

## ПРО НОВИЙ КРИСТАЛ $\text{LiNH}_4\text{SO}_4$ З ІЗОТРОПНОЮ ТОЧКОЮ

В.Й. СТАДНИК, М.О. РОМАНЮК, Р.С. БРЕЗВІН

УДК 535.323  
©2012

Львівський національний університет ім. Івана Франка  
(Вул. Кирила і Мефодія, 8, Львів 79005; e-mail: vasylstadnyk@ukr.net)

Вирощено кристали  $\text{LiNH}_4\text{SO}_4$   $\alpha$ -модифікації та досліджено їх спектральні залежності показників заломлення і двоприменезаломлення. Виявлено перетин кривих  $n_i(\lambda)$ , що свідчить про наявність за кімнатної температури інверсії знака двоприменезаломлення ( $\Delta n_y = 0$ ), яка знаходиться на довжині світлової хвилі  $\lambda_0 \approx 683$  нм. У випадку підвищення температури ця точка зміщується в короткохвильову ділянку спектра. Досліджено температурну залежність кута між оптичними осями, показано зміну площини оптичних осей під час переходу в ізотропний стан.

### 1. Вступ

Ізотропна точка (ІТ) або інверсія знака двоприменезаломлення є результатом температурно-спектральних деформацій оптичної індикатриси кристалів і полягає в тому, що для кожної довжини хвилі лише для певної температури має місце перехід кристала від оптично одновісного в ізотропний або від оптично двовісного – в одновісний стан. Відома низка кристалів групи  $\text{A}_2\text{BX}_4$  ( $\text{K}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{RbKSO}_4$ ,  $\text{Rb}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{LiKSO}_4$ ,  $\text{RbNH}_4\text{SO}_4$  і  $(\text{NH}_4)_2\text{BeF}_4$ ) [1, 2], які володіють ІТ в широкому температурному і спектральному діапазонах, але частина з них має таку точку в незручній для практики ділянці спектра. Цікавим є пошук нових кристалів цієї групи з ІТ. Такий пошук має на меті розширити коло практично важливих матеріалів для термометрії, та пов'язати вплив заміщення елементів структури на вже відомі температурний та спектральний діапазони існування інверсії знака двоприменезаломлення даного кристала. З цією метою вибрано кристал літій-амоній сульфат  $\text{LiNH}_4\text{SO}_4$ . Кристали  $\text{LiNH}_4\text{SO}_4$  (ЛАС) володіють фазовими переходами (ФП) за температур 459 і 285 К. Вище температури 459 К кристал ЛАС має структуру  $G_0 = Pm\bar{c}n$ ,  $Z = 4$ . ФП за температури  $T_1 = 459$  К є переходом 1-го роду зі стрибком поляризації  $\Delta P_c \sim 2 \cdot 10^3$  мкКл/см<sup>2</sup>. Структура фази  $G_1 = P2_1cn$ ,  $Z = 4$  кристала ЛАС є одним з можливих варіантів впорядкування тетраедричних (Т)-

груп відносно поворотів навколо псевдогексагональної осі  $c$ . Дана фаза є сегнетоелектричною. За температур 285 К має місце ФП  $G_1 \rightarrow G_2$  (симетрія фази  $G_2 = P2_1/c11$ ) в сегнетоеластичну фазу [3–5]. Наведена послідовність ФП існує в  $\beta$ -модифікаціях кристала ЛАС. Для них характерною є псевдогексагональна тривимитоподібна структура, яка складається з тетраедрів  $\text{SO}_4$  і  $\text{LiO}_4$ , які з'єднані вершинами і створюють шестиланкові кільця, перпендикулярні до осі  $Z$ . Половина тетраедрів повернута вершинами донизу, а інша – догори, де вони з'єднані з наступним шаром тетраедрів. В утворених порожнинах знаходиться амонійна група. Відомою є також  $\alpha$ -модифікація кристала ЛАС, яка відрізняється від  $\beta$ -модифікації тим, що тетраедри  $\text{SO}_4$  і  $\text{LiO}_4$  в  $Z$ -напрямі можуть мати спільними не лише вершини, але й ребра. Сусідні шари взаємодіють через водневі зв'язки з атомами азоту амонійних груп, утворюючи шарувату структуру. Кристали  $\alpha$ -модифікації утворюються тоді під час вирощування за кімнатних або нижчих температур, а  $\beta$ -модифікації – за температур, вищих за 30 °С [4–6].

У даній роботі вирощено кристали ЛАС  $\alpha$ -модифікації ( $\alpha$ -ЛАС) та досліджено їх показники заломлення і двоприменезаломлення. Дані кристали вирощено методом випаровування за температур 20 °С. Вони мали вигляд видовжених шестикутників. Рефрактивні властивості досліджено відомими методиками [1, 2].

### 2. Результати досліджень та їх обговорення

Встановлено, що дисперсія показників заломлення  $n_1(\lambda)$  кристала ЛАС за кімнатної температури є нормальною ( $\partial n / \partial \lambda < 0$ ) (рис. 1, таблиця) і добре описується двоосциляторною формулою Зельмейєра:

$$n_i^2 = 1 + \frac{B_1 \lambda_{01}^2 \lambda^2}{\lambda^2 - \lambda_{01}^2} - \frac{B_2 \lambda_{02}^2 \lambda^2}{\lambda^2 - \lambda_{02}^2}, \quad (1)$$

де  $\lambda_{01}$  і  $\lambda_{02}$  – положення ефективних центрів ультрафіолетової (УФ) і інфрачервоної (ІЧ) смуг поглина-

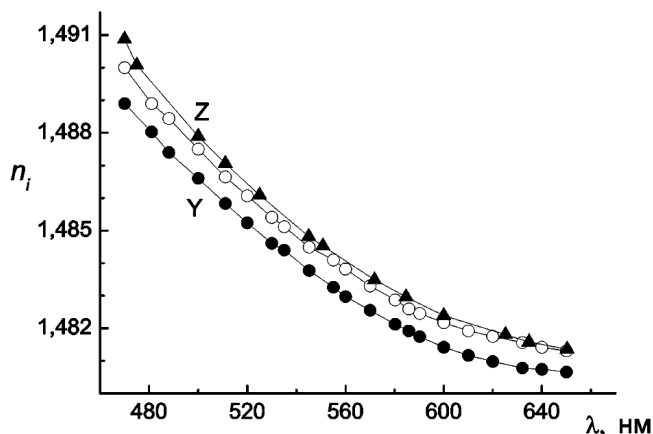


Рис. 1. Дисперсія показників заломлення кристалів  $\text{LiNH}_4\text{SO}_4$   $\alpha$ -модифікації за кімнатної температури

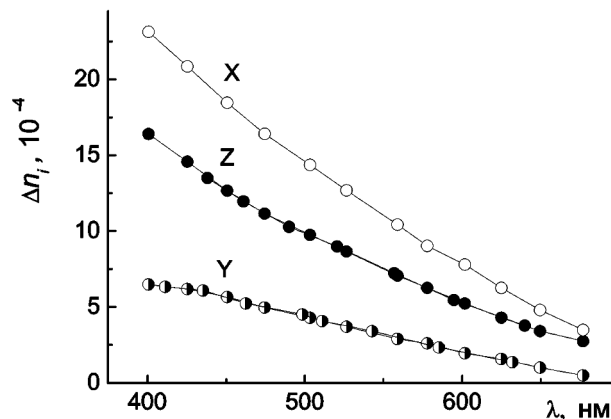


Рис. 2. Дисперсія двоприменезаломлення кристалів  $\text{LiNH}_4\text{SO}_4$   $\alpha$ -модифікації за кімнатної температури

ння,  $B_1$  і  $B_2$  – величини, пов’язані з ефективними силами УФ- і ГЧ- осциляторів.

Показники заломлення та їх дисперсія задовольняють нерівності  $|\partial n_{x,z}/\partial \lambda| > |\partial n_y/\partial \lambda|$ ,  $n_z \geq n_x > n_y$ . Показники заломлення в напрямі  $X$  і  $Z$  є дуже близькими між собою і мають тенденцію до сходження в ближній ГЧ ділянці спектра, що наводить на думку про можливе існування в даному кристалі ізотропної точки. За експериментальними значеннями показників заломлення з використанням співвідношення Лорентц-Лоренца:

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

розраховано електронні поляризованості  $\alpha_i$  і повні рефракції  $R_i$  даних кристалів (див. таблицю), які добре узгоджуються зі сумою рефракцій окремих елементів структури [9]:

$$R_{\text{LiNH}_4\text{SO}_4} + R_{\text{Li}^+} + R_{\text{NH}_4^+} + R_{\text{SO}_4^{2-}} = 0,2 + 11,96 + 14,5 = 26,66 \text{ см}^3 \quad (3)$$

**Т а б л и ц я.** Параметри оптичної індикатриси кристалів  $\text{LiNH}_4\text{SO}_4$  за кімнатної температури

		$\partial n_i/\partial \lambda, 10^{-5} \text{ нм}^{-1}$				
$\lambda = 500 \text{ нм}$		X	Y	Z		
		-5,2	-4,6	-5,4		
Вісь	$\lambda_{01}, \text{ нм}$	$\lambda_{02}, \text{ нм}$	$B_i, 10^{-6} \text{ нм}$	$B'_i, 10^{-9} \text{ нм}^{-2}$	$\alpha_i, 10^{-24} \text{ см}^3$	$\alpha_i, \text{ см}^3$
X	105,4	1020,21	104,1	1,46	8,41	26,12
Y	108,7	8413,9	97,5	3,56	8,52	26,23
Z	109,3	3636,57	96,7	2,41	8,48	26,14

і свідчать про те, що катіони  $\text{NH}_4^+$  дають значний внесок ( $\sim 45\%$ ) у загальну рефракцію досліджуваних кристалів. Порівняння параметрів оптичної індикатриси кристалів  $\text{LiNH}_4\text{SO}_4$  з ізоморфними кристалами  $\text{K}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{Rb}_2\text{SO}_4$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  і  $\text{RbNH}_4\text{SO}_4$  показали такі зміни внаслідок катіонного заміщення. Заміщення  $\text{Li}^+ \rightarrow \text{Rb}^+$  приводить до збільшення показників заломлення в середньому на  $3\text{--}5 \cdot 10^{-3}$ , зміщенню  $\lambda_{0x}$  приблизно на 7 нм в короткохвильову, а  $\lambda_{0z}$  – на 3 нм в довгохвильову ділянку спектра.

Загалом встановлено, що заміщення  $\text{Li}^+ \rightarrow \text{K}^+ \rightarrow \text{NH}_4^+ \rightarrow \text{Rb}^+$  приводять до зменшення  $n_i$  в середньому на 0,02 і 0,03 і незначних змін  $\lambda_{01}$ ,  $\lambda_{02}$ ,  $B_1$  і  $B_2$ .

Вимірювання двоприменезаломлення  $\Delta n_i$  для всіх кристалофізичних напрямів показало, що дисперсія  $\Delta n_i$  в напрямках  $X$  і  $Z$  є нормальною ( $\partial \Delta n_x/\partial \lambda = -4,78 \cdot 10^{-6} \text{ нм}^{-1}$ ,  $\partial \Delta n_z/\partial \lambda = -7,12 \cdot 10^{-6} \text{ нм}^{-1}$ ), тоді як у напрямі  $Y$  – вона є аномальною, що свідчить про існування точки інверсії знака двоприменезаломлення в даному напрямі (рис. 2). Дійсно, температурні дослідження  $\Delta n_y(\lambda, T)$  показали, що зі збільшенням температури  $\Delta n_y$  зменшується так, що точка  $\Delta n_y = 0$  зміщується в короткохвильову ділянку спектра. З метою додаткової перевірки існування ізотропного стану в кристалі ЛАС проведено незалежне дослідження температурної залежності кута між оптичними осями  $2V$ . Кристал попередньо орієнтують за допомогою поляризаційного мікроскопа так, щоб в полі зору був зріз, перпендикулярний до гострої бісектриси кута між оптичними осями (у нашому випадку це  $Y$ -зріз). Кристал встановлюють між схрещеними поляризаторами в діагональне положення, що забезпечує максимальне просвітлення поля зору. Встановлено, що за кімнатної температури ( $T = 293 \text{ К}$ )  $2V = 26^\circ$  для

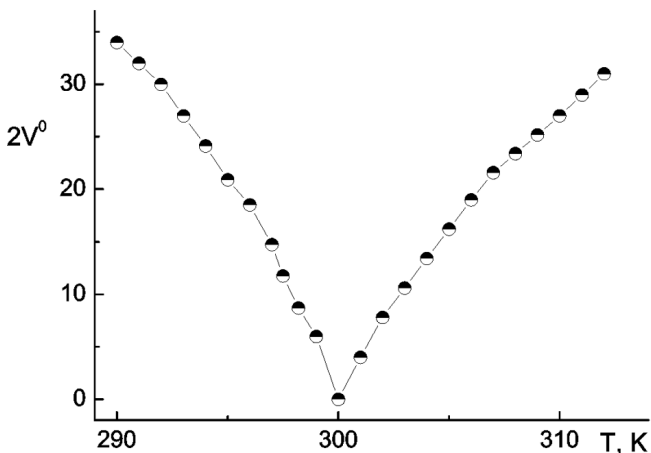


Рис. 3. Температурна залежність кута між оптичними осями кристалу ЛАС для  $\lambda = 633$  нм

$\lambda = 633$  нм і з підвищенням температури він зменшується так, що за температури 300 К кут  $2V = 0^\circ$ , що підтверджує існування ізотропної точки в цьому кристалі. У разі подальшого підвищення температури оптичні осі переходять з площини  $XOZ$  в площину  $XOY$  і кристал знову стає оптично двовісним. Температурний гістерезис під час зміни кута між оптичними осями  $2V$  у межах точності експерименту відсутній. Порівняння параметрів оптичної індикатрици ізоморфних кристалів групи  $A_2BX_4$  може виступати обґрунтуванням критеріїв пошуку кристалів з ІТ, якщо прийняти до уваги, що кристали  $K_2SO_4$ ,  $RbKSO_4$ ,  $Rb_2SO_4$ ,  $LiKSO_4$ ,  $RbNH_4SO_4$  і  $(NH_4)_2BeF_4$  володіють ізотропною точкою в широкому температурному і спектральному діапазонах. Оскільки катіонне заміщення приводить до незначних змін параметрів оптичної індикатрици, то можна очікувати, що воно приведе до зміни спектрального або температурного діапазону існування ізотропного стану залежно від процентного співвідношення змішуваних речовин. Таким чином, в роботі отримано кристали  $LiNH_4SO_4$   $\alpha$ -модифікації, досліджено спектральні залежності їх показників заломлення та двоприменезаломлення в діапазоні кімнатних температур. Виявлено перетин кривих  $n_x(\lambda)$  і  $n_z(\lambda)$ , що свідчить про наявність ізотропної точки ( $\Delta n_y = 0$ ), яка за кімнатної температури знаходиться на довжині хвилі  $\lambda_0 \approx 683$  нм. Температурні вимірювання кута між оптичними осями свідчать про зміну площини оптичних осей під час переходу через ізотропний стан. Отримані результати дають можливість запропонувати  $LiNH_4SO_4$ , як новий кристал з ізотропною точкою за кімнатних температур у доступній спектральній ділянці спектра.

1. М.О. Романюк, *Кристаллооптика* (ІЗМН, Київ, 1997).
2. В. Стадник, В. Габа, *Рефрактометрия діелектричних кристалів з несумірними фазами* (Ліга-Пресс, Львів, 2010).
3. С.В. Мельникова, А.В. Карташев, В.А. Гранкина, И.Н. Флеров, *ФТТ* **45**, вып.4 1497 (2003).
4. А.И. Круглик, М.А. Симонов, К.С. Александров, *Кристаллография* **23**, 494 (1978).
5. X. Solans, J. Mata, M.E. Calvet, and M. Front-Baldia, *J. Phys.: Condens. Matter* **11**, 8995 (1999).
6. M. Polonska, *Phase Transitions* **74**, 409 (2001).
7. A. Pietraszko and K. Lukaszewicz, *Acta Phys. Pol.* **66**, 2057 (1999).
8. Р.Е. Томашевски, *Solid State Commun.* **81**, 333 (1997).
9. С. Бацанов, *Структурная рефрактометрия* (Вышш. школа, Москва, 1976).

Одержано 13.02.12

#### О НОВОМ КРИСТАЛЛЕ $LiNH_4SO_4$ С ИЗОТРОПНОЙ ТОЧКОЙ

В.Й. Стадник, М.О. Романюк, Р.С. Брезвин

#### Резюме

Выращены кристаллы  $LiNH_4SO_4$   $\alpha$ -модификации и исследованы их спектральные зависимости показателей преломления и двулучепреломления. Выявлено пересечение кривых  $n_i(\lambda)$ , что свидетельствует о наличии при комнатной температуре инверсии знака двулучепреломления ( $\Delta n_y = 0$ ), которая находится на длине световой волны  $\lambda_0 \approx 683$  нм. В случае повышения температуры эта точка смещается в коротковолновую область спектра. Исследована температурная зависимость угла между оптическими осями, показано изменение плоскости оптических осей при переходе в изотропное состояние.

#### A NEW $LiNH_4SO_4$ CRYSTAL WITH AN ISOTROPIC POINT

V.Yo. Stadnyk, M.O. Romanyuk, R.S. Brezvin

Ivan Franko National University of L'viv  
(8, Kyrylo i Mefodiy Str., Lviv 79005, Ukraine;  
e-mail: vasylstadnyk@ukr.net)

#### Summary

$LiNH_4SO_4$  crystals of  $\alpha$ -modification were grown up, and the spectral dependences of their refractive indices and birefringence are studied. The intersection of  $n_i(\lambda)$  curves is found, which testifies to the inversion of birefringence sign ( $\Delta n_y = 0$ ) at the light wavelength  $\lambda_0 \approx 683$  nm at room temperature. For higher temperatures, this point shifts toward the short-wave spectral range. The temperature dependence of the angle between the optical axes is examined, and the change of the optic axial plane at the transition into the isotropic state is demonstrated.