

## ВПЛИВ ОДНОВІСНИХ ТИСКІВ НА ДВОПРОМЕНЕЗАЛОМЛЮЮЧІ ВЛАСТИВОСТІ КРИСТАЛІВ

### 3.1. Спектрально-баричні залежності двопророменезаломлення кристалів $K_2SO_4$

На рис. 3.1 наведено дисперсії двопророменезаломлення  $\Delta n_i(\lambda)$  кристалу СК для різних кристалофізичних напрямів і значень одновісного стискання  $\sigma_m$  за кімнатної температури. Бачимо, що дисперсія  $\Delta n_i(\lambda)$  є нормальною і з наближенням до краю поглинання різко зростає. Також бачимо, що напруження  $\sigma_x$  і  $\sigma_y$  ведуть до різних за величиною змін  $\Delta n_z$ :  $\delta(\Delta n_z) = 1.15 \cdot 10^{-4}$  і  $0.56 \cdot 10^{-4}$  ( $\sigma_x = 100$  бар) і  $\delta(\Delta n_z) = -1.80 \cdot 10^{-4}$  і  $-0.71 \cdot 10^{-4}$  ( $\sigma_y = 100$  бар) для  $\lambda = 400$  і  $700$  нм, відповідно [87]. Криві  $\Delta n_z(\lambda)$  під впливом одновісного напруження якісно не змінюються, однак їхня дисперсія зменшується для одновісного стискання  $\sigma_x$ , яке приводить до зростання  $\Delta n_z$ , і зростає для  $\sigma_y$ , що приводить до зменшення  $\Delta n_z$  (табл. 3.1).

Подібні залежності виявлено для  $\Delta n_x$  і  $\Delta n_y$  та напружень  $\sigma_y$ ,  $\sigma_z$  і  $\sigma_x$ . Тут також є різні знаки, величини та дисперсійні зміни  $\Delta n_x$ , хоча загалом, вони дещо більші, ніж у випадку  $\Delta n_z$ :  $\delta \Delta n_x = 1.58 \cdot 10^{-4}$  і  $2.79 \cdot 10^{-4}$  для  $\sigma_y$  і  $-1.92 \cdot 10^{-4}$  і  $-1.07 \cdot 10^{-4}$  для тисків  $\sigma_z$  і  $\lambda = 400$  і  $700$  нм, відповідно. Тут також виявлено зміну величини дисперсії  $d\Delta n_i/d(\lambda)$  (табл. 3.1).

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

$$\begin{aligned} \Delta n_3(\sigma_{11}) &= (n_2 - n_1)' = \Delta n_{30} - 1/2(n_{20}^3 \pi_{21} - n_{10}^3 \pi_{11})\sigma_{11}, \\ \Delta n_3(\sigma_{22}) &= (n_2 - n_1)'' = \Delta n_{30} - 1/2(n_{10}^3 \pi_{22} - n_{20}^3 \pi_{12})\sigma_{22}, \end{aligned} \quad (3.1)$$

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

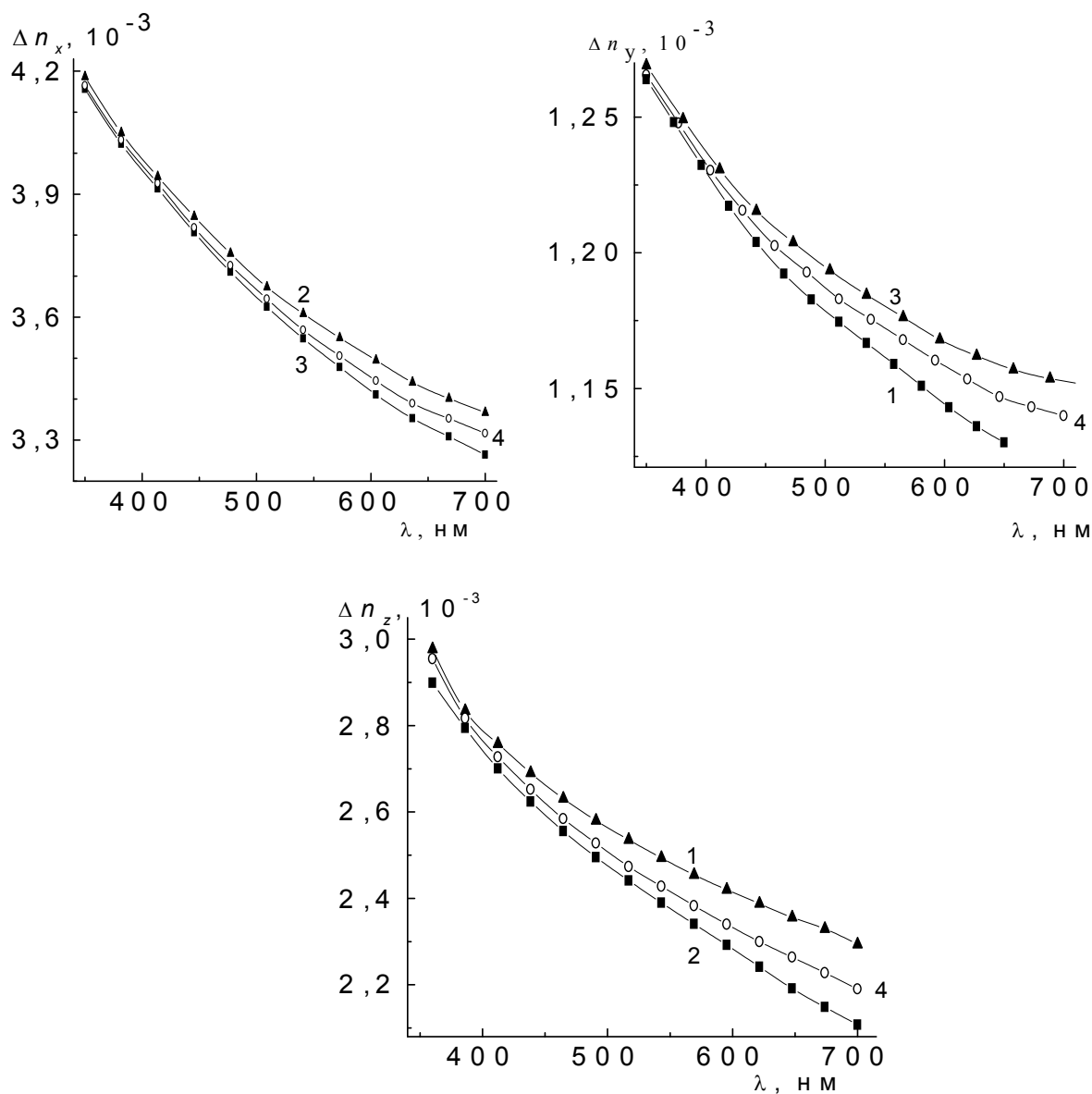


Рис. 3.1. Дисперсія двоприменезаломлення одновісно навантажених кристалів K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> за кімнатної температури: 1 – σ<sub>x</sub> = 200 бар; 2 – σ<sub>y</sub> = 200 бар; 3 – σ<sub>z</sub> = 200 бар

Для напружень зсуву поляризаційна константа  $a_{ii} = \varepsilon_{ii}^{-1}$  не змінюється, а поворот оптичної індикатриси  $\varphi_r$  зумовлений постійними  $\pi_{44}$ ,  $\pi_{55}$  або  $\pi_{66}$ , є незначним ( $\varphi = 0.5-1^\circ$ ).

Іншими словами, можна сказати, що під час стискання зразка вздовж осі більшого показника заломлення ( $\sigma_{ii} \parallel X \parallel N_g$ ) зміна двоприменезаломлення  $\delta(\Delta n_z) > 0$ , під час стискання вздовж осі меншого показника заломлення ( $\sigma_{ii} \parallel Y \parallel N_m$ ) –  $\delta(\Delta n_z) < 0$ . Дисперсії  $d\Delta n_z/d\lambda$  під впливом тисків мають протилежні знаки приростів. Точніше так: якщо  $\Delta n_i = n_j - n_k > 0$ , то  $\delta\Delta n_i > 0$  при  $\sigma_i \parallel n_{ji}$  і  $\delta\Delta n_j < 0$  при  $\sigma_i \parallel n_k$ .

На рис. 3.2 показано баричні залежності двоприменезаломлення кристалів  $K_2SO_4$  за кімнатної температури для  $\lambda = 700$  нм. Як видно з рисунка  $\Delta n_i$  кристалів  $K_2SO_4$  достатньо чутливе і майже лінійно змінюється під час дії одновісних тисків [87, 88].

Загалом встановлено, що дії одновісного механічного тиску вздовж осі X приводить до збільшення  $\Delta n_z$  і зменшення  $\Delta n_y$ ; вздовж осі Y –  $\Delta n_z$  зменшується, а  $\Delta n_x$  зростає і при тисках вздовж осі Z –  $\Delta n_x$  зменшується, а  $\Delta n_y$  зростає.

Оскільки для кристалу СК є справедливим співвідношення між показниками заломлення  $n_x > n_z > n_y$  або двоприменезаломленнями  $\Delta n_x = n_z - n_y$ ,  $\Delta n_y = n_x - n_z$  і  $\Delta n_z = n_x - n_y$ , то аналізуючи отримані результати, можна зробити висновок, що під впливом одновісного механічного тиску  $\sigma_m$  анізотропія оптичної індикатриси зростає.

З рис. 3.2 бачимо, що одночасне прикладання тисків  $\sigma_x$  і  $\sigma_z$  приводить до зменшення  $\Delta n_x$  і зростання  $\Delta n_z$ . Шляхом екстраполяції прямих  $\Delta n_i = f(\sigma_m)$  або розв'язування рівняння

$$\Delta n_{z(\sigma=0)} + b_1\sigma_x = \Delta n_{x(\sigma=0)} - b_2\sigma_z \quad (3.2)$$

встановлено, що за тисків  $\sigma_z \sim \sigma_x \sim 1.66$  кбар в кристалі  $K_2SO_4$  можна спостерігати рівність двоприменезаломлення  $\Delta n_z \sim \Delta n_x \sim 3.49 \cdot 10^{-3}$ , що відповідатиме ізотропному стану даного кристалу.

Таблиця 3.1

Дисперсія двоприменезаломлення і показників заломлення кристалів  $K_2SO_4$  ( $(-d\Delta n_i/d\lambda, -dn_i/d\lambda)$ ,  $10^{-4}$  нм $^{-1}$ ) за кімнатної температури для різних напрямів одновісного стискання

Тиск	$\sigma_m = 0$ бар		$\sigma_x = 100$ бар		$\sigma_y = 100$ бар		$\sigma_z = 100$ бар	
	$d\Delta n_i/d\lambda$	$dn_i/d\lambda$	$d\Delta n_i/d\lambda$	$dn_i/d\lambda$	$d\Delta n_i/d\lambda$	$dn_i/d\lambda$	$d\Delta n_i/d\lambda$	$dn_i/d\lambda$
	$\lambda = 400$ нм							
X	3,16	22,5	–	–	3,16	22,97	3,35	22,95
Y	0,60	23,7	0,56	23,82	–	–	0,64	22,95
Z	3,45	21,8	2,98	21,14	3,61	21,20	–	–
	$\lambda = 700$ нм							
X	0,56	3,11	–	–	0,58	3,18	0,47	3,18
Y	0,12	2,62	0,10	2,25	–	–	0,12	3,28
Z	0,94	2,5	0,78	2,25	0,94	2,22	–	–

Окрім того бачимо, що одночасне прикладання тисків  $\sigma_y$  і  $\sigma_z$  приводить до зменшення  $\Delta n_z$  і збільшення  $\Delta n_y$ . Шляхом екстраполяції прямих  $\Delta n_i = f(\sigma_m)$  або розв'язування рівняння подібного до (3.2), встановлено, що за одновісних тисків  $\sigma_z \sim \sigma_y \sim 293$  бар в кристалі також можна спостерігати рівність  $\Delta n_z \sim \Delta n_y \sim 1.25 \cdot 10^{-3}$ , що відповідатиме новому ізотропному стану даного кристалу. Тобто під дією одновісного навантаження  $\sigma_z$ ,  $\sigma_x$  і  $\sigma_y$  різної величини в кристалі  $K_2SO_4$  можна індукувати нові “псевдоізотропні точки”.

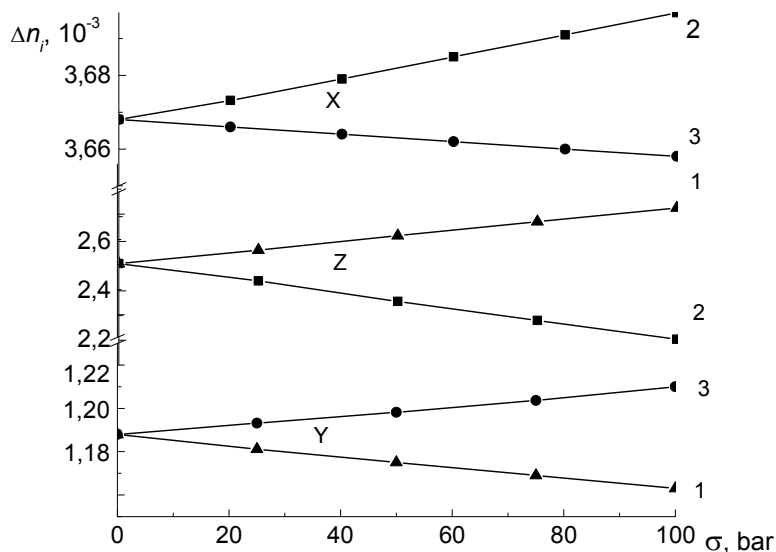


Рис. 3.2. Барична залежність двоприменезаломлення кристалів  $K_2SO_4$  за кімнатної температури для  $\lambda = 500$  нм: 1 –  $\sigma_x$ , 2 –  $\sigma_y$ , 3 –  $\sigma_z$

Використовуючи відомі співвідношення між двоприменезаломленням для кристалів  $K_2SO_4$ , можна записати для верхньої “псевдоізотропної точки” (ПІТ), що

$$\Delta n_x(\sigma_z) = n_z - n_y \sim \Delta n_z(\sigma_x) = n_x - n_y, \quad (3.3)$$

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

### 3.2. Зміна двоприменезаломлення кристалів $LiRbSO_4$ під дією одновісного стискування

На рис. 3.3 показано баричну залежність  $\Delta n_i$  кристала ЛРС для  $\lambda = 500$  нм за кімнатної температури.

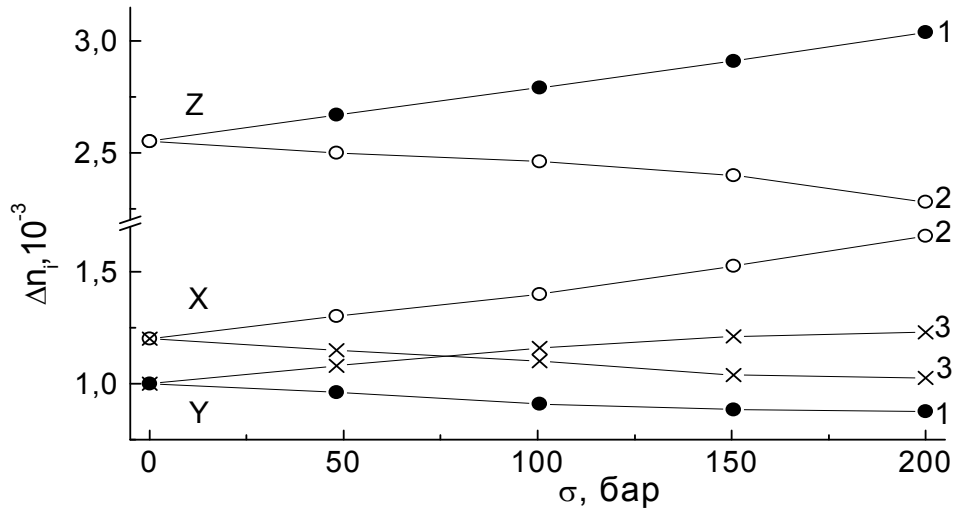


Рис. 3.3. Барична залежність двоприменезаломлення кристала  $\text{LiRbSO}_4$  для  $\lambda = 500$  нм за кімнатної температури: 1 –  $\sigma_x$ ; 2 –  $\sigma_y$ ; 3 –  $\sigma_z$

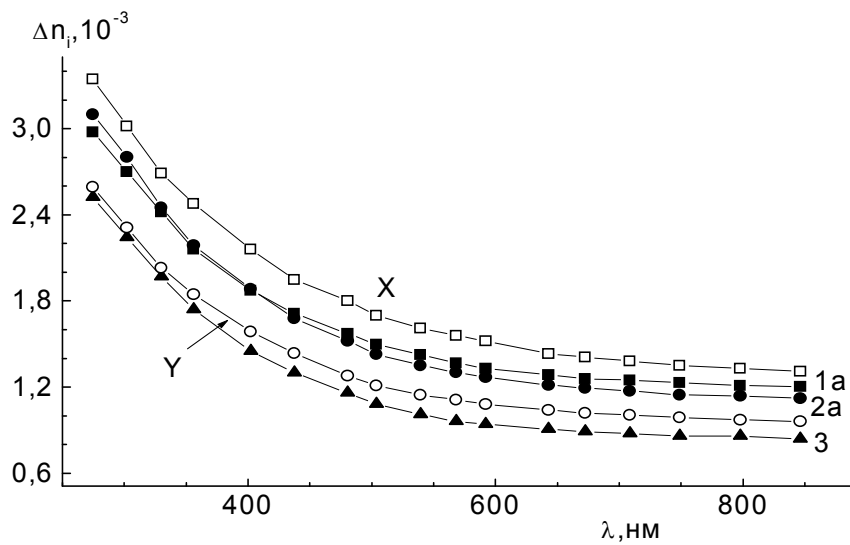


Рис. 3.4 Дисперсія двоприменезаломлення кристалів  $\text{LiRbSO}_4$  за кімнатної температури для різних напрямків стискування: світлі точки – механічно-вільний ( $1 - \Delta n_x$ ,  $2a - \Delta n_y$ ), темні точки – механічно-затиснутий кристал тисками  $\sigma = 200$  бар:  $1 - \Delta n_x (\sigma_z)$ ,  $2 - \Delta n_y (\sigma_z)$ ,  $3 - \Delta n_y (\sigma_x)$ .

З рисунка бачимо, що  $\Delta n_i$  даного кристала доволі чутливе до дії одновісних тисків і майже лінійно зростає зі зміною тиску:  $\delta(\Delta n_x) = +4,2 \cdot 10^{-4}$  і  $-2,6 \cdot 10^{-4}$  (для  $\sigma_y = 200$  бар і  $\sigma_z = 200$  бар, відповідно);  $\delta(\Delta n_y) = +2,3 \cdot 10^{-4}$  і  $-1,4 \cdot 10^{-4}$  ( $\sigma_z$  і  $\sigma_x = 200$  бар, відповідно);  $\delta(\Delta n_z) = +4,9 \cdot 10^{-4}$  і  $-2,7 \cdot 10^{-4}$  ( $\sigma_x$  і  $\sigma_y = 2200$  бар, відповідно) [92 - 94].

З рисунка бачимо, що під час дії одновісного тиску вздовж Z-напрямку  $\Delta n_x$  зменшується, а  $\Delta n_y$  зростає і тиску  $\sigma_z = 77$  бар вони стають рівними між собою  $\Delta n_x = \Delta n_y = 1,11 \cdot 10^{-3}$ . Тобто, за даних умов експерименту оптичну індикатрису можна характеризувати двома значеннями  $\Delta n_i$ . Загалом, для оптично-двовісного кристала характерними є три головних значення  $\Delta n_i$ , а для оптично-одновісного – одне значення  $\Delta n_i$ . Оскільки для  $\text{LiRbSO}_4$  виконується наступне співвідношення  $n_y > n_z > n_x$ , то рівність  $\Delta n_x = \Delta n_y$  виконуватиметься за умови, що  $n_y - n_z = n_z - n_x$ , або  $n_x + n_y = 2n_z$ .

На рис. 3.4 зображено дисперсію  $\Delta n_i$  кристалів  $\text{LiRbSO}_4$  за кімнатної температури для різних напрямків стиску. Бачимо з рисунка, криві 1 і 2, які відповідають змінам  $\Delta n_a$  і  $\Delta n_b$ , при напрузі  $\sigma_z = 200$  бар, відповідно перетинаються на довжині світлової хвилі  $\lambda \sim 423$  нм, тобто, точка “псевдоізотропного” стану зі збільшенням тиску переміщається в короткохвильову ділянку спектру зі швидкістю  $d\lambda_0/d\sigma = 0,51$  нм·бар<sup>-1</sup>. Напруження зсуву  $\sigma_{xy}$  і  $\sigma_{yz}$  ведуть до менших змін  $\Delta n_z$  і  $\Delta n_x$  порівняно з незатиснутим зразком.

### 3.3. Вплив одновісного тиску на двопронезаломлення кристалів $\text{RbKSO}_4$

Дисперсію  $\Delta n_i$  механічно вільних і затиснутих одновісними тисками кристалів  $\text{RbKSO}_4$  за кімнатної температури показано на рис. 3.5. Бачимо, що

дисперсія  $\Delta n_Y$  є аномальною ( $d\Delta n/d\lambda > 0$ ), що підтверджує існування ізотропного стану в даному кристалі в короткохвильовій ділянці спектра. Аналіз температурних і спектральних залежностей  $\Delta n_i$  кристалів  $\text{RbKSO}_4$  дає підстави говорити про існування ІТ для трьох кристалофізичних напрямів.

В кристалі РКС існує ІТ в Y-напрямку при  $\lambda_0 \sim 235$  нм і під дією одновісного тиску  $\sigma_x$  вона зсувається в короткохвильову ділянку спектру зі швидкістю  $d\lambda/d\sigma = 0.09$  нм·бар<sup>-1</sup>. Для напружень  $\sigma_x = 200$  бар її виявлено за довжини світлової хвилі  $\lambda_0^x \sim 217$  нм.

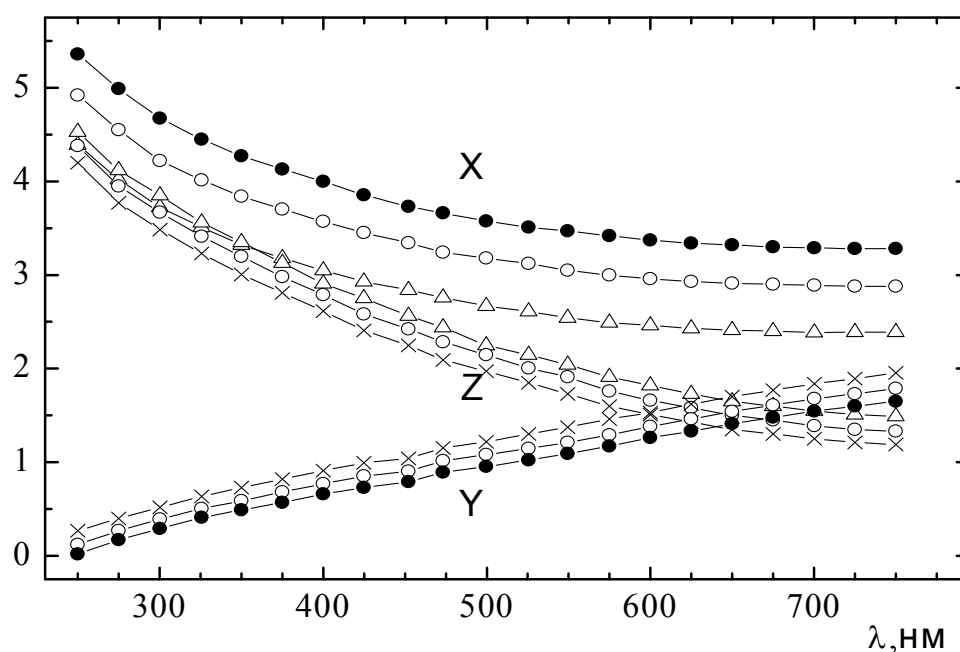


Рис. 3.5. Дисперсія двоприменезаломлення кристалів  $\text{RbKSO}_4$  за кімнатної температури для різних напрямків тиску величиною 200 бар ( $\sigma_x$  – хрестики,  $\sigma_y$  – трикутники,  $\sigma_z$  – темні точки,  $\sigma_i = 0$  бар – світлі точки)

Під дією  $\sigma_z$  вона зміщується в довгохвильову ділянку спектру зі швидкістю  $d\lambda/d\sigma = 0.04$  нм·бар<sup>-1</sup>. Для  $\sigma_z = 200$  бар її виявлено для  $\lambda_0^z \sim 247$  нм.

На рисунку 3.6 наведено баричні залежності двоприменезаломлення кристалів РКС за температури  $T = 294$  К та  $\lambda = 500$  нм. Тут також виявлено, що



прикладання тисків  $\sigma_x$ ,  $\sigma_y$  та  $\sigma_z \sim 200$  бар приводить до різних за величиною та знаком змін  $\Delta n_i$ .

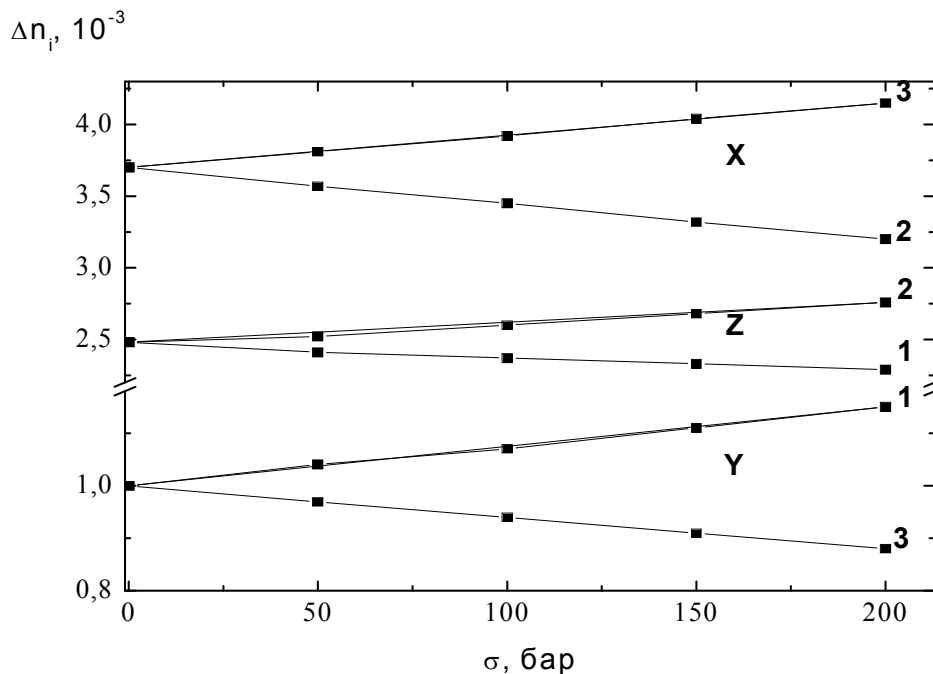


Рис. 3.6. Барична залежність двоприменезаломлення кристалів  $\text{RbKSO}_4$  для різних значень тисків за кімнатної температури для  $\lambda = 500\text{nm}$ :

$$1 - \sigma_x; 2 - \sigma_y; 3 - \sigma_z$$

Оскільки величини двоприменезаломлення  $\Delta n_x$  і  $\Delta n_z$  близькі, то тиски  $\sigma_y$  приводять до їхньої рівності в околі  $\lambda = 348$  нм, причому  $\Delta n_x = \Delta n_z = 3,35 \cdot 10^{-3}$ . Оскільки для кристалу РКС  $n_y > n_x > n_z$ , то дана рівність виконуватиметься за умови  $n_x = n_z$ , яка відповідає точці ІЗД. Отож одновісний тиск зміщує ІТ по шкалі довжин хвиль і температур. Виявлено, що як і для більшості кристалів одновісні тиски суттєво не змінюють характеру кривих  $\Delta n_x(T)$ : в температурному діапазоні 120...800 К величина  $d\Delta n_x/dT$  змінюється від  $9,1 \cdot 10^{-6}$  до  $9,5 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  для механічно вільного і затиснутого кристалів, відповідно. Тобто, йдеться майже про паралельне зміщення кривих вздовж осей температур.

Якщо провести пряму  $\Delta n_x = 0$ , то можна оцінити величину і знак баричного зміщення точки ІЗД  $\lambda_{0x}$ : одновісний тиск  $\sigma_y$  зсуває її в бік нижчих температур, тиск  $\sigma_z$  – в бік вищих температур. Одновісний тиск  $\sigma_x$  зсуває точку ІЗД  $\lambda_{0z}$  в бік нижчих, а тиск  $\sigma_y$  – в бік вищих температур. Визначено баричні зміщення ІТ:  $\partial T_0/\partial \sigma_z = 0,245$  і  $\partial T_0/\partial \sigma_y = -0,251$  К/бар (X-напряв),  $\partial T_0/\partial \sigma_x = -0,115$  і  $\partial T_0/\partial \sigma_y = 0,135$  К/бар (Z-напряв).

Бачимо, що точки ІЗД даного кристалу охоплюють зручні й доволі широкі спектральний та температурний інтервали і можуть доповнити вже відомі ізоморфні кристали для кристалооптичних датчиків температури.

### 3.4. Температурно-баричні зміни двопронезаломлення кристалів

#### $K_2SO_4$

На рис. 3.7 показано температурні залежності  $\Delta n_i$  кристалу СК для  $\lambda = 500$  нм для різних напрямів одновісного стискування. У сегнетоеластичній фазі залежності  $\Delta n_i(T)$  нелінійні для всіх кристалофізичних напрямів. Найзначніші зміни  $\Delta n_i$  виявлено для напрямів X і Y ( $\partial \Delta n_{x,y}/\partial T \sim -2,5 \cdot 10^{-5} K^{-1}$ ), тоді як в напрямі Z вони є незначними ( $\partial \Delta n_z/\partial T \sim -0,1 \cdot 10^{-5} K^{-1}$ ).

В області сегнетоеластичного ФП всі  $\Delta n_i$  різко зменшуються ( $\delta \Delta n_x = 4,8 \cdot 10^{-3}$ ,  $\delta \Delta n_y = 4,1 \cdot 10^{-3}$ ,  $\delta \Delta n_z = 0,7 \cdot 10^{-3}$ ), однак чіткого стрибка не виявлено. Така поведінка зумовлена тим, що ФП у кристалі СК є ФП 1-го роду з деяким внеском 2-го роду. Область різких змін  $\Delta n_i$  становить 7 К і відповідає проміжній фазі, для якої  $\partial \Delta n_i/\partial T \sim -50 \cdot 10^{-5} K^{-1}$ . В параелектричній фазі  $\Delta n_i(T)$  змінюються лінійно  $\partial \Delta n_{x,y}/\partial T \sim -1 \cdot 10^{-5} K^{-1}$ , тоді як  $\Delta n_z = 0$ , оскільки кристал стає оптично одновісним,  $\Delta n_z = n_x = n_y$ .

Загалом, зажди одновісні напруження вздовж взаємно-перпендикулярних напрямів приводять до різних за величиною і знаком змін

двопроменезаломлення. Криві  $\Delta n_i(T)$  подібно до  $\Delta n_i(\lambda)$  під впливом одновісних напружень якісно не змінюються, має місце лише незначна зміна величини дисперсії  $\partial \Delta n_i / \partial \lambda$ .

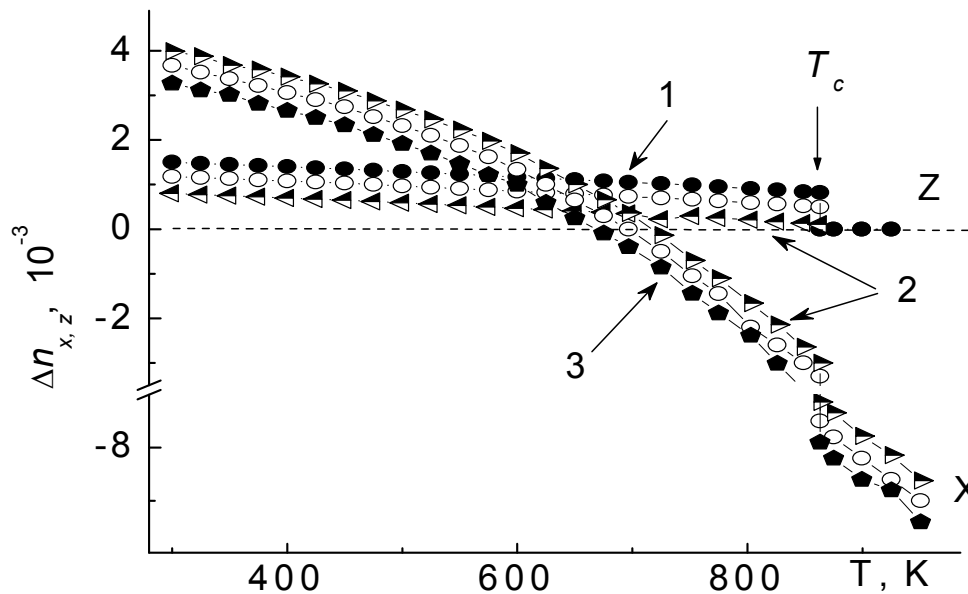


Рис. 3.7. Температурні залежності двопроменезаломлення  $\Delta n_{x,z}$  кристалів  $K_2SO_4$  для різних напрямів одновісного стискання: 1 –  $\sigma_x = 200$  бар; 2 –  $\sigma_y = 200$  бар; 3 –  $\sigma_z = 200$  бар.

На рис. 3.8 показано температурні залежності  $\Delta n_i$  кристалів СК в районі ФП. Видно, що одновісні напруження не змінюючи характеру залежностей  $\Delta n_i(T)$ , суттєво зміщують точку ФП з парафази в сегнетофазу. Так напруження  $\sigma_x = 200$  бар зміщує точку ФП в бік вищих температур ( $T_c^X = 863,1$  К), а напруження вздовж осей Y і Z – в бік нижчих температур ( $T_c^Y = 858,1$  К і  $T_c^Z = 858,2$  К).

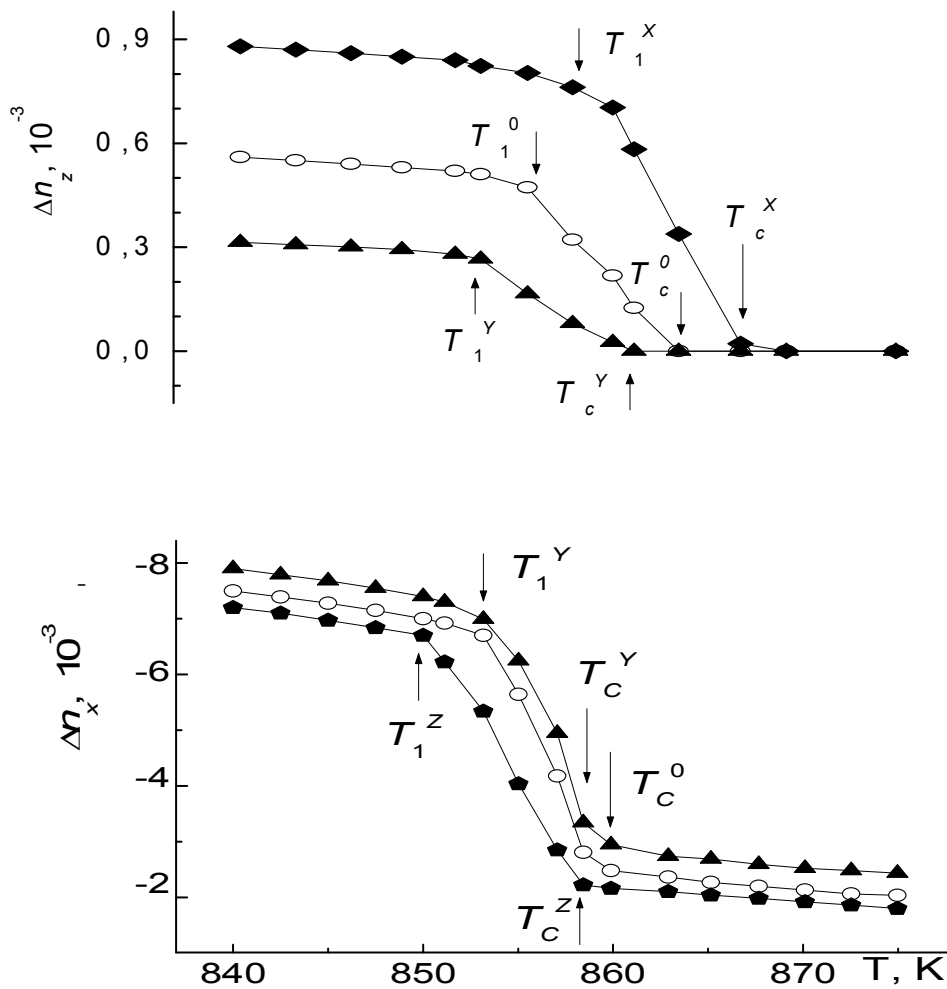


Рис. 3.8. Температурні залежності двопронезаломлення кристалів  $K_2SO_4$  в районі сегнетоеластичного ФП для  $\lambda = 500$  нм і різних значень одновісних напружень: 1 –  $\sigma_x = 200$  бар; 2 –  $\sigma_y = 200$  бар; 3 –  $\sigma_z = 200$  бар

Сумарний коефіцієнт (аналог гідростатичного) баричного зміщення точки сегнетоеластичного ФП становить [92]:

$$\frac{\partial T_c}{\partial \sigma_m} = \frac{\partial T_c}{\partial \sigma_x} + \frac{\partial T_c}{\partial \sigma_y} + \frac{\partial T_c}{\partial \sigma_z} = +0,0155 - 0,009 - 0,0095 = -0,003 \text{ К/бар.}$$

Раніше подібні баричні зміщення точок ФП, виявлені для низки ізоморфних до  $K_2SO_4$  кристалів  $LiKSO_4$  і  $(NH_4)_2SO_4$  [94 - 96] і пояснено впливом одновісних напружень на структуру кристалів і механізм ФП. Встановлено, що залежно від напрямку одновісного стискання точки ФП даних кристалів можуть зміщуватися в різні температурні області.

Розглянемо з цієї точки зору кристал СК.

Відомо, що з пониженням температури через зменшення орієнтаційної рухливості тетраедричних груп ( $SO_4^{2-}$  або Т-група), гексагональна фаза стає нестійкою і переходить в інший структурний тип. Симетрія утвореної фази буде визначатись положенням та взаємною орієнтацією тетраедрів  $SO_4^{2-}$  в кристалічній ґратці.

На рис. 3.9, *а* схематично показано структуру кристала СК у вихідній фазі. Положення кожного тетраедра задається стрілкою, яка відповідає вектору S–O, найближчому до осі *Z*. У парафазі тетраедр може займати два можливих положення «вгору–вниз», які можуть відхилитись від осі *Z* в площинах симетрії *m* на деякий кут [97, 98].

Як відмічено у розділі 1 ФП з вихідної парафази в орторомбічну сегнетоеластичну відносять до типу «лад-безлад». Упорядковуючим фрагментом структури є Т-групи, і процес встановлення їхніх взаємних орієнтацій займає достатньо широкий інтервал в сегнетофазі. Ця структура водночас не є повністю упорядкованою в області існування сегнетофази. У сегнетофазі одна з вершин кожної Т-групи напрямлена вздовж  $-Z$ , друга – вздовж  $+Z$ , а інші три вершини тетраедра  $SO_4^{2-}$  знаходяться в площині  $(00Z)$  (рис. 3.9, *б*).

З вищенаведеного випливає, що якщо напрямок одновісного стискання співпадає з напрямком обертання тетраедра  $SO_4^{2-}$ , то ФП відбуватиметься за вищих температура, якщо ж напрямок обертання тетраедра є протилежним до

напрямку прикладання одновісного стискання, то – за нижчих температур. Оскільки повертання тетраедра  $SO_4^{2-}$  відбувається в площині (XY), то зрозуміло, що в одному випадку ( $\sigma_x$ ) точка ФП зміщується в бік вищих температур, а в іншому ( $\sigma_y$ ) – в бік нижчих температур.

Зміщення точок ФП при дії  $\sigma_z$  в бік нижчих температур обумовлено тим, що повертання тетраедра відбувається навколо осі Z. Навантаження  $\sigma_z$  ніби затискає тетраедр і тим самим «утруднює» його перехід в новий термодинамічний стан.

Зміщення точок ФП під впливом одновісних навантажень обумовлено також впливом останніх на двійники, які виникають під час переходу кристала в сегнетоеластичний стан. Раніше [99, 100] показано, що тетраїди кристалів СК можуть зміщуватися під впливом механічного навантаження і за певних, залежних від температури напружень в об'ємі однієї з компоненти можуть виникати області іншої орієнтації. Величини критичних механічних навантажень зменшуються зі зростанням температури. Проведений аналіз впливу механічних напружень на доменну структуру, дозволив порівняти енергії взаємодії трійника зі зовнішніми напруженнями і показати, що стискувальне напруження вздовж осі Z в площині вихідної фази домену I приводить до зростання цього домену за рахунок інших. Повторюючи цю процедуру через  $60^\circ$ , можна монодоменизувати кристал в сегнетофазі, залишивши в зразку довільну з компонент трійника.

Аномальні зміни  $\Delta n_i(T)$  кристала СК в області переходу не є характерними для ФП 1-го роду (стрибок  $\Delta n_i$ ), а є ніби поєднанням ФП 1-го і 2-го роду. З рисунка 3.8 видно, що значні зміни  $\Delta n_i(T)$  відбуваються у проміжній фазі (853 К–860 К,  $\Delta T_{\text{пром}} = 7$  К). Існування такої фази обумовлено тим, що поблизу ФП локально можуть виникати і зникати ділянки «неправильної» відносно до даного домену сегнетофази структури, а також тим, що процес упорядкування

орієнтації в міру пониження температури часто проходить у декілька етапів. Це проявляється у послідовностях частково або повністю упорядкованих фаз, які пов'язані або не пов'язані між собою симетрійними співвідношеннями груп-підгрупа.

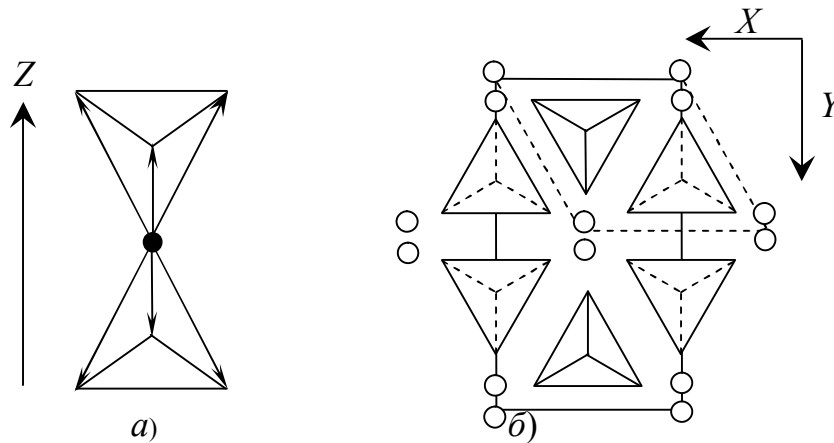


Рис. 3.9. Структура кристала  $K_2SO_4$  у вихідній парафазі (а) (дрібними стрілками вказані можливі орієнтації  $SO_4^{2-}$ -груп) і у сегнетофазі (б), світлі точки – атоми калію. Великі стрілки вказують напрямки кристалофізичних осей і відповідно – напрямки прикладання одинісних напружень [11].

Нами встановлено, що одинісні напруження впливають на температурний інтервал існування даної проміжної фази. Наприклад за тисків  $\sigma_x = 200$  бар дана фаза спостерігається в інтервалі 856 К – 863,1 К ( $\Delta T_{\text{пром}} = 7,1$  К), а за тисків  $\sigma_y$  і  $\sigma_z = 200$  бар – в інтервалах 850,7 К – 858 К ( $\Delta T_{\text{пром}} = 7,3$  К) і 850 К – 858,2 К ( $\Delta T_{\text{пром}} = 8,2$  К), відповідно.

### 3.5. П'єзооптичні властивості кристала $K_2SO_4$

Дослідження п'єзооптичних коефіцієнтів кристалів дозволяє вивчити один із важливих кристалооптичних параметрів і проаналізувати температурно-спектральну деформацію оптичної індикатриси у полі механічних сил.

П'єзооптичний ефект визначає зміну оптичних властивостей матеріалу – показника заломлення  $n$ , двоприменезаломлення  $\Delta n_i$ , діелектричної проникливості  $\epsilon$  на оптичних частотах – під впливом механічного навантаження  $\sigma$ . П'єзооптичний ефект найбільш зручно описувати індукованою зміною поляризаційних констант  $a_{ij} = 1/n_{ij}^2 = 1/\epsilon_{ij}$  [102, 103]. Під впливом механічної напруги  $\sigma_m$  поляризаційні константи  $a_{ij}^0$  змінюються на величину  $\Delta a_{ij}$ :  $a_{ij} = a_{ij}^0 + \Delta a_{ij}$  або у матричній формі:

$$a_i = a_i^0 + \pi_{im} \sigma_m \quad (3.4)$$

Рівняння недеформованої оптичної індикатриси записують так:

$$(a_1^0 + \pi_{1m} \sigma_m) x^2 + (a_2^0 + \pi_{2m} \sigma_m) y^2 + (a_3^0 + \pi_{3m} \sigma_m) z^2 + 2(a_4^0 + \pi_{4m} \sigma_m) yz + 2(a_5^0 + \pi_{5m} \sigma_m) xz + 2(a_6^0 + \pi_{6m} \sigma_m) xy = 1 \quad (3.5)$$

Це є шість рівнянь, що описують п'єзозміну поляризаційних констант і відповідно показників заломлення. Якщо через  $\delta n_{ij}$  позначити п'єзозміну показників заломлення, а через  $\delta \Delta n_i = \delta n_j - \delta n_k$  – двоприменезаломлення, то (3.5) можна переписати так:

$$\Delta a_i = a_i - a_{i0} = \frac{1}{n_i^2} - \frac{1}{n_{i0}^2} = \frac{1}{(n_{i0} + \delta n_i)^2} - \frac{1}{n_{i0}^2} \quad (3.6)$$

Врахувавши, що  $\delta n_i^2 \ll 2n_{i0} \delta n_i$ , а  $n_{i0} \sim n_i$  отримаємо, що:



$$\Delta a_i = 2\delta n_i / n_{i0}^3 \quad (3.7)$$

або

$$\delta n_i = -\frac{\pi_{im} \sigma_m n_{i0}^3}{2}. \quad (3.8)$$

Для індукованого двопроренезаломлення отримаємо:

$$\delta \Delta n_i = \delta n_j - \delta n_k = \frac{1}{2} (\pi_{km} n_{k0}^3 - \pi_{jm} n_{j0}^3) \sigma_m. \quad (3.9)$$

Якщо ввести позначення  $\pi_{im}^* = \pi_{km} n_{k0}^3 - \pi_{jm} n_{j0}^3$ , то можна отримати:

$$\delta \Delta n_i = \frac{\pi_{im}^* \sigma_m}{2} \quad (3.10)$$

де  $\pi_{im}^*$  – комбінована різниця п'єзооптичних констант.

Якщо врахувати зміну геометричних розмірів кристалів під впливом механічного навантаження, то можна отримати:

$$\pi_{im}^* = 2 \frac{\delta(\Delta n_i \cdot d_i)}{\sigma_m \cdot d_i} - 2\Delta n_i s_{im} \quad (3.11)$$

де  $s_{im}$  – коефіцієнти пружньої податливості,  $d_i$  – товщина кристалу в напрямку його просвічування.

Якщо ввести позначення  $\pi_{im}^0 = 2 \frac{\delta(\Delta n_i \cdot d_i)}{(\sigma_m \cdot d_i)}$ , то співвідношення (3.11) можна

записати так:

$$\pi_{im}^0 = \pi_{im}^* + 2\Delta n_i s_{im} \quad (3.12)$$

Саме цей п'єзооптичний коефіцієнт вимірюють на експерименті.

На рис. 3.10 показано дисперсійні залежності п'єзооптичних констант  $\pi_{im}^0$  кристала СК за кімнатної температури. Особливістю поведінки  $\pi_{im}^0$  кристалів СК є їхня значна дисперсійна залежність ( $d\pi_{im}^0/d\lambda \approx 7...9 \cdot 10^{-11} \text{ м}^2/\text{Н}$ ), причому характер дисперсії  $d\pi_{im}^0/d\lambda < 0$  відповідає дисперсії показників заломлення  $dn_i/d\lambda < 0$ .

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

На рис. 3.11 показано температурні залежності коефіцієнтів  $\pi_{im}^0$  кристалів СК, розрахованих з температурних залежностей  $\Delta n_i$ . Температурні залежності  $\Delta n_i$  кристала СК показали, що у сегнетоеластичній фазі залежності  $\Delta n_i(T)$  є нелінійними для всіх кристалофізичних напрямів.

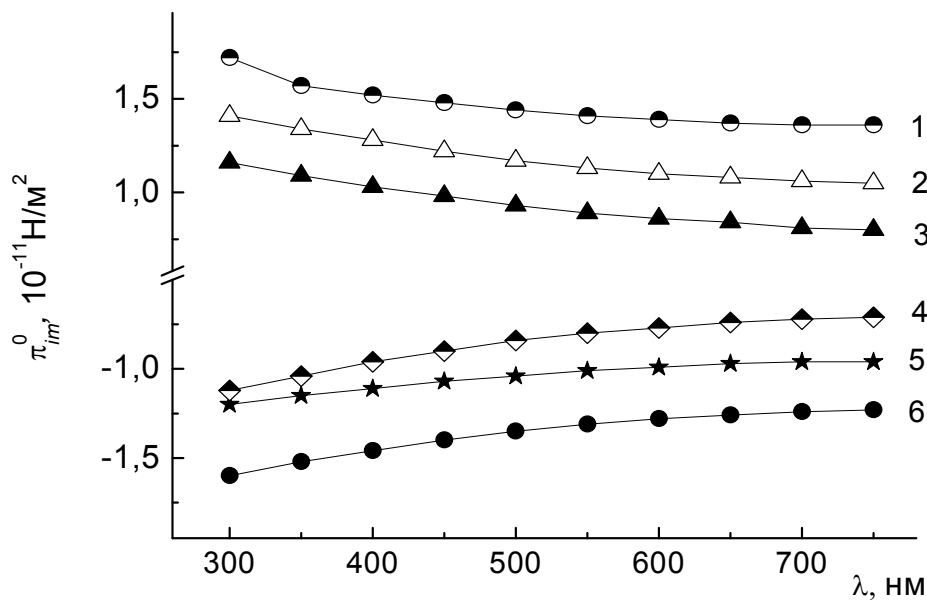


Рис. 3.10. Спектральні залежності комбінованих п'єзооптичних констант кристалів  $K_2SO_4$  за кімнатної температури: 1 –  $\pi_{12}^0$ ; 2 –  $\pi_{23}^0$ ; 3 –  $\pi_{31}^0$ ; 4 –  $\pi_{21}^0$ ; 5 –  $\pi_{32}^0$ ; 6 –  $\pi_{13}^0$

Під час ФП виявлені значні зміни нахилу кривих  $\pi_{im}^0(T)$ , так що параметр  $d\pi_{im}^0/dT$  здебільшого змінює свій знак. Результати поведінки  $\pi_{im}^0(T)$  підтверджують відомі результати поведінки  $n_i(T)$  і  $\Delta n_i(T)$  під час ФП.

У всій температурній області існування сегнетоеластичної фази практично всі константи  $\pi_{im}^0$  лінійно зменшуються за абсолютною величиною з пониженням температури. В області існування проміжної фази виявлено незначні, а під час переходу зі сегнетоеластичної в парафазу – значні аномалії коефіцієнтів  $\pi_{im}^0$  (рис. 3.12).

Значні аномалії  $\pi_{im}^0$  в точці  $T_c$  кристалів СК зумовлені зміною індукованого  $\Delta n_i$  за рахунок виникнення спонтанної деформації.

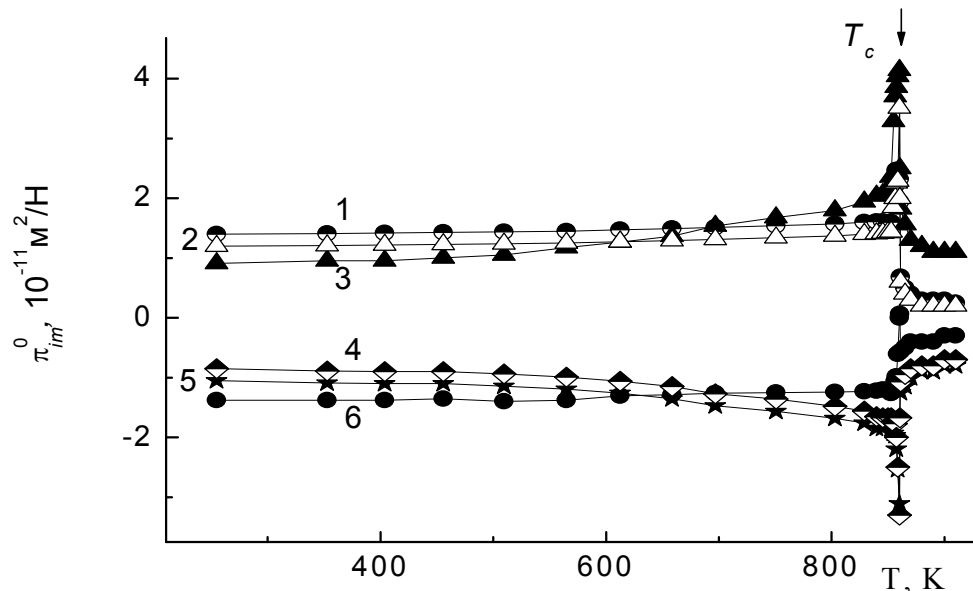


Рис. 3.11. Температурні залежності комбінованих п'єзооптичних констант

кристалів  $K_2SO_4$  для довжини світлової хвилі  $\lambda = 500$  нм: 1 –  $\pi_{12}^0$ ; 2 –  $\pi_{23}^0$ ; 3 –  $\pi_{31}^0$ ; 4 –  $\pi_{21}^0$ ; 5 –  $\pi_{32}^0$ ; 6 –  $\pi_{13}^0$

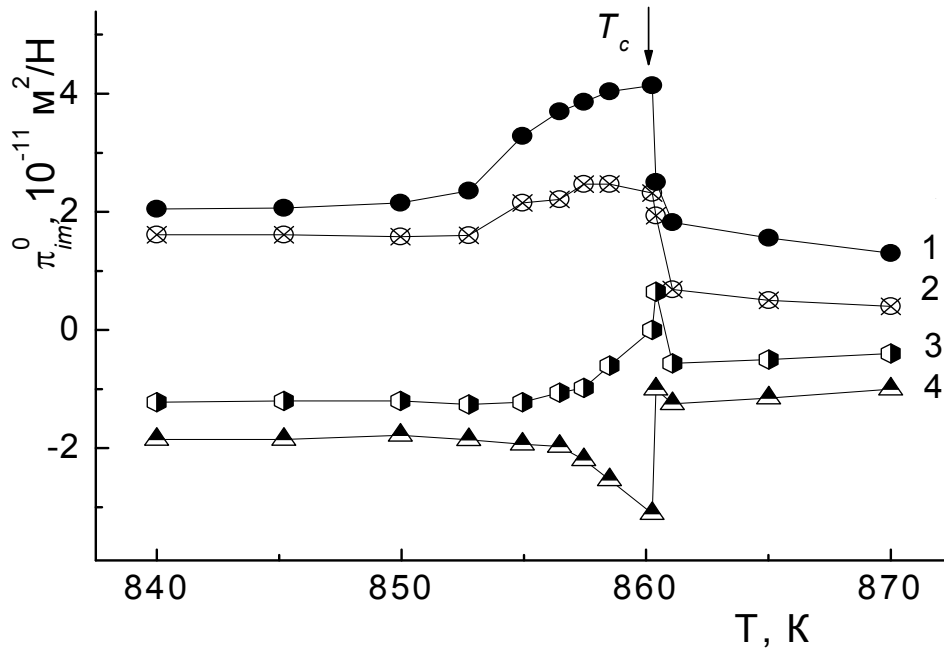


Рис. 3.12. Температурна залежність комбінованих п'єзооптичних констант кристалів  $K_2SO_4$  в околі ФП: 1 –  $\pi_{12}^0$ ; 2 –  $\pi_{31}^0$ ; 3 –  $\pi_{32}^0$ ; 4 –  $\pi_{13}^0$

Розглянемо як приклад коефіцієнт  $\pi_{31}^0$  (відповідає зміні  $\Delta l_i$  у разі поширення світла вздовж осі  $Z$  – осі виникнення найбільших спонтанних деформації кристала після ФП та одновісного стискання вздовж осі  $X$ ). Значну аномалію коефіцієнта  $\pi_{31}^0$  під час ФП можна пояснити так. У сегнетоеластичній фазі у зв'язку зі залежністю спонтанної деформації  $\chi^s$  і спонтанної поляризації  $P_c$  від температури та їхнього зміщення вздовж осі температур під впливом механічного стискання  $\sigma_m$ , значення  $\chi^s$  і  $P_c$  у сегнетофазі змінюються на величини  $d(\chi^s)$  і  $dP_c$ , які викликають додаткові зміни двоприменезаломлення. Отож сумарний п'єзооптичний ефект у сегнетофазі визначають „істинний”

п'єзооптичний і вторинний внески від спонтанної деформації  $d\Delta n_k/d\chi^s$  і спонтанної поляризації  $d\Delta n_k/dP_c$

$$\pi_{im}^0 = \frac{2d\Delta n_k}{d\sigma_m} = 2 \left[ \left( \frac{d\Delta n_k}{d\sigma_m} \right)_{icc} + \frac{d\Delta n_k}{dP_c} \frac{dP_c}{d\sigma_m} + \frac{d\Delta n_k}{d\chi^s} \frac{d\chi^s}{d\sigma_m} \right], \quad (3.13)$$

де  $(d\Delta n_k/d\sigma_m)_{icc}$  – внесок істинного п'єзооптичного ефекту в п'єзооптичний коефіцієнт  $\pi_{im}^0$ ; 2-й і 3-й члени формули (3.13) описують вторинні внески від спонтанної поляризації і спонтанної деформації у п'єзоконстанти  $\pi_{im}^0$ .

Шляхом лінійної екстраполяції температурних залежностей  $\pi_{31}^0(T)$  з парафазі в область температур нижче  $T_c = 860$  К можна отримати зміни коефіцієнта  $\pi_{31}^0$  у сегнетофазі, зумовлені спонтанною деформацією і спонтанною поляризацією.

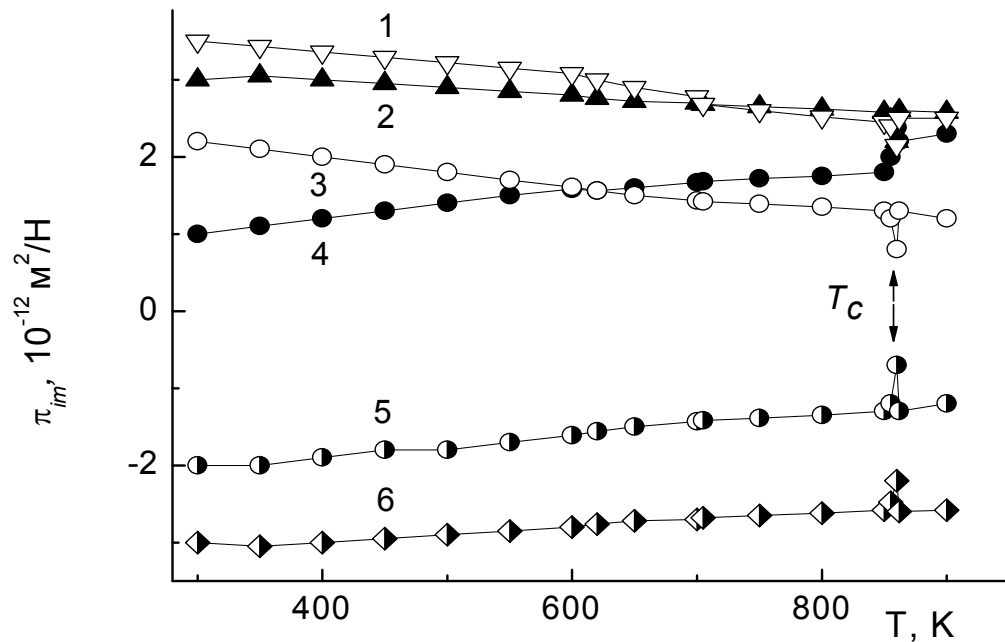


Рис. 3.13. Температурні залежності абсолютних п'єзооптичних констант

кристалів  $K_2SO_4$  для довжини світлової хвилі  $\lambda = 500$  нм: 1 –  $\pi_{32}$ , 2 –  $\pi_{21}$  3 –  $\pi_{31}$ ;  
4 –  $\pi_{13}$ ; 5 –  $\pi_{23}$ ; 6 –  $\pi_{12}$ .

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

У роботі також розраховані спектральні та температурні залежності абсолютних п'єзооптичних констант  $\pi_{im}$  кристалів СК, використовуючи отримані спектральні та дисперсійні залежності комбінованих п'єзоконстант  $\pi_{im}^0$ , а також відомі співвідношення Поккельса [103]:

$$\begin{aligned}
 n_x^3 \pi_{11} - n_y^3 \pi_{21} &= 2(\pi_{31}^0 - s_{13}(n_y - n_x)) \\
 n_x^3 \pi_{11} - n_z^3 \pi_{31} &= 2(\pi_{21}^0 - s_{12}(n_z - n_x)) \\
 n_y^3 \pi_{22} - n_z^3 \pi_{32} &= 2(\pi_{12}^0 - s_{12}(n_z - n_y)) \\
 n_y^3 \pi_{22} - n_x^3 \pi_{12} &= 2(\pi_{32}^0 - s_{23}(n_x - n_y)) \\
 n_z^3 \pi_{33} - n_y^3 \pi_{23} &= 2(\pi_{13}^0 - s_{13}(n_y - n_z)) \\
 n_z^3 \pi_{33} - n_x^3 \pi_{13} &= 2(\pi_{23}^0 - s_{23}(n_x - n_z)) \\
 n_x^3 \pi_{11} - \frac{1}{2} n_{yz}^3 (\pi_{21} + \pi_{31}) &= 2\pi_{41}^0 + (n_x - n_{yz})(s_{12} + s_{13}) \\
 n_y^3 \pi_{22} - \frac{1}{2} n_{xz}^3 (\pi_{32} + \pi_{22}) &= 2\pi_{52}^0 + (n_y - n_{xz})(s_{12} + s_{23}) \\
 n_z^3 \pi_{33} - \frac{1}{2} n_{xy}^3 (\pi_{13} + \pi_{23}) &= 2\pi_{63}^0 + (n_z - n_{xy})(s_{13} + s_{23})
 \end{aligned} \tag{3.15}$$

(де  $n_x, n_y, n_z$  – абсолютні значення показників заломлення уздовж головних кристаллофізичних напрямів,  $n_{xy}, n_{xz}, n_{yz}$  – вздовж діагональних напрямів;  $s_{12}, s_{23}, s_{13}$  тощо – коефіцієнти пружної піддатливості).

На рис. 3.13 наведено температурні залежності абсолютних п'єзоконстант  $\pi_{im}$  кристалів СК для  $\lambda = 500$  нм. Установлено, що константи  $\pi_{im}$  слабо, майже

лінійно зменшуються з підвищенням температури ( $d\pi_{im}/d\lambda \sim 1,5 \dots 2,2 \cdot 10^{-14} \text{ м}^2/\text{Н}$ ), за винятком константи  $\pi_{13}$ , яка зростає.

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

Як відмічено в розділі 1, кристал СК володіє двома ІТ: за температури  $T \sim 607 \text{ К}$  величина  $\Delta n_y = 0$ , а за температури  $T \sim 702 \text{ К}$   $\Delta n_x = 0$ . Виявлені нами точки  $T_1$  і  $T_2$  перетину кривих  $\pi_{im}(T)$  відповідають точкам існування ізотропного стану в даному кристалі.

Оскільки поблизу ІТ константи

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

(тут  $\delta n_1$  і  $\delta n_3$  – індуковані механічним напруженням прирости показників заломлення в напрямках  $1 \equiv X$  і  $3 \equiv Z$ ), а  $\Delta n_y = n_z - n_x = 0$ , то видно, що прирости показників заломлення або деформація оптичної індикатрисы під впливом механічного навантаження буде однаковою.

Також можна записати, що в області другої ІТ (702 К)

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

Тут  $\delta n_2$  і  $\delta n_3$  – індуковані механічним навантаженням прирости показників заломлення в напрямках  $2 \equiv Y$  і  $3 \equiv Z$ ), а  $\Delta n_x = n_z - n_y = 0$  [104, 105].

Тобто в ІТ відбувається не лише температурна, але й механічна деформація оптичної індикатрисы.

### РЕЗУЛЬТАТИ ТА ВИСНОВКИ З РОЗДІЛУ 3

1. Показано, що дисперсія  $\Delta n_i(\lambda)$  у кристалах СК,СР і РКС є нормальною і з наближенням до краю поглинання посилюється. Установлено, що одинісний тиск не змінює характеру залежностей  $\Delta n_i(\lambda)$  і  $\Delta n_i(T)$ , а лише величину  $d\Delta n_i/d\lambda$ , а також  $d\Delta n_i/dT$ .

2. Виявлено, що одночасне прикладання тисків  $\sigma_x$  і  $\sigma_z$ , а також  $\sigma_y$  і  $\sigma_z$  спричиняє виникнення нових ізотропних станів в кристалі  $K_2SO_4$  при довжині хвилі  $\lambda = 500$  нм та тисках  $\sigma_z \sim \sigma_x \sim 1,66$  кбар і  $\sigma_z \sim \sigma_y \sim 293$  бар, що проявляється у рівності двопронезаломлень  $\Delta n_z \sim \Delta n_x$  і  $\Delta n_z \sim \Delta n_y$ , відповідно.

3. Виявлено, що тиски  $\sigma_y$  приводять до рівності  $\Delta n_x$  і  $\Delta n_z$  в кристалі РКС в околі  $\lambda = 348$  нм ( $\Delta n_x = \Delta n_z = 3,35 \cdot 10^{-3}$ ), що відповідає точці ІЗД (умова  $n_x = n_z$ ).

4. Виявлено суттєве баричне зміщення точки ФП як в бік вищих ( $\sigma_x$ ), так і нижчих температур ( $\sigma_y$ ,  $\sigma_z$ ), а сумарний коефіцієнт баричного зміщення точки ФП становить  $-0,003$  К/бар. Виявлено баричне зміщення температурного інтервалу проміжної фази поблизу ФП, що обумовлено впливом одинісних напружень на структуру кристала, а саме на повертання і упорядкування тетраедрів  $SO_4^{2-}$ , які є домінуючим механізмом ФП в даному кристалі.

5. Досліджено спектральні й температурні залежності комбінованих п'єзооптичних коефіцієнтів  $\pi_{im}^0$ . Під час сегнетоеластичного ФП виявлені значні аномалії  $\pi_{im}^0$ , які зумовлені зміною індукованого двопронезаломлення за рахунок виникнення спонтанної деформації. Проведено розділення внесків від спонтанної поляризації (електрооптичного ефекту) і спонтанної деформації (пружнооптичного ефекту) у зміни п'єзоконстанти  $\pi_{31}^0$ .

6. Розраховано спектральні й температурні зміни абсолютних п'єзоконстант кристалів  $K_2SO_4$  і виявлено перетин кривих  $\pi_{13}(T)$  і  $\pi_{31}(T)$ , а також  $\pi_{21}(T)$  і  $\pi_{32}(T)$  за температур, які відповідають положенню їхніх ІТ. Запропоновано, що в області ІТ має місце підвищення симетрії не лише



оптичної індикатриси (тензор 2-го рангу), але й симетрії тензора п'єзооптичних констант (4-й ранг).