МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
ЛЬВІВСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
ІМЕНІ ІВАНА ФРАНКА

Брезвін Руслан Степанович

УДК 535.323, 538.915, 535.5

ВПЛИВ ІЗОМОРФНОГО ЗАМІЩЕННЯ ТА ЗОВНІШНІХ ПОЛІВ НА ОПТИКО-ЕЛЕКТРОННІ ПАРАМЕТРИ ФЕРОЇКІВ ГРУПИ СУЛЬФАТІВ ТА ХЛОРОЦИНКАТІВ

01.04.10 – фізика напівпровідників і діелектриків

Автореферат
дисертації на здобуття наукового ступеня
доктора фізико-математичних наук

Львів – 2020

Дисертацією є рукопис.

Роботу виконано на кафедрі експериментальної фізики Львівського національного університету імені Івана Франка Міністерства освіти і науки України

Науковий консультант: доктор фізико-математичних наук, професор **Стадник Василь Йосифович**, Львівський національний університет імені Івана Франка, завідувач кафедри загальної фізики

Офіційні опоненти: доктор фізико-математичних наук, професор **Студеняк Ігор Петрович,** Державний вищий навчальний заклад «Ужгородський національний університет», проректор з наукової роботи;

доктор фізико-математичних наук, професор **Пелещак Роман Михайлович**, Дрогобицький державний педагогічний університет імені Івана Франка, завідувач кафедри фізики;

доктор фізико-математичних наук, професор **Убізький Сергій Борисович,** Національний університет «Львівська політехніка», професор кафедри напівпровідникової електроніки.

Захист відбудеться "21" жовтня 2020 р. о 15^{00} годині на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 35.051.09 при Львівському національному університеті імені Івана Франка за адресою: 79005, м. Львів, вул. Кирила і Мефодія, 8, фізичний факультет, Велика фізична аудиторія.

З дисертацією можна ознайомитися в бібліотеці Львівського національного університету імені Івана Франка (79005, м. Львів, вул. Драгоманова, 5) та на вебсторінці https://physics.lnu.edu.ua/research/zahysty-dysertatsij.

Автореферат розіслано "___" вересня 2020 р.

Учений секретар
спеціалізованої вченої ради,
докт. фіз.-мат. наук, професор А. А. Ровенчак

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність теми. Дослідження оптичної анізотропії кристалічних діелектриків пов'язане, насамперед, з можливістю їх використання у класичних оптичних пристроях (призми, поляризатори, компенсатори), а також в оптоелектроніці та сенсориці. Особлива увага дослідників зосереджена на з'ясуванні впливу частоти і поляризації світла, температури, тиску чи електричного поля на оптичні властивості аморфних та кристалічних діелектриків. Характеристики світлових пучків та одновісні тиски відіграють важливу роль для чіткого розуміння механізмів фазових переходів у фероїках. Зовнішні поля генерують нові ефекти в кристалах і можуть бути використані для індукування заданих оптико-електронних параметрів матеріалів. Залежності характеристик оптичної індикатриси від зовнішніх полів використовують для конструювання давачів цих полів і створення принципових можливостей побудови шкали температур та тисків.

Рефрактивні параметри (електронна поляризовність, показники заломлення, двопроменезаломлення) пов'язані між собою та з іншими фундаментальними характеристиками речовини (атомна та молекулярна вага, густина речовини) і залежать від її атомної та електронної структури. Дослідження анізотропії показників заломлення під дією зовнішніх полів та розрахунок рефрактивних параметрів дозволяє вивчати природу та тип зв'язків хімічної взаємодії, з'ясовувати закономірності та механізми баричних зміщень по шкалі температур фазових переходів (ФП) у кристалах, виявляти інверсію знаку двопроменезаломлення (ІЗД), встановлювати характеристики ефективних осциляторів.

Цікавим також є з'ясування впливу структурного ізоморфного заміщення на оптико-електронні параметри кристалічних діелектриків групи сульфатів та хлороцинкатів, що володіють низкою цікавих властивостей (незвичайна послідовність ФП та ІЗД), а також баричні, температурні, спектральні та поляризаційні зміни цих параметрів. У процесі таких досліджень виникають й нові задачі: особливості природи і параметричних змін точки ІЗД; особливості перехресних температурно-баричних, температурно-спектральних та барично-спектральних залежностей параметрів оптичної індикатриси. Окрім того, ізоморфна заміна елементів структури і зовнішній вплив на електронну поляризовність кристалів сприятиме поясненню явища ІЗД та пошуку ефективних матеріалів такого класу. Тому з цієї точки зору робота є **актуальною.**

У роботі зроблено спробу з'ясувати вплив компонент електронної поляризовності на спектрально-температурну залежність змін показників заломлення і двопроменезаломлення з наближенням до краю власного поглинання та в ділянці високих і низьких температур. Розв'язанню цієї задачі допомагають дослідження впливу одновісних тисків вздовж різних кристалофізичних осей на рефрактивні параметри кристалів в області ФП та інфрачервоні спектри відбивання.

Для встановлення природи поляризовності та розкриття змісту сили ефективних осциляторів розраховано зонно-енергетичні спектри досліджуваних кристалів та проаналізовано характер розподілу станів та генетичне походження окремих смуг енергетичних зон, встановлено тип та ширину забороненого проміжку. Теоретично розраховані дані зонно-енергетичної структури кристалів підтверджені експериментальними Х-променевими фотоелектронними та Х-променевими емісійними спектрами кристалів.

Апробовано методику розрахунку спектральних залежностей показників заломлення $n(\lambda)$, двопроменезаломлення $\Delta n(\lambda)$ та поглинання $k(E)$ кристалів за дисперсійними співвідношеннями Крамерса-Кроніга на основі залежностей дійсної та уявної складової комплексної діелектричної проникності, що отримані зі зонно-енергетичної структури та з експериментальних ІЧ-спектрів відбивання. Виявлена якісна кореляція експериментальних і розрахункових кривих (теоретично розраховані значення добре відтворюють характер поведінки експериментальних дисперсійних змін), що дає можливість використовувати методи теоретичних розрахунків оптичних констант в області прозорості поблизу фундаментальної смуги та у вакуумному ультрафіолеті.

Отримані результати в рамках описаних вище напрямків досліджень є актуальними і можуть бути основою системного підходу до розробки методики прогнозування та синтезу матеріалів із наперед заданими, керованими і стабільними рефрактивними властивостями та наявністю точок ІЗД в широкому температурному та спектральному діапазонах.

Мета і завдання дослідження: з’ясування механізму впливу одновісного механічного навантаження та катіон-аніонного ізоморфного заміщень на температурно-спектральні зміни оптико-електронних параметрів фероїків групи сульфатів і хлороцинкатів.

Для досягнення поставленої мети потрібно було розв’язати такі наукові **завдання:**

1. Синтезувати оптично якісні кристали груп $ABSO_4$ (де A, B = Li, K, Na, Rb, NH_4) та A_2ZnCl_4 (де A = K, Rb).

2. Дослідити спектральну залежність показників заломлення та двопроменезаломлення вирощених кристалів за кімнатної температури.

3. З використанням спектральних методик дослідження з’ясувати особливості температурно-спектральних змін показників заломлення і двопроменезаломлення досліджуваних кристалів внаслідок прикладання одновісних тисків уздовж різних кристалофізичних напрямків, а також розрахувати температурно-баричні зміни параметрів їх ефективних інфрачервоних (ІЧ) і ультрафіолетових (УФ) осциляторів, електронної поляризовності та рефракції.

4. Дослідити дисперсію та температурні зміни комбінованих і абсолютних п’єзооптичних констант, а також температурні зміни кута між оптичними осями синтезованих кристалів.

5. З'ясувати закономірності поведінки ізотропних точок (ІТ) та точок ФП досліджуваних кристалів в умовах одновісних тисків.

6. Розрахувати у рамках теорії функціоналу густини зонно-енергетичну структуру, повну та парціальну густини електронних станів, спектри оптичних констант. З'ясувати дію одновісних тисків на електронні властивості та оптичні константи досліджуваних кристалів.

7. Дослідити інфрачервоні спектри вільних та одновісно навантажених кристалів в спектральній ділянці 800 ÷ 1700 $см^{-1}$.

8. Дослідити Х-променеві емісійні та Х-променеві фотоелектронні спектри кристалів $LiNH_4SO_4$ обох поліморфних модифікацій.

Об'єктом дослідження є індуковані зовнішніми полями та ізоморфними структурними заміщеннями зміни оптичних властивостей та електронних параметрів діелектричних кристалів груп $ABSO_4$ (де A, B = Li, K, Na, Rb, NH_4) та A_2ZnCl_4 (де A = K, Rb).

Предметом дослідження є оптико-електронні параметри, зонно-енергетична структура, особливості формування електронних станів діелектричних кристалів групи сульфатів та хлороцинкатів за умов одновісних тисків та ізоморфних структурних заміщень.

У роботі використано такі **методи дослідження:** вирощування кристалів методом повільного випаровування розчину за сталої температури; імерсійний метод Обреїмова дослідження показників заломлення; спектральний метод дослідження двопроменезаломлення; коноскопічний метод визначення кута між оптичними осями; оптико-інтерференційний метод дослідження температурних змін показника заломлення; метод дифракції Х-променів з використанням дифрактометра STOE STADI для структурного аналізу; інфрачервона спектрофотометрія; Х-променева емісійна та Х-променева фотоелектронна спектроскопія; теорія функціонала густини, узагальнене градієнтне наближення та наближення локальної густини для розрахунків електронної структури кристалів і пов'язаних з нею спектрів.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами. Дисертаційна робота виконана на кафедрі експериментальної фізики Львівського національного університету імені Івана Франка. Основні результати були отримані автором в процесі виконання держбюджетних тем: «Оптоелектронні параметри фероїків з ізотропною точкою та об'ємних і нанорозмірних кристалів» (номер держреєстрації 0108U004136, термін виконання: 01.01.2008 р. – 31.12.2009 р.), «Рефрактивні параметри монокристалічних і нанорозмірних фероїків під впливом зовнішніх полів» (номер держреєстрації 0109U004329, термін виконання: 01.01.2009 р. – 31.12.2010 р.), «Оптико-спектральні параметри діелектричних і напівпровідникових кристалів A_2BX_4 та A_4BX_6» (номер держреєстрації 0110U001368, термін виконання:

01.01.2010 р. – 31.12.2011 р.), «Механізми трансформації оптичної індикатриси в кристалічних фероїках та напівпровідникових кристалах типу A_4BX_6» (номер держреєстрації 0112U001273, термін виконання: 01.01.2012 р.–31.12.2013 р.), «Нові матеріали функціональної електроніки на основі напівпровідникових та діелектричних кристалів груп A_4BX_6 та A_2BX_4» (номер держреєстрації 0117U001231, термін виконання: 01.01.2017 р. – 31.12.2019 р.), «Синтез нового класу кристалічних матеріалів групи A_2BX_4 та дослідження перспектив їх ефективного застосування у приладах управління електромагнітним випромінюванням» (номер держреєстрації 0117U007199, термін виконання: 01.09.2018 р. – 31.12.2018 р.).

Наукова новизна одержаних результатів визначається тим, що в дисертаційній роботі вперше:

1. З'ясовано природу баричних змін показників заломлення n_i та двопроменезаломлення Δn_i низки фероїків групи сульфатів та хлороцинкатів в широкому температурному (77 – 1000 К) і спектральному (300 – 850 нм) діапазонах та встановлено, що одновісне стискання збільшує рефракції R_i та поляризовність α_i ($dn_i/d\sigma \approx 1 - 3\cdot10^{-6}$ бар$^{-1}$, $d\alpha_i/d\sigma \approx 0{,}5 - 2{,}5\cdot10^{-28}$ см^3/бар і $dR_i/d\sigma \approx 1{,}5 - 3{,}5\cdot10^{-4}$ см^3/бар). При цьому одновісний тиск не змінює характеру поведінки дисперсії $dn_i/d\lambda$.

2. Встановлено, що зростання показників заломлення за рахунок катіонного та аніонного заміщення зумовлено зростанням їхнього середнього іонного радіуса, відповідно і густини кристала, що спричиняє зростання поляризаційної дії іонів. Виявлене баричне зростання показника заломлення зумовлене, передусім, зміною параметрів осциляторів як результат зміни ширини забороненої зони E_g і довгохвильового зміщення максимуму смуги УФ поглинання. Одновісні тиски ведуть до зменшення ефективної сили УФ та зростання сили ІЧ осциляторів.

3. За спектрально-температурною поведінкою показників заломлення та двопроменезаломлення виявлено існування ізотропних точок для кристалів літій-амоній сульфату $LiNH_4SO_4$ (ЛАС) α- та β- модифікацій, які додатково підтверджено температурними вимірюваннями кута між оптичними осями. Встановлено, що зі зниженням температури точка ІЗД зміщується у довгохвильову ділянку спектра.

4. Визначено спектральні й температурні зміни комбінованих π^0_{im} і абсолютних π_{im} п'єзокоефіцієнтів, і показано, що значні зміни π^0_{im} для кристалів хлороцинкатів та сульфатів під час ФП обумовлені додатковим приростом Δn_i за рахунок вторинних внесків від спонтанної поляризації, спонтанної деформації та баричними змінами солітонної структури.

5. Установлено, що температура ФП механічно навантажених досліджуваних фероїків, яка визначається, головно, поворотом та

впорядкуванням тетраедрів $(SO_4)^{2-}$ чи $(ZnCl_4)^{2-}$, залежить від напряму та величини одновісного стискання. Побудовано σ-T–діаграми кристалів Rb_2ZnCl_4 та K_2ZnCl_4, що дають можливість баричного регулювання температурного інтервалу існування несумірної фази (НФ), і розраховані тиски, за яких зникатиме несумірна фаза.

6. Розраховано зонно-енергетичні спектри $E(\mathbf{k})$ кристалів. Енергетичний розподіл станів валентної зони та зони провідності кристалів вказує на пряму природу краю фундаментального поглинання. Розраховані найменші прямі заборонені щілини. У порівнянні зі зоною валентного комплексу, зона провідності володіє значною дисперсією у k-просторі. Поблизу центру зони Бріллюена (точка Г) зосереджена область найвищої дисперсії зон.

7. Розділено внески у температурні зміни n_i від електрооптичного, пружнооптичного ефектів та параметра порядку, а з температурних приростів показників заломлення оцінено критичний індекс β параметра порядку ФП. Виявлено, що одновісні тиски до 500 бар не змінюють тип структурного ФП у кристалах, про що свідчить незначна барична залежність критичного індексу β.

8. Обчислено спектральні залежності уявної частини діелектричної проникності $\varepsilon_2(\omega)$ за результатами зонно-енергетичного розрахунку для досліджуваних кристалів. На основі співвідношень Крамерса-Кроніга зі спектра $\varepsilon_2(\omega)$ отримано дисперсійну залежність дійсної частини $\varepsilon_1(\omega)$ діелектричної проникності, а також обчислено спектральні залежності показників заломлення n_i, поглинання k_i і двопроменезаломлення Δn_i механічно вільних та одновісно навантажених кристалів. Установлено хороше узгодження характеру поведінки експериментально виміряних і розрахованих характеристик оптичної індикатриси, що дає можливість використовувати методи теоретичних розрахунків оптичних констант в області прозорості поблизу фундаментальної смуги та вакуумного ультрафіолету, яка є складною для експериментальних досліджень кристалічних діелектриків.

9. Виявлено значні баричні зміни по інтенсивності і енергетичному зміщенню головних коливних смуг спектрів відбивання кристалів СА ($(NH_4)_2SO_4$) та ЛАС в спектральній ділянці 800 ÷ 1700 см$^{-1}$ для різних напрямів поляризації світла та прикладання тиску, що пояснюється впливом одновісних тисків на структуру кристалів, а саме на тетраедричні остови NH_4 і SO_4.

Практичне значення одержаних результатів:

1. Виявлені особливості поведінки ізотропної точки в кристалах за різних температур та довжин хвиль розширює можливість використання таких кристалів як реперів температури, а виникнення нових ізотропних точок під час дії одновісних напружень може бути використано як репер точки тиску у барокамерах. Отримані температурно-спектрально-баричні діаграми ізотропних станів кристалів вказують на доступні діапазони використання кристалів в якості п’єзо- та термооптичних елементів для кристалооптичних датчиків

тиску та температури: кристал СА у температурному (220 –400 К), спектральному (400 – 700 нм) та баричному (200 – 700 бар), кристал α-ЛАС у спектральному (550 – 700 нм), температурному (280 – 350 К) та баричному (200 – 700 бар), кристал K_2SO_4 (СК) у спектральному (300 – 700 нм) і температурному (600 – 750 К) та баричному (200 – 700 бар) діапазонах.

2. Для покращення точності оптичних вимірювань запропоновано та запатентовано пристрій для контролю оптичної якості монокристала, принцип роботи якого базується на коноскопічних дослідженнях кристалічних зразків. Оцінені його переваги над існуючими аналогами як за методом вимірювання оптичної неоднорідності, так і за конструктивною будовою.

Особистий внесок здобувача. Основні експериментальні та розрахункові результати, які наведені в дисертаційній роботі, отримано автором як самостійно, так і у співпраці з іншими співавторами. Автором обґрунтовано актуальність роботи, вибрано об’єкти та предмет досліджень, сформульовано завдання та висновки дисертації.

У спільних працях за матеріалами дисертації авторові належить постановка і обґрунтування задачі, вибір методик та проведення експерименту з дослідження температурно-баричних змін двопроменезаломлення [1, 2, 3, 6, 7, 8, 11, 13, 15, 21, 22, 23, 24] та показників заломлення [4, 5, 10, 19, 20, 21], кута між оптичними осями [8], а також аналіз експериментальних результатів і порівняння їх з теоретично розрахованими [14, 17, 18, 19, 24], дослідження поведінки ізотропної точки [9, 12, 16, 22] та п’єзооптичних констант [3, 6, 13, 15], узагальнення та інтерпретація отриманих результатів. У праці [22] запропоновано можливість практичного використання досліджуваних кристалів, а у [27] описано принципові особливості пристрою для дослідження оптичної якості монокристала.

Поляризаційні, спектральні, температурні та баричні зміни показників заломлення і двопроменезаломлення та електронних параметрів для низки фероїків узагальнено у роботах [25, 26].

Обговорення результатів досліджень здійснювалось з науковим консультантом – д. ф-м. н., професором Стадником В. Й. та з д. ф-м. н., професором Романюком М.О.

Детально про особистий внесок автора вказано у списку опублікованих праць за темою дисертації.

Апробація результатів дисертації. Основні результати досліджень, подані в дисертаційній роботі, доповідались та обговорювались на таких міжнародних наукових конференціях: Міжнародна наукова конференція «Фізичні методи в екології, медицині та біології» (м. Львів-Ворохта, Україна 2008, м. Львів-Шацьк, Україна, 2011), International school–conference «Actual problems of semiconductor physics» (Drohobych, Ukraine, 2008, 2010), III Международная научно-практическая конференция «Оптика анизотропных сред» (Могилев, Белорусь, 2011), Ukrainian-Polish-Lithuanian Meeting on

ferroelectrics physics (Ukraine, 2012, 2018), V International conference «Physics of disordered systems» (Lviv, Ukraine, 2013), XI International scientific conference «Physical phenomena in solids» (м. Харків, Україна, 2013), International seminar on physics and chemistry of solids (м. Львів, Україна, 2010, 2015), International conference «Relaxed, nonlinear and acoustic optical processes and materials» (м. Луцьк, Україна, 2016, 2018), XII International scientific conference «Electronics and Applied Physics» (м. Київ, Україна, 2016), Second international workshop «Actual problems of fundamental science» proceedings (Lutsk-Lake Svityaz, Ukraine, 2017), Functional and Nanonstructured Materials (FNMA'2017) and Physics of Disordered Systems (PDS'2017) (Lviv-Yaremche, Ukraine, 2017).

Публікації. Основні результати дисертації опубліковано в 27 наукових працях. Цей список налічує 24 статті у провідних фахових журналах (з них 20 статей, включених у наукометричні бази даних Scopus та Web of Science, 4 статті у фахових виданнях України), 2 монографії, 1 патент.

Структура та обсяг роботи. Дисертація складається зі вступу, семи розділів, загальних висновків, списку використаних літературних джерел із 338 бібліографічних посилань та додатка. Загальний обсяг дисертації становить 336 сторінки. Робота проілюстрована 198 рисунком та містить 44 таблиці.

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ ДИСЕРТАЦІЇ

У **вступі** обґрунтовано актуальність теми дисертаційної роботи, сформульовано мету і завдання роботи, визначено об'єкт, предмет та методи досліджень, визначено наукову новизну і практичну значимість одержаних результатів, відображено зв'язок роботи з науково-дослідними програмами, відзначено особистий внесок здобувача, відомості про апробацію результатів досліджень та публікації автора, а також структуру та обсяг дисертації.

У **першому розділі** розглянуто структуру та температурно-спектральні зміни показників заломлення кристалів групи сульфатів та хлороцинкатів. Кристали групи $ABSO_4$ (де A, B = Li, K, Na, Rb, NH_4) і групи A_2ZnCl_4 (де A = K, Rb) хорошої оптичної якості вирощено з водного розчину методом повільного випаровування за сталої температури. Структуру вирощених кристалів перевіряли та уточнювали за допомогою дифракції X-променів. З експериментально отриманих дифрактограм підтверджено стехіометричність співвідношення хімічних елементів в даних зразках та уточнено параметри кристалічної структури: параметри та об'єм елементарної комірки, координати атомів.

Досліджуванні кристали (K_2SO_4, $(NH_4)_2SO_4$, $LiKSO_4$, $LiNaSO_4$, $LiNH_4SO_4$, Rb_2ZnCl_4 та K_2ZnCl_4) мають структуру типу β-K_2SO_4, що сформована найбільш жорсткими структурними елементами - тетраедричними аніонними групами ($(SO_4)^{2-}$ та $(ZnCl_4)^{2-}$), та катіонами, що розташовані всередині міжаніонних порожнин чи каналів. Досліджувані фероїки групи

сульфатів та хлороцинкатів поєднує також однаковий механізм структурних фазових переходів типу лад-безлад, який полягає, головно, в різноманітних варіантах повороту та впорядкування орієнтацій тетраедричних груп $(SO_4)^{2-}$ та $(ZnCl_4)^{2-}$, а також у частковому зміщенні катіонів.

Для кристалів групи сульфатів ($LiNH_4SO_4$ (α- та β-модифікації) та $LiNaSO_4$) побудовано друге координаційне оточення (ДКО) навколо аніонів, за асиметрією якого можна прогнозувати анізотропію оптичних властивостей кристалів та імовірність існування ізотропної точки. Друге координаційне оточення для обох аніонів сполуки $LiNH_4SO_4$, навколо атомів S 1 і S 2, має вигляд дещо деформованого кубооктаедра. Атоми катіонної групи NH_4^+ (на рис. – менші за розміром) займають октаедричні порожнини між атомами аніонів, а катіони Li^+ – тетраедричні порожнини (рис.1). В межах займаних порожнин в структурі сполуки розраховано найкоротші катіон–аніон віддалі.

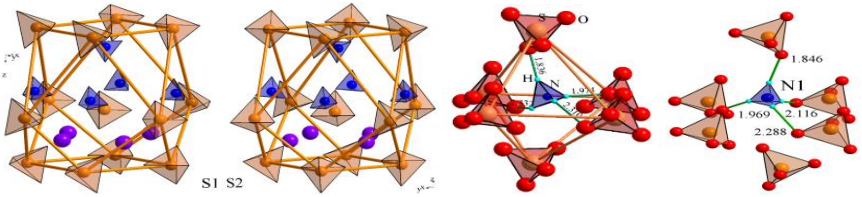


Рис. 1. Друге координаційне оточення атомів аніонів (SO_4^{2-}) та схематичне представлення найкоротших катіон–аніон віддалей в структурі сполуки α-$LiNH_4SO_4$.

Під час переходу від α- до β-$LiNH_4SO_4$ проходить зміна типу аніонної підгратки від сфалеритного (ДКО – кубооктаедр) до вюрцитного (ДКО – гексагональний аналог кубооктаедра), що супроводжується зміною нахилу поліедрів, які відповідають іонам, а катіон–аніон віддалі мало змінюються.

Структура $LiNaSO_4$ (ЛНС) побудована з тетраедрів SO_4 і LiO_4, які з'єднані вершинами. Зв'язування тетраедрів SO_4 і LiO_4 призводить до каналоподібної структури. Всередині цих каналів є іони Na^+. Друге координаційне оточення для аніонів, навколо атомів S1 і S2, представляє собою дефектний гексагональний аналог кубооктаедрів, тоді як для аніонів, які пов'язані з атомам S3 – деформовану гексагональну призму, навпроти базисних граней якої розміщенні додаткові аніони. Атоми Li та Na в межах оточення розташовані в тетраедричних та октаедричних пустотах, відповідно.

Щільність розташування структурних елементів кристалів, а також високосиметричний тип ДКО аніонів у формі гексагонального аналога кубооктаедра, вказує на іонний тип зв'язку у цих кристалах. Однак у зв'язках структурних елементів даних кристалів значно вираженою є ковалентна складова.

Для кристалів сульфатів ($LiNaSO_4$ і α- та β- $LiNH_4SO_4$) вперше проведено спектральні дослідження n_i за кімнатної температури. Встановлено, що в досліджуваному спектральному (300÷800 нм) діапазоні дисперсія $n_i(\lambda)$ даних кристалів нормальна і добре описується двоосциляторною формулою Зельмейєра (рис. 2). Розраховано рефракції, електронні поляризовності, параметри ефективних УФ і ІЧ осциляторів. Показано, що висока оптична анізотропія кристалів, яка підтверджується значним кількісним коефіцієнтом анізотропії електронної підсистеми A_{n-1}, може бути пов'язана з асиметрією ДКО структури**.**

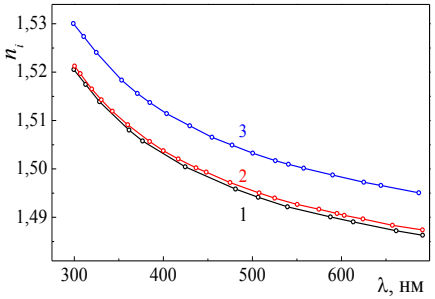


Рис. 2. Спектральна залежність показників заломлення $n_i(\lambda)$ кристалів β-ЛАС (б) за кімнатної температури: 1 – *X*; 2 – *Y*; 3 – *Z*.

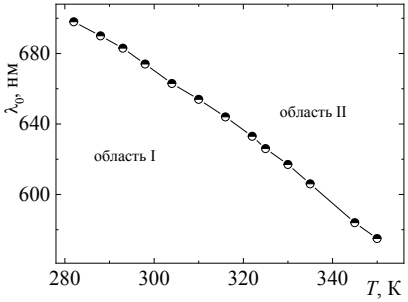


Рис. 3. Температурно-спектральна діаграма ізотропного стану кристалів $LiNH_4SO_4$ α-модифікації.

У ближній ІЧ ділянці спектру для кристалів α-$LiNH_4SO_4$ спостерігається тенденція до сходження показників заломлення у напрямках *X* і *Z*. Встановлено, що за довжини хвилі $\lambda_0 = 683$ нм маємо рівність показників заломлення $n_x = n_z$, що супроводжується перетином дисперсійних кривих. Це констатує факт існування за температури *T*=293К та довжини λ_0 ізотропної точки у кристалі α-ЛАС для даного напрямку (рис. 3). Показники заломлення кристалів β-$LiNH_4SO_4$ у напрямках *X* та *Y* є близькими у всій досліджуваній ділянці спектра, і зі зменшенням довжини хвилі спостерігається їх зближення. Можна спрогнозувати існування ІТ у короткохвильовій ділянці спектра.

В кристалі ЛАС обох модифікацій проведено дослідження температурної залежності кута між оптичними осями 2*V* з метою додаткової однозначної перевірки існування ізотропного стану. Встановлено, що для кристала α-ЛАС для λ = 632,8 нм за кімнатної температури (*T* = 293 К) $2V = 36^o$ і з підвищенням температури він зменшується так, що за температури 300 К кут $2V = 0^o$. Це підтверджує існування ізотропної точки у цьому кристалооптичному напрямку (напрямок бісектриси гострого кута). У разі подальшого підвищення температури оптичні осі переходять з площини *XOZ* в площину *XOY* і кристал знову стає оптично двовісним.

Встановлено взаємозв'язок між значеннями показників заломлення та двопроменезаломлення і іонного радіуса катіонів та аніонів: катіонне $Li^+ \rightarrow K^+ \rightarrow Na^+ \rightarrow Rb^+ \rightarrow NH_4^+$ та аніонне $(SO_4)^{2-} \rightarrow (ZnCl_4)^{2-}$ заміщення приводить до немонотонного зростання показників заломлення (від 1,4720 для $LiKSO_4$ до 1,5248 для $(NH_4)_2SO_4$), анізотропного зміщення ефективних ультрафіолетових та інфрачервоних смуг поглинання, а також зміни відповідних ефективних сил осциляторів. Зростання n_i кристалів пов'язане зі збільшенням іонного радіуса катіонів та аніонів, а отже і зростанням значення густини кристала, що зумовлює, на нашу думку, підвищення поляризуючої дії на електронні оболонки іонів та збільшення концентрації електронів у міжатомному просторі.

У **другому розділі** наведено результати досліджень впливу одновісних механічних тисків уздовж головних кристалофізичних напрямів на температурні та спектральні властивості Δn_i досліджуваних кристалів. Одновісні тиски різної геометрії, на відміну від гідростатичного тиску, дають можливість простежити зміну фізичних характеристик кристалів під час ФП, баричну поведінку температурних точок ФП, рухливість та деформацію солітонної структури у НФ, а також зміни оптичної індикатриси кристалів у полі зовнішніх сил стосовно вибраних елементів структури кристалів.

Виявлено, що Δn_i досить чутливе до дії механічного навантаження уздовж цих напрямів. Одновісні тиски вздовж одного напряму спричиняють різні за знаком і величиною зміни Δn_i у двох інших напрямах (рис. 4). Одновісні напруження не впливають на дисперсію (рис. 5) та температурний хід (рис. 6) Δn_i, а лише змінюють його абсолютне значення.

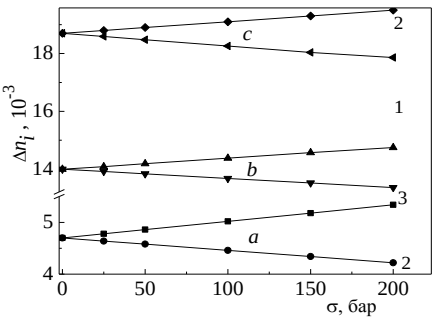


Рис. 4. Барична зміна двопроменезаломлення кристалів Rb_2ZnCl_4 за кімнатної температури: 1 – σ_a; 2 – σ_b; 3 – σ_c

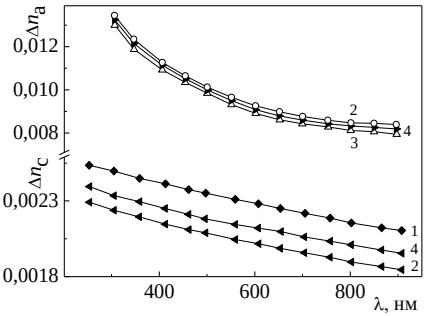


Рис. 5. Дисперсія двопроменезаломлення кристалів СА за кімнатної температури для різних напрямків та тисків: 1 – σ_x = 100 бар, 2 – σ_y = 100 бар, 3 – σ_z = 100 бар, 4 – σ_m = 0 бар.

У температурній ділянці існування НФ для кристалів групи хлороцинкатів виявлено зростання температурної чутливості двопроменезаломлення механічно затиснутих зразків.

Установлено, що у кристалах механічним навантаженням можна індукувати одновісний стан у певному напрямі. Екстраполяцією прямих $\Delta n_i = f(\sigma_m)$ установлено, що за тисків $\sigma_a \sim 587$ кбар для кристала Rb_2ZnCl_4 (ТХЦР) можлива рівність $\Delta n_b \sim \Delta n_c \sim 10{,}31 \cdot 10^{-3}$, а у кристалі K_2ZnCl_4 (ТХЦК) за тисків $\sigma_y \sim 280$ кбар матимемо рівність $\Delta n_x \sim \Delta n_z \sim 4{,}726 \cdot 10^{-3}$, що вказує на можливість існування при таких тисках "псевдоізотропної точки".

Під впливом одновісного механічного тиску σ_m анізотропія оптичної індикатриси кристалів $(NH_4)_2SO_4$ збільшується, а одночасна дія тисків $\sigma_Y \sim \sigma_X \sim 560$ бар спричиняє підвищення симетрії оптичної індикатриси, реультатом якої є рівність $\Delta n_X \sim \Delta n_Y \sim 1{,}076 \cdot 10^{-2}$, що відповідатиме ізотропному напрямку даного кристала ($\Delta n_Z = 0$).

Одновісне навантаження різної геометрії та різної величини індукує в кристалі K_2SO_4 нові ізотропні точки. Одночасне прикладання тисків вздовж Z та X спричиняє зменшення Δn_x і зростання Δn_z, а вздовж Y і Z – зменшення Δn_z і збільшення Δn_y. Встановлено, що, за одновісних тисків $\sigma_z \sim \sigma_x \sim 1{,}66$ кбар матимемо рівність $\Delta n_z \sim \Delta n_x \sim 3{,}49 \cdot 10^{-3}$, а за $\sigma_z \sim \sigma_y \sim 293$ бар – $\Delta n_z \sim \Delta n_y \sim 1{,}25 \cdot 10^{-3}$, що відповідатиме новим ізотропним станам цього кристала. Одновісні напруження, не змінюючи характеру залежностей $\Delta n_i(T)$, суттєво зміщують точку ФП з парафази в сегнетофазу: напруження $\sigma_x = 200$ бар зміщує точку ФП у бік вищих температур ($T_c^X = 863{,}1$ K), а напруження вздовж осей Y і Z – в бік нижчих температур ($T_c^Y = 858{,}1$ K і $T_c^Z = 858{,}2$ K) (рис.6, а).

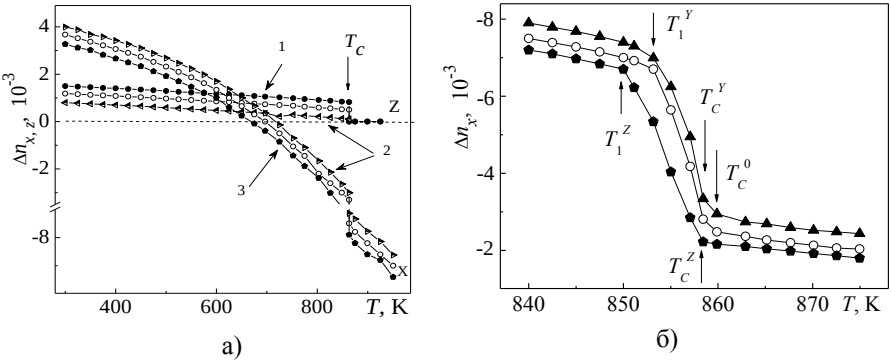


Рис. 6. Температурна поведінка двопроменезаломлення $\Delta n_{x,z}$ (а) та Δn_x в околі сегнетоеластичного ФП (б) кристалів СК для $\lambda = 500$ нм та різних напрямів одновісного тиску: 1 – $\sigma_x = 200$ бар; 2 – $\sigma_y = 200$ бар; 3 – $\sigma_z = 200$ бар.

Температурна поведінка $\Delta n_i(T)$ кристала СК в області ФП вказує на поєднання у ньому характеристик переходів 1-го і 2-го роду та існування проміжної фази (853 К–860 К, $\Delta T_{\text{пром}} = 7$ К). Встановлено, що одновісні напруження впливають як на точки ФП, так і на температурний інтервал існування даної проміжної фази: одновісне навантаження $\sigma_x = 200$ бар зміщує дану фазу в бік вищих температур і збільшує її температурний інтервал (856 К – 863,1 К і $\Delta T_{\text{пром}} = 7{,}1$ К); за тисків $\sigma_y = 200$ бар вона існує в інтервалі 850,7 К – 858 К ($\Delta T_{\text{пром}} = 7{,}3$ К); за тисків $\sigma_z = 200$ бар її температурний інтервал існування зростає ($\Delta T_{\text{пром}} = 8{,}2$ К) і зміщується в бік нижчих температур (850 К – 858,2 К) (рис.6, б).

Для кристала α-ЛАС встановлено, що дисперсія Δn_i є нормальною в напрямку X та Z ($\partial\Delta n_x/\partial\lambda = -4{,}78\cdot10^{-6}$ нм$^{-1}$, $\partial\Delta n_z/\partial\lambda = -7{,}12\cdot10^{-6}$ нм$^{-1}$), тоді як в Y – вона аномальна. За довжини хвилі $\lambda = 683$ нм спостерігається перетин кривих Δn_i у напрямках X та Z ($\Delta n_x = \Delta n_z$), або $n_z = n_x$ для довжини хвилі $\lambda = 683$ нм. Для напрямку Y двопроменезаломлення проходить через точку $\Delta n_y = 0$.

Для кристала β-ЛАС передбачено існування ІТ у короткохвильовій ділянці спектра: спостерігається перетин Δn_i у напрямках X та Y ($\Delta n_x = \Delta n_y$) за довжини хвилі 190 нм, при якому $\Delta n_z = 0$ (рис.7).

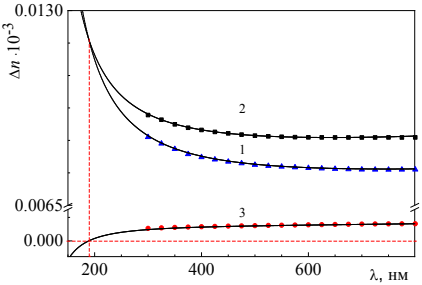


Рис. 7. Дисперсія двопроменезаломлення (точки – експеримент; суцільна лінія – екстраполяція) кристала β-ЛАС за кімнатної температури та для трьох кристалооптичних напрямків (1 - X, 2 - Y, 3 - Z).

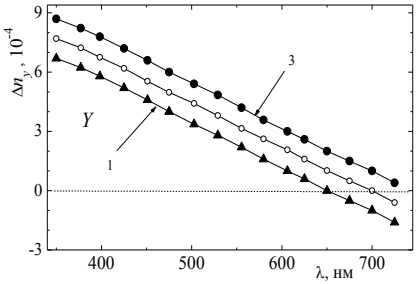


Рис. 8. Дисперсія двопроменезаломлення Δn_y кристалів α-$LiNH_4SO_4$ за кімнатної температури. Світлі точки – механічно вільний кристал, темні точки – одновісно затиснутий напруженнями: 1 – $\sigma_x = 200$ бар, 3 – $\sigma_z = 200$ бар.

Для кристалів α-ЛАС та β-ЛАС виявлено, що Δn_i є чутливим до зміни температури вздовж напрямків X, Y та Z. Нагрівання кристала α-ЛАС призводить до зменшення Δn_i, що свідчить про зміщення ІТ у короткохвильову ділянку спектра ($d\lambda_0/dT = 1{,}9$ нм·К$^{-1}$), а одновісне напруження $\sigma_z = 200$ бар зміщує ізотропну точку в довгохвильову ділянку спектра ($\Delta n_y = 0$ буде мати місце за $\lambda_0 \approx 737$ нм), а $\sigma_x = 200$ бар – в короткохвильову ділянку спектра

($\Delta n_y = 0$ при $\lambda_0 \approx 655$ нм) (рис.8). Одновісне навантаження вздовж напрямку Z збільшує величину Δn_y і зменшує Δn_x, і за кімнатної температури при $\sigma_z \sim 202$ бар це приводить до рівності $\Delta n_x = \Delta n_y = 6{,}76 \cdot 10^{-4}$, тобто виникає нова ізотропна точка. Окрім цього встановлено, що одночасне прикладання одновісних напружень $\sigma_x = \sigma_z \sim 70$ бар індукуватиме в кристалі нову ІТ ($n_x = n_z$).

Залежності $\Delta n_i(T)$ кристала β-ЛАС дали змогу виявити ФП 2 роду за температури 460 К, а за температури $T = 489$ К спостерігається перетин кривих Δn_x та Δn_z.

У **третьому розділі** розглянуто поведінку п'єзооптичних коефіцієнтів. Загалом поведінка $\pi^0_{im}(\lambda)$ відтворює дисперсійну залежність показників заломлення досліджуваних кристалів. При зменшенні довжини падаючої світлової хвилі константи π^0_{im} зростають за абсолютною величиною. Встановлено, що ФП супроводжується значними стрибкоподібними змінами коефіцієнтів π^0_{im}. Це зумовлено тим, що повний сумарний п'єзооптичний ефект визначатиметься прямим та вторинним п'єзооптичним ефектами, результатом яких є внески від параметрів порядку $d\Delta n_k/d(\omega\rho^2)$, спонтанної деформації $d\Delta n_k/d\chi^s$ і спонтанної поляризації $d\Delta n_k/dP_c$

$$\pi^0_{im} = \frac{2d\Delta n_k}{d\sigma_m} = 2\left[\left(\frac{d\Delta n_k}{d\sigma_m}\right)_{icm} + \frac{d\Delta n_k}{dP_c}\frac{dP_c}{d\sigma_m} + \frac{d\Delta n_k}{d\chi^s}\frac{d\chi^s}{d\sigma_m} + \frac{d\Delta n_k}{d(\omega\rho^2)}\frac{d(\omega\rho^2)}{d\sigma_m}\right], \qquad (1)$$

де перший доданок – внесок прямого п'єзооптичного ефекту в п'єзооптичні коефіцієнти π^0_{im}; 2-й, 3-й і 4-й доданки описують вторинні внески від спонтанної поляризації, спонтанної деформації і від параметра порядку у п'єзооптичні константи π^0_{im}.

Для кристала K_2ZnCl_4 визначено, що у НФ зі зниженням температури внески від параметра порядку збільшуються до 60 %, тоді як від спонтанної деформації зменшуються до 40 %. Особливістю поведінки π^0_{im} кристалів K_2ZnCl_4, на відміну від кристалів Rb_2ZnCl_4, є їхня значна дисперсійна залежність. Характер дисперсії $d\pi^0_{im}/d\lambda < 0$ для обох кристалів хлороцинкатів відповідає дисперсії показників заломлення $dn_i/d\lambda < 0$ (рис.9). Під час ФП температурна поведінка констант π^0_{im} подібна до поведінки $n_i(T)$ і $\Delta n_i(T)$ (рис.10).

Для кристалів $(NH_4)_2SO_4$ встановлено, що в околі сегнетоелектричного ФП температурна зміна спонтанної поляризації спричиняє електрооптичну зміну Δn_i, а дія одновісних тисків приводить до додаткових баричних змін спонтанної поляризації, а отже до додаткових електрооптичних змін Δn_i.

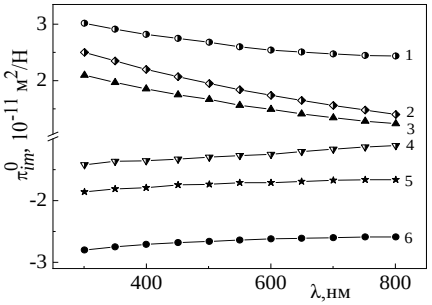


Рис. 9. Спектральна поведінка комбінованих п'єзооптичних коефіцієнтів кристалів K_2ZnCl_4 за кімнатної температури:
$1 - \pi^0_{21}$; $2 - \pi^0_{32}$; $3 - \pi^0_{13}$; $4 - \pi^0_{12}$;
$5 - \pi^0_{31}$; $6 - \pi^0_{23}$.

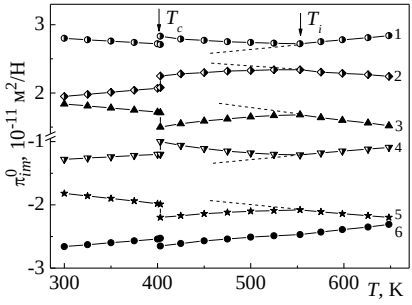


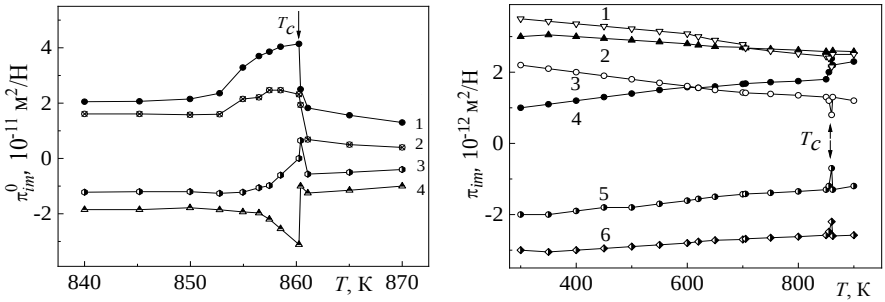
Рис. 10. Температурні зміни комбінованих п'єзооптичних коефіцієнтів кристалів K_2ZnCl_4 для λ = 500 нм:
$1 - \pi^0_{21}$; $2 - \pi^0_{32}$; $3 - \pi^0_{13}$; $4 - \pi^0_{12}$;
$5 - \pi^0_{31}$; $6 - \pi^0_{23}$.

Під час ФП сегнетофаза-парафаза (СФ-ПФ) в кристалі СК (точка T_c) значні аномалії коефіцієнтів π^0_{im} зумовлені зміною індукованого Δn_i за рахунок виникнення, головно, спонтанної деформації ($d(\chi^s)$) та спонтанної поляризації (dP_c) під впливом механічного стискання, а це спричинює додаткові зміни двопромене-заломлення (рис. 11, а). З'ясовано, що у сегнетофазі домінуючий внесок у спонтанні зміни п'єзоконстант дає спонтанна деформація (до 85 %), а внесок від спонтанної поляризації – 15 %.

Запропоновано методику та розраховано матриці абсолютних п'єзооптичних констант кристалів групи сульфатів та хлороцинкатів. За температур, які відповідають температурам існування ІТ, встановлено рівність за абсолютною величиною п'єзокоефіцієнтів. Так, для кристалів СК із температурної поведінки π_{im} при довжині хвилі λ = 500 нм виявлено рівність $\pi_{13}(T)$ і $\pi_{31}(T)$ за температури T_1 ~ 615 К, при якій спостерігається ізотропний стан у даному кристалі ((T ~ 617 К $\Delta n_y = 0$), а також за температури T_2 ~ 708 К маємо рівність $\pi_{21}(T)$ і $\pi_{32}(T)$ (при T ~ 702 К – $\Delta n_x = 0$) В околі ізотропної точки (617 К) п'єзоконстанти рівні $\pi_{13} = \dfrac{2\delta n_1}{\sigma_3 n_1^3}$ ~ $\pi_{31} = \dfrac{2\delta n_3}{\sigma_1 n_3^3}$ (тут δn_1 і δn_3 – індуковані механічним напруженням прирости показників заломлення у напрямках $1 \equiv X$ і $3 \equiv Z$), а $\Delta n_y = n_z - n_x = 0$, то матимемо однакову деформацію оптичної індикатриси під впливом механічного навантаження. Для другої

ізотропної точки (702 К): $\pi_{21} = \dfrac{2\delta n_2}{\sigma_1 n_2^3} \sim \pi_{32} = \dfrac{2\delta n_3}{\sigma_2 n_3^3}$, де δn_2 і δn_3 – індуковані механічним навантаженням прирости показників заломлення у напрямках $2 \equiv Y$ і $3 \equiv Z$, а $\Delta n_x = n_z - n_y = 0$ (рис. 11, б).

Це вказує на те, що в околі ізотропної точки можлива, окрім температурної, ще й барична деформація оптичної індикатриси кристалів, в результаті якої маємо рівність показників заломлення, що свідчить про підвищення симетрії оптичної індикатриси.



а) б)

Рис. 11. Температурна поведінка комбінованих (а) (1 – π^0_{12}; 2 – π^0_{23}; 3 – π^0_{31}; 4 – π^0_{21}; 5 – π^0_{32}; 6 – π^0_{13}) та абсолютних (б) (1 – π_{32}; 2 – π_{21}; 3 – π_{31}; 4 – π_{13}; 5 – π_{23}; 6 – π_{12}) п'єзооптичних коефіцієнтів кристалів K_2SO_4 для λ = 500 нм.

У **четвертому розділі** представлено результати досліджень впливу одновісного тиску на показники заломлення анізотропних кристалів. Баричні зміни n_i проаналізовано на основі наведених вище результатів розрахунків п'єзооптичних констант з використанням формули:

$$n_i(\lambda, T) = n_{io}(\lambda, T) - \frac{1}{2}\pi_{im}(\lambda, T)\sigma_m n_{io}^3(\lambda, T), \qquad (2)$$

де n_{io} – показник заломлення ненавантаженого кристала; σ_m – величина прикладеного до кристала механічного навантаження; π_{im} – абсолютні п'єзокоефіцієнти; m – напрям прикладання тиску, i – напрям світла.

З'ясовано, що одновісне стискання за кімнатної температури спричиняє лінійне зростання показників заломлення, в середньому, на $dn_i/d\sigma \approx 2\cdot10^{-6}$ бар$^{-1}$ (рис. 12), при цьому характер поведінки кривих $n_i(\lambda)$ не змінюється, а лише є зміна величини дисперсії $dn_i/d\lambda$ (рис. 13).

Оцінено температурні та баричні залежності електронних поляризовностей α_i та питомих рефракцій R_i для кристалів сульфатів та хлороцинкатів. Встановлено, що у всьому температурному інтервалі дослідження, анізотропія α_i відповідає анізотропії показників заломлення. У

СФ зміни електронної поляризовності формуються спонтанною поляризацією та електрооптичним ефектом. У НФ кристалів хлороцинкатів виявлено дещо більші температурні зміни α_i, що, головно, спричинені змінами параметра порядку, і як наслідок змінами хвильового вектора модуляції та густини солітонів (внески від параметра порядку в НФ, які в діапазоні T_i становлять 25–30 %, зростають до 60–65 % поблизу T_c). Механічні тиски до 200 бар збільшують α_i на ~3–5×10^{-26} см^3, що по величині корелює зі змінами об'єму (внаслідок дії тиску) і лінійних розмірів кристала вздовж напряму стискання, розрахованих на основі закону Гука.

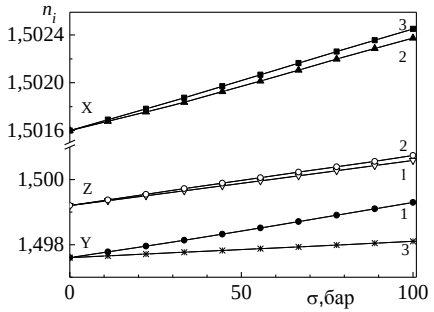


Рис. 12. Баричні зміни показників заломлення кристалів СК для λ = 500 нм і T=293К: 1 – σ_x, 2 – σ_y, 3 – σ_z.

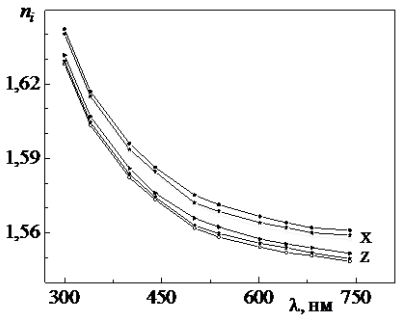


Рис. 13. Дисперсія показників заломлення механічно вільного (світлі точки) та одновісно навантаженого (темні точки) кристала ТХЦК за T=293К.

Температурно-баричні залежності показників заломлення кристалів хлороцинкатів вказують на паралельне зміщення кривих $n_i(T)$ під дією тиску відносно кривих незатиснутого кристала. У парафазі залежності $n_i(T)$ слабо залежать від тиску.

За баричними змінами n_i встановлено відповідні зміни ширини забороненої зони згідно зі співвідношенням Мосса. З'ясовано, що розрахована величина баричної зміни ширини забороненої зони ($\partial E_g/\partial\sigma \approx 2$–$3\cdot10^{-5}$ еВ/бар) практично співпадає з баричним зміщенням ефективного УФ осцилятора ($\partial\lambda_o/\partial\sigma \approx (2$–$5)\cdot10^{-3}$ Å/бар $\approx 3\cdot10^{-5}$ еВ/бар).

Внаслідок дії одновісного навантаження є конкуренція двох факторів – стискання зразка (зміна об'єму) і, внаслідок цього зростання n_i і зміна природи міжатомного зв'язку. Перший (геометричний фактор) свідчить про зміну кількості дисперсійних центрів в одиниці об'єму (як результат зміни самого об'єму з тиском) і становить ~ 30-35 % загального баричного приросту R, а другий – враховує зміну дисперсійної частоти, а отже і самої поляризовності,

через зміну типу хімічного зв'язку. Внесок другого фактору є домінуючим у загальний баричний приріст рефракції R, а отже і у зміну n_i.

Загалом встановлено, що збільшення показника заломлення під дією одновісного тиску зумовлене, головно, змінами параметрів ефективних осциляторів (~70-80 %) (зміни ширини забороненої зони E_g та зміщенням центру ефективної смуги УФ поглинання в область більших довжин хвиль) та зміною густини ефективних осциляторів (~20-30 %) кристалів.

У **п'ятому розділі** проаналізовано баричну поведінку n_i в області ФП та вплив одновісного навантаження різної геометрії на поведінку точок ФП. Одновісні механічні тиски суттєво зміщують точку ФП, не змінюючи при цьому характеру залежностей $n_i(T)$ (рис. 14). Напрям зміщення по температурній шкалі залежить від напряму прикладання одновісного тиску. Так, для СК: напруження σ_x підвищує температуру ФП, а σ_y та σ_z її понижають (рис. 15). За барично-температурною зміною n_i СК під час ФП розраховано критичний індекс теорії Ландау для ФП $\beta = 0{,}17 \pm 0{,}05$. Механічне навантаження (у виміряних нами межах) помітно не змінює показник критичного індексу (для механічно вільних кристалів СК $\beta \approx 0{,}193$, який згідно теорії Ландау $\beta = 1/4$).

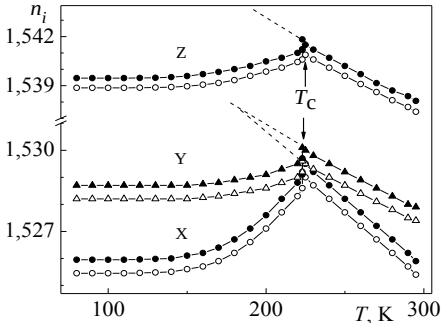


Рис. 14. Температурні залежності показників заломлення n_i кристалів СА: світлі точки – механічно вільний кристал, темні точки – одновісно затиснуті (σ = 150 бар).

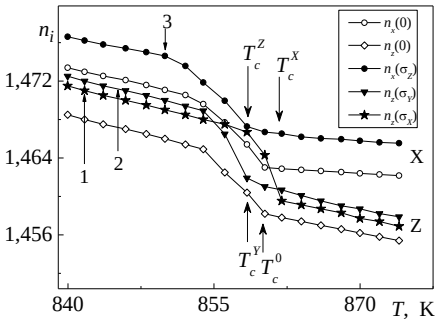


Рис. 15. Температурні зміни показників заломлення n_x і n_z поблизу ФП механічно вільних (світлі символи) і одновісно затиснутих (темні символи; 1 – σ_x = 200 бар, 2 – σ_y = 200 бар, 3 – σ_z = 200 бар) кристалів СК для λ = 500 нм.

Одновісні тиски уздовж різних кристалофізичних напрямків спричиняють зростання n_i кристала СА, але характер температурних змін dn_i/dT і величини стрибків при ФП ($\delta n_z \sim 6{,}0 \cdot 10^{-4}$, $\delta n_x \sim 5{,}1 \cdot 10^{-4}$ та $\delta n_y \sim 5{,}2 \cdot 10^{-4}$) принципово не змінюються. Ці прирости δn_i спричинені одночасним виникненням спонтанної поляризації $P_c(T)$ і спонтанної деформації $\chi_c(T)$. Дія

одновісного навантаження змінює положення температурної точки ФП: одновісний тиск σ_X зсуває точку ФП в бік вищих температур (T_c^X =228,0 *K*), а одновісні навантаження по осях *Z* і *Y* зміщують її в бік нижчих температур (T_c^Y =216,5 *K*, T_c^Y =218,8 *K*).

Такі зміщення точки ФП можна пов'язати зі структурними змінами кристала. У парафазі структуру кристала $(NH_4)_2SO_4$ можна представити як частково розупорядкований стан відносно незначних поворотів тетраедрів SO_4 та NH_4 (I) і NH_4(II), а СК - відносно поворотів тетраедрів SO_4, головно навколо псевдогексагональної осі *Z*. Якщо характер впливу зовнішнього механічного та температурного полів на структуру кристала співпадають, то ФП відбуватиметься за вищих температур. В протилежному випадку температура ФП буде зміщуватись в бік нижчих температур. Оскільки для ФП в СФ характерним є збільшення повороту тетраедричної групи SO_4 навколо псевдогексагональної осі *Z*, і одновісне навантаження вздовж цієї осі "затискаючи" тетраедр перешкоджатиме його повороту, то в результаті цього ФП відбуватиметься за нижчих температур.

Для кристалів групи хлороцинкатів виявлено значне баричне зміщення температурних точок ФП ПФ–НФ.

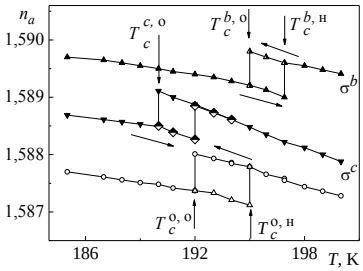


Рис. 16. Температурно-баричні зміни n_a механічно вільного (світлі точки) та одновісно затиснутого (темні точки) кристала ТХЦР в околі ФП НФ-СФ в режимі охолодження та нагрівання для λ = 500 нм. Індекси біля температури: внизу – характер ФП, вверху *b* і *c* – напрям одновісного тиску; *н* і *о* – режим нагрівання чи охолодження.

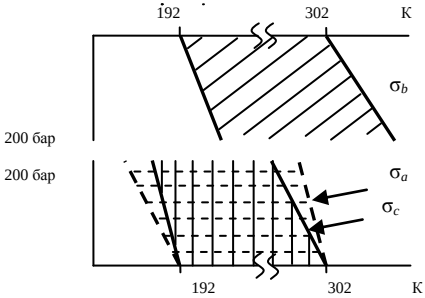


Рис. 17. Температурно-барична фазова діаграма кристала ТХЦР (одновісні тиски розширюють або звужують температурний інтервал існування несумірної фази).

Для кристала ТХЦР фазовий перехід при *T* = 192 К з НФ в СФ характеризується незначними стрибкоподібними змінами показників заломлення. Під час нагрівання кристала ТХЦР спостерігається температурний

гістерезис ФП ~ 3 К. Для відпалених зразків упродовж восьми годин стрибкоподібної зміни показників заломлення не спостерігаємо, оскільки відпал приводить до цілковитого усунення дефектів типу «кристалізаційна вода», які є основними дефектами в кристалах ТХЦР. Одновісні тиски σ_a зменшують величину гістерезису на ΔT = 0,4 К, а σ_c – на ΔT = 0,2 К і величину стрибка n під час ФП, подібно до дії термічного відпалу (рис. 16). Це є, можливо, результат баричної деформації солітонної структури та зміни швидкості релаксації до рівноважного стану, або зниження потенційних бар'єрів у областях локалізації дефектів.

Встановлено, що коефіцієнти баричного зміщення точок ФП відрізняються між собою ($dT_i/d\sigma_c < dT_c/d\sigma_c$), а отже можна спрогнозувати звуження несумірної фази кристалів ТХЦР та ТХЦК . Встановлено, що при тиску σ_z ~ 29,5 ±0,5 кбар в кристалі ТХЦК зникне НФ і за температури T ~ 163 ± 0,01 К матиме місце ФП пара–сегнетофаза, оминаючи несумірну фазу, тобто виникне «потрійна» точка. Одновісні стискання σ_x і σ_y, своєю чергою, ведуть до розширення несумірної фази в бік вищих і нижчих температур. Для кристала ТХЦР: тиск σ_c ~ 18,3 ±0,5 кбар за температури кристала ТХЦР T ~ 28,3 ± 0,1 К приведе до зникнення НФ. Одновісні тиски σ_b та σ_a звужуватимуть несумірну фазу, але вона не зникне, а одновісне стискання σ_b зміщує температурний діапазон існування НФ в сторону вищих температур (рис. 17).

Експериментально спостережувані зміщення точок ФП під дією одновісного навантаження кристалів хлороцинкатів можна пояснити, керуючись його структурою, а також механізмами структурних змін при фазових переходах. Перебудова структури під час ФП здійснюється за рахунок повороту Т-груп (тетраедрів $ZnCl_4$) навколо осі, близької до Z, а також внаслідок зміщення атомів К, Rb і Zn вздовж полярної осі. Загалом, на наш погляд, основним є процес збігу напрямів одновісного тиску з напрямом повертання комплексів $ZnCl_4$, і можливим кратним зростанням параметрів елементарної комірки під час ФП. Якщо одновісне напруження «пришвидшує» обертання тетраедрів $ZnCl_4$, то ФП відбуватиметься за вищих температур, а якщо ж одновісне навантаження «затискатиме» тетраедри або «пригальмовуватиме» їх обертання, то ФП відбуватиметься за нижчих температур. Аналогічні міркування щодо впливу одновісних тисків на повороти Т-груп можна застосувати і до зміщень точок ФП несумірна–сумірна фази. Зміщення точок ФП з несумірної в сумірну фази зумовлено також тим, що дія зовнішньої механічної напруги на кристал, який є в метастабільному стані, змінює його стабільність, що призводить до деформації солітонної структури.

Для досліджуваних кристалів розраховано сумарні коефіцієнти баричного зміщення точки ФП (аналог гідростатичного тиску), які добре відтворюють характер впливу гідростатичного тиску на механізм ФП.

У **шостому розділі** наведено результати теоретичних *ab initio* розрахунків структури, впливу катіонного і аніонного заміщення та зовнішніх механічних навантажень на енергетичні зони досліджуваних кристалів з метою отримання на їх основі спектрів оптичних констант.

Встановлено, що енергетичний розподіл станів валентної зони та зони провідності кристалів вказує на прямий тип забороненої щілини, що відповідає оптичним переходам, головно, у точці Г зони Бріллюена (рис. 18). Розраховані найменші прямі заборонені щілини кристалів.

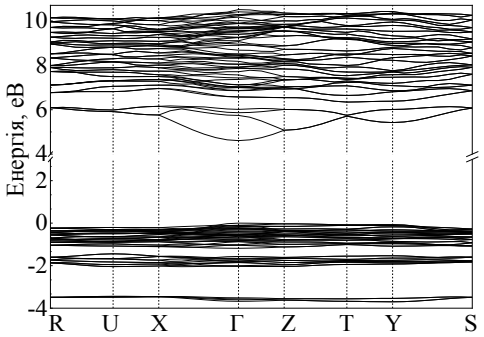


Рис. 18. Зонно-енергетична діаграма кристала ТХЦР (GGA-потенціал)

Проведено розрахунок повної та парціальної густин електронних станів та з'ясовано природу основних енергетичних груп: вершину валентного комплексу досліджуваних кристалів хлороцинкатів формують, головно, *p*-стани атома хлору (притому виявлено незначну гібридизацію *p*-*d*-станів атомів хлору та цинку), а дно зони провідності формують *p*- і *d*-стани калію (K_2ZnCl_4) або *s*- і *p*-стани рубідію (Rb_2ZnCl_4) (рис. 19); для кристалів сульфатів вершина валентної зони утворена, головно, *p*-орбіталями кисню, а дно зони провідності формують, головно, *s, p*- рівні катіонів (рис. 20).

Валентна зона кристалів володіє низькою дисперсією, що підтверджує відносно слабкий хімічний зв'язок між атомами фероїків групи A_2BX_4.

Встановлено, що одновісні тиски зменшують E_g, що узгоджується з фактом баричного зростання показників заломлення. Найбільших змін зазнають густини станів ВЗ. На основі порівняльного аналізу оптико-електронних параметрів цілої низки кристалів встановлено, що зменшення значень E_g відповідає збільшенню показника заломлення (значний розкид даних пов'язаний з використанням для порівняння значень E_g, отриманих різними методами розрахунку з різними наближеннями).

Розрахунки атомної заселеності складових компонент, заряду, довжини і ступеня заселеності найкоротших атомних зв'язків в кристалах сульфатів та хлороцинкатів дали змогу зробити висновок про ковалентний тип хімічного зв'язку для N-H (формує катіонні комплекси NH_4), Zn-Cl (аніонні комплекси

$ZnCl_4$) та S-O (аніонні комплекси SO_4) та чисто іонний тип зв'язку для інших атомів, підтвердженням якого є сферичний розподіл електронної густини.

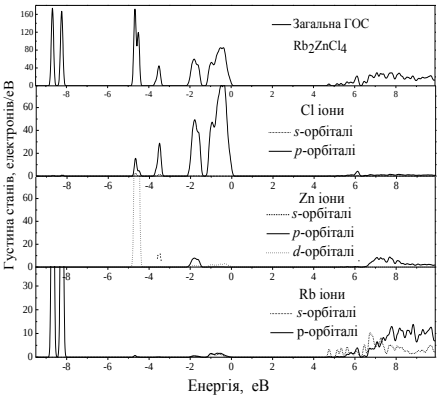


Рис. 19. Розподіл загальної густини станів та парціальні внески орбіталей окремих іонів для кристала ТХЦР.

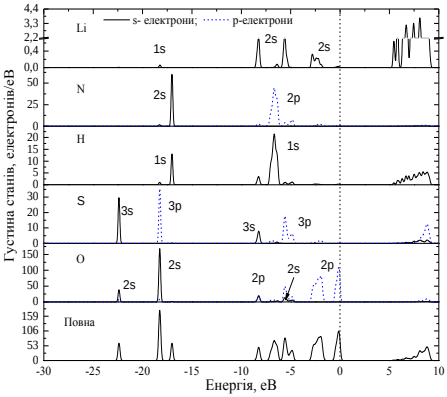


Рис. 20. Електронна густина станів для кристала α-ЛАС (GGA функціонал).

Результати розрахунків зонної структури кристалів були підтверджені дослідженнями X-променевих фотоелектронних спектрів (XPS) та X-променевих емісійних спектрів (XES) їх електронної структури.

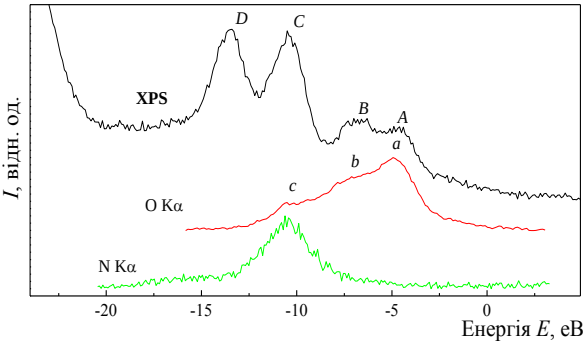


Рис. 21. Енергетичне порівняння X-променевих фотоелектронних спектрів валентної зони та X-променевих емісійних спектрів O Kα та N Kα смуги кристала α-$LiNH_4SO_4$.

На прикладі кристалів $LiNH_4SO_4$ показано, що енергетичні позиції смуг *A*, *B* та *C* спектру XPS валентної зони узгоджуються з теоретичними розрахунками зонно-енергетичної структури, загальної та парціальної густини станів 2*p* електронів кисню, а також експериментально підтверджено основний внесок станів *2p* азоту в формуванні нижньої частини ВЗ (рис. 21).

З розрахунків зонно-енергетичної структури отримано уявну $\varepsilon_2(\omega)$ та дійсну $\varepsilon_1(\omega)$ частини діелектричної функції, і на їх основі - спектральну залежність оптичних констант, що і було основною метою теоретичних розрахунків (рис. 22).

Отримані із зонно-енергетичних розрахунків спектральні залежності $n_i(\lambda)$ та $\Delta n_i(\lambda)$ механічно вільних та одновісно затиснутих кристалів показали схожість з експериментальними даними. Розрахунок баричної поведінки n_i підтвердив їх зростання подібно до експериментальних результатів, а також підтверджено, що одновісні тиски у різних напрямках можуть індукувати в кристалі нові ізотропні стани. Така узгодженість розрахункових і експериментальних даних дає підстави використовувати методи теоретичних розрахунків оптичних констант, як альтернативні експериментальним, у спектральних ділянках, які важкодоступні для експерименту.

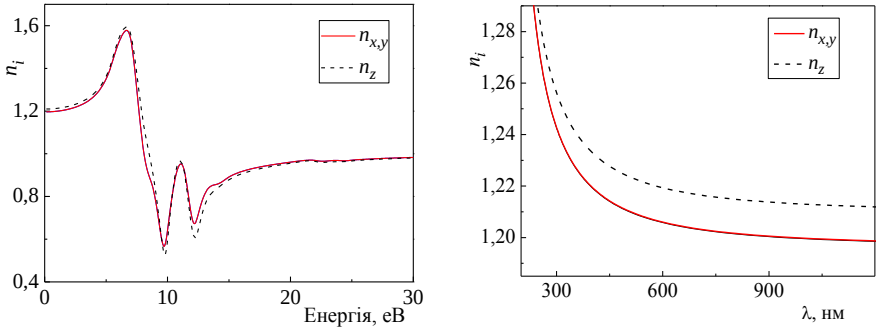


Рис. 22. Спектральна залежність показника заломлення кристала $LiNaSO_4$ (розраховано за допомогою GGA)

Досліджено ІЧ-спектри відбивання як механічно вільних, так і одновісно навантажених кристалів для різних напрямів поляризації світла та прикладання тиску. Основна мета таких досліджень полягала в отриманні спектрів оптичних констант в області прозорості на основі ІЧ спектрів відбивання. Так, для кристалів СА та ЛАС на спектрах відбивання чітко проявляються смуги, які відповідають коливанням тетраедрів NH_4 та SO_4^2. Найбільш характерно вираженою є смуга, яка відповідає коливанням групи SO_4, що вказує на визначальний характер цих коливань у структурі даних кристалів.

За дисперсійними співвідношеннями Крамерса-Кроніга розраховано дисперсійні і баричні залежності показника заломлення *n* та параметри ІЧ спектроскопії механічно вільних та одновісно навантажених кристалів. Положення піків аномальної поведінки показників заломлення відповідає положенню смуг поглинання. Характер зміни показників заломлення в ІЧ

області узгоджується з характером його поведінки у видимій області. Одновісні тиски також, як і в області прозорості, приводять до зростання показника заломлення в ІЧ області.

Вплив одновісних тисків на структуру кристала, а саме на тетраедричні остови NH_4 і SO_4, проявляється у зміні інтенсивності та частоти головних смуг відбивання. Більші баричні зміни як по інтенсивності так і по енергетичному зміщенню виявлені для смуги, що є відповідальною за коливання тетраедра SO_4, то можна знову ж стверджувати, що ці коливання, в порівнянні з коливаннями тетраедричних груп NH_4, є визначальними за фізичні властивості та за механізм фазового переходу даних кристалів.

У **сьомому розділі** розглянуто можливості практичного застосування діелектричних кристалів на основі їх кристалооптичних властивостей.

Побудовано температурно-спектрально-баричні діаграми ІЗД кристалів $(NH_4)_2SO_4$, α-$LiNH_4SO_4$ та K_2SO_4, за допомогою яких однозначно можна визначити параметри одновісного стану кристалу. Узагальнена температурно-спектрально-баричну діаграма ізотропного стану кристалів дає можливість встановити співвідношення між деформаціями оптичної індикатриси, зумовленими змінами температури, тиску σ_m і довжини хвилі λ_{0i}.

Запропоновано в якості п’єзооптичного елемента в температурному (220–400 К), спектральному (400 – 700 нм) та баричному (200 – 700 бар) діапазонах вимірювань використати кристал СА, а кристал α-ЛАС− в спектральному (550 – 700 нм), температурному (280 – 350 К) та баричному (0 – 200 бар) діапазонах.

В якості термооптичного елемента для кристалооптичного датчика температури запропоновано використати кристали $(NH_4)_2SO_4$ та $LiNH_4SO_4$. Дані спектральні діапазони існування ІТ дають можливість використовувати доступні джерела випромінювання.

Під час високоточних вимірювань Δn_i та n_i ставляться високі вимоги до орієнтації зразка, якості обробки його поверхонь, а особливо до встановлення однорідності ділянок кристалічних зразків. Для вирішення цих завдань було розроблено корисну модель пристрою для дослідження оптичної якості монокристала. Характерними відмінностями запропонованого пристрою від прототипів є: використання лазерного джерела випромінювання; встановлення розсіювальної пластинки покращує якість коноскопічної картини; встановлення кристала на скануючий столик підвищує точність вимірювання просторової неоднорідності Δn_i та підвищує інформативність досліджень.

ОСНОВНІ РЕЗУЛЬТАТИ І ВИСНОВКИ

У роботі для низки кристалів сульфатів та хлороцинкатів групи A_2BX_4 (K_2SO_4, $(NH_4)_2SO_4$, $LiKSO_4$, $LiNaSO_4$, $LiNH_4SO_4$, Rb_2ZnCl_4 та K_2ZnCl_4) з використанням спектральних (300÷800 нм), температурних (77÷1000 К) та баричних (0÷200 бар) досліджень головних показників заломлення n_i та

двопроменезаломлення Δn_i, а також інфрачервоної, Х-променевої емісійної та Х-променевої фотоелектронної спектроскопій із застосуванням розрахунків електронної структури, з'ясовано закономірності поведінки оптичних та електронних параметрів фероїків при ізоморфному структурному заміщенні та при дії зовнішніх тисків різної геометрії, що дозволяє вирішити наукову проблему пошуку та синтезу широкозонних діелектричних матеріалів із наперед заданими, керованими та стабільними рефрактивними параметрами і наявністю ізотропної точки в широкому температурному та спектральному діапазонах.

До основних результатів роботи належать такі:

1. Встановлено, що дисперсія $n_i(\lambda)$ досліджуваних кристалів нормальна і добре описується двоосциляторною формулою Зельмейєра. Виявлено перетин кривих $n_i(\lambda)$ у кристалах $LiNH_4SO_4$, що вказує на існування ізотропних точок. Встановлено, що катіонне $Li^+ \rightarrow K^+ \rightarrow Na^+ \rightarrow Rb^+ \rightarrow NH_4^+$ та аніонне $(SO_4)^{2-} \rightarrow (ZnCl_4)^{2-}$ заміщення приводять до немонотонного зростання показників заломлення, що зумовлено зростанням їхнього середнього іонного радіуса, густини кристала та поляризаційної дії катіонів і аніонів.
2. Уточнено структуру та структурні параметри вирощених кристалів. З'ясовано, що друге координаційне оточення (ДКО) аніонів кристалів $LiNaSO_4$ та $LiNH_4SO_4$, пов'язаних з двома атомами сірки S1 і S2, має вигляд дефектних гексагональних аналогів кубооктаедрів, високосиметрична форма яких вказує на іонність зв'язків у цих кристалах, тоді як для аніонів кристалів $LiNaSO_4$, відповідальних атомам S3, ДКО представляє собою деформовану гексагональну призму з додатковими аніонами, розташованими навпроти базисних граней. Асиметрія у ДКО структури зумовлює високу оптичну анізотропію кристалів, підтвердженням якої є також значний кількісний коефіцієнт анізотропії електронної підсистеми кристалів A_{n-1}, що вказує на малу імовірність існування ізотропної точки в досліджуваному спектральному діапазоні.
3. Встановлено зростання $n_i(\lambda)$ досліджуваних кристалів для усіх напрямів поляризації світла під дією одновісних тисків, що зумовлено, головно, зменшенням ефективної сили УФ та зростання ІЧ осциляторів внаслідок зміни ширини забороненої зони E_g ($\partial E_g/\partial\sigma \sim 2–3\times10^{-5}$ еВ/бар), а також зміною густини ефективних осциляторів кристалів.
4. З'ясовано, що дія одновісного тиску на кристалічну структуру спричинена конкуренцією двох факторів: геометричний свідчить про зміну кількості дисперсійних центрів в одиниці об'ємі (зміна об'єму з тиском), поляризаційний характеризує зміну дисперсійної частоти (через зміну характеру хімічного зв'язку). Внесок другого фактору є домінуючим у загальну баричну зміну показника заломлення.
5. Дослідження температурно-баричної поведінки рефрактивних параметрів фероїків дозволили виявити можливість виникнення нових ізотропних

точок та їх зміщення в різні спектральні та температурні ділянки. Установлено, що температура ФП навантажених досліджуваних кристалів, яка визначається, головно, обертанням тетраедрів (SO_4) чи ($ZnCl_4$), залежить від напряму та величини одновісного стискання. Встановлено можливе зникнення НФ під дією тиску у кристалах Rb_2ZnCl_4 та K_2ZnCl_4.

6. Проведено розрахунок зонно-енергетичних структур монокристалів групи сульфатів та хлороцинкатів. Енергетичний розподіл станів валентної та зони провідності вказує на прямий тип забороненої щілини, що відповідає оптичним переходам, головно, у точці Г зони Бріллюена. Розраховані найменші прямі заборонені щілини кристалів становлять:
   - 5,80 еВ, 5,33 еВ, 4,55 еВ і 5,2 еВ для кристалів $RbNH_4SO_4$, $(NH_4)_2SO_4$, $RbKSO_4$ і K_2SO_4, відповідно;
   - 4,61 еВ та 4,34 еВ у випадку GGA та LDA функціоналів, відповідно, для кристала Rb_2ZnCl_4;
   - 4,55 еВ для кристала K_2ZnCl_4;
   - 5,11 еВ, 5,30 еВ та 7,34 еВ для кристалу α-ЛАС у випадку застосування LDA, GGA та B3LYP функціоналів, відповідно;
   - 5,49 еВ (GGA) та 5,89 еВ (LDA) для кристала $LiNaSO_4$.
7. Проведено розрахунок повної та парціальної густин електронних станів та з'ясовано природу основних енергетичних груп:
   - для кристалів сульфатів вершина валентної зони утворена, головно, *p*-орбіталями кисню, а дно зони провідності сформоване передусім *s*, *p*-станами Li, H, Na, K, NH_4 та Rb;
   - для кристалів хлороцинкатів вершину валентного комплексу, передусім, формують *p*-стани атома хлору зі незначною гібридизацією *d*-станів атомів хлору та цинку, а дно зони провідності формують *p*- і *d*-стани калію (K_2ZnCl_4) або *s*- і *p*-стани рубідію (Rb_2ZnCl_4).
8. Встановлено, що всі рівні валентної зони даних кристалів є досить плоскими, що свідчить про відносно слабкий хімічний зв'язок між атомними групами, які формують ВЗ. Рівні зони провідності володіють значною дисперсією зонної структури $E(k)$, у центрі зони Бріллюена (точка Г) дисперсія є найвищою. Проведені Х-променеві фотоелектронні та емісійні дослідження електронної структури кристалів $LiNH_4SO_4$ підтвердили результати теоретичних розрахунків зонної структури.
9. Розраховано атомну заселеність складових компонент, заряд, ступінь заселеності та довжину найкоротших атомних зв'язків в кристалах $LiNH_4SO_4$ та Rb_2ZnCl_4 і встановлено ковалентний тип зв'язку N-H, S-O та Zn-Cl у тетраедрах NH_4, SO_4 та $ZnCl_4$, а сферичний розподіл електронної густини, зокрема навколо літію кристала α-ЛАС, підтверджує іонність зв'язку між іншими атомами структури кристалів.
10. Досліджено ІЧ-спектри відбивання механічно вільних і одновісно навантажених кристалів $(NH_4)_2SO_4$ та $LiNH_4SO_4$ в спектральній ділянці

800÷1700 см$^{-1}$ для різних напрямів поляризації світла та прикладання тиску, на основі яких розраховано параметри ІЧ спектроскопії та дисперсійні і баричні залежності оптичних констант, як в ІЧ, так і в області прозорості. Більші баричні зміни по інтенсивності виявлені для смуги, яка є відповідальною за коливання тетраедра SO_4, що свідчить про визначальну їхню роль, порівняно з коливаннями тетраедричних груп NH_4, за фізичні властивості даних кристалів, а енергетичне зміщення смуг внаслідок дії одновісних тисків корелює зі запропонованим механізмом баричного зміщення температурних точок ФП.

11. Установлено узгодження характеру поведінки експериментально виміряних і розрахованих із зонно-енергетичних структур та ІЧ-спектрів відбивання на основі співвідношення Крамерса-Кроніга характеристик оптичної індикатриси, що дає можливість використовувати методи теоретичних розрахунків оптичних констант в області прозорості поблизу фундаментальної смуги та вакуумного ультрафіолету, яка є складною для експериментальних досліджень кристалічних діелектриків.
12. Побудовані температурно-спектрально-баричні діаграми інверсії знаку двопроменезаломлення кристалів α-$LiNH_4SO_4$, $(NH_4)_2SO_4$ та K_2SO_4 дозволяють запропонувати використання їх в якості п’єзооптичних та термооптичних елементів для кристалооптичних датчиків тиску та температури.
13. Для експериментальних оптичних вимірювань рефрактивних коефіцієнтів запропоновано пристрій для дослідження оптичної якості монокристалів, конструктивні елементи якого, зокрема розсіювальна пластинка, можна використати у кристалооптичних датчиках тиску та температури.

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ ДИСЕРТАЦІЇ ВИКЛАДЕНО В ТАКИХ ПУБЛІКАЦІЯХ

Статті у виданнях, індексованих SCOPUS та/або Web of Science

1. Рефрактометрия механически сжатых кристаллов $(NH_4)_2SO_4$ / В. И. Стадник, Н. А. Романюк, М. Р. Тузяк, **Р .С. Брезвин**, И. М. Матвиишин, В. М. Габа // Оптика и спетроскопия. – 2008. – Т. 104, № 6. – С. 956-963.
   (Refractometry of mechanically compressed $(NH_4)_2SO_4$ crystals/ V. Y. Stadnyk, N. A. Romanyuk, M. R. Tuzyak, R. S. Brezvin, I. M. Matviishin, V. M. Gaba // Optics and Spectroscopy. – 2008. – Vol. 104, No. 6. – P. 870-874. DOI:10.1134/S0030400X0806012X).
   Особистий внесок здобувача: проведення експерименту з вимірювання змін двопроменезаломлення під дією одновісного тиску, а також інтерпретація одержаних результатів.
2. Temperature and baric changes in the refractive indices of $LiKSO_4$ crystals/ V. Yo. Stadnyk, O. S. Kushnir, **R. S. Brezvin**, V. M. Gaba // Optics and Spectroscopy. – 2009. – Vol. 106, No. 4. – P. 614-620.

DOI: 10.1134/S0030400X09040237

Особистий внесок здобувача: розрахунок температурної поведінки п'єзооптичних констант, пояснення баричного зміщення температурних точок ФП.

3. Показатели преломления кристаллов K_2ZnCl_4 в несоразмерной фазе в условиях одноосных напряжений / В. М. Габа, В. И. Стадник, З. О. Когут, **Р. С. Брезвин** // Журнал прикладной спектроскопии. – 2010. – Т. 77, № 5. – С. 704-709.

   (Refractive indices of K_2ZnCl_4 crystals in an incommensurate phase under uniaxial stresses / V. M. Gaba, V. I. Stadnyk, Z. O. Kogut, R. S. Brezvin // Journal of Applied Spectroscopy. – 2010. – Vol. 77, No. 5. – P. 648-653.

   DOI: 10.1007/s10812-010-9381-x).

   Особистий внесок здобувача: проведення експерименту з вимірювання баричних змін двопроменезаломлення, розрахунок комбінованих п'єзоконстант та розрахунок на їх основі баричних змін показників заломлення, інтерпретація одержаних результатів.

4. Temperature and spectral changes in refractive indices of $LiKSO_4$ crystals under uniaxial pressures / V. Yo. Stadnyk, M. O. Romanyuk, O. S. Kushnir, **R. S. Brezvin**, A. V. Franiv, V. M. Gaba // International Journal of Modern Physics B. – 2010. – Vol. 24, No. 32. – P. 6219-6233.

   DOI: 10.1142/S0217979210057675.

   Особистий внесок здобувача: проведення експерименту з дослідження температурно-баричної поведінки двопроменезаломлення, пояснення аномалій приростів показників заломлення при ФП, інтерпретація одержаних результатів.

5. Study of incommensurately phase of K_2ZnCl_4 crystals under uniaxial stresses / V. Yo. Stadnyk, Z. O. Kohut, **R. S. Brezvin**, V. M. Gaba, I. M. Matviishyn // Ukrainian Journal of Physics. – 2010. – Vol. 55, No. 11. – P. 1231-1233.

   Особистий внесок здобувача: проведення експерименту з дослідження температурно-баричної поведінки двопроменезаломлення, розрахунок температурних змін показників заломлення, інтерпретація одержаних результатів.

6. Piezooptic properties of incommensurately modulated K_2ZnCl_4 crystals / V. Yo. Stadnyk, Z. O. Kohut, **R. S. Brezvin** // Crystallography Reports. – 2011. – Vol. 56, No. 1. – P. 84-88.

   DOI: 10.1134/S1063774510061148

   Особистий внесок здобувача: розрахунок температурних змін п'єзооптичних коефіцієнтів, пояснення механізму аномалій п'єзоконстант при ФП в НФ.

7. $LiNH_4SO_4$ – новый кристалл с изотропной точкой / В. И. Стадник, **Р. С. Брезвин**, П. В. Савчук // Оптика и спектроскопия. – 2012. – Т. 113, № 3. – С. 321–324. ($LiNH_4SO_4$: A new crystal with an isotropic point / V. I. Stadnyk, R. S. Brezvin, P. V. Savchuk // Optics and Spectroscopy. – 2012. – Vol. 113, No. 3. – P. 288-290.

DOI: 10.1134/S0030400X12090147).

Особистий внесок здобувача: проведення досліджень температурних залежностей двопроменезаломлення та кута між оптичними осями, інтерпретація одержаних результатів.

8. Барические изменения изотропных точек в кристаллах сульфата калия / В. И. Стадник, Н. А. Романюк, Б. В. Андриевский, **Р. С. Брезвин**, О. З. Кашуба // Оптика и спектроскопия. – 2013. – Т.115, № 4. –С. 628-632; Pressure changes of isotropic points in potassium-sulfate crystals / V.I. Stadnyk, N. A. Romanjuk, B. V. Andriyevsky, R. S. Brezvin, O. Z. Kashuba // Optics and Spectroscopy. – 2013. – Vol. 115, No. 4. – P. 552-556.
DOI: 10.1134/S0030400X13100160).

Особистий внесок здобувача: проведення експерименту з вимірювання змін двопроменезаломлення під дією одновісного тиску, проведено опис та аналіз баричної поведінки ізотропних точок, інтерпретація одержаних результатів.

9. A new $LiNH_4SO_4$ crystal with an isotropic point / V. Yo. Stadnyk, M. O. Romanyuk, **R. S. Brezvin** // Ukrainian Journal of Physics. – 2012. – Vol. 57, No. 12. – P. 1231-1233.

Особистий внесок здобувача: проведення досліджень дисперсії показників заломлення, розрахунок параметрів оптичної індикатриси, інтерпретація одержаних результатів.

10. Birefringence properties of uniaxially compressed K_2SO_4 crystals / V. Yo. Stadnyk, O. Z. Kashuba, **R. S. Brezvin**, I. M. Matviishyn, M. Y. Rudysh // Ukrainian Journal of Physics. – 2013. – Vol. 58, No. 9. – P. 855-858.

Особистий внесок здобувача: дослідження впливу одновісного тиску на температурну залежність двопроменезаломлення, аналіз баричної зміни інтервалу проміжної фази, інтерпретація одержаних результатів.

11. Об изотропных состояниях в кристалах $LiNH_4SO_4$ α-модификации / В. Стадник, **Р. Брезвин**, М. Рудиш, П. Щепанский, В. Габа, З. Когут // Оптика и спектроскопия. – 2014. – Т. 117, № 5. – С. 779.
DOI: 10.7868/S003040341411021X
(On isotropic states in α-$LiNH_4SO_4$ crystals /V. Yo. Stadnyk, R. S. Brezvin, M. Ya. Rudysh, P. A. Shchepanskyi, V. M. Gaba, Z. A. Kogut // Optics and Spectroscopy. – 2014. – Vol. 117, No. 5. – P. 756-758.
DOI: 10.1134/S0030400X14110216)

Особистий внесок здобувача: дослідження баричної поведінки ізотропної точки, побудова температурно-спектрально-баричної діаграми ізотропного стану.

12. Piezooptic Properties of K_2SO_4 Crystals / V. Y. Stadnyk, O. Z. Kashuba, **R.S. Brezvin**, B. V. Andrievskii, V. M. Gaba // Crystallography Reports. – 2014. – Vol. 59, No. 1. – P. 101–104.
DOI: 10.1134/S1063774514010167

Особистий внесок здобувача: проведення експерименту з вимірювання змін двопроменезаломлення під дією одновісного тиску, опис температурно-спектральної поведінки комбінованих п'єзооптичних констант, інтерпретація одержаних результатів.

13. Energy band structure of $LiNH_4SO_4$ crystals / M. Ya. Rudysh, V. Yo. Stadnyk, **R. S. Brezvin**, P. A. Shchepanskyi // Physics of the solid state. – 2015. – Vol. 57, No. 1. – P. 53–58.
DOI: 10.1134/S1063783415010254
Особистий внесок здобувача: постановка задачі, з'ясування природи основних енергетичних груп, інтерпретація теоретичних розрахунків.
14. Piezooptic properties of $LiNH_4SO_4$ crystals / V. Yo. Stadnyk, **R. S. Brezvin**, M. Ya. Rudysh, P. A. Shchepanskii, V. Yu. Kurlyak // Crystallography Reports. – 2015. – Vol. 60, No. 3. – P. 388–392.
DOI: 10.1134/S106377451502025X
Особистий внесок здобувача: проведення експерименту з вимірювання баричних змін двопроменезаломлення, розрахунок температурних залежностей п'єзооптичних коефіцієнтів, інтерпретація одержаних результатів.
15. Рефрактометрія одновісно затиснутих кристалів K_2SO_4 / М. О. Романюк, В. Й. Стадник, В. Ю. Курляк, Б. В. Андрієвський, О. С. Кушнір, **Р. С. Брезвін** // Журнал фізичних досліджень. – 2014. – Т. 18, № 4. – Ст. 4701.
DOI: 10.30970/jps.18.4701
Особистий внесок здобувача: проведення експерименту з дослідження баричних змін двопроменезаломлення та показників заломлення, побудова температурно-спектрально-баричної діаграми ізотропних станів, інтерпретація експериментальних результатів та теоретичних розрахунків.
16. Ionicity and birefringence of α-$LiNH_4SO_4$ crystals: ab-initio DFT study, X-ray spectroscopy measurements / M. Ya. Rudysh, M. G. Brik, O. Y. Khyzhun, A. O. Fedorchuk, I. V. Kityk, P. A. Shchepanskyi, V. Yo. Stadnyk, G. Lakshminarayana, **R. S. Brezvin**, Z. Bak, and M. Piasecki // RSC Adv. – 2017. – Vol. 7. – P. 6889–6901.
DOI: 10.1039/C6RA27386F
Особистий внесок здобувача: постановка задачі, розрахунок та побудова спектрів оптичних констант, інтерпретація теоретичних розрахунків.
17. Ab initio calculations of the electronic structure and specific optical features of β-$LiNH_4SO_4$ single crystals / M. Ya. Rudysh, M. G. Brik, V. Yo. Stadnyk, **R. S. Brezvin**, P. A. Shchepanskyi, A. O. Fedorchuk, O. Y. Khyzhun, I. V. Kityk, M. Piasecki // Physica B: Physics of Condensed Matter. 2018. – Vol. 528 – P. 37–46.
DOI: 10.1016/j.physb.2017.10.085

Особистий внесок здобувача: проведення експерименту з дослідження двопроменезаломлення та показників заломлення, інтерпретація експериментальних результатів та порівняння їх з теоретичними розрахунками.

18. The Influence of Partial Isomorphic Substitution on Electronic and Optical Parameters of $ABSO_4$ Group Crystals / P. A. Shchepanskyi, V. M. Gaba, V. Yo. Stadnyk, M. Ya. Rudysh, **R. S. Brezvin** and M. Piasecki // Acta Physica Polonica A. – 2018.– Vol. 133, No. 4. – P. 819-823.
DOI: 10.12693/APhysPolA.133.819
Особистий внесок здобувача: проведення експерименту з дослідження показників заломлення, розрахунок дисперсії показників заломлення та коефіцієнта поглинання, інтерпретація експериментальних результатів та теоретичних розрахунків та їх порівняльний аналіз.
19. Energy band structure and optical properties of $LiNaSO_4$ crystals / P. A. Shchepanskyi, V. Yo. Stadnyk, M. Ya. Rudysh, **R. S. Brezvin**, B. V. Andrievskii // Optics and Spectroscopy. – 2018. – Vol. 125, No 3. – P. 353–357.
DOI: 10.1134/S0030400X18090217
Особистий внесок здобувача: проведення експерименту з дослідження показників заломлення, аналіз впливу ізоморфного заміщення на оптичні константи, інтерпретація експериментальних результатів та теоретичних розрахунків.
20. Structure and refractive properties of $LiNaSO_4$ single crystals / P. A. Shchepanskyi, O. S. Kushnir, V. Yo. Stadnyk, **R. S. Brezvin**, A. O. Fedorchuk // Ukrainian Journal of Physical Optics. – 2018. – Vol. 19, Issue 3. – P. 141-149.
DOI: 10.3116/16091833/19/3/141/2018
Особистий внесок здобувача: проведення експерименту з дослідження температурно-баричних змін показників заломлення та двопроменезаломлення, розрахунок оптичних параметрів, інтерпретація результатів.

Статті в українських реферованих виданнях

21. Кристалооптичний сенсор для вимірювання тиску / В. Стадник, М. Романюк, М. Тузяк, В. Курляк, **Р. Брезвін** // Вісник ЛНУ, серія фізична. – 2008, вип. 42. – С. 201-206.
Особистий внесок здобувача: запропонував використати температурно-спектрально-баричну діаграму ізотропного стану кристала фторберилату амонію в якості п'єзоелемента кристалооптичного датчика тиску, оцінив чутливість методу вимірювань.
22. Поведінка електронної підсистеми кристалів K_2ZnCl_4 в умовах одновісних тисків / З. О. Когут, В. М. Габа, В. Й. Стадник, **Р. С. Брезвін**, І. М. Матвіїшин, О. М. Попель // Теоретична електротехніка. – 2010. – Т. 61. – С. 155–163.

Особистий внесок здобувача: проведення експерименту з вимірювання температурно-баричних змін двопроменезаломлення, розрахунок температурних змін електронної поляризовності кристала, інтерпретація одержаних результатів.

23. Birefringence of mechanically clamped TGS crystals with L-valine admixture / V. Stadnyk, M. Romanyuk, Yu. Kiryk, **R. Brezvin** // Chemistry of Metals and Alloys. – 2011. – V. 4 (1/2). P. 46-49.
Особистий внесок здобувача: проведення температурно-баричних досліджень двопроменезаломлення, аналіз відмінностей баричних змін двопроменезаломлення чистих та домішкових кристалів, інтерпретація одержаних результатів.
24. Електронна структура та оптичні властивості кристала літій-амоній сульфату α-модифікації / В. Стадник, М. Рудиш, **Р. Брезвін**, П. Щепанський // Вісн. Львів. ун-ту. Сер. фіз. – 2016. – Вип. 52, – С. 74-84.
Особистий внесок здобувача: обраховано комплексну діелектричну функцію та дисперсію показників заломлення та поглинання, здійснено порівняльний аналіз теоретичних розрахунків та експериментальних результатів.

Монографії

25. Електронна поляризовність фероїків. Монографія / В. Й. Стадник, М. О. Романюк, **Р.С. Брезвін**. – Львів : ЛНУ ім. І. Франка, 2014. – 306 с.
Особистий внесок здобувача: узагальнено оптико-електронні параметри та інфрачервоні спектри для низки кристалічних діелектриків.
26. Оптико-електронні параметри кристалів групи сульфатів та цинкатів. Монографія / **Р. С. Брезвін**, В. М. Габа, М. О. Романюк, В. Й. Стадник. – Львів : Ліга-Прес, 2018. – 242 с.
Особистий внесок здобувача: узагальнено поляризаційні, спектральні, температурні та баричні зміни показників заломлення і двопроменезаломлення та електронних параметрів для низки фероїків.

Патенти України

27. Пат. 128162 України на корисну модель, МПК G01N 21/39 (2006.01) Пристрій для дослідження оптичної якості монокристала / В. Й. Стадник, В. М. Габа, Д. Ю. Сугак, **Р. С. Брезвін**, М. Я. Рудиш, П. А. Щепанський // Заявник Львівський національний університет імені Івана Франка, власники Львівський національний університет імені Івана Франка, Національний університет “Львівська політехніка” – №u201801973; заявл. 26.02.2018; опубл. 10.09.2018, Бюл. № 17.
Особистий внесок здобувача: запропонував використання скануючого столика для підвищення інформативності щодо оптичної якості кристала та вимірювання неоднорідності двопроменезаломлення в будь-якій точці кристала.

АНОТАЦІЯ

Брезвін Р.С. Вплив ізоморфного заміщення та зовнішніх полів на оптико-електронні параметри фероїків групи сульфатів та хлороцинкатів. – На правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня доктора фізико-математичних наук за спеціальністю 01.04.10 – фізика напівпровідників і діелектриків. – Львівський національний університет імені Івана Франка, Міністерство освіти і науки України, Львів, 2020.

Роботу присвячено вирішенню актуальної проблеми пошуку та вивченню властивостей кристалічних діелектриків з метою їхнього використання у класичних оптичних пристроях, різних галузях сучасної оптоелектроніки та сенсорики, а також розробки методики прогнозування та синтезу матеріалів із наперед заданими, керованими і стабільними рефрактивними властивостями та наявністю точок інверсії знаку двопроменезаломлення (ІЗД) в широкому температурному та спектральному діапазонах. Робота містить результати експериментальних досліджень рефрактивних властивостей діелектричних кристалів групи сульфатів $ABSO_4$ (де A, B = Li, K, Na, Rb, NH_4) та хлороцинкатів A_2ZnCl_4 (де A = K, Rb), їх температурно-спектрально-баричних змін та теоретичних розрахунків зонно-енергетичної структури, на основі яких проаналізовано спектри оптичних констант цих кристалів.

З'ясовано природу баричних змін показників заломлення n_i та двопроменезаломлення Δn_i в широкому температурному (77–1000 K) і спектральному (300–800 нм) діапазонах та встановлено, що баричне зростання n_i кристалів зумовлене зменшенням ширини забороненої зони E_g і зміщенням максимуму смуги УФ поглинання в область менших частот та зміною густини ефективних осциляторів кристалів.

Виявлена якісна кореляція характеру поведінки експериментально виміряних і отриманих на основі розрахунків зонно-енергетичної структури та з експериментальних ІЧ-спектрів відбивання характеристик оптичної індикатриси кристалів, що дає можливість використовувати методи теоретичних розрахунків оптичних констант в області прозорості поблизу фундаментальної смуги та вакуумного ультрафіолету, яка є складною для експериментальних досліджень кристалічних діелектриків. Розрахунки зонно-енергетичної структури монокристалів, а також повної та парціальної густин електронних станів та природи основних енергетичних груп підтверджено дослідженнями X-променевих фотоелектронних та X-променевих емісійних спектрів їх електронної структури.

На основі температурно-спектрально-баричних діаграм одновісного стану кристалів запропоновано використання їх в якості п'єзооптичних та термооптичних елементів для кристалооптичних датчиків тиску та

температури. Запропоновано та запатентовано пристрій для дослідження оптичної якості монокристалів.

Ключові слова: дисперсія, показник заломлення, двопроменезаломлення, ізотропна точка, фазові переходи, температурно-спектрально-баричні діаграми, одновісні механічні тиски, ІЧ-спектри відбивання, п'єзооптичні коефіцієнти, зонно-енергетична структура, густина станів, фотоелектронні спектри.

АННОТАЦИЯ

Брезвин Р.С. Влияние изоморфного замещения и внешних полей на оптико-электронные параметры ферроиков группы сульфатов и хлороцинкатов. – На правах рукописи.

Диссертация на соискание ученой степени доктора физико-математических наук по специальности 01.04.10 – физика полупроводников и диэлектриков. – Львовский национальный университет имени Ивана Франко, Министерство образования и науки Украины, Львов, 2020.

Работа посвящена решению актуальной проблемы поиска и изучению свойств кристаллических диэлектриков с целью их использования в классических оптических устройствах, разных отраслях современной оптоэлектронике и сенсорике, а также разработке методики прогнозирования и синтеза материалов из наперед заданными, управляемыми и стабильными рефрактивными свойствами, а также с точкой инверсии знака двупреломления (ИЗД) в широком температурном и спектральном диапазонах. В работе приведены результаты экспериментальных исследований рефрактивных свойств диэлектрических кристаллов группы сульфатов $ABSO_4$ (где A, B = Li, K, Na, Rb, NH_4) и хлороцинкатов A_2ZnCl_4 (где A = K, Rb), их температурно-спектрально-барических изменений и теоретических расчетов зонно-энергетической структуры, на основе которых проанализированы спектры оптических констант этих кристаллов.

Выяснена природа барических изменений показателей преломления n_i и двупреломления Δn_i в широком температурном (77–1000 К) и спектральном (300–800 нм) диапазонах и установлено, что барическое увеличение n_i кристаллов обусловлено уменьшением ширины запрещенной зоны E_g и смещением максимума полосы УФ поглощения в область меньших частот, а также изменением плотности эффективных осцилляторов кристаллов.

Установлена качественная корреляция характера поведения экспериментально измеренных и полученных из расчетов зонно-энергетической структуры, а также из экспериментальных ИК-спектров отражения характеристик оптической индикатрисы кристаллов. Это дает возможность использовать методы теоретических расчетов оптических констант в области прозрачности возле фундаментальной полосы и вакуумного ультрафиолета, которая является сложной для экспериментальных

исследований кристаллических диэлектриков. Расчеты зонно-энергетической структуры монокристаллов, а также полной и парциальной плотности электронных состояний и природы основных энергетических групп подтверждено исследованиями Х-лучевых фотоэлектронных и Х-лучевых эмиссионных спектров их электронной структуре.

Используя температурно-спектрально-барические диаграммы одноосного состояния кристаллов, предложено их использование в качестве пьезооптических и термооптических элементов для кристаллооптических датчиков давления и температуры. Предложен и получен патент на устройство для исследования оптического качества монокристаллов.

Ключевые слова: дисперсия, показатель преломления, двупреломление, изотропная точка, фазовые переходы, температурно-спектрально-барические диаграммы, одноосные механические давления, ИК-спектры отражения, пьезооптические коэффициенты, зонно-энергетическая структура, плотность состояний, фотоэлектронные спектры.

ABSTRACT

Brezvin R.S. The influence of isomorphic substitution and external fields on the optoelectronic parameters of the sulfate and chlorozincate groups ferroics. – Manuscript copyright.

Thesis for the degree of Doctor of Physics and Mathematics, specialty 01.04.10 – Physics of semiconductors and dielectrics. – Ivan Franko National University of Lviv, Ministry of Education and Science of Ukraine, Lviv, 2020.

The work is devoted to the solving of the actual problem of searching and studying of the crystalline dielectrics properties for their use in classical optical devices and different fields of modern optoelectronics and sensorics; to the development of methods for prediction and synthesis of materials with predetermined, controlled and stable refractive properties possessing points of birefringence sign inversion (BSI) in a wide temperature and spectral ranges. The work contains results of experimental studies of the refractive properties of dielectric crystals of the $ABSO_4$ (where A, B = Li, K, Na, Rb, NH_4) sulfates group and A_2ZnCl_4 (where A = K, Rb) chlorozincates group, as well as doped crystals of triglycine sulfate; their temperature-spectral-baric changes and theoretical calculations of the band-energy structure, on the basis of which spectra of the optical constants of these crystals are analyzed.

It is established that the increase of the refractive indices of crystals due to the isomorphic cationic-anionic substitution is caused by the increase of their average ionic radius and the density of the crystal, which causes an increase in the polarization action of the cations and anions. The high optical anisotropy of the electronic subsystem of the crystal can be explained from the asymmetry of the second coordination environment (SCE) of anions and cations. The isotropic points

at the temperature of 300 K and $\lambda_0 \approx 683$ nm (α-$LiNH_4SO_4$ crystal), and in the short-wavelength spectrum region (β-$LiNH_4SO_4$ crystal) are revealed.

The nature of the baric changes of the refractive indices n_i and birefringence Δn_i in a wide temperature (77–1000 K) and spectral (300–800 nm) ranges is elucidated. It is shown that uniaxial compression increases refraction R and polarizability α_i of crystals. Baric growth of refractive indices of crystals is caused by the decrease in the effective power of the ultraviolet oscillator and a slight increase in the power of the infrared oscillator caused by the decrease in the band gap E_g and shift of the UV absorption band maximum towards lower frequencies, as well as by change in effective oscillators density of crystals. The factor characterizing the change in the dispersion frequency (change in the type of chemical bond), ie the polarizability itself in comparison with the geometric factor (compression of the sample) is dominant in the total baric increment of refraction R, and, therefore, in the change of refractive index.

It is established that the uniaxial pressures can induce the "pseudoisotropic" states in crystals, shift isotropic points along spectral and temperature ranges, and change the temperature interval of existence of the intermediate phase of the K_2SO_4 crystal. The disappearance of incommensurate phase and the occurrence of paraelectric-ferroelectric PT ("triple point") in chlorozincate crystals under the action of uniaxial pressure is revealed. The mechanism of influence of uniaxial pressures of different geometry on temperature points of PT is presented. The effect of uniaxial pressures on the mechanism of structural phase transitions in ferroics of the sulfate and chlorozincate groups, which consists in various variants of ordering the orientations of tetrahedral groups, is elucidated, and the infrared (IR) reflection spectra of mechanically free and uniaxially loaded crystals are analyzed.

The dispersion changes of piezo-coefficients and their behavior in a wide temperature range, which covers region of PT and region of existence of isotropic points, are explained. The method is proposed and the matrices of absolute piezooptic constants of crystals of the sulfates and chlorozincates groups are calculated. The fact of baric increasing of the symmetry of the optical indicatrix in vicinity of the isotropic points of the K_2SO_4 and α-$LiNH_4SO_4$ crystals is established at temperatures and wavelengths at which the inversion of the birefringence sign occurs.

Calculations of the band-energy structure of single crystals, as well as the total and partial densities of electronic states and the nature of the main energy groups are confirmed by studies of X-ray photoelectron spectra (XPS) and X-ray emission spectra (XES) of their electronic structure.

The method of calculation of spectral dependences of the refractive indices $n(\lambda)$, birefringence $\Delta n(\lambda)$ and absorption $k(E)$ of crystals using Kramers–Kronig dispersion ratios on the basis of the dependences of the real and imaginary part of the complex dielectric function, obtained from band-energy structure and experimental IR reflection spectra, was tested. The qualitative correlation of experimental and calculated curves is revealed. This gives grounds for the use of

theoretical methods for calculating optical functions, primarily in spectral regions that are difficult to access for the experiment.

Based on the temperature-spectral-baric diagrams of the uniaxial state of α-$LiNH_4SO_4$, $(NH_4)_2SO_4$ and K_2SO_4 crystals, it is proposed to use them as piezo-optic and thermo-optic elements for crystal-optic pressure and temperature sensors. For experimental optical measurements of the refractive parameters, the device for investigation of the optical quality of single crystals was proposed.

Key words: dispersion, refractive index, birefringence, birefringence sign inversion (isotropic point), phase transitions, temperature-spectral-baric diagrams, uniaxial mechanical pressures, IR reflection spectra, piezo-optic coefficients, band-energy structure, density of states, dielectric function, X-ray photoelectron and X-ray emission spectra.

Підписано до друку 08.09.20
Формат 60х84/16. Папір офсетний.
Друк на різографі. Зам. №08/09-1
Ум. друк. арк. 1,8
Наклад 100 прим.

Видавництво “Галич-Прес”
Видавець ФОП Король І.В.
м. Львів, вул. Гнатюка, 17
Ел. пошта: lvivprint@ukr.net. Тел. 096-59-88-924
Свідоцтво ДК №5353 від 24.05.2017 р.