

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

Львівський національний університет ім. Івана Франка

(Вул. Кирила 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  $\Delta n_i$  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 ( $\sigma_x$ ), так і нижчих ( $\sigma_y, \sigma_z$ ) 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 І-го роду зі внесками ІІ-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  $58^\circ$  ( $\lambda = 441,1$  нм).

Зі зростанням температури дисперсія  $2V$  зменшується, а сам кут зростає і за температури 540 К проходить через  $90^\circ$ , 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  $\Delta n_i$  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-

© В.Й. СТАДНИК, О.З. КАШУБА, Р.С. БРЕЗВІН,  
І.М. МАТВІЙШИН, М.Я. РУДИШ, 2013

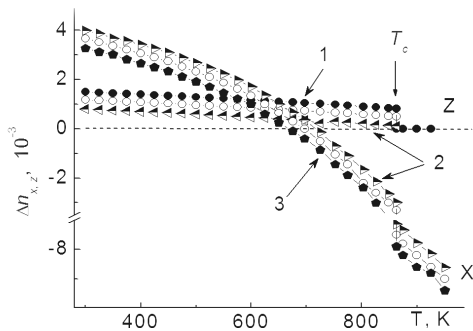


Рис. 1. Температурні залежності двоприменезаломлення  $\Delta n_{x,z}$  кристалів  $K_2SO_4$  для різних напрямків одновісного стиснення: 1 -  $\sigma_x = 200$  бар; 2 -  $\sigma_y = 200$  бар; 3 -  $\sigma_z = 200$  бар

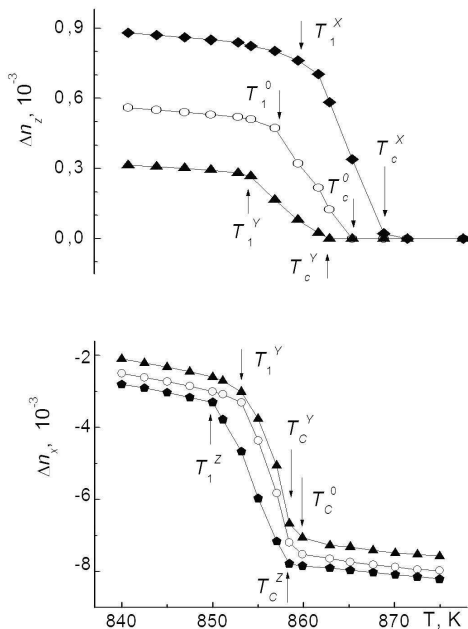


Рис. 2. Температурні залежності двоприменезаломлення кристалів  $K_2SO_4$  в околі сегнетоеластичного фазового переходу для  $\lambda = 500$  нм і різних значень одновісних напружень: 1 -  $\sigma_x = 200$  бар; 2 -  $\sigma_y = 200$  бар; 3 -  $\sigma_z = 200$  бар

чніші зміни  $\Delta n_i$  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  $\Delta n_i$  різко зменшуються ( $\delta \Delta n_x = 4,8 \cdot 10^{-3}$ ,  $\delta \Delta n_y = 4,1 \cdot 10^{-3}$ ,  $\delta \Delta n_z = 0,7 \cdot 10^{-3}$ ), однак чіткого стрибка не виявлено. Така поведінка зумовлена тим, що ФП в кристалі СК є ФП 1-го роду з деякими внесками 2-го роду. Ділянка різких змін  $\Delta n_i$  становить

7 K 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  $\sigma_m$  ( $m = X, Y, Z$ ) приводять до різних за величиною змін  $\Delta n_i$ . 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  $\sigma_y$  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 парафази в сегнетофазу. Так, напруження  $\sigma_x = 200$  бар зміщує ФП в бік вищих температур ( $T_c^X = 863,1$  K), тоді як напруження вздовж осей  $Y$  і  $Z$  - в бік нижчих температур ( $T_c^Y = 858,1$  K і  $T_c^Z = 858,2$  K). Сумарний коефіцієнт (аналог гідростатичного) баричного зміщення точки сегнетоеластичного ФП становить

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

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, а схематично показано структуру кристала СК у вихідній фазі. Положення кожного тетраедра задається стрілкою, яка відповідає вектору S-O, найближчому до осі Z. В парафазі тетраедри може займати два можливих положення “вгору-вниз”, які можуть відхилятися 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. Упорядкованим фрагментом структури є тетраедричні групи  $SO_4$ . Повертання тетраедрів відбувається головню 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, б).

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 зміщуватися під впливом механічного навантаження і за певних, залежних від температури напруженнях 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  $\Delta n_i$ ), 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

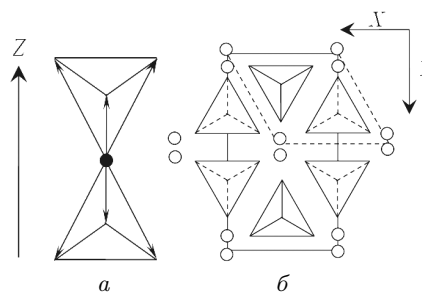


Рис. 3. Структура кристала  $K_2SO_4$  у вихідній парафазі (а) (дрібними стрілками вказані можливі орієнтації  $SO_4^{2-}$  груп) і в сегнетофазі (б), світлі точки – атоми калію. Великі стрілки вказують напрямки кристалофізичних осей і відповідно – напрямки прикладання одновісних напружень

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  $\sigma_y$  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  $\pi_{im}^0$  кристалів  $K_2SO_4$ , використовуючи відоме співвідношення

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

де  $\delta n_i$  – отримані експериментально прирости двоприменезаломлення, як різниця між двоприменезаломленням механічно навантаженого і вільного кристалів,  $\sigma_m$  – 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  $\pi_{12}^0$  і  $\pi_{13}^0$ , а також  $\pi_{31}^0$  і  $\pi_{32}^0$  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  $\pi_{im}^0$  стрибкоподібно змінюються на величину 1,4...2,3  $\times 10^{-11}$  м<sup>2</sup>/Н. В проміжній фазі також виявлено

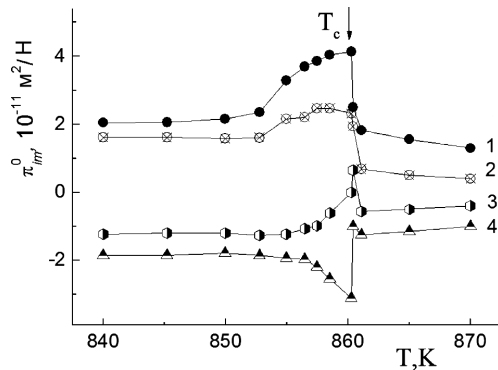


Рис. 4. Температурна залежність комбінованих п'єзооптичних констант кристалів  $K_2SO_4$  в околі фазового переходу: 1 –  $\pi_{12}^0$ ; 2 –  $\pi_{31}^0$ ; 3 –  $\pi_{32}^0$ ; 4 –  $\pi_{13}^0$

аномальні зміни  $\pi_{im}^0$ , 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 ( $\sigma_x$ ), так і нижчих температур ( $\sigma_y, \sigma_z$ ), 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  $K_2SO_4$

Резюме

Исследовано влияние одноосного механического напряжения  $\sigma_m \leq 200$  бар на температурную (300–1000 К) зависимость двулучепреломления  $\Delta n_i$  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 ( $\sigma_x$ ), так и низших ( $\sigma_y, \sigma_z$ ) 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

Summary

The influence of the uniaxial mechanical pressure  $\sigma_m \leq 200$  bar on the temperature dependence of the birefringence  $\Delta n_i$  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  $\sigma_x$ ) and lower (for  $\sigma_y$  and  $\sigma_z$  pressures) temperatures was observed, as well as a baric shift of the temperature interval, where the intermediate phase exists, near the phase transition point.