

УДК 535.5; 535.327;535.012
PACS 78.20.Fm, 81.05.Xj, 78.20.Ci

РЕФРАКТИВНІ ПАРАМЕТРИ КРИСТАЛІВ $K_{1.75}[NH_4]_{0.25}SO_4$

П. Щепанський^{1,2}, В. Стадник¹, Р. Брезвін¹,
М. Рудиш^{1,2}

¹ Львівський національний університет імені Івана Франка
вул. Кирила і Мефодія, 8, 79005 Львів, Україна
e-mail: vasylstadnyk@ukr.net

² Академія імені Яна Длugoша в Ченстохові
вул. Армії Крайової, 13/15, 42-201 Ченстохова, Польща
e-mail: pavloshchepanskyi@gmail.com

В роботі досліджено рефрактивні характеристики, такі як дисперсія показників заломлення та двопронезаломлення, кристалів $K_{1.75}[NH_4]_{0.25}SO_4$. Встановлено вплив часткового ізоморфного заміщення $K \rightarrow NH_4$ на оптичні властивості кристалів. Виявлено ізотропну точку за кімнатної температури, яка відповідає рівності показників заломлення $n_x = n_y$ в близькій ГЧ ділянці спектру. З дослідження температурних змін двопронезаломлення, виявлено дві додаткові ізотропні точки, які є зміщеними у сторону нижчих температур, у порівнянні з відповідними в кристалі K_2SO_4 .

Ключові слова: дисперсія показника заломлення, дисперсія двопронезаломлення, ізотропна точка, інверсія знаку двопронезаломлення

1 Вступ

Відомо, що поява ізотропної точки (ІТ) чи точки інверсії знаку двопронезаломлення (ІЗД) є результатом температурно-спектральної деформації оптичної індикатриси, при якій, для певної довжини хвилі, при фіксованій температурі кристал зазнає переходу з оптично одновісного в ізотропний стан чи з оптично двовісного в одновісний стан.

Раніше ізотропні точки було виявлено в низці діелектричних кристалів-фероїків групи A_2BX_4 : K_2SO_4 , $LiKSO_4$, Rb_2SO_4 , $(NH_4)_2BeF_4$, $RbNH_4SO_4$, $RbKSO_4$, $LiNH_4SO_4$ [1-5], які охоплюють широкий температурний і спектральний діапазони. Дослідження в цій області були мотивовані можливістю використання кристалів з ІТ цієї групи, як датчиків температури і тиску [6-8].

Незважаючи на істотну кількість досліджених кристалів, багато з них володіють ІТ в незручній, для практичного застосування, області спектру і, практично,

всі зазнають фазових переходів при деяких температурах. Таким чином, для того, щоб розширити діапазон практично важливих матеріалів для термометрії і тискової сенсорики, важливим є пошук нових кристалів цієї групи з ІТ.

В межах описаного пошуку наша увага була привернута до системи $K_2SO_4 - [NH_4]_2SO_4$, яка, як відомо, утворює неперервний ряд твердих розчинів із загальною формулою $(K_x[NH_4]_{x-1})_2SO_4$, ($0 < x < 1$). Кристали цієї системи є механічно стійкими, мають високою температуру плавлення і не мають фазових переходів в широкій області температур, для ряду концентрацій x .

З іншого боку, враховуючи, що K_2SO_4 володіють ІТ, в рамках зазначеного питання, цікаво також дослідити вплив часткового ізоморфного заміни $K \rightarrow NH_4$ на вже відому температурну і спектральну ділянки існування ІЗД в кристалі. Оскільки катіонні заміщення призводять до змін параметрів оптичної індикатриси, можна очікувати, що це призведе до змін в спектральному і температурному діапазоні існування ІТ в залежності від процентного змішування речовин.

Оптичні характеристики сульфату калію, K_2SO_4 , і сульфату амонію, $[NH_4]_2SO_4$, кристалів добре вивчені [9-12]. Таким чином, ґрунтуючись на цих даних, досліджуючи проміжної сполуки з системи $(K_x[NH_4]_{x-1})_2SO_4$, можна пов'язати ефект структурного заміщення елементів на оптичні параметри монокристалів. Для досягнення вказаних цілей було вибрано кристал $K_{1.75}[NH_4]_{0.25}SO_4$.

Таким чином, ми представляємо дослідження спектральних залежностей показників заломлення і двоприменезаломлення, а також температурних змін двоприменезаломлення кристалів $K_{1.75}[NH_4]_{0.25}SO_4$ на предмет виявлення ізотропних точок. Дані кристали вирощено методом випаровування за температури $20^\circ C$. Вони мали вигляд видовжених шестикутників. Рефрактивні властивості досліджено відомими методиками [1-3].

2 Результати та обговорення

Дисперсійні залежності показників заломлення кристалів $K_{1.75}[NH_4]_{0.25}SO_4$ за кімнатної температури представлені на рис. 1. Як видно з рисунку, дисперсії $n_i(\lambda)$ є нормальними $dn_i/d\lambda < 0$ для всіх кристалофізичних напрямків і зростають в напрямку краю поглинання. Показники заломлення і їх дисперсія задовольняють наступні співвідношення $|n_y/d\lambda| > |n_{x,z}/d\lambda|$, $n_z > n_y > n_x$.

Для показників заломлення кристалів $K_{1.75}[NH_4]_{0.25}SO_4$ виконується класичне кристалооптичне правило: показники заломлення в напрямку перпендикулярному до площини оптичних осей приймають проміжні значення, а в напрямку бісектриси гострого кута між оптичними осями їх значення максимальні (це означає, що кристал «оптично додатній»). Використовуючи відоме співвідношення Лорентц-Лоренца:

$$\frac{n_i^2 - 1}{n_i^2 + 2} = \frac{4}{3}\pi N_0 \alpha_i = \frac{\rho}{\mu} R_i, \quad (1)$$

обраховано електронні поляризованості α_i і молярні рефракції R_i для головних кристалооптичних напрямків кристалу $K_{1.75}[NH_4]_{0.25}SO_4$ (ρ і μ - густина і молярна маса

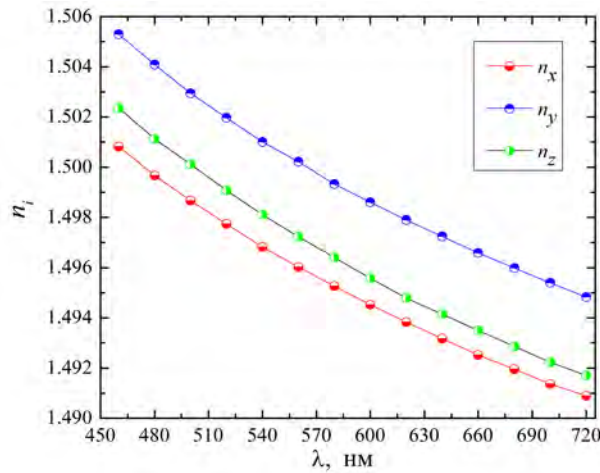


Рис. 1: Дисперсія показників заломлення кристалів $K_{1.75}[NH_4]_{0.25}SO_4$ за кімнатної температури

Табл. 1: Параметри оптичної індикатриси для кристалів $K_{1.75}[NH_4]_{0.25}SO_4$ за кімнатної температури

Вісь	λ_{0i} , нм	$B_i \cdot 10^{-6}$, нм $^{-2}$	$B'_i \cdot 10^{-9}$, нм $^{-2}$	$\alpha_i \cdot 10^{-24}$, см 3 , ($\lambda = 500$ нм)	R_i , см 3
x	76.09	211.48	30.09	7.737	19.517
y	80.09	190.99	29.85	7.756	19.564
z	78.97	197.96	29.14	7.795	19.663

кристалу, N_0 – стала Авогадро). Отримані значення разом з параметрами апроксимації одноосцільаторною формулою Зеєльмейєра:

$$n_i^2(\lambda) = 1 + \frac{B\lambda_{0i}^2\lambda_i}{\lambda_{0i}^2 - \lambda_i^2} - B'\lambda_i^2, \quad (2)$$

де B – параметр, пов'язаний з силою, ефективною масою і зарядом ультрафіолетового осцилятора, а λ_0 – положення ефективного центру ультрафіолетового поглинання, представлено в таблиці 1.

Дослідження двоприменезаломлення $\Delta n_i(\lambda)$ (рис. 2) дало змогу виявити, що Δn_i є нормальною в напрямку y та z (середнє $\partial\Delta n_z/\partial\lambda = -1.6 \times 10^{-6}$ нм $^{-1}$, $\partial\Delta n_y/\partial\lambda = -1.0 \times 10^{-6}$ нм $^{-1}$), тоді як в дисперсія Δn_i виявляє аномальний характер (середнє $\partial\Delta n_x/\partial\lambda = 0.9 \times 10^{-6}$), що свідчить про наявність ізотропної точки в кристалі $K_{1.75}[NH_4]_{0.25}SO_4$ за кімнатної температури. Проапроксимувавши отримані криві, було встановлено положення ІТ (перетин $\Delta n_y = \Delta n_x$ і $\Delta n_z = 0$) в кристалі за довжини хвилі $\lambda \approx 1350$ нм.

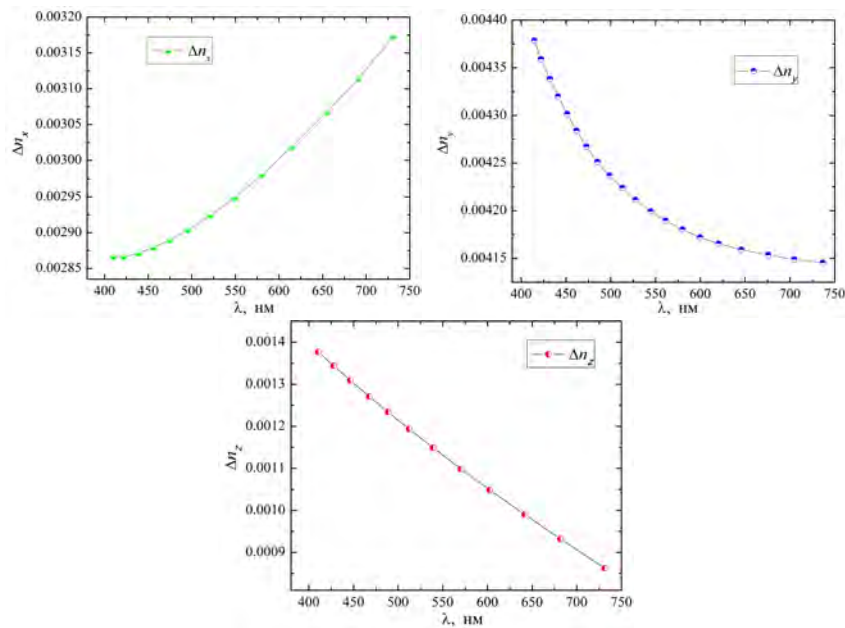


Рис. 2: Дисперсія двоприменезаломлення для кристалів $K_{1.75}[NH_4]_{0.25}SO_4$ за кімнатної температури

Оскільки показники заломлення кристалу $K_{1.75}[NH_4]_{0.25}SO_4$ задовільняють співвідношення $n_z > n_y > n_x$ і двоприменезаломлення визначається як $\Delta n_x = n_z - n_y$, $\Delta n_z = n_y - n_x$ і $\Delta n_y = n_z - n_x$, поява ІТ може бути описана співвідношенням $\Delta n_y = \Delta n_x$ чи $n_z - n_x = n_z - n_y$, яке є еквівалентним до рівності $n_x = n_y$. Ця рівність справджується також для випадку $\Delta n_z = 0$. Варто відзначити, що, у загальному випадку, для двовісних кристалів, оптична індикатриса має форму еліпсоїда ($n_z \neq n_y \neq n_x$), тоді як в ізотропній точці він перетворюється в еліпсоїд обертання ($n_z \neq n_y = n_x$).

Порівняння дисперсії двоприменезаломлення кристалу $K_{1.75}[NH_4]_{0.25}SO_4$ з результатами, отриманими для K_2SO_4 [9, 13] виявляє такі особливості. Середня дисперсія двоприменезаломлення Δn в напрямку y є трохи вищою для сульфату калію ($\partial \Delta n_y / \partial \lambda = -2.6 \times 10^{-6} \text{ нм}^{-1}$); в напрямку z дисперсія Δn є нижчою для K_2SO_4 ($\partial \Delta n_z / \partial \lambda = -3.6 \times 10^{-7} \text{ нм}^{-1}$). Найбільш принципове розходження спостерігається для дисперсії двоприменезаломлення в напрямку x . Так, вона змінюється від нормальній для K_2SO_4 ($\partial \Delta n_x / \partial \lambda = -1.9 \times 10^{-6}$) до аномальної ($\partial \Delta n_x / \partial \lambda = 0.9 \times 10^{-6}$) для $K_{1.75}[NH_4]_{0.25}SO_4$.

На рис. 3 наведено температурні залежності двоприменезаломлення для кристалів $K_{1.75}[NH_4]_{0.25}SO_4$ для довжини хвилі $\lambda = 500$ нм. В напрямку z Δn зеншується майже лінійно зі швидкістю $\partial \Delta n_z / \partial T = -0.14 \times 10^{-5} K^{-1}$. Набагато швидше зниження Δn_i спостерігається в напрямках x та y ($\partial \Delta n_x / \partial T = -1.2 \times 10^{-5} K^{-1}$ і $\partial \Delta n_y / \partial T = -1.4 \times 10^{-5} K^{-1}$). У цих напрямках зміни двоприменезаломлення вияв-

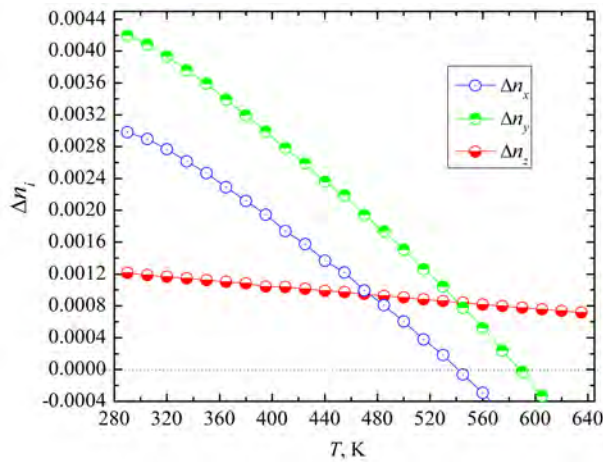


Рис. 3: Температурна залежність двоприменезаломлення для кристалу $K_{1.75}[NH_4]_{0.25}SO_4$ для довжини хвилі $\lambda = 500$ нм

ляють нелінійний хід.

Як видно з рис. 3, дві криві проходять позначку «0» величини двоприменезаломлення, що свідчить про існування двох ізотропних точок в кристалі $K_{1.75}[NH_4]_{0.25}SO_4$ в області температур $290 \div 650$ К. Ці ІТ спостерігається за $T_{01} = 541$ К і $T_{02} = 589$ К і відповідають значенням $\Delta n_x = 0$ ($n_z = n_y$) і $\Delta n_y = 0$ ($n_z = n_x$), відповідно. Важливо відзначити, що проходження другої точки ІЗД означає, що кристал зазнає перехід від оптично додатного до оптично від'ємного (для довжини хвилі $\lambda = 500$ нм).

Порівняння виявляє дуже схожий характер температурної зміни двоприменезаломлення до встановленого для K_2SO_4 [14, 15]. Хід кривих $\Delta n_z(T)$ практично збігається для обох кристалів, тоді як спадання кривих $\Delta n_x(T)$ і $\Delta n_y(T)$ для K_2SO_4 є дещо різкішим ($\partial \Delta n_x / \partial T = -0.9 \times 10^{-5} K^{-1}$). Це означає, що ізотропні точки в кристалі $K_{1.75}[NH_4]_{0.25}SO_4$ виникають при нижчих температурах, ніж в K_2SO_4 : перша ІТ зміщена в бік нижчих температур на ~ 76 К; друга ІТ – зміщена на ~ 117 К.

Висновки

З результатів вимірювань рефрактивних параметрів монокристалів $K_{1.75}[NH_4]_{0.25}SO_4$ можна зробити наступні висновки.

Дисперсії показників заломлення при кімнатній температурі є нормальними для всіх кристалофізичних напрямків. Дисперсія в напрямку y є трохи вищою, ніж в напрямках x і z . Показник заломлення є найвищим для напрямку бісектриси гострого кута між оптичними осями, а отже кристал є «оптично додатнім».

Часткове заміщення іонів К на іони NH_4 призводить до незначного підвищення значень показників заломлення, збільшення дисперсії показника заломлення в напрямку y , зсуву позицій ефективних УФ-осциляторів у напрямку коротких довжин хвиль і збільшення їхньої сили.

Дисперсія двопронезаломлення при кімнатній температурі є нормально в напрямках y і z і аномальною в напрямку x , що приводить до виникнення ізотропної точки, яка відповідає рівності $n_x = n_y$ на довжині хвилі $\lambda \approx 1350$ нм. Таке явище не спостерігається для монокристалів K_2SO_4 і, таким чином, обумовлено присутністю іонів NH_4 , що впливають на характер дисперсії в напрямку x .

З дослідження температурних залежностей двопронезаломлення для кристалів $K_{1.75}[NH_4]_{0.25}SO_4$ для довжини хвилі $\lambda = 500$ нм, виявлено зменшення значення двопронезаломлення зі зростанням температури для основних кристалооптичних напрямків. За температур $T_{01} = 541$ К і $T_{02} = 589$ К встановлено дві ізотропні точки, які відповідають рівностям $n_z = n_y$ і $n_z = n_x$, відповідно. Часткове заміщення іонів К на NH_4 зберігає характер температурних залежностей двопронезаломлення, але пришвидшує спадання кривих $\Delta n_x(T)$ і $\Delta n_y(T)$, що призводять до зсуву ізотропних точок в сторону нижчих температур.

-
1. М.О. Романюк Кристалооптика (Київ, ІЗМН, 432, 1997).
 2. В. Стадник, В. Габа Рефрактометрія діелектричних кристалів з несумірними фазами (Львів: Ліга-Пресс, 2010).
 3. М.О. Романюк Практикум з кристалооптики і кристалофізики (Львів: Вид-во ЛНУ ім. І.Франка, 2012)
 4. Rudysh M. Ya. Ionicity and birefringence of α - $LiNH_4SO_4$ crystals / M. Ya. Rudysh, M. G. Brik, O. Y. Khyzhun, [at. al.] // RSC Adv. - 2017. - 7. - P. 6889–6901.
 5. Stadnyk V. Yo. On Isotropic States in α - $LiNH_4SO_4$ Crystals / V. Yo. Stadnyk, R. S. Brezvin, M. Ya. Rudysh, [at. al.] // Optics and Spectroscopy. - 2014. - 117. - P. 756–758.
 6. Romanyuk M. O. Crystal optical method for temperature measuring / M. O. Romanyuk, B. Andriyevsky, O. Kostetsky, [at. al.] // Condensed Matter Physics. - 2002. - 5. - P. 579–586.
 7. Romanyuk M. O. Inversion of the Sign of Birefringence and its Application in Thermometry / M. O. Romanyuk, M. M. Romanyuk // Ferroelectrics. - 2005. - 317. - P. 57–61.
 8. Stadnyk V. Y. Optical method of pressure measurements using the birefringence inversion / V. Y. Stadnyk, R. S. Brezvin, M. O. Romanjuk // Functional materials. - 1997. - 4. - P. 97–99.
 9. 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, сер. физ. - 1986. - Т.7, №2. - С.386-390.
 10. Stadnyk V. Yo. The baric changes of the refractive properties of K_2SO_4 crystals / V. Yo. Stadnyk, M. O. Romanyuk, O. Z. Chyzh, V. F. Vachulovych // Condensed Matter Physics. - 2007. - 10. - P. 45–50.

11. Stadnyk V. Yo. The baric changes of the electron polarisability of $\text{LiRbK}_2\text{SO}_4$, LiK_2SO_4 and $(\text{NH}_4)_2\text{BeF}_4$ crystals / V. Yo. Stadnyk, M. O. Romanyuk // *Ferroelectrics*. - 2005. - 317. – P. 255-260.
12. Stadnyk V. Yo. Temperature and baric changes in the refractive indices of LiKSO_4 crystals / Stadnyk V. Yo., Kushnir O. S., Brezvin R. S., Gaba V. M. // *Opt. Spectrosc.* - 2009. - 106. – P. 614-620.
13. Стадник В.Й. Рефрактометрія кристалів LiRbSO_4 / В.Й. Стадник, М.О. Романюк, Л.Т. Карплюк, // *Укр. Фіз. Журн.* - 2004. - 49, №8, - С. 808-814.
14. Романюк Н. А. Спектральные изменения оптических индикатрис кристаллов сульфата калия в диапазоне 300-1100 К / Н. А. Романюк, В. М. Габа, Э. М. Урсул, В. И. Стадник // *Оптика и спектроскопия*. – 1987. – Т.62, вып.1. – С.94-100.

REFRACTIVE PARAMETERS OF $\text{K}_{1.75}[\text{NH}_4]_{0.25}\text{SO}_4$ CRYSTALS

P. Shchepanskyi^{1,2}, V. Stadnyk¹, R. Brezvin¹, M. Rudysh^{1,2}

¹ *Ivan Franko National University of Lviv
Kyrylo and Mefodiy St., 8, 79005 Lviv, Ukraine
e-mail: vasylstadnyk@ukr.net*

² *Jan Dlugosz University in Czestochowa
Armii Krajowej St., 13/15, 42,201 Czestochowa, Poland
e-mail: pavloshchepanskyi@gmail.com*

In this work refractive parameters, such as dispersions of refractive indices and birefringence of $\text{K}_{1.75}[\text{NH}_4]_{0.25}\text{SO}_4$ crystals are measured. The influence of partial isomorphic substitution $\text{K} \rightarrow \text{NH}_4$ on optical properties of crystals is discussed. Isotropic point at room temperature which correspond to the equality of refractive indices $n_x = n_y$ in the near IR spectrum region is established. From the investigations of the temperature dependence of birefringence, two additional isotropic points shifted towards lower temperatures in comparison with corresponding for K_2SO_4 are defined.

Key words: refractive index dispersion, birefringence dispersion, isotropic point, birefringence sign inversion

РЕФРАКТИВНЫЕ ПАРАМЕТРЫ КРИСТАЛЛОВ
 $K_{1.75}[NH_4]_{0.25}SO_4$

П. Щепанський^{1,2}, В. Стадник¹, Р. Брезвін¹, М. Рудиш^{1,2}

¹ Львівський національний університет імені Івана Франка
ул. Кирила і Мефодія 8, 79005 Львів, Україна
e-mail: vasylstadnyk@ukr.net

² Академія імені Яна Дługоша в Ченстохові
ул. Армії Крайової 13/15, 42-201 Ченстохова, Польща
e-mail: pavloshchepanskyi@gmail.com

В работе исследованы рефрактивные характеристики, такие как дисперсия показателей преломления и двулучепреломления, кристаллов $K_{1.75}[NH_4]_{0.25}SO_4$. Установлено влияние частичного изоморфного замещения $K \rightarrow NH_4$ на оптические свойства кристаллов. Выявлено изотропную точку при комнатной температуре, соответствующей равенству показателей преломления $n_x = n_y$ в близкой ИК области спектра. З исследований температурных изменений двулучепреломления, обнаружено две дополнительные изотропные точки, которые являются смещенными в сторону низких температур, по сравнению с соответствующими в кристалле K_2SO_4 .

Ключевые слова: дисперсия показателя преломления, дисперсия двулучепреломления, изотропная точка, инверсия знака двулучепреломления

Статтю отримано: 12.12.2016
Прийнято до друку: 27.06.2016