

ЕЛЕКТРОННА ПОЛЯРИЗОВНІСТЬ ОДНОВІСНО ЗАТИСНУТИХ КРИСТАЛІВ СУЛЬФАТУ КАЛІЮ

О. Кашуба, В. Стадник, І. Матвіїшин

*Львівський національний університет імені Івана Франка
вул. Кирила і Мефодія, 8, 79005 Львів, Україна
vasylstadnyk@ukr.net*

Розраховано температурну й баричну залежність електронної поляризованості кристалів сульфату калію. З'ясовано, що збільшення електронної поляризованості під впливом одновісного тиску, головню, зумовлене зміною густини ефективних осциляторів кристалів і довгохвильового зміщення максимуму смуги ультрафіолетового поглинання. Виявлено суттєве баричне зміщення точки сегнетоеластичного фазового переходу у бік як вищих (σ_x), так і нижчих температур (σ_y , σ_z), а також температурного інтервалу проміжної фази поблизу фазового переходу в кристалах K_2SO_4 .

Ключові слова: електронна поляризованість, показники заломлення, одновісний тиск.

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

Сьогодні електронну поляризованість конденсованого стану речовини, зокрема кристалів, та її реакції на зовнішні впливи досліджено переважно експериментально, що значно зумовлене її інтегральною залежністю від багатьох чинників. Дослідження електронної поляризованості в широкій ділянці спектра і температур, її зміни під дією одновісного тиску та заміни елементів структури дає нову інформацію про визначальні чинники, що її формують.

Вивчення анізотропії поляризованості дає змогу зрозуміти таке: які зміни показників заломлення викликають спостережуване двозаломлення променя; як на них впливають зовнішні поля. Виникають і нові задачі: особливості параметричних змін точки інверсії знака двозаломлення (ІЗД) променя; особливості перехресних температурно-баричних, температурно-спектральних та барично-спектральних залежностей параметрів оптичної індикатриси. Особливо податливими щодо зовнішніх впливів є фазові переходи (ФП) кристалів [1].

Як об'єкт дослідження ми обрали кристал сульфату калію (СК) K_2SO_4 . Це типовий сегнетоеластик, у якому за температури $T = 860$ К відбуваються ФП з протофази 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, $Z = 4$ [2]). Дослідження дифракції X-променів [3] засвідчило, що структура протофази кристалів СК є центросиметричною 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, $Z = 2$, у цьому

разі $a_0 \parallel c_1$ [4]). Сегнетоеластичний ФП у кристалах СК відбувається через проміжну фазу (853–860 К), є ФП першого роду з внесками другого роду і зумовлений розм'якшенням акустичних коливань [5]. Автори з'ясували, 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 двозаломлення променя $\Delta n_i(\lambda)$ за кімнатної температури засвідчило, 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 [6].

Незважаючи на значну зацікавленість кристалами СК, у літературі практично не описано впливу одновісних навантажень на температурні зміни параметрів їхньої оптичної індикатриси. Дослідження впливу механічних навантажень на спектральні залежності показників заломлення і двозаломлення променя за кімнатної температури [7, 8] кристалів СК виявило їхню баричну чутливість. Такі напруження загалом змінюють симетрію кристала і можуть впливати на досліджувані величини, а також дають змогу вибірково впливати на відповідні групи зв'язків і відповідні структурні одиниці, полегшуючи аналіз механізмів ФП.

Наша мета – дослідження впливу одновісного навантаження на температурні зміни показників заломлення n_i та розрахунок електронної поляризованості одновісно затиснутих кристалів СК у ділянці ФП.

Температурні та спектральні залежності показників заломлення одновісно навантажених кристалів СК вивчали за відомими методиками [1].

З'ясовано, що в спектральній ділянці 300–700 нм дисперсія $n_i(\lambda)$ механічно вільних та затиснутих кристалів є нормальною і з наближенням до краю поглинання різко зростає. Одновісний тиск не змінює характеру кривих $n_i(\lambda)$, змінюється лише значення дисперсії $dn_i/d\lambda$.

Розглянемо зв'язок $n_i(\lambda, \sigma)$ з характеристиками кристала, які впливають з дисперсійної формули Зельмеєра

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

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

і формули Лорентц–Лоренца, яка описує рефракцію й електронну поляризованість:

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

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

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

З використанням отриманих залежностей $n_i(\lambda, \sigma)$ за формулами (1)–(4) розраховано електронну поляризованість (рис. 1) кристала СК. Визначені рефракції кристалів СК добре узгоджуються з 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^+ роблять незначний внесок ($\sim 17\%$) у загальну рефракцію досліджуваних кристалів. З'ясовано, що одновісні тиски ведуть, головню, до зменшення ефективної сили УФ осцилятора ($(0,2-0,5) \cdot 10^{-6} \text{ нм}^2$) і незначного зростання сили ІЧ осцилятора.

Виявлено, що збільшення абсолютного значення показника заломлення під дією тиску зумовлене зменшенням ефективної сили УФ осцилятора і зсувом ефективного центра УФ смуги поглинання в довгохвильову ділянку спектра, яка змінюється з коефіцієнтом $\partial\lambda_{0i}/\partial\sigma_m = 5-7 \cdot 10^{-3} \text{ нм/бар}$, і, відповідно, навпаки. Справді, якщо продиференціювати (1), то отримаємо

$$\frac{dn_i}{d\sigma_m} = \frac{1}{2n_i} \left\{ \frac{\lambda^2 \lambda_{0i}}{\lambda^2 - \lambda_{0i}^2} \left(\frac{dB_1}{d\sigma_m} \lambda_{01} + \frac{2B_1 \lambda^2}{\lambda^2 - \lambda_{01}^2} \frac{d\lambda_{01}}{d\sigma_m} \right) + \frac{\lambda^2 \lambda_{02}}{\lambda^2_{02} - \lambda^2} \left(\frac{dB_2}{d\sigma_m} \lambda_{02} - \frac{2B_2 \lambda^2}{\lambda^2_{02} - \lambda^2} \frac{d\lambda_{02}}{d\sigma_m} \right) \right\}. \quad (5)$$

Узято до уваги, що під впливом механічного навантаження відбувається зміна сил осциляторів, що приводить до зміщення відповідних центрів смуг поглинання.

Отже, за характером змін показників заломлення під впливом одновісного тиску можна визначити характер змін осциляторів, що визначають рефрактивні властивості кристала.

Загалом анізотропія електронної поляризованості відповідає анізотропії показників заломлення ($\alpha_x > \alpha_z > \alpha_y$) (див. рис. 1).

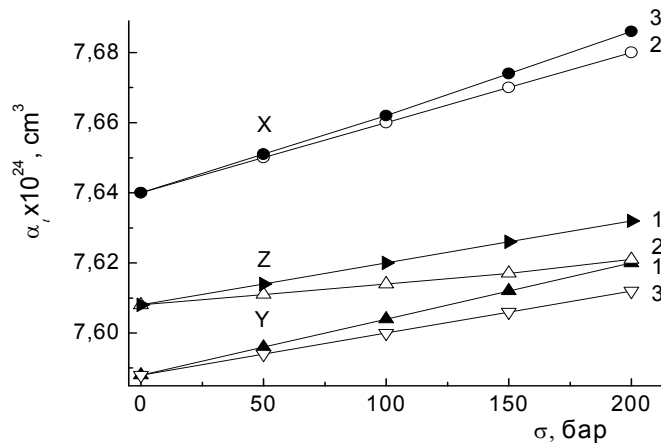


Рис. 1. Барична зміна електронної поляризованості для різних кристалічних напрямків кристалів СК під дією одновісних тисків:

1 – σ_x , 2 – σ_y , 3 – σ_z .

Одновісне механічне навантаження принципово не змінює характеру температурної залежності α_i . Змін зазнають лише температурні коефіцієнти $\partial\alpha_i/\partial\lambda$ та стрибки $\delta\alpha_i$ у випадку фазового переходу в полярну фазу: $\delta\alpha_i \sim 0,5-2 \cdot 10^{-26} \text{ см}^3$.

З урахуванням цих результатів визначено внески від спонтанної деформації та електронної поляризованості в температурні зміни показників заломлення. З'ясовано, що внески від спонтанної деформації становлять $\sim 25-35\%$ у парафазі та $75-85\%$ у полярній фазі. Відповідно, внески від електронної поляризованості в температурні зміни показників заломлення дорівнюють $65-75\%$ у парафазі та $15-25\%$ у полярній фазі.

З рис. 1 бачимо, що тиски $\sigma \sim 200$ бар зумовлюють збільшення α_i в середньому на $(2-4) \cdot 10^{-26} \text{ см}^3$, що за порядком величин збігається з баричними змінами об'єму та лінійних розмірів зразка вздовж напрямку стиску, які можна отримати на підставі закону Гука: $(\Delta l/l_0)_i = s_{im}\sigma_m$, де $\Delta l/l_0$ – коефіцієнти відносного видовження; s_{im} – елемент тензора пружної піддатливості. Для тисків $\sigma_m \sim 200$ бар та $s_{im} \sim 10^{-6} \text{ бар}^{-1}$ знаходимо, що $\Delta l/l_0 \sim 10^{-4}$.

Дослідження температурних залежностей показників заломлення кристалів СК засвідчило, що числові значення $n_i(T)$ різко зменшуються в разі підвищення температури і з наближенням до точки ФП, а у високотемпературній парафазі кристал стає оптично одновісним ($n_x(\lambda, T) = n_y(\lambda, T)$, $|\partial n_z/\partial T| > |\partial n_{y,x}/\partial T|$).

Температурні вимірювання показників заломлення n_x і n_z в околі точки ФП доводять, що в діапазоні $853-860$ К у кристалі СК існує проміжна фаза, у якій кристал залишається оптично двовісним, однак з дещо іншими температурними параметрами порівняно з сегнетофазою. Наприклад, у проміжній фазі залежності $n_i(T)$ мають крутіший нахил: для n_z під впливом напруження σ_x маємо такі абсолютні величини термооптичних коефіцієнтів: $\partial n_z/\partial T = 2,2 \cdot 10^{-4}$, $19,9 \cdot 10^{-4}$ і $2,3 \cdot 10^{-4}$, відповідно для парафазі, проміжної фази і сегнетофазі. Без зовнішніх напружень проміжна фаза займає діапазон $853-860$ К (ширина діапазону $\Delta T_{\text{int}} \approx 7$ К) [7–9].

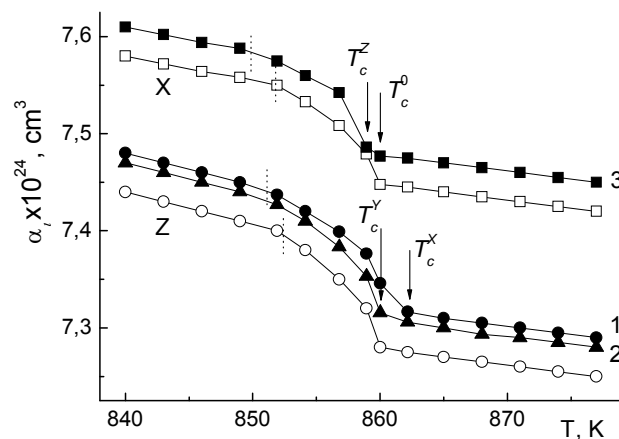


Рис. 2. Температурні залежності електронної поляризованості α_x і α_z поблизу ФП парафаз–сегнетоеластична фаза механічно вільних (світлі символи) і одновісно затиснутих (темні символи); 1 – $\sigma_x = 200$ бар, 2 – $\sigma_y = 200$ бар, 3 – $\sigma_z = 200$ бар, вертикальними штриховими лініями показано низькотемпературні межі існування проміжної фази) кристалів K_2SO_4 .

На рис. 2 показано температурні залежності електронної поляризованості механічно вільного та одновісно затиснутого кристала СК в околі сегнетоеластичного ФП, який охоплює проміжну фазу.

Одновісні напруження не змінюють характеру залежностей $\alpha_i(T)$, однак суттєво зміщують точку ФП, яку для механічно вільного кристала позначають як T_c^0 ($T_c^0 = 860,0$ К). Наприклад, напруження $\sigma_x = 200$ бар підвищує температуру ФП $T_c^X = 863,1$ К, тоді як напруження, прикладені вздовж осей Y і Z , зміщують її в бік нижчих температур ($T_c^Y = 858,1$ К і $T_c^Z = 858,2$ К).

З рис. 2 бачимо, що одновісні напруження впливають на температурний діапазон існування проміжної фази в кристалі СК. Наприклад, за тисків $\sigma_x = 200$ бар цю фазу спостерігали в інтервалі 856–863 К ($\Delta T_{\text{int}} \approx 7$ К), а при σ_y і $\sigma_z = 200$ бар – в інтервалах 851–858 К ($\Delta T_{\text{int}} \approx 7$ К) і 850–858 К ($\Delta T_{\text{int}} \approx 8$ К), відповідно. Існування такого діапазону зумовлене тим, що поблизу ФП локально можуть виникати і зникати ділянки “неправильної” (щодо цього домену сегнетофази) структури, а також тим, що процес упорядкування орієнтації тетраедрів зі зниженням температури часто відбувається в декілька етапів. Це виявляється в послідовностях частково або повністю впорядкованих фаз, які пов’язані або не пов’язані між собою симетрійними співвідношеннями група-підгрупа.

Баричні зміщення точки ФП можна пояснити впливом одновісних напружень на структуру кристалів і механізм фазових переходів.

Відомо, що зі зниженням температури через зменшення орієнтаційної рухливості тетраедричних груп (SO_4^{2-} або Т-група) гексагональна фаза кристала СК стає нестійкою і переходить в інший структурний тип [2]. Симетрію утвореної фази визначатимуть положення та взаємна орієнтація тетраедрів SO_4^{2-} у кристалічній ґратці.

ФП з вихідної парафази в орторомбічну сегнетоеластичну відносять до типу “лад-безлад”. Упорядкувальним фрагментом структури є Т-групи, і процес визначення їхніх взаємних орієнтацій займає достатньо широкий інтервал у сегнетофазі. Ця структура водночас не є повністю упорядкованою в області існування сегнетофази. В ній зберігаються лібраційні коливання Т-груп відносно їхніх середніх положень, які можна однаково ймовірно інтерпретувати як 50 % заселеність двох близьких орієнтаційних станів Т-груп або як достатньо сильні ангармонічні ефекти. В сегнетофазі одна з вершин кожної Т-групи напрямлена вздовж $-Z$, друга – вздовж $+Z$, а інші три вершини тетраедра SO_4^{2-} містяться в площині $(00Z)$.

З наведеного вище випливає: якщо напрям одновісного стискання збігається з напрямом обертання тетраедра SO_4^{2-} , то ФП відбуватиметься за вищих температур, якщо ж напрям обертання тетраедра є протилежним до напрямку прикладання одновісного стискання, то ФП відбуватиметься за нижчих температур. Оскільки повертання тетраедра SO_4^{2-} відбувається в площині (XY) , то зрозуміло, що в одному випадку (σ_x) точка ФП зміщується в бік вищих температур, а в іншому (σ_y) – у бік нижчих температур.

Зміщення точок ФП під дією σ_z у бік нижчих температур зумовлене тим, що повертання тетраедра відбувається навколо осі Z . Навантаження σ_z ніби затискає тетраедр і “утруднює” його перехід у новий термодинамічний стан.

Зміщення точок ФП під впливом одновісних навантажень зумовлене також впливом цих навантажень на двійники, які виникають під час переходу кристала в сегнетоеластичний стан. Раніше [10, 11] з'ясовано, що трійники кристалів СК можуть зміщуватися під впливом механічного навантаження і за певних, залежних від температури напружень в об'ємі однієї з компонент можуть виникати області іншої орієнтації. Значення критичних механічних навантажень зменшуються з підвищенням температури. Виконаний аналіз впливу механічних напружень на доменну структуру дав змогу порівняти енергії взаємодії трійника з зовнішніми напруженнями і довести, що стискувальне напруження вздовж осі Z у площині вихідної фази домену I приводить до зростання цього домену завдяки іншим. Повторюючи цю процедуру через 60° , можна монодоменізувати кристал у сегнетофазі, залишивши в зразку довільну з компонент трійника.

Отже, на підставі експериментально отриманих температурно-баричних залежностей показників заломлення розраховано температурну й баричну залежність електронної поляризованості кристалів СК. З'ясовано, що збільшення електронної поляризованості під впливом одновісного тиску, головню, зумовлене зміною параметрів осциляторів унаслідок зміни ширини забороненої зони і довгохвильового зміщення максимуму смуги УФ поглинання та густини ефективних осциляторів кристалів.

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

Зафіксовано баричне зміщення температурного інтервалу проміжної фази поблизу ФП у кристалах K_2SO_4 .

1. Стадник В. Рефрактометрія діелектричних кристалів з несумірними фазами / В. Стадник, В. Габа. – Львів : Ліга-Прес, 2010. – 348 с.
2. Александров К.С. Структурные фазовые переходы в кристаллах (семе́йства сульфата калия) / К.С. Александров, Б.В. Безносиков. – Наука : Новосибирск, 1993. – 286 с.
3. Berg A.J. The space group and structure of α - K_2SO_4 / A.J. Berg., F. Tuinstra // Acta Cryst. – 1978. – Vol. B34. – P. 3177–3181.
4. Miyake M. Phase transition of potassium sulphate, K_2SO_4 (III); thermodynamical and phenomenological study / M. Miyake, S. Iwai // Phys. Chem. Minerals. – 1981. – Vol. 7, N 2. – P. 211–215.
5. Arnold H. Londitional-acoustic soft mode in the phase transition of K_2SO_4 at $604^\circ C$ / H. Arnold, W. Kurtz // Ferroelectrics. – 1980. – Vol. 25, N 3. – P. 557–560.
6. Желудев И.С. Изменение показателей преломления K_2SO_4 при сегнетоэластическом фазовом переходе / И.С. Желудев, В.М. Габа, Н.А. Романюк, З.М. Урсул // Изв. АН СССР. – 1986. – Т. 7, № 2. – С. 386–390.
7. Романюк Н.А. Спектральные изменения оптических индикатрис кристаллов сульфата калия в диапазоне 300 – 1100 К / Н.А. Романюк, В.М. Габа, З.М. Урсул, В.И. Стадник // Оптика и спектроскопия. – 1987. – Т. 62, вып. 1. – С. 94–100.
8. Стадник В.И. Оптические свойства механически зажатых кристаллов K_2SO_4 / В.И. Стадник, Н.А. Романюк, О.З. Чиж // Оптика и спектроскопия – 2007. – Т. 102, № 3. – С. 514–520.

9. Кушнір О.С. Аналіз температурної поведінки показників заломлення кристалів K_2SO_4 і Rb_2SO_4 поблизу точок фазових переходів / О.С. Кушнір, М.О. Романюк, В.Й. Стадник, Р.Я. Шопя // Наук. вісник Ужгород. ун-ту. – 2009. – Вип. 24 – С. 92–98.
10. Makita Y. Brillouin Scattering Study of the Hexagonal-Orthorhombic Phase Transition in K_2SeO_4 / Y. Makita, A. Sawada, Y. Takagi // J. Phys. Soc. Japan. – 1980. – Vol. 49. – P. 429–430.
11. Perez-Mato J.M. Structural phase transitions in crystals with $P6_3mmc$ symmetry / J.M. Perez-Mato, J.L. Manes, M.J. Tello // J. Phys. C : Solid State Phys. – 1981. – Vol. 14, N 8. – P. 1121–1132.

THE ELECTRON POLARIZABILITY OF UNIAXIALLY CLAMPED OF POTASSIUM SULFATE CRYSTALS

O. Kashuba, V. Stadnyk, I. Matviishyn

*Ivan Franko National University of Lviv,
8 Kyrylo and Mefodij St., UA-79005 Lviv, Ukraine
vasylstadnyk@ukr.net*

The temperature and baric dependences of the electron polarizability of potassium sulfate crystal have been calculated. It is established that uniaxial pressures increases the electron polarizability, mainly because of the increase in the oscillator density and redshift of the ultraviolet absorption band maximum. It is found the substantial baric displacement of the ferroelastic phase transition point both in the side of higher (σ_x) and lower temperatures (σ_y , σ_z), and temperature interval of the intermediate phase, near-by phase transition in crystals K_2SO_4 .

Key words: electron polarizability, refractive indices, uniaxial pressure.

ЭЛЕКТРОННАЯ ПОЛЯРИЗУЕМОСТЬ ОДНООСНО ЗАЖАТЫХ КРИСТАЛЛОВ СУЛЬФАТА КАЛИЯ

О. Кашуба, В. Стадник, І. Матвишин

*Львовский национальный университет имени Ивана Франко
ул. Кирилла и Мефодия, 8, 79005 Львов, Украина
vasylstadnyk@ukr.net*

Рассчитано температурную и барическую зависимость электронной поляризуемости кристаллов сульфата калия. Установлено, что увеличение электронной поляризуемости под действием одноосного напряжения, в основном, обусловлено изменением плотности эффективных осцилляторов кристаллов и длинноволновым смещением максимума полосы ультрафиолетового поглощения. Обнаружено значительное барическое смещение точки сегнетоэластического фазового перехода в сторону как высших (σ_x), так и низших температур (σ_y , σ_z), а также температурного интервала промежуточной фазы возле фазового перехода в кристаллах K_2SO_4 .

Ключевые слова: электронная поляризуемость, показатели преломления, одноосное напряжение.

Стаття надійшла до редколегії 23.12.2012

Прийнята до друку 16.01.2013