

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 548.0 : 535

ТЕМПЕРАТУРНЫЕ ИЗМЕНЕНИЯ ОПТИЧЕСКОЙ ИНДИКАТРИСЫ
КРИСТАЛЛОВ СЕГНЕТОВОЙ СОЛИ В ОБЛАСТИ 4.2—318 К

Н. А. Романюк, В. М. Габа и А. М. Костецкий

Оптическая индикатриса кристаллов сегнетовой соли (СС) исследована преимущественно в окрестности сегнетоэлектрических (СЭ) фазовых переходов (ФП) при 255 и 297 К: показатели преломления измерены в области 193—313 К [1, 2], угол между оптическими осями [3, 4] и двупреломление [5] в области 113—310 К и 233—313 К соответственно.

В настоящей работе исследованы температурно-спектральные изменения оптической индикатрисы кристаллов СС практически во всем температурном диапазоне существования кристалла (4.2—318 К). Полученные результаты не только значительно дополняют численные данные известных работ [1–6], но и содержат качественно новую информацию о свойствах кристаллов СС — возникновение и температурно-спектральную область существования изотропного направления вдоль кристаллофизической оси X .

Исследования выполнены двумя методами: интерференционно-спектральным — в области 250—850 нм и по коноскопическим фигурам — на двух лазерных линиях 441.6 нм и 632.8 нм.

Температурная зависимость угла между оптическими осями ($2V$), установленная по коноскопическим фигурам, показана на рис. 1, а. Оказалось, что для длины волны 632.8 нм, как и в [3, 4], с понижением температуры угол оптических осей уменьшается, но во всей исследованной области температур кристалл остается оптически двуосным с плоскостью оптических осей XOZ .

Температурные изменения $2V$, измеренные на длине волны 441.6 нм более значительны, а при 56 К кристалл СС становится оптически одноосным с оптической осью, ориентированной вдоль X -направления. При дальнейшем охлаждении образец снова становится двуосным, но оптические оси переходят в плоскость XOY , а угол $2V$ постепенно возрастает. Оптический знак кристалла при этом не меняется.

Где возможно сравнение, полученные нами результаты согласуются с известными литературными данными (рис. 1, а).

По коноскопическим исследованиям СС в настоящей работе можно более уверенно судить о наличии нелинейного характера зависимости $2V(T)$ в низкотемпературной фазе СС, сделать заключение о спектральной зависимости этой нелинейности и выделить район ~ 150 К, где происходит заметное изменение dV/dT .

Новые результаты дают интерференционно-спектральные исследования СС. На рис. 1, б представлена полученная этим методом диаграмма $\lambda_0(T)$ температурно-спектральной области существования изотропного направления вдоль оси X , отвечающая условию $n_z(\lambda, T) = n_y(\lambda, T)$. Здесь четко выделяются две области температур — $T < 25$ и $T > 250$ К с особо слабой температурной зависимостью длины световой волны, на которой образец становится оптически одноосным. В промежуточной области температур $d\lambda_0/dT$ имеет значительную величину ($8 \div 12$ нм/К), а упоминавшаяся уже область $T \sim 150$ К определяет температуру, выше которой $d\lambda_0/dT$ заметно уменьшается.

Областям со слабой температурной зависимостью $\lambda_0(T)$ можно сопоставить

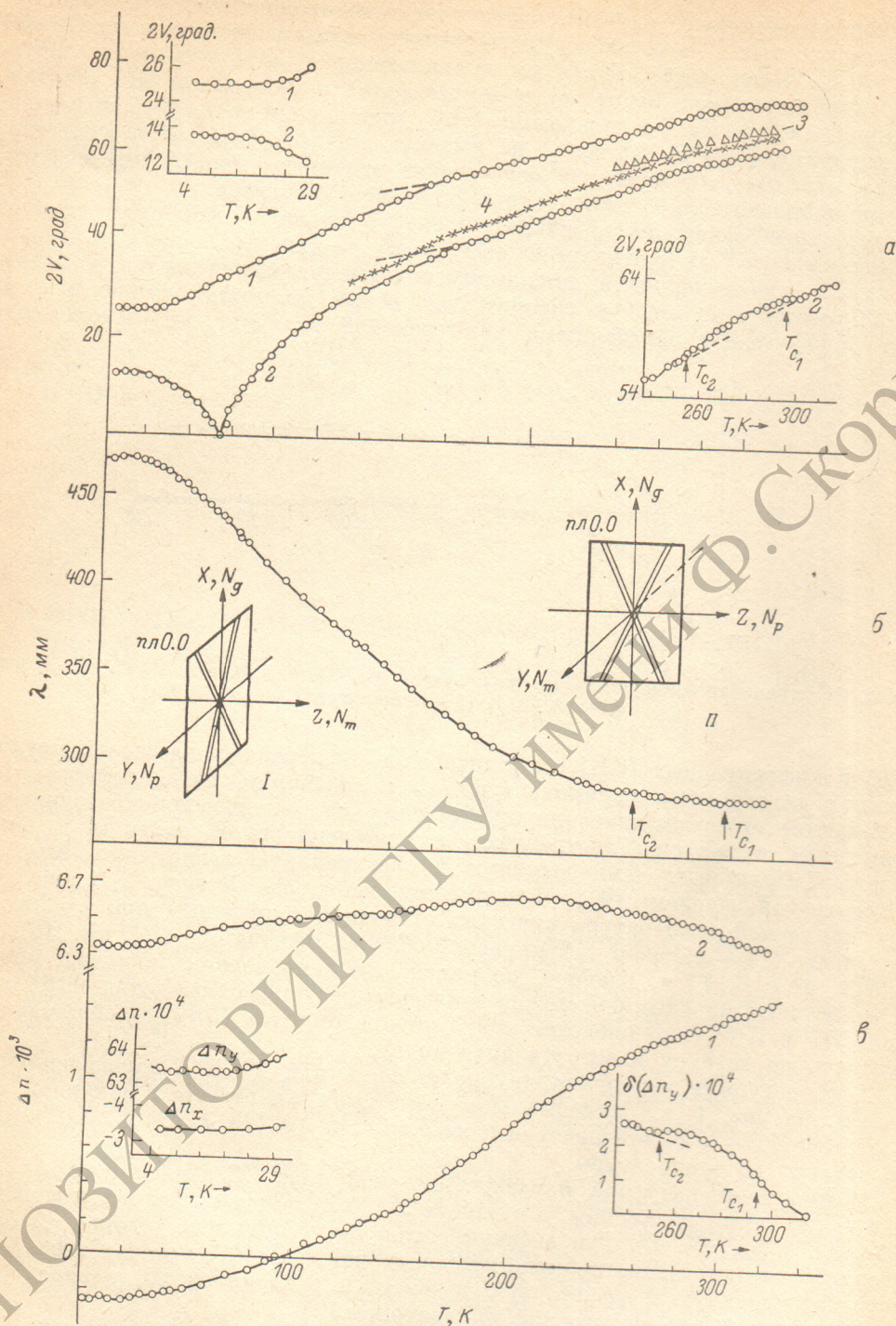


Рис. 1.

а — температурная зависимость угла оптических осей $2V$ кристаллов СС для $\lambda = 632.8$ нм (1) и $\lambda = 441.1$ нм (2). На вставках — детализация изменений $2V$ в районе 4.2–30 К и в области сегнетоэлектрических фазовых переходов. б — температурно-спектральная зависимость одноосного состояния оптической индикатрисы — $\lambda_0(T)$ с указанием ориентации плоскости оптических осей при значениях λ и T , отвечающих областям I и II на рассматриваемом рисунке. в — температурная зависимость двупреломления $\Delta n_x = n_y - n_z$ (1) и $\Delta n_y = n_x - n_z$ (2) для $\lambda = 400$ нм. На вставках — детализация изменений $\Delta n_y(T)$ в области 4–30 К и в области сегнетоэлектрических фазовых переходов.

перестройку фононного спектра, связанную с вымораживанием длинноволновых фононов при $T \rightarrow 0$, либо с дегидратацией и плавлением образца СС при $T \rightarrow 330$ К. Уменьшение $d\lambda_0/dT$ на высокотемпературном участке исследуемого диапазона также совпадает с определенной перестройкой ИК спектра, связанной с СЭ фазовыми переходами в СС, однако сами точки ФП по изучаемой характеристике существенно не выделяются. Последнее обстоятельство, видимо, отражает тот факт, что перестройка структуры при СЭ ФП меньше, чем при плавлении либо при сильном охлаждении образца.

Отмеченное совпадение по шкале температур изменений фононного спектра и величины $d\lambda_0/dT$ не противоречит тому факту, что спектральная зависимость показателя преломления, а также двупреломления определяется в основном УФ осцилляторами. Оно говорит лишь о том, что температурная зависимость $\lambda_0(T)$ может определяться конкуренцией вкладов ультрафиолетовых

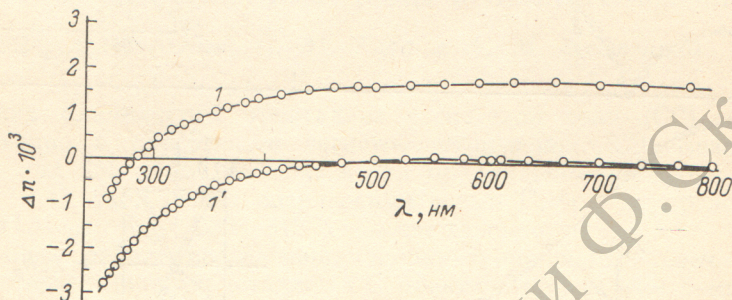


Рис. 2. Спектральная зависимость двупреломления $\Delta n_x(\lambda)$ при комнатной 294.3 К (1) и гелиевой 4.2 К (1') температурах.

(УФ) и инфракрасных (ИК) осцилляторов в дисперсию показателей преломления в соответствии с температурными изменениями их параметров [8].

Наличие инверсии знака двупреломления $\Delta n_x = 0$ позволяет безошибочно произвести нумерацию экстремумов интерференционной картины и более надежно исследовать температурную и спектральную зависимость Δn_x . Из спектральной зависимости двупреломления вдоль оси X (рис. 2) видно, что при комнатной температуре кристалл становится одноосным при $\lambda = 286$ нм и согласно [7] — также в инфракрасной области спектра при 1390 нм. По ходу кривой $\Delta n_x(\lambda, T)$ и, главное, по изменению направления движения интерференционных максимумов, можно заключить, что при охлаждении сегнетовой соли УФ и ИК точки инверсии знака двупреломления ($\Delta n_x = 0$) сближаются, двигаясь по спектру навстречу друг другу.

Температурные изменения двупреломлений для Y- и X-направлений показаны на рис. 1, в.¹ Максимальные изменения Δn отвечают полярной оси. В области 4.2–25 К температурные зависимости $\Delta n_i(T)$, $\lambda_0(T)$ и $2V(T)$ почти не зависят от температуры.

В низкотемпературной параэлектрической фазе СС зависимости $\Delta n_Y(T)$ и $\Delta n_X(T)$ также нелинейны, а в районе ~ 150 К заметно изменяется величина $d\Delta n_i/dT$ ($i = X, Y, Z$). Эти экспериментальные результаты говорят об определенной «неоднородности» низкотемпературной фазы СС, которая отражается через электронную и решеточную подсистемы кристаллов на температурном ходе характеристик оптической индикатрисы.

Из приведенных данных четко видно несовпадение наклонов зависимостей $\Delta n_i(T)$ в высоко- и низкотемпературных парафазах, что согласуется с результатами работ [5, 9], выполненных в более узком температурном интервале и подтверждает выдвинутое в [9] предположение о неидентичности двух парафаз СС вследствие возникновения спонтанной антиполяризации в верхней точке Кюри.

¹ При расчетах $\Delta n_i(T)$ в области 77–318 К учитывалось температурное расширение образцов $d(T)$ [11]. В районе 4.2–77 К зависимость $d(T)$ неизвестна и значения d принято постоянными, равными толщине образца при 77 К.

В заключение авторы выражают благодарность А. В. Франиву за помощь, оказанную им при выполнении эксперимента.

Литература

- [1] Н. А. Романюк, А. М. Костецкий. ФТТ, 18, 1489, 1976.
- [2] К. Н. Баранский, Л. А. Грибов, В. П. Приходько. Кристаллография, 1, 368, 1956.
- [3] И. Ф. Виблей. ФТТ, 14, 2464, 1972.
- [4] Н. Р. Иванов, В. Ф. Зотов. Кристаллография, 11, 925, 1966.
- [5] С. Д. Бендерский, Н. Р. Иванов, И. Т. Тухтасупов. Уч. зап. Душанбинского госпединститута, 83, 3, 1972.
- [6] H. Mueller. Phys. Rev., 47, 175, 1935; 58, 805, 1940.
- [7] A. M. Verboix. Compt. Rend., 244, 580, 1957.
- [8] Н. А. Романюк, А. М. Костецкий. Опт. и спектр., 43, 507, 1977.
- [9] Л. Г. Сомова, А. С. Сонин. ФТТ, 12, 3331, 1970; А. С. Сонин, А. С. Василевская. Электрооптические кристаллы. М., 1971.
- [10] Н. А. Романюк, А. М. Костецкий. Изв. вузов, Физика, 1978, № 3; деп. в ВИНТИ 25.01.1978, 297.

Поступило в Редакцию 15 апреля 1981 г.

ОСОБЕННОСТИ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНЫХ ЭЛЕКТРОННЫХ СПЕКТРОВ ПОГЛОЩЕНИЯ КРИСТАЛЛА НИТРИТА НАТРИЯ

В. П. Федоров, В. А. Наумов и А. Я. Корец

Известно, что нитрит натрия имеет несколько кристаллических модификаций, две из которых в температурных интервалах III (437—178 К) и IV (178—0 К) являются ферроэлектрическими и имеют пространственную группу C_{2v}^{20} [1]. Фазовый переход III $\rightarrow$ IV сопровождается непрерывным изменением диэлектрической постоянной объема линейных размеров кристалла, незначительным изменением удельной теплоемкости ($C_p = 2 \cdot 10^{-2}$ кал/(моль·К)) [2] и не фиксируется по спектрам комбинационного рассеяния света в области решеточных колебаний [3]. В температурном интервале 77—200 К в спектрах ЯКР кристалла нитрита натрия авторами [4] обнаружены аномалии, которые могут быть отнесены за счет изменения состояния иона NO_2^- в основном электронном состоянии.

Нами были проведены исследования электронных спектров поглощения кристалла нитрита натрия в поляризованном свете на свободных и деформированных (выращены в кварцевых кюветах заданной толщины) образцах при 4.2—200 К.

Ранее электронные спектры поглощения кристалла NaNO_2 изучались рядом авторов [5—13]. Особое внимание уделялось исследованию температурного поведения интегральной интенсивности полос чисто электронного поглощения в окрестности $T_c = 435.8$ К. Было обнаружено, что интегральная интенсивность запрещенного вдоль b- и c-осей и разрешенного вдоль a-оси кристалла чисто электронного перехода увеличивается и уменьшается соответственно с повышением температуры по закону $I(T) = I(0) \text{cth}(\hbar\nu/2kT)$, где ν — частота либраций иона NO_2^- . Наблюдаемые вибронные полосы поглощения, обязанные частотам симметричных валентных колебаний (1020 см^{-1} в поглощении и 1328 см^{-1} в люминесценции [11]) и деформационных колебаний (630 см^{-1} в поглощении и 826 см^{-1} в люминесценции) ранее детально не изучались.

Поэтому особое внимание нами было уделено исследованию интенсивности поглощения первого и второго вибронных переходов, связанных с деформационным колебанием иона NO_2^- (это наиболее изолированные полосы в спектре поглощения кристалла). Спектры получены на спектрографе ДФС-8-2 с использованием лампы ДКСШ-150 в качестве сплошного источника излучения