

В.Й. СТАДНИК, О.З. КАШУБА, Р.С. БРЕЗВІН, І.М. МАТВІЙШИН, М.Я. РУДИШ

Львівський національний університет ім. Івана Франка

(Вул. Курила і Мефодія, 8, Львів 79005; e-mail: vasylstadnyk@ukr.net)

УДК 535.323, 535.53,
537.226, 548**ДВОПРОМЕНЕЗАЛОМЛЮЮЧІ ВЛАСТИВОСТІ
ОДНОВІСНО СТИСНУТИХ КРИСТАЛІВ K_2SO_4**

Досліджено вплив одновісного механічного навантаження $\sigma_m \leq 200$ бар на температурну (300–1000 К) залежність двопроменезаломлення Δn_i кристалів K_2SO_4 . Установлено, що одновісне навантаження не змінює характеру, а лише величину $d\Delta n_i/dT$. Виявлено суттєве баричне зміщення точки сегнетоеластичного ФП як в бік вищих (σ_x), так і нижчих (σ_y, σ_z) температур. Виявлено також баричне зміщення температурного інтервалу проміжної фази поблизу ФП.

Ключові слова: двопроменезаломлення, одновісне навантаження, фазовий перехід.

1. Вступ

Кристали сульфату калію (СК) K_2SO_4 – типові сегнетоеластики, в яких за температури $T = 860$ К має місце фазовий перехід (ФП) з високотемпературної параелектричної в орторомбічну сегнетоеластичну з просторовою групою симетрії $D_{2h}^{16} - Pmcn$ ($c_0 = 7,48$ Å, $b_0 = 10,07$ Å, $a_0 = 5,76$ Å, $Z = 4$ [1]). Дослідження дифракції X-променів [2] показало, що структура параелектричної фази кристалів СК є центро-симетричною з просторовою групою симетрії $D_{6h}^6 - P6_3/mmc$ ($c_1 = 7,90$ Å, $b_1 = 10,12$ Å, $a_1 = 5,84$ Å, $Z = 2$, при цьому $a_0 \parallel c_1$ [3]). Сегнетоеластичний ФП в кристалах СК відбувається через проміжну фазу (853–860 К) і є ФП I-го роду зі внесками II-го роду і зумовлений розм'якшенням акустичних коливань [4]. Авторами встановлено, що під час сегнетоеластичного ФП виникає поздовжня акустична мода, яка пов'язана з упорядкуванням груп SO_4^{2-} .

Раніше вимірювання дисперсійних залежностей показників заломлення $n_i(\lambda)$ і двопроменезаломлення $\Delta n_i(\lambda)$ за кімнатної температури показало, що в спектральній ділянці 250–800 нм дисперсія всіх $n_i(\lambda)$ є нормальною, з наближенням до краю поглинання різко зростає і її можна задовільно описати двоосциляторною формулою Зельмеєра [5].

За кімнатної температури кристал СК – оптично двовісний, додатний, з гострою бісектрисою, напрямленою вздовж осі Z , кут оптичних осей становить $2V = 60^\circ$ ($\lambda = 632,8$ нм) і 58° ($\lambda = 441,1$ нм).

Зі зростанням температури дисперсія $2V$ зменшується, а сам кут зростає і за температури 540 К проходить через 90° , а потім зменшується і при тому кристал змінює оптичний знак з додатного на від'ємний [6].

Незважаючи на значну зацікавленість кристалалами СК, в літературі практично відсутні дослідження впливу одновісних навантажень на температурні зміни параметрів їхньої оптичної індикатрици. Дослідження впливу механічних навантажень на спектральні залежності показників заломлення і двопроменезаломлення за кімнатної температури [7, 8] кристалів СК показало їхню баричну чутливість. Такі напруження загалом змінюють симетрію кристала і тим самим можуть впливати на досліджувані величини, а також дають можливість вибірково впливати на відповідні групи зв'язків і відповідні структурні одиниці, полегшуючи аналіз механізмів ФП.

Мета даної роботи – дослідження впливу одновісного навантаження на температурні зміни двопроменезаломлення Δn_i кристалів СК в ділянці фазового переходу.

Дослідження впливу одновісних навантажень на температурні зміни двопроменезаломлення проведено за відомою методикою [7, 9].

2. Результати та їх обговорення

На рис. 1 показані температурні залежності двопроменезаломлення кристала СК для $\lambda = 500$ нм для різних напрямків одновісного стискання. В сегнетоеластичній фазі залежності $\Delta n_i(T)$ нелінійні для всіх кристалологічних напрямків. Найзна-

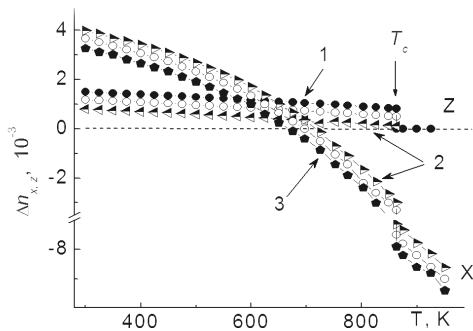


Рис. 1. Температурні залежності двоприменезаломлення $\Delta n_{x,z}$ кристалів K_2SO_4 для різних напрямків одновісного стиснення: 1 – $\sigma_x = 200$ бар; 2 – $\sigma_y = 200$ бар; 3 – $\sigma_z = 200$ бар

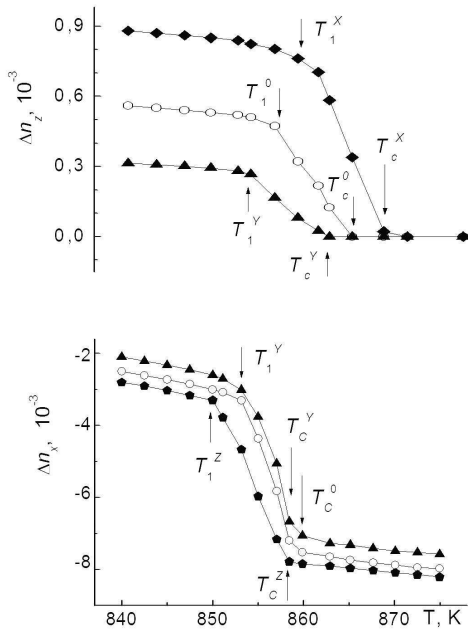


Рис. 2. Температурні залежності двоприменезаломлення кристалів K_2SO_4 в околі сегнетоеластичного фазового переходу для $\lambda = 500$ нм і різних значень одновісних напружень: 1 – $\sigma_x = 200$ бар; 2 – $\sigma_y = 200$ бар; 3 – $\sigma_z = 200$ бар

чніші зміни Δn_i виявлено для напрямків X і Y ($\partial \Delta n_{x,y} / \partial T \sim -2,5 \cdot 10^{-5} K^{-1}$), тоді як в напрямку Z вони є незначними ($\partial \Delta n_z / \partial T \sim -0,1 \cdot 10^{-5} K^{-1}$).

В області сегнетоеластичного ФП всі Δn_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 в кристалі СК є ФП 1-го роду з деякими внесками 2-го роду. Ділянка різких змін Δn_i становить

7 К і відповідає проміжній фазі, в якій $\partial \Delta n_i / \partial T \sim -50 \cdot 10^{-5} K^{-1}$. В параелектричній фазі $\Delta n_i(T)$ змінюється лінійно $\partial n_{x,y} / \partial T \sim -1 \cdot 10^{-5} K^{-1}$, тоді як $\Delta n_z = 0$, оскільки кристал стає оптично одновісним, $\Delta n_z = n_x = n_y$.

Установлено, що одновісні напруження σ_m ($m = X, Y, Z$) приводять до різних за величиною змін Δn_i . Так, за кімнатної температури і довжини світлової хвилі $\lambda = 500$ нм: $\delta(n_z) = 1,12 \cdot 10^{-4}$ і $-1,80 \cdot 10^{-4}$ для $\sigma_x = 100$ бар і $\sigma_y = 100$ бар, відповідно; $\delta n_x = 1,56 \cdot 10^{-4}$ і $1,89 \cdot 10^{-4}$ для σ_y і $\sigma_z = 100$ бар. Загалом, завжди одновісні напруження вздовж взаємно-перпендикулярних напрямків приводять до різних за величиною і знаком змін двоприменезаломлення. Криві $\Delta n_i(T)$, так само як і $\Delta n_i(\lambda)$, під впливом одновісних напружень якісно не змінюються, має місце незначна зміна величини дисперсії $\partial n_i / \partial \lambda$.

На рис. 2 наведено температурні залежності двоприменезаломлення кристалів в області ФП. Видно, що одновісні напруження не змінюючи характеру залежностей $\Delta n_i(T)$, суттєво зміщують точку ФП з парафазу в сегнетофазу. Так, напруження $\sigma_x = 200$ бар зміщує ФП в бік вищих температур ($T_c^X = 863,1$ К), тоді як напруження вздовж осей Y і Z – в бік нижчих температур ($T_c^Y = 858,1$ К і $T_c^Z = 858,2$ К). Сумарний коефіцієнт (аналог гідростатичного) баричного зміщення точки сегнетоеластичного ФП становить

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

Раніше подібні баричні зміщення точок фазових переходів, виявлені для низки ізоморфних до K_2SO_4 кристалів ($LiKSO_4, LiRbSO_4, (NH_4)_2SO_4$ [9–11]), пояснено впливом одновісних напружень на структуру кристалів і механізм фазових переходів. Установлено, що залежно від напрямку одновісного стиснення точки ФП даних кристалів можуть зміщуватись 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, *a* схематично показано структуру кристала СК у вихідній фазі. Положення кожного тетраедра задається стрілкою, яка відповідає вектору S–O, найближчому до осі *Z*. В парафазі тетраедр може займати два можливих положення “вгору-вниз”, які можуть відхилитись від осі *Z* в площинах симетрії *m* на деякий кут [13, 14].

Фазовий перехід з вихідної високотемпературної в низькотемпературну сегнетоеластичну фазу відноситься до типу порядок-непорядок. Упорядковуючим фрагментом структури є тетраедричні групи SO_4 . Повертання тетраедрів відбувається головно навколо осі *Z* в площині *XY*. Виявлені нами точки ФП в різні температурні боки під дією одновісних тисків вздовж трьох кристалографічних напрямків ми намагаємось пояснити або “гальмуванням” або “пришвидщенням” одновісними тисками повертання тетраедрів навколо осі *Z* (рис. 3, *b*).

Зміщення точок ФП під впливом одновісних навантажень зумовлено також впливом останніх на двійники, які виникають під час переходу кристала в сегнетоеластичний стан. Раніше [15, 16] було показано, що трійники кристалів СК можуть зміщуватись 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 стискаюче напруження вздовж осі *Z* в площині вихідної фази домену I приводить до зростання цього домену за рахунок інших. Повторюючи цю процедуру через 60° , можна монодоменизувати кристал у 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 Δn_i), а являють собою ніби поєднання ФП 1-го і 2-го роду. З рис. 2 видно, що значні зміни $\Delta n_i(T)$ відбуваються в проміжній фазі (853–860 К, $\Delta T_{\text{пром}} = 7$ К). Існування такої фази зумовлено тим, що поблизу ФП локально можуть виникати і зникати ділянки “неправильної” відносно до даного домену сегнетофазної структури, а також тим, що процес упорядкування орієнтації по мірі пониження температури часто проходить в

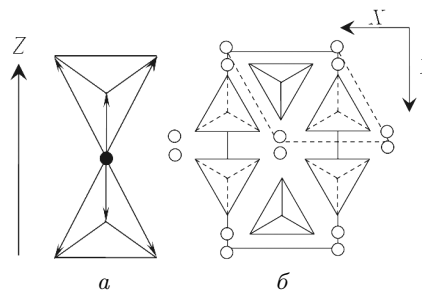


Рис. 3. Структура кристала K_2SO_4 у вихідній парафазі (*a*) (дрібними стрілками вказані можливі орієнтації SO_4^{2-} груп) і в сегнетофазі (*b*), світлі точки – атоми калію. Великі стрілки вказують напрямки кристалофізичних осей і відповідно – напрямки прикладання одновісних напружень

декілька етапів. Це проявляється в послідовностях частково або повністю впорядкованих фаз, які пов’язані або не пов’язані між собою симетрійними співвідношеннями група-підгрупа.

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

У роботі також досліджено температурні залежності комбінованих п’єзооптичних констант π_{im}^0 кристалів K_2SO_4 , використовуючи відоме співвідношення

$$\pi_{im}^0 = \frac{2\delta\Delta n_i}{\sigma_m} + 2s_{im}\Delta n_i,$$

де δn_i – отримані експериментально прирости двоприменезаломлення, як різниця між двоприменезаломленням механічно навантаженого і вільного кристалів, σ_m – величина прикладеного до кристала механічного напруження в напрямку, перпендикулярному до напрямку поширення світла, s_{im} – величини пружної піддатливості кристалів.

Як видно (рис. 4), п’єзоконстанти π_{12}^0 і π_{13}^0 , а також π_{31}^0 і π_{32}^0 мають різні знаки, що свідчить про те, що одновісні напруження вздовж взаємно перпендикулярних кристалофізичних напрямків приводять до різних за знаком змін двоприменезаломлення.

Установлено, що під час ФП п’єзоконстанти π_{im}^0 стрибкоподібно змінюються на величину $1,4...2,3 \times 10^{-11}$ м²/Н. В проміжній фазі також виявлено

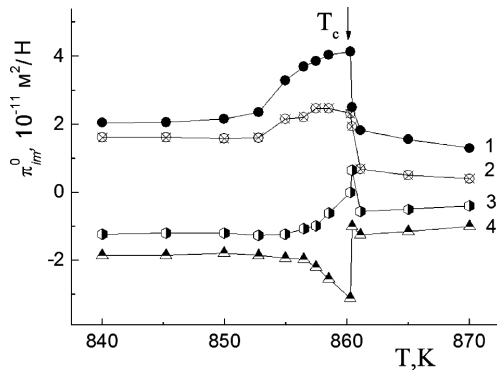


Рис. 4. Температурна залежність комбінованих п'єзооптичних констант кристалів K_2SO_4 в околі фазового переходу: 1 – π_{12}^0 ; 2 – π_{31}^0 ; 3 – π_{32}^0 ; 4 – π_{13}^0

аномальні зміни π_{im}^0 , які полягають в значному зростанні величини $d\pi_{im}^0/dT$.

Таким чином, у роботі досліджено вплив одно-вісних напружень вздовж головних кристалофізичних напрямків на температурні залежності дво-променезаломлення кристалів СК. Установлено, що одновісні напруження приводять до різних за величиною і знаком змін двопроменезаломлення, але при цьому криві $\Delta n_i(T)$ якісно не змінюються.

Виявлено суттєве баричне зміщення точки сегнетоеластичного ФП як в бік вищих температур (σ_x), так і нижчих температур (σ_y, σ_z), а сумарний коефіцієнт (аналог гідростатичного тиску) баричного зміщення точки ФП становить $-0,003$ К/бар. Виявлено баричне зміщення температурного інтервалу проміжної фази поблизу ФП. Така поведінка зумовлена впливом одновісних напружень на структуру кристала, а саме на повертання і впорядкування тетраедрів SO_4^{2-} , які є домінуючим механізмом фазового переходу в даному кристалі. В роботі також проаналізовано поведінку комбінованих п'єзооптичних констант в околі проміжної фази і фазового переходу.

1. A. Jonh and Mc.M. Ginnety, Acta Crystallogr B **28**, 2845 (1972).
2. A.J. Berg and F. Tuinstra, Acta Crystallogr B **34**, 3177 (1972).
3. M. Miyake and S. Iwai, Phys. Chem. Minerals **7**, 211 (1981).
4. H. Arnold and W. Kurtz, Ferroelectrics **25**, 557 (1980).
5. И.С. Желудев, В.М. Габа, Н.А. Романюк, З.М. Урсул, Известия АН СССР **7**, 386 (1986).
6. Н.А. Романюк, В.М. Габа, З.М. Урсул, В.И. Стадник, Оптика и спектроскопия **62**, 94 (1987).

7. В.И. Стадник, Н.А. Романюк, О.З. Чиж, Оптика и спектроскопия **102**, 514 (2007).
8. V.Yo. Stadnyk, M.O. Romanyuk, O.Z. Chyzh, and V.F. Vachulovych, Cond. Matter Phys. **10**, 45 (2007).
9. V.Yo. Stadnyk and M.O. Romanyuk, Ferroelectrics **317**, 255 (2005).
10. V.Yo. Stadnyk, M.O. Romanyuk, M.R. Tuzyak, and V.Yu. Kurlyak, Ukr. J. Phys. **54**, 587 (2009).
11. V.Yo. Stadnyk, O.S. Kushnir, R.S. Brezvin, and V.M. Gaba, Opt. Spektrosk. **106**, 614 (2009).
12. W. Eysel, H. Höfer, K. Keester *et al.*, Acta Crystallogr. B **41**, 5 (1985).
13. К.С. Александров, Б.В. Безносиков, Структурные фазовые переходы в кристаллах (Наука, Новосибирск, 1993).
14. Б.В. Безносиков, К.С. Александров, (Препринт АН СССР, Красноярск) 44 с.
15. Y. Makita, A. Sawada, and Y. Takagi, J. Phys. Soc. Jpn. **41**, 167 (1976).
16. A. Sawada, Y. Makita, and Y. Takagi, J. Phys. Soc. Jpn. **41**, 174 (1976).

Одержано 29.10.12

В.Й. Стадник, О.З. Кашуба,
Р.С. Брезвін, И.М. Матвишин, М.Я. Рудыш

ДВУЛУЧЕПРЕЛОМЛЯЮЩИЕ
СВОЙСТВА ОДНООСНЫХ СЖАТЫХ
КРИСТАЛЛОВ K_2SO_4

Р е з ю м е

Исследовано влияние одноосного механического напряжения $\sigma_m \leq 200$ бар на температурную (300–1000 К) зависимость двулучепреломления Δn_i кристаллов K_2SO_4 . Установлено, что одноосная нагрузка не меняет характера, а лишь величину $d\Delta n_i/dT$. Выведено существенные барические смещения точки сегнетоэластической ФП как в сторону высших (σ_x), так и низших (σ_y, σ_z) температур. Выведено также барические смещения температурного интервала промежуточной фазы вблизи ФП.

V.Yo. Stadnyk, O.Z. Kashuba,
R.S. Brezvin, I.M. Matviishyn, M.Y. Rudysh

BIREFRINGENCE PROPERTIES
OF UNIAXIALLY COMPRESSED K_2SO_4 CRYSTALS

S u m m a r y

The influence of the uniaxial mechanical pressure $\sigma_m \leq 200$ bar on the temperature dependence of the birefringence Δn_i in K_2SO_4 crystals in an interval of 300–1000 K has been studied. The uniaxial pressure was found to affect only the magnitude but not the behavior of $d\Delta n_i/dT$. A significant baric shift of the ferroelastic phase transition point toward higher (for σ_x) and lower (for σ_y and σ_z pressures) temperatures was observed, as well as a baric shift of the temperature interval, where the intermediate phase exists, near the phase transition point.