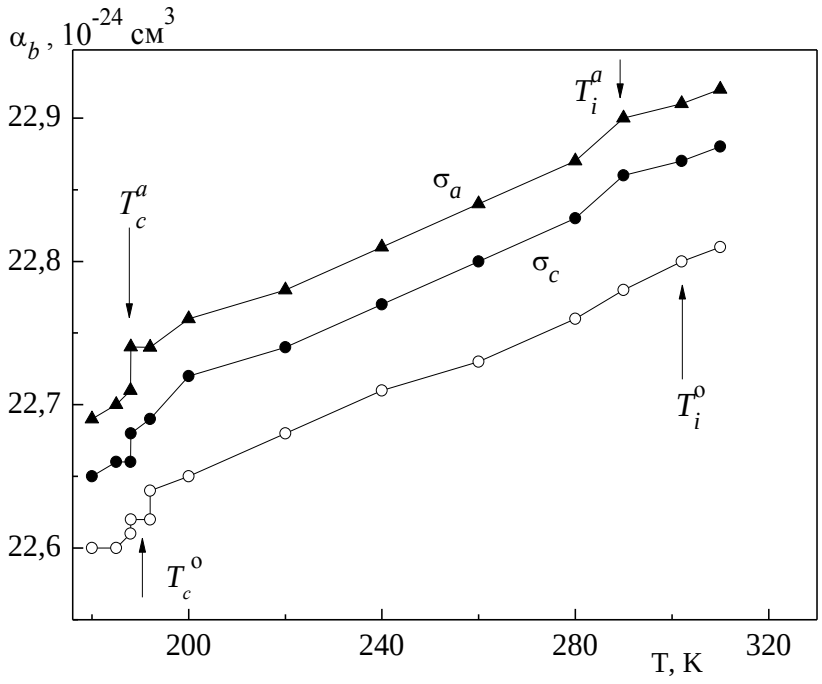
Внески від параметра порядку в НФ дорівнюють 25–30 % в діапазоні T_i, а потім поступово зростають до 60–65 % поблизу T_c. Виявлено приблизну рівність внесків від електронної поляризовності і параметра порядку в температурні зміни показників заломлення. Внески від α_{ii} поблизу T_i на 5 % більші від внесків від параметра порядку. Тоді як поблизу T_c вони на 5 % менші.

У випадку одновісного стискання вклади від деформації зростають до ~ 70–75 % і 35–50 % в НФ.

У сумірній фазі внески від α_{ii} дорівнюють 55–60 % майже в усьому діапазоні існування СФ, тоді як внески від δn^{ρ} зменшуються від 75 % до 40 % при T = 77 К.



а)



б)

Рис. 4.12. Температурна залежність електронної поляризовності механічно вільних (*а*) для трьох кристалофізичних напрямів та для *b*-напряму (світлі точки) одновісно затиснутих уздовж *а*- і *с*-напрямів (темні точки) (*б*) кристалів Rb_2ZnCl_4 для λ = 500 нм

Тобто в кристалі Rb_2ZnCl_4 в НФ зміни в електронній підсистемі передусім зумовлені змінами параметра порядку, які пов'язані зі змінами хвильового вектора модуляції, виникненням солітонної ґратки і змінами густини солітонів. У СФ зміни електронної поляризовності, передусім, формуються змінами параметра порядку, що закономірно, оскільки в СФ виникає спонтанна поляризація і електрооптичний ефект, які також впливають на електронну підсистему кристала.

Встановлено (рис. 4.12), що тиски σ ~ 200 бар збільшують α_i в середньому на (4–5) × 10^{-26} $см^3$, що за порядком величин співпадає з баричними змінами об'єму та лінійних розмірів зразка вздовж напряму стиску, які можна отримати на основі закону Гука.

Використовуючи баричні та температурні залежності $n_i(\sigma, T)$ кристалів ТХЦР проведено аналіз баричних і температурних залежностей положення ефективного центра УФ полоси поглинання λ_{0i}, ефективних сил УФ (B_{1i}) і ІЧ (B_{2i}) смуг поглинання.

Виходячи з дисперсійної формули (4.1) оцінено вклади УФ і ІЧ осциляторів в $n_i(\lambda)$ за різних температур, у різних ділянках спектру і за різних значень механічного напруження:

$$\frac{dn_i(\lambda, T, \sigma)}{d\lambda} = -\frac{B_{1i}\lambda_{0i}^4\lambda}{n_i(\lambda^2 - \lambda_{0i}^2)^2} - \frac{\lambda B_{2i}}{n_i}, \qquad (4.25)$$

а також у температурні зміни $n_i(T)$ для різних довжинах хвиль, у різних температурних діапазонах

$$\frac{dn_i(\lambda, T, \sigma)}{dT} = \frac{B_{1i}\lambda^4\lambda_{0i}}{n_i(\lambda^2 - \lambda_{0i}^2)^2}\frac{d\lambda_{0i}}{dT} + \frac{\lambda^2\lambda_{0i}^2}{2n_i(\lambda^2 - \lambda_{0i}^2)^2}\frac{dB_i}{dT} - \frac{\lambda^2}{2n_i}\frac{dB_{2i}}{dT} \qquad (4.26)$$

Вклади в баричні зміни $n_i(\sigma, T)$ оцінено з використанням формул

$$\frac{dn_i}{d\sigma_m} = \frac{1}{2n_i}\left\{\begin{array}{l} \dfrac{\lambda^2\lambda_{0i}}{\lambda^2-\lambda_{0i}^2}\left(\dfrac{dB_1}{d\sigma_m}\lambda_{01}+\dfrac{2B_1\lambda^2}{\lambda^2-\lambda_{01}^2}\dfrac{d\lambda_{01}}{d\sigma_m}\right)+ \\ +\dfrac{\lambda^2\lambda_{02}}{\lambda^2{}_{02}-\lambda^2}\left(\dfrac{dB_2}{d\sigma_m}\lambda_{02}-\dfrac{2B_2\lambda^2}{\lambda^2{}_{02}-\lambda^2}\dfrac{d\lambda_{02}}{d\sigma_m}\right) \end{array}\right\}, \qquad (4.27)$$

яку можна отримати шляхом диференціювання (4.9). Тут прийнято до уваги, що під впливом одновісного стискання має місце зміна сил осциляторів, що приводить до зміщення відповідних центрів полос поглинання. Якщо прийняти до уваги, що для досліджуваних кристалів центр смуги поглинання λ_{02} знаходиться в далекій ІЧ ділянці, то змінами $\dfrac{d\lambda_{02}}{d\sigma_m}$ і $\dfrac{dB_2}{d\sigma_m}$ можна знехтувати.

Установлено, що для кристала ТХЦР з підвищенням температури величини λ_{0i} нелінійно зростають, тоді як величини B_i зменшуються. Під час ФП в СФ виявлено зміщення величини λ_{0i} у видиму ділянку спектра приблизно на 0,5–0,8 нм і зменшення величини B_i. У НФ виявлено нелінійне зростання величин λ_{0i} і зменшення B_i. У температурному інтервалі існування НФ величина λ_{0i} зміщується у видиму ділянку спектра приблизно на 1 нм. Зміни B_i у СФ кристала ТХЦР становлять приблизно 4–6 %, а в НФ – 6–8 %. Несуттєво змінюються також й ІЧ осцилятор: 6–9 % у СФ та 9–13 % – у НФ. Тобто для кристала Rb_2ZnCl_4 характерна незначна температурна зміна співвідношення сил УФ та ІЧ осциляторів та їхніх ефективних мас у полярній модульованій фазі.

Прикладання одновісних тисків спричиняє зміни вкладів у залежності $n_i(\lambda, T)$, при цьому дана зміна не завжди є однозначною. Так за низьких температур одновісний тиск σ_a, головно, спричиняє зростання вкладів від ІЧ осциляторів на 7–11%. З підвищенням температури збільшення вкладів від ІЧ осциляторів незначне – на 1–2%. Одновісний тиск σ_b, водночас, спричиняє зростання вкладів від ІЧ осциляторів на 2–6%, яке з підвищенням температури також зменшується.

Таблиця 4.2

Процентне співвідношення між внесками від ультрафіолетових та інфрачервоних осциляторів у температурні та спектральні зміни показників заломлення кристалів Rb_2ZnCl_4

	300 нм		500 нм		700 нм	
	УФ	ІЧ	УФ	ІЧ	УФ	ІЧ
200 К						
X	99,9	0,1	96,4	3,6	80,2	19,8
Y	99,8	0,2	96,3	3,7	81,5	18,5
Z	99,8	0,2	95,1	4,9	81,0	19,0
294 К						
X	99,92	0,08	96,6	3,4	80,5	19,5
Y	99,85	0,15	95,8	4,2	81,6	18,4
Z	99,84	0,16	95,5	4,5	81,2	18,8
430 К						
X	99.93	0,07	96,7	3,3	80,9	19,1
Y	99.87	0,13	96,0	4,0	82,0	18,0
Z	99.88	0,12	95,9	4,1	81,5	18.5
530 К						
X	99.96	0,04	97,0	3,0	81,5	18,5
Y	99.91	0,09	96,8	3,2	82,6	17,4
Z	99.92	0,08	96,2	3,8	82,2	17,8
600 К						
X	99.97	0,03	97,2	2,8	81,8	18,2
Y	99.93	0,07	97,0	3,0	82,9	17,1
Z	99.95	0.05	96,5	3,5	82,5	17,5

Бачимо, що за низьких температур домінуючими у зміни n_i є внески від ІЧ осциляторів. З підвищенням температури внески від ІЧ осциляторів зменшуються так, що має місце вирівнювання внесків від УФ і ІЧ. У кристалі K_2ZnCl_4 зменшення внесків від ІЧ осциляторів з підвищенням температури відбувається дещо повільніше порівняно з ізоморфним кристалом Rb_2ZnCl_4. Так за кімнатної температури в районі 500 нм внески від ІЧ осциляторів становлять 27–33%. І лише з наближенням до точки фазового переходу за 820 К дисперсія n_i майже повністю визначається УФ осциляторами (~ 97%).

Прикладання одновісних тисків спричиняє зміни внесків УФ та ІЧ осциляторів у дисперсійні та температурні залежності $n_i(\lambda, T)$, при цьому дана зміна не завжди є однозначна.

Так за низьких температур одновісний тиск σ_x, насамперед, спричиняє зростання внесків від ІЧ осциляторів на 7–10%. З підвищенням температури зростання внесків від ІЧ осциляторів незначне: 1–2%. Одновісний тиск σ_z спричиняє зростання внесків від ІЧ осциляторів на 2–5%, яке з підвищенням температури зменшується.

Така барична поведінка внесків від ІЧ та УФ осциляторів під дією різних механічних навантажень спричиняє переміщення за спектром точки ІЗД, яка виникає в кристалі у випадку одновісного стискання кристалу: під дією тисків у різних напрямах вона переміщається у різні спектральні ділянки, і при цьому її існування в будь-якому випадку визначається конкуренцією ІЧ та УФ осциляторів.

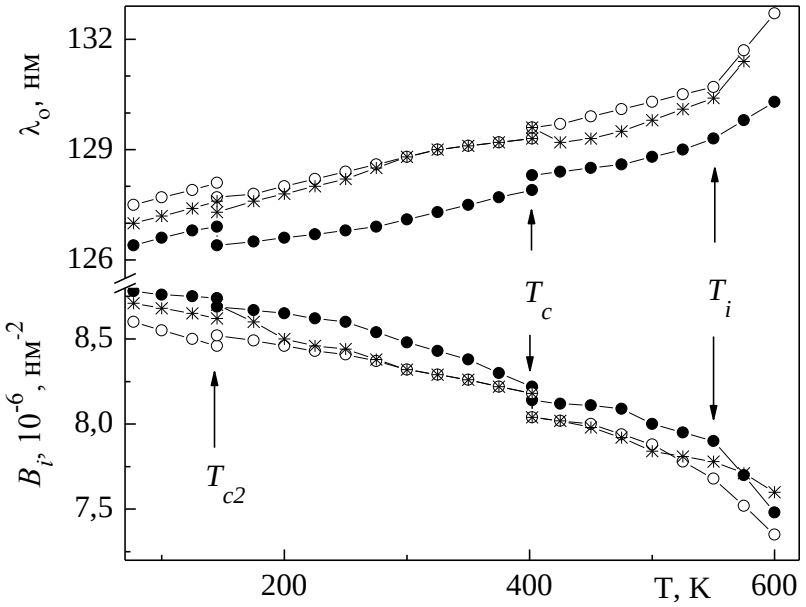


Рис. 4.13. Температурна залежність положення ефективного центру ультрафіолетової смуги поглинання (λ_0) та ефективної сили ультрафіолетового осцилятора (B_i) кристала Rb_2ZnCl_4: світлі точки – X-напрям; темні точки – Y-напрям; зірочки – Z-напрям

Під дією одновісних тисків, насамперед, зростають внески від ІЧ осциляторів. Під дією тисків ~ 200 бар внески від ІЧ осциляторів зростають на 4–5 % за низьких температурах і на 1–3% за кімнатної температури. Так за T = 77 К у спектральній ділянці 700 нм під час прикладання тиску σ_x = 200 бар внески від ІЧ осциляторів у $n_i(T)$ зростають від 20,3 до 25,1 %, а у спектральній ділянці 300 нм – від 3,8 до 5,9%.

Відповідно на такі ж величини зменшуються внески від УФ осциляторів. Загалом ці зміни незначні, що говорить про незначну баричну зміну відношення між УФ та ІЧ осциляторами.

РЕЗУЛЬТАТИ ТА ВИСНОВКИ ДО РОЗДІЛУ 4

1. Установлено, що в досліджуваному спектральному та температурному діапазонах дисперсія $n_i(\lambda)$ механічно вільних та одновісно затиснутих кристалів нормальна і з наближенням до краю поглинання різко зростає. Одновісне стискання не змінює характеру кривих $n_i(\lambda)$ і $n_i(T)$, а тільки величини $dn_i/d\lambda$ та dn_i/dT.

2. Вивчено баричні зміни n_i, розраховані електрона поляризовність α_i, рефракції R, параметри УФ (λ_{0i}, B_{1i}) осциляторів одновісно затиснутих кристалів ТХЦР. Установлено, що одновісне стискання збільшує рефракції R і поляризовність α_i і спричиняють зміни параметрів ефективних осциляторів.

3. Показано, що зростання показника заломлення під впливом одновісного тиску головно обумовлено збільшенням рефракцій (~65 %) за рахунок зміни ширини забороненої зони E_g та довгохвильового зміщення максимуму смуги УФ поглинання та густини ефективних осциляторів (~35 %) кристала ТХЦР.

4. Розраховано температурно-баричні зміни електронної поляризовності $\alpha_i(T)$ і установлено, що анізотропія $\alpha_i(T)$ відповідає анізотропії показника заломлення, визначено вклади від спонтанної деформації та електронної поляризовності у зміни показника заломлення.

5. Проведено розділення внесків у температурні зміни показників заломлення від електрооптичного, пружнооптичного ефектів та від параметра порядку. Виявлену аномальну поведінку внесків від параметра порядку і спонтанної деформації, на нашу думку, можна пояснити урахуванням у розкладі термодинамічного потенціалу внесків від параметра порядку 4-ї та 6-ї степенів.

6. Оцінено критичний індекс $\beta = 0{,}31 \pm 0{,}02$, зміни якого є незначними в умовах прикладання одновісних напружень σ_m і попадають в діапазон похибок вимірювань і розрахунків.

7. Показано, що під час дії одновісного тиску має місце конкуренція двох факторів – стискання зразка і внаслідок цього зростання показника заломлення і зміна природи міжатомного зв'язку. Внесок геометричного фактору є домінуючим.

8. Проаналізовано ступінь анізотропії показника заломлення кристала n A_{n-1}. Показано, що суттєве збільшення коефіцієнта анізотропії $A_{n-1}(T)$ в районі T_c свідчить про значне зростання кількості солітонів та їх закріплення на дефектах кристалічної ґратки кристала.

РОЗДІЛ 5

ОПТИКО-ЕЛЕКТРОННІ ВЛАСТИВОСТІ КРИСТАЛІВ Rb_2ZnCl_4

5.1. Структурні параметри кристалів Rb_2ZnCl_4

Кристал Rb_2ZnCl_4 є оптично прозорим в спектральному діапазоні від 1 до 5 еВ. Як показано вище, в цьому діапазоні дисперсія показників заломлення $n_i(\lambda)$ є плавною, що узгоджується з відсутністю будь-яких смуг поглинання в цій ділянці спектру, і вона формується головно електронами, тоді як внесок фононів є переважаючим в спектральній ділянці $E < 2$ еВ. Для довжини світлової хвилі $\lambda = 500$ нм ($E = 2{,}48$ еВ) є наступні значення показників заломлення: $n_a = 1{,}58317$, $n_b = 1{,}56846$, $n_c = 1{,}57400$. Тому максимально допустиме значення двопроменезаломлення Δn_i для цієї ділянки не перевищує величини 0,01. Оскільки Δn_i відображає анізотропію кристалів, то його вивчення потребує більш ретельнішої уваги. Для того щоб зрозуміти анізотропію кристала, потрібно знати його зонну структуру, густину електронних станів, а також відповідні теоретичні діелектричні функції.

В літературі відсутні відомості щодо розрахунків зонної структури та відповідних оптичних параметрів кристалів ТХЦР.

У зв’язку з тим виникла необхідність провести теоретичні обчислення з перших принципів тензора показника заломлення $\boldsymbol{n}_p = n_p + ik_p$ для значень енергії, що охоплюють ділянку електронних збуджень, які визначають дисперсію показників заломлення $n_p(\lambda)$ і двопроменезаломлення Δn_p в області прозорості кристалу. Тут $p = 1, 2, 3$ – головні напрями оптичної індикатриси кристалу.

Розрахунки повної електронної енергії кристалів проведено самоузгоджено у межах теорії функціонала електронної густини методом пседопотенціалу з використанням базису плоских хвиль.

Для опису обмінно-кореляційного потенціалу використано наближення узагальненої градієнтної апроксимації (GGA) у представленні Педью-Бурке-

Ернзергофа [107, 108] та наближення локальної густини (LDA) у формі Цеперлі–Алдера [109] і параметризації Педью-Цунгера [110].

Для опису іонних потенціалів використано ультрам'які псевдопотенціали Вандербільта для наступних електронних конфігурацій іонів: $4s^2 4p^6 5s^1$ для Rb, $3d^{10}4s^2$ для Zn, і $3s^2 3p^5$ для Cl.

Перед розрахунком основних властивостей електронного спектра таких, як повна енергія, дисперсія електронних станів у **k**-просторі, розподіл густини станів, проведено оптимізацію (релаксацію) позицій іонів в елементарній комірці та параметрів ґратки досліджуваних кристалів.

Зонну діаграму побудовано за наступними напрямами в оберненому просторі, що з'єднують точки високої симетрії: Г (0; 0; 0); Z (0; 0; 0,5); T (0; 0,5; 0,5); Y (0; 0,5; 0); S (0,5; 0,5; 0); X (0,5; 0; 0); U (0,5; 0; 0,5); R (0,5; ,5; 0,5). Кожний такий напрям розбито на 8 проміжних точок.

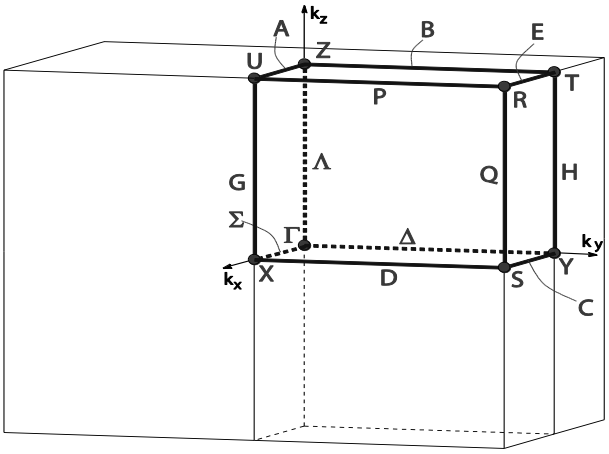


Рис. 5.1. Точки і лінії високої симетрії у першій зоні Бріллюена для кристалів симетрії *Pnma* (D_{2h}^{16}) [111]

Монокристали Rb_2ZnCl_4 мають характерну для кристалів групи β-K_2SO_4 будову елементарної комірки (рис. 3.5). У параелектричній фазі за температури вище 303 К Rb_2ZnCl_4 кристалізується в орторомбічній фазі симетрії *Pnma* (D_{2h}^{16}) та є ізоструктурним до сполуки Cs_2ZnBr_4.

Для того, щоб перевірити наскільки експериментальні параметри ґратки відрізняються від рівноважних проведено оптимізацію моделі структури, яка полягає у знаходженні мінімуму повної енергії залежно від об'єму

елементарної комірки кристала. Під час обчислень повної енергії для різних об’ємів елементарної комірки проведено релаксацію позицій іонів на основі розрахованих атомних сил та визначено інтегральне напруження комірки. Збіжність релаксаційної процедури вважалась досягнутою, коли величини сил, які діють на атоми ставали меншими від 0,05 еВ/Å, а об’ємне напруження – від 0,1 ГПа.

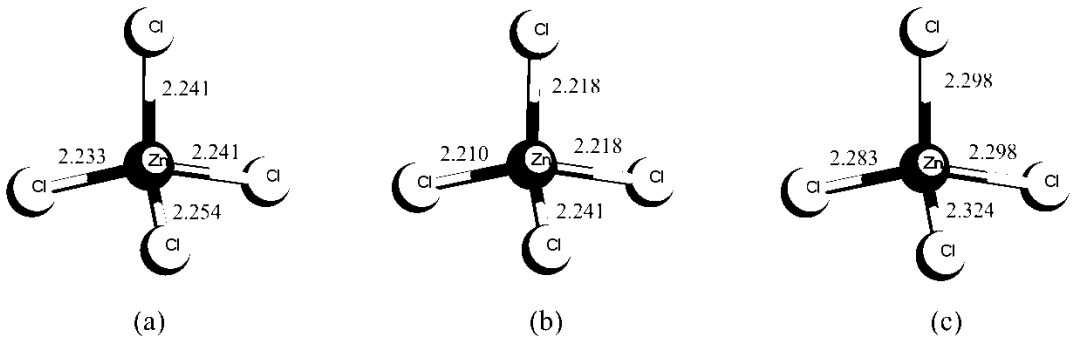


Рис. 5.2. Міжатомні відстані (в Å) у тетраедрах $ZnCl_4$: (a) експериментальні значення [112]; (b) теоретичні розрахунки LDA; (c) теоретичні розрахунки GGA

У табл. 5.1 наведено експериментальні та теоретичні параметри ґратки та відносні позиції атомів в елементарній комірці. Теоретичні параметри ґратки незначно відрізняються від їх експериментальних аналогів. Незважаючи на те, що ці відхилення є значними за абсолютною величиною, у відсотковому відношенні вони є практично однаковими. У випадку розрахунку з використанням обмінно-кореляційного потенціалу у формі LDA маємо недооцінку експериментальних значень: для параметру *a* у межах 3,6%, для *b* – 5,9%, для *c* – 2,9%.

У випадку GGA маємо перевищення теоретичних значень порівняно з експериментальними: для параметру *a* у межах 1,2%, для *b* – 1%, для *c* – 1,6%. Така поведінка є характерною для розрахунків із використанням згаданих апроксимацій обмінно-кореляційного потенціалу.

Таблиця 5.1

Експериментальні й рівноважні параметри ґратки та відносні координати атомів в елементарній комірці кристалів Rb_2ZnCl_4

Параметри ґратки		[49]		[50]	GGA		LDA
a (Å)		9,256(1)		9,272	9,3696		8,9460
b (Å)		7,276(1)		7,285	7,3556		6,8811
c (Å)		12,716(2)		12,733	12,9213		12,3612
V ($Å^3$)		856,18		860,07	890,52		781,62
відносні координати атомів в елементарній комірці експериментальні дані							
		[112]			[113]		
Атом	W	*x/a*	*y/b*	*z/c*	*x/a*	*y/b*	*z/c*
Zn	4c	0,2752(1)	0,25	0,4225(1)	0,2245	0,25	0,4224
Rb (1)	4c	0,8680(1)	0,25	0,4066(1)	0,1316	0,25	0,0933
Rb (2)	4c	0,5151(1)	0,25	0,6808(1)	0,9851	0,25	0,6807
Cl (1)	4c	0,5159(3)	0,282	0,4176(3)	0,0159	0,25	0,4170
Cl (2)	4c	0,1821(3)	0,225	0,5857(3)	0,3183	0,25	0,5858
Cl (3)	8d	0,1866(5)	0,017	0,3405(5)	0,3154	0,0012	0,3417
теоретичні дані							
		GGA			LDA		
Атом	W	*x/a*	*y/b*	*z/c*	*x/a*	*y/b*	*z/c*
Zn	4c	0,2251	0,25	0,4216	0,2240	0,25	0,4240
Rb (1)	4c	0,1270	0,25	0,0869	0,1234	0,25	0,0763
Rb (2)	4c	0,9845	0,25	0,6761	0,9825	0,25	0,6745
Cl (1)	4c	0,0182	0,25	0,4127	0,0226	0,25	0,4135
Cl (2)	4c	0,3192	0,25	0,5880	0,3177	0,25	0,5922
Cl (3)	8d	0,3187	0,003	0,3427	0,3243	0,009	0,3458

Відношення параметрів *c/b*, яке має вирішальне значення для існування фазового переходу у несумірну структуру у цьому кристалі [114] становить 1,76, що добре узгоджується із величиною 1,75 для експериментальної структури. Це вказує на те, що тоді як розбіжності у значеннях абсолютних

довжин осей є істотними, теоретична структура зберігає ті основні елементи симетрії системи, що визначають її властивості, зокрема, під час вивчення фазових переходів.

Відносні позиції атомів в елементарній комірці після проведення структурної оптимізації є дуже близькими до експериментальних даних (див. табл. 5.1). Максимальне відхилення для GGA (LDA) становить 6,3% (6,6%) для атома Rb (1). Усі відхилення знаходяться у межах температурних флуктуацій позицій атомів у структурі Rb_2ZnCl_4 [112].

Однією з основних структурних одиниць цієї групи кристалів є тетраедричні групи BX_4, зокрема $ZnCl_4$. Відстані Zn–Cl знаходяться у межах від 2,233 до 2,254 Å [112], а кути Cl–Zn–Cl змінюються від 106,2° до 114,3°. Ці кутові відхилення від значення 109,5° для ідеального тетраедра пов’язують зі зміщенням атома галогену Cl (2) від ідеальної тетраедричної позиції. Зміщення атомів Cl (1) та Cl (3) є меншим. Порівняння теоретично розрахованих конфігурацій тетраедрів з експериментальними даними представлено на рис. 5.2.

Групи $ZnCl_4^{2-}$ в теоретично отриманій структурі мають такі ж орієнтації вздовж кристалографічних осей, як і в експериментальній. Отримані таким методом розрахункові структурні параметри вказують на те, що використані методи дають адекватний опис поверхні потенціальної енергії кристалів Rb_2ZnCl_4 в орторомбічній структурі D_{2h}^{16}.

5.2. Зонно-енергетична структура кристалів Rb_2ZnCl_4

Розрахунки зонної структури кристалів Rb_2ZnCl_4 виконано з використанням двох апроксимацій обмінно-кореляційного потенціалу (GGA і LDA) у базисі плоских хвиль (гранична кінетична енергія $E_{\mathrm{cut}} = 1/2\, G_{\mathrm{max}}^2$=380 еВ). Вибір такого великого базису плоских хвиль у випадку ультрам'яких псевдопотенціалів зумовлений включенням у розрахунок зонної структури $3d$ орбіталей цинку. Для визначення самоузгодженого потенціалу виконано 12 ітераційних циклів.

На рис. 5.3 фрагмент розрахованої зонно-енергетичної діаграми (GGA) зображено вздовж високосиметричних ліній зони Бріллюена. Оскільки елементарна комірка отроромбічного Rb_2ZnCl_4 містить 4 формульних одиниці, у валентному комплексі отримуємо 116 енергетичних зон.

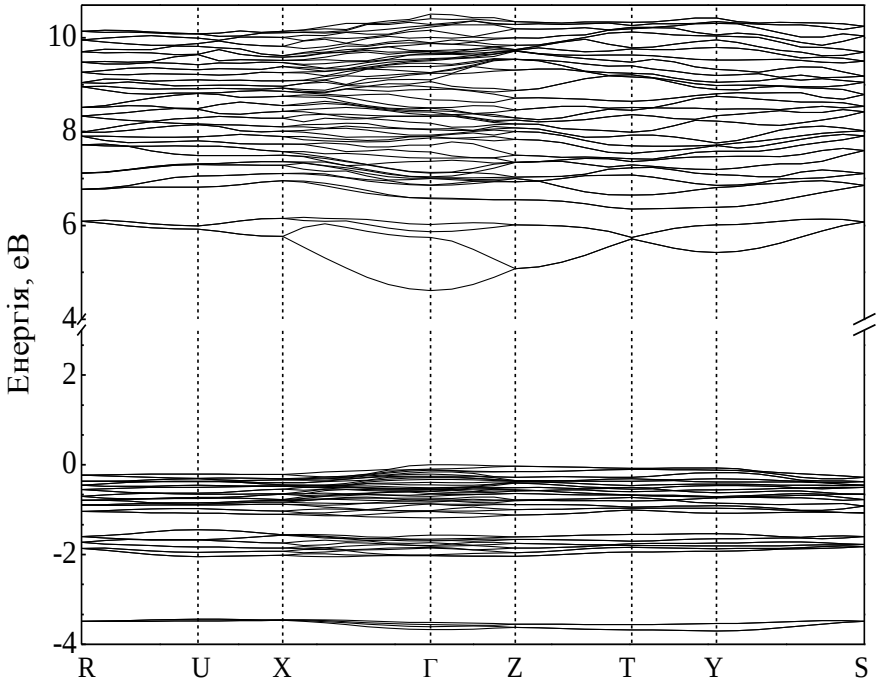


Рис. 5.3. Фрагмент зонно-енергетичної діаграми Rb_2ZnCl_4 (GGA-потенціал)

Загалом зони валентного комплексу володіють слабкою дисперсією у *k*-просторі, тоді як зони провідності – значною дисперсією. Область найвищої дисперсії зон локалізована поблизу центру зони Бріллюена – точка Г. Найменша пряма заборонена щілина (точка Г) складає 4,61 еВ у випадку GGA та 4,34 еВ у випадку LDA, однак, потрібно мати на увазі заниження величини енергетичної щілини, характерне для розрахунків у формалізмі функціоналу електронної густини.

На рис. 5.4 наведено розподіли повної густини станів, одержані у наближеннях GGA та LDA. Бачимо, що в обох випадках розподіл зон залишається однаковим; незначно змінюється енергетичне положення окремих груп зон валентного комплексу.

У випадку використання GGA отримано більше значення E_g, що з врахуванням кращого узгодження теоретичних параметрів ґратки та іонних позицій із експериментальними структурними даними, вказує на доцільність використання саме цього наближення обмінно-кореляційного потенціалу у подальших розрахунках. Отже, у подальшому аналізі наведено лише результати, одержані із використанням GGA.

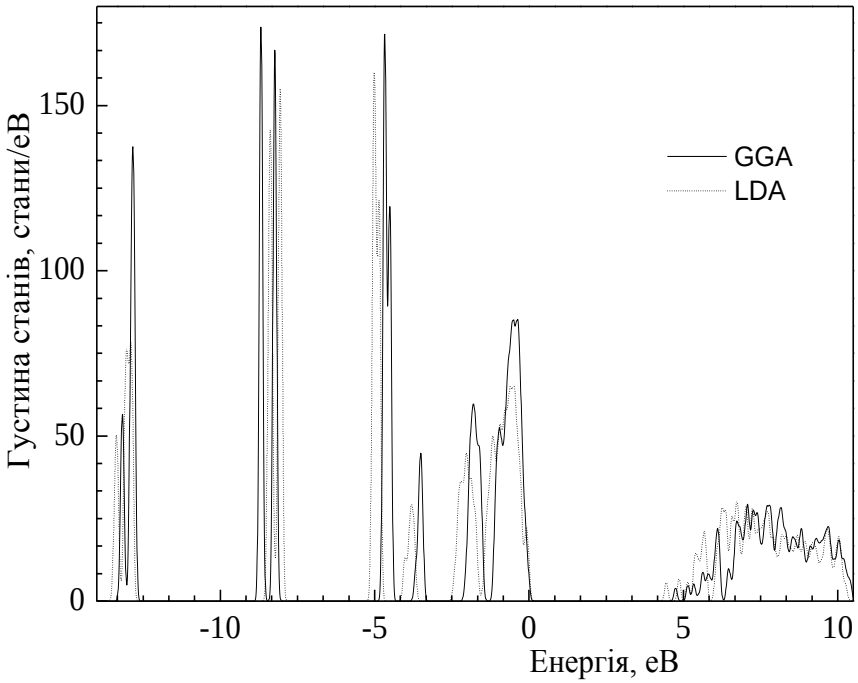


Рис. 5.4. Розподіл повної густини станів для кристалів Rb_2ZnCl_4

У табл. 5.2 наведено атомну заселеність, заряд і довжини відповідних зв'язків кристала Rb_2ZnCl_4. Заряд комплексу $[ZnCl_4]$ за даними заселеності орбіталей у кристалі Rb_2ZnCl_4 становить –1,90.

Таблиця 5.2

Атомна заселеність складових компонент, довжина і ступінь заселеності найкоротших атомних зв'язків в кристалі Rb_2ZnCl_4

Тип	*s*-орбіталі	*p*-орбіталі	Загальна	Заряд (*e*)
Rb	2,11	5,92	8,03	0,98
Zn	0,64	1,07	1,71	0,30
Cl	1,95	5,60	7,55	-0,55

Зв'язок	Довжина (Å)	Заселеність
Zn – Cl (1)	2,283	0,56
Zn – Cl (2)	2,298	0,49
Zn – Cl (3)	2,324	0,54

Максимальна заселеність зв’язку Zn–Cl в тетраедрі $ZnCl_4$ становить 0,56. Цей факт підтверджує припущення про високу ковалентність зв’язків Zn–Cl.

Аналіз парціальних внесків окремих орбіталей у функцію повної густини станів (рис. 5.5) та парціальних внесків окремих зон в електронну густину дає змогу визначити генезис валентних зон і нижніх зон провідності кристалів Rb_2ZnCl_4.

Розраховані розподіли густини станів підлягали гаусовому розширенню (0,05 еВ), що проводиться для врахування експериментального розділення та ефектів часу життя електронів.

Валентний комплекс монокристалів Rb_2ZnCl_4 складається із окремих вузьких груп зон, розділених енергетичними проміжками.

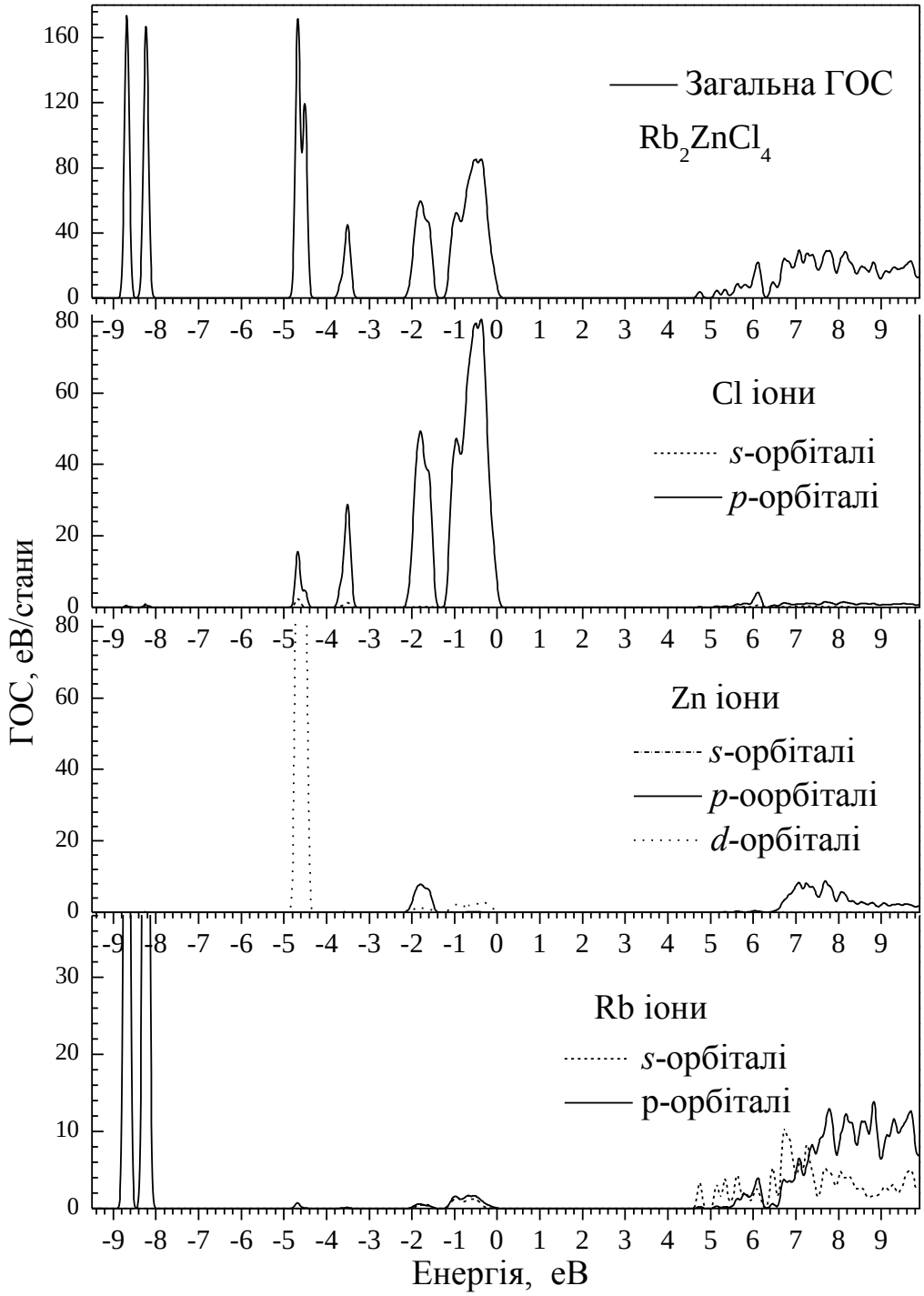


Рис. 5.5. Розподіл повної густини станів та парціальні внески орбіталей окремих іонів для кристала Rb_2ZnCl_4

Область густини станів поблизу мітки -13 еВ (рис. 5.4) за шкалою енергії зв'язку формується зв'язаними 3*s* станами Cl [115]. Зони 3*p* станів Cl розділені на три підзони (рис. 5.5), 0...-1,0 еВ, -1,2...-2,2 еВ, -3,2...-3,8 еВ. До другої області суттєво підмішані 4*p* стани Zn, а у третю область – 4*s*-Zn стани.

В області -8…-9 еВ розташовані зони сформовані 4*p*-орбіталями рубідію. Основний вклад у густину станів в області -4,6 еВ припадає на *d*-орбіталі Zn. Важливо відзначити внесок *d*-орбіталей Zn у зони, що разом із *p*-станами хлору та гібридизованими *sp*-станами Rb формують вершину валентного комплексу [116, 117].

У зоні провідності спостерігаємо 4 зони в області 4,61…6,25 еВ відділені від решти зон провідності невеликим енергетичним проміжком. Найнижча зона провідності пов'язується зі *s*-станами рубідію для квазіімпульсів електронів провідності з високосиметричної лінії зони Бріллюена Г–Z. Три наступні зони провідності також, передусім, формуються *s*-орбіталями Rb з інших точок **k**-простору. Лише до четвертої зони провідності більший внесок дають *s*-стани Zn, локалізовані поблизу точки Z зони Бріллюена, гібридизовані з *p*-станами хлору. Власне з цими станами цинку (т. Z) можна пов'язувати характерний пік непрямозонного переходу, який спостерігають у довгохвильовій ділянці спектру фундаментального поглинання. Можна стверджувати, також, що піки поблизу краю фундаментального поглинання формуються за рахунок переходів між *p*-станами Cl вершини валентної зони та *s*-станами Rb трьох нижніх зон провідності. Наступні зони провідності (> 6,3 еВ) сформовані *sp*-гібридизованими орбіталями Rb та *sp*-орбіталями Zn із незначною домішкою *p*-станів Cl [118, 119].

5.3. Оптичні константи кристалів ТХЦР

Аналіз зв'язку міжзонних переходів з їх оптичним відгуком найоптимальніше проводити за допомогою спектральних залежностей для уявної частини діелектричної проникності ε_2, хоча часто ідентифікацію оптичних спектрів проводять на основі розрахованої приведеної густини станів.

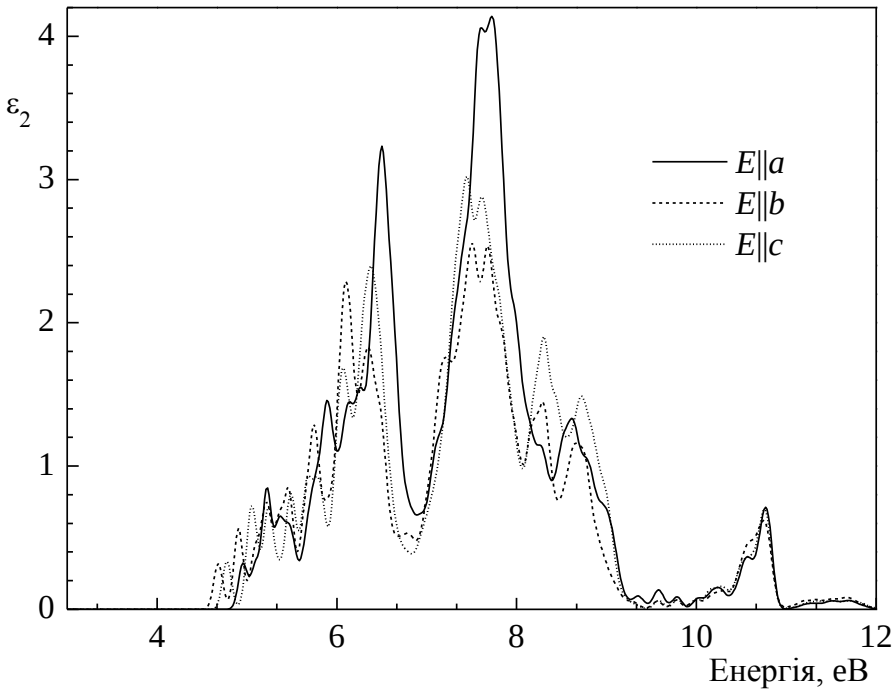
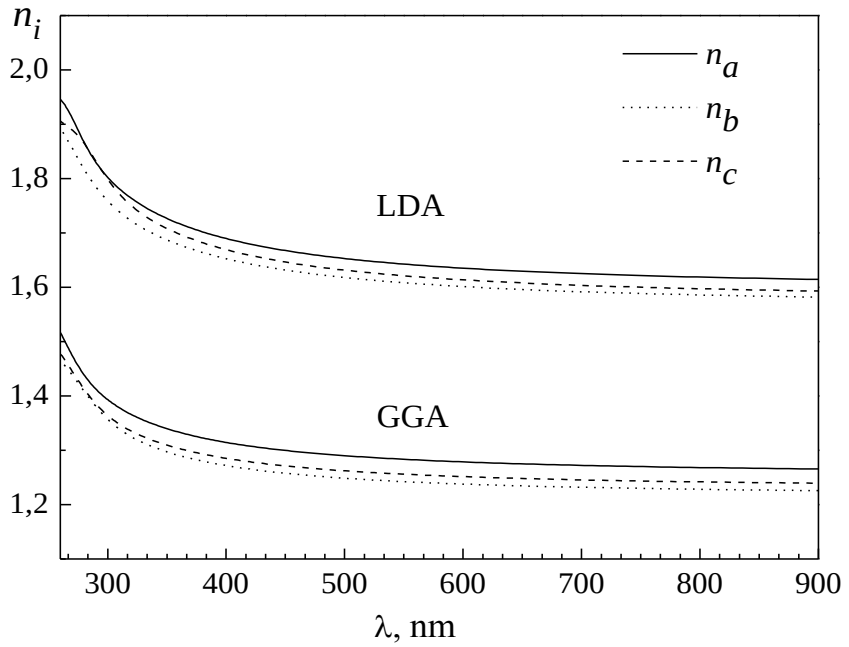


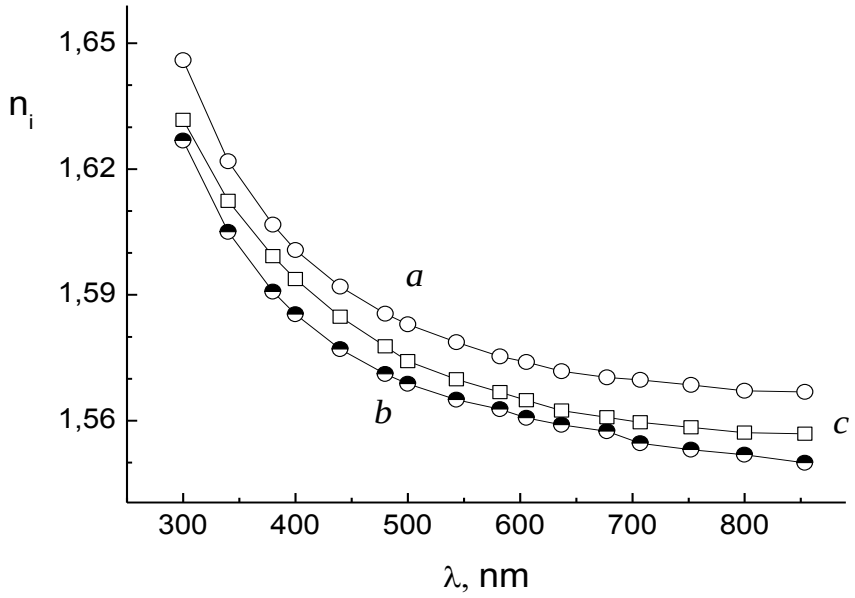
Рис. 5.6. Теоретичні спектри уявної частини діелектричної проникності ε_2 у випадку врахування 60 нижніх зон провідності для кристала Rb_2ZnCl_4

На основі електронних хвильових функцій блохівського типу, отриманих за результатами самоузгодженого розрахунку методом псевдопотенціалу, обчислено міжзонні матричні елементи дипольного моменту та енергетичні залежності уявної частини діелектричної проникності ε_2 для різних поляризацій (рис. 5.6) [120, 121].

Спектри на рис. 5.6 не володіють високою анізотропією, проте спостерігається суттєвий перерозподіл інтенсивностей основних максимумів. Важливу роль у такому перерозподілі можуть відігравати екситонні резонанси. Взаємодія екситонів із неперервним спектром, який відповідає міжзонним переходам, викликає їх самоіонізацію та розширення зон.



а)



б)

Рис. 5.7. Теоретичні (*а*) та експериментальні (*б*) дисперсійні залежності показників заломлення $n(\lambda)$ кристала Rb_2ZnCl_4

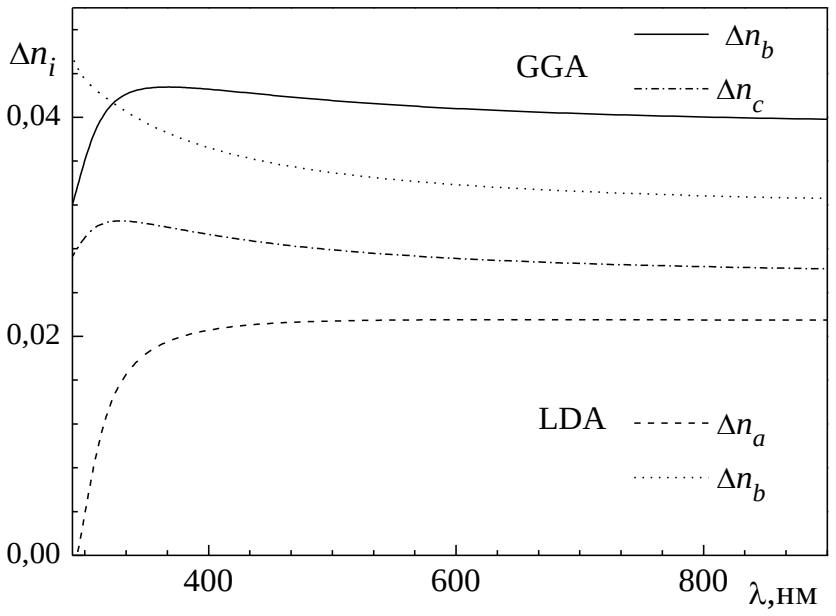
На основі залежностей дійсної та уявної частини комплексної діелектричної проникності за допомогою дисперсійних співвідношень Крамерса–Кроніга також розраховано спектральні залежності показників

заломлення $n_i(\lambda)$ та поглинання $k(E)$. На рис. 5.7 показано розраховані залежності показників заломлення з використанням обмінно-кореляційних потенціалів LDA (верхні три криві) і GGA (нижні три криві) [122, 123].

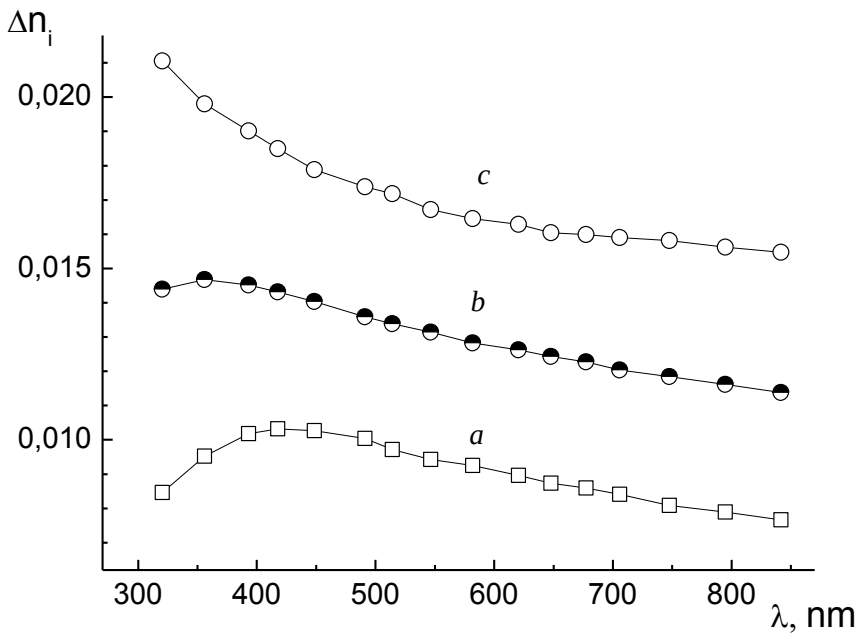
Тут також наведено експериментальні значення $n_i(\lambda)$, отримані інтерференційним методом Обреїмова. Бачимо, що дисперсія показників заломлення в обох випадках є нормальною ($\partial n/\partial\lambda < 0$) і становить $\partial n/\partial\lambda \sim 1\ldots2\cdot10^{-4}$ нм$^{-1}$. Характер анізотропії для теоретично розрахованих обома методами і експериментальними даними n_i зберігається однаковим: $n_a > n_c > n_b$. Якщо порівняти теоретично отримані значення показників заломлення (n_a = 1,64804 і 1,28555; n_c = 1,63026 і 1,26210; n_b = 1,61249 і 1,23921 для LDA і GGA методів, відповідно) з експериментально отриманими (n_a = 1,58317; n_c = 1,57400 і n_b = 1,56846), то бачимо, що розбіжність між експериментально отриманими і розрахованими за LDA методом є меншою, хоча також є значною $\delta n \sim 0{,}05\ldots0{,}07$.

З рисунка бачимо, що при довжинах хвиль ~ 200 нм на теоретичних дисперсійних залежностях спостерігається аномальна поведінка показників заломлення ($\partial n/\partial\lambda > 0$). Експериментально ця ділянка спектру є недоступною для вимірювань $n_i(\lambda)$, а для підтвердження даного факту потрібно проводити незалежні вимірювання спектрів поглинання.

Використовуючи отримані теоретичні значення показників заломлення було розраховано дисперсійні залежності двопроменезаломлення Δn_i і проведено їх порівняння з експериментально отриманими інтерференційним методом Обреїмова. Дані результати наведено на рис. 5.8. Бачимо, що в обох випадках у ділянці спектру $\lambda > 400$ нм дисперсія двопроменезаломлення є нормальною ($\partial\Delta n/\partial\lambda < 0$). Нижче 400 нм для *a*- і *b*-напрямів Δn_i починає зменшуватись і спостерігається аномальна поведінка ($\partial\Delta n/\partial\lambda > 0$). Така поведінка Δn_i свідчить про існування ізотропної точки в даному кристалі в УФ-ділянці спектру.



а)



б)

Рис. 5.8. Розраховані (*а*) та експериментальні дисперсійні залежності двопроменезаломлення $\Delta n_i(\lambda)$ кристала Rb_2ZnCl_4

З рисунка бачимо, що характер поведінки теоретично розрахованих і експериментально отриманих значень Δn_i співпадає. Розбіжності виявлено лише в абсолютних значеннях Δn_i. Як і під час аналізу поведінки показників заломлення бачимо, що експериментальні результати краще співпадають з розрахованими методом LDA [124].

Спектри поглинання (рис. 5.9) умовно можна розбити на три ділянки: *A* (E < 7 еВ), *B* (E = 7-9,5 еВ) та *C* (E > 10 еВ). Варто відзначити, що у розрахунок було включено лише 60 нижніх зон провідності і враховано лише прямі переходи. Максимальна енергія найвищої врахованої зони провідності становить 10,5 еВ, тобто область спектру поглинання вище 10 еВ демонструє структуру відповідних валентних зон задіяних в оптичних переходах, а не відображає ходу реального спектру поглинання.

Аналіз внесків окремих міжзонних переходів у різних точках **k**-простору показує, що перша ділянка спектру (*A*) на рис. 5.9 формується оптичними переходами з першої групи валентних зон на чотири нижні зони провідності. Друга область спектру (*B*), яку зокрема можна розділити на дві підобласті 7-8,5 еВ (*B*’) та 8,5-9,5 еВ (*B*’’), формується переходами із двох верхніх груп зон валентного комплексу на верхні враховані зони провідності, а також внеском (в області 7,6-8,4 еВ) переходів із другої групи валентних на 4 нижніх зони провідності. Характерна структура (*C*) у третій області спектру пов’язується із переходами із *d*-станів Zn (валентні зони -4,3…-4,8 еВ) на *p*-стани Cl (5,75…6,2 еВ), які беруть участь у формуванні четвертої зони провідності [118].

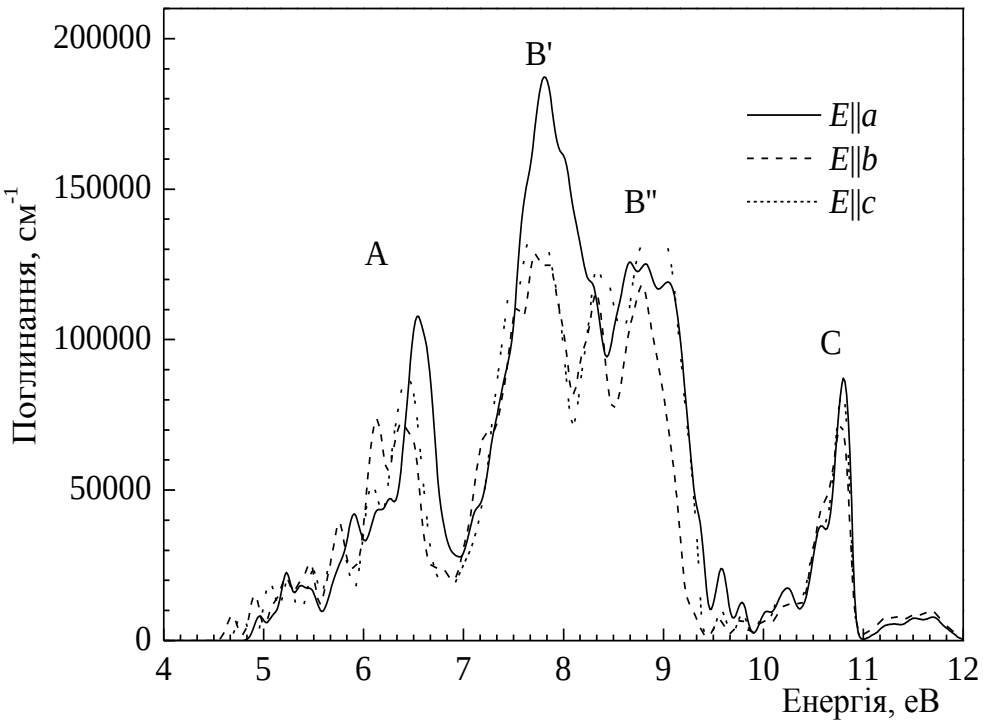


Рис. 5.9. Розраховані спектри поглинання кристала Rb_2ZnCl_4

Отож, на основі самоузгодженого розрахунку у межах теорії функціоналу електронної густини із використанням ультрам'яких псевдопотенціалів та різних апроксимацій для опису потенціалу електрон-електронної взаємодії (LDA і GGA) визначено зонно-енергетичні діаграми та розподіли густини електронних станів кристалів Rb_2ZnCl_4 в орторомбічній параелектричній фазі. Найменша пряма заборонена щілина (точка Г) становить 4,61 еВ у випадку GGA та 4,34 еВ у випадку LDA. Зони валентного комплексу відзначаються відносно слабкою дисперсією у **k**-просторі, тоді як зони провідності володіють значною дисперсією, що вказує на анізотропію ефективних мас носіїв заряду, яка є особливо значною поблизу центру зони Бріллюена.

Результати розрахунків демонструють певні особливості електронної структури кристалів Rb_2ZnCl_4. Наприклад, у зоні провідності знаходяться чотири підзони відокремлені від інших зон.

На основі вивчення парціальних внесків окремих груп зон у розподіл густини станів визначено їхній генезис. Основний внесок у густину станів в області -4,6 еВ припадає на *d*-орбіталі Zn. Верхні зони валентного комплексу формують 3*p*-орбіталі хлору, гібридизовані з 5*s*- та 4*p*-станами рубідію, а також 3*d*-орбіталями цинку. Чотири нижні зони провідності загалом формуються *s*-орбіталями Rb. Лише до четвертої зони провідності значний внесок дають *s*-стани Zn, локалізовані поблизу точки Z зони Бріллюена, гібридизовані з *p*-станами хлору.

На основі теоретичних спектрів діелектричної проникності обчислено залежності показників заломлення $n(E)$ та двопроменезаломлення $\Delta n(E)$. Проведено аналіз внесків окремих міжзонних переходів у формування спектру поглинання кристалів Rb_2ZnCl_4.

РЕЗУЛЬТАТИ ТА ВИСНОВКИ ДО РОЗДІЛУ 5

1. Розраховано зонну структуру кристалів Rb_2ZnCl_4 з використанням двох апроксимацій обмінно-кореляційного потенціалу (узагальненої градієнтної апроксимації (GGA) та локальної густини (LDA)) у базисі плоских хвиль. Проведено оптимізацію (релаксацію) позицій іонів в елементарній комірці та параметрів ґратки досліджуваних кристалів.

2. Встановлено, що зони валентного комплексу володіють слабкою дисперсією у *k*-просторі, тоді як зони провідності – значною дисперсією. Область найвищої дисперсії зон локалізована поблизу центру зони Бріллюена – точка Г. Найменша пряма заборонена щілина (точка Г) складає 4,61 еВ у випадку GGA та 4,34 еВ у випадку LDA.

3. Розраховано атомну заселеність складових компонент, довжину і ступінь заселеності найкоротших атомних зв’язків в кристалі Rb_2ZnCl_4. Показано, що максимальна заселеність зв’язку Zn–Cl в тетраедрі $ZnCl_4$ становить 0,56, що підтверджує високу ковалентність зв’язків Zn–Cl.

4. У зоні провідності виявлено 4 підзони, які головно формуються *s*-орбіталями рубідію: найнижча – квазіімпульсами електронів провідності з високо симетричної лінії зони Бріллюена Г–Z, а дві наступні з інших точок *k*-простору. Четверта підзона провідності головно формується *s*-станами Zn, які локалізовані поблизу точки Z зони Бріллюена і гібридизовані з *p*-станами хлору. Показано, що піки поблизу краю фундаментального поглинання формуються за рахунок переходів між *p*-станами Cl вершини валентної зони та *s*-станами Rb трьох нижніх зон провідності.

5. На основі залежностей дійсної та уявної частини комплексної діелектричної проникності за допомогою дисперсійних співвідношень Крамерса–Кроніга розраховано спектральні залежності показників заломлення $n_i(\lambda)$ і проведено їх порівняння з експериментальними даними. Встановлено, що дисперсія показників заломлення ($\partial n/\partial\lambda < 0$) та характер анізотропії ($n_a > n_c > n_b$) зберігається однаковим в обох випадках. За довжин хвиль ~ 200 нм на теоретичних дисперсійних залежностях n_i спостерігається аномальна поведінка показників заломлення ($\partial n/\partial\lambda > 0$).

6. Розраховано дисперсійні залежності двопроменезаломлення Δn_i і проведено їх порівняння з експериментально отриманими інтерференційним методом Обреїмова. Виявлено, що в обох випадках у ділянці спектру $\lambda > 400$ нм дисперсія двопроменезаломлення є нормальною ($\partial\Delta n/\partial\lambda < 0$), а нижче 400 нм для *a*- і *b*-напрямів Δn_i починає зменшуватись і спостерігається аномальна поведінка ($\partial\Delta n/\partial\lambda > 0$). Така поведінка Δn_i свідчить про існування ізотропної точки в даному кристалі в УФ-ділянці спектру.

ОСНОВНІ РЕЗУЛЬТАТИ ТА ВИСНОВКИ

Робота присвячена вивченню впливу одновісного навантаження на двопроменезаломлення Δn_i, показники заломлення n_i, оптико-електронні параметри та положення точок фазових переходів, що охоплюють несумірну фазу, діелектричного кристала Rb_2ZnCl_4 в ділянці температур (77–400 К). Використано інтерференційну методику досліджень в поляризованому світлі та метод Обреїмова.

1. Досліджено температурні, спектральні і баричні залежності Δn_i кристалів Rb_2ZnCl_4. Встановлено, що Δn_i є чутливим до дії одновісних тисків. Показано, що напруження σ_m ведуть до різних за знаком змін Δn_i. Виявлено, що за тисків $\sigma_a \sim 587$ кбар у кристалі Rb_2ZnCl_4 матиме місце рівність $\Delta n_b \sim \Delta n_c \sim 10{,}31 \cdot 10^{-3}$, що відповідатиме ізотропному стану даного кристала, за якого $n_c = n_b$.

2. Установлено, що положення точок ФП досліджуваних кристалів чутливе до дії одновісних напружень і при цьому виявлено значне зміщення точок ФП по температурній шкалі у різні напрями залежно від напряму стискання, що зумовлено впливом одновісних напружень на структуру кристала ТХЦР, а саме на обертання тетраедрів $ZnCl_4$. Побудовано фазову температурно-баричну діаграму кристала Rb_2ZnCl_4. Шляхом екстраполяції кривих $T_c(\sigma_c)$ і $T_i(\sigma_c)$ виявлено, що за тисків $\sigma_c \sim 18{,}3 \pm 0{,}5$ кбар і температурі $T \sim 28{,}3 \pm 0{,}1$ К в кристалі зникне несумірна фаза і матиме місце ФП параелектрична–сегнетоелектрична фази, тобто виникне «потрійна точка».

3. Досліджено спектральні й темпаратурні залежності п’єзооптичних констант π^0_{im} кристалу Rb_2ZnCl_4. Виявлено, що вони володіють незначною дисперсійною залежністю, а характер дисперсії $d\pi^0_{im}/d\lambda < 0$ відповідає дисперсії показників заломлення $dn_i/d\lambda < 0$. Виявлено значні аномалії π^0_{im} у точці ФП $T_c = 192$ К і показано, що вони зумовлені зміною індукованого Δn_i за рахунок виникнення спонтанної поляризації, а також значним впливом одновісного

механічного напруження на солітонну структуру кристала за даної температури.

4. Досліджено спектральні, температурні та баричні залежності показників заломлення $n_i(\lambda)$ і показано, що одновісне стискання не змінює характеру кривих $n_i(\lambda)$ і $n_i(T)$, а тільки величини $dn_i/d\lambda$ та dn_i/dT. Розраховані баричні залежності електронної поляризовності α_i, рефракції R та параметрів УФ осциляторів (λ_{0i}, B_{1i}). Установлено, що одновісне стискання збільшує рефракції R, поляризовність α_i. Показано, що зростання n_i під впливом одновісного тиску головно обумовлено збільшенням рефракцій (~65 %) за рахунок зміни ширини забороненої зони E_g та довгохвильового зміщення максимуму смуги УФ поглинання та густини ефективних осциляторів (~35 %) кристала ТХЦР.

5. Проведено розділення внесків у температурні зміни n_i від електрооптичного, пружнооптичного ефектів та від параметра порядку. Виявлену аномальну поведінку внесків від параметра порядку і спонтанної деформації, що можна пояснити урахуванням у розкладі термодинамічного потенціалу внесків від параметра порядку 4-ї та 6-ї степенів. Оцінено критичний індекс $\beta = 0{,}31 \pm 0{,}02$, зміни якого є незначними в умовах прикладання одновісних напружень σ_m.

6. Проаналізовано ступінь анізотропії показника заломлення A_{n-1} і показано, що суттєве збільшення коефіцієнта анізотропії $A_{n-1}(T)$ в районі T_c свідчить про значне зростання кількості солітонів та їх закріплення на дефектах кристалічної ґратки кристала.

7. Розраховано зонну структуру кристалів Rb_2ZnCl_4 з використанням двох апроксимацій обмінно-кореляційного потенціалу (узагальненої градієнтної апроксимації (GGA) та локальної густини (LDA)) у базисі плоских хвиль. Встановлено, що зони валентного комплексу володіють слабкою дисперсією у k-просторі, тоді як зони провідності – значною дисперсією. Область найвищої дисперсії зон локалізована поблизу центру зони Бріллюена – точка Г.

Найменша пряма заборонена щілина (точка Г) складає 4,61 еВ у випадку GGA та 4,34 еВ у випадку LDA.

8. Розраховано атомну заселеність складових компонент, довжину і ступінь заселеності найкоротших атомних зв'язків в кристалі Rb_2ZnCl_4. Показано, що максимальна заселеність зв'язку Zn–Cl в тетраедрі $ZnCl_4$ становить 0,56, що підтверджує високу ковалентність зв'язків Zn–Cl.

9. У зоні провідності виявлено 4 підзони, які головно формуються *s*-орбіталями рубідію: найнижча – квазіімпульсами електронів провідності з високо симетричної лінії зони Бріллюена Г–Z, а дві наступні з інших точок *k*-простору. Четверта підзона провідності головно формується *s*-станами Zn, які локалізовані поблизу точки Z зони Бріллюена і гібридизовані з *p*-станами хлору. Показано, що піки поблизу краю фундаментального поглинання формуються за рахунок переходів між *p*-станами Cl вершини валентної зони та *s*-станами Rb трьох нижніх зон провідності.

10. На основі залежностей дійсної та уявної частини комплексної діелектричної проникності за допомогою дисперсійних співвідношень Крамерса–Кроніга розраховано спектральні залежності показників заломлення $n_i(\lambda)$ і двопроменезаломлення Δn_i та проведено їх порівняння з експериментальними даними. Встановлено, що дисперсія ($\partial n/\partial\lambda < 0$) та характер анізотропії ($n_a > n_c > n_b$) зберігається однаковим в обох випадках. За довжин хвиль ~ 200 нм на теоретичних дисперсійних залежностях n_i спостерігається аномальна поведінка показників заломлення ($\partial n/\partial\lambda > 0$). Нижче 400 нм виявлено аномальну поведінку Δn_i ($\partial\Delta n/\partial\lambda > 0$), що свідчить про існування ізотропної точки в даному кристалі в УФ-ділянці спектру.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ:

1. Cowley R.A., Bruce A.D., Murray A.F. The theory of structurally incommensurate systems. II. Commensurate-incommensurate phase transitions // J.Phys.C. – 1978, V.11, №17. – P.3591-3608.
2. Cowley R.A., Bruce A.D. The theory of structurally incommensurate systems. III. Th fluctuation spectrum of the incommensurate phases // J.Phys.C. – 1978, V.11, №17. – P.3609-3630.
3. Ishibashi Y. Phenomenology of incommensurate phases in the A_2BX_4 family. In: Incommensurate phases in dielectrics 2. Edited by R.Blinc and Levanyuk A.P.. Elsevier Science Publishers B. 1986. – P. 49-69.
4. Aiki K., Hukuda K., Koga H., Kobayashi T. Dielectric and thermal study of K_2SeO_4 transitions. // J. Phys. Soc. Jap. – 1990. – V.8, №2. – P.389-394.
5. Влох О.Г., Кітик А.В. Кристалічні діелектрики з неспівмірно модульованою структурою. – Львів.: В-во НУ „Львівська політехніка”, 2002.
6. Лифшиц Е.М. К теории фазовых переходов второго рода. I. Изменение элементарной ячейки кристалла при фазовых переходах второго рода. // Журнал экспер. и теор. физики. – 1941. – Т.11, №2-3. – С.255-268.
7. Лифшиц Е.М. К теории фазовых переходов второго рода. I. Фазовые переходы второго рода в сплавах. // Журнал экспер. и теор. физики. – 1941. – Т.11, №2-3. – С.269-281.
8. Дзялошинский И.Е. Теория геликоидальных структур в антиферромагнетиках. Неметаллы. // // Журнал экспер. и теор. физики. – 1964. – Т.46, №4. – С.1420-1497.

9/ Kucharczyk D., Paciorek W. and Kalicinska-Karut. X-ray study of the high-temperature phase transitions in K_2ZnCl_4 crystals. // Phase Transitions. – 1982. – V.2. – P. 277-283.

10. Milia F., Kind R. and Slak J. ^{35}Cl nuclear-quadrupole-resonance investigations of the lock-in phase and of the new low-temperature phase in K_2ZnCl_4. // Phys. Review B. – 1983. – V.27, №.11. – P. 6662-6668.

11. Gesi K., Iizumi M. Neutron scattering on the normal-incommensurate phase transitions in K_2ZnCl_4 // J. Phys. Soc. Jap. – 1984. – V.53, № 12. – P. 4271-4278.
12. Itoh K., Kataoka T., Natsunaga H. Nature of modulated structure of K_2ZnCl_4 in ferroelectric phase // J. Phys. Soc. Jap. – 1980. – V.48, № 3. – P. 1039-1040.
13. Gesi K., Iizumi M. Neutron scattering on the incommensurate phases in ferroelectrics Rb_2ZnCl_4 and K_2ZnCl_4 // J. Phys. Soc. Jap. – 1979. – V.46, № 2. – P. 697-698.
14. Sakata T., Hamano K., Ema K. Kinetic process of the incommensurate–commensurate phase transitions in Rb_2ZnCl_4. // J. Phys. Soc. Japan. – 1988. – V. 57, №12. – P.4242-4254.
15. Prelovsek P., Blinc R. Defect and fluctuation at the incommensurate-commensurate phase transition in Rb_2ZnCl_4. // J.Phys. C.: Soid State Phys. – 1984. – V.17. – P. 577-588.
16. Koyama Y., Nagata T., Koike K. Features of incommensurate phases in K_2SeO_4, K_2ZnCl_4, and Rb_2ZnCl_4 // Phys. Rev. – 1995. – B 51. – P.12157-12164.
17. Габа В.М., Стадник В.И. Романюк Н.А. Кристаллоптические исследования кристаллов с несоразмерными фазами. // Изв. АН.СССР, сер.физ. – 1991. – Т.55, №3. – С.559-563.
18. Melnikova S.V. Birefringence and electrooptic effect in crystals with an incommensurate phase. // Abstracts SISF-3. – Novosibirsk, USSR. – September 9-14, 1984. – P.161-162.
19. Andrews S.R., Mashiyama H. X-ray scattering in the normal and incommensurate phases of Rb_2ZnCl_4. // J.Phys. C.: Solid State Phys. – 1983. – V.16. – P. 4985-4996.
20. Flerov I.N., Iskornev I.M. Dilatimetric study of the phase transitions in Rb_2ZnCl_4. // Phys. Stat. Solidi (a). – 1980. – V. 60. – P.79-81.
21. Sunctuary R., Gunter P. Electrooptic properties of Rb_2ZnCl_4 in the incommensurate and ferroelectric phases // Phys. Stat. Solidi (a). – 1984. – V. 84. – P.103-111.

22. Мельникова С.В., Анистратов А.Т. Оптические и электрооптические исследования окрестностей несоразмерной фазы в кристалле Rb_2ZnCl_4. // ФТТ. – 1983. – Т.25, №3. – С.848-853.

23. Gunter P., Sunctuary R., Rohner F., Arend H. Evidence for the low temperature phase transition in Rb_2ZnCl_4 from dielectric constant and birefringence measurements // Solid State Commun. – 1981. – V.37. – P. 883-888.

24. Quilichini M., Pannetier J. Neutron structural study of the successive phase transitions in Rb_2ZnCl_4. // Acta Cryst. – 1983. – B.39. – P. 657-663.

25. Hirotsu Sh., Toyota K., Hamano K. Elastic anomalies of Rb_2ZnCl_4. around the normal-incommensurate phase transition point. // J.Phys. Soc. Jap. – 1979. – V.46, №.4. – P. 1389-1390.

26. Blinc R., Lozar B., Milia F., Kind R. Plane-wave and multisoliton lattice modulation regimes in incommensurate Rb_2ZnCl_4. // J.Phys. C.: Solid State Phys. – 1984. – V.17. – P. 241-247.

27. Tsuda K., Yamamoto M., Yagi K. Electron microscope study on commensurate-incommensurate phase transitions of Rb_2ZnCl_4 ctystals. // J. Phys. Soc. Japan. – 1988. – V. 57, №6. – P.2057-2068.

28. Kucharczyk D. X-ray study of the high-temperature phase transitions in K_2ZnCl_4 crystals / D. Kucharczyk, W. Paciorek and X. Kalicinska-Karut. // Phase Transitions. – 1982. – V.2. – P. 277-283.

29. Milia F. ^{35}Cl nuclear-quadrupole-resonance investigations of the lock-in phase and of the new low-temperature phase in K_2ZnCl_4 / F. Milia, R. Kind and J. Slak // Phys. Review B. – 1983. – V.27, №.11. – P. 6662-6668.

30. Gesi K. Neutron scattering on the incommensurate phases in ferroelectrics Rb_2ZnCl_4 and K_2ZnCl_4 / K. Gesi, M. Iizumi // J. Phys. Soc. Jap. – 1979. – V.46, № 2. – P. 697-698.

31. Itoh K. Nature of modulated structure of K_2ZnCl_4 in ferroelectric phase / K. Itoh, T. Kataoka, H. Natsunaga. // J. Phys. Soc. Jap. – 1980. – V. 48, № 3. – P. 1039-1040.

32. Лифшиц Е. М. К теории фазовых переходов второго рода. I. Фазовые переходы второго рода в сплавах / Е. М. Лифшиц. Журнал экспер. и теор. физики. – 1941. – Т. 11, № 2-3. – С. 269-281.

33. 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.

34. Катков В. Ф. Спектры комбинационного рассеяния света K_2ZnCl_4 / В. Ф. Катков, В. Н. Моисеенко, В. И. Пастухов [и др.]. // ФТТ. – 1982. – Т.24, № 9. – С. 296-299.

35. Ema K. Kinetic process of commensurate-incommensurate transition in K_2ZnCl_4 / K. Ema, H. Izumi and K. Hamano. // Jap. J. of Appl. Phys. – 1985. – V. 24. Suppl. 24-2. – P.799-801.

36. Mashiyama H. Relaxation of the modulated structure near the lock-in transition in K_2ZnCl_4 / H. Mashiyama and H. Kasatani // Jap. J. of Appl. Phys. – 1985. – V. 24. Suppl. 24-2. – P.802-804.

37. Габа В. М. Кристаллоптическое изучение фазовых переходов кристаллов K_2ZnCl_4 / В. М. Габа, Н. А. Романюк, В. И. Стадник // УФЖ. – 1990. – Т. 35, №5. – С. 659-654.

38. Романюк Н. А. Оптические исследования фазовых превращений кристаллов K_2ZnCl_4 / Н. А. Романюк, В. М. Габа, В. И. Стадник. // Кристаллография. – 1990. – Т. 35, №3. – С.1292-1295.

39. Романюк Н. А. Оптические исследования низкотемпературного фазового перехода в K_2ZnCl_4 / Н. А. Романюк, В. М. Габа, В. И. Стадник. // Физика твердого тела. –1990. – Т.32, №4. – С.1233-1236.

40. Влох О. Г. Аномалии двупреломления кристаллов K_2ZnCl_4 и $(N(CH_3)_4)_2ZnCl_4$ в несоразмерной фазе / О. Г. Влох, А. В. Китык, И. И. Половинко. // Кристаллография. – 1984. – Т.29, №6. – С.1196-1200.

41. Влох О. Г. Особенности эффектов двупреломления и оптической активности в кристаллах K_2ZnCl_4 / О. Г. Влох, А. В. Китык, И. И. Половинко. // Кристаллография. – 1985. – Т.30, №6. – С.1194-1196.

42. Влох О. Г. Кинетические явления в несоразмерной фазе кристалла K_2ZnCl_4 / О. Г. Влох, Б. В. Каминский, И. И. Половинко [и др.]. // ФТТ. – 1986. – Т.28, №7. – С.2193-2195.

43. Znang G. Time dependence of the soliton density in K_2ZnCl_4. Dielectric evidence for pair annihilation in the intrinsic chaotic state / G. Znang, S. L. Qiu, M. Dutta. // J. Phys. Soc. Jap. – 1985. – V.55, №.4 – P. 275-277.

44. Quilichini M. Compared Raman study of the phase transition in K_2ZnCl_4 and Rb_2ZnCl_4, Rb_2ZnBr_4, K_2SeO_4. / M. Quilichini M., J. Mathieu, M. Le Postolec. // J. Physique. – 1982. – V.43. – P.787-793.

45. Sekine T. Raman-scattering study of successive phase transitions in K_2ZnCl_4. / T. Sekine, M. Takayama, K. Uchinokura et al. // J. Phys. Soc. Jap. – 1986. – V.55, №11. – P.3903-3917.

46. Флеров И. Н. Тепловое расширение и фазовые переходы в кристалле K_2ZnCl_4 / И. Н. Флеров, Л А. Кот. // ФТТ. – 1981. – Т.23, №8. – С.2422-2424.

47. Шувалов Л. А. Исследование низкотемпературного фазового перехода в K_2ZnCl_4 методами крутильного маятника / Л. А. Шувалов, С. А. Гриднєв, Б. И. Прасолов, Б. Г. Санников Б.Г. // ФТТ. – 1984. – Т.26, №1. – С.272-274.

48. Shuvalov L. A. Low-frequency international friction and elastic properties of K_2ZnCl_4 crystalls / L. A. Shuvalov. // Ferroelectrics Letters. – 1983. – V.1. – P.85-88.

49. Петров Т.Г., Трейвус Е.Б., Пунин Ю.О., Касаткин А.П. Выращивание кристаллов из растворов. – М.: Недра. – 1983. – 200с.

50. Современня кристаллография. Т. 1. Образование кристаллов. – М.: Наука. – 408с.

51. Войцеховский В.Н., Николаева В.П., Якобсон В.Э. Простой способ определения температуры насыщения растворов. // Кристаллография. –1986. – Т.31, №3. – С.564-567.

52. Обреимов И.В. О приложении Френелевой дифракции для физических и технических измерений. – Изд-во АН СССР. – 1945. – 81 с.

53. Меланхолин Н.М. Методы исследования оптических свойств кристаллов. – М.: Наука. – 1970. – 150 с.

54. Романюк М.О. Кристалооптика. – Київ. – 1997. – 431с.

55. Варгафтик Н.Б. Справочник по теплофизическим свойствам газов и жидкостей. – М. Наука. – 1972. – 720с.

56. Platt B. Technique for measuring the refractive index and its change with temperature in the infrared. // J. Opt. Soc. Amer. – 1975. – V.65, №11. –P.1264-1266.

57. Габа В.М., Урсул З.М., Романюк Н.А. Устройство для регулирования температуры. А.С. 1374962 (СССР).

58. Нарасимхамурти Т. Фотоупругие и электрооптические свойства кристаллов. – М.: Мир. – 1984. – 587 с.

59. Andriyevsky B., Myshchyshyn O., Romanyuk M. Interferometric investigation of phase transition in TGS crystal // Phys. St. Sol. (b) – 1997. V. 203, N 2. – p. 549-555.

60. Andriyevsky B., Myshchyshyn O. Optical and dilatometric manifestation of phase transitions in K_2SeO4 crystal. // Acta Phys. Polonica A. – 1997. V. 92, N 3. – p. 557-562.

61. Андрієвський Б.В., Мищишин О.Я., Романюк М.О., Курляк В.Ю. Оптичні властивості кристала ТГС в області фазового переходу // УФЖ. – 1997. –Т.42, № 11. – С. 1393-1397.

62. Андриевский Б.В., Мищишин О.Я., Романюк Н.А., Курляк В.Ю. Особенности оптико-физических параметров кристалла ТГС при фазовом переходе // Кристаллография. – 1998. – Т.44, № 1. С. 18-23.

63. Андрієвський Б.В., Мищишин О.Я., Чапля З., Костецький О.М. Оптичні і дилатометричні прояви фазових переходів в кристалах // Вісник ЛНУ, серія фізична. – 1997. – № 29. – С. 13-17.

64. Kurlyak V. Yu., Stadnyk V. Y., *Stakhura V.*, Kohut Z. O. Birefringence of mechanically stressed Rb_2ZnCl_4 crystals // Crystallography Reports. – 2015. – V. 60, № 6. – P. 929-934.

65. Stadnyk V. Y. The influence of uniaxial pressure on birefringence Rb_2ZnCl_4 crystals / V. Yo. Stadnyk, V. M. Gaba, Z. O. Kohut and O M. Popel. // Book of Abstracts Inter. Scient. Workshop «Oxide Materials for Electronic Engeneering», 22-26.06.09, Lviv Ukraine. – P.3-10.

66. *Stakhura V. B.*, Kurlyak V. Yu., Stadnyk V. Y., Karplyuk L. T., Matviishyn I. M. Influence of pressure on optical parameters of Rb_2ZnCl_4 crystals // Proceedings VIII Inter. workshop RNAOPM 2016. Lutsk-Lake "Svityaz". Ukraine. 1-4. 06.2016. – P.23-25.

67. Kurlyak V. Yu. Temperature-pressure phase diagram of Rb_2ZnCl_4 crystals / V. Yu. Kurlyak, V. Yo. Stadnyk, *V. B. Stachura* // Journal in Applied Spectroscopy. – 2015. – V. 82, № 2. – P. 228–233.

68. Itoh K. Nature of modulated structure of K_2ZnCl_4 in ferroelectric phase / K. Itoh, T. Kataoka, H. Natsunaga. // J. Phys. Soc. Jap. – 1980. – V. 48, № 3. – P. 1039-1040.

69. Lu H. M. Simulations of phase transitions in Rb_2ZnCl_4 / H. M. Lu, J. R. Hardy // Phys. Rev. B. – 1992. – V. 46. – P. 7609-7620.

70. Мицик Б. Г. Фотопружність / Б. Г. Мицик. – Львів, Ліга-Прес, 2012. – 400 с.

71. Най Дж. Физические свойства кристаллов / Дж. Най. – М.: Мир, 1967. – 386 с.

72. Нарасимхамурти Т. Фотоупругие и электрооптические свойства кристаллов / Т. Нарасимхамурти. – М.: Мир, 1984. – 586 с.

73. Kurlyak V. Yu. Piezooptical properties of incommensurarely modulated Rb_2ZnCl_4 crystals / V. Yu. Kurlyak, V. Yo. Stadnyk, O. V. Bovgyra *Stakhura V. B.* // Optics and spectroscopy. – 2015. – V. 118, № 4. – P. 547–551.

74. Moss T. S. Optic properties of semiconductors / T. S. Moss. – London, 1961. – 279 p.

75. *Stakhura V. B.*, Kurlyak V. Yu., Stadnyk V. Yo. and Karplyuk L. T. Piezo-optical parameters of Rb_2ZnCl_4 crystals // Proceedings XVI International Young Scientists Conference on Applied Physics – Kyiv, Ukraine, 15-18.06.2016. – P. 111-113.

76. Fousek J. The incommensurate-commensurate phase transition in Rb_2ZnCl_4 / J. Fousek, J. Kroupa // Sol. Stat. Comm. Ferroelectrics. – 1987. – V. 63. – P. 769-772.

77. Konak C. Changes of refractive indices in Rb_2ZnCl_4 / C. Konak // Phys. St. Sol. (a). – 1978. – V. 54. – P. 99–106.

78. Санников Д. Г. К термодинамической теории сенетоэлектрика с несоразмерной фазой / Д. Г. Санников, В. А. Головко // ФТТ. – Т. 26, № 4. – С. 1117–1123.

79. Tsuda K. Electron microscope study on incommensurate-commensurate phase transitions of Rb_2ZnCl_4 crystals / K. Tsuda, M. Yamamoto, K. Yagi // J. Phys. Soc. Japan. – 1988. – V. 57. – P. 2057–2068.

80. Flerov I. N. Dilatometric study of the phase transitions in Rb_2ZnCl_4 / I. N. Flerov, I. M. Iskornev // Phys. St. Sol. (a). – 1980. – V. 60. – P. 79–86.

81. Sunctuary R. Electrooptic properties of Rb_2ZnCl_4 in the incommensurate and ferroelectric phases / R. Sunctuary, P. Gunter // Phys. Stat. Solidi (a). – 1984. – V. 84. – P.103-111.

82. Романюк М. О. Кристалооптика / М. О. Романюк. – Київ, ІЗМН, 1997. – 431 с.

83. Винчелл А. Н. Оптические свойства искусственных минералов / А. Н. Винчелл, Г. Н. Винчелл. – М.: Мир, 1967. – 526 с.

84. Най Дж. Физические свойства кристаллов / Дж. Най. – М.: Мир, 1967. – 386 с.

85. Нарасимхамурти Т. Фотоупругие и электрооптические свойства кристаллов / Т. Нарасимхамурти. – М.: Мир, 1984. – 586 с.

86. Moss T. S. Optic properties of semiconductors / T. S. Moss. – London, 1961. – 279 p.

87. Блинц Р. Сенетоэлектрики и антисегнетоэлектрики: Динамика решетки / Р. Блинц Р., Б Жекш. – М.: Мир, 1975.

88. Смоленский Г. А. Сегнетоэлектрики и антисегнетоэлектрики / Г. А. Смоленский, В. А. Боков, В. А. Исупов, Н. Н. Крайник, Р. Е. Пасын-ков, М. С. Щур. – Л.: Наука, 1971. – 231 с.

89. Смоленский Г. А. Физика сегнетоэлектрических явлений / Г. А. Смоленский. – Л.: Наука, 1985. – 396 с.

90. Fousek J. The incommensurate-commensurate phase transition in Rb_2ZnCl_4 / J. Fousek, J. Kroupa // Sol. Stat. Comm. Ferroelectrics. – 1987. – V. 63. – P. 769-772.

91. Булаевский Л. М. Эффекты соизмеримости и коллективные возбуждения в системах с волнами зарядовой плотности / Л. М. Булаевский, Д. И. Холмский / Письма в ЖЭТФ. – 1978. – Т.74, №5. – С. 1863-1870.

92. Sunctuary R. Electrooptic properties of Rb_2ZnCl_4 in the incommensurate and ferroelectric phases / R. Sunctuary, P. Gunter // Phys. Stat. Solidi (a). – 1984. – V. 84. – P.103-111.

93. Gunter P. Evidence for the low temperature phase transition in Rb_2ZnCl_4 from dielectric constant and birefringence measurements / P. Gunter, R. Sunctuary, F. Rohner, H. Arend. // Solid State Commun. – 1981. – V.37. – P. 883-888.

94. Znang G. Time dependence of the soliton density in K_2ZnCl_4. Dielectric evidence for pair annihilation in the intrinsic chaotic state / G. Znang, S. L. Qiu, M. Dutta. // J. Phys. Soc. Jap. – 1985. – V.55, №.4 – P. 275-277.

95. Мельникова С. В. Оптические и электрооптические исследования окрестностей несоразмерной фазы в кристалле Rb_2ZnCl_4 / С. В. Мельникова, А. Т. Анистратов // ФТТ. – 1983. – Т.25, №3. – С.848-853.

96. Andrews S. R. X-ray scattering in the normal and incommensurate phases of Rb_2ZnCl_4 / S. R. Andrews, H. Mashiyama // J.Phys. C.: Solid State Phys. – 1983. – V.16. – P. 4985-4996.

97. Gunter P. Evidence for the low temperature phase transition in Rb_2ZnCl_4 from dielectric constant and birefringence measurements / P. Gunter, R. Sunctuary, F. Rohner, H. Arend. // Solid State Commun. – 1981. – V.37. – P. 883-888.

98. Санников Д. Г. К термодинамической теории сенетоэлектрика с несоразмерной фазой / Д. Г. Санников, В. А. Головко // ФТТ. – 1984.– Т. 26, № 4. – С. 1117–1123.

99. Санников Д. Г. Несоразмерная фаза во внешнем поле. // ФТТ. – 1985. – Т. 25, № 2. – С. 616–618.

100. Kucharczyk D. X-ray study of the high-temperature phase transitions in K_2ZnCl_4 crystals / D. Kucharczyk, W. Paciorek and X. Kalicinska-Karut. // Phase Transitions. – 1982. – V.2. – P. 277-283.

101. Levanyuk A. P. Defects and structural phase transitions / A. P. Levanyuk, A. S. Sigov. – New York: Gordon and Breach, 1988 – 238 p.

102. Gesi K. Phase transitions in Rb_2ZnCl_4 and K_2ZnCl_4 / K. Gesi // Ferroelectrics. – 1985. – V. 64. – P. 97-102.

103. Андрієвський Б. Оптичні властивості кристала ТГС в області фазового переходу / Б. Андрієвський, О. Мищишин, М. Романюк, В. Курляк. // УФЖ. – 1997. – Т. 42, №11. – С. 1393 – 1397.

104. Андриевский Б. В. Особенности оптико-физических параметров кристалла ТГС при фазовом переходе / Б. В. Андриевский, О. Я. Мищишин, В. Ю. Курляк[и др.]. // Кристаллография. – 1999. – Т. 44, № 3. – С. 516-520.

105. V.Y. Stadnyk, *V. B. Stakhura*, B. V.Andrievskii Refactometry of Rb_2ZnCl_4 crystals under uniaxial pressure / Optics and spectroscopy. – 2017. – V. 122, № 6. –С. 995–1001.

106. Курляк В.Ю., Стадник В.Й., *Стахура В.Б.* Показники заломлення одновісно затиснутих кристалів Rb_2ZnCl_4 в околі фазових переходів // Журнал фіз. дослід. – 2015. – Т.19, № 1/2. – С.1703-1 – 1703-6.

107. *Стахура В.Б.*, Курляк В.Ю., Стадник В.Й. Рефрактометрія одновісно затиснутих кристалів Rb_2ZnCl_4. // Тези доповідей міжн. конф. мол. учених і аспірантів, 18-22. 05. 2015 р., Ужгород. – С. 218-219.

108. *Стахура В. Б.*, КурлякВ. Ю., Стадник В. Й., Карплюк Л. Т. Анізотропія показників заломлення кристалів Rb_2ZnCl_4 // Міжн. конф. ЕВРИКА-2017. Тези доповідей. – В 16.

109. Бацанов С. С. Структурная рефрактометрия / С. С. Бацанов. – Москва, 1976. – 304 с.

110. Perdew J. P. Atoms, molecules, solids, and surfaces: Applications of the generalized gradient approximation for exchange and correlation / J. P. Perdew, J. A. Chevary, S. H. Vosko // Phys. Rev. – 1992. – B 46. – P. 6671-6687.

111. Perdew J. P. Generalized Gradient Approximation Made Simple / J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof // Phys. Rev. Lett. – 1996. – V. 77. – P. 3865-3872.

112. Ceperley D. M. Ground State of the Electron Gas by a Stochastic Method / D. M. Ceperley, B. J. Alder // Phys. Rev. Lett. – 1980. – V. 45. – P. 566-572.

113. Perdew J. P. Self-interaction correction to density-functional approximations for many-electron systems / J. P. Perdew, A. Zunger // Phys. Rev. B. – 1981. – V. 23. – P. 5048-5055.

114. Aroyo M. I. The k-vector types and Brillouin zones of the space groups / M. I. Aroyo, D. Orobengoa, G. de la Flor et al. // Acta Cryst. – 2014. V. – A70. – P. 126-136.

115. Edwardson J. / J. Edwardson, V. Katkanant, J. R. Hardy, L. L. Boyer // Phys. Rev. – 1987. – B 35. – P. 8470-8477.

116. Bagautdinov B. Evolution of the structure of Rb_2ZnCl_4 over the temperature range 4,2–310 K / B. Bagautdinov, V. Shekhtman // Physics of the solid state. – 1999. – V. 41. – P. 987-993**.**

117. Katkanant V. Simulations of phase transitions in Rb_2ZnCl_4 / V. Katkanant, P. J. Edwardson, J. R. Hardy and L. L. Boyer // Phase Transitions. – 1989. – V. 15. P. 103-110.

118. Andriyevsky B., Kurlyak V. Yu., Stadnyk V. Y., Romanyuk M. O., *Stakhura V.*, Piasecki M.. Electronic band structure and related properties of Rb_2ZnCl_4crystals at different hydrostatic pressures // Computational Materials Scince – 2015. – V. 111. – P. 257-262.

119. Курляк В., Бовгира О., Стадник В., Матвіїшин І., *Стахура В.*, Карплюк Л. Зонна структура кристалів Rb_2ZnCl_4 у параелектричній фазі // Електроніка та інформаційні технології. – 2015. – № 5. – С.22-32.

120. Andriyevsky B., Kurlyak V. Yu., Stadnyk V.Y., Romanyuk M.O., *Stakhura V. B.* Electronic-and-optical properties of Rb_2ZnCl_4 crystals // Zeszyty Naukowe Wydziału Elektroniki i Informatyki. – 2015. –№ 8. – P. 5-14.

121. Stadnyk V.Yo., Romanyuk M.O., Andrievsky B.V., Kohut Z.O. Baric changes in refractive indices of K_2ZnCl_4 crystals // Optics and spectroscopy. – 2010. – V. 108, №5. – P.753-760.

122. V.Yo.Stadnyk, V.M.Gaba and Z.O.Kohut Birefringence of mechanically stressed potassium tetrachlorine zincanate crystals // Acta Physica Polonica. – 2010. – V.117, №.1. – P.133-135.

123. Gaba V.M., Stadnyk V.Yo., Kohut Z.O., Brezvin R.S. Refractive indices of K_2ZnCl_4 crystals in an incommensurate phase under uniaxial stresses // J. Appl. Spectr. – 2010. V.77, № 5. – C.648-653.

124. *Stakhura V. B.*, Andriyevsky B. V., Stadnyk V. Yo., Kurlyak V. Yu. and Lepska M. M. // Optical - electronic parameters of Rb_2ZnCl_4 crystals Proceedings XII Inter. Scien. Conf. "Electronics and Applied Physics" – Kyiv, Ukraine, 19-22. 10. 2016. – P. 30-32.

125. Матвіїв Р., Стахура В., Стадник В. Баричні зміни рефрактивних параметрів кристалів Rb_2ZnCl_4 // Міжн. конф. ЕВРИКА-2018. Тези доповідей. – В 11.

ДОДАТОК А

СПИСОК ПУБЛІКАЦІЙ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ ТА ВІДОМОСТІ ПРО АПРОБАЦІЮ РЕЗУЛЬТАТІВ ДИСЕРТАЦІЇ

1. Kurlyak V. Yu., Stadnyk V.Yo., Bovgyra O.V., *Stakhura V. B.* Piezooptic properties of incommensurately modulated Rb_2ZnCl_4 crystals // Optics and Spectroscopy. – 2015. – V. 118, № 4. – C. 547–551

2. Kurlyak V. Yu., Stadnyk V.Yo., *Stachura V. B.* Temperature-pressure phase diagram of Rb_2ZnCl_4 crystals // Journal in Applied Spectroscopy. – 2015. – V. 82, № 2. – P. 228–233.

3. Andriyevsky B., Kurlyak V. Yu., Stadnyk V. Y., Romanyuk M. O., *Stakhura V.*, Piasecki M.. Electronic band structure and related properties of Rb_2ZnCl_4crystals at different hydrostatic pressures // Computational Materials Scince – 2015. – V. 111. – P. 257-262.

4. Kurlyak V. Yu., Stadnyk V. Y., *Stakhura V.*, Kohut Z. O. Birefringence of mechanically stressed Rb_2ZnCl_4 crystals // Crystallography Reports. – 2015. – V. 60, № 6. – P. 929-934.

5. Курляк В.Ю., Стадник В.Й., *Стахура В.Б.* Показники заломлення одновісно затиснутих кристалів Rb_2ZnCl_4 в околі фазових переходів // Журнал фіз. дослід. – 2015. – Т.19, № 1/2. – С.1703-1 – 1703-6.

6. Курляк В., Бовгира О., Стадник В., Матвіїшин І., *Стахура В.*, Карплюк Л. Зонна структура кристалів Rb_2ZnCl_4 у параелектричній фазі // Електроніка та інформаційні технології. – 2015. – № 5. – С.22-32.

7. Andriyevsky B., Kurlyak V. Yu., Stadnyk V.Y., Romanyuk M.O., *Stakhura V. B.* Electronic-and-optical properties of Rb_2ZnCl_4 crystals // Zeszyty Naukowe Wydziału Elektroniki i Informatyki. – 2015. –№ 8. – P. 5-14.

8. Stadnyk V. Y., *Stakhura V. B.*, Andrievskii B. V. Rerfactometry of Rb_2ZnCl_4 crystals under uniaxial pressure // Optics and spectroscopy. – 2017. – V. 122, № 6. – C. 995–1001.

АПРОБАЦІЯ РЕЗУЛЬТАТІВ ДИСЕРТАЦІЇ

1. *Стахура В.Б.*, Курляк В.Ю., Стадник В.Й. Рефрактометрія одновісно затиснутих кристалів Rb_2ZnCl_4. // Тези доповідей міжн. конф. мол. учених і аспірантів, 18-22. 05. 2015 р., Ужгород. – С. 218-219.

2. *Stakhura V. B.*, Kurlyak V. Yu., Stadnyk V. Y., Karplyuk L. T., Matviishyn I. M. Influence of pressure on optical parameters of Rb_2ZnCl_4 crystals // Proceedings VIII Inter. workshop RNAOPM 2016. Lutsk-Lake “Svityaz”. Ukraine. 1-4. 06.2016. – P.23-25.

3. *Stakhura V. B.*, Andriyevsky B. V., Stadnyk V. Yo., Kurlyak V. Yu. and Lepska M. M. // Optical - electronic parameters of Rb_2ZnCl_4 crystals Proceedings XII Inter. Scien. Conf. "Electronics and Applied Physics" – Kyiv, Ukraine, 19-22.10.2016. – P. 30-32.

4. *Stakhura V. B.*, Kurlyak V. Yu., Stadnyk V. Yo. and Karplyuk L. T. Piezo-optical parameters of Rb_2ZnCl_4 crystals // Proceedings XVI International Young Scientists Conference on Applied Physics – Kyiv, Ukraine, 15-18.06.2016. – P. 111-113.

5. *Стахура В. Б.*, КурлякВ. Ю., Стадник В. Й., Карплюк Л. Т. Анізотропія показників заломлення кристалів Rb_2ZnCl_4 // Міжн. конф. ЕВРИКА-2017. Тези доповідей. – В 16.

6. Матвіїв Р., *Стахура В.*, Стадник В. Баричні зміни рефрактивних параметрів кристалів Rb_2ZnCl_4 // Міжн. конф. ЕВРИКА-2018. Тези доповідей. – В 11.