

ПОКАЗНИКИ ЗАЛОМЛЕННЯ ОДНОВІСНО ЗАТИСНУТИХ КРИСТАЛІВ**4.1. Рефрактивні параметри механічно-затиснутих кристалів K_2SO_4 та особливості їх поведінки в околі ФП**

Питання щодо вивчення зміни показника заломлення під дією тиску виникає в зв'язку з вивченням можливих ФП та змін структури під час зміни температури або стиснення кристала. Баричні залежності показників заломлення практично не вивчали, останнім часом увага до цього питання зростає, хоча робиться акцент на вплив гідростатичного тиску [106 - 112].

Для низки кристалів, які використовують в мультиплетних квантових лазерних джерелах (InGaAsP, AlGaInAs і GaInNAs) встановлено, що в баричному діапазоні до 15 кбар показник заломлення в середньому зменшується на 4% [106]. Для кристалів сапфіру при тисках до 190 кбар показник заломлення на довжині світлової хвилі 514,5 нм лінійно зменшується [107]. Для кристалів $KMgF_3$ показник заломлення монотонно зростає під час дії тисків: $dn/dp = 2,46 \cdot 10^{-4} \text{ К} \cdot \text{бар}^{-1}$ для $\lambda = 589,3 \text{ нм}$ [108].

Для низки кристалічних діелектриків дослідження впливу одновісного тиску показало, що показники заломлення здебільшого зростають [109 - 112].

З одного боку, під дією гідростатичного тиску зменшується об'єм кристалу, збільшується його густина і, відповідно, показник заломлення повинен зростати. Дія одновісного тиску на рефрактивні властивості кристалів може бути подібною. З іншого боку, для анізотропних кристалів вплив одновісного тиску вздовж певного кристалофізичного напрямку не завжди приводить до однозначних змін об'єму і показників заломлення в інших напрямках. Тому цікаво оцінити вплив одновісного тиску на показники заломлення анізотропних кристалів.

Розглянемо вплив одновісних тисків на показники заломлення кристалу K_2SO_4 . Аналіз баричних змін головних показників заломлення кристала СК проведено на основі наведених вище результатів обчислень п'єзооптичних коефіцієнтів з використанням формули:

$$n_i(\lambda, T) = n_{io}(\lambda, T) - \frac{1}{2} \pi_{im}(\lambda, T) \sigma_m n_{io}^3(\lambda, T), \quad (4.1)$$

де n_{io} – показник заломлення механічно вільного кристала; σ_m – величина прикладеного до кристалу механічного навантаження; π_{im} – абсолютні п'єзооптичні константи; i – напрям світла, m – напрям стискання.

Даний метод дослідження показників заломлення дозволяє вивчити поведінку усіх головних показників заломлення під дією тисків уздовж різних кристалофізичних напрямів (особливо поведінку n_i під дією σ_i) у широкому спектральному діапазоні. Відомий безпосередній інтерференційно-оптичний метод [102] дає можливість дослідити поведінку показників заломлення n_i під впливом тисків σ_m ($i \neq m$) лише для однієї довжини хвилі i , окрім того, є експериментально складнішим.

На рис. 4. 1 показано дисперсійні залежності n_i за кімнатної температури механічно вільних та затиснутих одновісними тисками кристалів СК. Бачимо, що у спектральній ділянці 300 – 700 нм дисперсія $n_i(\lambda)$ механічно вільних й затиснутих кристалів є нормальною і з наближенням до краю поглинання різко зростає [113]. Установлено, що одновісний тиск не змінює характеру кривих $n_i(\lambda)$, змінюється лише величина дисперсії $dn_i/d\lambda$. В таблиці 4.1 наведено відповідні величини для всіх кристалофізичних напрямів за умови дії різних тисків.

Розглянемо зв'язок $n_i(\lambda, \sigma)$ з характеристиками кристалу, які впливають з дисперсійної формули Зельмейєра [81]:

$$n_i^2 = 1 + \frac{B_{1i} \lambda^2 \lambda_{0i}^2}{\lambda^2 - \lambda_{0i}^2} + \frac{B_{2i} \lambda^2 \Lambda_{0i}^2}{\lambda - \Lambda_{0i}^2} \quad (4.2)$$

$$B_i = \frac{e^2 N f}{\pi m_0 c^2} \quad (4.3)$$

і формули Лорентц-Лоренца, яка описує рефракцію й електронну поляризованість [81]:

$$\alpha = \frac{3}{4\pi N} \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2}, \quad (4.4)$$

$$R = 4\pi/3 N_A \alpha = \frac{\mu}{\rho} \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2}. \quad (4.5)$$

Тут N – число частинок в одиниці об'єму; N_A – число Авогадро; μ – молярна маса; ρ – густина кристалу; λ_{0i} , Λ_{0i} – довжини хвиль максимуму смуг поглинання УФ і ІЧ ефективних осциляторів, відповідно.

Використовуючи отримані залежності $n_i(\lambda, \sigma)$, за формулами (4.2)–(4.5) розраховано параметри, подані в таблиці 4.1. Розраховані рефракції кристалів СК добре узгоджуються зі сумою окремих рефракцій елементів структури:

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

і свідчать про те, що катіони K^+ дають незначний внесок ($\sim 17\%$) в загальну рефракцію досліджуваних кристалів. Установлено, що одновісні тиски ведуть, здебільшого, до зменшення ефективної сили УФ осцилятора ($(0,2-0,5) \times 10^{-6} \text{ нм}^{-2}$) і незначного зростання сили ІЧ осцилятора.

Установлено, що зростання абсолютного значення показника заломлення під дією тиску зумовлено зменшенням ефективної сили УФ осцилятора і зсувом

ефективного центра УФ смуги поглинання в довгохвильову ділянку спектру зі швидкістю $\partial\lambda_{0i}/\partial\sigma_m = 5-7 \cdot 10^{-3}$ нм/бар, і, відповідно, навпаки. Справді, якщо продиференціювати (4.2), то отримаємо:

$$\frac{dn_i}{d\sigma_m} = \frac{1}{2n_i} \left\{ \begin{array}{l} \frac{\lambda^2 \lambda_{0i}}{\lambda^2 - \lambda_{0i}^2} \left(\frac{dB_1}{d\sigma_m} \lambda_{01} + \frac{2B_1 \lambda^2}{\lambda^2 - \lambda_{01}^2} \frac{d\lambda_{01}}{d\sigma_m} \right) + \\ + \frac{\lambda^2 \lambda_{02}}{\lambda_{02}^2 - \lambda^2} \left(\frac{dB_2}{d\sigma_m} \lambda_{02} - \frac{2B_2 \lambda^2}{\lambda_{02}^2 - \lambda^2} \frac{d\lambda_{02}}{d\sigma_m} \right) \end{array} \right\} \quad (4.6)$$

Прийнято до уваги, що під впливом механічного навантаження має місце зміна сил осциляторів, що приводить до зміщення відповідних центрів смуг поглинання.

Для більшості досліджуваних кристалів центр смуги поглинання λ_{02} знаходиться в далекій ІЧ ділянці спектру і змінами $\frac{d\lambda_{02}}{d\sigma_m}$ та $\frac{dB_2}{d\sigma_m}$ можна знехтувати. Тоді для випадку $dn_i/d\sigma_m > 0$ маємо:

$$\frac{d\lambda_{0i}}{d\sigma_m} > - \frac{\lambda_{0i} (\lambda^2 - \lambda_{0i}^2)}{2B_i \lambda^2} \frac{dB_i}{d\sigma_m}. \quad (4.7)$$

Отже за характером змін показників заломлення під впливом одновісного тиску можна встановити характер змін осциляторів, що визначають рефрактивні властивості кристала. Загалом анізотропія електронної поляризованості відповідає анізотропії показників заломлення ($\alpha_x > \alpha_z > \alpha_y$) (табл. 4.1).

Одновісне механічне навантаження принципово не змінює характеру температурної залежності α_i . Змін зазнають лише величини температурних коефіцієнтів $\partial\alpha_i/\partial\lambda$ та стрибків $\delta\alpha_i$ у випадку ФП у полярну фазу: $\delta\alpha_i \sim 0,5-2 \cdot 10^{-26} \text{ см}^3$.

Враховуючи дані результати, визначено внески від спонтанної деформації та електронної поляризованості в температурні зміни показників заломлення.

Установлено, що внески від спонтанної деформації становлять $\sim 25\text{--}35\%$ в парафазі і $75\text{--}85\%$ в полярній фазі. Відповідно внески від електронної поляризованості в температурні зміни показників заломлення складають $65\text{--}75\%$ в парафазі та $15\text{--}25\%$ в полярній фазі.

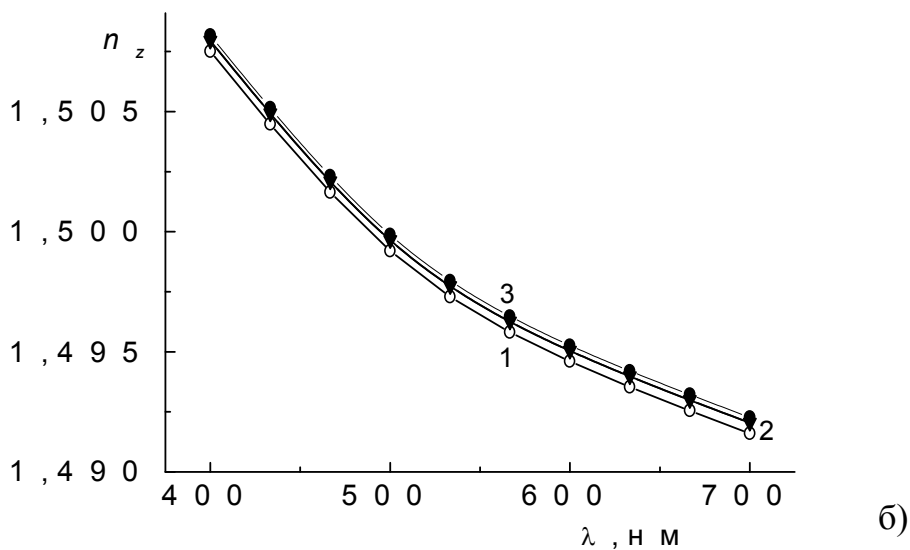
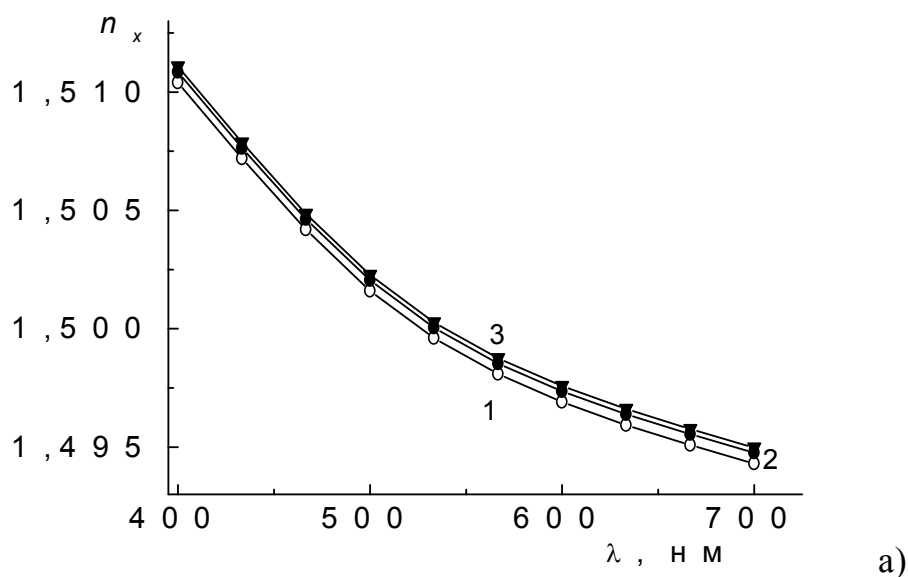


Рис. 4.1. Дисперсія $n_x(\lambda)$ (а) і $n_z(\lambda)$ (б) кристалів K_2SO_4 для різних напрямів одновісного стискання: 1 – $\sigma_m = 0$, 2 – $\sigma_z = 60$ бар, 3 – $\sigma_x = 60$ бар.

Таблиця 4.1

Баричні залежності електроної поляризованості α_i , питомої рефракції R_i ($\lambda = 500\text{nm}$) і параметрів ефективних осциляторів одноосциляторної формули Зельмейєра для кристалів K_2SO_4 за температури $T = 294\text{ K}$ [113]

Параметри	$\sigma_m = 0$ бар	$\sigma_x = 200$ бар	$\sigma_y = 200$ бар	$\sigma_z = 200$ бар
$\alpha_x \times 10^{24}, \text{ см}^3$	7,642	7,662	7,682	7,683
$\alpha_y \times 10^{24}, \text{ см}^3$	7,588	7,620	7,592	7,612
$\alpha_z \times 10^{24}, \text{ см}^3$	7,608	7,612	7,632	7,611
$R_x, \text{ см}^3$	19,402	19,421	19,423	19,451
$R_y, \text{ см}^3$	19,275	19,298	19,279	19,289
$R_z, \text{ см}^3$	19,302	19,321	19,339	19,330
$\lambda_{0x}, \text{ нм}$	91,130	91,185	91,235	91,256
$\lambda_{0y}, \text{ нм}$	90,329	91,392	90,521	91,026
$\lambda_{0z}, \text{ нм}$	90,332	90,832	91,523	91,421
$B_x \times 10^6, \text{ нм}^{-2}$	146,175	146,021	146,002	145,992
$B_y \times 10^6, \text{ нм}^{-2}$	147,527	147,532	147,529	148,023
$B_z \times 10^6, \text{ нм}^{-2}$	148,033	149,001	148,563	148,365

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

$$(\Delta l/l_0)_i = s_{im}\sigma_m, \quad (4.8)$$

де Δ/l_0 – коефіцієнти відносного видовження, а s_{im} – елементи тензора пружної піддатливості. Для тисків $\sigma_m \sim 200$ бар і $s_{im} \sim 10^{-6}$ бар⁻¹ знаходимо, що $\Delta/l_0 \sim 10^{-4}$.

Виходячи з (4.5), отримаємо співвідношення:

$$\frac{dR}{d\sigma} = - \left(\frac{\mu}{\rho^2} \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \frac{d\rho}{d\sigma} \right)_n + \left(\frac{\mu}{\rho} \frac{6n}{(n^2 + 2)^2} \frac{dn}{d\sigma} \right)_N, \quad (4.9)$$

яке дозволяє оцінити внески в баричні зміни R_i від доданків з похідними $\frac{\partial \rho}{\partial \sigma}$ і

$\frac{\partial n}{\partial \sigma}$, якщо б можна було забезпечити сталість n і N під час відповідного експерименту. Якщо нехтувати такою особливістю експерименту, то використовуючи чисельні дані: $\mu = 174$ г/моль, $\rho \sim 2,66$ г/см³, $\frac{\partial \rho}{\partial \sigma} \cong s_{im} = 0,4 \cdot 10^{-10}$ бар⁻¹, $n_i = 1,5$ і $\frac{\partial n}{\partial \sigma} \cong 5 \cdot 10^{-6}$ бар⁻¹, отримаємо для першого доданку $2 \cdot 10^{-4}$ бар⁻¹, для другого – $4,8 \cdot 10^{-4}$ бар⁻¹, тобто геометричний фактор становить ~ 30 % від загального баричного приросту R .

На основі формули Зельмейєра з одним осцилятором можна отримати наступні внески у баричні зміни показників заломлення:

$$\begin{aligned} \frac{\partial n}{\partial \sigma} &\cong \frac{1}{2n} \cdot \frac{e^2}{\pi m c_0^2} \left\{ \frac{\lambda^2 \lambda_0^2}{\lambda^2 - \lambda_0^2} \left[f \frac{\partial N}{\partial \sigma} + N \frac{\partial f}{\partial \sigma} \right] + \frac{2Nf\lambda_0\lambda^4}{(\lambda^2 - \lambda_0^2)^2} \frac{\partial \lambda_0}{\partial \sigma} \right\} = \\ &= 0,03 \frac{\partial f}{\partial \sigma} + 10^{-7} f + 3 \cdot 10^{-6} f \frac{\partial \lambda_0}{\partial \sigma} \end{aligned} \quad (4.10)$$

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

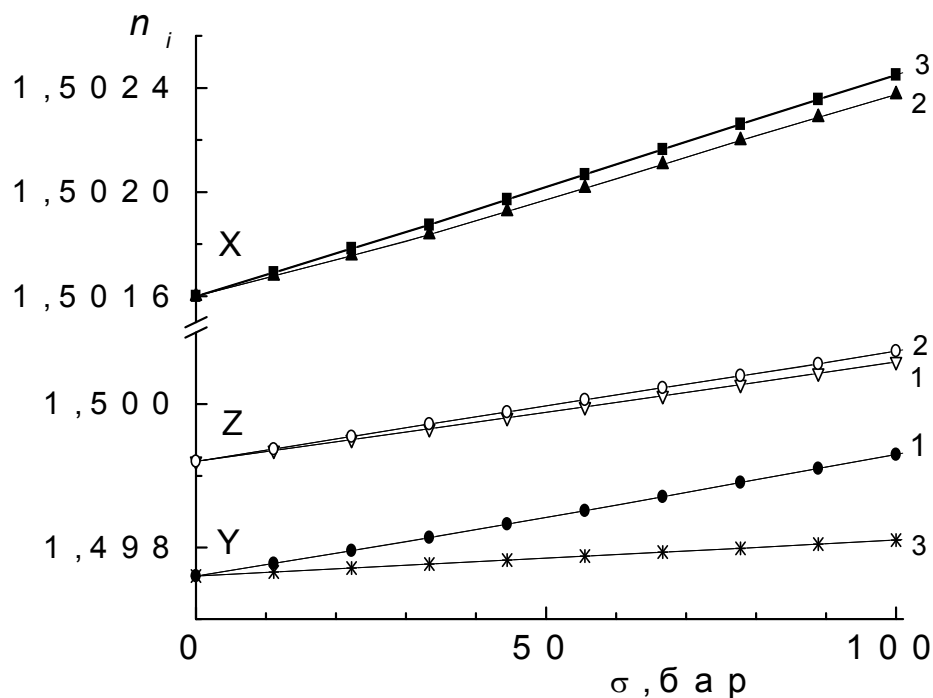


Рис. 4.2. Баричні залежності показників заломлення кристалів K_2SO_4 за кімнатної температури і $\lambda = 500$ нм: 1 – σ_x , 2 – σ_y , 3 – σ_z .

Баричні зміни показників заломлення n_i дають можливість оцінити зміни ширини забороненої зони відповідно зі співвідношенням Мосса [114]:

$$n^4 E_g = \text{const}, \quad (4.11)$$

звідки випливає, що

$$\frac{\partial E_g}{\partial \sigma} = -\frac{4}{n} E_g \frac{\partial n}{\partial \sigma}. \quad (4.12)$$

За баричними змінами n_i ($\frac{\partial n}{\partial \sigma} \sim 10^{-6}$ бар $^{-1}$ (рис. 4.2), $n_i \sim 1,5$ та $E_g \sim 7.6$ eВ)

оцінено відповідні зміни ширини забороненої зони $\frac{\partial E_g}{\partial \sigma} \sim 2 \cdot 10^{-5}$ eВ/бар.

На рис. 4.3 показано температурні залежності показників заломлення кристалів СК. Видно, що числові значення $n_i(T)$ різко зменшуються у разі підвищення температури і наближенні до точки ФП, а у високотемпературній парафазі кристал стає оптично одновісним ($n_x(\lambda, T) = n_y(\lambda, T)$, $|\partial n_z / \partial T| > |\partial n_{y,x} / \partial T|$).

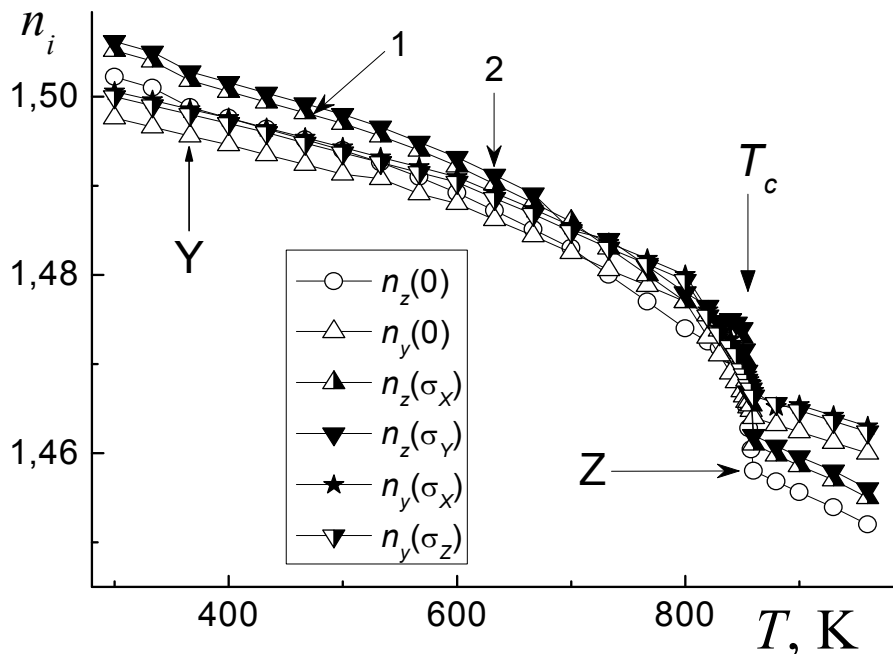


Рис. 4.3. Температурні залежності показників заломлення n_y і n_z механічно вільних (світлі символи) і одновісно затиснутих (темні і напівтемні символи; 1 – $\sigma_x = 200$ бар, 2 – $\sigma_y = 200$ бар) кристалів K_2SO_4 при $\lambda = 500$ нм.

На рис. 4.4 показані детальніші температурні залежності показників заломлення n_x і n_z в околі точки ФП [115]. Бачимо, що в діапазоні 853–860 К в кристалі СК існує проміжна фаза, в якій кристал залишається оптично

двовісним, але дещо з іншими температурними параметрами, порівняно зі сегнетофазою. Так, у проміжній фазі залежності $n_i(T)$ характеризуються крутішим нахилом: для n_z під впливом напруження σ_x маємо наступні абсолютні величини термооптичних коефіцієнтів: $\partial n_i / \partial T = 2,2 \cdot 10^{-4}$, $19,9 \cdot 10^{-4}$ і $2,3 \cdot 10^{-4}$ відповідно для парафазы, проміжної фазы і сегнетофазы. В умовах відсутності зовнішніх напружень проміжна фаза займає діапазон 853–860 К (ширина діапазону $\Delta T_{\text{int}} \approx 7$ К).

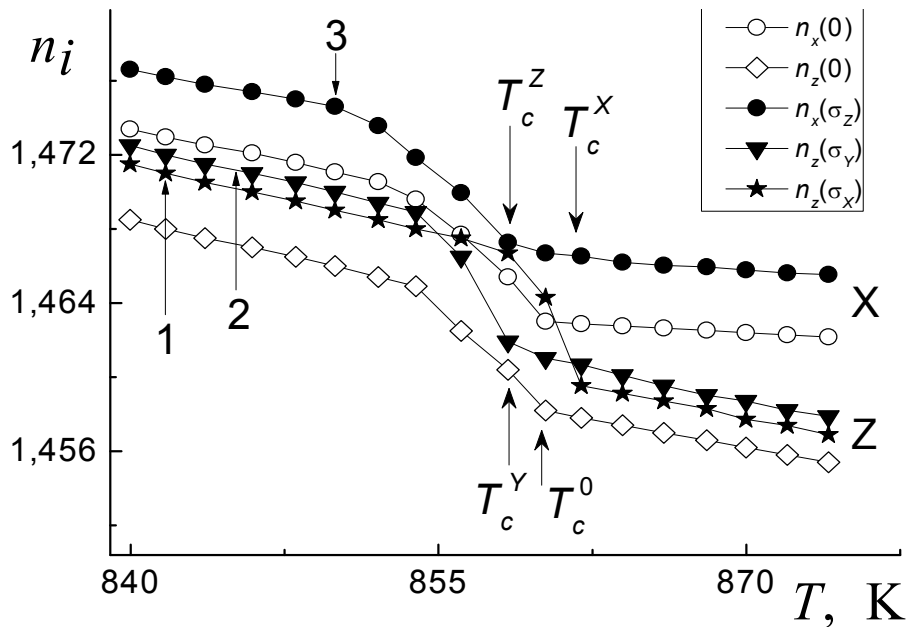


Рис. 4.4. Температурні залежності показників заломлення n_x і n_z поблизу ФП параелектрична-сегнетоеластична фази механічно вільних (світлі символи) і одночасно затиснутих (темні символи; 1– $\sigma_x = 200$ бар, 2 – $\sigma_y = 200$ бар, 3 – $\sigma_z = 200$ бар) кристалів K_2SO_4 при $\lambda = 500$ нм.

Одночасні напруження не змінюють характеру залежностей $n_i(T)$, але суттєво зміщують точку ФП. Так, напруження $\sigma_x = 200$ бар підвищує

температуру ФП ($T_c^X = 863,1 \text{ K}$), тоді як напруження, прикладені вздовж осей Y і Z, зміщують її в бік нижчих температур ($T_c^Y = 858,1 \text{ K}$ і $T_c^Z = 858,2 \text{ K}$).

З рис. 4.4 видно, що одновісні напруження впливають на температурний діапазон існування проміжної фази в кристалі СК. Так, за тисків $\sigma_x = 200$ бар дану фазу спостерігали в інтервалі 856–863 К ($\Delta T_{\text{int}} \approx 7 \text{ K}$), а за тисків σ_y і $\sigma_z = 200$ бар – в інтервалах 851–858 К ($\Delta T_{\text{int}} \approx 7 \text{ K}$) і 850–858 К ($\Delta T_{\text{int}} \approx 8 \text{ K}$), відповідно. Існування такого діапазону зумовлено тим, що поблизу ФП локально можуть виникати і зникати ділянки „неправильної” (відносно даного домену сегнетофази) структури, а також тим, що процес упорядкування орієнтації тетраєдрів у міру пониження температури часто відбувається в декілька етапів. Це проявляється в послідовностях частково або повністю упорядкованих фаз, які зв’язані або не зв’язані між собою симетрійними співвідношеннями група–підгрупа.

Розглянемо тепер спонтанні прирости показників заломлення $\delta n_i(T)$ для кристалів СК. Приклади залежностей $\delta n_i(T)$ для окремих напрямів поширення світла і механічних напружень наведено на рис. 4.5.

З точки зору теорії Ландау, якщо прийняти до уваги симетрію вихідної фази кристалів СК і дозволений симетрією зв’язок між показниками заломлення і параметром порядку ρ ($\delta n_i \propto \rho^2$), можна записати наступним чином $\delta n_i(t) \sim |t|^{2\beta}$. Побудувавши залежність $\delta n_i(t)$ в подвійному логарифмічному масштабі, можна знайти критичний індекс β параметра порядку ФП. Однак помилково включати в даний аналіз діапазони істотних флуктуацій поблизу T_c і проміжної фази, де похідна n_i має особливості. Тут теорія Ландау стає дещо неточною.

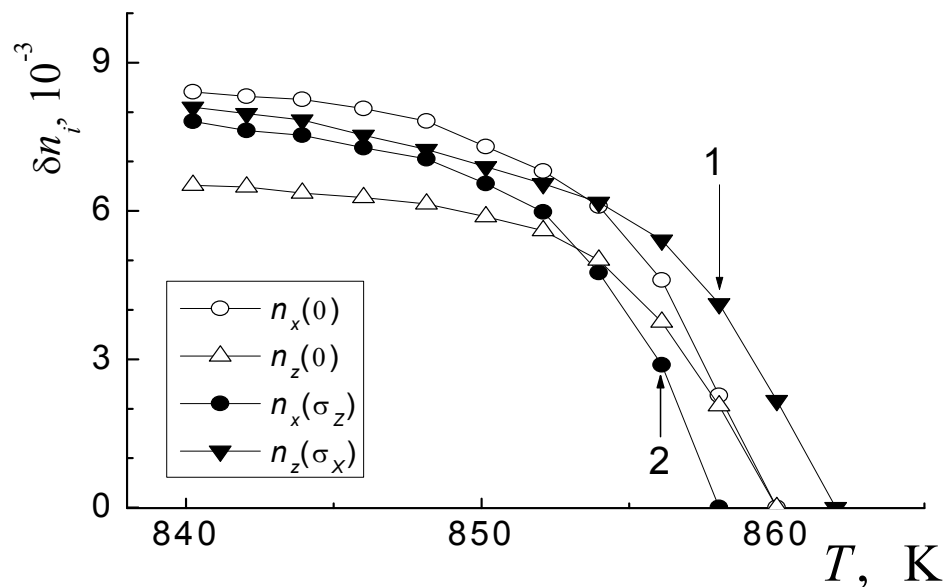


Рис. 4.5. Температурні залежності спонтанних приростів δn_i показників заломлення механічно вільних (світлі символи) і одновісно затиснутих (темні символи; 1 – $\sigma_x = 200$ бар, 2 – $\sigma_z = 200$ бар) кристалів K_2SO_4 при $\lambda = 500$ нм.

Визначений таким чином критичний індекс β дорівнює $0,17 \pm 0,05$. Зміни параметра β в умовах прикладання одновісних напружень σ_x , σ_y і σ_z 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. Раніше для механічно вільних кристалів СК було отримано значення $\beta \approx 0,19$, що добре узгоджується з нашими результатами. Загалом вищенаведені величини β приблизно відповідають значенню $\beta = 1/4$, яке випливає з теорії Ландау для ФП в кристалах СК, близького до трикритичної точки [116]. Практика показує [117 - 119], що в таких випадках вивчення показника заломлення або двопронезаломлення часто дає величини порядку $\beta = 0,15 - 0,20$. Тобто, за межами області проміжної фази і області впливу критичних флуктуацій і дефектів ФП в кристалах СК поводитья практично згідно класичної теорії.

4.3. Зміна показників заломлення в кристалах LiRbSO₄

Дослідження дисперсійних залежностей показників заломлення кристалів ЛРС за кімнатної температури показало, що в спектральній ділянці 250...850 нм дисперсія $n_i(\lambda)$ нормальна і з наближенням до краю поглинання різко зростає [130, 131].

Показано, що заміщення в підґратці катіонів $\text{Rb}^+ \rightarrow \text{K}^+$ приводить до зростання n_i в середньому на 0,008...0,010. Зменшення λ_{01} при такому заміщенні, вказує на зміщення ефективного центра УФ смуги в короткохвильову ділянку спектру на $\sim 2...3$ нм і викликає незначне збільшення $dn/d\lambda$ у видимій ділянці спектра. Порівняння отриманих результатів з аналогічними даними для кристалів K_2SO_4 , LiKSO_4 і Rb_2SO_4 [14, 132, 133] показують, що заміщення $\text{Li}^+ \rightarrow \text{K}^+$ і $\text{Li}^+ \rightarrow \text{Rb}^+$ приводить до зменшення n_i в середньому на 0,02 і 0,03 і незначної зміни λ_{01} , λ_{02} , B_1 і B_2 .

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

Цікаво відмітити, що хоча електронні поляризованості і питомі рефракції кристалів LiRbSO_4 є дещо більшими тих же величин кристалів K_2SO_4 , але показники заломлення кристалів K_2SO_4 значно більші від показників заломлення кристалів LiRbSO_4 . В середньому, катіонне заміщення $\text{K}^+ \rightarrow \text{Li}^+$ приводить до збільшення електронної поляризованості на $1,3...1,4 \cdot 10^{-24} \text{ см}^3$, а $\text{Rb}^+ \rightarrow \text{Li}^+$ – на $0,3...0,5 \cdot 10^{-24} \text{ см}^3$. Тобто, катіон Li^+ через мале значення іонного радіуса і атомної ваги несуттєво впливає на електронну підсистему кристалів. Розраховані повні рефракції кристалів LiRbSO_4 добре узгоджуються зі сумою окремих рефракцій:

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

і показують, що катіони Li^+ дають вклад 1%, Rb^+ – 25% в загальну рефракцію досліджуваних кристалів.

Результати вимірювань показників заломлення кристала LiRbSO_4 показано на рис. 4.6. Встановлено, що у високотемпературній фазі I залежності $n_i(T)$ лінійні: $dn_x/dT = 1,35 \cdot 10^{-5} \text{ К}^{-1}$, $dn_y/dT = 0,79 \cdot 10^{-5} \text{ К}^{-1}$, $dn_z/dT = 1,55 \cdot 10^{-5} \text{ К}^{-1}$. Перехід у несумірну фазу є за температури $T_i = 477 \text{ К}$. У НФ виявлені значні температурні зміни n_i : $dn_x/dT = 15,55 \cdot 10^{-5} \text{ К}^{-1}$, $dn_y/dT = 8,2 \cdot 10^{-5} \text{ К}^{-1}$, $dn_z/dT = 10,5 \cdot 10^{-5} \text{ К}^{-1}$. У разі подальшого пониження температури до 458 К відбувається ФП у сумірну фазу, який супроводжується стрибкоподібними змінами n_i : $\delta n_x = 3,1 \cdot 10^{-4}$, $\delta n_y = 1,5 \cdot 10^{-4}$, $\delta n_z = 2,1 \cdot 10^{-4}$, що свідчить про ФП 1-го роду.

ФП з сегнетофази IV у низькотемпературну парафазу V відбувається за температури 439 К і також є ФП 1-го роду: ($\delta n_i = -3,5 \cdot 10^{-4}$, $2,5 \cdot 10^{-4}$ і $3,0 \cdot 10^{-4}$ (для X-, Y- і Z-напрямків, відповідно)) з величиною температурного гістерезису $\sim 3,5 \text{ К}$. Характерним у змінах $n_i(T)$ в парафазі V є те, що вони нелінійні – тобто низькотемпературна фаза не є чисто параелектричною.

З рис. 4.6 також видно, що одновісні тиски зміщують точки ФП кристалів ЛРС. Так під час дії тиску $\sigma_x = 200 \text{ бар}$ точки ФП зміщуються у бік нижчих температур: ФП сегнетоелектрична–парафази на 3,1 К ($T_4^X = 435,9 \text{ К}$); ФП сумірна–сегнетофаза – на 2,1 К ($T_3^X = 455,9 \text{ К}$); ФП НФ – СФ – на 1,3 К ($T_{c1}^X = 473,7 \text{ К}$) і ФП парафаза–НФ – на 0,8 К ($T_i^X = 476,2 \text{ К}$).

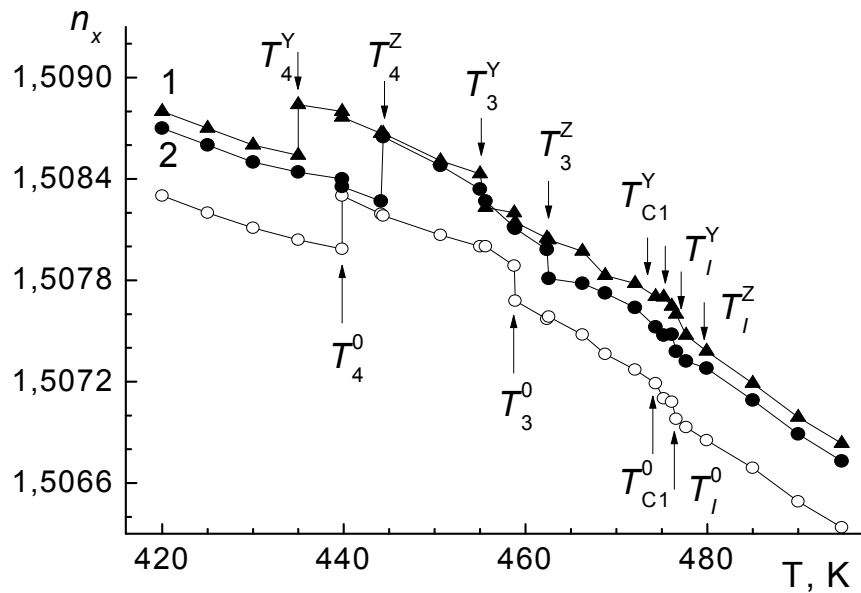


Рис. 4.6. Температурні залежності показника заломлення n_x в околі ФП несумірна – сумірна – сегнетоеластична – сегнетоелектрична фази кристалів LiRbSO_4 : світлі точки – механічно вільний кристал, темні точки одночасно навантажений кристал (1 – тиском $\sigma_y = 200$ бар, 2 – тиском $\sigma_z = 200$ бар).

Дія тисків $\sigma_y = 200$ бар також проводить до зміщення точок ФП в бік нижчих температур: $T_4^Y = 435,0$ К; $T_3^Y = 455,0$ К; $T_{C1}^Y = 473,7$ К; $T_i^Y = 476,2$ К. На відміну від попередніх, тиск $\sigma_z = 200$ бар зміщує точки ФП у бік вищих температур: $T_4^Z = 443,2$ К; $T_3^Z = 460,8$ К; $T_{C1}^Z = 476$ К; $T_i^Z = 477,4$ К.

Положення ФП параелектрична–несумірна–сумірна фази виявились менш чутливими до дії одноосісних тисків. Тиски σ_x і σ_y приводять практично до однакових зміщень точок ФП ПФ–НФ–СФ.

У таблиці 4.2 представлено коефіцієнти баричного зміщення точок ФП під впливом одноосісних тисків уздовж головних кристалофізичних напрямів кристалів ЛРС, а також сумарні коефіцієнти. Якщо розглянути сумарні

коефіцієнти зміщень точок ФП під дією одновісних тисків вздовж головних кристалофізичних напрямків, то виходить, що загалом точки ФП зміщуються у бік нижчих температур.

Таблиця 4.2

Коефіцієнти баричного зміщення точок ФП кристалів LiRbSO₄

ФП напрям стискання	T_4	T_3	T_{c1}	T_i
X	- 0,0155	- 0,0105	- 0,0065	- 0,004
Y	- 0,02	- 0,015	- 0,006	- 0,005
Z	+0,021	+0,0014	+0,005	+0,008
Σ	- 0,0145	- 0,0115	- 0,0075	- 0,001

Оскільки баричні коефіцієнти зміщення точок ФП є різними, ($dT_{c1}/d\sigma_z > dT_i/d\sigma_z$), то можна очікувати, що під впливом тиску σ_z несумірна фаза кристала LiRbSO₄ буде звужуватись. При тисках $\sigma_z \sim 1000$ бар і температурі $T \sim 481$ К у кристалі зникне НФ і відбуватиметься ФП параелектрична–сегнетоеластична фази, обминаючи несумірну, тобто виникне “потрійна точка”. Одновісні тиски σ_x і σ_y , водночас, ведуть до розширення несумірної фази у бік нижчих температур. Окрім того, оскільки $dT_4/d\sigma_z = > dT_3/d\sigma_z > dT_{c1}/d\sigma_z$ то тиск σ_z також звужуватиме сегнетоелектричну і сумірну фази.

Екстраполяція прямих $T(\sigma_z)$ дала змогу встановити, що за тисків $\sigma_z \sim 2,71$ кбар і температури $T \sim 496$ К зникне сегнетоелектрична фаза – відбуватиметься ФП сумірна сегнетоеластична – парафази і при $\sigma_z \sim 2,13$ кбар і $T \sim 488$ К зникне сумірна сегнетоеластична фаза і відбуватиметься ФП несумірна – сегнетоелектрична фази.

Таку поведінку точок ФП можна зрозуміти, якщо проаналізувати структури даного кристала. Структура фази I є розупорядкованою відносно орієнтації тетраедричних (T) груп, які здійснюють лібраційні коливання великої амплітуди навколо псевдогексагональної осі c та осі b [134]. Базова комірка кристалу LiRbSO_4 містить два псевдогексагональних каркаси з тетраедрами SO_4 і LiO_4 . Атоми Rb займають положення вакантних центрів між двома каркасами. В каркасі кожен SO_4 -тетраедр є повернутим проти годинникової стрілки навколо осі c , а LiO_4 -тетраедр – за годинниковою стрілкою. Такий каркас для даного кристалу приймають за позитивний. Тоді для фази I характерним є безлад, тобто повороти " \pm " в кожному прошарку. Зроблено висновок, що у фазі II наймовірнішою є модуляція за рахунок поворотів T -груп або може мати місце статичний розподіл розмірів мікроділянок з різними співвідношенням кутів повороту в сусідніх прошарках. ФП у фазу III супроводжується частковим упорядкуванням структури так. Зрозуміло, що прикладання одновісних тисків уздовж осей a і b гальмуватиме повороти T -груп навколо осі c , тому що дані тиски затискатимуть елементарну комірку. Тоді умова термодинамічної рівноваги, що відповідатиме ФП матиме місце за нижчих температур і відповідно ФП парафаза–несумірна–сумірна фази зсуватиметься у бік нижчих температур при дії тисків σ_x і σ_y . Зміщення точок ФП у бік вищих температур при дії σ_z , очевидно, зумовлено тим, що даний тиск сприяє упорядкуванню тетраедричних груп, яке під час даних ФП відбувається головно в площині (ab) .

Баричні коефіцієнти зміщення точок ФП: III–IV–V є дещо більшими, ніж відповідні коефіцієнти для ФП I–II. Це зумовлено тим, що тиски σ_x і σ_y перешкоджають не лише поворотам T -груп навколо осі c , але і їхнім упорядкуванням у площині (ac) , хоча характер їхньої поведінки не змінюється. З таблиці 4.2 бачимо, що сумарний коефіцієнт баричного зміщення точок ФП є від'ємним.

Отож, під час одночасної дії одновісних тисків у всіх трьох кристалофізичних напрямках домінуючим є процес «гальмування» поворотів Т-груп і перешкоджання їхнього впорядкування, тобто точки ФП зсуваються в бік нижчих температур.

Баричне зміщення точок ФП в кристалі ЛРС в деякій мірі корелює з результатами впливу заміщення Rb→Cs в твердих розчинах LiRbSO₄ – CsRbSO₄ [135], де встановлено, що збільшення концентрації Cs зсуває точки ФП у бік нижчих температур і веде до зникнення деяких фаз. Зокрема, в сполучі Cs_{0,25}Rb_{0,75}LiSO₄ вже немає фаз II і IV, ФП фаза I – фаза III відбувається за температури $T = 255$ К. Можна припустити, що заміщення Rb→Cs в кристалі ЛРС адекватне створенню механічних напружень. Дані результати також якісно корелюють з результатами дослідження концентраційної фазової діаграми систем Cs_xRb_{1-x}LiSO₄ і Rb_{1-x}(NH₄)_xLiSO₄ в області малих концентрацій $x < 0,09$ [136]. Встановлено, що для першої сполуки при зростанні концентрації Cs звужується температурний діапазон існування фаз II і IV і понижуються температури ФП, так що при $x \approx 0,06$ ці фази зникають.

Використовуючи температурні залежності показників заломлення, розраховано температурні залежності електронних поляризованостей кристалу LiRbSO₄ (рис. 4.7).

Встановлено, що з пониженням температури α_i зменшується. Під час переходу в НФ виявлено незначний перегин кривих $\alpha_i(T)$. У НФ виявлено також значні температурні зміни α_z і α_y . Найсуттєвіші зміни електронних поляризованостей виявлені під час ФП за температури 439 К: $\Delta\alpha_x = 6 \cdot 10^{-25}$ см³, $\Delta\alpha_y = 8 \cdot 10^{-25}$ см³, $\Delta\alpha_z = 1 \cdot 10^{-25}$ см³. У фазі V величини $\alpha_i(T)$ для всіх трьох напрямків зменшується з температурою майже лінійно.

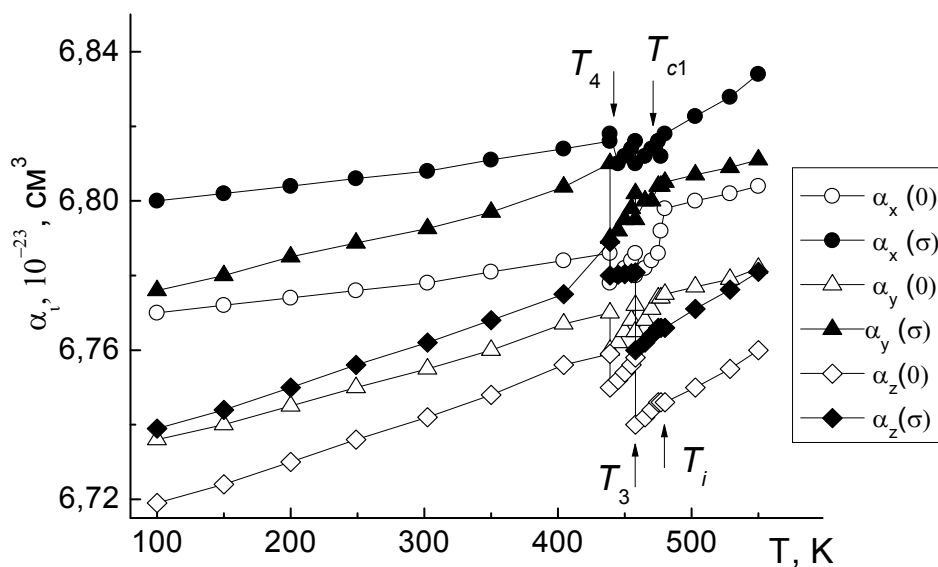


Рис. 4.7. Температурні зміни електронних поляризованостей кристалів LiRbSO_4 : світлі точки – механічно вільний, темні точки – одночасно навантажений кристал.

З графіка видно, що тиски $\sigma \sim 200$ бар збільшують α_i в середньому на $(2-5) \times 10^{-26} \text{ см}^3$, що за порядком величин співпадає з баричними змінами об'єму та лінійних розмірів зразка вздовж напрямку стиску, які можна отримати на основі закону Гука $(\Delta l/l_0)_i = s_{im}\sigma_m$.

Аналіз заломлювальних властивостей кристалів LiRbSO_4 показав, що зміни $n_i(T)$, обумовлені змінами електронної поляризованості, досягають у НФ – 75...80%, у сумірній – 15...30%, у сегнетофазі – 35...50%, а у парафазі – 40...60%. Незначний вклад електронної поляризованості в фазі III підтверджує той факт, що дана фаза одночасно є сегнетоеластичною, тому що вклад від спонтанної деформації в $n_i(T)$ складає 70...85%.

Аналіз внесків від різних ефектів в температурні зміни n_i кристалів LiRbSO_4 показав, що у НФ основний внесок (~60%) дає пружнооптичний ефект.

Внески від квадратичного електрооптичного ефекту є незначними і складають ~2%, що добре узгоджується з припущенням про практичну рівність нулю макроскопічного значення спонтанної поляризації P_c у НФ. Тоді як внески від параметра порядку в температурні зміни показників заломлення кристала ЛРС у НФ складають ~40%.

Тобто, у НФ кристала ЛРС значний вплив на формування температурних змін показників заломлення мають зміни параметрів елементарної ґратки, а також зміни параметра порядку, які, водночас, пов'язані зі зміною хвильового вектора модуляційної хвилі, виникненням солітонної ґратки і зміною густини солітонів.

У сумірній фазі внески від спонтанної поляризації залишаються майже незмінними, тоді як внески від спонтанної деформації незначно зростають (~60%). Внески від параметра порядку в сумірній фазі з пониженням температури спочатку залишаються також майже незмінними, а потім ($T \sim 467$ К) зменшуються до нуля за температури $T = 458$ К. Відповідно внески від спонтанної поляризації з пониженням температури зростають до 40%.

Тобто, у сумірній фазі зміни $n_i(T)$, насамперед визначаються температурними змінами спонтанної поляризації, а також залишковими внесками від солітонної структури.

ФП за температури 458 К супроводжується як різкою зміною δn_i , так і зростанням вкладів від квадратичного електрооптичного ефекту. У фазі III внески від спонтанної поляризації суттєво зростають (~55 - 60%), що підтверджує сегнетоелектричність даної фази. Внески від спонтанної деформації з пониженням температури поступово зменшуються до ~40%. Тобто, зміна з температурою спонтанної поляризації є визначальною в температурних залежностях показників заломлення в даній фазі.

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

Аналіз баричних і температурних залежностей λ_{0i} , B_{1i} і B_{2i} проведено на основі баричних і температурних залежностей показників заломлення $n_i(\sigma, T)$ досліджуваних кристалів.

На основі дисперсійної формули (4.2) можна оцінити внески УФ і ІЧ-осциляторів в $n_i(\lambda)$ за різних температур, у різних ділянках спектру і при різному механічному навантаженні:

$$\frac{dn_i(\lambda, T, \sigma)}{d\lambda} = -\frac{B_{1i}\lambda_{0i}^4\lambda}{n_i(\lambda^2 - \lambda_{0i}^2)^2} - \frac{\lambda B_{2i}}{n_i}, \quad (4.13)$$

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

$$\frac{dn_i(\lambda, T, \sigma)}{dT} = \frac{B_{1i}\lambda^4\lambda_{0i}}{n_i(\lambda^2 - \lambda_{0i}^2)^2} \frac{d\lambda_{0i}}{dT} + \frac{\lambda^2\lambda_{0i}^2}{2n_i(\lambda^2 - \lambda_{0i}^2)^2} \frac{dB_{1i}}{dT} - \frac{\lambda^2}{2n_i} \frac{dB_{2i}}{dT}. \quad (4.14)$$

Установлено, що для кристалів LiRbSO_4 у парафазі V величина λ_{0i} для всіх кристалофізичних напрямків залишається постійною майже до 350 К, потім дещо збільшується, зазнаючи незначних змін під час ФП за температури 439 К. У фазі IV температурні зміни λ_{0i} суттєво зростають. Температурний хід λ_{0i} у фазі III майже не змінюється. У НФ виявлено значну зміну λ_{0i} зі зростанням температури. У фазі I величина λ_{0y} зменшується з температурою, тоді як $\lambda_{0x,z}$ збільшуються. У всьому досліджуваному діапазоні спостерігаються наступні зміни положення центру УФ смуги поглинання: $\Delta\lambda_{0x} = 32,5 \text{ \AA}$, $\Delta\lambda_{0y} = 15,0 \text{ \AA}$, $\Delta\lambda_{0z} = 23,5 \text{ \AA}$. Тобто, найменша зміна λ_{0i} виявлена в Y-напрямку.

Подібні зміни виявлені й у поведінці $B_{1i}(T)$. У всьому досліджуваному температурному діапазоні B_{1i} зменшується. У кристалі LiRbSO_4 температурний хід $B_{1i}(T)$ відтворює температурний хід $n_i(T)$. У НФ B_{1i} майже не змінюються з температурою. Загальна зміна B_{1i} у всьому досліджуваному інтервалі становить $\sim 10\%$ (X-напряма), $\sim 7\%$ (Y-напряма) і $\sim 9\%$ (Z-напряма).

Внески від УФ осциляторів у дисперсійні зміни $n_i(\lambda)$ кристалів LiRbSO_4 і K_2SO_4 зменшуються при зростанні довжини хвилі. Для K_2SO_4 виявлено суттєву анізотропію внесків УФ і ІЧ осциляторів. Так за кімнатної температури внески у дисперсійні зміни n_i від ІЧ осциляторів для $\lambda = 700$ нм складають $71,1\%$ (X-напряма) і $86,9\%$ (Z-напряма). Зі зростанням температури внески від ІЧ осциляторів зменшуються, за температури 900 К вони становлять приблизно $8\ldots 12\%$. Причому виявлено вирівнювання внесків від УФ і ІЧ осциляторів для різних кристалофізичних напрямків. З пониженням температури анізотропія збільшується. За температури 100 К для $\lambda = 700$ нм домінуючими стають внески від ІЧ осциляторів в X- і Y-напрямах. При дії одновісного тиску внески від УФ осциляторів зменшуються, а від ІЧ – зростають. Так при тисках $\sigma_m \sim 200$ бар внески від ІЧ осциляторів становлять $12\ldots 15\%$.

У кристалах LiRbSO_4 внески від УФ осциляторів з підвищенням температури зростають, причому в області 300 нм вони є домінуючими у всьому температурному діапазоні ($98,1\ldots 98,9\%$). В області 700 нм внески від ІЧ осциляторів зменшуються від 45% до 9% . У даному кристалі не виявлено значної анізотропії внесків від УФ і ІЧ осциляторів. Зі зростанням тиску внески від ІЧ осциляторів зростають. Так в області 500 нм при зростанні тиску від 0 до 200 бар внески від ІЧ осциляторів зростають від $24,8\%$ до $32,8\%$.

В кристалах RbKSO_4 виявлено, що зі зростанням температури λ_{0i} нелінійно зростає а B_{1i} – зменшується. Під час ФП спостерігають зміщення у видимому ділянці спектру положення центру УФ смуги поглинання на

$\sim 0,6 \dots 0,9$ нм. У температурному інтервалі проведених вимірювань (77...600 К) положення центру УФ смуги поглинання зміщується на $\Delta\lambda_{0x} = 4,4$ нм, $\Delta\lambda_{0y} = 4,6$ нм, $\Delta\lambda_{0z} = 4,7$ нм у видиму ділянку спектру. Зміна B_{1i} становить 12...16%. У свою чергу, одновісні тиски $\sigma_i = 200$ бар зміщують λ_{0i} в короткохвильову ділянку спектру $\Delta\lambda_{0x} = 0,7 \dots 1,4$ нм, $\Delta\lambda_{0z} = 0,6 \dots 0,9$ нм (табл. 4.3). Зміна ефективної сила осцилятора в даному баричному діапазоні не перевищує 1 %. Отож, положення ефективних смуг поглинання є чутливішим до дії одновісних тисків, ніж ефективні сили відповідних осциляторів.

В таблиці 4.3 наведено результати аналізу внесків УФ і ІЧ осциляторів в зміни показників заломлення кристалів RbKSO_4 і K_2SO_4 . Видно, що за низьких температур домінуючими в 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. За кімнатної температури у всьому спектральному діапазоні дисперсія показників заломлення для кристалу K_2SO_4 майже повністю визначається УФ осциляторами, їхні внески становлять 96...98 %. У кристалі RbKSO_4 зменшення внесків від ІЧ осциляторів з підвищенням температури відбувається дещо повільніше. Так за кімнатної температури в районі 500 нм внески від ІЧ осциляторів 27...33 %. Під час наближення до ФП за температури 820 К дисперсія n_i майже повністю визначається УФ осциляторами (~97 %). Така поведінка внесків зумовлена існуванням точок ІЗД в даному кристалі за низьких температур. В кристалі RbKSO_4 точки ІЗД просуваються в область високих температур, що зумовлює значну конкуренцію внесків від ІЧ осциляторів.

Прикладання одновісних тисків приводить до зміни внесків у дисперсійні і температурні залежності $n_i(\lambda, T)$, причому дана зміна не завжди є однозначною.

Таблиця 4.3

Процентне співвідношення між внесками від ультрафіолетових та інфрачервоних осциляторів в температурні та спектральні зміни показників заломлення кристалів кристалів RbKSO₄ і K₂SO₄

K ₂ SO ₄ .							RbKSO ₄					
Нап рям	300 нм		500 нм		700 нм		300 нм		500 нм		700 нм	
	УФ	ІЧ	УФ	ІЧ	УФ	ІЧ	УФ	ІЧ	УФ	ІЧ	УФ	ІЧ
77 К												
X	90,9	10,0	45,5	44,5	19,9	80,1	87,2	12,8	37,6	62,4	18,4	81,4
Y	92,7	7,3	49,9	50,1	42,3	57,7	89,3	10,7	40,6	59,4	19,6	80,4
Z	89,6	10,4	43,8	56,2	18,6	81,4	88,8	11,2	41,4	58,6	21,3	78,7
190 К												
X	94,5	5,5	58,9	41,1	40,5	59,5	91,4	8,6	51,4	48,6	37,5	62,5
Y	96,8	4,2	62,7	37,3	58,8	41,2	90,3	9,7	56,7	43,3	37,9	62,1
Z	93,5	6,5	57,1	42,9	38,4	61,6	88,7	11,3	55,4	44,6	36,9	63,1
293 К												
X	97,5	2,5	88,6	11,4	75,7	24,3	94,3	5,7	68,9	31,1	56,7	43,3
Y	97,9	2,1	96,4	3,6	87,5	12,5	93,2	6,8	72,5	27,5	60,3	29,7
Z	96,1	3,9	86,8	13,2	72,4	37,6	91,7	8,3	66,8	33,2	53,6	46,7
450 К												
X	99,1	0,9	94,7	6,3	87,8	12,2	96,2	3,8	87,6	12,3	75,6	24,4
Y	99,4	0,6	95,0	5,0	88,3	11,7	95,3	4,7	85,7	14,3	73,5	26,5
Z	99,0	10,0	93,2	6,8	85,3	14,7	91,2	8,8	84,3	15,7	73,6	26,4

Так за низьких температур одновісний тиск σ_x , головню, приводить до зростання внесків від ІЧ осциляторів на 7...10%. З підвищенням температури зростання внесків від ІЧ осциляторів незначне - на 1...2%.

Одновісний тиск σ_z , водночас, приводить до зростання внесків від ІЧ осциляторів на 2...5%, яке з підвищенням температури також зменшується. Дана барична поведінка внесків від ІЧ і УФ під дією різних механічних навантажень зумовлена, насамперед, баричною залежністю точки ІЗД.

Для різних напрямів одновісного стискання точка ІЗД переміщається в різний спектральний діапазон, причому її існування у будь-якому випадку визначається конкуренцією ІЧ і УФ осциляторів.

Загалом, одновісні тиски приводять до незначного зростання внесків від ІЧ осциляторів, яке з підвищенням температури зменшується. Наприклад за низьких температур одновісний тиск σ_x , головню, приводить до зростання внесків від ІЧ осциляторів на 7–10 %. З підвищенням температури зростання внесків від ІЧ осциляторів незначне – на 1–2 %. Одновісний тиск σ_z приводить до зростання внесків від ІЧ осциляторів на 2–5 %, яке з підвищенням температури зменшується.

РЕЗУЛЬТАТИ ТА ВИСНОВКИ З РОЗДІЛУ 4

1. Показано, що одновісне стискання не змінює характеру, а лише величину дисперсії $dn_i/d\lambda$ кристалів K_2SO_4 , $RbKSO_4$ і $LiRbSO_4$. Встановлено, що збільшення показника заломлення під впливом одновісного тиску, головню, зумовлено зміною параметрів осциляторів (~74 %) за рахунок зміни ширини забороненої зони E_g і довгохвильового зміщення максимуму смуги УФ поглинання та густини ефективних осциляторів (~26 %) кристалів.

2. Показано, що результати, одержані для показників заломлення кристалів СК у широких температурних діапазонах, що включають область ФП, задовільно описують в рамках феноменологічного підходу першої флуктуаційної поправки до теорії Ландау. Причому принциповим є врахування впливу точкових структурних дефектів на поведінку $n_i(T)$ в околі порівняно малих відносних температур, а також дефектів типу „випадкове поле” S -типу.

3. Оцінено внески УФ і ІЧ осциляторів у дисперсійні, температурні та баричні зміни показників заломлення. Внески від УФ осциляторів з підвищенням температури зростають, причому в області 300 нм вони є домінуючими у всьому температурному діапазоні. Установлено, що прикладання одновісних тисків приводить до зміни внесків у дисперсійні і температурні залежності $n_i(\lambda, T)$: за низьких температур має місце зростання внесків від ІЧ осциляторів, у разі підвищення температури – воно незначне.

4. Виявлено суттєве баричне зміщення точки сегнетоеластичного ФП кристалів СК як в бік вищих (σ_x), так і нижчих температур (σ_y, σ_z). Така поведінка зумовлена впливом одновісних напружень на повертання та впорядкування тетраедрів SO_4^{2-} , які є визначальними за механізм ФП у даних кристалах.

5. Виявлено баричне зміщення температурного інтервалу проміжної фази поблизу ФП в кристалах K_2SO_4 .