

**ТЕМПЕРАТУРНЫЕ ЗАВИСИМОСТИ ПОКАЗАТЕЛЕЙ ПРЕЛОМЛЕНИЯ
ПРИМЕСНЫХ КРИСТАЛЛОВ K_2SO_4** **В. И. Стадник^{1*}, П. А. Щепанский¹, М. Я. Рудиш¹, З. А. Когут²**

УДК 535.323;535.53

¹ Львовский национальный университет им. И. Франко,
Львов, Украина; e-mail: vasylstadnyk@ukr.net² Политехника Ченстоховы, Ченстохова, Польша

(Поступила 8 апреля 2021)

Исследованы температурные зависимости показателей преломления кристалла K_2SO_4 с примесью меди. Установлено, что внесение примеси меди приводит к возникновению изотропных точек — пересечению кривых $n_z(T)$ с $n_x(T)$ при температуре $T' \sim 612$ К ($\Delta n_y = 0$), $n_z(T)$ с $n_y(T)$ при $T'' \sim 689$ К ($\Delta n_x = 0$), а также расширению температурного диапазона существования промежуточной фазы и ее смещению в сторону более низких температур. В рамках феноменологического подхода первой флуктуационной поправки к теории Ландау определен критический индекс параметра порядка фазового перехода для примесного кристалла $\beta \approx 0.17 \pm 0.05$. Обнаружено смещение точки фазового перехода в сторону низких температур, которое на феноменологическом уровне можно объяснить влиянием внутренних напряжений, возникающих во время введения примеси подобно влиянию одноосных или гидростатических давлений.

Ключевые слова: кристалл, показатель преломления, двулучепреломление, фазовый переход, кристаллическая структура.

The temperature dependences of the refractive indices of the K_2SO_4 crystal with the copper impurity are studied. It is established that the introduction of the copper impurity leads to the appearance of isotropic points (intersection of the curves $n_z(T)$ and $n_x(T)$ at a temperature of $T' \sim 612$ K ($\Delta n_y = 0$), and $n_z(T)$ and $n_y(T)$ at a temperature of $T'' \sim 689$ K ($\Delta n_x = 0$)), as well as to the expansion of the temperature range of the intermediate phase and its shift towards lower temperatures. The critical index β of the phase transition order parameter is determined for the doped crystal within the phenomenological approach of the first fluctuation correction to the Landau theory ($\beta \approx 0.17 \pm 0.05$). A shift of the phase transition point towards low temperatures is established. The latter can be explained on the phenomenological level by the influence of internal stresses arising during the introduction of the impurity, similarly to the influence of uniaxial or hydrostatic pressures.

Keywords: crystal, refractive indices, birefringence, phase transition, crystal structure.

Введение. Кристаллы сульфата калия K_2SO_4 — типичные представители диэлектрических кристаллов, в которых при 860 К имеет место фазовый переход (ФП) из центрально-симметричной параэлектрической фазы (пространственная группа симметрии $D_{h4}^2 - P6_3 / mmc$ ($c_1 = 7.90$ Å, $b_1 = 10.12$ Å, $a_1 = 5.84$ Å, $Z = 2$, $a_0 || c_1$)) в орторомбическую сегнетоэластическую фазу (пространственная группа симметрии $D_{2h}^{16} - Pmcn$ ($c_0 = 7.48$ Å, $b_0 = 10.07$ Å, $a_0 = 5.76$ Å, $Z = 4$)) [1—3]. Сегнетоэластический ФП в кристаллах K_2SO_4 происходит через промежуточную фазу (853—860 К), является ФП I рода с вкладами ФП II рода и обусловлен размягчением акустических колебаний, а также упорядочением групп SO_4^{2-} [4—6].

TEMPERATURE DEPENDENCES OF THE REFRACTIVE INDICES OF DOPED K_2SO_4 CRYSTALS

V. Yo. Stadnyk^{1*}, P. A. Shchepanskyi¹, M. Ya. Rudysh¹, Z. A. Kogut² (Ivan Franko National University of Lviv, Lviv, Ukraine; e-mail: vasylstadnyk@ukr.net; ² Politechnika Częstochowska, Częstochowa, Polska)

Кристаллы K_2SO_4 широко используются в оптоэлектронике, кристаллооптической сенсорике (датчики температуры, давления и электромагнитного излучения), а также для акустооптической модуляции УФ-излучения. Область их применения постоянно расширяется, более сложными становятся условия эксплуатации. Возникающие при этом проблемы требуют прогнозирования поведения конструктивных материалов в экстремальных условиях, модификации физических свойств или создания новых материалов со специфическими характеристиками. Один из наиболее простых методов изменения оптических и диэлектрических свойств кристаллов — введение разных примесей замещения или влияния внешнего воздействия.

Влияние примеси четко проявляется в поведении диэлектрической проницаемости и коэффициента диэлектрических потерь. При увеличении массовой доли ионов железа и меди диэлектрическая проницаемость постепенно уменьшается. Введение примеси приводит к появлению новых полос в спектрах поглощения. Например, для примеси Co^{2+} при комнатной температуре возникают три полосы поглощения с максимумами при 4.57, 4.96 и 5.85 эВ. Для чистого кристалла K_2SO_4 этих полос не наблюдается. Оптическая плотность возрастает при увеличении концентрации примесных центров. При снижении температуры количество полос поглощения возрастает, что связано с уменьшением ширины оптической полосы и ведет к расщеплениям, которых не наблюдается при высоких температурах [7—14].

Ранее [15—17] были исследованы спектральные (300—700 нм) зависимости показателей преломления n_i и двулучепреломления Δn_i кристаллов K_2SO_4 с примесью меди (1.7 и 3.0 %). Установлено, что введение примеси приводит к уменьшению n_i , смещению положения центров УФ-осцилляторов в длинноволновую область, уменьшению силы соответствующих осцилляторов и электронной поляризуемости кристалла. Введение примеси незначительно изменяет абсолютную величину Δn_i , не изменяя при этом характера дисперсии $|\partial \Delta n_x / \partial \lambda| > |\partial \Delta n_y / \partial \lambda| > |\partial \Delta n_z / \partial \lambda|$. Рассчитан коэффициент акустооптической эффективности M_2 и показано, что его максимальное значение выше, чем у кристаллов кварца и бората стронция. С учетом коротковолновой границы области прозрачности кристаллов сульфата калия (~170 нм) предложено использовать их для акустооптической модуляции УФ-излучения. Рассчитана зонно-энергетическая структура кристалла K_2SO_4 с примесью 1.7 % Cu^{2+} . Установлено, что в запрещенной зоне присутствуют уровни d -электронов. Вершина валентной зоны образована p -состояниями кислорода, тогда как дно зоны проводимости — s -состояниями калия и меди. Ширина запрещенной зоны примесного кристалла $E_g = 4.9$ эВ, введение примеси приводит к уменьшению ширины запрещенной зоны (для чистого кристалла $E_g = 5.3$ эВ). Однако температурных исследований рефрактивных параметров примесных кристаллов ранее не проводилось.

Цель настоящей работы — исследование температурных зависимостей $n_i(T)$ в широком диапазоне, который охватывает точку сегнетоэластического ФП.

Методика эксперимента. Кристаллы получены методом медленного испарения при комнатной температуре водного раствора солей чистого K_2SO_4 и кристаллогидрата сульфата меди $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ с массой 1.7 % от общей массы растворенных солей (9.83 г сульфата калия и 0.17 г кристаллогидрата меди). Соответствующие соли растворяли в дистиллированной воде (100 мл) и перемешивали в течение ~3 ч. Для обеспечения максимального качества кристаллов проводили предварительно многократную перекристаллизацию и фильтрование раствора. Температура раствора 293 К контролировалась термостатом с точностью 0.5 К. Рост проводили из спонтанно образованных зародышей с псевдогексагональной морфологией. Выращенные в течение 20 сут кристаллы имели хорошее оптическое качество и хорошо развитую кристаллографическую огранку в виде удлиненной призмы размером ~8×8×10 мм.

Температурно-спектральные зависимости показателей преломления кристаллов построены известным фотографическим методом Обреимова [18, 19], который базируется на том, что при прохождении параллельного светового пучка вдоль границы плоскопараллельной кристаллической пластины и внешней среды с показателем преломления n_{cp} возникает разность хода

$$\Delta = d(n_{кр} - n_{cp}), \quad (1)$$

где $n_{кр}$ и d — показатель преломления и толщина исследуемого образца. Световые пучки, которые проходят через образец и среду, частично перекрываются и интерферируют. Тогда условие экстремумов:

$$k\lambda = (n_{кр} - n_{cp})d, \quad (2)$$

где λ — длина волны; k — порядок интерференционного экстремума. В большинстве случаев внешней средой является воздух или пары азота, поэтому можно считать $n_{\text{ср}} = 1$. Тогда показатель преломления исследуемого кристалла

$$n_{\text{кр}}(\lambda, T) = 1 + k\lambda/d(T). \quad (3)$$

Результаты и их обсуждение. Температурные зависимости показателей преломления примесных кристаллов K_2SO_4 . Установлено, что зависимости $n_i(\lambda)$ в сегнетоэластической фазе уменьшаются при нагревании образца, при этом $|dn_z/dT| > |dn_x/dT| > |dn_y/dT|$ (рис. 1). Такое соотношение приводит к пересечению кривых $n_z(T)$ с $n_x(T)$ при температуре $T' \sim 612$ К ($\Delta n_y = 0$), а также $n_z(T)$ с $n_y(T)$ при $T'' \sim 689$ К ($\Delta n_x = 0$). В кристалле возникают изотропные точки (ИТ). В чистом кристалле ИТ обнаружены при температурах 617 и 700 К, т. е. введение примеси 1.7 % меди приводит к смещению ИТ в сторону низких температур на 5 и 11 К. Температуры удовлетворительно согласуются с соответствующими изменениями индикатрисы кристалла K_2SO_4 , обнаруженными для образцов в белом свете под микроскопом. Интересно, что для $\lambda = 250$ —850 нм температуры пересечения T' и T'' практически постоянные, но симметрия (тип) индикатрисы не изменяется. Это указывает на специфическую спектрально-температурную деформацию оптической индикатрисы K_2SO_4 .

Как видно из рис. 1, введение примеси меди приводит к уменьшению абсолютных значений $n_i(T)$ в среднем на 0.002—0.003, при этом dn_i/dT существенно не изменяется по сравнению с чистым кристаллом. При ФП значения n_i резко уменьшаются и в высокотемпературной гексагональной α -фазе кристалл становится оптически одноосным ($n_x(\lambda, T) = n_y(\lambda, T)$ и $|dn_z/dT| > |dn_{x=y}/dT|$). В общем изменения показателей преломления кристаллов K_2SO_4 в области ФП не типичны для ФП I рода, а являются сочетанием ФП I и ФП II родов.

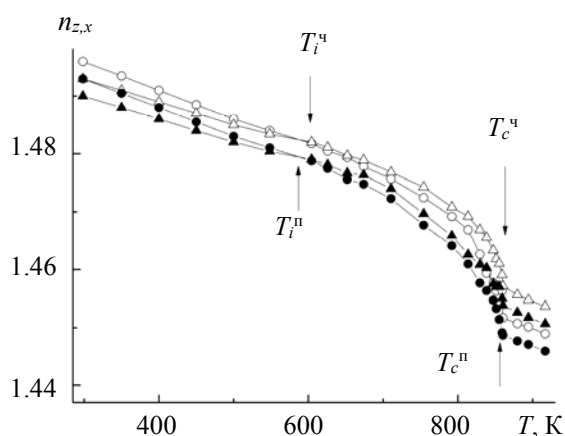


Рис. 1. Температурные зависимости показателей преломления чистых (о, Δ) и примесных (●, $\blacktriangle$) кристаллов K_2SO_4 направлений Z (о, ●) и X (Δ , $\blacktriangle$) для $\lambda = 500$ нм

При детальном рассмотрении поведения $n_i(T)$ вблизи ФП (рис. 2) видна промежуточная α - β -фаза, когда кристалл является оптически двуосным, но с очень отличительными температурными коэффициентами изменений $n_i(T)$: $dn_x/dT = -5.0 \cdot 10^{-5}$, $-9.1 \cdot 10^{-4}$ и $-1.2 \cdot 10^{-4}$ К $^{-1}$ для $T > T_c$, $(T_c - 7) < T < T_c$ и $T < (T_c - 7)$ соответственно. Существование такой фазы обусловлено тем, что вблизи ФП локально могут появляться и исчезать участки “неправильной” относительно данного домена сегнетофазы структуры, а также тем, что процесс упорядочивания ориентации при понижении температуры часто проходит несколько этапов. Это проявляется в последовательностях частично или полностью упорядоченных фаз, которые могут быть связаны между собой симметричными соотношениями группа-подгруппа. Установлено, что введение примеси влияет на температурный интервал существования данной промежуточной фазы, которая наблюдается в диапазоне 850—858.2 К ($\Delta T_{\text{пр}} = 8.2$ К). Для чистого кристалла промежуточная фаза существует в интервале 853—860 К ($\Delta T_{\text{пр}} = 7$ К), т. е. введение примеси меди ведет к расширению температурного диапазона и его смещению в сторону более низких значений. Вблизи температуры ФП T_c изменения показателей преломления можно описать с помощью первой флуктуационной поправки [20, 21]:

$$\begin{aligned}\xi^+ &= \xi_B + \eta^+ \tau^{-1/2}, \quad \tau > 0, \\ \xi^- &= \xi_B + \xi_L + \eta^- \tau^{-1/2}, \quad \tau < 0,\end{aligned}\quad (4)$$

где скачок производной $\xi_L = dn_i/dT$, параметры $\eta^\pm$ не зависят от температуры; ξ_B — “фоновый” термооптический коэффициент; $\tau = (T - T_c)/T_c$ — относительная температура, индексы “+” и “−” относятся к исходной высокотемпературной параэлектрической и низкотемпературной полярной фазам. Для сегнетоэлектрических и сегнетоэластических ФП II рода с однокомпонентным параметром порядка η должно выполняться соотношение $\eta^- / 2\sqrt{2}\eta^+ \approx 1$ [21, 22]. Согласно (4), точку ФП наиболее точно можно определить по температурному положению критической расходимости $\xi(T)$. Проведена аппроксимация зависимостей $\xi(T)$ из рис. 2 выражениями (4) в предположении $\xi_B = \text{const}$, все параметры свободные. Основные результаты аппроксимации показывают, что подход флуктуационной поправки качественно объясняет влияние ФП на температурное поведение $n(T)$ в кристаллах K_2SO_4 для всех кристаллографических осей. Усредненное значение соотношения $\eta^- / 2\sqrt{2}\eta^+$, которое по теории должно быть равным единице, для примесного кристалла K_2SO_4 составляет 1.3 (для чистого 1.4). Такой результат обусловлен наличием в кристалле, кроме дефектов примеси, точечных структурных дефектов типа “случайной локальной температуры перехода” [23, 24].

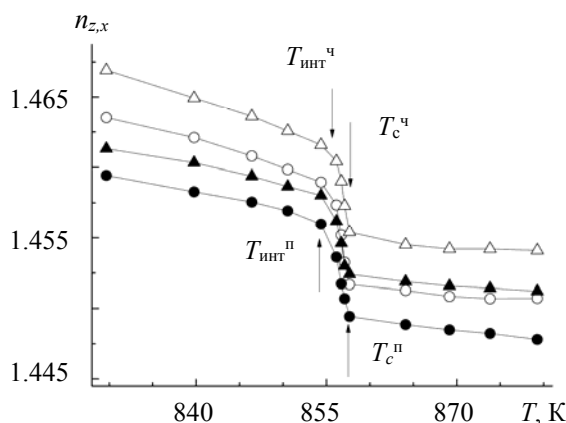


Рис. 2. Температурные зависимости показателей преломления чистых (○, △) и примесных (●, ▲) кристаллов K_2SO_4 вблизи ФП для $\lambda = 500$ нм

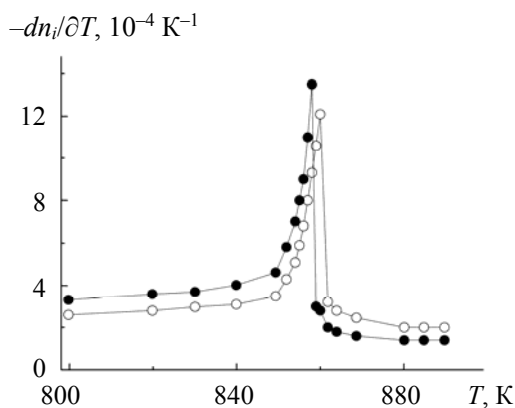


Рис. 3. Температурные зависимости производных изменений показателей преломления dn_i/dT вблизи ФП парафаза–сегнетоэластическая фаза номинально чистого (○) и с примесью меди (●) кристаллов K_2SO_4 для $\lambda = 500$ нм

С учетом вышеприведенных данных рассмотрим особенности температурного поведения параметра порядка ФП в примесных кристаллах K_2SO_4 , обусловленные наличием промежуточного фазового состояния. Поскольку ФП отличается наклоном зависимостей $n_i(T)$, полезную информацию можно получить из температурных производных показателей преломления $\xi(T) = dn_i/dT$ (рис. 3). Видно, что при приближении к точке ФП производная резко уменьшается, а “скачок” производной при ФП сравнительно небольшой. Кроме того, диапазон резких изменений зависимостей $\xi(T)$ и диапазон промежуточной фазы практически совпадают. Значения dn_i/dT примесного кристалла несколько меньше, чем чистого.

Спонтанные изменения показателей преломления вблизи ФП. Рассмотрим спонтанные приращения показателей преломления $\delta n_i(T)$ примесных кристаллов K_2SO_4 . Зависимости $\delta n_i^s(T)$ для отдельного Z-направления распространения света для чистого и примесного кристаллов K_2SO_4 приведены на рис. 4. Спонтанные приращения показателей преломления примесных кристаллов K_2SO_4 получены как разность $n_i(T)$ в β -фазе и их прямолинейной экстраполяцией в α -фазе. Эти изменения с точки зрения теории ФП Ландау можно записать как [1, 24]:

$$\Phi = \Phi_0 + \frac{1}{2}\alpha\eta^2 + \frac{1}{4}\beta\eta^4 + \frac{1}{6}\gamma\eta^6 + \dots, \quad (5)$$

где η — параметр порядка, который описывает степень ромбической деформации. В общем зависимость $\delta n_i^s(T)$ от параметра порядка:

$$\delta n_i^s = A\eta^2 + B\eta^4, \quad (6)$$

где A и B — константы. Для $B < 0$ уравнение (6) описывает зависимости $\delta n_i^s(T)$ в диапазоне температур от $T_c - 20$ К до комнатной для $250 \text{ нм} < \lambda < 850 \text{ нм}$.

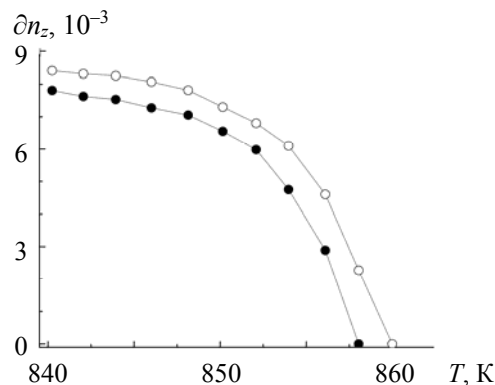


Рис. 4. Температурные зависимости спонтанных приращений δn_z показателей преломления чистого (○) и с примесью меди (●) кристаллов K_2SO_4 для $\lambda = 500 \text{ нм}$

При условиях (5), (6) и значении dn_i/dT в α -фазе уравнение для температурных изменений показателей преломления:

$$n_i(T) = n_0 + A\eta^2 + B\eta^4 + kT, \quad (7)$$

где n_0 — показатель преломления, полученный экстраполяцией $n_i(T)$ с α -фазы к $T = 0 \text{ К}$; k — коэффициент наклона прямолинейных изменений $n_i(T)$ в α -фазе.

Возле ФП экспериментальные зависимости $n_i(T)$ несколько отличаются от зависимости (7). В промежуточной фазе ($T_i = T_c - 7$) $< T < (T_c - 2)$:

$$\begin{aligned} \delta n_{x,y}^s(T) &\approx (T_c - T)^{0.61 \pm 0.02}, \\ \delta n_z^s(T) &\approx (T_c - T)^{0.39 \pm 0.01}, \end{aligned} \quad (8)$$

возле ФП ($T_i = T_c - 12$) $< T < T_i$:

$$\delta n_{x,y,z}^s(T) \approx (T_c - T)^{0.15 \pm 0.01}. \quad (9)$$

Обнаруженные зависимости частично обусловлены критическими явлениями, которые можно описать с помощью теории Ландау с учетом аналитичности функции Φ от η^2 и неаналитичности от $(T_c - T)$. Из условия равновесия $d\Phi/d\eta = 0$ для параметра порядка получаем:

$$\eta = \left(-\beta + \sqrt{\beta^2 - 4\gamma\alpha'(T - T_c)} \right) / 2\gamma. \quad (10)$$

Отсюда следует параболическая зависимость η^2 от температуры.

Исходя из теории Ландау с учетом симметрии исходной фазы кристаллов K_2SO_4 , связь между показателями преломления и параметром порядка η запишем как $\delta n_i(T) \sim |\tau|^{2\beta}$. Построив зависимость $\delta n_i(\tau)$ в двойном логарифмическом масштабе, можно найти критический индекс β параметра порядка ФП для примесного кристалла K_2SO_4 . Однако ошибочно включать в данный анализ диапазоны существенных флуктуаций вблизи T_c и промежуточной фазы, где производная n_i имеет особенности. Здесь теория Ландау становится несколько неточной. Таким образом найден критический индекс $\beta = 0.17 \pm 0.05$. Изменения β для примесных кристаллов сравнительно незначительные и попадают в диапазон погрешностей измерений и расчетов. Можно считать, что введение примеси таких концентраций не приводит к существенным изменениям критического индекса. Ранее полученное для номинально чистых кристаллов K_2SO_4 значение $\beta \approx 0.19$ хорошо согласуется с нашими результатами. В общем β приблизительно соответствует значению $\beta = 1/4$, которое следует из теории Ландау для ФП в кристаллах K_2SO_4 , близкого к трикритической точке [21]. Показано [21, 23], что в таких случаях показатель преломления или двулучепреломления часто порядка $\beta = 0.15\text{—}0.20$, т. е. за пределами области промежуточной фазы и области влияния примесей, критических флуктуаций и дефектов ФП в кристаллах K_2SO_4 ведет себя практически согласно классической теории. Экспериментальные результаты для показателей преломления примесных кристаллов K_2SO_4 вблизи ФП удовлетворительно можно описать в рамках феноменологического подхода первой флуктуационной поправки к теории Ландау и с учетом влияния структурных дефектов на поведение $n_i(T)$ вблизи сравнительно малых относительных температур.

Рассмотрим изменения рефрактивных свойств и положения точки ФП при внесении примеси с точки зрения изменения структуры. Влияние одноосного напряжения на положение точки ФП кристаллов K_2SO_4 исследовано в [25—30]. Установлено, что в зависимости от направления одноосного сжатия точка ФП данных кристаллов может смещаться в разные температурные области. Напряжение $\sigma_x = 200$ бар смещает точку ФП в сторону более высоких температур ($T_c^X = 863.1$ К), а напряжение вдоль осей Y и Z — более низких ($T_c^Y = 858.1$ К и $T_c^Z = 858.2$ К), т. е. введение примеси влияет на положение точки ФП подобно действию одноосных напряжений σ_y и σ_z . Поскольку $\partial T_c / \partial \sigma_Y \approx \partial T_c / \partial \sigma_Z \approx 0.009$ К/бар, можно предположить, что введение примеси меди аналогично действию одноосных напряжений σ_y и $\sigma_z \sim 160$ бар, т. е. введение примеси подобно созданию внутреннего напряжения.

Изменения положения точки ФП при введении примеси обусловлены структурными изменениями. Кристаллическую структуру кристалла K_2SO_4 с примесью Cu можно рассматривать как результат кратного (два атома калия на один атом меди) гетеровалентного замещения атомов $2K^+$ на Cu^{2+} . Структуру данного соединения можно представить как укладывание колонн из тетраэдров SO_4^{2-} вдоль направления $[0\ Y\ 0]$. Атомы K образуют зигзагообразные цепи в промежутке между этими колоннами. В таком представлении атомы меди располагаются в цепочках с металлической компонентой. В кристалле K_2SO_4 при понижении температуры через уменьшение ориентационной подвижности тетраэдрических групп (SO_4^{2-} или Т-группа) гексагональная фаза становится неустойчивой и переходит в другой структурный тип. Симметрия этой фазы определяется положением и взаимной ориентацией тетраэдров SO_4^{2-} в кристалле [1, 31].

ФП из параэлектрической фазы в орторомбическую сегнетоэластическую относится к типу порядок—беспорядок. Упорядочивающим фрагментом структуры являются Т-группы, и процесс установления их взаимных ориентаций занимает достаточно широкий интервал в сегнетофазе. Эта структура не является полностью упорядоченной в области существования сегнетофазы. Сохраняются либрационные колебания Т-групп относительно их средних положений, которые можно интерпретировать как 50 % заселенность двух близких ориентационных состояний Т-групп либо как достаточно сильные ангармонические эффекты. В сегнетофазе одна из вершин каждой Т-группы направлена вдоль $-Z$, другая вдоль $+Z$, а три вершины тетраэдра SO_4^{2-} находятся в плоскости (001).

Таким образом, если возникновение внутренних напряжений обусловлено введением примеси, совпадает с направлением вращения тетраэдра SO_4^{2-} , то ФП имеет место при более высоких температурах. Если направление вращения тетраэдра противоположно направлению приложения одноосного сжатия, то ФП имеет место при более низких температурах. Поскольку вращение тетраэдра SO_4^{2-} происходит в плоскости XY , точка ФП смещается в сторону низких температур, что тождественно действию напряжения вдоль Y . Смещение точек ФП при введении примеси в сторону низких темпе-

ратур обусловлено тем, что вращение тетраэдра происходит вокруг оси Z. Внутреннее напряжение “зажимает” тетраэдр и затрудняет его переход в новое термодинамическое состояние.

Заключение. Исследованы температурные зависимости показателей преломления кристалла K_2SO_4 с примесью меди. Установлено, что внесение примеси меди приводит к уменьшению абсолютных значений $n_i(T)$ в среднем на 0.002—0.003, величина dn_i/dT существенно не изменяется, при этом обнаружено пересечение кривых $n_z(T)$ с $n_x(T)$ при температуре $T \sim 612$ К ($\Delta n_y = 0$), а также $n_z(T)$ с $n_y(T)$ при $T'' \sim 689$ К ($\Delta n_x = 0$). Это свидетельствует о возникновении в кристалле изотропных точек, которые смещены в сторону более низких температур на 5 и 11 К по сравнению с чистым кристаллом. Установлено, что введение примеси меди ведет к расширению температурного диапазона существования промежуточной фазы и ее смещению в сторону более низких температур. В рамках феноменологического подхода первой флуктуационной поправки к теории Ландау проанализированы полученные результаты в широком температурном диапазоне, включая область фазового перехода, и показано, что они удовлетворительно описываются в рамках данного подхода. Определен критический индекс параметра порядка фазового перехода для примесного кристалла K_2SO_4 $\beta = 0.17 \pm 0.05$. Установлено, что введение примеси таких концентраций не приводит к существенным изменениям критического индекса (для номинально чистых кристаллов K_2SO_4 $\beta \approx 0.19$). При введении примеси точка фазового перехода смещается в сторону низких температур. Эти изменения свидетельствуют о том, что примесь меди приводит к увеличению количества структурных единиц в элементарной ячейке и жесткости примесного кристалла по сравнению с номинально чистым. На феноменологическом уровне это можно объяснить влиянием внутренних напряжений, которые возникают во время введения примеси подобно влиянию одноосных или гидростатических давлений.

Работа выполнена в рамках проекта 2020.02/0211 “Экспериментально-теоретическое изучение и прогнозирование фотоупругих свойств кристаллических материалов для устройств управления электромагнитным излучением” Национального фонда исследований Украины (поддержка исследований известных и молодых ученых).

- [1] К. С. Александров, Б. В. Безносиков. Структурные фазовые переходы в кристаллах (семейство сульфата калия), Новосибирск, Наука (1993)
- [2] Е. Е. Трусова, Н. М. Бобкова, В. С. Гурин, Г. К. Глушенок. Журн. прикл. спектр., **76**, № 2 (2009) 202—208 [E. E. Trusova, N. M. Bobkova, V. S. Gurin, G. K. Hlushonok. J. Appl. Spectr., **76** (2009) 187—193]
- [3] H. Arnold, W. Kurtz, A. Richter-Zinnius A. J. Bethke. Acta Cryst., **B 37**, N 11 (1981) 1643—1651
- [4] M. Mijake, S. Iwai. Phys. Chem. Mater., **7**, N 2 (1981) 211—215
- [5] S. Shiozaki, A. Sawada, J. Ishibashi. J. Phys. Soc. Jpn., **43**, N 4 (1977) 1314—1319
- [6] M. Miyake. Phys. Chem. Minerals, **7**, N 2 (1981) 88—90
- [7] S. Ramalingom, C. M. Padma, S. Radhika. Archiv. Phys. Res., **4**, N 1 (2013) 49—59
- [8] S. Radhika, C. M. Padma, J. Rajendran, S. Ramalingom, T. Chithambara Thanu. Der Pharma Chem., **4**, N 5 (2012) 2014—2023
- [9] В. С. Осминин, В. Г. Плеханов, Н. И. Силкин. Журн. прикл. спектр., **21**, № 1 (1974) 88—91
- [10] S. Radhakrishna, K. P. Pande. Phys. Chem. Sol., **34**, N 8 (1972) 2037—2044
- [11] Р. Ю. Абдусабиров, Ю. С. Грязнов, М. М. Зарипов. ФТТ, **12**, № 2 (1970) 657—659
- [12] B. V. R. Chowdari, P. Venkateswarlu. J. Chem. Phys., **48**, N 1 (1968) 318—327
- [13] C. Ramasastry. Y. V. G. S. Murti, B. S. V. S. R. Acharyulu. Modern Aspects of Solid States Chemistry, New York, Plenum Press (1970)
- [14] S. Radhakrishna, K. P. Pande. Phys. Chem. Sol., **34**, N 2 (1973) 2037—2044
- [15] В. И. Стадник, Р. Б. Матвеев, М. Я. Рудиш, Р. С. Брезвин, П. А. Щепанский, Б. В. Андриевский. Журн. прикл. спектр., **87**, № 1 (2020) [V. Y. Stadnyk, R. B. Matviiv, M. Y. Rudysh, R. S. Brezvin, P. A. Shchepanskyi, B. V. Andrievskii. J. Appl. Spectr., **87**, N 1 (2020) 143—149]
- [16] V. Yo. Stadnyk, R. B. Matviiv, P. A. Shchepanskyi. Crystallogr. Rep., **65**, N 6 (2020) 961—967
- [17] R. B. Matviiv, M. Ya. Rudysh, V. Yo. Stadnyk, P. A. Shchepanskyi, R. S. Brezvin, O. Y. Khyshun. Current Appl. Phys., **21** (2021) 80—88
- [18] Н. М. Меланхолин. Методы исследований оптических свойств кристаллов, Москва, Наука (1970)

-
- [19] **Т. Нарасимхамурти.** Фотоупругие и электрооптические свойства кристаллов, Москва, Мир (1984)
- [20] **N. R. Ivanov, A. P. Levanyuk, S. A. Minyukov, J. Kroupa, J. Fousek.** *J. Phys.: Condens. Matter.*, **2** (1990) 5777—5782
- [21] **A. P. Levanyuk, S. A. Minyukov, M. Vallade.** *J. Phys.: Condens. Matter.*, **9**, N 25 (1997) 5313—5318
- [22] **A. P. Levanyuk.** *Phase Trans.*, **76** (2003) 253—260
- [23] **A. P. Levanyuk, S. A. Minyukov, M. Vallade.** *J. Korean Phys. Soc.*, **32** (1998) S62—S64
- [24] **Б. А. Струков, А. П. Леванюк.** Физические основы сегнетоэлектрических явлений в кристаллах, Москва, Наука (1983)
- [25] **V. Yo. Stadnyk, M. O. Romanyuk.** *Ferroelectrics*, **317** (2005) 63—68
- [26] **V. M. Gaba, V. Y. Stadnyk, O. S. Kushnir, O. Z. Chizh.** *Opt. Spectr.*, **110**, N 6 (2011) 967—972
- [27] **B. V. Andrievskii, M. Jaskolski, V. Yo. Stadnyk, M. O. Romanyuk, O. Z. Kashuba, M. M. Romanyuk.** *Comput. Mat. Sci.*, **79** (2013) 442—447
- [28] **V. Yo. Stadnyk, O. Z. Kashuba, R. S. Brezvin, I. M. Matviishyn, M. Y. Rudysh.** *Ukr. J. Phys.*, **58**, N 9 (2013) 853—856
- [29] **B. Andriyevsky, M. Romanyuk, V. Stadnyk.** *J. Phys. Chem. Sol.*, **70** (2009) 1109—1112
- [30] **V. Yo. Stadnyk, M. O. Romanyuk, O. Z. Chyzh, V. F. Vachulovych.** *Condens. Matter Phys.*, **10**, N 1 (49) (2007) 45—50
- [31] **К. С. Александров, Б. В. Безносиков.** Кристаллохимические закономерности изменения структур, родственных типу α -K₂SO₄, Москва–Красноярск, Препринт/АН СССР (1985)