Львівський національний університет імені Івана Франка
Міністерство освіти і науки України
Львівський національний університет імені Івана Франка
Міністерство освіти і науки України

Кваліфікаційна наукова праця
на правах рукопису

БРЕЗВІН РУСЛАН СТЕПАНОВИЧ

УДК 535.323, 538.915, 535.5

ДИСЕРТАЦІЯ

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

01.04.10 – фізика напівпровідників і діелектриків
Фізико-математичні науки

Подається на здобуття наукового ступеня доктора фізико-математичних наук

Дисертація містить результати власних досліджень. Використання ідей, результатів і текстів інших авторів мають посилання на відповідне джерело
_____ Р.С.Брезвін
(підпис)

Науковий консультант
Стадник Василь Йосифович
доктор фізико-математичних наук, професор

Львів–2020

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.

Робота присвячена вирішенню актуальної проблеми пошуку та вивченню властивостей кристалічних діелектриків з метою їхнього використання у класичних оптичних пристроях (призми, поляризатори, компенсатори), а також в сенсориці та акустооптиці. Поведінка оптичних та електронних параметрів ізоморфних кристалів залежить від кристалічної структури та впливу на них зовнішніх чинників (температура, механічний тиск, електричне поле тощо). Зовнішні поля генерують нові ефекти в кристалах і можуть бути використані для індукування заданих оптико-електронних параметрів матеріалів. Дослідження низки ізоморфних кристалів дозволяє виявити тенденцію та характер змін їх оптичних та електронних характеристик у випадку заміни структурних елементів, впливу температури чи одновісного навантаження. Це може слугувати основою системного підходу до розробки методики прогнозування та синтезу матеріалів із наперед заданими, керованими та стабільними рефрактивними властивостями та наявністю точок інверсії знаку двопроменезаломлення (ІЗД) в широкому температурному та спектральному діапазонах.

Окрім цього, з’ясування впливу ізоморфної заміни елементів структури та зовнішнього впливу на електронну поляризовність кристалів сприятиме поясненню явища ІЗД та пошуку ефективних матеріалів такого класу, а аналіз поведінки параметрів оптичної індикатриси та ІЗД кристалів під дією зовнішніх полів може сприятиме їх використання у якості кристалооптичних давачів цих полів.

Тому з’ясування механізмів впливу катіонного та аніонного ізоморфного заміщення на електронну структуру та температурно-баричні зміни оптичних властивостей фероїків групи сульфатів та хлороцинкатів є важливою задачею фізики напівпровідників і діелектриків як з фундаментальної, так і з практичної точок зору, і є метою роботи.

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), а також домішкових кристалів тригліцинсульфату; їх температурно-спектрально-баричних змін та теоретичних розрахунків зонно-енергетичної структури, на основі яких проаналізовано спектри оптичних констант цих кристалів.

Кристали групи сульфатів та хлороцинкатів викликають значний науковий інтерес через характерну для них наявність температурних фазових переходів між сегнетоелектричними, сегнетоеластичними та несумірними фазами (НФ), що спричиняють появу цікавих фізичних властивостей. Дані кристали поєднує подібна до кристала $\beta{-}K_2SO_4$ будова елементарної комірки, а також однаковий механізм структурних фазових переходів (ФП), який полягає в різноманітних варіантах упорядкування орієнтацій найбільш жорстких структурних елементів – тетраедричних груп $(SO_4)^{2-}$ та $(ZnCl_4)^{2-}$. Цікавою особливістю їх оптичних властивостей є також можливе існування ізотропних точок в різноманітних температурних і спектральних інтервалах.

Дані кристали хорошої оптичної якості вирощено методами пониження температури та випаровування з водного розчину. Структуру вирощених кристалів перевіряли та уточнювали за допомогою дифракції Х-променів. Для кристалів $LiNaSO_4$ та $LiNH_4SO_4$ розраховано друге координаційне оточення (ДКО) аніонів та катіонів, для якого характерна значна асиметрія, що може слугувати поясненням високої оптичної анізотропії електронної підсистеми кристалів. Спектральні та температурні дослідження головних показників заломлення цих кристалів дозволили виявити ізотропні точки за температури 300 К та $\lambda_0 \approx 683$ нм (кристал α- $LiNH_4SO_4$), а також у короткохвильовій ділянці

спектра (кристал β-$LiNH_4SO_4$), існування яких додатково підтверджено дослідженнями температурних змін кута між оптичними осями.

Встановлено, що зростання показників заломлення кристалів внаслідок ізоморфного катіон-аніонного заміщення зумовлено зростанням їхнього середнього іонного радіуса та густини кристала, що спричиняє зростання поляризаційної дії катіонів.

Застосування зовнішніх механічних тисків різної симетрії у експерименті сприяє глибшому вивченню природи і механізмів ФП у фероїках, розумінню закономірностей температурно-баричної деформації оптичної індикатриси кристалів, а також дозволяє проводити пошук нових фізичних ефектів та структурних фаз речовини. Для баричних змін двопроменезаломлення даних фероїків справджується закономірність: одновісні тиски вздовж взаємно перпендикулярних кристалофізичних напрямків зумовлюють різну за напрямком і величиною зміну двопроменезаломлення, а характер поведінки температурних та спектральних залежностей двопроменезаломлення при цьому не змінюється. Встановлено, що одновісними напруженнями можливо індукувати «псевдоізотропні» стани у кристалах, зміщувати ізотропні точки по спектральному та температурному діапазонах, змінювати температурний інтервал існування проміжної фази кристала K_2SO_4.

Виявлено баричне зміщення температурних точок ФП досліджуваних кристалів, що зумовлено впливом одновісних напружень на обертання та впорядкування тетраедричних груп $(SO_4)^{2-}$ чи $(ZnCl_4)^{2-}$, а зміна температури ФП залежить від напряму прикладання одновісного тиску. З'ясовано, що зміщення температурної точки ФП з несумірної у сумірну фазу під дією одновісного тиску в кристалах K_2ZnCl_4 та Rb_2ZnCl_4 зумовлене накладанням декількох механізмів: головно обертанням $ZnCl_4^{2-}$-тетраедрів, а також зміщенням іонів K^+ та Rb^+ і баричною деформацією солітонної структури. Виявлено, що в даних кристалах прикладання одновісних тисків може привести до зникнення НФ і виникнення ФП пара–сегнетофаза («потрійної точки»). З'ясовано, що одновісне механічне напруження (у виміряних межах) не змінює типу структурного фазового

переходу у кристалах, про що свідчить незначна барична зміна критичного індексу β параметра порядку ФП теорії Ландау.

Дію одновісних тисків на механізм фазових структурних переходів у фероїках групи сульфатів та хлороцинкатів, який полягає в різноманітних варіантах впорядкування орієнтацій тетраедричних груп, проаналізовано також на основі поведінки інфрачервоних (ІЧ) спектрів відбивання механічно вільних і одновісно навантажених кристалів. Для кристалів сульфату амонію (СА) та літій-амоній сульфату (ЛАС) в спектральній ділянці 800…1700 $см^{-1}$ виявлено смуги відбивання, які відповідають коливанням тетраедрів SO_4 та NH_4. Розраховано параметри ІЧ спектроскопії: частоти поздовжніх ω_{LO} і поперечних ω_{TO} коливань, константу загасання γ і силу осцилятора f механічно вільних та одновісно навантажених кристалів. Барична дія на кристалічну структуру кристала проявляється у зміні інтенсивності та частоти головних смуг відбивання, передусім, тетраедричних груп NH_4 і SO_4. Значні баричні зміни по інтенсивності виявлені для смуги, що є відповідальною за коливання тетраедра SO_4. Це дозволяє вважати, що ці коливання, порівняно з коливаннями тетраедричних груп NH_4, є визначальними за фізичні властивості даних кристалів, а енергетичне зміщення смуг внаслідок дії одновісних тисків корелює зі запропонованим механізмом баричного зміщення температурних точок ФП.

Виявлений за температури ФП відносний мінімум у залежностях коефіцієнтів анізотропії показника заломлення $A_{n-1}(T)$ та анізотропії термічного розширення $A_\alpha(T)$ свідчить про наближення системи хімічних зв'язків кристала у цій точці до ізотропного стану, який можна інтерпретувати як відносну аморфізацію кристала у випадку наближення його температури до точки ФП.

За експериментальними температурно-спектральними змінами двопроменезаломлення під впливом одновісного напруження на кристал визначено комбіновані п'єзоконстанти, а на їх основі та співвідношень Поккельса розраховано абсолютні п'єзооптичні константи. Виявлено значні стрибкоподібні зміни п'єзооптичних констант кристалів в околі ФП. Для кристалів сульфатів це зумовлено зміною індукованого двопроменезаломлення за рахунок виникнення

спонтанної поляризації та спонтанної деформації. Для кристалів хлороцинкатів значні аномалії π_{im}^{0} спричиненні значними змінами двопроменезаломлення за рахунок виникнення спонтанної поляризації, а також дією одновісного механічного тиску на солітонну структуру кристалів. Встановлено, що сумарний п'єзооптичний ефект у НФ визначатиметься первинним п'єзооптичним і вторинними внесками від параметрів порядку, від спонтанних поляризації $d\Delta n_k/dP_c$ (електрооптичний ефект) та деформації $d\Delta n_k/d\chi^s$ (пружнооптичний ефект), а значний внесок від параметра порядку у зміну п'єзоконстант в несумірній фазі пояснюється врахуванням його 4-ої та 6-ої степенів розкладу. Оцінено внески різних ефектів у зміни п'єзоконстант в околі ФП. Для кристалів K_2SO_4 та α-$LiNH_4SO_4$ за температур та довжин хвиль, при яких виникають ізотропні точки, матимемо таку температурно-баричну деформацію оптичної індикатриси, за якої показники заломлення будуть рівні, на що вказує виявлена рівність абсолютних значень п'єзооптичних коефіцієнтів. Цей факт свідчить про підвищення симетрії оптичної індикатриси кристалів в області ізотропної точки.

У роботі проведено розрахунок температурних та спектральних змін показників заломлення кристалів під дією одновісного навантаження, що дало змогу оцінити баричну залежність рефракцій *R*, поляризовностей α_i і параметрів ефективних осциляторів. З'ясовано, що одновісні тиски не змінюють характеру, а лише величини dn_i/dT та $dn_i/d\lambda$, та спричиняють зростання показників заломлення кристалів у всіх кристалооптичних напрямах. Це зумовлено, головно, зменшенням ефективної сили ультрафіолетового (УФ) та незначним зростанням сили ІЧ осциляторів за рахунок зменшення ширини забороненої зони E_g і зміщення максимуму смуги УФ поглинання в область менших частот та зміною густини ефективних осциляторів кристалів. Величина баричного зміщення ширини забороненої зони становить $\frac{\partial E_g}{\partial \sigma} \sim 2-3\times10^{-5}$ еВ/бар, що практично співпадає з баричним зміщенням ефективного центра УФ смуги поглинання в довгохвильову ділянку спектру. Фактор, що характеризує зміну дисперсійної частоти (через зміну типу хімічного зв'язку), тобто самої

поляризовності у порівнянні з геометричним фактором (стискання зразка), що свідчить про зміну кількості дисперсійних центрів в об'ємі (як наслідок дії тиску на об'єм), є домінуючим у загальний баричний приріст рефракцій *R*, і відповідно і у зміну показника заломлення.

Вивчення часових залежностей змін показників заломлення $n_i(t)$ у несумірній фазі кристалів K_2ZnCl_4 дозволили виявити коливання інтерференційних мінімумів за умови стабілізації температури. Припущено, що дане коливання є відгуком електронної підсистеми кристала в несумірній фазі на зміни температури у межах точності стабілізації, а часова залежність показників заломлення зумовлена колективним рухом солітонної ґратки за умови рівності сил взаємодій дефект-солітон та солітон-солітон. Встановлено баричне зменшення амплітуди цих коливань, що зумовлене, головно, деформацією солітонної структури або зміною потенціальних бар'єрів у місцях розміщення дефектів.

Проведено розрахунок зонно-енергетичних структур монокристалів сульфатів та цинкатів: $RbKSO_4$, $RbNH_4SO_4$, $(NH_4)_2SO_4$, $LiNaSO_4$, K_2SO_4, $LiNH_4SO_4$ двох модифікацій, Rb_2ZnCl_4 та K_2ZnCl_4. Розраховано повну та парціальну густини електронних станів та з'ясовано природу основних енергетичних груп. Оцінено найменші прямі заборонені щілини кристалів. Встановлено, що валентна зона (ВЗ) кристалів складається з розділених забороненими енергетичними щілинами вузьких підзон, рівні яких досить плоскі і мають низьку дисперсію, що свідчить про відносно слабкий хімічний зв'язок між атомними групами, які формують ВЗ, а рівні зони провідності володіють значною дисперсією зонної структури $E(\mathbf{k})$. Розраховано атомну заселеність компонент структури, довжину і ступінь заселеності найкоротших атомних зв'язків у кристалах та ідентифіковано комплекси з ковалентним та іонним типами зв'язку.

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.

На основі температурно-спектрально-баричних діаграм одновісного стану кристалів α-$LiNH_4SO_4$, $(NH_4)_2SO_4$ та K_2SO_4 запропоновано використання їх в якості п'єзооптичних та термооптичних елементів для кристалооптичних датчиків тиску та температури. Для експериментальних оптичних вимірювань рефрактивних коефіцієнтів запропоновано пристрій для дослідження оптичної якості монокристалів, який містить джерело монохроматичного світла, поляризатор, аналізатор, реєстратор і відрізняється тим, що додатково уведено розсіювальну пластинку, розташовану впритул до зразка. Його переваги: на екрані-реєстраторі отримується якісна коноскопічна картина; оптична неоднорідність вимірюється в абсолютних одиницях двопроменезаломлення або кута між оптичними осями; не дуже високі вимоги до якості обробки поверхні досліджуваного зразка та до юстування елементів, а також більша інформативність.

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, функція діелектричної константи, Х-променеві емісійні та Х-променеві фотоелектронні спектри.

СПИСОК ПУБЛІКАЦІЙ ЗДОБУВАЧА

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. Y. 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 у 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. Y. 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: запропоновано використати кристал фторберилату амонію в якості п'єзоелемента кристалооптичного датчика тиску на основі його температурно-спектрально-баричної діаграми ізотропного стану, оціннено 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: запропоновано використання скануючого столика для підвищення інформативності щодо оптичної якості кристала та вимірювання неоднорідності двопроменезаломлення в будь-якій точці кристала.

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 (prisms, polarizers, compensators), optoelectronics, sensorics, acousto-optics, nonlinear and parametric optics, and other fields of modern optoelectronics. The behavior of optical and electronic parameters of isomorphic crystals depends on the crystal structure and the influence of external factors (temperature, mechanical pressure, electric field, etc.). External fields generate new effects in crystals and can be used to induce specified optoelectronic parameters of materials. The study of a series of isomorphic crystals allows to reveal tendency and nature of changes in their optical and electronic characteristics in case of structural elements substitution, influence of temperature or uniaxial stress. This can serve as the basis for a systematic approach to the development of methods for prediction and synthesis of materials with predetermined, controlled and stable properties, that cover not yet exploited temperature ranges and accessible spectrum regions; are cheap and convenient technologically, and have stable points of the birefringence sign inversion (BSI) to sample annealing, thermal cycling, influence of impurities, defects and external fields.

In addition, the elucidation of the influence of structural elements substitution and external fields on the electronic polarizability of crystals will contribute to the creation of the microscopic theory of the BSI phenomenon and to the search for effective materials of specific class. The analysis of the behavior of optical indicatrix and BSI parameters of crystals under the influence of external fields can facilitate their use as crystal-optical encoders of these fields.

Therefore, the investigation of the effect of cationic and anionic isomorphic substitution, the regularities of the electronic structure, the temperature and pressure changes in the optical properties of dielectric crystals of the sulfate and chlorozincate groups is the purpose of this work.

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) zincates 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 the spectra of the optical constants of these crystals were analyzed.

Crystals of the sulfate and zincate groups are of considerable scientific interest because of the characteristic presence of temperature phase transitions between ferroelectric, ferroelastic and incommensurate phases (IP), which cause appearing of interesting physical properties in these crystals. The $\beta-K_2SO_4$-like elemental cell structure is characteristic of crystals of these group. They also are characterized by the same mechanism of structural phase transitions (PT), which consists in various variants of ordering the orientations of the most rigid structural elements, namely the $(SO_4)^{2-}$ and $(ZnCl_4)^2$ tetrahedral groups. An interesting feature of their optical properties is also the possible existence of isotropic points in various temperature and spectral intervals.

The crystals of good optical quality were grown by methods of temperature reduction and evaporation from aqueous solution. The structure of the grown crystals was verified and refined by X-ray diffraction. A second coordination environment (SCE) of anions and cations for $LiNaSO_4$ and $LiNH_4SO_4$ was built and its significant asymmetry revealed, which may explain the high optical anisotropy of the electronic crystal subsystem. The spectral and temperature studies of the principal refractive indices of these crystals allowed to reveal the isotropic points at 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), existence of which was further confirmed by studies of temperature changes between the optical axes. It is established that the increase of the refractive indices of crystals due to the isomorphic cationic 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.

The use of external mechanical pressures of different symmetry in the experiment contributes to a deeper study of the nature and mechanisms of phase transitions in ferroics, to understanding of the regularities of the temperature-baric deformation of the optical indicatrix of crystals, and also makes it possible to search for new physical effects and structural phases of materials. The regularity in baric changes of the birefringence for studied ferroics is true: the uniaxial pressures along

mutually perpendicular crystal-physical directions cause different by the direction and magnitude changes in birefringence. Herewith, the behavior of the temperature and spectral dependences of birefringence does not change. 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 baric shift of the temperature points of PT for the studied crystals is revealed. It is caused by the influence of uniaxial stresses on the rotation and ordering of $(SO_4)^{2-}$ or $(ZnCl_4)^{2-}$ tetrahedral groups, and the change in the temperature of the PT depends on the direction of applying of the uniaxial pressure. It has been found that the shift of the PT temperature point from the incommensurate to commensurate phase in K_2ZnCl_4 and Rb_2ZnCl_4 crystals under the action of uniaxial pressure is due to the imposition of several mechanisms: mainly the rotation of $ZnCl_4^{2-}$ tetrahedra, the displacement of K and Rb ions and the baric deformation of soliton structure. It is revealed that the applying of uniaxial pressures to these crystals can lead to the disappearance of incommensurate phase and the occurrence of paraelectric-ferroelectric PT ("triple point"). It is found that the uniaxial mechanical stress (within our measured range) does not change the type of structural phase transition in crystals, as indicated by an insignificant baric variation of the critical index β of PT order parameter in the Landau theory.

The effect of uniaxial pressures on the mechanism of structural phase transitions in ferroics of the sulfate and zinc groups, which consists in various variants of ordering the orientations of tetrahedral groups, was also analyzed on the basis of the infrared (IR) reflection spectra of mechanically free and uniaxially loaded crystals. For the ammonium sulfate (AS) and lithium-ammonium sulfate (LAS) crystals the reflection bands corresponding to vibrations of the SO_4 and NH_4 tetrahedrons were detected in the spectral region of 800…1700 cm^{-1}. The parameters of IR spectroscopy were calculated: the frequencies of longitudinal ω_{LO} and transverse ω_{TO} oscillations, the damping coefficient γ, and the oscillator force *f* of mechanically free and uniaxially loaded crystals. The influence of uniaxial pressures on the structure of the crystal,

namely the tetrahedral skeletons NH_4 and SO_4, is manifested in the change in the intensity and frequency of the main reflection bands. Significant baric changes in intensity were detected for the band corresponding to the vibrations of the SO_4 tetrahedron. This allows to suggests that these oscillations are determinative for the physical properties of these crystals in relation to the oscillations of the tetrahedral NH_4 groups, and the energy displacement of the bands due to the action of uniaxial pressures correlates with the proposed mechanism of the baric shift of the PT temperature points.

The detected relative minimum at the PT temperature in the dependences of the anisotropy coefficients of the refractive index $A_{n-1}(T)$ and the anisotropy of thermal expansion $A_\alpha(T)$ indicates the approximation of the crystals chemical bonding system to an isotropic state at this point, and can be interpreted as relative amorphization of the crystal in a case of temperature approaching the PT point.

Using to the experimental temperature-spectral changes of birefringence under the influence on the crystal of uniaxial stress, the combined piezo-optic constants were determined. The absolute piezo-optic constants were calculated on their basis and by using the Pockels relations. Significant abrupt changes in the piezo-optic constants of crystals I the vicinity of the PT were detected. For the sulfate crystals, this is caused by the change in induced birefringence due to the occurrence of spontaneous polarization and spontaneous deformation. Significant anomalies of π_{im}^0 in the zincate crystals are caused by significant changes in birefringence due to the occurrence of spontaneous polarization, and due to the action of uniaxial mechanical pressure on the soliton structure of the crystals. It is established that the total piezo-optic effect in the incommensurate phase is determined by the primary piezo-optic effect and secondary contributions from the order parameters, from the spontaneous polarization $d\Delta n_k/dP_c$ (electro-optic effect) and spontaneous deformation $d\Delta n_k/d\chi^s$ (elasto-optic effect). A significant contribution from the order parameter to the change in the piezo-constants in the incommensurate phase is explained by the consideration of its 4th and 6th degrees of decomposition. Contributions of various effects to the changes in the piezo-constants in the vicinity of PT are estimated. The combined piezo-optical coefficients for the K_2SO_4 and α-$LiNH_4SO_4$ crystals were found to be equal by absolute magnitude

in vicinity of the isotropic points, which indicates the temperature-baric deformation of the optical indicatrix, at which the refractive indices will be equal. This fact indicates that the increasing of the symmetry of the optical indicatrix of the crystals in vicinity of the isotropic point.

The temperature and spectral changes of the refractive indices of crystals under the action of uniaxial stress are calculated, allowing us to estimate the baric dependence of the refractions R, the polarizabilities α_i and the parameters of the effective oscillators. It is found that uniaxial pressures do not change the character, but only the values dn_i/dT and $dn_i/d\lambda$, and cause an increase of crystals refractive index in all crystal-optical directions. This is mainly due to a decrease in the effective power of the ultraviolet (UV) oscillator and a slight increase in the power of the infrared oscillator caused by the change in the band gap E_g and the long-wavelength shift of the UV absorption band maximum and effective oscillators density of crystals. The magnitude of the baric shift of the band gap is $\frac{\partial E_g}{\partial \sigma} \sim 2-3\times10^{-5}$ eV/bar, which is practically the same as the baric shift of the effective center of the UV absorption band towards the long-wavelength region of the spectrum. The baric increase in polarization α_i coincides by order of magnitude with the baric change in volume and linear dimensions of the sample along the compression direction. The factor characterizing the change in the dispersion frequency (due to the change in the type of chemical bond), ie the polarizability itself in comparison with the geometric factor (compression of the sample), which indicate the change in the number of dispersion centers in the volume (due to the change in the volume itself with pressure), is dominant in the total baric increment of refraction R, and, therefore, in the change of refractive index.

The study of the time dependences of the refractive indices changes $n_i(t)$ in the incommensurate phase of K_2ZnCl_4 crystals allowed to reveal the fluctuations of the interference minima under the condition of temperature stabilization. It is assumed that this oscillation is a response of a very sensitive electronic subsystem of a crystal in an incommensurate phase to changes in temperature within the stabilization accuracy, We also assume, that the time dependence of the refractive indices is determined by the

collective motion of the soliton lattice at condition of the force of defect-soliton interaction close to the soliton-soliton interaction force. The mechanical stress is shown to reduce the amplitude of these oscillations. Possible mechanism of the influence of uniaxial stress on the amplitude of oscillations is deformation of the soliton structure or reduction of the potential barriers at the locations of defects.

The band-energy structures of sulfate and zincate $RbKSO_4$, $RbNH_4SO_4$, $(NH_4)_2SO_4$, $LiNaSO_4$, K_2SO_4, $LiNH_4SO_4$ (α and β -modifications), Rb_2ZnCl_4 and K_2ZnCl_4 single crystals were calculated. The total and partial densities of the electronic states are calculated and the origin of the major energy groups are determined. The smallest direct band gaps of the crystals are estimated. It is established that the valence band (VB) of crystals consists of narrow subzones separated by forbidden gaps. The energy levels of these are fairly flat and have low dispersion, which indicates a relatively weak chemical bonding between the atomic groups forming the VB, and the conduction band levels have a considerable dispersion of the band structure $E(k)$. The atomic occupancy of the constituent components, the length and the degree of occupancy of the shortest atomic bonds in crystals are calculated, and complexes with covalent and ionic bond types are identified.

The theoretically calculated data of the band-energy structure of crystals is confirmed by experimental X-ray photoelectron and X-ray emission spectra of crystals.

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 (theoretically calculated values reproduce well the behavior of experimental dispersion changes).

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, which contains a source of monochromatic light, a polarizer, an analyzer, a recorder, and additionally a scattering plate placed in touch to the sample, was proposed. Its advantages are: a qualitative conoscopic picture is obtained on the registration screen; absolute measurements of optical inhomogeneity are performed in units of anomalous angle between the optical axes V_a or anomalous birefringence Δn_a; method provides a great informativeness.

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

ЗМІСТ

ВСТУП 30

Розділ 1. Структура та оптико-спектральні характеристики фероїків 40

1.1. Кристал K_2SO_4 40

1.1.1. Структура типу α-K_2SO_4 та β-K_2SO_4 40

1.1.2. Рефрактометрія кристалів сульфат калію 45

1.2. Рефрактометрія кристалів хлороцинкатів з несумірними фазами 48

1.2.1. Мультисолітонний хаотичний стан у кристалах K_2ZnCl_4 і Rb_2ZnCl_4 48

1.2.2. Температурні та спектральні зміни рефрактивних властивостей кристалів K_2ZnCl_4 і Rb_2ZnCl_4 50

1.3. Оптико-фізичні характеристики кристалів амоній та літій-амоній сульфат 55

1.3.1. Кристал $(NH_4)_2SO_4$ 55

1.3.2. Структура кристалів $LiNH_4SO_4$ α- та β-модифікації 57

1.3.3. Дисперсійні залежності показника заломлення кристалів $LiNH_4SO_4$ 63

1.3.4. Дослідження кута між оптичними осями кристалів $LiNH_4SO_4$ 67

1.4. Структура та рефрактивні параметри кристала $LiNaSO_4$ 69

РЕЗУЛЬТАТИ Й ВИСНОВКИ З РОЗДІЛУ 1 76

Розділ 2. Температурно-спектрально-баричні деформації оптичної індикатриси кристалів 78

2.1. Кристали групи хлороцинкатів 78

2.1.1. Двопроменезаломлення механічно вільних кристалів Rb_2ZnCl_4 78

2.1.2 Вплив одновісних тисків на двопроменезаломлення кристалів Rb_2ZnCl_4 81

2.1.3. Двопроменезаломлюючі властивості кристалів K_2ZnCl_4 84
2.2. Двопроменезаломлюючі властивості одновісно навантажених кристалів K_2SO_4 90
2.3. Барична поведінка двопроменезаломлення кристалів сульфат амонію 96
2.4. Рефрактивні параметри кристалів $LiNH_4SO_4$ α-та β-модифікації 99
2.4.1. Двопроменезаломлюючі властивості кристалів $LiNH_4SO_4$ 99
2.4.2. Температурна поведінка двопроменезаломлення кристалів $LiNH_4SO_4$ 101
2.4.3. Баричні зміни двопроменезаломлення кристалів α-$LiNH_4SO_4$ 102
2.4.4. Поведінка двопроменезаломлення кристалів β-$LiNH_4SO_4$ під дією одновісних тисків 107
2.5. Двопроменезаломлення одновісно навантажених домішкових кристалів ТГС 109
РЕЗУЛЬТАТИ Й ВИСНОВКИ З РОЗДІЛУ 2 113
Розділ 3. П'єзооптичні властивості фероїків 115
3.1. П'єзооптичні характеристики кристала $(NH_4)_2SO_4$ 117
3.2. Температурно-спектральна поведінка п'єзооптичних коефіцієнтів кристала K_2SO_4 121
3.3. П'єзооптичні властивості кристалів α-$LiNH_4SO_4$ та β-$LiNH_4SO_4$ 125
3.4. П'єзооптичні характеристики кристалів хлороцинкатів 128
3.5. Аналіз абсолютних п'єзооптичних констант домішкових кристалів ТГС 134
РЕЗУЛЬТАТИ Й ВИСНОВКИ З РОЗДІЛУ 3 138
Розділ 4. Вплив одновісних тисків на електронну поляризовність кристалів 140
4.1. Вплив механічного навантаження на показники заломлення кристалів 140

4.1.1. Рефрактивні параметри механічно затиснутих кристалів K_2SO_4 140
4.1.2. Кристалооптичні та рефрактивні властивості одновісно деформованих кристалів K_2ZnCL_4 143
4.1.3.Релаксаційні процеси в електронній підсистемі механічно затиснутих кристалів K_2ZnCl_4 145
4.1.4. Баричні зміни показників заломлення кристалів Rb_2ZnCl_4 149
4.1.5. Рефрактивні параметри механічно-затиснутих кристалів $(NH_4)_2SO_4$ 153
4.2. Аналіз внесків від інфрачервоних та ультрафіолетових осциляторів у спектральні, температурні й баричні залежності показників заломлення кристалів 155
4.2.1. Кристал $(NH_4)_2SO_4$ 155
4.2.2. Кристал K_2ZnCl_4 157
4.2.3. Кристал Rb_2ZnCl_4 161
4.2.4. Кристал K_2SO_4 163
РЕЗУЛЬТАТИ Й ВИСНОВКИ З РОЗДІЛУ 4 165
Розділ 5. Кристалооптичне вивчення електронної поляризовності кристалів в області фазових переходів 167
5.1. Особливості змін рефрактивних параметрів кристала Rb_2ZnCl_4 поблизу фазового переходу 167
5.2. Кристалооптичне вивчення ФП у кристалах сульфат амонію 179
5.3. Поведінка показників заломлення кристалів сульфат калію в околі ФП 186
5.4. Температурно-барична фазова діаграма кристалу K_2ZnCl_4 188
5.5. Рефрактивні та дилатометричні параметри кристалів ТГС в околі фазового переходу 193
РЕЗУЛЬТАТИ Й ВИСНОВКИ З РОЗДІЛУ 5 199
Розділ 6. Зонно-енергетична структура та оптичні константи кристалічних діелектриків 201

6.1. Кристали $RbKSO_4$, $RbNH_4SO_4$ і $(NH_4)_2SO_4$ 201
6.1.1.Зонна структура і густина електронних станів кристалів 201
6.1.2. Дослідження двопроменезаломлення кристалів $RbKSO_4$ 212
6.1.3. ІЧ-спектри та оптичні константи механічно вільних та одновісно затиснутих кристалів $(NH_4)_2SO_4$ та $LiNH_4SO_4$ 215
6.2. Зонна структура й оптичні функції кристалів K_2SO_4 та вплив на них одновісного тиску 229
6.3. Вплив одновісного тиску на зонну структуру й оптичні функції кристалів K_2ZnCl_4 232
6.4. Кристалооптичні характеристики Rb_2ZnCl_4 240
6.4.1. Зонно-енергетична структура кристалів Rb_2ZnCl_4 240
6.4.2. Оптичні константи кристалів Rb_2ZnCl_4 245
6.5. Зонно-енергетична структура та оптичні властивості кристалів $LiNH_4SO_4$ та $LiNaSO_4$ 247
6.5.1. Зонно-енергетична структура кристалів α-$LiNH_4SO_4$ 249
6.5.2. Зонно-енергетична структура кристалів β-$LiNH_4SO_4$ 254
6.5.3. Оптичні властивості кристалів α- та β-$LiNH_4SO_4$ 258
6.5.4. Х-променеві дослідження зонної структури кристалів $LiNH_4SO_4$ 262
6.5.5. Кристал $LiNaSO_4$ 267
РЕЗУЛЬТАТИ Й ВИСНОВКИ З РОЗДІЛУ 6 272
Розділ 7. Можливості практичного застосування діелектричних кристалів на основі їх кристалооптичних властивостей 275
7.1. Температурно-спектрально-баричні діаграми інверсії знака двопроменезаломлення кристалів 275
7.2. Пристрій для дослідження оптичної якості монокристалів 282
РЕЗУЛЬТАТИ І ВИСНОВКИ З РОЗДІЛУ 7 287
ОСНОВНІ РЕЗУЛЬТАТИ ТА ВИСНОВКИ 288

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ 292
ДОДАТОК. Список публікацій за темою дисертації та відомості про апробацію результатів дисертаці 328

СПИСОК УМОВНИХ СКОРОЧЕНЬ

ІТ	–	ізотропна точка
ІЗД	–	інверсія знака двопроменезаломлення
ФП	–	фазовий перехід
ПФ	–	параелектрична фаза
НФ	–	несумірна фаза
СФ	–	сумірна фаза
ТХЦК	–	кристали тетрахлороцинкат калію, K_2ZnCl_4
ТХЦР	–	кристали тетрахлороцинкат рубідію, Rb_2ZnCl_4
СК	–	кристали сульфат калію, K_2SO_4
СА	–	кристали сульфат амонію, $(NH_4)_2SO_4$
ЛРС	–	кристали літій-рубідій сульфат, $LiRbSO_4$
РАС	–	кристали рубідій-амоній сульфат, $RbNH_4SO_4$
СР	–	кристали сульфат рубідію, Rb_2SO_4
ЛКС	–	кристали літій-калій сульфат, $LiKSO_4$
ЛНС	–	кристали літій-натрій сульфат, $LiNaSO_4$
РКС	–	кристали рубідій-калій сульфат $RbKSO_4$
ЛАС	–	кристали літій-амоній сульфат, $LiNH_4SO_4$
ФБА	–	кристали фторберилат амонію, $(NH_4)_2BeF_4$
ТГС	–	кристали тригліцинсульфат, $(NH_2CH_2COOH)_3{\cdot}H_2SO_4$

ВСТУП

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 ІЧ і 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 харак-теру 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_{im}^0 і абсолютних π_{im} п'єзокоефіцієнтів, і показано, що значні зміни π_{im}^0 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, 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 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 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.

Розділ 1. Структура та оптико-спектральні характеристики фероїків

1.1. Кристал K_2SO_4

1.1.1. Структура типу α-K_2SO_4 та β-K_2SO_4

Кристали K_2SO_4 у високотемпературній і високосиметричній фазі G_0 належать до просторової групи симетрії D_{6h}^4 - $P6_3/mmc$ (6/*mmm*, α-K_2SO_4) [1, 2, 152, 153, 157, 178, 256].

Умовою існування структури типу α-K_2SO_4 є динамічний або статичний безлад в орієнтаціях тетраедрів SO_4. Тетраедричний аніон SO_4 у фазі G_0 зображають у вигляді сфери певного радіуса (рис. 1.1). У такому випадку гексагональну елементарну комірку приймають за базову модель структури типу α-K_2SO_4. При зменшені температури внаслідок зменшення орієнтаційної рухливості тетраедричних комплексів гексагональна фаза стає нестійкою і перебудовується в інший структурний тип.

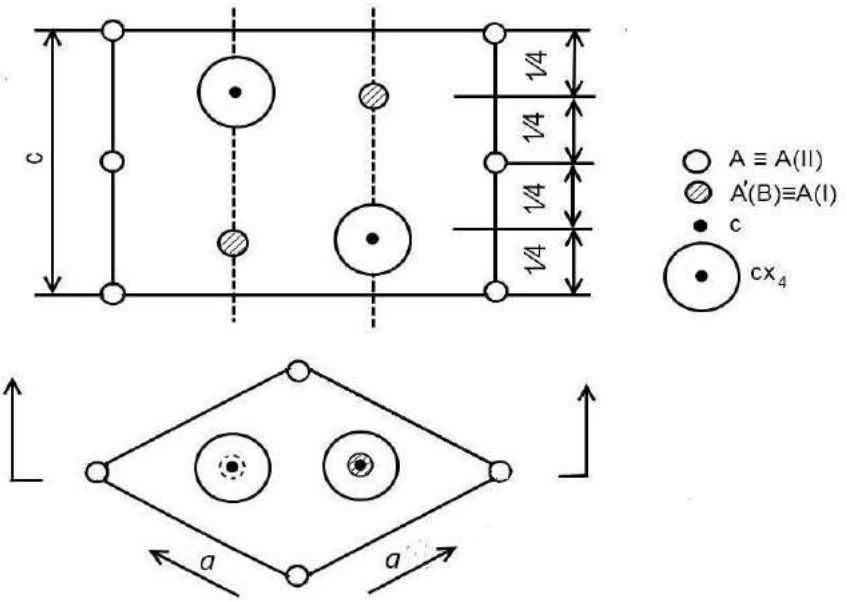


Рис. 1.1. Модель структури типу α-K_2SO [1, 2]

Елементарна комірка кристалів K_2SO_4 (α-фаза) з параметрами a_h і c_h включає дві формульні одиниці (Z = 2). Катіонні положення наступні: К 1(a): 0 0 0 і 0 0 1 /2; К 2(c): 1/3 2/3 1/4 і 2/3 1/3 3/4; S 1(d): 1/3 2/3 3/4 і 2/3 1/3 1/4 з точковою симетрією $\bar{6}m2\,(c,d)$ і $\bar{3}m\,(a)$. Координати атомів кисню не визначене.

Катіони А і В утворюють навколо тетраедрів SO_4 одинадцятивершинник (катіонний поліедр), що поєднує дві прості форми: гексагональна призма (катіони В) і тригональна біпіраміда (катіони А) (рис. 1.2).

У структурі α-фази поліедри утворюють гексагональне двошарове упакування (рис. 1.2). У кожному шарі вони є паралельні один до одного, а у сусідніх шарах – повернуті на кут 60°. Два тетраедричних комплекси у гексагональній комірці α-фази лежать у різних шарах.

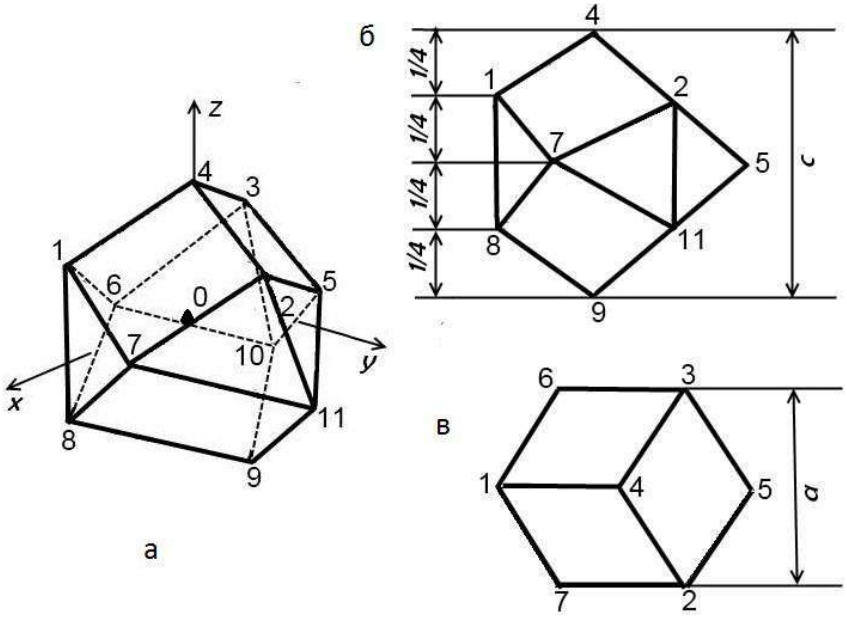
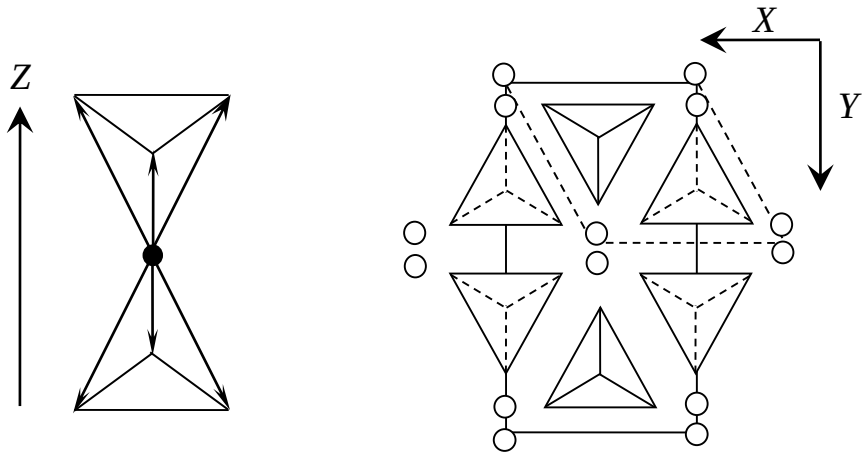


Рис. 1.2. Ізометрична (а) та ортогональна (б) проекції поліедра навколо тетраедра SO_4 в структурі α-K_2SO_4 [1, 2].

Експериментальні дані та кристалохімічні розрахунки дали змогу змоделювати можливі орієнтації цих груп, які сприяють формуванню центросиметричної групи α-фази (рис. 1.3).



а) *б*)

Рис. 1.3. Структура кристала K_2SO_4 у вихідній парафазі (*а*) (дрібними стрілками вказані можливі орієнтації тетраедрів SO_4^{2-}) і у сегнетофазі (*б*), світлі точки – атоми калію. Кристалофізичні осі і напрямок прикладання одновісних напружень показані великими стрілками [1, 2].

Розрахунок розмірів порожнин засвідчив, що для аніонів S є велика кількість ймовірних позицій: при збільшенні відношення *c*/*a* аніонам в поліедрі стає тісно і наступає границя існування структури такого типу, а при зменшенні відношення *c*/*a* (аж до значення *c*/*a* < 1,33) аніонам у більшості позицій стає дуже вільно [1, 2, 11, 12]. При значенні *c*/*a* ~ 1,27 втрачається стійкість структури, і вона не повинна б існувати.

Можливі положення тетраедра «вгору-вниз» – «вершинна модель» (два стани) (рис. 1.3, *а*) є невигідними і поєднуються зі зміщенням цієї вершини від осі Z у площинах симетрії *m* (рис. 1.3, *б*). Орієнтація тетраедра «вгору-вниз» супроводжується зміщенням тетраедра як цілого вздовж осі Z. При відхиленні на кут α ~ $35{,}35^0$ реалізується «реберна модель» [153], у якій вісь Z може бути паралельною до одного з ребер тетраедра, а до протилежного до нього – перпендикулярна.

Кристали СК у низькотемпературній фазі G_1 (T < 860 К, β-K_2SO_4) належать до просторової групи симетрії D_{2h}^{16} – *Pnam* (точкова група симетрії *mmm*, *a* = 5,763; *b* = 10,071; *c* = 7,476 Å, Z = 4) (рис. 1.4) [1, 153, 256]. Межі ромбічної

елементарної комірки (a_r, b_r) показано суцільними лініями. У такій установці $b_r \approx \sqrt{3a_r} \approx \sqrt{3a_h}$; $c_r \approx c_h$.

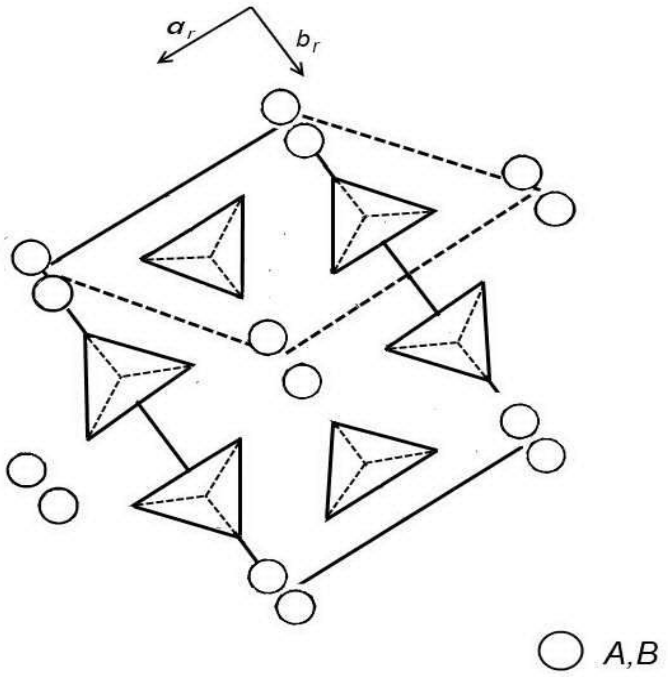


Рис. 1.4. Структура типу β-K_2SO_4 ($ABSO_4$) [153].

Більш інформативним є інше представлення структури β-K_2SO_4: перпендикулярно до псевдогексагональної осі Z виокремлюють шари AO_3 з гексагональним упакуванням і шари BO, які упаковані за типом шарів AO_2 (рис. 1.5). Координація катіонів: A – 10, B – 9. Комплекси SO_4 розташовані вершинами – в шарі BO і основами в шарі AO_3. Оскільки плоскі шари AO_3 і BO не збігаються за розмірами під час накладання один на одного, то шари AO_3 деформуються – стають гофрованими. Розміри елементарної ромбічної комірки визначають наступним чином: параметр *c* – упакування іонів в шарі AO_3; параметр *b* – упакування іонів в шарі AO_3 з урахуванням його гофрованості; параметр *a* – взаємне упакування шарів AO_3 і BO.

На основі робіт [1, 11, 12, 180] можна зробити висновок про те, що співвідношення розмірів катіонів A з КЧ = 10 і B з КЧ = 9 може спричиняти утворення кристалами типу β-K_2SO_4 нові низькотемпературні фази. Зі

зменшенням R_B/R_A температури ФП зростатимуть. Можна вважати, що зі зменшенням значення R_B/R_A структура типу β-K_2SO_4 стає менш стійкою.

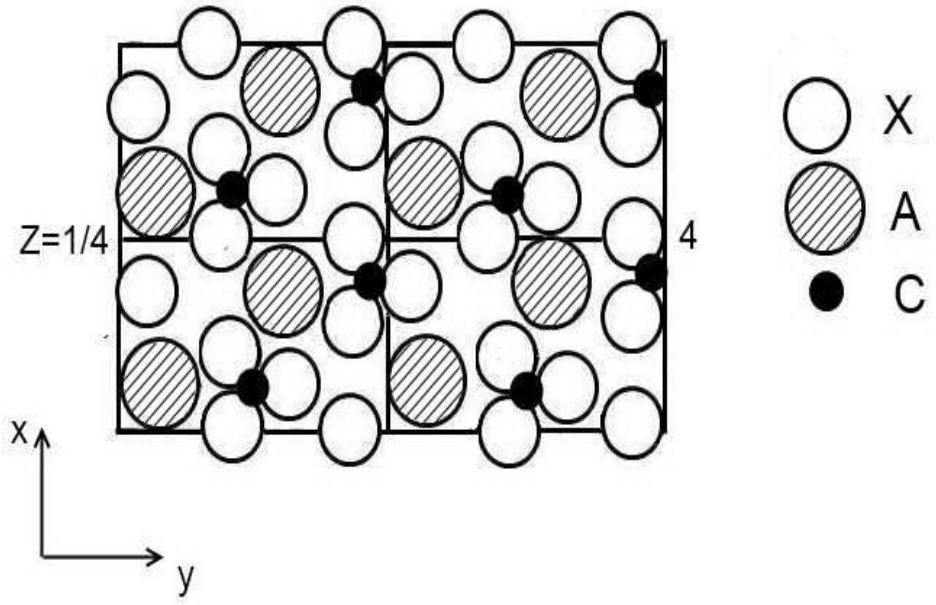


Рис. 1.5. Структура чотирьох елементарних комірок кристалу типу β-K_2SO_4, розділена на шари вздовж псевдогексагональної осі Z [2, 157].

У високотемпературній фазі D_{6h}^4 тетраедри SO_4 є розупорядкованими за чотирма положеннями рівноваги, а ФП пов'язані з частковим або повним упорядкуванням цих груп. Зі зниженням температури до T_{C1} відбувається часткове упорядкування груп SO_4 і гексагональна фаза D_{6h}^4 переходить в інший структурний тип – у фазу з орторомбічною структурою типу β-K_2SO_4 з просторовою групою D_{2h}^{16} і чотирма молекулами в елементарній комірці. У випадку подальшого зниження температури до T_{C2} відбувається цілковите упорядкування тетраедричних груп. Низькотемпературна фаза може бути сегнетоелектричною і сегнетоеластичною, а ФП у ній може відбуватися зі зміною об'єму елементарної комірки та і без неї. На основі досліджень температурної залежності питомого опору ρ [152] автори зробили висновок про те, що між двома екстремальними точками за температур T_1 = 673 К і T_2 = 849 К існує проміжна фаза.

Результати температурних рентгеноструктурних досліджень параметрів ґратки у кристалах K_2SO_4 дали змогу визначити, що високотемпературний структурний ФП типу $\alpha \to \beta$ є переходом першого роду, що супроводжується в точці ФП стрибком об'єму $\Delta V/V \approx 1{,}5\%$. Найбільші зміни об'єму ґратки (до 11 %) відбувається між 293 К і 830 К Це зумовлено, передусім, нелінійною зміною з температурою параметра $c \approx c_h$ ($D_{2h}^{16} = Pmcn$) [198, 237, 240].

Експериментально й теоретично доведено, що ФП $G_0 \to G_1$ зі структури типу α-K_2SO_4 у структуру типу β-K_2SO_4 є ФП типу лад-безлад, і він є невласним сегнетоеластичним. При ФП SO_4-групи впорядковуються і цей процес займає досить широкий температурний інтервал у фазі G_1.

1.1.2. Рефрактометрія кристалів сульфат калію

Вимірювання дисперсійних залежностей показників заломлення $n_1(\lambda)$ і двопроменезаломлення $\Delta n_1(\lambda)$ за кімнатної температури засвідчили, що в ділянці спектра 300...800 нм дисперсія усіх $n_i(\lambda)$ є нормальною, зі зростанням при наближенні до краю поглинання і добре описується двоосциляторною формулою Зельмейєра [40, 96].

За кімнатної температури кристал СК – оптично двовісний, додатний, гостра бісектриса кута між оптичними осями спрямована вздовж осі *Z*, кут між оптичними осями рівний $2V = 60°$ ($\lambda = 632{,}8$ нм) і 58° ($\lambda = 441{,}1$ нм). Зі зростанням температури до 540 К кут збільшується до 90°, а далі зменшується, змінюючи оптичний знак з додатного на від'ємний [96].

У сегнетоеластичній фазі під час нагрівання зразка $n_i(\lambda)$ зменшуються (рис. 1.6), причому $\left|dn_z/dT\right| > \left|dn_x/dT\right| > \left|dn_y/dT\right|$. Така залежність зумовлює перетин кривих $n_z(T)$ з $n_x(T)$ за температури $T' \sim 617$ К та $n_z(T)$ з $n_y(T)$ за температури $T'' \sim 700$ К. Дані температури узгоджуються з відповідними даними зміни індикатриси кристала K_2SO_4, які зафіксовані для випадку спостереження

зразків у білому світлі під мікроскопом. Встановлено, що температури перетинів показників заломлення T' і T'' практично є незмінними у спектральній ділянці 300 − 850 нм, а симетрія (тип) оптичної індикатриси не змінюється.

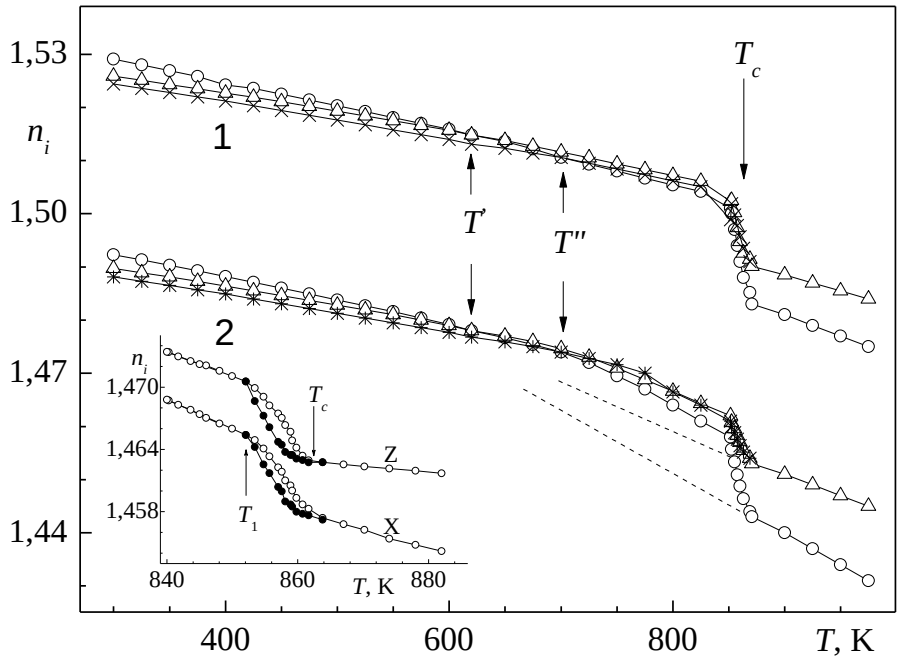


Рис. 1.6. Температурна поведінка n_i кристалів СК для довжин світлових хвиль λ = 300 нм (1) та 800 нм (2) (світлі точки – Z, світлі трикутники – X, зірки – Y-напрями) (на вставці-температурна поведінка n_i в околі температури ФП для довжини світлової хвилі λ = 500 нм) [15, 40, 96].

Температурні точки ІЗД в напрямах X і Y не залежать від довжини хвилі і при цьому $d\lambda_0/dT \to \infty$. Можна стверджувати про «ізоспектральний» характер ІТ в СК, який явно проявляється на спектральній залежності Δn_i для низки температур [15, 96]. В Y-напрямі «ізоспектральна» ІТ виникає за температури 700 К, і за характером дисперсії двопроменезаломлення повністю подібна до ІТ в X-напрямі.

Температурні зміни розрахованих приростів $\delta n_i^s(T)$ та експериментально отриманих залежностей $\chi_i^s(T)$ за характером поведінки є подібними [256], хоча на відміну від параметра порядку η їх не можна описати параболічною залежністю. Однак у [101, 143] показано, що у ромбічній фазі виконується

пропорційність $\chi_i^s \approx \delta n_i^s \approx \eta^2$. Дана розбіжність у поведінці усувається, якщо врахувати внесок від параметра порядку вищих степенів.

Тоді зміни $\delta n_i^s(T)$ записують так:

$$\delta n_i^s = A\eta^2 + B\eta^4, \tag{1.1}$$

де A і B – константи. За умови $B < 0$ рівняння (1.1) описує залежності $\delta n_i^s(T)$ у інтервалі температур від T_c – 20 К до 293 К для діапазону довжин світлових хвиль 250 нм < λ < 850 нм.

Враховуючи це, рівняння для температурних змін показників заломлення матиме вивляд:

$$n_i(T) = n_0 + A\eta^2 + B\eta^4 + kT, \tag{1.2}$$

де n_0 – показник заломлення, одержаний екстраполяцією $n_i(T)$ з α-фази до температури 0 К; k – коефіцієнт, що відповідає нахилу прямолінійної поведінки $n_i(T)$ в α-фазі.

Прирости показників заломлення для різних напрямків поблизу ФП мають наступну залежність:

у проміжній фазі ($(T_i = T_c - 7) < T < (T_c - 2)$)

$$\begin{aligned} \delta n_{x,y}^s(T) &\approx (T_c - T)^{0,62\pm0,02}, \\ \delta n_z^s(T) &\approx (T_c - T)^{0,42\pm0,01}, \end{aligned} \tag{1.3}$$

а при переході типу α–β ($(T_i = T_c - 13) < T < T_i$)):

$$\delta n_{x,y,z}^s(T) \approx (T_c - T)^{0,18\pm0,01}. \tag{1.4}$$

Експериментальні залежності $n_i(T)$ дещо відмінні від залежності (1.4), оскільки частково зумовлені проявом критичних явищ, які описують з використанням теорії Ландау.

1.2. Рефрактометрія кристалів хлороцинкатів з несумірними фазами

1.2.1. Мультисолітонний хаотичний стан у кристалах K_2ZnCl_4 і Rb_2ZnCl_4

В низці сегнетоелектриків типу A_2BX_4 перехід з вихідної в полярну фазу відбувається через проміжну фазу, яку назвали несумірною. В даному випадку спостерігаємо послідовність фаз: вихідна (сумірна) – несумірна – полярна (сумірна). Дана фаза володіє промодульованою надструктурою, з періодом, некратним до періоду кристалічної ґратки у вихідній фазі. Відношення цих періодів є ірраціональним числом і залежить від зовнішніх чинників. М'яка мода в НФ реалізується не в точках Ліфшиця, для яких $\frac{k_c}{a^*} = 0, \frac{1}{2}, \frac{1}{3}, \ldots$ (де $a^* = \frac{2\pi}{a}$ – вектор оберненої ґратки), а у точках $k_0 = k_c - k_i$ ($k_i << k_0$), розміщених у зоні Бріллюена поблизу k_c. Перехід у НФ пов'язаний з конденсацією м'якої моди поблизу краю зони Бріллюена, наприклад, у точках з хвильовим вектором $k_0 = \vec{a}^*(1 - \delta)/2$, де $\delta = k/k_c << 1$ [171, 172, 209]. Структури з $k = k_c$ утворюються внаслідок накладання на структуру з хвильовим вектором k_0 просторової модуляції з періодом $L = 2\pi/k_i$, значно більшим від міжатомних відстаней.

Кристали тетрахлороцинкат рубідію (ТХЦР) Rb_2ZnCl_4 та тетрахлороцинкат калію (ТХЦК) K_2ZnCl_4 є типовим прикладом одномірно модульованої несумірної структури типу A_2BX_4, у якій реалізується послідовність ФП парафаза–несумірна–сумірна сегнетофаза [226, 228, 238, 255].

Як і в кристалах групи β-K_2SO_4, високотемпературна фаза ($T > T_i$) кристала ТХЦК є параелектричною з просторовою групою *Pnam*. Низькотемпературна фаза з потроєним параметром елементарної комірки уздовж псевдогексагональної *a*-осі є невласною сегнетоелектричною, для якої спонтанна поляризація відбувається вздовж *b*-осі. Температурна проміжна фаза між пара– та

сегнетофазою є несумірно модульованою в *a*-напрямі, для якої хвильовий вектором становить $\boldsymbol{q} = (1 - \delta)\boldsymbol{a}^*/3$.

У кристалах ТХЦК та ТХЦР НФ виявлена за дифракцією нейтронів та за позицією сателітних піків у рентгенівських променях відбивання [195, 212]. Для кристалів ТХЦК ФП парафаза–несумірна фази супроводжується конденсацією фонона в точці q_0 зони Бріллюена, і ця мода є релаксаційною.

НФ у ТХЦК існує за вищих температур, ніж у кристалах ТХЦР, що зменшує далекодійні кореляції зміщень і тому температурна зміна параметра порядку $\delta(T)$ тут слабша [49, 195]. Відмінність між несумірними фазами кристалів K_2ZnCl_4 й Rb_2ZnCl_4 частково підтверджує температурна залежність параметра несумірності $\delta(T)$ (рис. 1.7).

Характерною особливістю НФ кристала ТХЦК та ТХЦР є наявність солітонної структури. При незначній кількості фазових солітонів утворюються острівці солітонної ґратки, які співіснують і у СФ. Зростання цих острівців приводить до утворення солітонної ґратки, яка займе весь зразок.

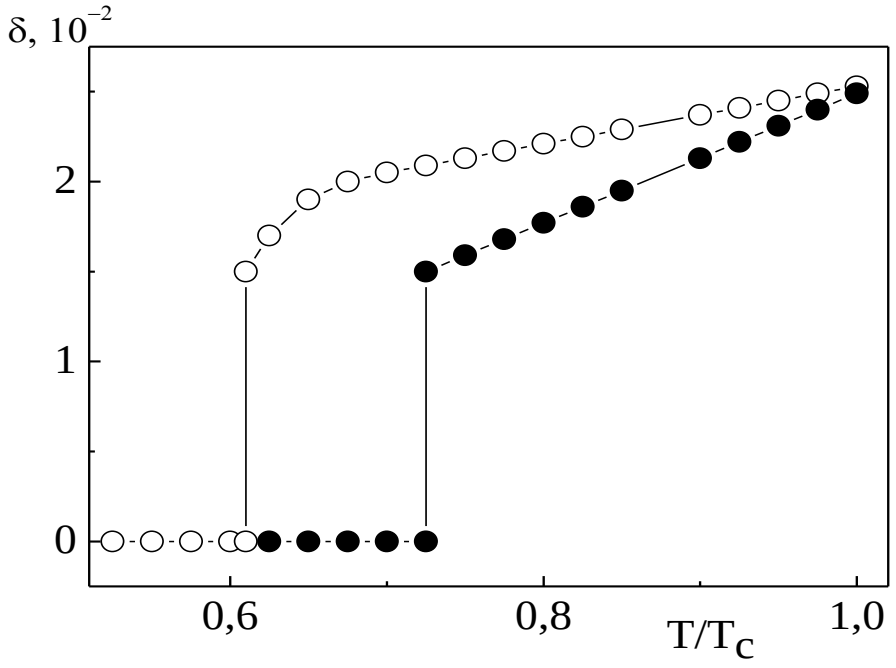


Рис. 1.7. Температурна поведінка параметра несумірності $\delta(T)$ для кристалів K_2ZnCl_4 (темні точки) і Rb_2ZnCl_4 (світлі точки) [64, 171].

В ділянці ФП НФ–СФ зростає роль дефектів і ґраткових дискретних впливів, які є причиною утворення хаотичного стану з випадково розташованими по об'єму фазовими солітонами.

Для кристала K_2ZnCl_4 у СФ виявлено діелектричну аномалію за температури T_x (260-290 К), яка розділяє сумірну фазу на два стани. Сумірна фаза вище T_x – метастабільний стан, в якому релаксація поляризації має експоненціальну залежність, а сумірна фаза нижче T_x – стабільний стан, в якому діелектрична стала і поляризація не залежать від часу [182].

1.2.2. Температурні та спектральні зміни рефрактивних властивостей кристалів K_2ZnCl_4 і Rb_2ZnCl_4

Вивчення поведінки показників заломлення та двопроменезаломлення дає змогу проаналізувати особливості ФП, а також наблизитися до розшифрування походження електронної поляризовності конкретного матеріалу, розрахувати параметри ефективних осциляторів, їхні зміни під час фазових переходів та реакцію на інші впливи.

Спектрально–температурні зміни показників заломлення Rb_2ZnCl_4 та K_2ZnCl_4 для трьох головних напрямів досліджували спектральним методом Обреїмова в діапазоні 300...1000 нм та інтервалі температур 77...600 К [29, 93]. Дисперсія показника заломлення $dn_i/d\lambda$ є нормальною. Слабка температурна залежність $dn_i/d\lambda$ вказує на відсутність точок перетину залежностей $n_i(\lambda,T)$.

На рис. 1.8. показано температурні зміни $n_i(T)$ кристала K_2ZnCl_4 для λ = 500 нм. Для них характерне зменшення зі зростанням температури. Це справджується для всієї досліджуваної області довжин хвиль. У параелектричній фазі I у всіх кристалографічних напрямах dn_i/dT майже не залежать від температури і становлять $10{,}5\cdot10^{-5}$ К$^{-1}$.

ФП з високотемпературної парафази I у НФ II (T_i = 555 К) проявляється у зміні нахилу $n_i(T)$. Екстраполяція $n_i(T)$ (лінія K – A на рис. 1.8) у несумірну та

сегнетоелектричну фазу III дала змогу визначити абсолютні числові значення змін δn_i^s після T_i. Під час ФП I роду (за температури T_{c1} = 403К) залежності dn_i/dT стрибкоподібно змінюються (δn_x = 7,7·10^{-4}; δn_y = 7,8·10^{-4}; δn_z = 5,2·10^{-4}) та нелінійно залежать від температури у НФ II [189]. Для відпалених протягом 10 годин за температури 380 К зразків у випадку пониження температури при переході з несумірної у сумірну фази виявлено температурний гістерезис ~ 2 К. Для невідпалених зразків величина температурного гістерезису ~ 3,5 К. Під час фазового переходу за T_{c1} = 403 К величини стрибків значень показників заломлення були дещо меншими і становили: δn_x = 6,8·10^{-4}; δn_y = 6,6·10^{-4}; δn_z = 3,5·10^{-4} [91, 93].

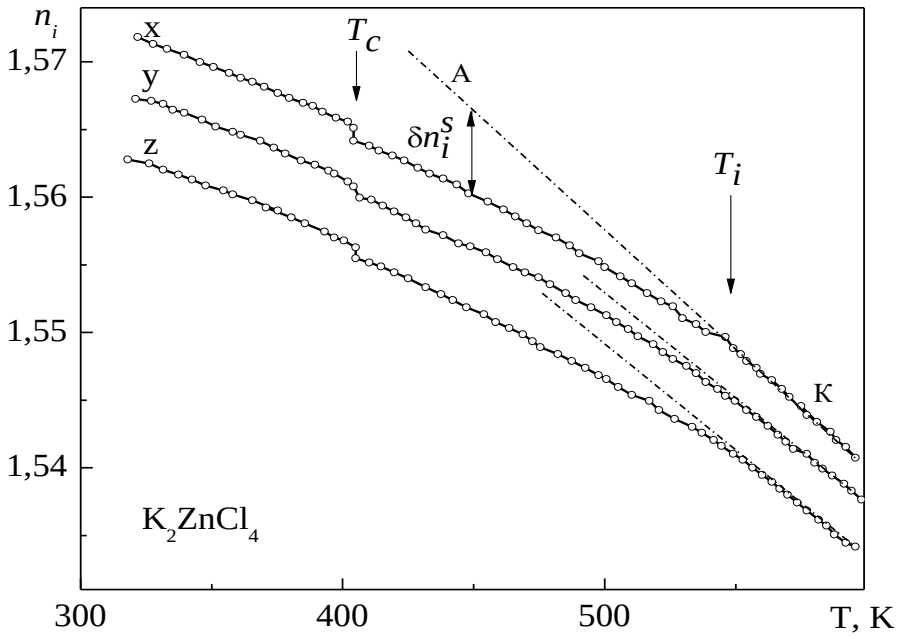


Рис. 1.8. Температурна залежність n_i(T) кристалів ТХЦК для λ = 500 нм [91, 93].

На рис. 1.9 подано температурні залежності показників заломлення Rb_2ZnCl_4. З підвищенням температури n_i лінійно зменшується у всьому

досліджуваному температурному діапазоні: dn_X/dT = 9,1·10^{-4}, dn_Y/dT = 7,3·10^{-4}, dn_Z/dT = 7,7·10^{-4} К$^{-1}$ [30, 33].

Для зразків, відпалених упродовж 8 годин, у НФ виявлено незначну нелінійність змін n_i, а ФП з НФ у СФ (T_{c1} = 194 К) супроводжується незначними стрибкоподібними змінами n_i: δn_a = 2,1·10^{-4}, δn_b = 2,4·10^{-4}, і δn_c = 1,9·10^{-4}. Під час відпалу зразків упродовж трьох годин ФП першого роду супроводжується такими стрибками n_i: δn_a = 1,2·10^{-4}, δn_b = 1,1·10^{-4}, і δn_c = 0,8·10^{-4}. Для щойно приготовлених зразків ні під час нагрівання, ні під час охолодження стрибка n_i не зафіксовано – виявлено «розмиття» ФП І-роду (рис. 1.9, вставка).

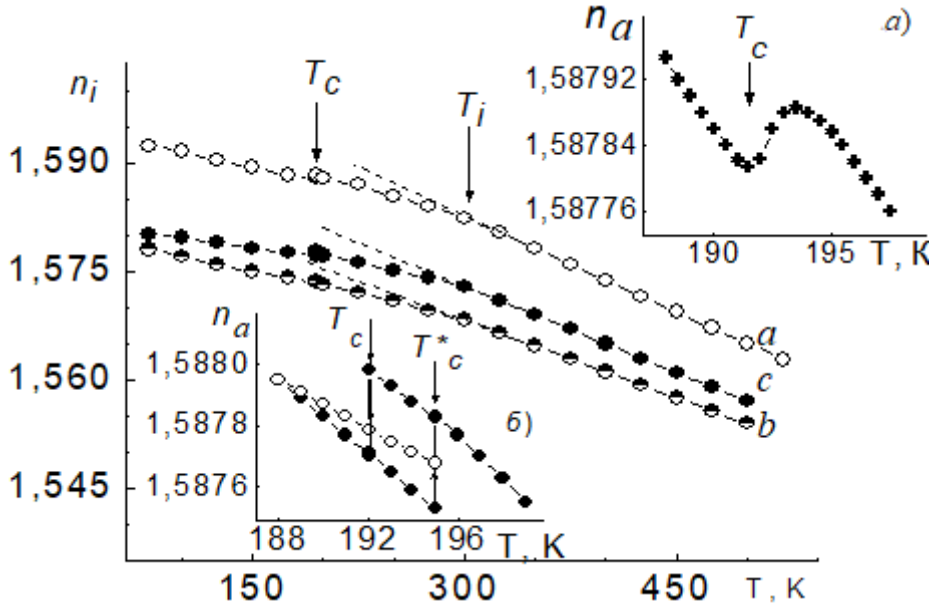


Рис. 1.9. Температурна залежність показників n_i заломлення кристалів ТХЦР для λ = 500 нм. На вставках – зміна n_a в околі ФП НФ–СФ: *а* – для невідпаленого; *б* – для відпаленого впродовж 8 (темні точки) та 3 годин (світлі точки) [91, 93].

Вплив відпалу на характер ФП і величину температурного гістерезису засвідчує факт закріплення фазових солітонів дефектами кристалічної ґратки, головно типу «кристалізаційна вода».

Розрахунки показують, що катіонне заміщення $Rb^+ \rightarrow K^+$ спричиняє зменшення числових значень $|-dn_i/d\lambda|$ в середньому на $(2\div7)\cdot10^{-5}$нм$^{-1}$.

Отримані інтерференційним методом Обреїмова температурні зміни n_i добре узгоджуються з результатами температурних змін $n_i(T)$, обчислених із виміряних температурної поведінки оптичної різниці ходу $\Delta_i(T)$ і геометричної товщини. Досліджували оптичну різницю ходу кристалів на модифікованій оптичній схемі інтерферометра Жамена [3, 6].

Різниця ходу визначаєтьсяь так:

$$\Delta_i = \delta((n_i - 1)\cdot l) = \delta n_i \cdot l + (n_i - 1)\cdot\delta l. \qquad (1.5)$$

Згодом окремо проводять дилатометричні вимірювання δl і визначають температурні зміни показників заломлення δn_i.

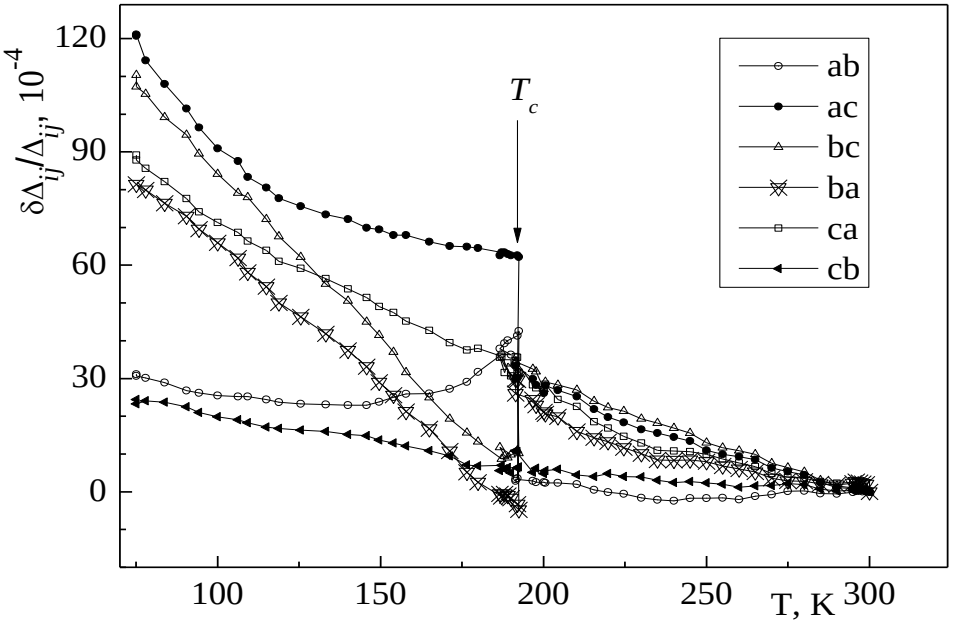


Рис. 1.10. Температурні зміни відносної оптичної різниці ходу $\delta\Delta_{ij}/\Delta_{ij}$ кристала Rb_2ZnCl_4 [15].

Під час дослідження двовісних кристалів потрібно визначати залежність трьох значення товщини l_x, l_y, l_z і трьох значення показників заломлення n_x, n_y, n_z

Температурні зміни оптичної різниці ходу $\delta\Delta_{ij}/\Delta_{ij}$ уздовж трьох кристалофізичних напрямків X, Y і Z записують так:

$$\frac{\delta\Delta_{ij}}{\Delta_{ij}}(T) = \frac{\delta l_i}{l_i}(T) + \frac{\delta n_j(T)}{n_j(T)-1} \quad (i, j = 1, 2, 3;\ i \neq j). \tag{1.6}$$

Тут перший індекс відповідає напряму поширення світла, а другий– напряму його поляризації.

Видно, що у разі зниження температури $\delta\Delta_{ij}/\Delta_{ij}$ збільшуються для всіх кристалофізичних напрямків у НФ та СФ, а ФП супроводжується значними стрибкоподібними змінами $\delta\Delta_{ij}/\Delta_{ij}$ (рис. 1.10). Найбільші зміни виявлені для *a*-напрямку ($\delta\Delta_{ij}/\Delta_{ij} \sim 4\cdot10^{-3}$), найменші – для *c*-напрямку ($\delta\Delta_{ij}/\Delta_{ij} \sim 0{,}6\cdot10^{-3}$).

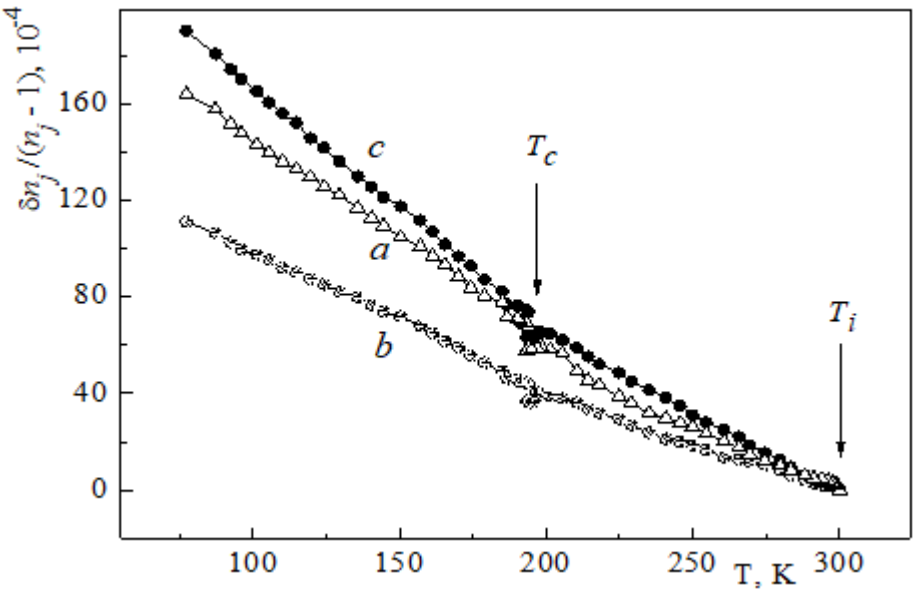


Рис. 1.11. Температурна поведінка відносних показників заломлення кристалів Rb_2ZnCl_4 [15].

Використовувючи отриманимі залежності $\delta\Delta_{ij}/\Delta_{ij}(T)$ і $\delta l_i/l_i(T)$, а також співвідношення (1.6), за формулою

$$\frac{\delta n_j(T)}{n_j(T)-1} = \frac{\delta\Delta_{ij}}{\Delta_{ij}}(T) - \frac{\delta l_i}{l_i}(T) \tag{1.7}$$

розраховані температурні зміни відносних змін показників заломлення кристала ТХЦР (рис. 1.11).

1.3. Оптико-фізичні характеристики кристалів амоній та літій-амоній сульфат

1.3.1. Кристали $(NH_4)_2SO_4$

Кристали сульфат амонію у парафазі належать до просторової групи *Pmcn*. Нижче T_c = 223 К (просторова група $P2_1cn$) у даному кристалі вздовж осі *a* стрибком виникає спонтанна поляризація (максимальне значення $P_c = 6\cdot10^3$ мкКл/м^2) [1, 2]. Величина діелектричної аномалії ε ~ 160, і залежить від якості кристалу, а константа Кюрі - Вейса аномально мала: C ~ 15. ФП в кристалах СА супроводжується значним стрибком деформації.

Дисперсія Δn_i СА у всіх напрямках є нормальною ($d\Delta n_i / d\lambda < 0$): $d\Delta n_x / d\lambda = -5\cdot10^{-6}$нм$^{-1}$, $d\Delta n_y / d\lambda = -19\cdot10^{-6}$нм$^{-1}$, $d\Delta n_z / d\lambda = -12\cdot10^{-6}$ нм$^{-1}$ в області 300–350 нм, а на ділянці спектра 700–750 нм $d\Delta n_x / d\lambda = d\Delta n_z / d\lambda = -1\cdot10^{-6}$ нм$^{-1}$, $d\Delta n_y / d\lambda = -2{,}5\cdot10^{-6}$ нм$^{-1}$ [88].

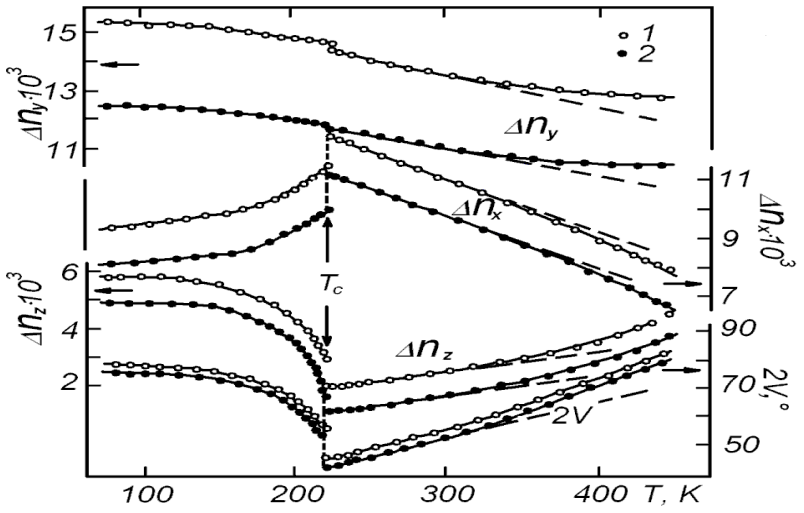


Рис. 1.12. Температурні зміни двопроменезаломлення для λ = 300 нм (1) і 700 нм (2), кута між оптичними осями для 632,8 нм (1) і 441,1 нм (2) кристала СА [88].

На рис. 1.12 показано температурні залежності $\Delta n_i(T)$ СА. Аномальна поведінка під час сегнетоелектричному ФП 1-го роду спостерігаються в X і Z напрямках, причому $\delta(\Delta n_x) = 1{,}5\cdot10^{-5}$, $\delta(\Delta n_z) = 1{,}8\cdot10^{-5}$. Температурні зміни кута між оптичними осями при переході $Pmcn \rightarrow P2_1cn$ підтверджують значні деформації оптичної індикатриси СА, а також відсутність ІЗД.

За кімнатної температури кристал належить до просторової групи симетрії *Pnma*. На рис. 1.13 показано проекцію структури кристала СА на площину YZ, а на рис. 1.14 взаємну орієнтацію тетраедрів вздовж полярної осі Z. При цьому тетраедричні групи SO_4 дещо деформовані, а два тетраедричні комплекси NH_4 представляють як два різні диполі NH_4 (I) і NH_4(II) [265].

Загалом, структуру кристала СА в парафазі можна розглядати як частково розупорядкований стан відносно незначних поворотів тетраедрів SO_4 та NH_4 (I) і NH_4(II) головно навколо псевдогексагональної осі Z. Процес впорядкування при сегнетоелектричному переході полягає, зокрема, для сульфатних груп в невеликих зміщеннях, які супроводжуються поворотами групи [138].

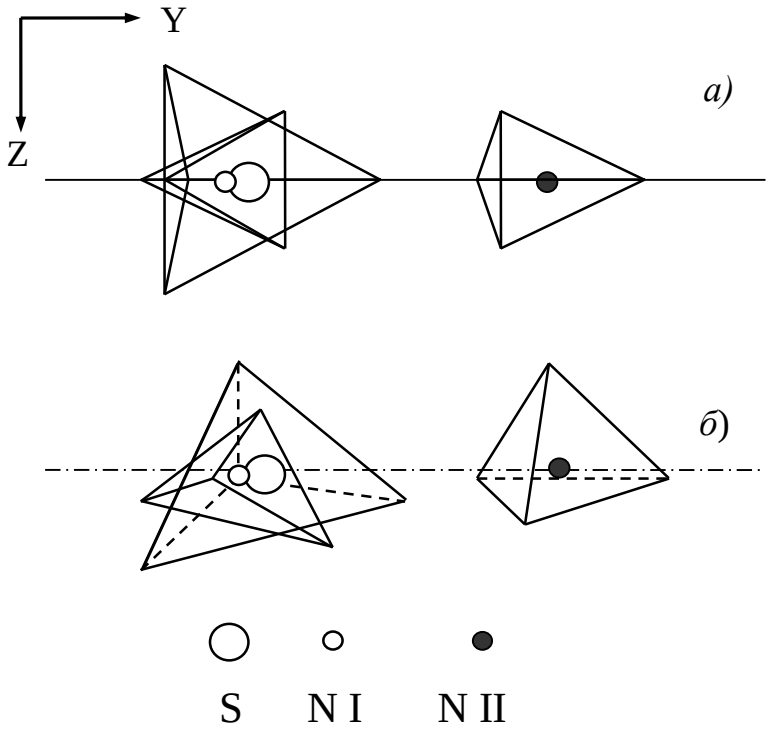


Рис. 1.13. Проекція елементарної комірки СА на YZ-площину в парафазі (*а*) та в сегнетоелектричній (*б*) фазі [113].

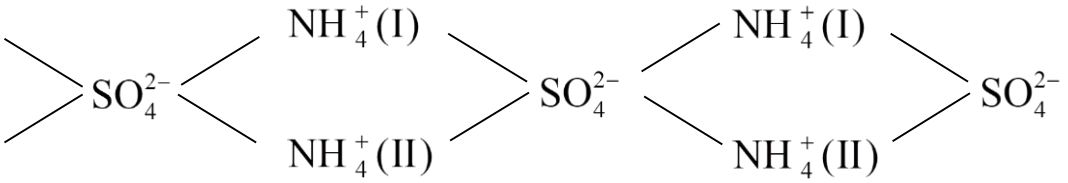


Рис. 1.14. Взаємна орієнтація тетраедрів в кристалі СА вздовж полярної осі Z [113].

Спонтанна поляризація кристала створюється за рахунок впорядкування дипольних моментів комплексів амонію. Ці моменти для груп $NH_4(1)$ і $NH_4(2)$ антипаралельні і відрізняються за величиною [199].

Можна вважати, що ФП в даному кристалі дійсно визначається переважно SO_4-групами, які колективним чином переорієнтовуються і впорядковуються. Спонтанна поляризація кристала у такому випадку складається “ферімагнітно” з розкомпенсованих моментів підґраток, які по-різному залежать від температури.

1.3.2. Структура кристалів $LiNH_4SO_4$ α- та β-модифікації

Діелектричні кристали літій-амоній сульфат $LiNH_4SO_4$ (ЛАС) є фероїками і типовими представниками групи A_2BX_4. Вони володіють поліморфізмом і залежно від технології вирощування їх отримують у двох поліморфних модифікаціях [327]. Кристалічна структура кристалів описана у [272, 327, 333]. Низькотемпературну метастабільну фазу кристала приймають за α-модифікацію, а високотемпературну фазу–за β-модифікацію.

Авторами [293, 327] проведено Х-променевий дифракційний аналіз і встановлено, що кристали ЛАС α-модифікації можуть перебувати у трьох політипних модифікаціях, які утворюються шляхом укладання одного або

кількох шарів, і існують у кристалічній структурі [200, 327], вздовж осі, що призводить до множення (мультиплікації) параметра ґратки *a*.

Кристалічну структуру сполуки $LiNH_4SO_4$ можна представити як сукупність деяких атомів чи поліедрів з атомів. Сині тетраедри утворені атомами гідрогену, розміщені навколо атомів нітрогену, а червоні – атомами оксигену, розміщені навколо атомів сірки (рис. 1.15). На цьому рисунку представлені міжатомні віддалі в межах вказаних поліедрів.

З рис.1.16 видно, що друге координаційне оточення (ДКО) для двох аніонів, навколо атомів S 1 і S 2, має вигляд трохи деформованого кубооктаедра. Атоми катіонного комплексу NH_4^+ (сині тетраедри) займають октаедричні пустоти між атомами аніонів, а катіони Li^+ – тетраедричні пустоти [280].

Найкоротші величини катіон–аніон віддалей в межах займаних пустот в структурі сполуки α-$LiNH_4SO_4$ представлено на рис. 1.17.

За температури 281 та 283 К можна виростити лише кристали α-модифікації, а за температури вище 293 К отримання зразків у тій чи іншій модифікації є рівноймовірним.

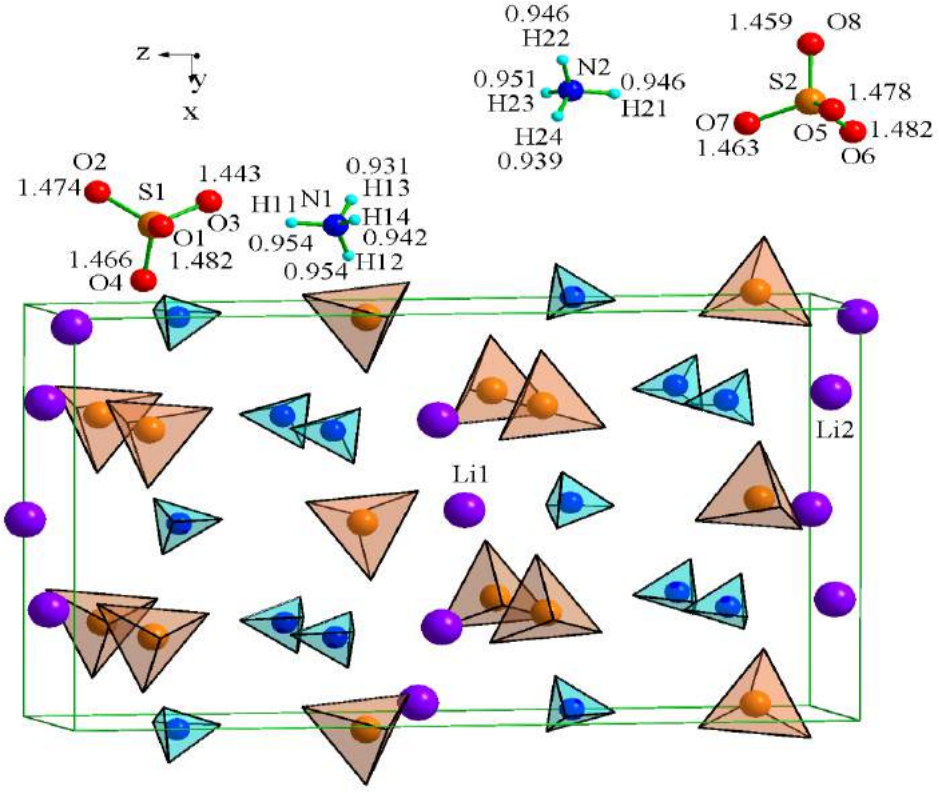


Рис. 1.15. Взаємна орієнтація груп NH_4^+ (сині) та SO_4^{2-} (червоні) в структурі α-$LiNH_4SO_4$ [281].

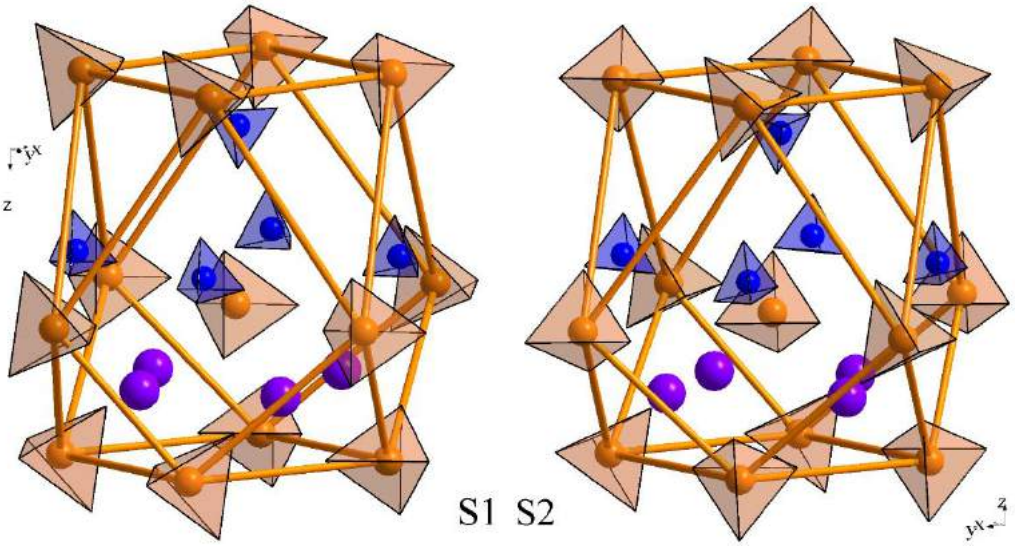


Рис. 1.16. ДКО атомів аніонів (SO_4^{2-}) в структурі сполуки α-$LiNH_4SO_4$ [281].

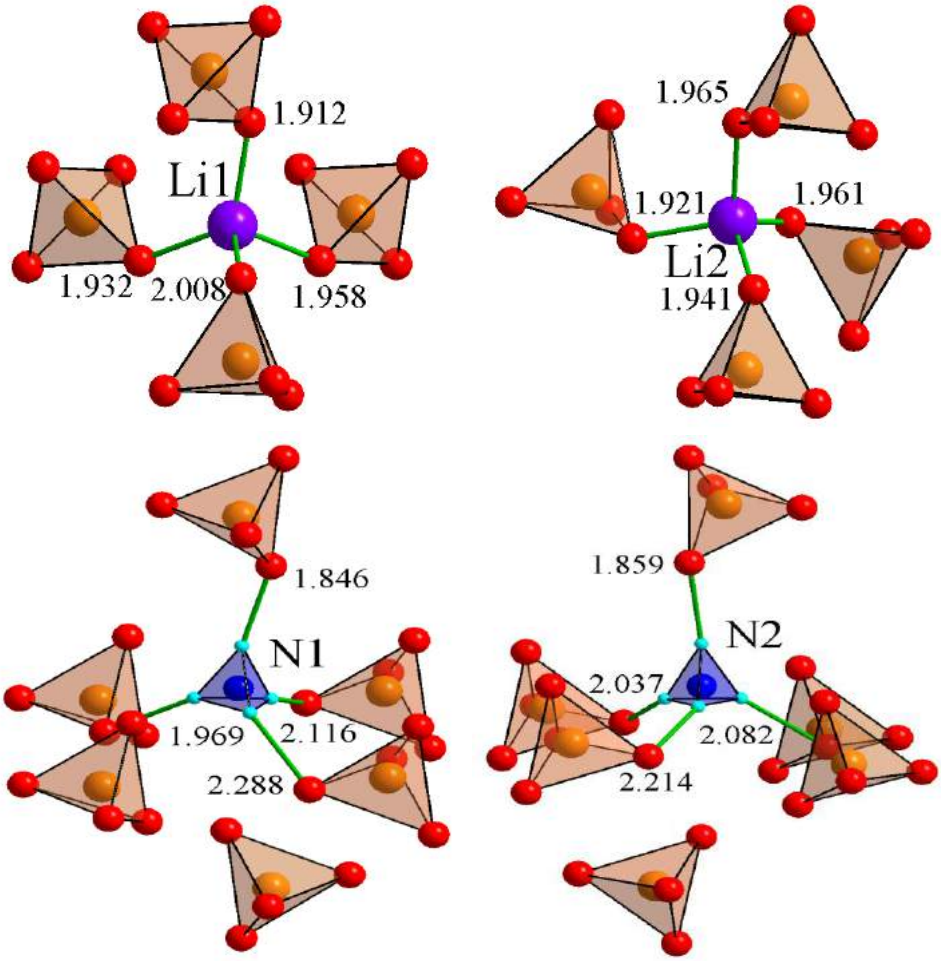


Рис. 1.17. Схематичне представлення найкоротших катіон–аніон віддалей в структурі α-$LiNH_4SO_4$ [281].

Кристали ЛАС β-модифікації кристалізуються за вищих температур. Структура α-ЛАС при нагріванні кристала переходить у β-модифікацію [71]. За кімнатної температури кристал має орторомбічну симетрію ($Pc2_1n$, параметри ґратки: a = 9,140 Å, b=5,280 Å і c = 8,786 Å) [175, 245]. Вздовж осі b у кристалі проявляються сегнетоелектричні властивості.

Їх кристалічна структура характеризується рамкою шести ланкових кілець: з'єднані усіма вершинами тетраедри SO_4 та тетраедрами LiO_4 утворюють перпендикулярні до напрямку c псевдогексагональні кільця. Одна частина тетраедрів розміщені вершинами вгору вздовж осі c, інша – вершинами донизу, утворюючи кільця.

У центрах великих міжшарових порожнин між кільцями розташовані групи NH_4 (рис. 1.17) [245].

У параелектричній фазі дві рівноймовірні дзеркально симетричні конфігурації, в яких перебуває група SO_4, повернуті довкола псевдо-гексагональної осі на 22°.

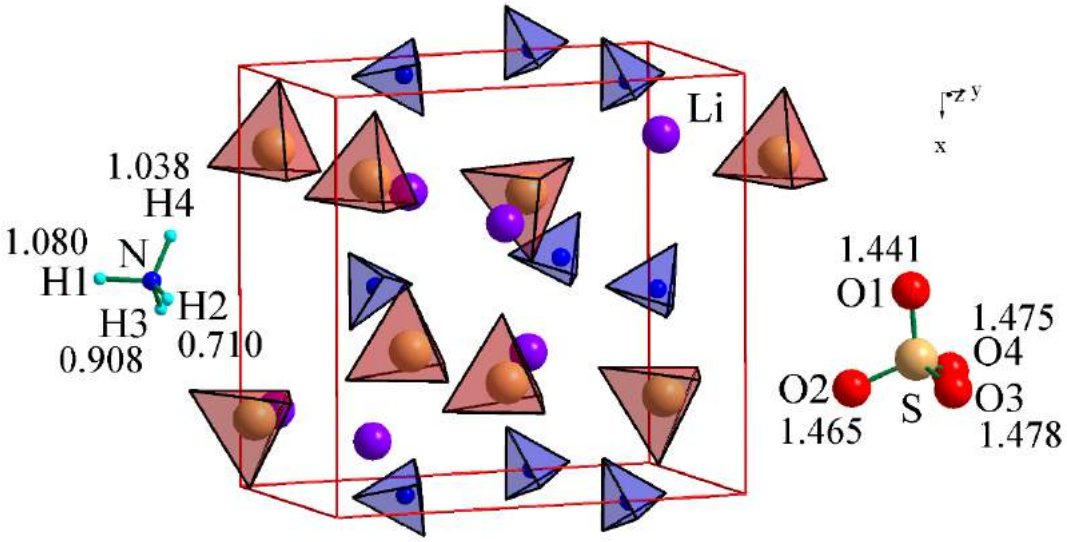


Рис. 1.18. 3D взаємна орієнтація тетраедричних комплексів NH_4^+ (сині) та SO_4^{2-} (червоні) та міжатомні довжини в межах поліедрів для структури β-$LiNH_4SO_4$ [281].

В β-модифікації, подібно до α-ЛАС [280], проходить щільне укладання іонів, про що свідчить ДКО атомів аніонів $[SO_4]^{2-}$ (рис. 1.18), які мають вигляд

гексагонального кубооктаедра. Зауважимо, що під час переходу від α- до β-ЛАС тип аніонної підгратки змінюється від сфалеритного (ДКО – кубооктаедр) до вюрцитного (ДКО представляє собою гексагональний аналог кубооктаедра).

При переході від α- до β-модифікації катіон–аніон довжини не зазнають значних змін, але при цьому состерігається значний нахил поліедричних комплексів іонів (рис.1.15 та рис.1.18). Друге координаційне оточення β-ЛАС, подібно до α-ЛАС [280], утворюють атоми катіонної групи NH_4^+ (сині тетраедри), що займають між атомами аніонів октаедричні, а катіони Li^+ тетраедричні пустоти (рис.1.19). На рис. 1.20. представлено найкоротші катіон–аніоннні віддалі в структурі β-$LiNH_4SO_4$.

При ФП переході з параелектричної у сегнетоелектричну фазу відбувається упорядкування груп SO_4 і операція дзеркальної симетрії зникає − з ймовірністю 0,9 вони стають в одній з цих конфігурацій. Цей ФП є типу лад-безлад, і він пов’язаний із конфігурацією тетраедрів SO_4.

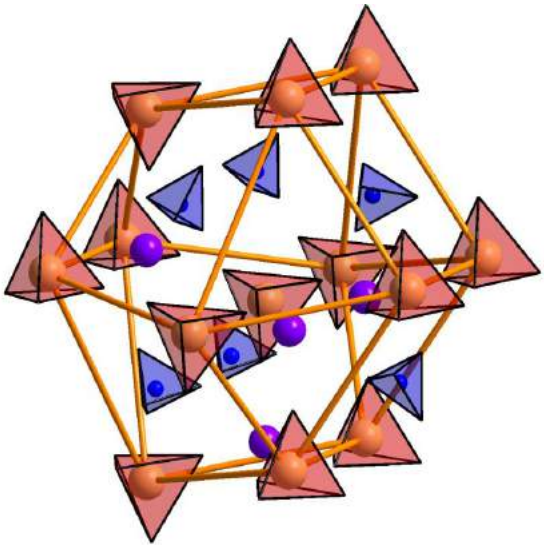


Рис. 1.19. ДКО атомів аніонів (SO_4^{2-}) в структурі сполуки β-$LiNH_4SO_4$ [281].

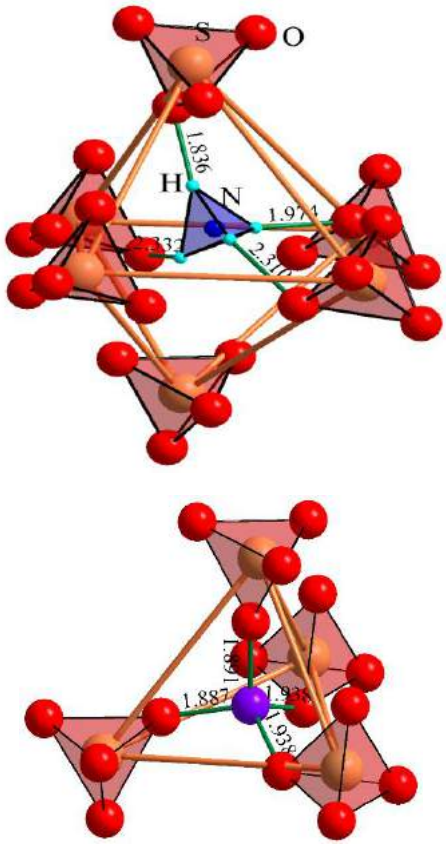


Рис. 1.20. Схематичне представлення найкоротших катіон–аніон віддалей в структурі β-$LiNH_4SO_4$ [281].

Кристал β-ЛАС зазнає послідовності фазових переходів: з параелектричної фази I (просторова група *Pmcn* [205]), яка існує вище 462 К, в фазу II (сегнетоелектричну) та в фази III і IV (сегнетоеластичні). Структурний фазовий перехід у фазу з моноклінною симетрію (просторова групою $P2_1/c$) відбувається при T = 283 К.

З метою ідентифікації вирощених кристалів проведено дослідження дифракції Х-променів. На рис. 1.21 показано дифрактограму кристала ЛАС α-модифікації, на рис.1.22−для кристала β-ЛАС.

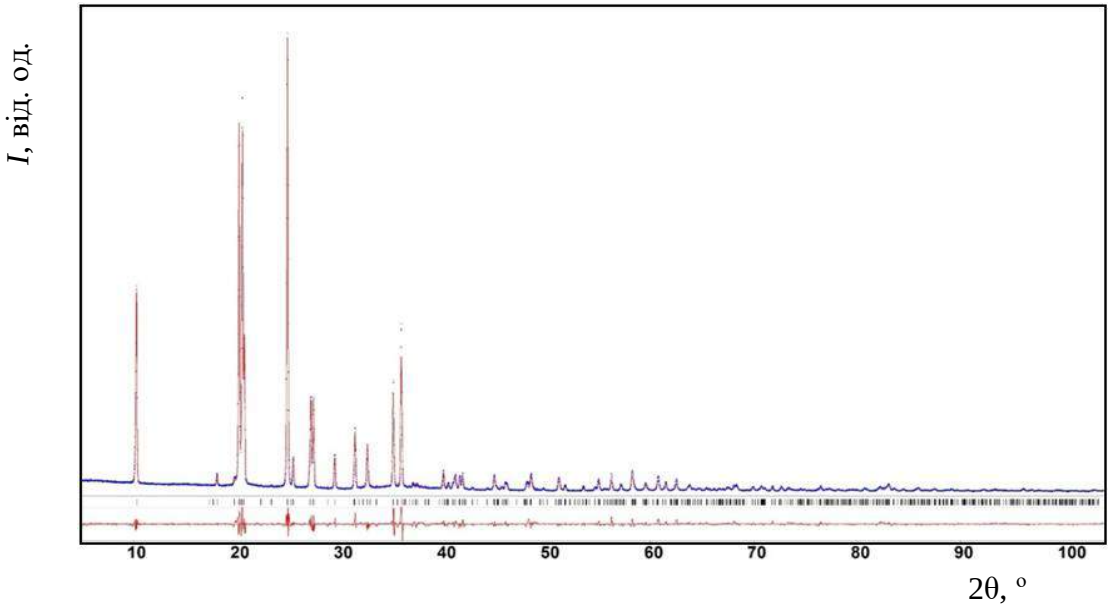


Рис. 1.21. Дифрактограма кристала ЛАС α-модифікації.

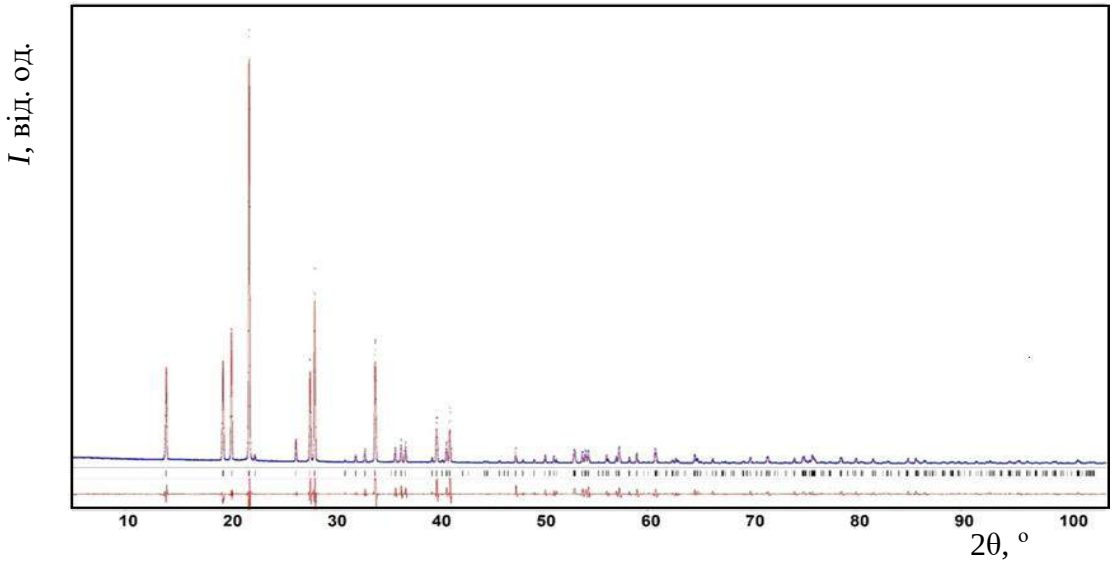


Рис. 1.22. Дифрактограма кристала ЛАС у β-модифікації.

З експериментально отриманих дифрактограм, використовуючи програму Win CSD [227], методом Рітвельда уточнено параметри кристалічної структури: параметри ґратки та координати атомів.

Встановлено, що вирощений кристал ЛАС α-модифікації відноситься до орторомбічної сингонії з просторовою групою $Pca2_1$ (№29) з такими операторами симетрії: (+ x, + y, + z); (1/2 – x, + y, 1/2 + z); (1/2 + x, –y, + z); (–x, – y, 1/2 + z). Уточнені параметри ґратки: a = 10,2050(3) Å, b = 4,9958(2) Å, c = 17,1073(7) Å, об'єм V = 872,17(8) Å^3, Z = 8. Теоретично отримана густина кристала: ρ = 1,8436(2) г/см^3. Елементарна комірка кристала містить 88 атомів.

Досліджувані зразки кристала β-ЛАС відносяться до орторомбічної сингонії та мають просторову групу симетрії $Pna2_1$ (№ 33), з такими елементами симетрії: (+x, +y, +z); (1/2 – x, 1/2 + y, 1/2 + z); (1/2 + x, 1/2 – y, + z); (–x, –y, 1/2 + z); параметри кристалічної ґратки: a = 8,7739(3) Å, b = 9,1286(4) Å, c = 5,2788(2) Å, V = 422,80(5) Å^3; густина кристала: ρ = 1,8389(2) г/см^3. У вирощених α- та β-ЛАС відсутні домішки інших елементів та інші кристалічні фази, про що свідчить відсутність будь-яких додаткових піків. Про стехіометричність співвідношення літію та азоту в даних зразках свідчить зайнятість положень атомів Li (1,00 (2)) та азоту N (1,005 (5)).

1.3.3. Дисперсійні залежності показника заломлення кристалів $LiNH_4SO_4$

Дисперсію показника заломлення $n(\lambda)$ кристалів $LiNH_4SO_4$ обох модифікацій виміряно за кімнатної температури в діапазоні 300…700 нм [116, 303]. З рис. 1.23 видно, що дисперсія показників заломлення $n_i(\lambda)$ досліджуваного кристала α-ЛАС є нормальною ($\partial n/\partial\lambda < 0$) і задовільно описується двоосциляторною формулою Зельмейєра:

$$n_i^2 = 1 + \frac{B_1\lambda_{01}^2\lambda^2}{\lambda^2-\lambda_{01}^2} - \frac{B_2\lambda_{02}^2\lambda^2}{\lambda^2-\lambda_{02}^2} \approx 1 + \frac{B_1\lambda_{01}^2\lambda^2}{\lambda^2-\lambda_{01}^2} - B_i'\lambda^2, \qquad (1.8)$$

де λ_{01} і λ_{02} – спектральне положення УФ і ІЧ смуг поглинання, $B_1 = \frac{N_{01}e_1^2 f_1}{\pi c_0^2 m_1^*}$ та $B_2 = \frac{N_{02}e_2^2 f_2}{\pi c_0^2 m_2^*}$, де $N_{01,2}$ – число дисперсійних центрів в одиниці об'єму.

Кристал є оптично від'ємним: $N_g - N_m > N_m - N_p$, а отже бісектриса гострого кута між оптичними осями відповідає кристалооптичному напрямку Y (N_g = Z, N_m = X та N_p = Y). З наближенням до краю фундаментального поглинання показник заломлення $n_i(\lambda)$ для трьох напрямків стрімко зростає.

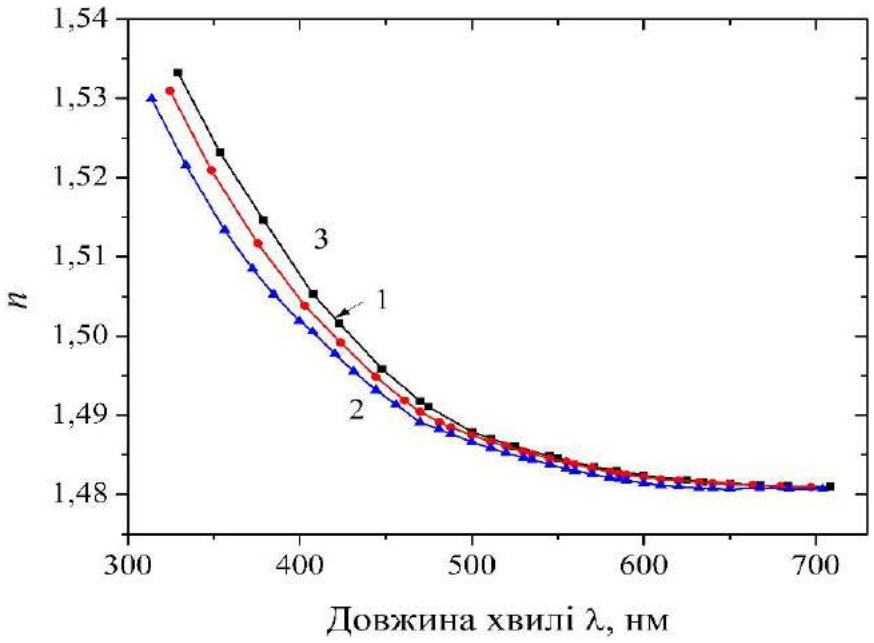


Рис. 1.23. Спектральна залежність показників заломлення $n_i(\lambda)$ кристалів ЛАС α-модифікації за T=293 К: 1 – X; 2 – Y; 3 – Z [116].

Для даного кристала справедливо наступні співвідношення: $n_z \geq n_x > n_y$ та $dn/d\lambda > dn/d\lambda > dn/d\lambda$ (табл. 1.1).

Анізотропію електронної підсистеми кристала характеризують кількісним коефіцієнтом A_{n-1} [15].

$$A_{n-1} = \sum_{\substack{i,j=1 \\ i \neq j}}^{3} \frac{|(n_i - 1) - (n_j - 1)|}{(n_i - 1) + (n_j - 1)}, \qquad (1.9)$$

індекси i та j циклічно змінюються: $i = 2 \to 3 \to 1$ та $j = 1 \to 2 \to 3$.

Параметр анізотропії A_{n-1} для довжини хвилі $\lambda = 500$ нм дорівнює $2{,}6 \cdot 10^{-3}$, що вказує на значну анізотропію показників заломлення.

Таблиця 1.1

Параметри оптичної індикатриси та коефіцієнти формули Зельмейєра кристалів ЛАС α-модифікації за Т=293 К

λ = 500 нм	$\partial n_i / \partial \lambda$, 10^{-5} нм$^{-1}$		
	X	*Y*	*Z*
	–5,2	–4,6	–5,4

Вісь	λ_{01}, нм	λ_{02}, нм	B_1, 10^{-6} нм$^{-2}$	B_2, 10^{-9} нм$^{-2}$
X	105,4	1020,21	104,1	1,46
Y	108,7	8413,9	97,5	3,56
Z	109,3	3636,57	96,7	2,41

	α_i, 10^{-24} см^3	R_i, см^3/моль
X	8,41	26,12
Y	8,52	26,23
Z	8,48	26,14

В ближній ІЧ ділянці спектру 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 [116, 118]. Це констатує факт існування за довжини λ_0 ізотропної точки у кристалі α-ЛАС для даного напрямку.

Користуючись відомим співвідношення Лорентц-Лоренца:

$$\frac{n_i^2 - 1}{n_i^2 + 2} = \frac{4}{3}\pi N_0 \alpha_i = \frac{\rho}{\mu} R_i \qquad (1.10)$$

пораховано електронні поляризовності α_i і повні рефракції R_i. Повні рефракції досліджуваного кристала, розраховані з показників заломлення, співпадають із сумою рефракцій складових елементів структури [10]:

$$R_{LiNH_4SO_4} = R_{Li^+} + R_{NH_4^+} + R_{SO_4^{2-}} = 0{,}2 + 11{,}96 + 14{,}5 = 26{,}66 \text{ см}^3/\text{моль},$$

і свідчать про вагомий внесок (~ 45 %) катіонів NH_4^+ в загальну рефракцію кристалів ЛАС α-модифікації.

Для кристалів ЛАС β-модифікації виконується наступна нерівність: $N_g - N_m > N_m - N_p$ (N_m = Y, N_p = X, N_g = Z – напрям бісектриси гострого кута між оптичними осями). Вони є двовісними та оптично додатними, дисперсія показника заломлення є нормальною (рис. 1.24). Як видно з табл.1.2, показники заломлення кристала β-модифікації є дещо більшими, ніж для α -модифікації. Для показників заломлення кристала β-$LiNH_4SO_4$ виконується наступне співвідношення: $n_z > n_y > n_x$.

Таблиця 1.2

Показники заломлення кристалів α- та β-ЛАС для довжини хвилі λ = 514,5 нм

n_i	α-$LiNH_4SO_4$	β-$LiNH_4SO_4$	β-$LiNH_4SO_4$ [239]
X	1,4864	1,5024	1,5024
Y	1,4855	1,4936	1,4937
Z	1,4868	1,4946	1,4947

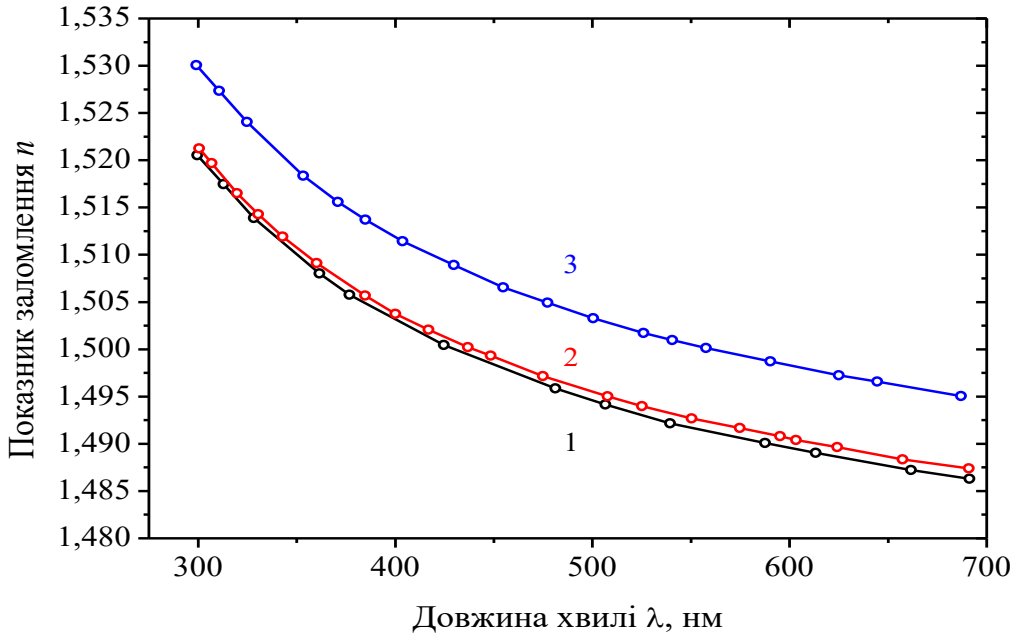


Рис. 1.24. Дисперсія показника заломлення кристала β-$LiNH_4SO_4$ за T=293 K:
1 – *X*, 2 – *Y*, та 3 – *Z* кристалографічні напрямки [281].

Таблиця 1.3

Кристалооптичні параметри кристала β-ЛАС [279, 280]

Напрям	λ_{01}, нм	λ_{02}, нм	B_1, 10^{-6} $нм^{-2}$	B_2, 10^{-9} $нм^{-2}$	α_i, 10^{-24} $см^3$	R_i, $см^3$
X	90,0	970,7	147,7	9,6	0,66	18,60
Y	88,9	937,9	151,6	8,3	0,67	18,63
Z	89,1	913,2	152,1	8,1	0,68	18,88

Коефіцієнт A_{n-1} для кристала β-ЛАС, є дещо більшим і становить $17 \cdot 10^{-3}$. У всьому досліджуваному спектральному діапазоні показники заломлення у напрямках *X* та *Y* є близькими по величині, і зі зменшенням довжини хвилі спостерігається їх зближення. Можна спрогнозувати існування ІТ у короткохвильовій ділянці спектра. Для кристала β-ЛАС розраховано кристалооптичні параметри (табл. 1.3).

1.3.4. Дослідження кута між оптичними осями кристалів $LiNH_4SO_4$

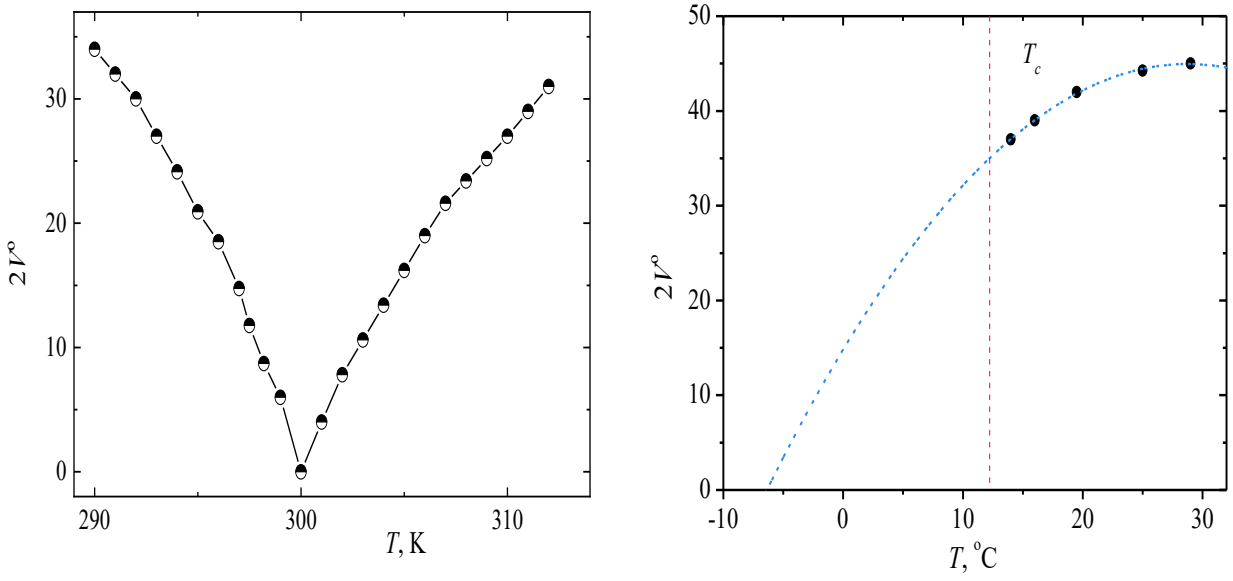
В кристалі ЛАС обох модифікацій проведено незалежні дослідження температурних змін кута між оптичними осями $2V$ з метою додаткової однозначної перевірки існування ізотропного стану. Встановлено, що для кристала α-ЛАС для λ = 632,8 нм $2V = 36^o$ для T = 293 К і зі зростанням температури кристала він зменшується: за температури 300 К кут $2V = 0^o$. Це підтверджує існування ізотропної точки у цьому кристалооптичному напрямку (напрямок бісектриси гострого кута). У разі подальшого нагрівання кристала оптичні осі, що лежать в площині *XOZ*, переходять в площину *XOY* (рис. 1.25). Експериментальні дані $2V$ співпадають з розрахованими за співвідношенням:

$$\mathrm{tg}V = \sqrt{\frac{N_p^{-2} - N_m^{-2}}{N_m^{-2} - N_g^{-2}}} \text{ або } \sin V = \frac{N_g}{N_m}\sqrt{\frac{N_m^2 - N_p^2}{N_g^3 - N_m^2}}, \qquad (1.11)$$

де N_g, N_m та N_p – найбільший, середній та найменший показники заломлення кристала, відповідно. Теоретично розраховане значення кута за показниками заломлення становить $2V$ = 36,8º. Експериментальне значення кута $2V$ для довжини хвилі λ = 632,8 нм: $2V$ = 44,2º, а розраховане значення кута з експерименту становить $2V$ = 43,5º [116]. Незначна різниця зумовлена похибкою вимірювання кутів та показників заломлення.

Швидкість температурного зменшення кута між оптичними осями з пониженням температури становить $\frac{\partial 2V}{\partial T} = 0{,}93$ град/К до температури фазового переходу (T_c = 12ºC). Екстраполюючи експериментальні точки поліномом другого степеня, отримаємо наступну залежність:

$2V(T)$ = –0,0365 T^2 + 2,0975 T + 14,825 (величина імовірності апроксимації R^2 = 0,998).



а) *б*)

Рис. 1.25. Температурна зміна кута між оптичними осями кристалів α-ЛАС (а) та β-ЛАС (*б*) для λ = 632,8 нм [116].

Отож, в кристалі β-ЛАС за температури приблизно –º6ºC у сегнето-електричній фазі повинна спостерігатись ізотропна точка (рис. 1.25).

1.4. Структура та рефрактивні параметри кристала $LiNaSO_4$

Кристали ЛНС ($LiNaSO_4$) за кімнатної температури (β-модифікація) належать до просторової групи *P*31*c* (тригональна структура елементарна комірка містить шість формульних одиниць) [259]. Елементарна комірка має форму правої призми, параметри ґратки *a* = 7,6310 Å і *c* = 9,8600 Å [188]. Атоми сірки розташовані у центрах ребер і вершинах комірки.

Кристали β-ЛНС мають каналоподібну структуру, що складаються з з'єднаних вершинами тетраедричних комплексів SO_4 і LiO_4 (рис. 1.26). Всередині цих каналів є іони Na^+ [188, 259]. У розташуванні тетраедрів характерні два типи їх послідовностей.

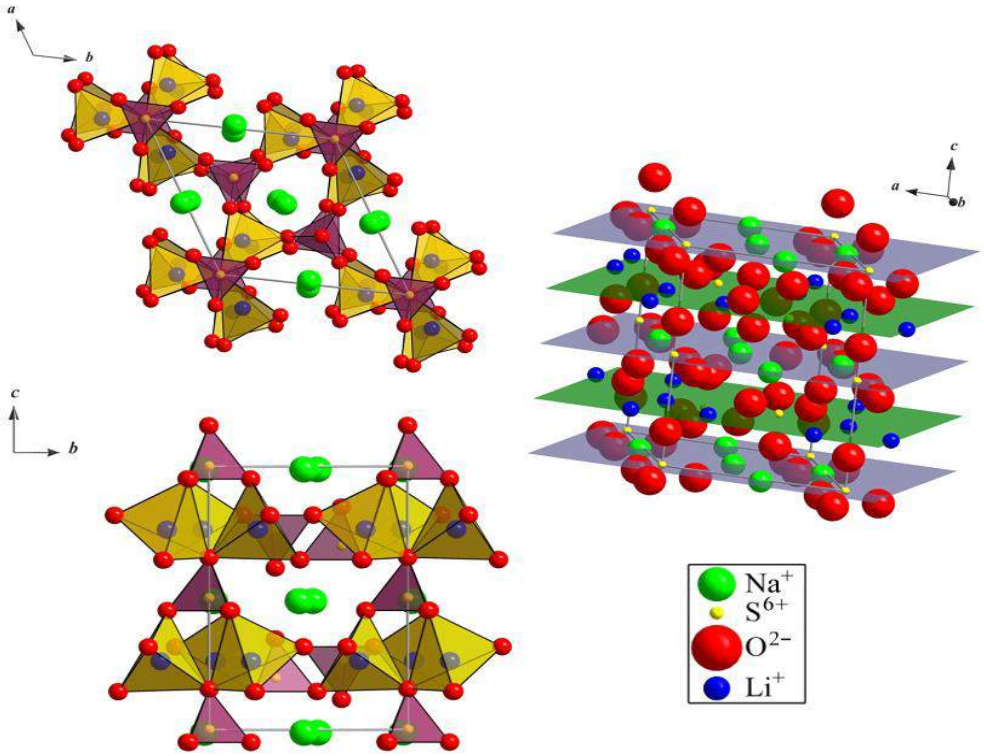


Рис. 1.26. Проекції уздовж [100] і [001] (зліва) і 3D- «сендвіч»проекція (праворуч) структури β-$LiNaSO_4$ [286].

Всі тетраедри SO_4 у першому типі вздовж напрямку (0, 0, *z*) орієнтовані вгору. У другому типі тетраедри розташовані впорядковано вгору і вниз уздовж (1/3, 2/3, *z*) і (2/3, 1/3, *z*). Зручно структуру β-ЛНС представити як почергове

з’єднання площин двох типів, як «сендвіч». Іони Li^+ і S^{6+} утворюють шари першого типу, тоді як Na^+ і S^{6+} – інші шари (рис. 1.26). Атоми кисню і сірки комплекса SO_4, що розташовані уздовж (1/3, 2/3, *z*) і (2/3, 1/3, *z*), займають шари між ними.

Ферланд і Крог-Мо [186] у 1958 році встановили, що вище 788 К [188] ЛНС (α-модифікація) має об’ємоцентровану кубічну структуру. Структуру високотемпературної фази α-ЛНС, яка існує в діапазоні температур 788–888 К, часто розглядають як квазірідкий стан із-за відсутності чітко фіксованих координатних положень іонів Li^+, Na^+ і O^{2-}.

Структуру вирощених кристалів ЛНС перевіряли та уточнювали за допомогою дифракції Х-променів. На рис. 1.27 показані експериментальна та теоретична дифрактограми для кристала $LiNaSO_4$.

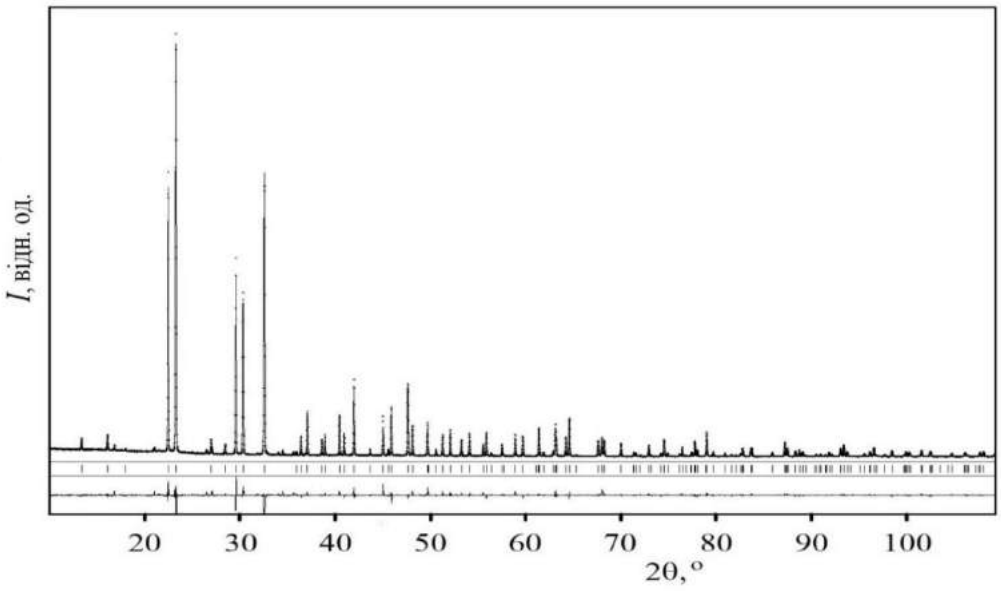


Рис. 1.27. Дифрактограма зразка $LiNaSO_4$ [291].

В табл. 1.4 наведено уточнені структурні параметри кристала ЛАС. Параметри комірки становлять a = 7,6299(2) Å і c = 9,8597(2) Å, що добре узгоджуються з даними у [259]: a = 7,6270 Å, c = 9,8579 Å. Об'єм елементарної комірки дорівнює 497,09 (5) $Å^3$.

Структуру кристалів ЛНС можна також розглядати як укладання аніонних груп $[SO_4]^{2-}$ та атомів катіонів (рис. 1.28) [291]. Щільність розташування структурних елементів ЛНС вказує на іонний тип зв’язку. Високосиметричний тип

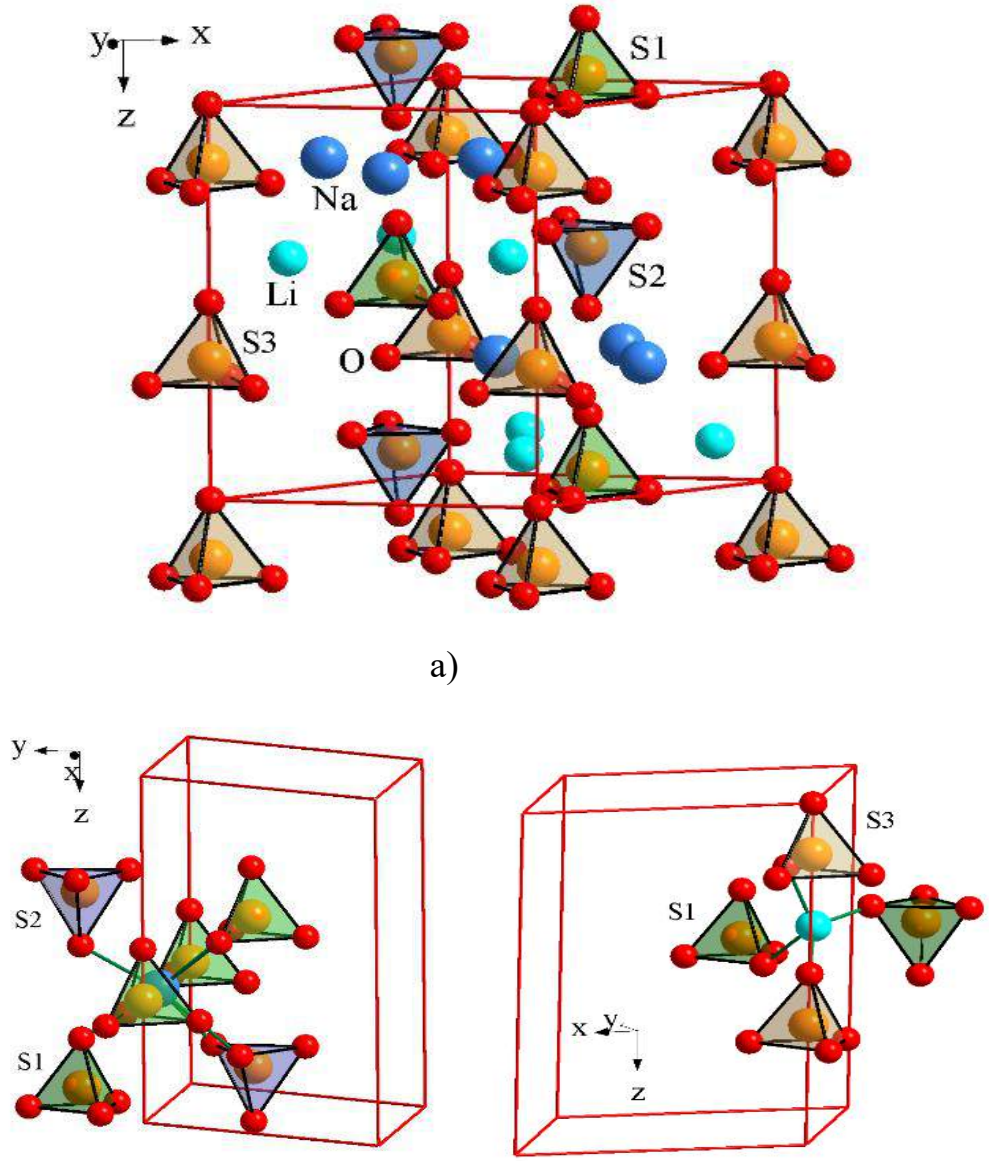
ДКО аніонів у формі гексагонального аналога кубооктаедра (рис.1.29) також вказує на іонність зв’язків у цих кристалах.

Таблиця 1.4

Зведені координати атомів *x*/*a*, *y*/*b* і *z*/*c* та позиції за Викофом, параметри ізотропного теплового зміщення *B* отримані для кристалів ЛНС за кімнатної температури (цифри в дужках представляють стандартні відхилення)

Атом	*x/a*	*y/b*	*z/c*	*B*, Å^2	Позиція за Викофом
Li	0,0250(1)	0,2490(1)	0,3860(9)	2,50(2)	6*c*
Na	0,0242(2)	0,5486(2)	0,1659(5)	1,22(4)	6*c*
S1	1/3	2/3	0,4591(5)	0,69(4)	2*b*
S2	1/3	2/3	0,8915(5)	0,41(4)	2*b*
S3	0	0	0,1490(4)	0,53(3)	2*a*
O1	0,1170(5)	0,2189(3)	0,2045(4)	0,58	6*c*
O2	0,4591(4)	0,2255(5)	0,0163(4)	0,58	6*c*
O3	0,4774(4)	0,1622(4)	0,3405(5)	0,58	6*c*

Однак, незважаючи на присутність ознак іонності у зв’язках ЛНС, значно вираженою є ковалентна складова. 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.



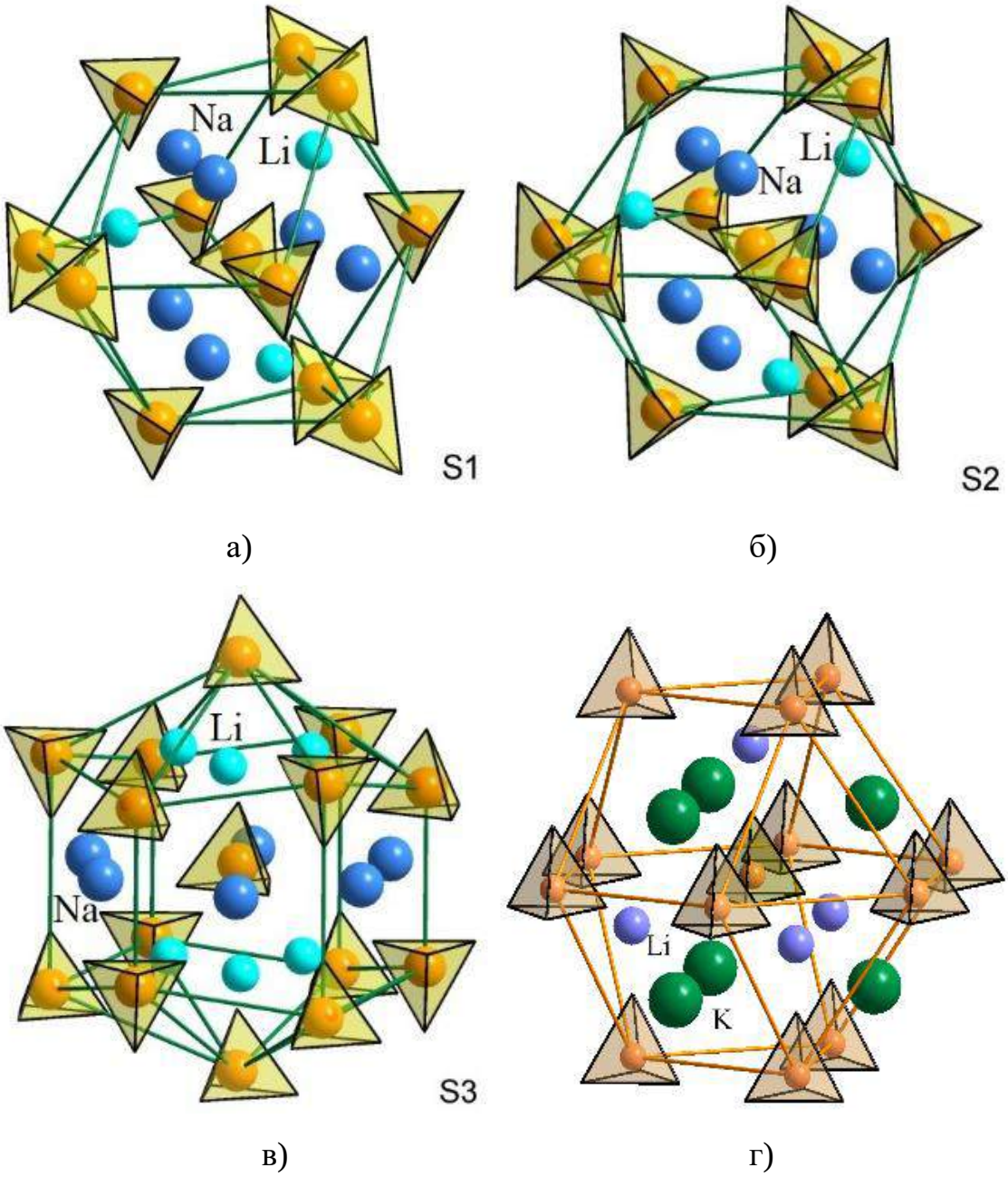
а)

б) в)

Рис. 1.28. Взаємне розташування структурних комплексів (а) та оточення іонів Na^+ (б) та Li^+ (в) у структурі кристалів ЛНС.
Приведено розташування структурно різних атомів сірки (S1, S2, S3) у елементарній комірці (суцільна лінія) [291].

Кристали ЛНС є одновісними та оптично додатними [219] ($n_x = n_y \neq n_z$ і $n_z > n_{x,y}$) (рис. 1.30). Спектральну залежність показника заломлення $n_i(\lambda)$ виміряно за кімнатної температури в діапазоні довжин хвилі від 450 до 750 нм. З рисунка бачимо, що дисперсія $n_i(\lambda)$ є нормальною ($\partial n/\partial\lambda < 0$). Характер дисперсії

звичайного та незвичайного показників заломлення є майже однаковим для всієї досліджуваної ділянки спектра.



а) б)

в) г)

Рис. 1.29. ДКО іонів $[SO_4]^{2-}$ (тетраедри в центрі) для атомів сірки S1 (а), S2 (б) та S3 (в) (див. табл. 3.2) в кристалах ЛНС та друге координаційне оточення іонів $[SO_4]^{2-}$ (г) в структурі ізоморфного кристала ЛКС [291].

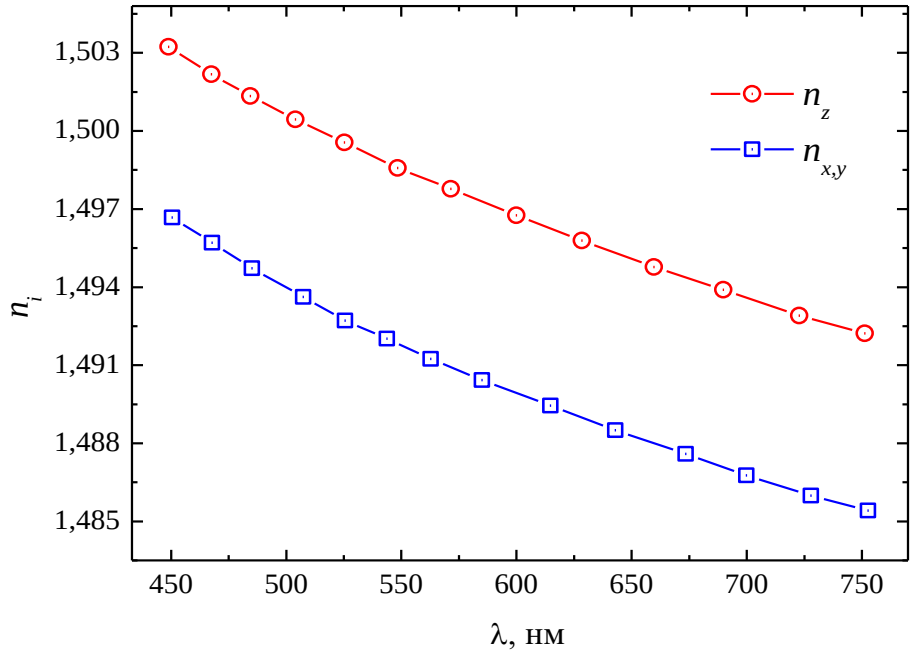


Рис. 1.30. Дисперсія показників заломлення кристалів $LiNaSO_4$ [291].

Таблиця 1.5

Коефіцієнти формули Зельмейєра для кристалів $LiNaSO_4$ за 294 К

Вісь i	$\lambda_{УФ,i}$, нм	B_i, 10^{-6} нм$^{-2}$	B'_i, 10^{-9} нм$^{-2}$	α_i, 10^{-24} см^3 (λ = 500 нм)	R_i, см^3/моль (λ = 500 нм)
x, y	68,93	102,50	10,37	5,756	14,512
z	63,60	122,50	12,41	5,821	14,688

Враховуючи адитивність часткових молярних рефракцій іонів [10] можна отримати значення

$$R_{Li^+} + R_{Na^+} + R_{SO_4^{2-}} \approx 0{,}2 + 0{,}7 + 14{,}5 = 15{,}4 \text{ см}^3,$$

що перевищує на 5% експериментальну рефракцію, розраховану з показників заломлення для λ = 500 нм, та усереднену за поляризацією світла (табл.1.7).

Аналізуючи рефрактивні параметри як досліджуваних кристалів сульфатів та цинкатів, так і інших ізоморфних до них кристалів, встановлено взаємозв’язок

між значеннями показників заломлення та двопроменезаломлення від іонного радіуса катіонів та аніонів (рис. 1.31) [290, 292].

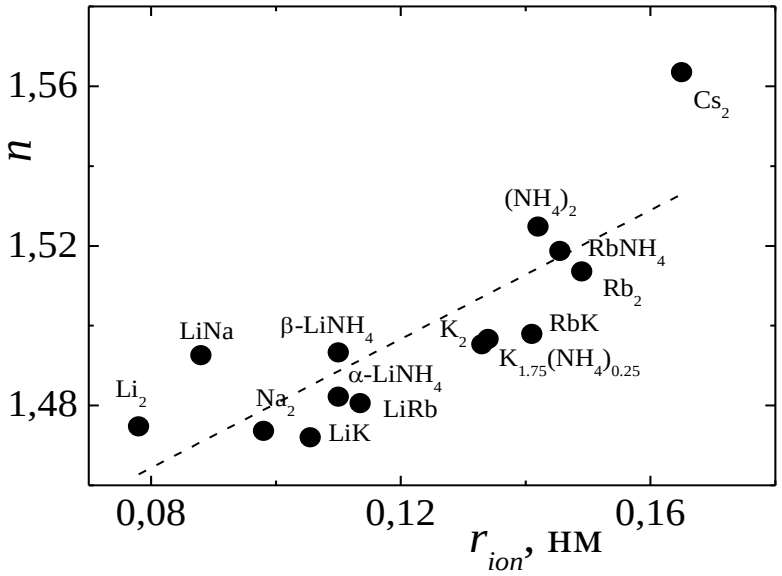


Рис. 1.31. Залежність усередненого показника заломлення (для λ = 589 нм) кристалів сульфатів від радіуса іонів [290, 292].

Зростання показників заломлення 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. Це спричиняє підвищення концентрація електронів у міжатомному просторі й зростання показника заломлення кристалів.

РЕЗУЛЬТАТИ І ВИСНОВКИ З РОЗДІЛУ 1

1. Проведено спектральні та температурні дослідження головних показників заломлення кристалів групи сульфатів та цинкатів. Встановлено, що в досліджуваному спектральному (300÷800 нм) та температурному інтервалах (77÷900 К) дисперсія $n_i(\lambda)$ нормальна і добре описується двоосциляторною формулою Зельмейєра. Розраховано рефракції, електронні поляризовності, параметри ефективних ультрафіолетових і інфрачервоних осциляторів.
2. З'ясовано, що друге координаційне оточення (ДКО) аніонів кристалів $LiNaSO_4$ та $LiNH_4SO_4$, пов'язаних з атомами S1 і S2, має вигляд дефектних гексагональних аналогів кубооктаедрів, тоді як для аніонів, що відповідають атомам S3 – деформованої гексагональної призми, навпроти базисних граней якої розміщенні додаткові аніони. В межах оточення катіони Li^+ займають відповідно тетраедричні, а NH_4^+ та Na^+ октаедричні порожнини. Високосиметричний вигляд ДКО аніонів у формі гексагонального аналога кубооктаедра вказує на іонність зв'язків у цих кристалах. Однак, незважаючи на загальні ознаки іонності, у зв'язках даних кристалів можна помітити більш виражену ковалентну складову.
3. Розраховано кількісний коефіцієнт A_{n-1}, який характеризує анізотропію електронної підсистеми кристалів. Показано, що висока оптична анізотропія кристалів може бути пов'язана з асиметрією, виявленою у ДКО структури**.**
4. Виявлено перетин кривих $n_x(\lambda)$ і $n_z(\lambda)$ нм для кристала α-ЛАС за температури 300 К та $\lambda_0 \approx 683$ нм, а для для кристалів $LiNH_4SO_4$ β-модифікації рівність показників заломлення $n_x(\lambda)$ і $n_y(\lambda)$ виявлено у короткохвильовій ділянці спектра. Це вказує на існування ізотропних точок в даних кристалах. Температурні вимірювання кута між оптичними осями додатково підтвердили наявність ізотропних точок.
5. Встановлено, що 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 кристалів $LiKSO_4$ до 1,5248 для кристалів

$(NH_4)_2SO_4$), анізотропного зміщення ефективних ультрафіолетових та інфрачервоних смуг поглинання, а також зміни відповідних ефективних сил осциляторів. Така зміна показників заломлення кристалів зумовлена зростанням їхнього середнього іонного радіуса, а отже і густини кристала, що спричиняє зростання поляризаційної дії катіонів та аніонів.

Розділ 2. Температурно-спектрально-баричні деформації оптичної індикатриси кристалів

2.1. Кристали групи хлороцинкатів

2.1.1. Двопроменезаломлення механічно вільних кристалів Rb_2ZnCl_4

Температурні дослідження Δn_i кристалів Rb_2ZnCl_4 методом Сенармона [70] виявили ФП з вихідної у несумірну, який супроводжується помітними змінами у поведінці Δn_i. Під час фазового переходу НФ–СФ відбувається стрибкоподібна зміна двопроменезаломлення, однак з незначними змінами $\delta(\Delta n_i)$ [323]. Для даного кристала також спостерігається температурний гістерезис ~ 1 К.

Кристали Rb_2ZnCl_4 є чистими сегнетоелектриками. Це підтверджує неперервне зростання спонтанної поляризації у випадку зниження температури [197].

На основі температурної залежності $\delta(\Delta n_c)$ у подвійному логарифмічному масштабі визначено критичний індекс β теорії Ландау для переходів 2-го роду: $\delta n_i \sim (T_i - T)^{2\beta}$. У всій ділянці існування НФ $\beta = 0{,}35 \pm 0{,}01$, окрім ділянки біля ФП ($T_i - T = 1{,}5$ К)

Температурні зміни двопроменезаломлення кристалів ТХЦР для $\lambda = 300$ нм показано на рис.2.1. Для вихідної фази: $d\Delta n_a/dT = 2{,}5\cdot10^{-6}\text{K}^{-1}$, $d\Delta n_b/dT = 10{,}3\cdot10^{-6}\text{K}^{-1}$ і $d\Delta n_c/dT = 12{,}3\cdot10^{-6}\text{K}^{-1}$. За температури ФП $T = 302$ К у *a*-напрямі величина температурної компоненти $d\Delta n_a/dT$ змінює знак, а у інших напрямках спостерігається злам кривих. Для НФ: $d\Delta n_a/dT = -6{,}1\cdot10^{-6}\text{K}^{-1}$, $d\Delta n_b/dT = 9{,}8\cdot10^{-6}\text{K}^{-1}$ і $d\Delta n_c/dT = 2{,}7\cdot10^{-6}\ \text{K}^{-1}$. Під час ФП за $T = 192$ К відбувається стрибок Δn_i: $\delta\Delta n_a = -5{,}0\cdot10^{-5}$, $\delta\Delta n_b = 3{,}0\cdot10^{-5}$ і $\delta\Delta n_c = 2{,}0\cdot10^{-5}$ [92], що підтверджує перший рід цього ФП. Подібний результат про тип дає вимірювання питомої теплоємності кристала Rb_2ZnCl_4.

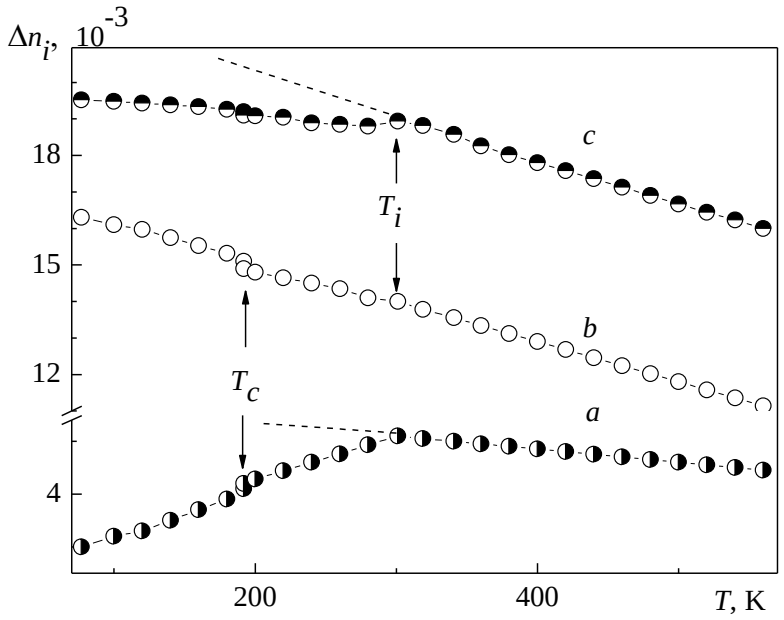


Рис.2.1. Температурна поведінка двопроменезаломлення кристалів ТХЦР для λ = 300 нм [92]

Температурні дослідження Δn_i та n_i в кристалі Rb_2ZnCl_4 дають змогу встановити вплив відпалу на температуру та характер ФП НФ–СФ. Для відпалених упродовж восьми годин кристалів дані параметри при цьому ФП змінюються стрибкоподібно. Для щойно приготованих зразків виявлено неперервну зміну Δn_i. Розмиття ФП з НФ в СФ спричинене наявністю великої кількості дефектів, а його протяжність по температурі записують так [15, 144, 168, 215]:

$$\Delta T = \left| \frac{f_p^{\omega}}{m^0(T)} \frac{\partial^2 F}{\partial T \partial m} \right|, \tag{2.1}$$

де F – густина фазових солітонів, f_p^{ω} – мінімальна сила взаємодії фазового солітона з центром прикріплення; $m^0(T)$ – рівноважна густина фазових солітонів, яку визначають з умови $\frac{\partial F}{\partial m} = 0$. У цьому інтервалі температур спостерігається закріплення фазових солітонів як дефектами кристалічної ґратки, а також фронтальний рух фазових солітонів, утворюючи при цьому ділянки з неоднаковою густиною фазових солітонів і бічний рух дефектів ґратки. Маємо факт співіснування двох фаз: сумірної та несумірної.

Температурна протяжність існування фазових солітонів під час нагрівання (індекс *c*) і охолодження (індекс *h*) розраховується так:

$$m^h(T) = m^0(T_c - \Delta T);\ m^c(T) = m^0(T_c + \Delta T). \qquad (2.2)$$

У кристалі Rb_2ZnCl_4 величина температурного гістерезису під час фазових переходів становить ~ 3 К (рис. 2.2), що зумовлено закріпленням фазових солітонів на дефектах ґратки і фронтальним рухом фазових солітонів. ФП у НФ у випадку нагрівання кристала відбувається за температури 195 К, а при пониженні температури – за 191 К. У сумірній фазі густина солітонів $m = 0$.

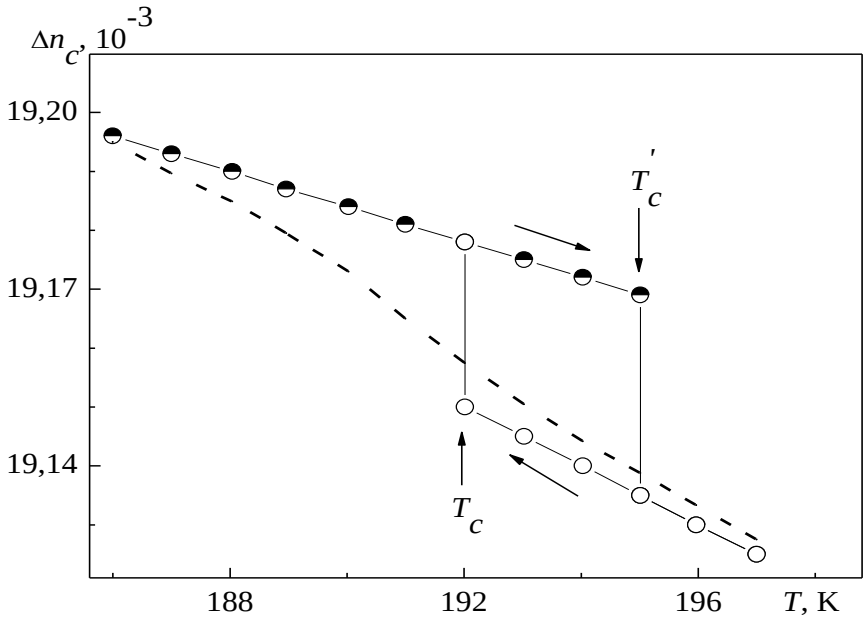


Рис. 2.2. Температурна залежність двопроменезаломлення кристалів ТХЦР для λ = 300 нм в околі ФП НФ–СФ для відпаленого (суцільні лінії) та невідпаленого (пунктирна лінія) зразків (стрілками показано напрям зміни температури) [82].

За деякої температури T_c' $\left((T_c' - T_c) \geq 0\right)$ кристал стає «ніби перегрітим».

При цьому починають різко утворюватися фазові солітони і відбувається їх рух по всьому об’єму кристалічної ґратки. Значна кількість дефектів перешкоджає різкому тепловому зростанню кількості доменних стінок і їхньому руху по кристалу, і це призводить до розмиття фазового переходу в інтервалі ΔT.

2.1.2. Вплив одновісних тисків на двопроменезаломлення кристалів Rb_2ZnCl_4

Одновісні тиски дають можливість простежити зміну фізичних характеристик кристалів під час ФП, зміну температурних точок ФП, рухливість та деформацію солітонної структури у НФ, а також особливості баричної деформації оптичної індикатриси різних ізоморфних кристалів.

Розглянемо баричні зміни двопроменезаломлення кристалів Rb_2ZnCl_4.

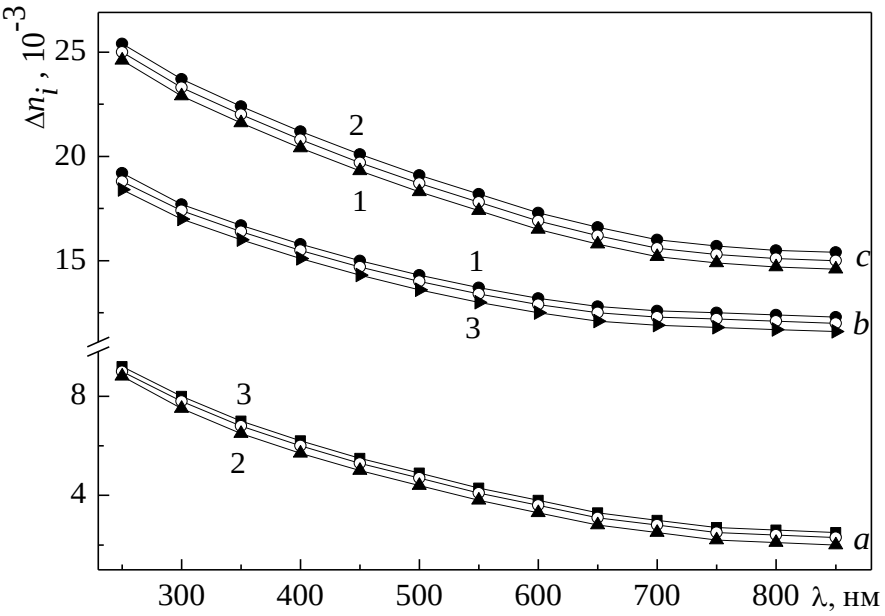


Рис. 2.3. Дисперсія двопроменезаломлення механічно вільних (світлі точки) і одновісно навантажених (темні точки) кристалів ТХЦР за кімнатної температури: 1 – σ_a = 200 бар; 2 – σ_b = 200 бар; 3 – σ_c = 200 бар [15].

Виявлено, що у кристалах ТХЦР одновісні напруження не впливають на дисперсію та температурний хід Δn_i, а лише змінюють його абсолютне значення (рис. 2.3 та рис. 2.4). Двопроменезаломлення цих кристалів чутливе до дії одновісного механічного навантаження уздовж головних кристалооптичних напрямів (табл.2.1) [15, 231].

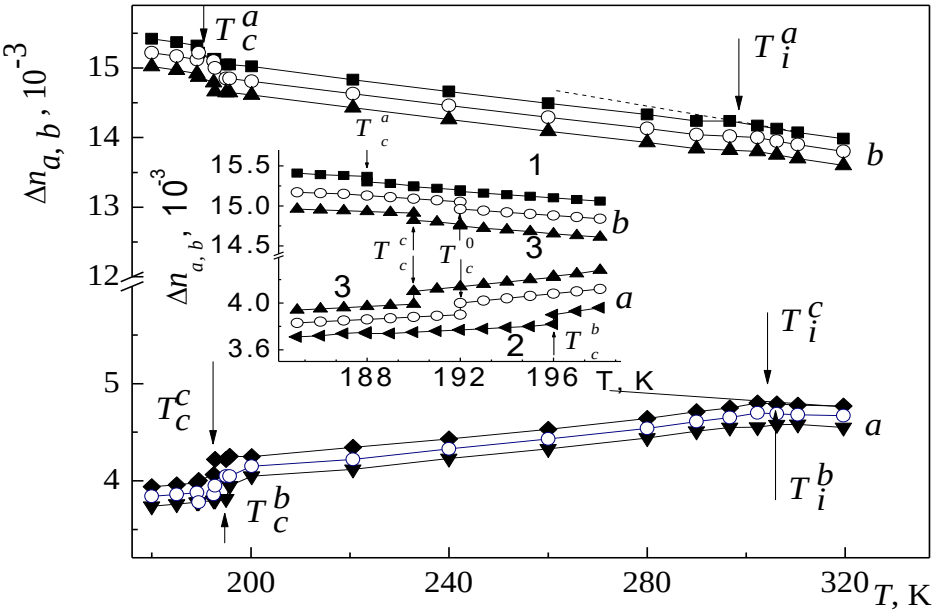


Рис. 2.4. Температурна поведінка Δn (для λ = 500 нм) механічно вільного (світлі точки) та одновісно навантаженого (темні точки) кристала кристалів ТХЦР (1 – σ_a = 200 бар; 2 – σ_b = 200 бар; 3 – σ_c = 200 бар). Нижні індекси біля температури – тип фазового переходу; верхні – кристалооптичний напрям одновісного стискання. На вставці – температурна зміна двопроменезаломлення в околі ФП НФ-СФ [15].

Таблиця 2.1

Залежність коефіцієнтів ($-d\Delta n_i/dT$, $\times 10^{-6}$ K^{-1}) кристалів Rb_2ZnCl_4 від одновісних тисків різної геометрії для λ = 500 нм

світло	σ = 0	σ_a = 200 бар	σ_b = 200 бар	σ_z = 200 бар
	сегнетофаза			
a	-3,9	-3,9	-3,9	-3,9
b	7,8	7,8	7,8	7,8
c	2,0	2,0	2,0	2,0
	несумірна фаза			
a	-6,1	-	-7,8	-7,9
b	9,8	10,1	-	11,2
c	2,7	4,0	3,2	-
	парафаза			
a	2,5	2,5	2,5	2,5
b	10,3	10,3	10,3	10,3
c	12,3	12,3	12,3	12,3

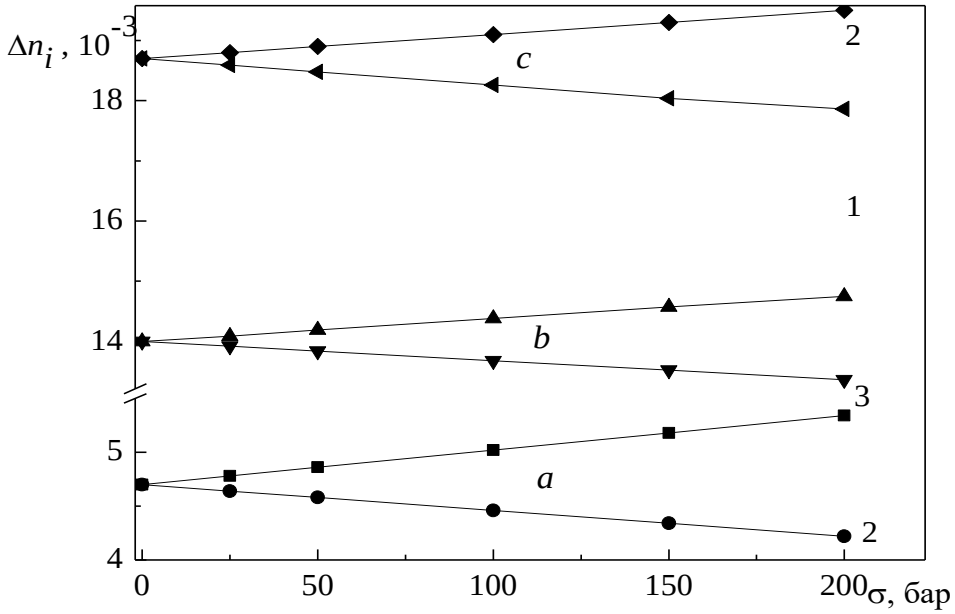


Рис. 2.5. Барична зміна двопроменезаломлення кристалів Rb_2ZnCl_4 за T=293К: 1 – σ_a; 2 – σ_b; 3 – σ_c [15].

У НФ одновісні напруження збільшують температурну чутливість Δn_i. Для механічно затиснутого кристала стрибкоподібні зміни Δn_i за ФП НФ-СФ дещо менші, ніж для механічно вільного: $\delta\Delta n_a$ = – 4,2·10^{-5} та – 4,5·10^{-5} для σ_b та σ_c = 200 бар, відповідно; $\delta\Delta n_b$ = 1,8·10^{-5} та 1,9·10^{-5} для σ_c та σ_a = 200 бар, відповідно, $\delta\Delta n_c$ = 1,9·10^{-5} та 1,8·10^{-5} для σ_b та σ_a = 200 бар, відповідно (рис. 2.4, вставка).

З рис.2.5 видно, що у кристалі Rb_2ZnCl_4 можна індукувати одновісний стан у певному напрямі. Екстраполяцією прямих $\Delta n_i = f(\sigma_m)$ установлено, що за тисків $\sigma_a \sim 587$ кбар можлива рівність $\Delta n_b \sim \Delta n_c \sim 10{,}31\cdot10^{-3}$.

Для механічно вільного кристала ТХЦР виконується таке співвідношення між показниками заломлення $n_a > n_c > n_b$, тому з рівності $\Delta n_b(\sigma_a) = \Delta n_c(\sigma_b)$ для деформованого кристала ТХЦР випливає співвідношення: $n_a - n_c = n_a - n_b$ або $n_c = n_b$.

2.1.3. Двопроменезаломлюючі властивості кристалів K_2ZnCl_4

Для кристала K_2ZnCl_4 залежність $\Delta n_i(T)$ має лінійний характер [20, 25] майже у всьому температурному інтервалі (77–1000 К).

На рис. 2.6 показано залежності $\Delta n_i(T)$ кристалів K_2ZnCl_4 для зразків відпалених упродовж 10 годин за температури T ~ 380 К. У парафазі: $d\Delta n_a/dT$ = 5,1·10^{-6} К$^{-1}$, $d\Delta n_b/dT$ = 9,0·10^{-6} К$^{-1}$ і $d\Delta n_c/dT$ = 8,2·10^{-6} К$^{-1}$. Спостерігається злам кривих $\Delta n_i(T)$ за ФП параелектрична–несумірна. У НФ у всіх напрямах маємо зменшення $d\Delta n/dT$: $d\Delta n_a/dT$ = 1,5·10^{-6} К$^{-1}$, $d\Delta n_b/dT$ = 6,0·10^{-6} К$^{-1}$ і $d\Delta n_c/dT$ = 5,1·10^{-6} К$^{-1}$. ФП з НФ у СФ супроводжується стрибком зміни Δn_i: $\delta\Delta n_a$ = –3,9·10^{-5}, $\delta\Delta n_b$ = 5,2·10^{-5} і $\delta\Delta n_c$ = 9,1·10^{-5} [29, 93].

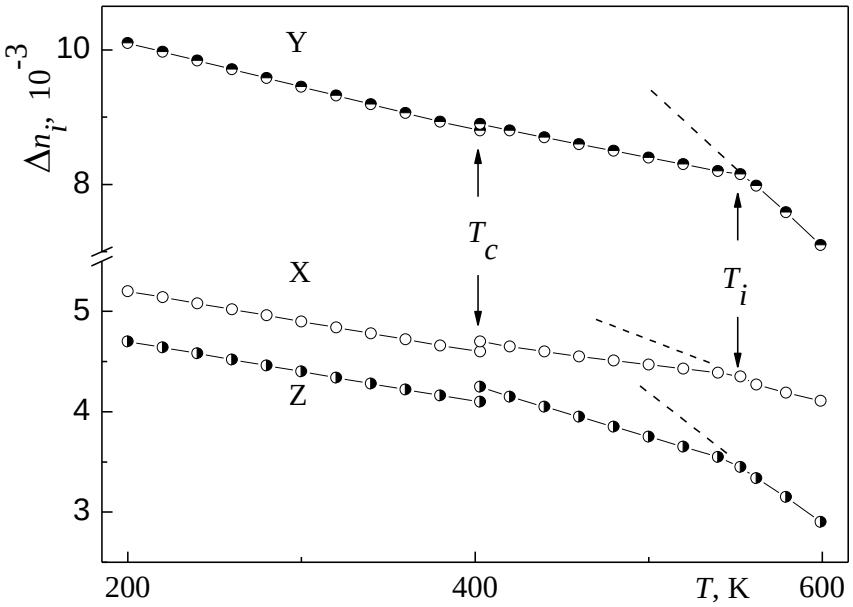


Рис. 2.6. Температурна поведінка двопроменезаломлення кристала K_2ZnCl_4 для λ = 500нм [29].

Для даного кристала також спостерігаються гістерезисні явища. Під час ФП НФ – СФ у випадку охолодження зразків виявлено температурний гістерезис ~ 2,5 К. Для відпалених зразків величина гістерезису зменшується. Дефекти типу «кристалізаційна вода», які є основними дефектами в кристалах ТХЦК, повністю зникають при відпалі кристала упродовж 10 годин [254, 338].

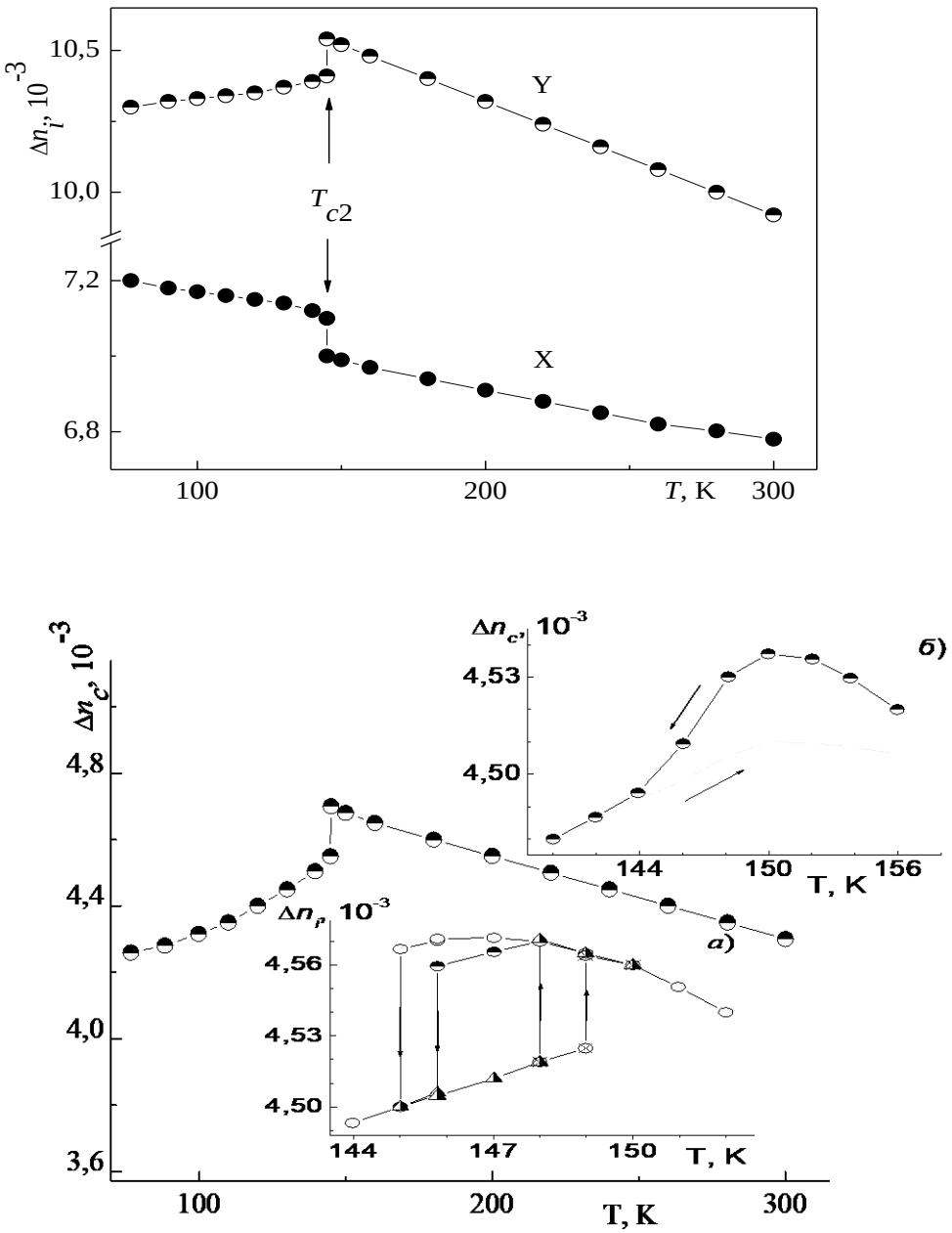


Рис. 2.7. Низькотемпературна поведінка Δn ТХЦК для λ = 300 нм. На вставці: температурна залежність Δn_c в околі ФП для відпаленого упродовж п’яти годин (*а*) та невідпаленого (*б*) зразків [91,93].

Під час ФП (*mm*2 → *m*) виявили стрибкоподібні зміни Δn_i: $\delta\Delta n_a = 4{,}0\cdot10^{-4}$, $\delta\Delta n_b = 8{,}2\cdot10^{-4}$ і $\delta\Delta n_c = 4{,}1\cdot10^{-4}$ (рис. 2.7), що свідчить про ФП першого роду [91]. Зразки були відпалені у парафазі впродовж п’яти годин. На вставці рис. 2.7 бачимо, що для невідпалених зразків гістерезис розширений на 0,7 К, а Δn_i зменшені на $0{,}8\cdot10^{-5}$ порівняно зі зразками, відпаленими впродовж п’яти годин. Для невідпалених зразків ФП з сегнетофази у низькотемпературну фазу не

супроводжується стрибком Δn_i. На ділянці 143–147 К виникає *S*-подібна аномалія у поведінці Δn_i, яка у випадку нагрівання розмивається.

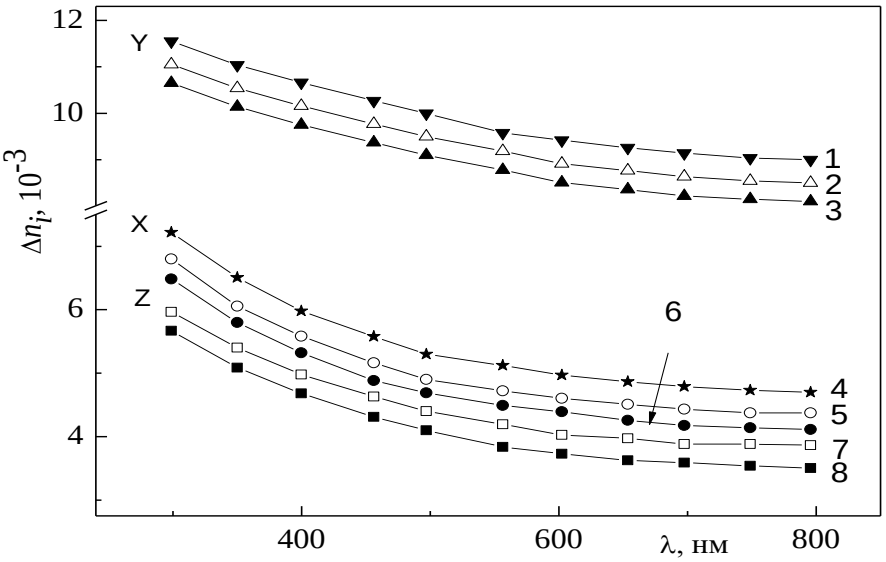


Рис. 2.8. Дисперсія двопроменезаломлення кристалів ТХЦК за кімнатної температури для трьох напрямів поширення світлового пучка *X, Y, Z* механічно вільного (світлі точки) і механічно навантаженого (темні точки) кристала: *1* – Δn_y під дією напруження σ_x; *2* – Δn_y механічно вільного кристала; *3* – Δn_y під впливом σ_z; *4* – Δn_x під впливом σ_z; *5* – Δn_x механічно вільного кристала; *6* – Δn_z під впливом σ_y; *7* – Δn_z механічно вільного кристала; *8* – Δn_z під впливом σ_x; (усі тиски 200 бар) [304].

У кристалах K_2ZnCl_4, як і в Rb_2ZnCl_4, значні гістерезисні явища і розмиття аномалій низки фізичних властивостей під час переходу з НФ в СФ пояснюють наявністю в сумірній фазі в околі T_{c1} залишкових фазових солітонів, що закріплюються дефектами кристалічної ґратки, в тому числі такими як дефекти типу «кристалізаційна вода».

Розмиття низькотемпературного ФП зумовлене існуванням в кристалах ТХЦК фазових солітонів аж до температури T =145 К, і це спричиняє гістерезис в бік сегнетофази.

Дисперсію Δn_i кристала ТХЦК за кімнатної температури для трьох кристалофізичних напрямів і різних значень одновісного напруження показано на рис. 2.8 [15, 295]. Установлено, що Δn_i кристалів ТХЦК є чутливим до дії

одновісних тисків вздовж головних кристалофізичних напрямів. Одновісні напруження σ вздовж одного напряму спричиняють різні за знаком і величиною зміни двопроменезаломлення у двох інших напрямах. Дисперсія $\Delta n_i(\lambda)$ у випадку дії одновісних напружень зменшується (табл. 2.2).

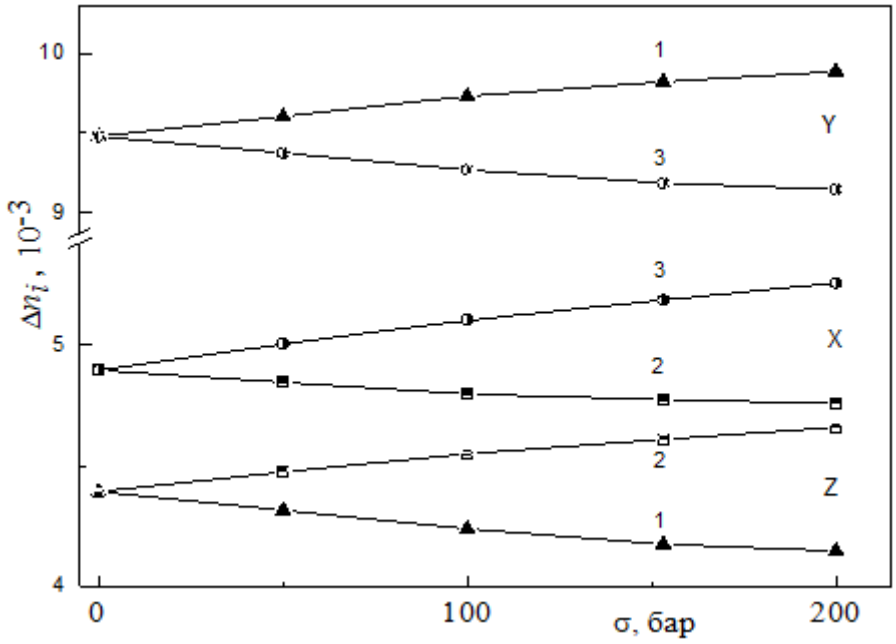


Рис. 2.9. Барична зміна двопроменезаломлення кристалів ТХЦК за кімнатної температури і довжини світлової хвилі λ = 500 нм для трьох кристалофізичних напрямів *X*, *Y*, *Z*;
1 – σ_x, *2* – σ_y, *3* – σ_z [304].

Таблиця 2.2

Баричні зміни дисперсіїї двопроменезаломлення кристалів K_2ZnCl_4 ($-d\Delta n_i/d\lambda$, $\times 10^{-6}$ нм$^{-1}$) за T=293 К

Довжина світлової хвилі	Напрям світла	Тиск			
		σ_m = 0 бар	σ_z = 100 бар	σ_y = 100 бар	σ_x = 100 бар
λ=400 нм	X	9,42	8,53	8,96	–
	Y	7,88	7,63	–	7,68
	Z	8,01	–	7,97	7,73
λ=700 нм	X	1,07	1,03	1,08	–
	Y	2,25	2,23	–	2,16
	Z	1,32	–	1,28	1,11

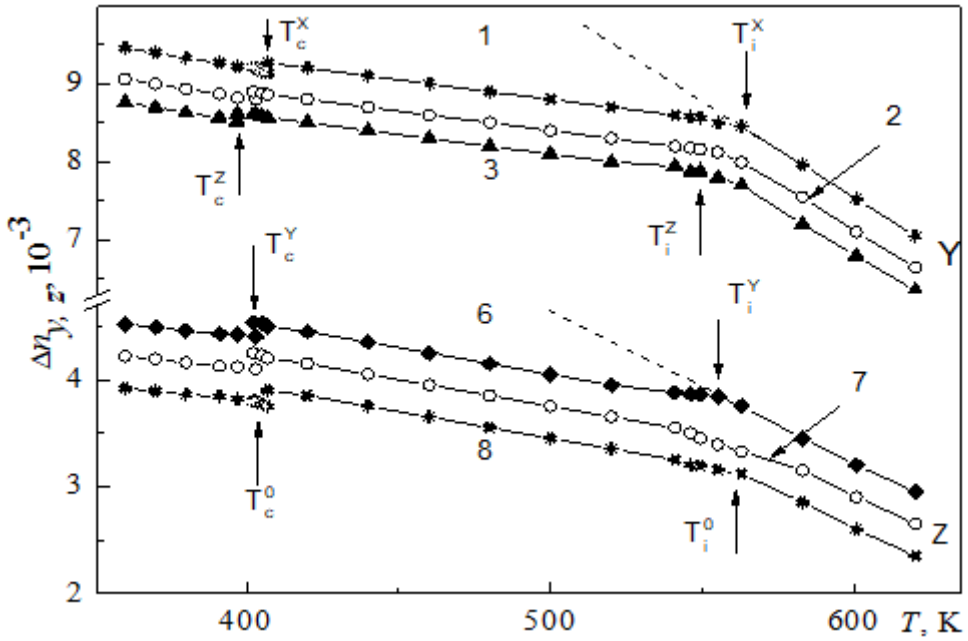


Рис. 2.10. Температурна поведінка двопроменезаломлення механічно вільного (світлі точки) та одновісно навантаженого (темні точки) кристала ТХЦК для λ = 500 нм. Світлі точки – механічно вільний кристал, темні точки – механічно затиснутий кристал; *1* – Δn_y під впливом напруження σ_x; *2* – Δn_y механічно вільного кристала; *1* – Δn_y під впливом σ_z; *6* – Δn_z під впливом σ_y; *7* – Δn_z механічно вільного кристала; *8* – Δn_z під впливом σ_x; (усі результати для тисків величиною 200 бар) (індекси вгорі вказують напрям одновісного тиску) [15].

Баричні залежності Δn_i кристалів ТХЦК ілюструє рис. 2.9 [296, 301]: $\delta(\Delta n_x) = 3{,}5\cdot10^{-4}$ і $-1{,}8\cdot10^{-4}$ (для σ_z і σ_y = 200 бар, відповідно), $\delta(\Delta n_y) = 4{,}8\cdot10^{-4}$ і $-4{,}3\cdot10^{-4}$ (для σ_x і σ_z = 200 бар), і $\delta(\Delta n_z) = 1{,}6\cdot10^{-4}$ і $-2{,}1\times10^{-4}$ (для σ_y і σ_x = 200 бар, відповідно).

Розв’язавши рівняння

$$\Delta n_z\,(\sigma_y = 0) + a\sigma_y = \Delta n_x\,(\sigma_y = 0) - b\sigma_y, \qquad (2.3)$$

де a і b – коефіцієнти баричної зміни двопроменезаломлення вздовж Z- і X-напрямків, відповідно, та екстраполяцією прямих $\Delta n_i = f(\sigma_m)$ установлено, що за тисків $\sigma_y \sim$ 280 кбар у кристалі K_2ZnCl_4 матиме місце рівність $\Delta n_x \sim \Delta n_z \sim 4{,}726\cdot10^{-3}$, що вказує на можливість існування при таких тисках “псевдоізотропної точки”.

Температурні залежності Δn_i кристалів K_2ZnCl_4 для різних значень одновісного тиску зображено на рис. 2.10. Встановлено, що одновісні напруження не змінюють характер поведінки температурних залежностей Δn_i, а лише здійснюють прирости Δn_i. Для всіх температурних фаз залежність $\Delta n_i(T)$ є практично лінійною. У табл. 2.3 наведено температурні коефіцієнти змін Δn_i у цих фазах.

Таблиця 2.3

Температурні коефіцієнти зміни двопроменезаломлення кристалів ТХЦК ($-d\Delta n_i/dT$, $\times 10^{-6}$ K^{-1}) для λ = 500 нм для одновісних тисків різної геометрії

Світло	σ = 0	σ_x = 200 бар	σ_y = 200 бар	σ_z = 200 бар
	Парафаза			
X	5,1	-	4,9	5,1
Y	9,0	9,1	-	8,8
Z	8,2	8,1	8,0	-
	несумірна фаза			
X	1,5	-	1,8	1,9
Y	6,0	6,1	-	6,2
Z	5,1	5,0	5,2	-
	сегнетофаза			
X	1,8	-	1,6	1,7
Y	6,4	6,1	-	6,3
Z	3,2	3,0	3,0	-

Лише в ділянці несумірної фази виявлені температурні відмінності у поведінці $\Delta n_i(\sigma)$ для механічно вільного та затиснутого зразків: одновісні тиски насамперед збільшують температурну чутливість двопроменезаломлення. За температури T_{c1} (ФП I роду з несумірної у сумірну фази) виявлено стрибкоподібні зміни Δn_i: $\delta\Delta n_x = 2{,}9\cdot10^{-4}$, $\delta\Delta n_y = 1{,}2\cdot10^{-4}$ і $\delta\Delta n_c = 1{,}1\cdot10^{-4}$. Величини цих стрибків зменшуються при одновісному навантаженні на кристал: $\delta\Delta n_x = 2{,}2\cdot10^{-4}$ і $2{,}5\cdot10^{-4}$ для σ_y і σ_z = 200 бар, відповідно; $\delta\Delta n_y = 1{,}0\cdot10^{-4}$ і $0{,}9\cdot10^{-4}$ для σ_z і σ_x = 200 бар, відповідно, і $\delta\Delta n_z = 0{,}9\cdot10^{-4}$ і $0{,}8\cdot10^{-4}$ для σ_y і σ_x = 200 бар, відповідно [15, 301].

2.2. Двопроменезаломлюючі властивості одновісно навантажених кристалів K_2SO_4

Кристал K_2SO_4 за кімнатної температури – оптично двовісний додатний. В діапазоні 300–850 К кристал двічі переходить в оптично одновісний стан, не позв'язаний зі структурними змінами. При нагріванні кристала кут $2V$ збільшується і при температурі 540 К становить 90° (змінюється оптичний знак кристала з додатного на від'ємний), а далі зменшується, і за температури 617 К він стає оптично одновісним і від'ємним з оптичною віссю, яка спрямована вздовж осі *Y*. При подальшому нагріванні кристал СК знову стає оптично одновісним (за температури 700 К), однак його оптична вісь є напрямленою вздовж осі *X*. Найрізкіші зміни $2V(T)$ (dV/dT = 7÷9 град·К$^{-1}$) відбуваються у ділянках обох точок інверсії двопроменезаломлення.

Раніше [15, 96] були проведені спектральні дослідження $\Delta n_i(T)$ і показано, що до високотемпературного ФП у сегнетоеластичній фазі поведінка $\Delta n_i(T)$ є майже лінійною для всіх кристалооптичних напрямів. Сегнетоеластичний ФП супроводжується стрімкими, але не стрибкоподібними, змінами Δn_i. Відсутність чіткого стрибка у змінах двопроменезаломлення, що є характерним для інших кристалів групи A_2BX_4, є ще одним підтвердженням того, що ФП в кристалі K_2SO_4 є ФП першого роду з внесками другого роду. Ділянка різких змін Δn_i ($d\Delta n_{x,y}/dT$= –5,0·10^{-4} К$^{-1}$) становить 7 К і відповідає проміжній фазі.

По температурних залежностях $\Delta n_i(T)$ для низки довжин хвиль встановлено «ізоспектральний» характер ізотропних точок у СК, або точок з дуже великим значенням $d\lambda_0/dT \rightarrow \infty$. «Ізоспектральна» ізотропна точка у *X*-напрямі виникає за температури 700 К, а в *Y*-напрямі $\Delta n_y(\lambda) = 0$ – за температури 617 К, причому одночасно для всього спектрального діапазону.

Такий «ізоспектральний» характер ізотропних точок можна пов'язати зі відповідною температурною поведінкою параметрів УФ та ІЧ осциляторів, що формують дисперсійні та температурні зміни показників заломлення, а не зі структурними перетвореннями. Структурні перетворення привели б оптичної

ізотропності для усіх напрямів. У цьому кристалі реалізується найпростіший і найочевидніший випадок, коли у проміжку між 540К і 860К виконується рівність параметрів $B_{1i} \sim B_{1j}$, $B_{2i} \sim B_{2j}$, $\lambda_{oi} \sim \lambda_{oj}$.

Рис. 2.11 ілюструє дисперсію $\Delta n_i(\lambda)$ кристала СК в умовах одновісного стискання σ_m, а у табл. 2.4 наведені відповідні величини баричних дисперсійних змін.

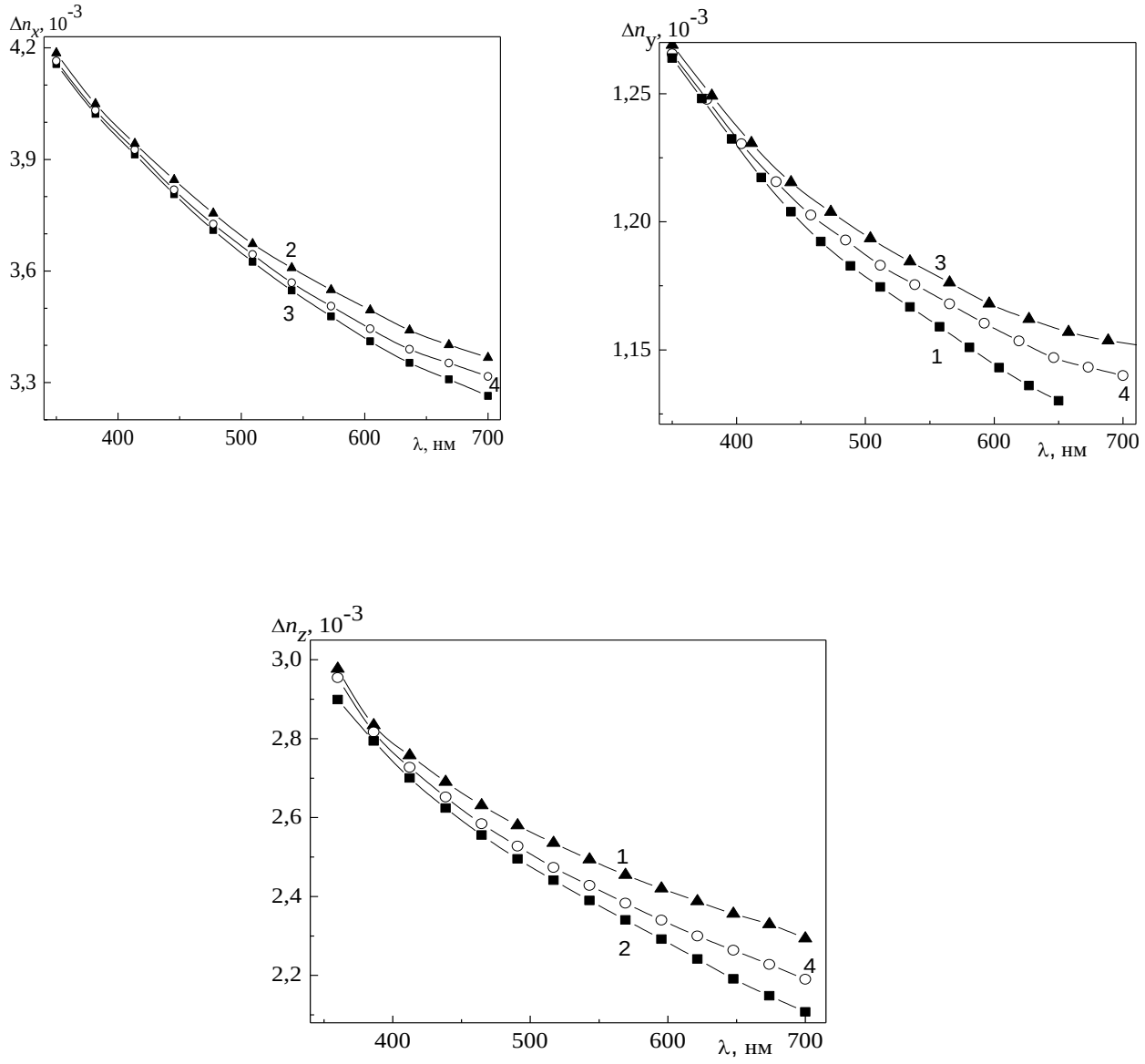


Рис. 2.11. Спектральна залежність двопроменезаломлення одновісно навантажених кристалів K_2SO_4 за температури T=293К:
1 – σ_x = 200 бар; 2 – σ_y = 200 бар; 3 – σ_z = 200 бар, 4– σ_i = 0 бар [86].

Таблиця 2.4

Дисперсія двопроменезаломлення і показників заломлення кристалів СК (- $d\Delta n_i/d\lambda$, - $dn_i/d\lambda$), 10^{-4} нм$^{-1}$) за T=293К та різних напрямів механічного одновісного навантаження

Тиск	σ_m = 0 бар		σ_x = 100 бар		σ_y = 100 бар		σ_z = 100 бар	
	$d\Delta n_i/d\lambda$	$dn_i/d\lambda$	$d\Delta n_i/d\lambda$	$dn_i/d\lambda$	$d\Delta n_i/d\lambda$	$dn_i/d\lambda$	$d\Delta n_i/d\lambda$	$dn_i/d\lambda$
Напрям світла	λ = 400 нм							
X	3,16	22,5	–	–	3,16	22,97	3,35	22,95
Y	0,60	23,7	0,56	23,82	–	–	0,64	22,95
Z	3,45	21,8	2,98	21,14	3,61	21,20	–	–
	λ = 700 нм							
X	0,56	3,11	–	–	0,58	3,18	0,47	3,18
Y	0,12	2,62	0,10	2,25	–	–	0,12	3,28
Z	0,94	2,5	0,78	2,25	0,94	2,22	–	–

Для кристалів K_2SO_4 Δn_i досить чутливе і майже лінійно змінюється під дією одновісних тисків [15, 86, 112, 123] (рис. 2.12).

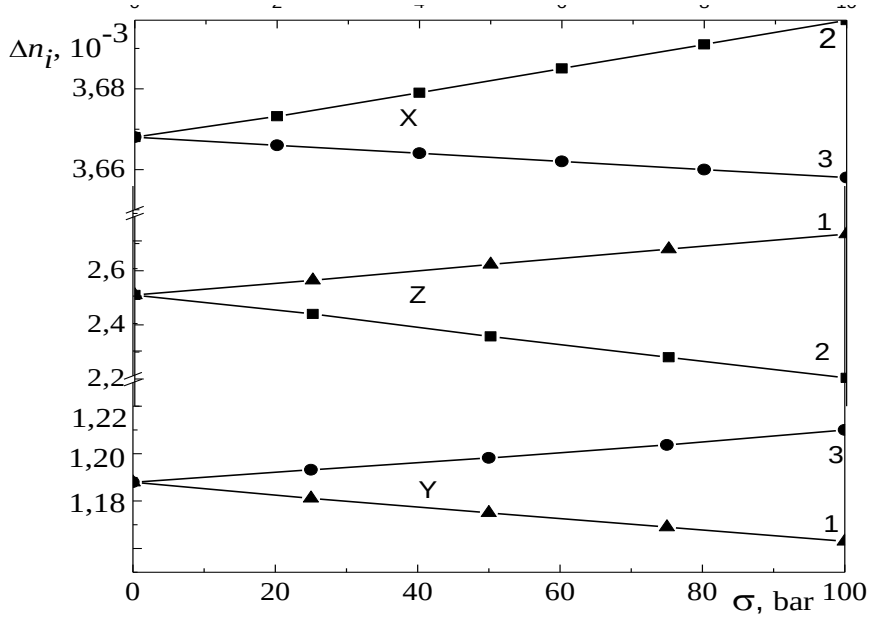


Рис. 2.12. Барична зміна двопроменезаломлення кристалів K_2SO_4 для λ = 500 нм за T=293К: 1 – σ_x, 2 – σ_y, 3 – σ_z [86].

Встановлено, що одновісне навантаження вздовж осі X спричиняє зростання Δn_z і зменшення Δn_y; вздовж осі Y – Δn_z зменшується, а Δn_x збільшується і для одновісного навантаження уздовж осі Z – Δn_x зменшується, а Δn_y збільшується. Аналізуючи отримані результати змін $\Delta n_i(\sigma)$, і врахувавши справедливе для кристала СК співвідношення між показниками заломлення та двопроменезаломленнями, а саме $n_x > n_z > n_y$ та $\Delta n_x = n_z - n_y$, $\Delta n_y = n_x - n_z$ і $\Delta n_z = n_x - n_y$, можна стверджувати, що під впливом одновісного механічного тиску σ анізотропія оптичної індикатриси даного кристала зростає.

Одночасне прикладання тисків σ_x і σ_z зменшує Δn_x і збільшує Δn_z, а одночасне прикладання тисків σ_y і σ_z зменшує Δn_z і збільшує Δn_y (рис. 2.12). На основі екстраполяції залежностей $\Delta n_i = f(\sigma_m)$ або розв'язування рівняння типу (2.3), визначено, що тиски $\sigma_z \sim \sigma_x \sim 1{,}66$ кбар приводять до рівності двопроменезаломлення у напрямках Z та X: $\Delta n_z \sim \Delta n_x \sim 3{,}49 \cdot 10^{-3}$, а за одновісних тисків $\sigma_z \sim \sigma_y \sim 293$ бар в кристалі спостерігатиметься рівність $\Delta n_z \sim \Delta n_y \sim 1{,}25 \cdot 10^{-3}$, що відповідатиме новим ізотропним станам цього кристала. Для першої ізотропної точки виконуватиметься $n_x \sim n_z$, оскільки для кристала СК $\Delta n_x(\sigma_z) = n_z - n_y \sim \Delta n_z(\sigma_x) = n_x - n_y$. Відповідно, друга ізотропна точка існуватиме за умови $n_y \sim n_z$. Отже, під дією одновісного навантаження σ_z, σ_x та σ_y різної величини в кристалі СК можна індукувати нові ізотропні точки.

На рис. 2.13 показано температурні залежності Δn_i кристала СК під дією одновісного тиску. Для даного кристала, як і для інших кристалів даної групи, також виконується закономірність: одновісні напруження вздовж взаємно-перпендикулярних напрямів спричиняють різні за величиною і знаком зміни Δn_i. Під впливом одновісних напружень криві $\Delta n_i(T)$ якісно не змінюються, лише простежується незначна зміна величини дисперсії $\partial \Delta n_i / \partial \lambda$ [294].

Одновісні напруження, не змінюючи характеру залежностей $\Delta n_i(T)$, значно впливають на точку ФП з ПФ в СФ: тиск $\sigma_x = 200$ бар зміщує точку ФП в область вищих температур ($T_c^X = 863{,}1$ K), а тиск вздовж осей Y і Z – в область нижчих температур ($T_c^Y = 858{,}1$ K і $T_c^Z = 858{,}2$ K) (рис. 2.18).

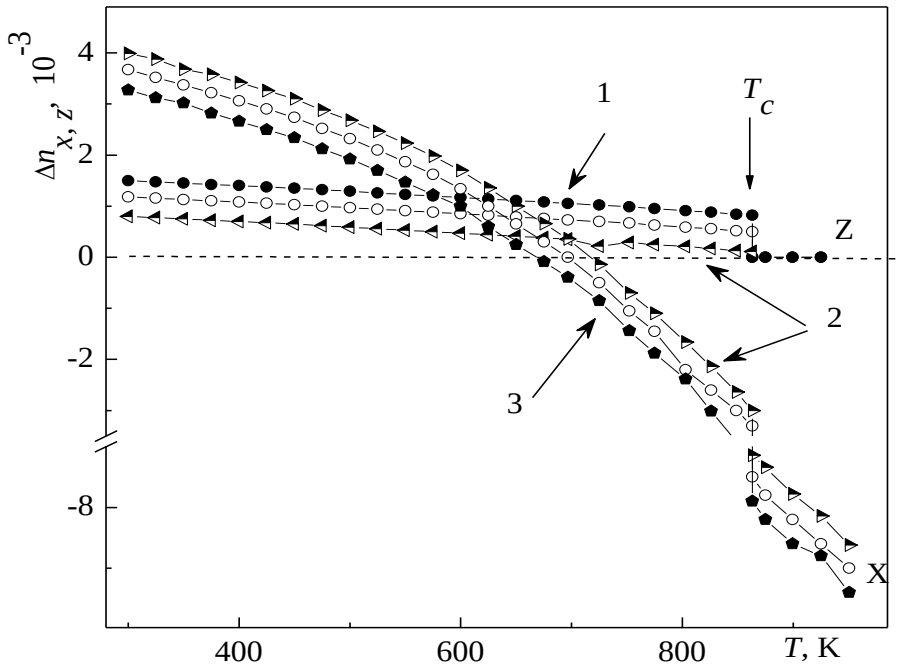


Рис. 2.13. Температурна поведінка двопроменезаломлення $\Delta n_{x,z}$ кристалів СК для різних напрямів одновісного тиску:
1 – σ_x = 200 бар; 2 – σ_y = 200 бар; 3 – σ_z = 200 бар [112].

Сумуючи коефіцієнти баричного зміщення точки ФП внаслідок дії одновісних тисків вздовж трьох взаємно перпендикулярних напрямів, отримаємо загальний коефіцієнт, який можна вважати аналогом гідростатичного [15, 86]:

$$\frac{\partial T_c}{\partial \sigma_m} = \frac{\partial T_c}{\partial \sigma_X} + \frac{\partial T_c}{\partial \sigma_Y} + \frac{\partial T_c}{\partial \sigma_Z} = +0{,}0155 - 0{,}009 - 0{,}0095 = -0{,}003\,\text{К/бар}.$$

Поведінка $\Delta n_i(T)$ кристала СК в області ФП вказує на поєднання у ньому характеристик переходів 1-го і 2-го роду. Двопроменезаломлення зазнає значних змін у проміжній температурній фазі (853 К – 860 К, $\Delta T_{\text{пром}}$ = 7 К), існування якої зумовлене поетапним процесом впорядкування орієнтації тетраедрів при пониженні температури, тобто сукупністю відносно пов’язаних між собою частково або повністю упорядкованих фаз.

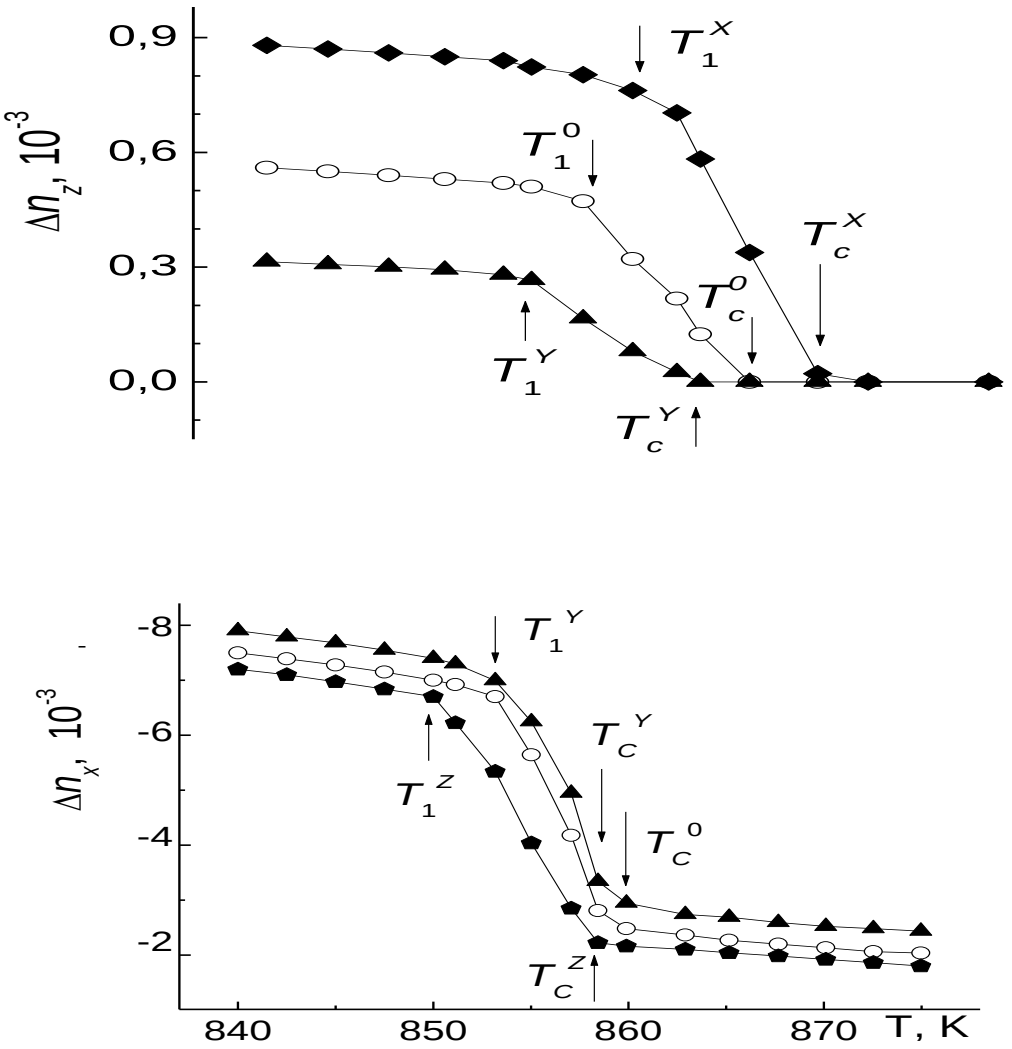


Рис. 2.14. Температурна поведінка Δn_i СК в околі сегнетоеластичного ФП для λ = 500 нм і різних напрямів одновісного тиску: 1 – σ_x = 200 бар; 2 – σ_y = 200 бар; 3 – σ_z = 200 бар [112].

Встановлено, що одновісні напруження впливають як на точки ФП, так і на температурний інтервал існування даної проміжної фази: одновісне навантаження σ_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 σ_y = 200 бар вона існує в інтервалі 850,7 К – 858 К ($\Delta T_{\text{пром}}$ = 7,3 К); за тисків σ_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).

2.3. Барична поведінка двопроменезаломлення кристалів сульфат амонію

Дисперсія двопроменезаломлення Δn_i кристала $(NH_4)_2SO_4$ за T=293К для трьох кристалооптичних напрямів є нормальна ($d\Delta n_i/d\lambda < 0$), а двопроменезаломлення Δn_i володіє значною анізотропією. Це виключає існування ізотропних точок в даному кристалі за нормальних умов [15, 113].

Одновісні тиски σ_X і σ_Y ведуть до різних за величиною змін величин двопроменезаломлення Δn_Z: $\delta(\Delta n_Z) = 1{,}225\cdot10^{-4}$ і $0{,}860\cdot10^{-4}$ (σ_X = 100 бар) і $\delta(\Delta n_Z) = -0{,}830\cdot10^{-4}$ і $-0{,}561\cdot10^{-4}$ (σ_Y = 100 бар) для λ = 400 і 700 нм, відповідно (рис. 2.15). Для напрямку Z криві $\Delta n(\lambda)$ під впливом тиску якісно не змінюються, однак їх дисперсія і величина Δn_Z зменшується для тиску σ_X.

Баричні зміни Δn_X показано на рис.2.15,б: $\delta\Delta n_X = 0{,}83\cdot10^{-4}$ і $0{,}79\cdot10^{-4}$ для σ_Y, а також – $0{,}92\cdot10^{-4}$ і – $0{,}57\cdot10^{-4}$ для тисків σ_Z і λ = 400 и 700 нм, відповідно. Отримані експериментальні результати характеризують зміни поляризаційних констант кристалів точкової групи симетрії *mmm*:

$$\Delta n_3(\sigma_{11}) = (n_2 - n_1)' = \Delta n_{30} - 1/2(n^3{}_{20}\pi_{21} - n_{10}{}^3\pi_{11})\sigma_{11},$$

$$\Delta n_3(\sigma_{22}) = (n_2 - n_1)'' = \Delta n_{30} - 1/2(n_{10}{}^3\pi_{22} - n_{20}{}^3\pi_{12})\sigma_{22}.$$

Наведені в дужках вирази мають різну величину й різний знак. Напруги зсуву σ_{km} не змінюють поляризаційні константи $a_{ii} = \varepsilon_{ii}^{-1}$, а поворот оптичної індикатриси φ_r, описуваний постійними π_{44}, π_{55} або π_{66}, виявився незначним (φ = 0,5–1°).

Підтверджено раніше виявлену закономірність: дія тисків уздовж взаємно перпендикулярних напрямів зумовлює різну за величиною і модулем зміну Δn_i, а отже різний за знаком приріст $d\Delta n_i/d\lambda$ (табл.2.5): дія одновісного механічного навантаження вздовж осі X веде до зростання двопроменезаломлення вздовж Z і зменшення вздовж Y; при дії тиску вздовж осі Y – двопроменезаломлення вздовж X зростає і зменшується вздовж Z; при дії тиску вздовж осі Z – Δn_y зростає, а Δn_x зменшується [15, 113, 115].

Таблиця 2.5

Дисперсія двопроменезаломлення ($-d\Delta n_i/d\lambda$, $\times 10^{-6}$ нм$^{-1}$)
кристалів $(NH_4)_2SO_4$ при $T_{кімн.}$ для різних напрямів тиску [113, 120]

Довжина світлової хвилі	Напрям поширення світла	Тиск, 100 бар			
		$\sigma_m = 0$	σ_X	σ_Y	σ_Z
λ=350 нм	X	5.20	–	5.26	5.35
	Y	19.11	18.62	–	18.83
	Z	0.012	0.013	0.011	–
λ=700 нм	X	1.27	–	1.41	1.32
	Y	1.91	1.98	–	1.87
	Z	0.005	0.004	0.003	–

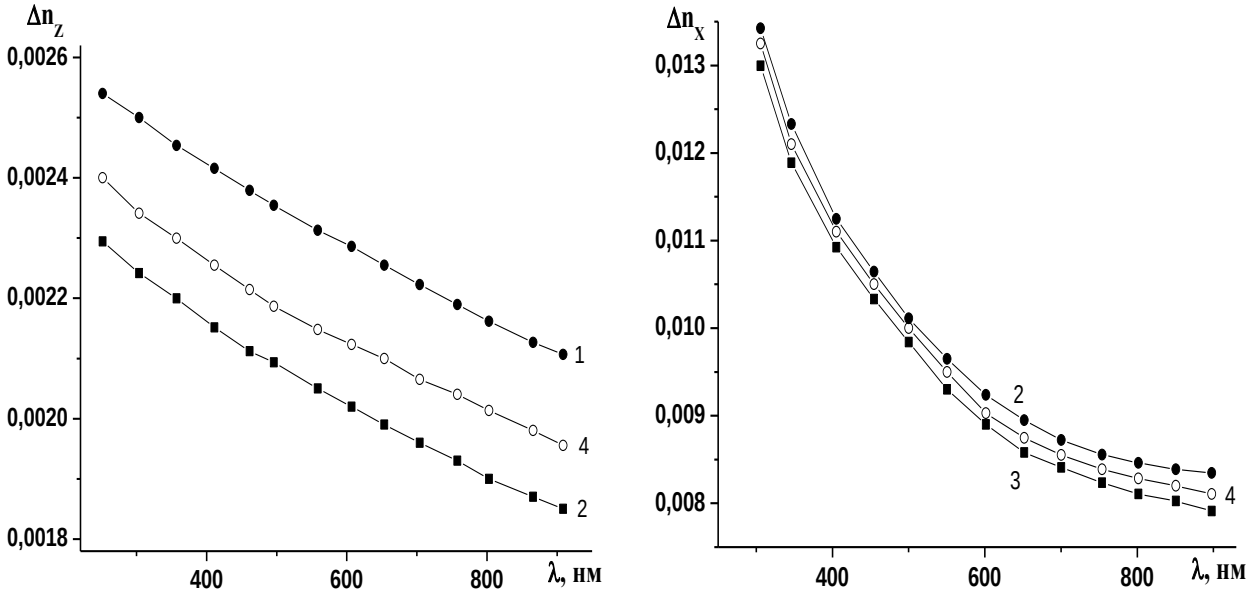


Рис. 2.15. Спектральна залежність $\Delta n_Z(\lambda)$ (*а*) і $\Delta n_X(\lambda)$ (*б*) механічно вільного (світлі точки) та одновісно навантаженого (темні точки: 1 – σ_X = 100, 2 – σ_Y = 100 бар, 3 –σ_Z = 100) кристалів $(NH_4)_2SO_4$ за кімнатної температури [115].

Під впливом одновісного механічного тиску σ_m анізотропія оптичної індикатриси кристалів $(NH_4)_2SO_4$ збільшується. В кристалі $(NH_4)_2SO_4$ тиски σ_X і σ_Y можуть спричинити підвищення симетрії оптичної індикатриси. Шляхом екстраполяції прямих $\Delta n_i = f(\sigma_m)$ визначено, що рівність $\Delta n_X \sim \Delta n_Y \sim 1{,}076 \cdot 10^{-2}$

буде спостерігатись при одночасних тисках $\sigma_Y \sim \sigma_X \sim 560$ бар, і це відповідатиме ізотропному напрямку даного кристала ($\Delta n_Z = 0$).

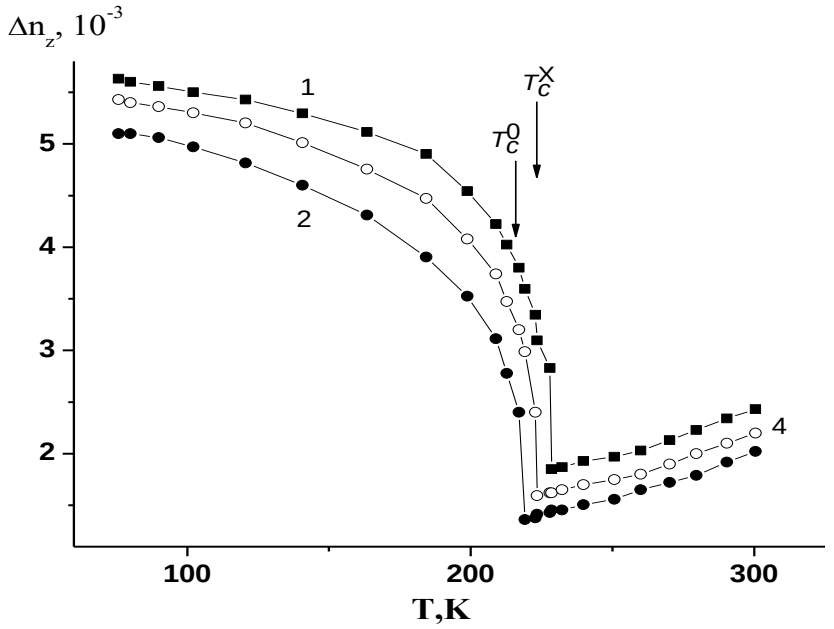


Рис. 2.16. Температурна поведінка двопроменезаломлення Δn_Z кристалів СА для $\lambda = 500$ нм при різних значеннях тисків: 1 – σ_X, 2 – σ_Y, 4 – $\sigma = 0$ [115].

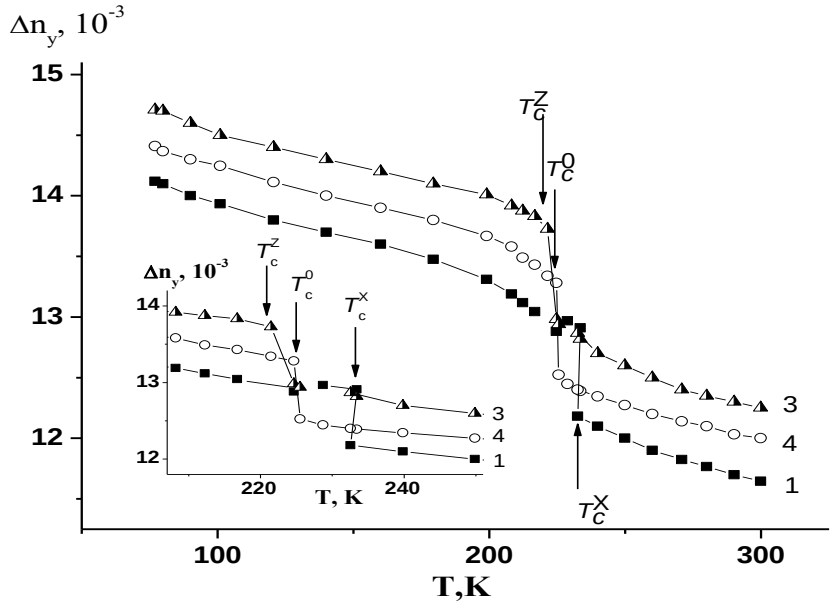


Рис. 2.17. Температурна поведінка двопроменезаломлення Δn_Y кристалів СА для $\lambda = 500$ нм при різних значеннях тисків: 1 – σ_X, 3 – σ_Z, 4 – $\sigma = 0$ (на вставці – температурні зміни $\Delta n_Y(T)$ в околі ФП) [115].

Температурні залежності двопроменезаломлення Δn_Z і Δn_Y кристалів $(NH_4)_2SO_4$ для $\lambda = 500$ нм при різних значеннях тисків показано на рис. 2.16 і 2.17 [113, 120]. Одновісні тиски уздовж різних кристалофізичних напрямів спричиняють зміни двопроменезаломлення за абсолютною величиною, однак зберігається характер температурних змін $d\Delta n_i/dT$.

Для ненавантаженого кристала $d\Delta n_Z/dT = 7{,}66 \cdot 10^{-6}\ K^{-1}$, $d\Delta n_Y/dT = -6{,}27 \cdot 10^{-6} K^{-1}$, а при ФП є стрибкоподібне зростання Δn: $\delta\Delta n_Z \sim 8{,}8 \cdot 10^{-4}$ та $\delta\Delta n_Y \sim 8{,}1 \cdot 10^{-4}$. Величини стрибків двопроменезаломлення при ФП та $d\Delta n_i/dT$ майже не змінюються для одновісно навантажених кристалів. З пониженням температури Δn_Z зменшується, тоді як Δn_Y зростає. При 100 К Δn_Z набуває максимального значення і в дальнійшому не зазнає температурних змін.

2.4. Рефрактивні параметри кристалів $LiNH_4SO_4$ α-та β-модифікації

2.4.1. Двопроменезаломлюючі властивості кристалів $LiNH_4SO_4$

Експериментальні результати дослідження дисперсії $\Delta n_i(\lambda)$ ($i = X, Y$ та Z) кристала α-$LiNH_4SO_4$ за кімнатної температури спектральним методом Обреїмова, зображено на рис. 2.18 [299, 303].

Встановлено, що для кристалофізичних напрямів X і Z дисперсія Δn_i є нормальною ($\partial\Delta n_x/\partial\lambda = -4{,}78 \cdot 10^{-6}$ нм$^{-1}$, $\partial\Delta n_z/\partial\lambda = -7{,}12 \cdot 10^{-6}$ нм$^{-1}$), а в напрямі Y – аномальною. Як видно з рисунка, за довжини хвилі $\lambda = 683$ нм спостерігається перетин кривих Δn_i у напрямку X та Z ($\Delta n_x = \Delta n_z$). Врахувавши, що $\Delta n_x = n_z - n_y$ і $\Delta n_z = n_x - n_y$, для довжини хвилі $\lambda = 683$ нм матимемо рівність $n_z = n_x$. Для напрямку Y двопроменезаломлення проходить через точку $\Delta n_y = 0$. Даний результат узгоджується з отриманими дисперсійними залежностями показників заломлення.

На рис. 2.19 показано спектральну залежність двопроменезаломлення для β-ЛАС. Для X та Y напрямків двопроменезаломлення є нормальним ($d\Delta n_{x,y}/d\lambda < 0$),

а для Z напрямку – аномальним ($d\Delta n_z/d\lambda > 0$). На основі екстраполяції двопроменезаломлення у напрямках X, Y та Z до 100 нм виявлено існування ІТ у короткохвильовій ділянці спектра: за довжини хвилі 190 нм прогнозується перетин Δn_i у напрямках X та Y ($\Delta n_x = \Delta n_y$), що відповідатиме $\Delta n_z = 0$ (рис. 2.20).

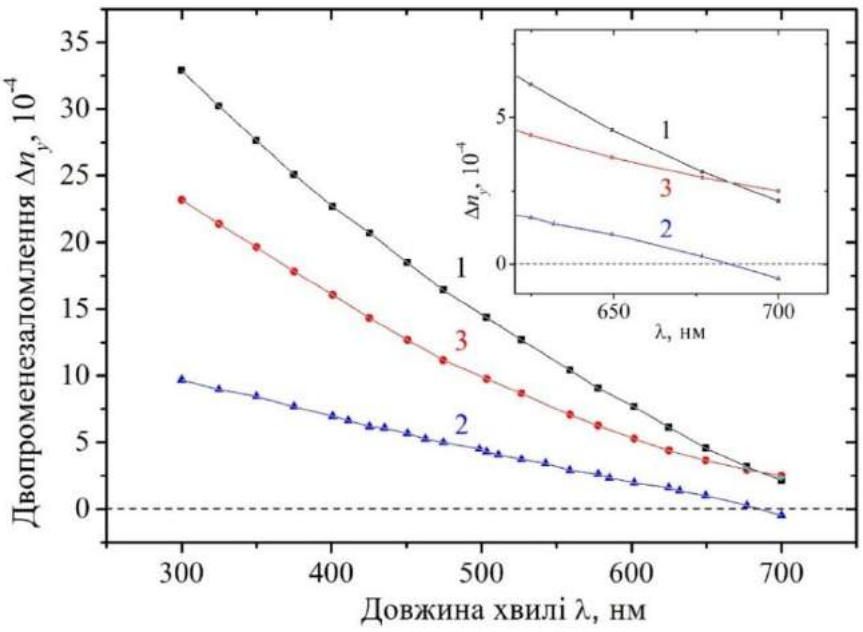


Рис. 2.18. Спектральна залежність двопроменезаломлення $\Delta n_i(\lambda)$ кристалів ЛАС α-модифікації за T = 298 K (1 – X; 2 – Y, 3 – Z) [116].

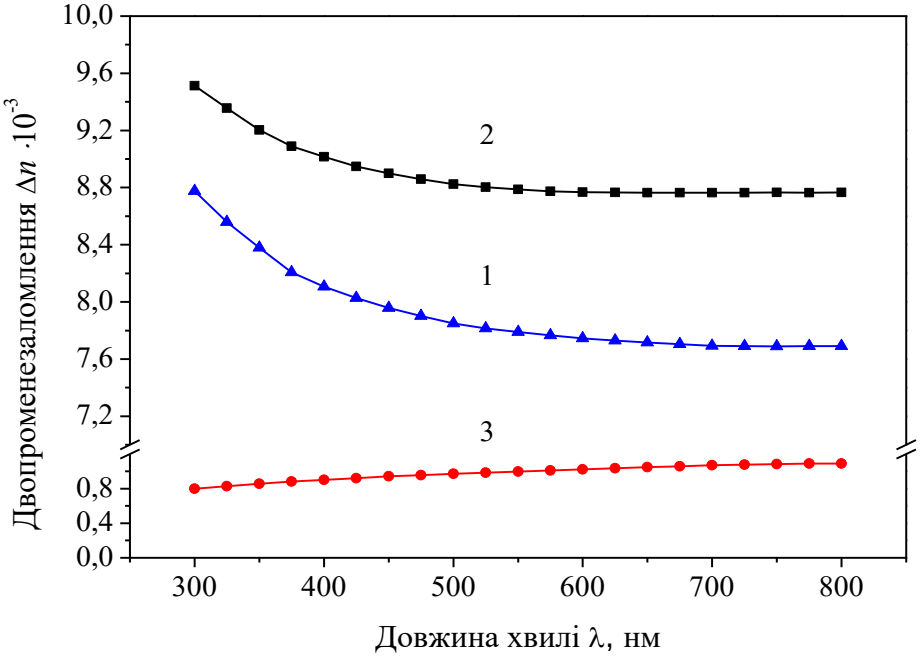


Рис. 2.19. Дисперсія двопроменезаломлення Δn_i ($i = X$, Y та Z) кристала ЛАС β-модифікації для кімнатної температури: 1 – X, 2 – Y, 3 – Z [281].

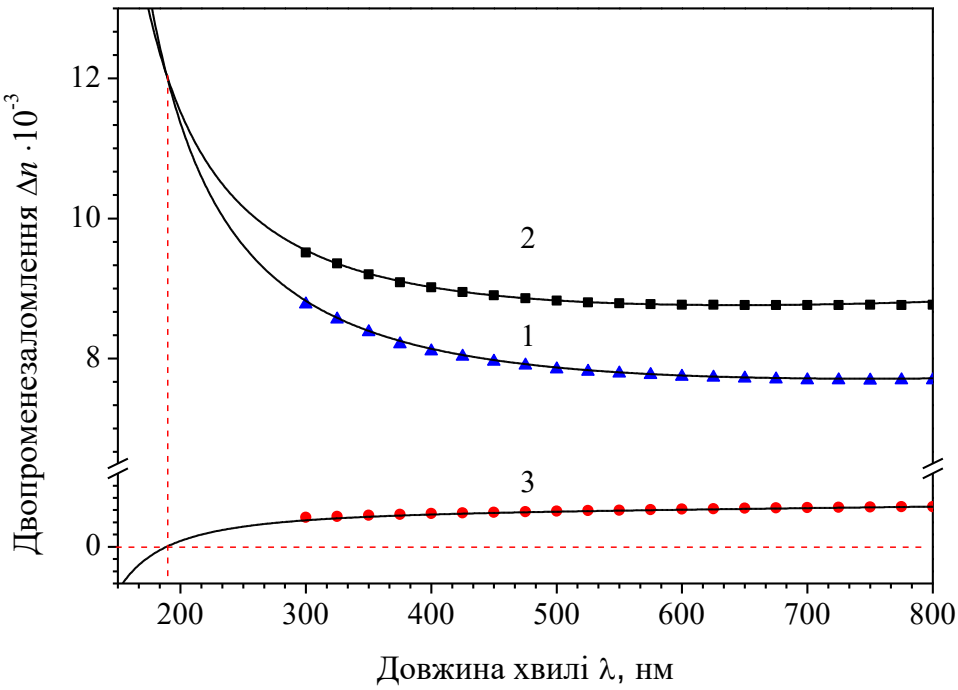


Рис. 2.20. Дисперсія двопроменезаломлення (точки – експеримент; суцільна лінія – екстраполяція) для кристала β-$LiNH_4SO_4$ за T=293К: 1 – X, 2 – Y, 3 – Z [281].

2.4.2. Температурна поведінка двопроменезаломлення кристалів $LiNH_4SO_4$

Двопроменезаломлення кристалів α-ЛАС є чутливим до змін температури (рис. 2.21) [116]. З підвищенням температури кристала Δn_i зменшується, що спричиняє зміщення ІТ для напрямку Y в область менших довжин хвиль зі швидкістю в середньому $d\lambda_0/dT$ = 1,9 нмК$^{-1}$).

Двопроменезаломлення $\Delta n_y(\lambda, T)$ кристала β-ЛАС також чутливе до зміни температури (рис. 2.22): у напрямку X та Y зі збільшенням температури Δn зменшується зі швидкістю $d\Delta n_x/dT = -0{,}221\cdot10^{-4}$ К$^{-1}$ та $d\Delta n_y/dT = -0{,}124\cdot10^{-4}$К$^{-1}$, а у напрямку Z монотонно зростає зі швидкістю $d\Delta n_z/dT = 0{,}099\cdot10^{-4}$ К$^{-1}$.

Двопроменезаломлення у напрямку X та Z за температури T = 489 К стають рівними – криві Δn_x та Δn_z перетинаються. Врахувавши, що $\Delta n_x = n_z - n_y$ і $\Delta n_z = n_y - n_x$ та рівність $\Delta n_x = \Delta n_z$, у напрямку Y отримаємо двічі більше двопроменезаломлення ніж у X та Z: $2\Delta n_y = n_z + n_x$.

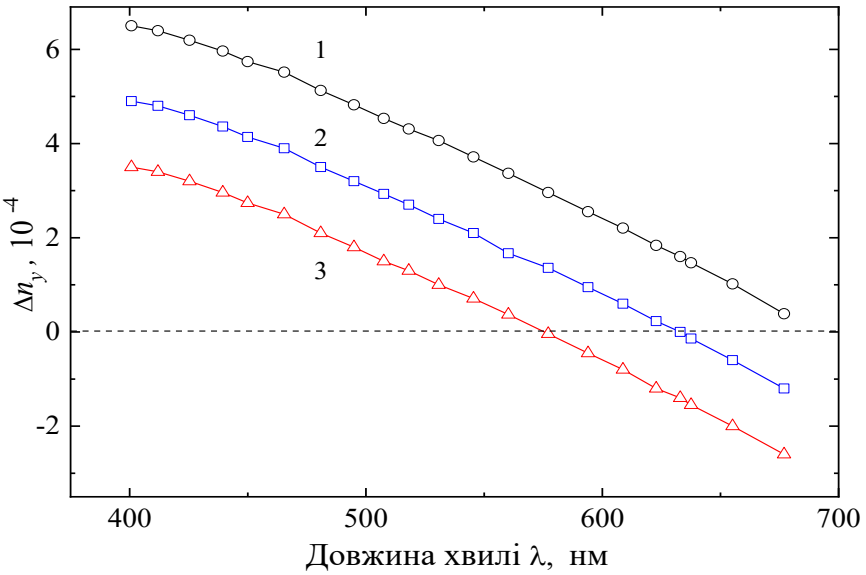


Рис. 2.21. Спектральна залежність двопроменезаломлення кристалів ЛАС α-модифікації для різних температур:
1 – 293 К, 2 – 322 К, 3 – 350 К [299].

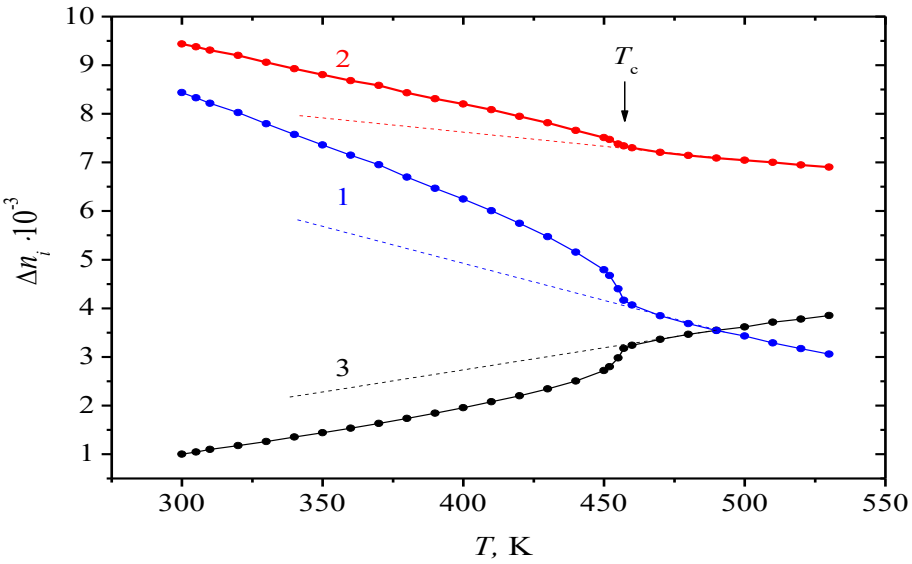


Рис. 2.22. Температурна поведінка двопроменезаломлення для λ = 500 нм кристала β-$LiNH_4SO_4$: (1 – *X*, 2 – *Y*, 3 – *Z*) [279].

2.4.3. Баричні зміни двопроменезаломлення кристалів α-$LiNH_4SO_4$

З рис. 2.23 та 2.24 видно, що двопроменезаломлення достатньо чутливе до дії одновісних навантажень: $d\Delta n_i/d\sigma_m$ ~ $0{,}5\cdot10^{-6}$ бар$^{-1}$. Для цього кристала

справедлива раніше виявлена закономірність [113, 297]: одновісні механічні тиски вздовж взаємно перпендикулярних напрямків спричиняють різні за знаком і величиною зміни Δn_i.

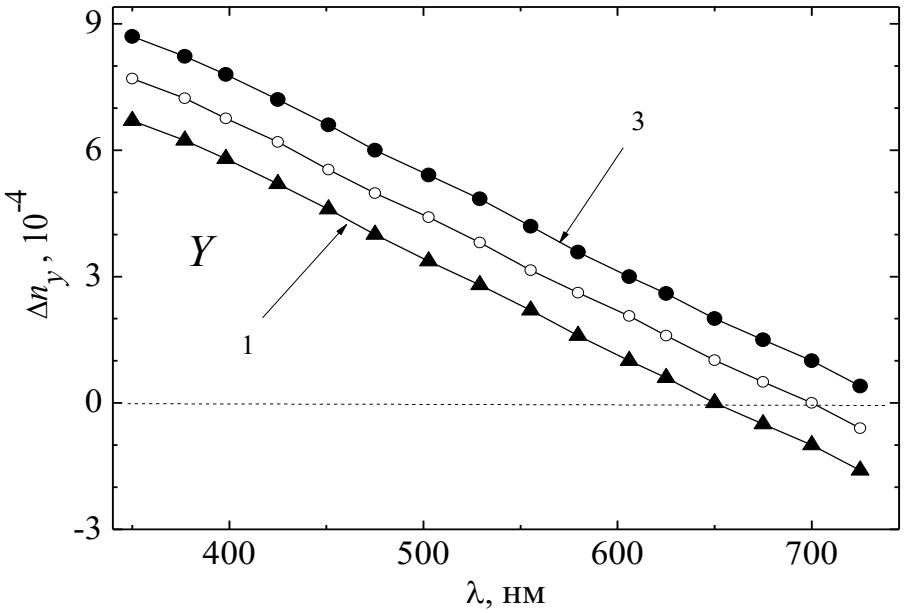


Рис. 2.23. Спектральна залежність двопроменезаломлення Δn_y α-ЛАС за T=293К (світлі точки – σ = 0 бар, 1 – σ_x = 200 бар, 3 – σ_z = 200 бар) [118].

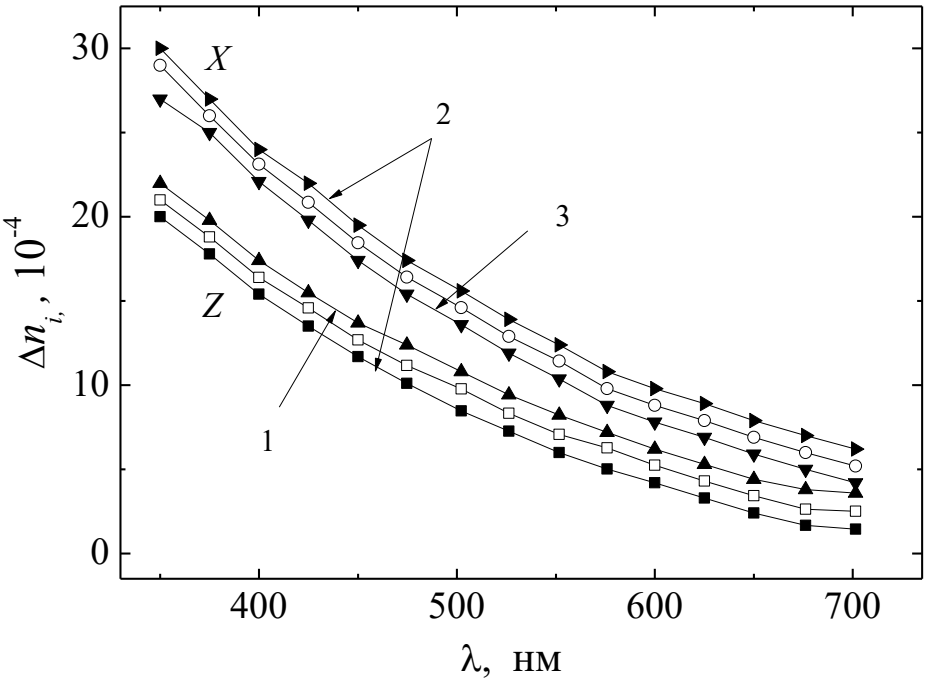


Рис. 2.24. Дисперсія двопроменезаломлення $\Delta n_{x,z}$ механічно вільного (світлі точки) та одновісно навантаженого (темні точки) кристалів α-$LiNH_4SO_4$ за T=293К (1 – σ_x = 200 бар, 2 – σ_y = 200 бар, 3 – σ_z = 200 бар) [118].

Для одновісного напруження σ_z = 200 бар Δn_y зростає в середньому на $1{,}05\cdot10^{-4}$, при цьому характер кривої $d\Delta n_i/d\lambda$ практично не змінюється ($d\Delta n_i/d\lambda = 2{,}22\cdot10^{-6}$ нм$^{-1}$ і $2{,}25\cdot10^{-6}$ нм$^{-1}$ для механічно вільного і навантаженого кристала, відповідно) (рис.2.25).

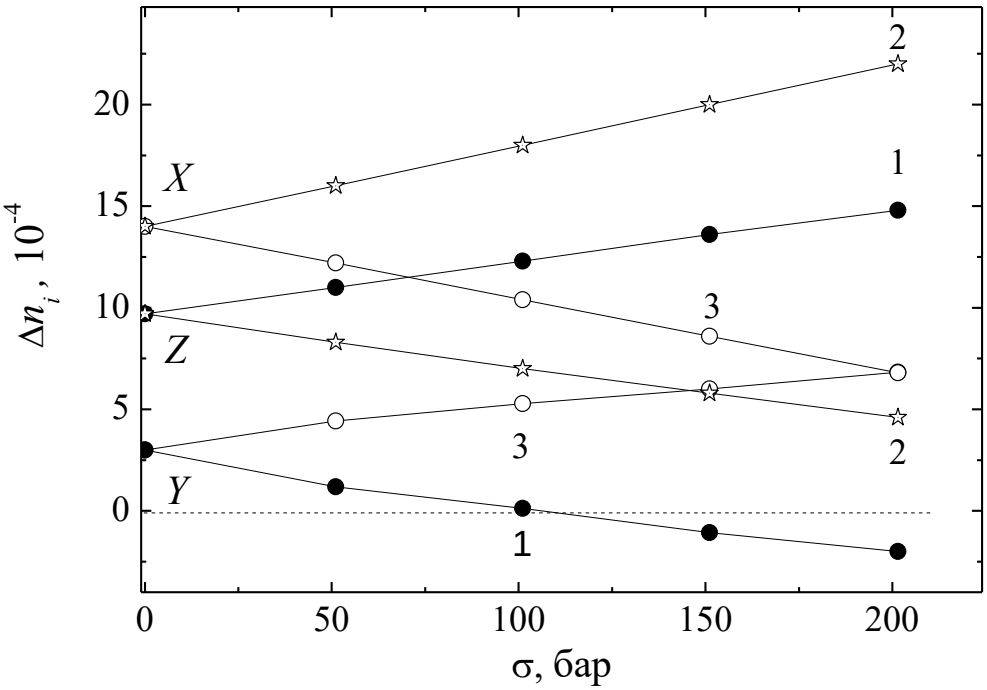


Рис. 2.25. Барична поведінка двопроменезаломлення кристалів α-ЛАС за T=293К: 1 – σ_x; 2 – σ_y; 3 – σ_z [118].

Одновісне напруження σ_z зміщує ізотропну точку в довгохвильову ділянку спектра (Δn_y = 0 реалізується за $\lambda_0 \approx$ 737 нм) [119]. Одновісне напруження σ_x = 200 бар зменшує Δn_i в середньому на $0{,}97\cdot10^{-4}$, при цьому ізотропна точка зміщується в короткохвильову ділянку спектра (Δn_y = 0 виникатиме при $\lambda_0 \approx$ 655 нм) [297, 299].

За кімнатної температури барична залежність Δn_i кристалів ЛАС до тисків 200 бар практично лінійна (рис. 2.25). Одновісне навантаження вздовж напрямку Z збільшує величину Δn_y і зменшує Δn_x, а це приводить до рівності $\Delta n_x = \Delta n_y = 6{,}76\cdot10^{-4}$ при $\sigma_z \sim$ 202 бар. Отже у кристалі за кімнатної температури виникає нова ізотропна точка. Враховуючи, що для цього кристала виконується умова $n_z > n_x > n_y$ ($\Delta n_x = n_z - n_y$ і $\Delta n_y = n_z - n_x$), то з рівності $\Delta n_x = \Delta n_y$ випливає, що $n_x = n_y$. Окрім цього встановлено, що одночасне прикладання одновісних

напружень $\sigma_x = \sigma_z \sim 70$ бар індукуватиме в кристалі нову ізотропну точку, для якої буде спостерігатись рівність $\Delta n_x = \Delta n_z = 11{,}50 \cdot 10^{-4}$, що відповідає рівності $n_x = n_z$.

Температурні залежності $\Delta n_i(T)$ для одновісних механічних тисків наведені на рис. 2.26-2.28 [119, 297]. Від кімнатної температури і до 220 К Δn_i кристала α-ЛАС майже лінійно збільшуються ($d\Delta n_i/dT \sim -3{,}31 \cdot 10^{-6}$, $-2{,}96 \cdot 10^{-6}$ і $-0{,}38 \cdot 10^{-6}$ К$^{-1}$, для X, Y і Z напрямків, відповідно).

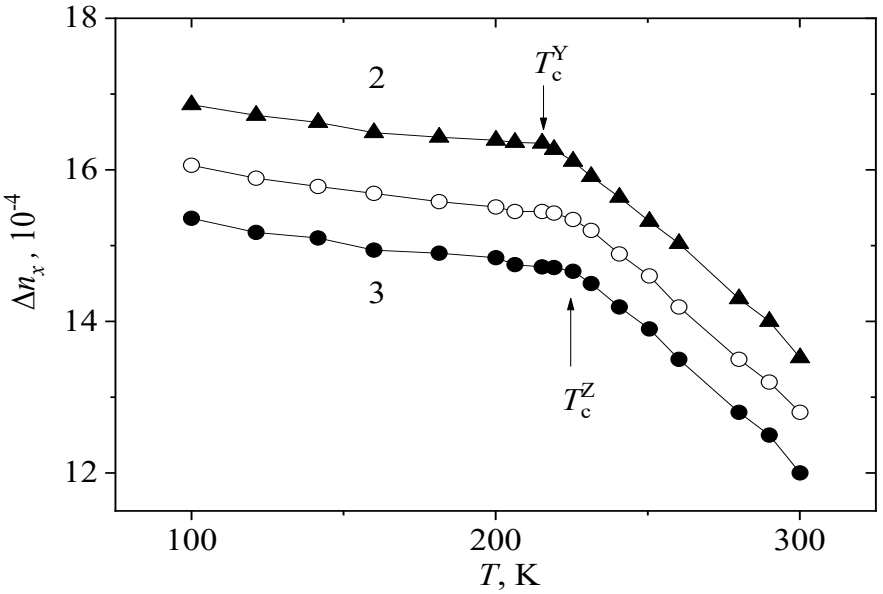


Рис. 2.26. Температурна поведінка двопроменезаломлення Δn_x для $\lambda = 500$ нм механічно вільного (світлі точки) та одновісно навантаженого (темні точки) кристалів α-$LiNH_4SO_4$ (2 – $\sigma_y = 200$ бар, 3 – $\sigma_z = 200$ бар) [297].

В області 220 К спостерігається перегин кривих $\Delta n_x(T)$ та $\Delta n_y(T)$, крива $\Delta n_z(T)$ виходить на насичення ($d\Delta n_z/dT \sim 0$). Відбувається зменшенням швидкості зростання $d\Delta n_x/dT \sim -0{,}38 \cdot 10^{-6}$ і $d\Delta n_x/dT_y \sim -1{,}13 \cdot 10^{-6}$ К$^{-1}$ і лінійного зменшення Δn_z ($d\Delta n_z/dT = +3{,}25 \cdot 10^{-7}$ К$^{-1}$). Аналогічні аномалії в частково співпадають з результатами калориметричних досліджень зразків [71, 274], де була виявлена аномалія за температури 255±2 К, яка зникає, якщо зразок нагріти до температури вище 350 К, коли він втрачає більше 2 % своєї маси. Наявність аномалій теплоємності в цій області температур можна пов’язувати з

проникненням в зразок великої кількості води під час росту, а не про структурний фазовий перехід в α-ЛАС за температури 250 К.

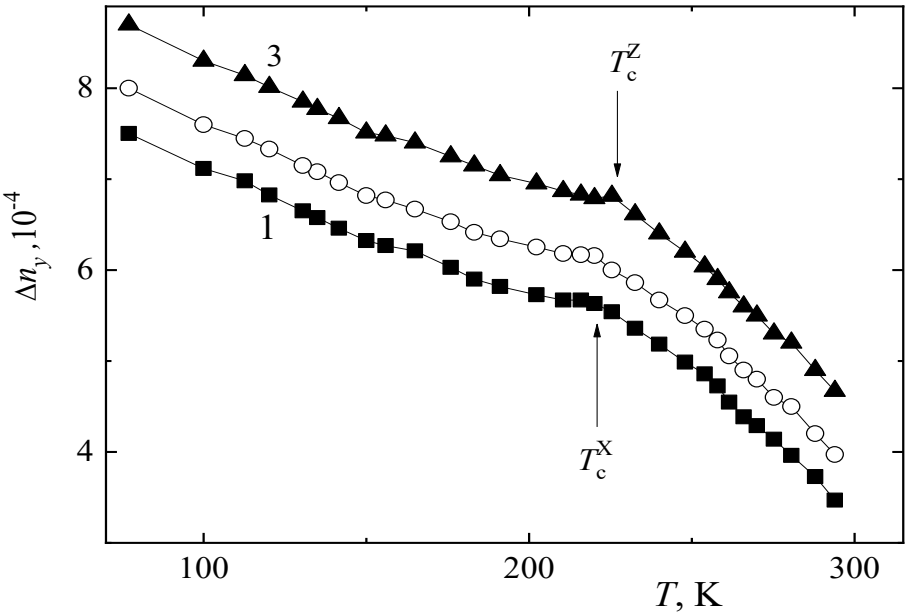


Рис. 2.27. Температурна поведінка двопроменезаломлення Δn_y для λ = 500 нм механічно вільного (світлі точки) та одновісно навантаженого (темні точки) кристалів α-$LiNH_4SO_4$ (1 – σ_x = 200 бар, 3 – σ_z = 200 бар) [297].

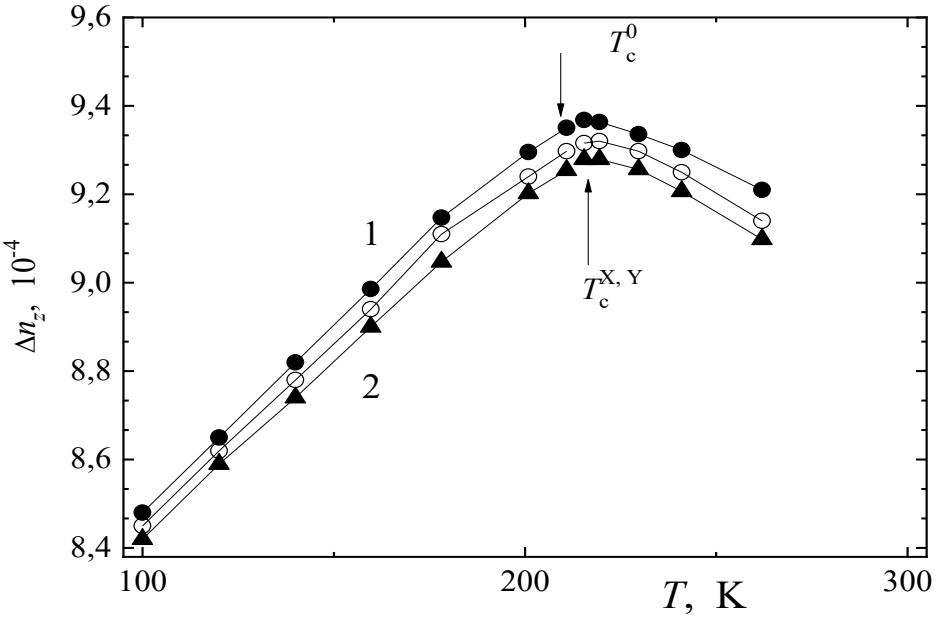


Рис. 2.28. Температурна поведінка двопроменезаломлення Δn_z для λ = 500 нм механічно вільного (світлі точки) та одновісно навантаженого (темні точки) кристалів α-$LiNH_4SO_4$ (1 – σ_x = 200 бар, 2 – σ_y = 200 бар) [297].

Отже, причиною аномальної поведінки Δn_i за температури T_i ~ 220 К у наших дослідженнях може бути замерзання невеликої кількості міжшарової води, що може призвести до макроскопічної деформації зразка.

2.4.4. Поведінка двопроменезаломлення кристалів β-$LiNH_4SO_4$ під дією одновісних тисків

Двопроменезаломлення Δn_i кристалів β-ЛАС є чутливим до дії одновісних тисків для трьох кристалофізичних напрямків. При одновісному навантаження дисперсія Δn_i дещо змінюється (рис. 2.29-2.31).

У напрямку Y двопроменезаломлення Δn зростає під дією одновісного напруження σ_x = 150 бар на – 6,06·10^{-5} а під дією σ_z = 150 бар –зменшується на 3,6·10^{-5}, у напрямку X – зростає в середньому на 7,695·10^{-5} для дії тиску σ_y і зменшується на – 1,515·10^{-5} під дією σ_z, тиск σ_x збільшує Δn_z на 8,1·10^{-6}, а σ_y – його зменшує на – 8,82·10^{-6}.

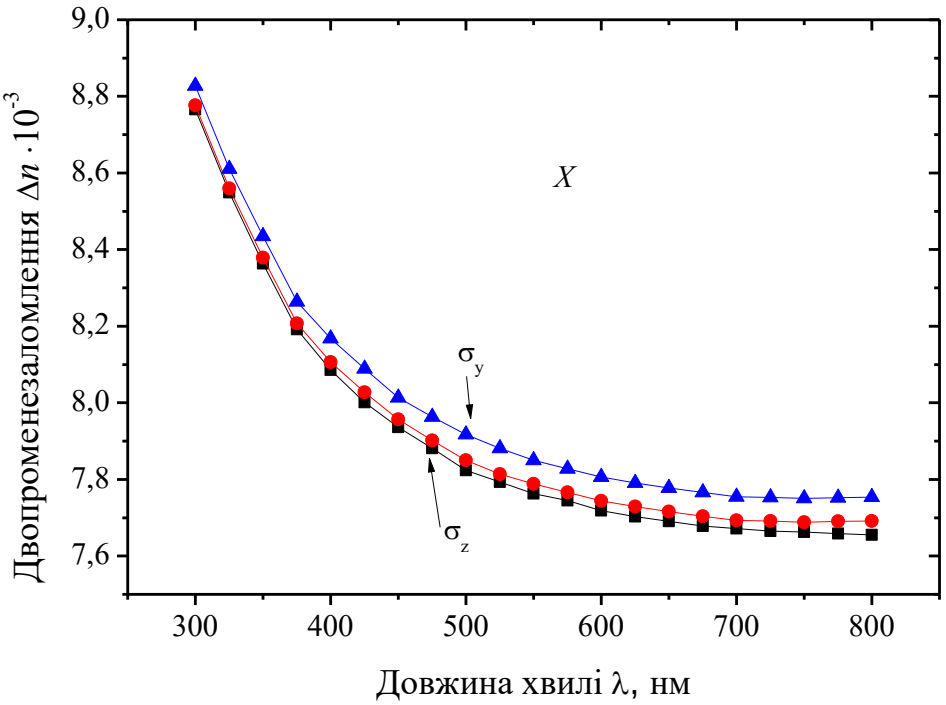


Рис. 2.29. Спектральна залежність двопроменезаломлення Δn_x кристала β-ЛАС T=293К в умовах одновісних тисків [118].

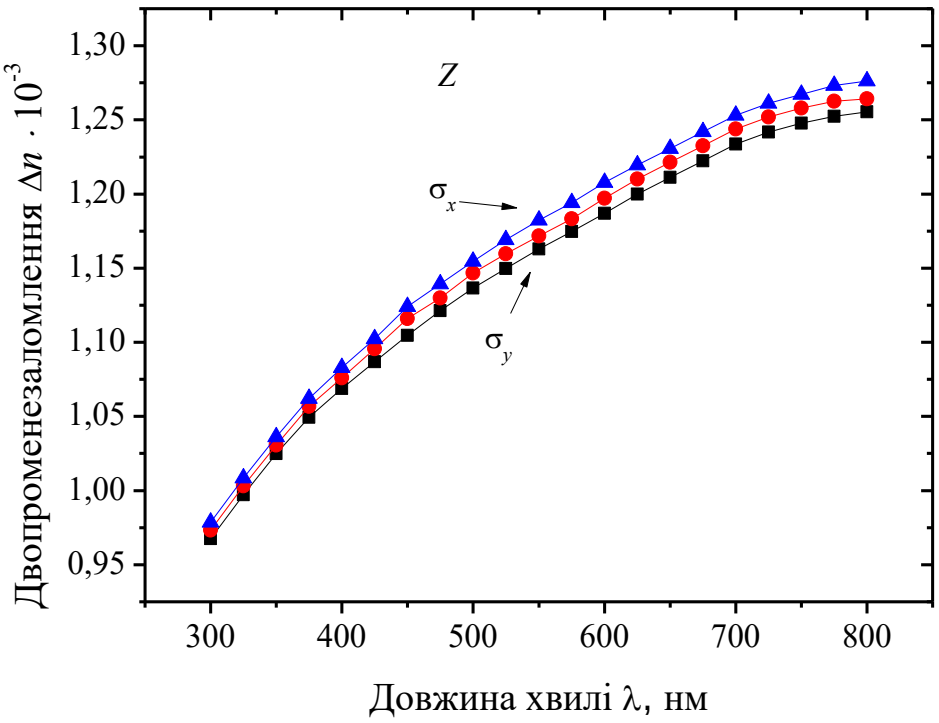


Рис. 2.30. Спектральна залежність двопроменезаломлення Δn_z кристала β- ЛАС T=293К в умовах одновісних тисків [118].

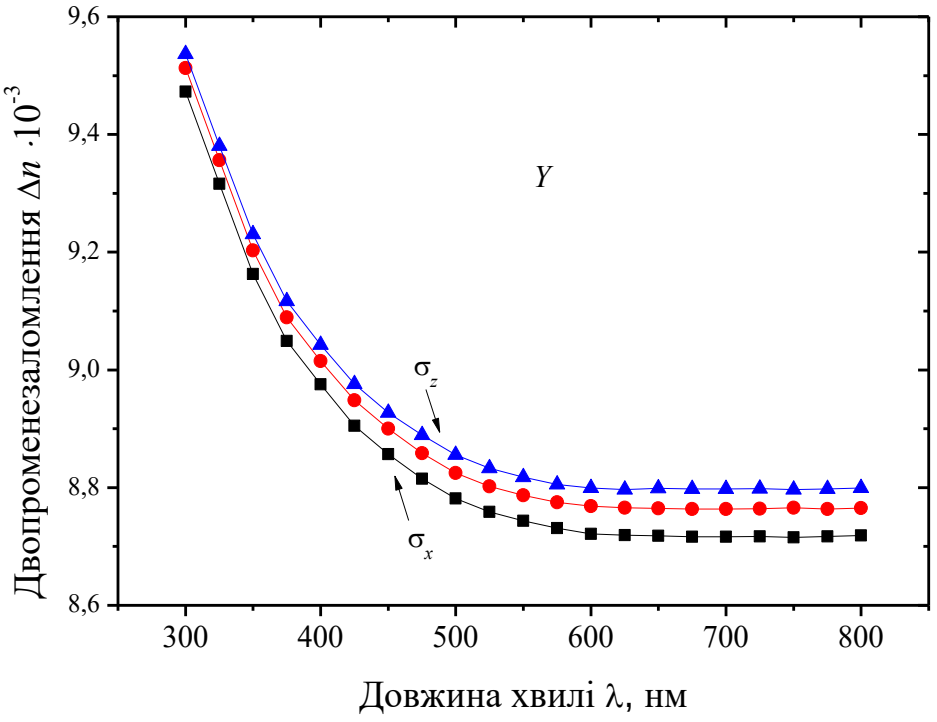


Рис. 2.31. Спектральна залежність двопроменезаломлення Δn_y кристала β- ЛАС T=293К в умовах одновісних тисків [118].

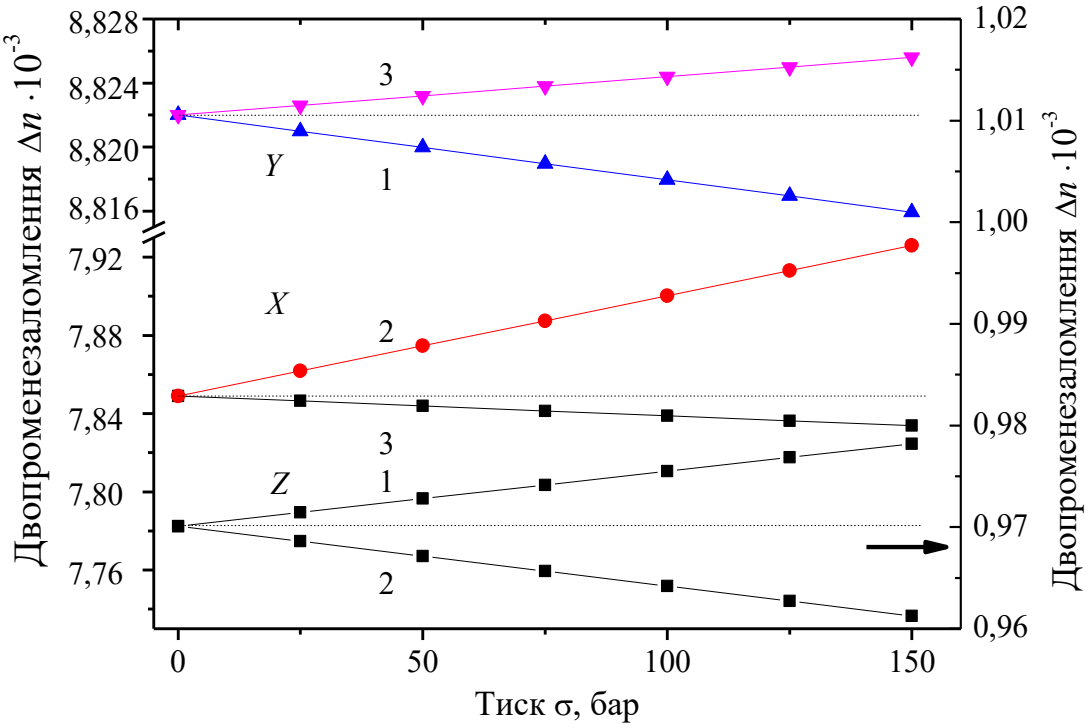


Рис. 2.32. Барична поведінка для λ = 500 нм двопроменезаломлення Δn_i кристала β-ЛАС за T=293К (1 – σ_x; 2 – σ_y; 3 – σ_z) [118].

Як видно з баричної діаграми двопроменезаломлення кристала β-ЛАС за кімнатної температури, одновісний тиск для різних напрямків призводить до майже лінійної зміни за величиною і різної за знаком двопроменезаломлення (рис. 2.32). У кристалі ЛАС β -модифікації, на відміну від α-модифікації, одновісними тисками в діапазоні 0 – 150 бар не можливо індукувати ізотропні точки.

2.5. Двопроменезаломлення одновісно навантажених домішкових кристалів ТГС

Кристали ТГС є оптично двовісними (кут між оптичними осями дорівнює (61 ± 1) град і слабо змінюється з температурою), оптично від'ємний (найменша вісь оптичної індикатриси є бісектрисою гострого кута між оптичними осями).

Баричні залежності Δn_i за кімнатної температури і λ = 500 нм кристалів ТГС з домішками D-серину (DCTГС), L-треоніну (LTTГС) та L-валіну(LBTГС) показано на рис. 2.33-2.35 [15, 300].

Таблиця. 2.6

Баричні прирости двопроменезаломлення домішкових кристалів ТГС при $\lambda = 500$ нм, $\delta\Delta n \cdot 10^{-5}$

Світло / Тиск	DCTГС			LTTГС			LBTГС		
	X	Y	Z	X	Y	Z	X	Y	Z
X	-	–6,8	+7,5	-	–5,0	+9,1	-	–6,2	+8,1
Y	+8,0	-	–10,4	+10,8	-	–6,0	+10,1	-	–7,2
Z	–10,3	+12,1	-	–15,7	+11,2	-	–12,3	+9,8	-

Встановлено, що до тисків $\sigma_i \sim 200$ бар величина Δn_i зростає лінійно (табл. 2.6). Тут також виявлено, що тиски σ_x, σ_y і σ_z приводять до різних за величиною та знаком змін Δn_z, Δn_x і Δn_y

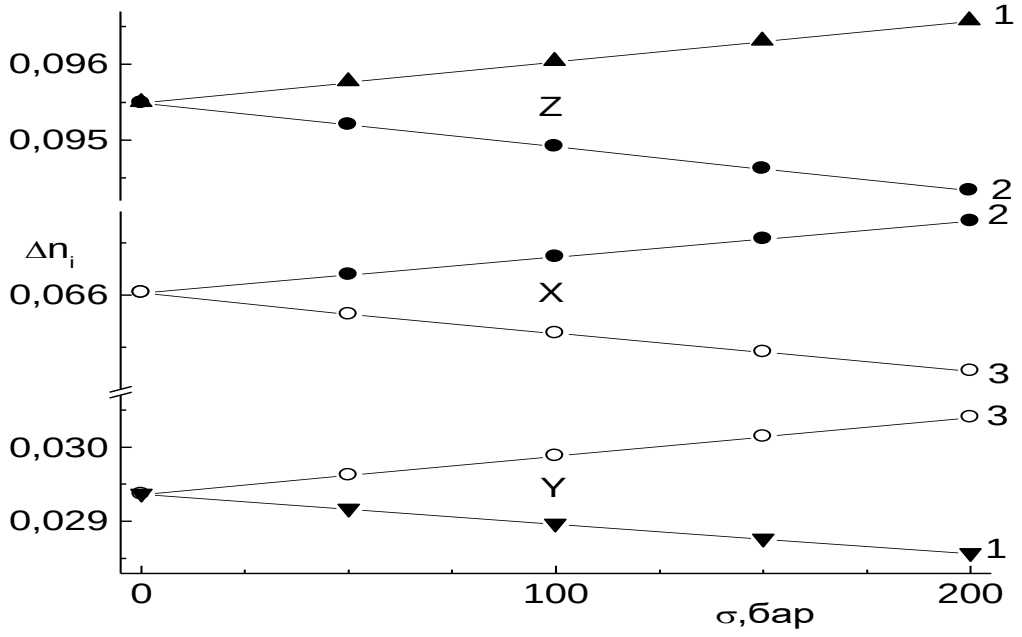


Рис. 2.39. Зміна двопроменезаломлення кристала ТГС (з 5% домішкою D-серину) за кімнатної температури для $\lambda = 500$ нм при дії одновісних тисків: 1 – σ_x, 2 – σ_y, 3 – σ_z [15].

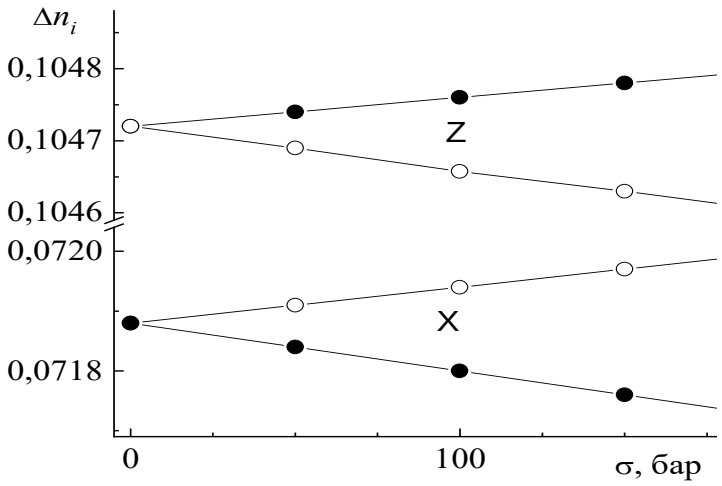


Рис. 2.40. Зміна двопроменезаломлення кристала ТГС (з 5% домішкою L-треоніну) за кімнатної температури для λ = 500 нм при дії одновісних тисків: 1 – σ_x, 2 – σ_y, 3 – σ_z [15].

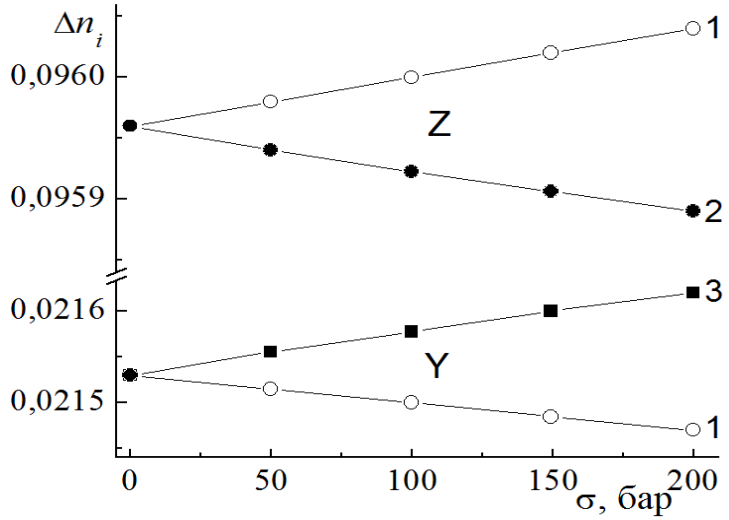


Рис. 2.41. Зміна двопроменезаломлення кристала ТГС (з 5% домішкою L-валіну) за кімнатної температури для λ = 500 нм при дії одновісних тисків: 1 – σ_x, 2 – σ_y, 3 – σ_z [15, 300].

Для усіх домішкових кристалів LBTГС, LTTГС і DCTГС баричні прирости двопроменезаломлення у різних напрямах є різні: $\delta\Delta n_x > \delta\Delta n_y \geq \delta\Delta n_z$. Загалом, одновісні тиски вздовж двох взаємноперпендикулярних напрямах, нормальних до напрямку спостереження, спричиняють різні за модулем і величиною зміни $\delta\Delta n$. Навантаження σ_m, яке спричиняє зростання Δn_i, сповільнює спектральну

зміну баричних приростів $\delta\Delta n_i$, а те, що приводить до зменшення $\delta\Delta n_i$ – прискорює її.

РЕЗУЛЬТАТИ І ВИСНОВКИ З РОЗДІЛУ 2

1. Досліджено вплив одновісних механічних тисків вздовж головних кристалофізичних напрямків на дисперсійні та температурні зміни двопроменезаломлення $\Delta n_i(\lambda, T)$ кристалів групи сульфатів та цинкатів. Установлено, що одновісний навантаження не змінює характеру поведінки $\Delta n_i(\lambda)$ і $\Delta n_i(T)$, а лише величини $d\Delta n_i/d\lambda$ та $d\Delta n_i/dT$. Для баричних змін двопроменезаломлення даних фероїків справджується раніше виявлена закономірність: знак та величина баричного приросту двопроменезаломлення залежить від напряму та величини одновісного тиску.
2. Показано, що одновісний тиск вздовж напрямку Z зміщує ізотропну точку кристала $LiNH_4SO_4$ в довгохвильову, а вздовж напрямку X – в коротко-хвильову ділянку спектру. Встановлено можливість індукування ізотропних станів одновісними напруженнями σ_z і σ_x, для яких справджуються рівності $n_x = n_y$ і $n_x = n_z$, відповідно.
3. Виявлену аномальну поведінку $\Delta n_i(T)$ кристала $LiNH_4SO_4$ в околі 220 К можна пояснити замерзанням невеликої кількості міжшарової води, яка проникла в зразок під час росту, що може призвести до макроскопічної деформації зразка. Припущено, що баричні зміщення екстремуму $\Delta n_i(T)$ можуть бути пов’язані зі структурними перетвореннями в кристалі.
4. Встановлено, що одновісні напруження змінюють температурний інтервал існування проміжної фази кристала K_2SO_4: одновісне навантаження σ_x = 200 бар зміщує дану фазу в область вищих температур і збільшує її температурний інтервал (856 К – 863,1 К і $\Delta T_{\text{пром}}$ = 7,1 К); за тисків σ_y = 200 бар вона існує в інтервалі 850,7 К – 858 К ($\Delta T_{\text{пром}}$ = 7,3 К); за тисків σ_z = 200 бар її температурний інтервал існування зростає ($\Delta T_{\text{пром}}$ = 8,2 К) і зміщується в область нижчих температур (850 К – 858,2 К).
5. Встановлено, що одновісними напруженнями можливо індукувати нові ізотропні стани у кристалах:

- у кристалі K_2SO_4 одночасне прикладання тисків σ_x і σ_z ($\sigma_z \sim \sigma_x \approx 1{,}66$ кбар), а також σ_y і σ_z ($\sigma_z \sim \sigma_y \approx 293$ бар) приводить до виникнення нових ізотропних станів для довжини світлової хвилі $\lambda = 500$ нм, і матимемо рівність двопроменезаломлень $\Delta n_z \approx \Delta n_x$ і $\Delta n_z \approx \Delta n_x$, відповідно;
- у кристалі Rb_2ZnCl_4 за тисків $\sigma_a \sim 587$ кбар прогнозується рівність $\Delta n_b \sim \Delta n_c \approx 10{,}31 \cdot 10^{-3}$, що характеризує ізотропний стан, за якого $n_c = n_b$;
- одночасне прикладання тисків вздовж напрямків Y та X зумовлює виникнення нового ізотропного стану в кристалі $(NH_4)_2SO_4$ при довжині світлової хвилі $\lambda = 500$ нм: тиски $\sigma_Y \sim \sigma_X \approx 560$ бар приводять до рівності двопроменезаломлень $\Delta n_X \approx \Delta n_Y$;
- тиск $\sigma_y \sim 280$ кбар індукуватиме в кристалі K_2ZnCl_4 ізотропний стан, за якого матимемо рівність двопроменезаломлень $\Delta n_x \sim \Delta n_z \approx 4{,}726 \cdot 10^{-3}$.

Розділ 3. П’єзооптичні властивості фероїків

П’єзооптичний ефект – це зміна оптичних параметрів кристалів (показника заломлення n, двопроменезаломлення Δn та діелектричної проникності ε на оптичних частотах) під впливом одновісних навантажень [15, 72, 73, 74, 113]. П’єзооптичну зміну показників заломлення записують так:

$$\delta n_i = -\frac{\pi_{im}\sigma_m n_{i0}^3}{2}. \tag{3.1}$$

Для індукованого двопроменезаломлення:

$$\pi_{im}^* = 2\frac{\delta(\Delta n_i \cdot d_i)}{\sigma_m \cdot d_i} - 2\Delta n_i s_{im}, \tag{3.2}$$

де s_{im} – коефіцієнти пружної податливості, d_i – товщина кристалу в напрямку його просвічування або

$$\pi_{im}^0 = \pi_{im}^* + 2\Delta n_i s_{im}. \tag{3.3}$$

Комбіновані п’єзооптичні коефіцієнти π_{im}^0 характеризують зміну двопроменезаломлення вздовж напряму i під дією механічного тиску в напрямі m. Саме цей п’єзооптичний коефіцієнт вимірюють в експерименті.

Абсолютні п’єзооптичні константи π_{im} описують зміну показників заломлення n_i в напрямі i під впливом механічного навантаження σ_m. П’єзозміни показників заломлення вимірюють здебільшого інтерфереційними методами:

$$\pi_{im} = -\frac{2\delta n_i}{\sigma_m n_{i0}^3}. \tag{3.3}$$

Абсолютні п’єзооптичні константи кристалів визначають за допомогою інтерференційної установки або розраховують шляхом розв’язування системи 36-ти рівнянь з такою ж кількістю невідомих π_{im}, використовуючи комбіновані п’єзооптичні коефіцієнти:

$$\delta\Delta n_i^m = \frac{1}{2}\left(n_m^3\pi_{mm} - n_j^3\pi_{jm}\right) + s_{im}\left(n_j - n_m\right). \tag{3.4}$$

Для кристалів, наприклад, ромбічної сингонії систему рівнянь (3.4) записують у вигляді співвідношень Поккельса:

$$
\begin{aligned}
&n_x^3\pi_{11} - n_y^3\pi_{21} = 2\left(\pi_{31}^0 - s_{13}\left(n_y - n_x\right)\right)\\
&n_x^3\pi_{11} - n_z^3\pi_{31} = 2\left(\pi_{21}^0 - s_{12}\left(n_z - n_x\right)\right)\\
&n_y^3\pi_{22} - n_z^3\pi_{32} = 2\left(\pi_{12}^0 - s_{12}\left(n_z - n_y\right)\right)\\
&n_y^3\pi_{22} - n_x^3\pi_{12} = 2\left(\pi_{32}^0 - s_{23}\left(n_x - n_y\right)\right)\\
&n_z^3\pi_{33} - n_y^3\pi_{23} = 2\left(\pi_{13}^0 - s_{13}\left(n_y - n_z\right)\right)\\
&n_z^3\pi_{33} - n_x^3\pi_{13} = 2\left(\pi_{23}^0 - s_{23}\left(n_x - n_z\right)\right)\\
&n_x^3\pi_{11} - \frac{1}{2}n_{yz}^3\left(\pi_{21} + \pi_{31}\right) = 2\pi_{41}^0 + \left(n_x - n_{yz}\right)\left(s_{12} + s_{13}\right)\\
&n_y^3\pi_{22} - \frac{1}{2}n_{xz}^3\left(\pi_{32} + \pi_{22}\right) = 2\pi_{52}^0 + \left(n_y - n_{xz}\right)\left(s_{12} + s_{23}\right)\\
&n_z^3\pi_{33} - \frac{1}{2}n_{xy}^3\left(\pi_{13} + \pi_{23}\right) = 2\pi_{63}^0 + \left(n_z - n_{xy}\right)\left(s_{13} + s_{23}\right)
\end{aligned}
\quad , \qquad (3.5)
$$

де π_{11}, π_{22}, π_{12} тощо – абсолютні п’єзооптичні коефіцієнти; n_x, n_y, n_z – величина показників заломлення вздовж головних кристалооптичних напрямів, n_{xy}, n_{xz}, n_{yz} – вздовж діагональних осей; s_{12}, s_{23}, s_{13} тощо – константи пружної піддатливості. Спектральні і температурні залежності комбінованих п’єзоконстант π_{im}^0 визначалися за експериментальними змінами двопроменезаломлення під впливом одновісного напруження на кристал, який поміщають між схрещеними ніколями у діагональне положення. У такому випадку виникає інтерференційна картина. Під час одновісного стискання зразка спостерігають спектральне зміщення інтерференційних смуг, що свідчить про зміну двопроменезаломлення зразка в напрямі поширення світла. Баричні зміни Δn_i у такому випадку визначають зі співвідношення $\Delta n_i(\lambda, \sigma_m) = k\cdot\lambda/d(\sigma_m)$, де k – порядок інтерферен-ційного максимуму, а d – товщина зразка в напрямі поширення світла.

3.1. П’єзооптичні характеристики кристала $(NH_4)_2SO_4$

Поведінку п’єзооптичних констант сегнетоелектричних кристалів розглядали, головно, лише для однієї довжини хвилі (зазвичай, для λ = 633 нм). Значні аномалії π^0_{im} було виявлено лише в районі сегнетоелектричного ФП [15, 72, 113]. Комплексного дослідження температурно-спектральних залежностей π^0_{im} не було проведено.

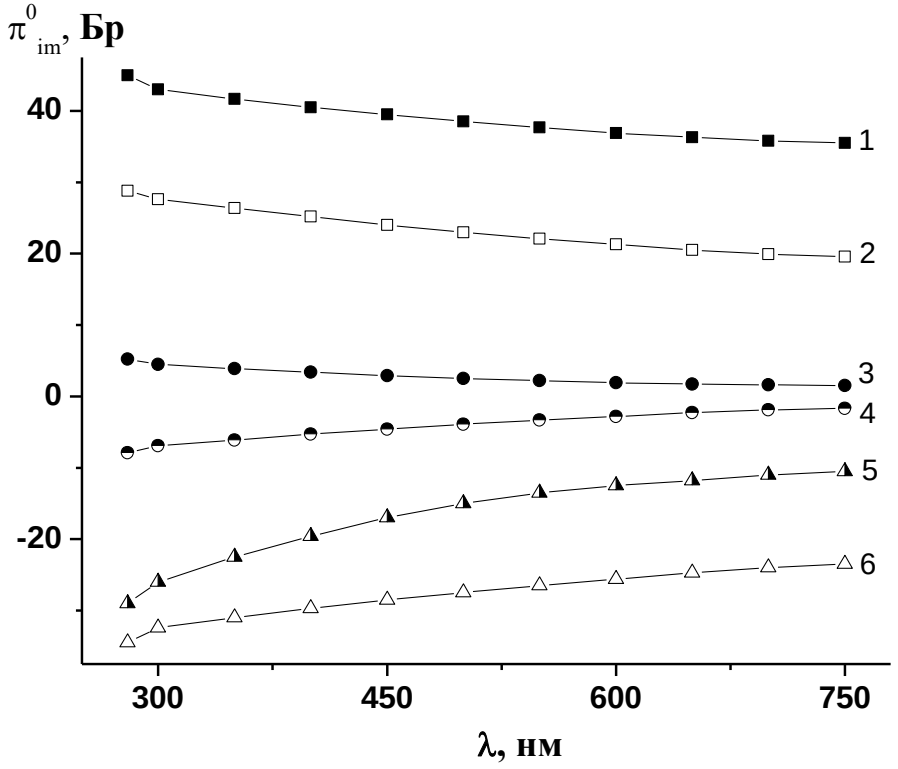


Рис. 3.1. Спектральна залежність комбінованих п’єзооптичних констант кристалу СА за кімнатної температури:
$1-\pi^0_{23};\ 2-\pi^0_{31};\ 3-\pi^0_{12};\ \ 4-\pi^0_{13};\ 5-\pi^0_{32};\ 6-\pi^0_{21}$ [113].

Дослідження комбінованих п’єзооптичних коефіцієнтів кристалів СА проводилися в широкому спектральному і температурному діапазонах, що охоплюють область ФП.

Дисперсійну залежність п’єзооптчних констант кристалу СА за кімнатної температури показано на рис. 3.1. Загалом поведінка $\pi^0_{im}(\lambda)$ відтворює диспер-

сійну залежність показників заломлення даного кристала (табл.3.1). При зменшенні довжини падаючої світлової хвилі константи π_{im}^0 зростають за абсолютною величиною.

Таблиця 3.1

Комбіновані п'єзооптичні константи $\pi_{im}{}^0$(Бр) кристалів $(NH_4)_2SO_4$.

λ (нм)	$\pi_{12}{}^0$	$\pi_{13}{}^0$	$\pi_{21}{}^0$	$\pi_{23}{}^0$	$\pi_{31}{}^0$	$\pi_{32}{}^0$
400	0,91	–0,83	–1,65	2,02	3,38	–2,78
500	0,84	–0,77	–1,37	1,78	2,89	–3,58
700	0,77	–0,61	–1,07	1,25	2,66	–4,82

Температурну залежність констант π_{im}^0 кристалу СА для довжини світлової хвилі λ = 500 нм показано на рис. 3.2. Збільшенню двопроменезаломлення під дією тиску відповідає додатній знак п'єзоконстант π_{im}^0, зменшенню – від'ємний . У парафазі при зменшенні температури всі константи π_{im}^0 зростають за абсолютною величиною ($\frac{\left|\partial\pi_{im}^0\right|}{\partial T}<0$), за винятком константи π_{23}^0. У сегнетофазі константи π_{21}^0, π_{32}^0, π_{23}^0 і π_{12}^0 зменшуються при пониженні температури, тоді як інші зростають.

В околі сегнетоелектричного ФП температурна зміна спонтанної поляризації спричиняє електрооптичну зміну двопроменезаломлення, а дія одновісних тисків приводить до додаткових баричних змін спонтанної поляризації, а отже до додаткових електрооптичних змін двопроменезаломлення. На основі цього можна зробити висновок, що сумарний приріст двопроменезаломлення зумовлений прямим п'єзооптичним та вторинним електрооптичним ефектами.

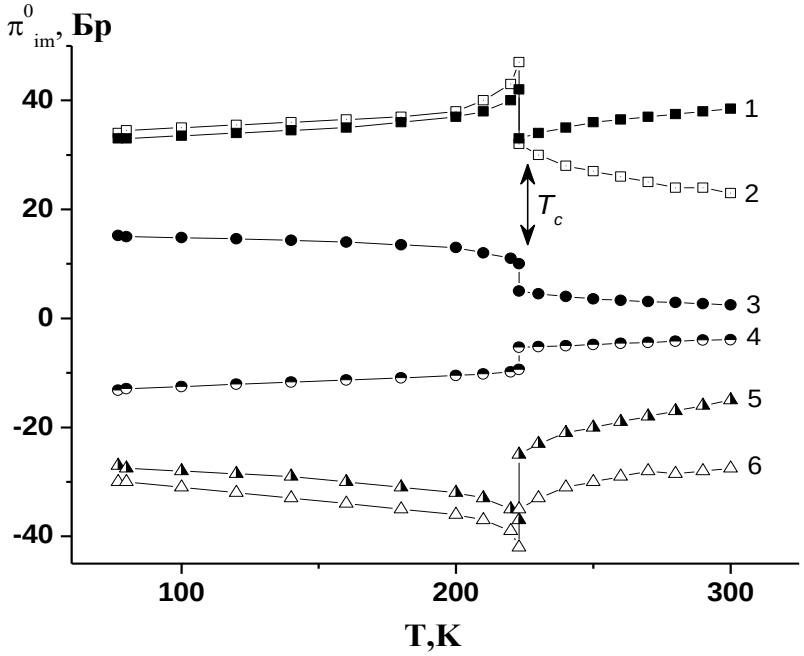


Рис. 3.2. Температурна поведінка комбінованих п’єзооптичних констант кристала СА для λ = 500 нм:
$1-\pi^0_{23};\ 2-\pi^0_{31};\ 3-\pi^0_{12};\ 4-\pi^0_{13};\ 5-\pi^0_{32};\ 6-\pi^0_{21}$ [113].

П’єзооптична константа тоді визначатиметься за формулою

$$\pi^*_{im} = 2\frac{d\Delta n_i}{d\sigma_m} = 2\left[\left(\frac{d\Delta n_i}{d\sigma_m}\right)_{icm} + \frac{d\Delta n_i}{dP_c}\cdot\frac{dP_c}{dT}\cdot\frac{dT}{d\sigma_m}\right], \qquad (3.6)$$

де перший доданок – вклад прямого п’єзооптичного, а другий – вторинного електрооптичного ефектів в комбіновану константу π^*_{im}, і оскільки $\pi^0_{im} = \pi^*_{im} + 2\Delta n_i s_{im}$, то і в π^0_{im}. Це пояснює значні стрибкоподібні зміни п’єзоконстант π^0_{im} в околі ФП (табл. 3.2). Найбільші зміни виявлено для констант π^0_{31} і π^0_{32}.

Врахувавши відому залежність спонтанної поляризації від температури кристала СА [76] і експериментальні результати баричного зміщення точки ФП $dT_c/d\sigma_m$, було оцінено температурну поведінку спонтанної поляризації в умовах одновісного тиску. Дані залежності дають змогу визначити прирости спонтанної поляризації δP_c і δP_c^2 при певних тисках σ_m.

Таблиця 3.2

Коефіцієнти температурних змін ($\frac{\left|\partial\pi_{im}^{0}\right|}{\partial T}$, 10^{-2} Бр·К$^{-1}$) та величини стрибків при фазовому переході ($\delta\pi_{im}^{0}$) комбінованих п'єзоконстант кристалів СА

П'єзооптична константа	$\frac{\left\|\partial\pi_{im}^{0}\right\|}{\partial T}$, 10^{-2} Бр·К$^{-1}$		$\delta\pi_{im}^{0}$
	ПФ	СФ	
π_{23}^{0}	5.8	5.0	9.0
π_{31}^{0}	-8.1	6.5	14.9
π_{12}^{0}	-2.5	-1.5	4.9
π_{13}^{0}	-1.8	-2.2	4.0
π_{32}^{0}	-10.0	5.7	12.5
π_{21}^{0}	-5.8	6.5	7.5

Визначивши величини $d\Delta n_i/dP_c^2$, і, використовуючи знайдені величини δP_c^2, розраховано прирости двопроменезаломлення $\delta\Delta n_i = d\Delta n_i/dP_c^2 \cdot \delta P_c^2$ за рахунок вторинного електрооптичного ефекту. З формули (3.6) знайдено вклад вторинного електрооптичного ефекту в п'єзооптичні константи кристалів СА [113, 115].

Встановлено, що найбільший вклад в зміни п'єзооптичних констант (~ 85–90 %) електрооптичний ефект вносить в околі ФП. При віддаленні від точки ФП в глибину сегнетоелектричної фази вклад від електрооптичного ефекту незначний і становить ~10–15%. Дані результати добре корелюють з результатами, одержаними як різниця між π_{im}^{0} в сегнетофазі і екстрапольованими даними з параелектричної фази.

3.2.Температурно-спектральна поведінка п'єзооптичних коефіцієнтів кристала K_2SO_4

На рис. 3.3 показано дисперсійні залежності п'єзооптичних констант π_{im}^0 кристала K_2SO_4 за кімнатної температури. Тип дисперсії $d\pi_{im}^0/d\lambda < 0$ відповідає типу дисперсії показників заломлення $dn_i/d\lambda < 0$ в області прозорості, а величина дисперсійної залежності π_{im}^0 є значною ($d\pi_{im}^0/d\lambda \approx 7\ldots9\cdot10^{-11}$ м^2/Н) [310].

З температурних залежностей коефіцієнтів π_{im}^0 кристалів СК (рис. 3.4) видно, що у сегнетоеластичній фазі залежності $\pi_{im}^0(T)$ є нелінійними для всіх кристалофізичних напрямів. В околі ФП виявлено значні зміни нахилу кривих $\pi_{im}^0(T)$, так що $d\pi_{im}^0/dT$ здебільшого змінює свій знак.

Під час ФП СФ – ПФ в кристалі СК (точка T_c) виявлені значні аномалії коефіцієтів π_{im}^0, зумовлені зміною індукованого двопроменезаломлення Δn_i за рахунок виникнення спонтанної деформації ($d(\chi^s)$) та спонтанної поляризації (dP_c) під впливом механічного стискання, а це спричинює додаткові зміни двопроменезаломлення.

Отож, п'єзооптичні константи у сегнетофазі зумовлені прямими баричними змінами $d\Delta n_k$ і вторинними внесками від спонтанної деформації $d\Delta n_k/d\chi^s$ і спонтанної поляризації $d\Delta n_k/dP_c$:

$$\pi_{im}^0 = \frac{2d\Delta n_k}{d\sigma_m} = 2\left[\left(\frac{d\Delta n_k}{d\sigma_m}\right)_{icc} + \frac{d\Delta n_k}{dP_c}\frac{dP_c}{d\sigma_m} + \frac{d\Delta n_k}{d\chi^s}\frac{d\chi^s}{d\sigma_m}\right]. \qquad (3.7)$$

На прикладі коефіцієната π_{31}^0 ($1 \equiv X$ і $3 \equiv Z$ – відповідає зміні Δn_i у разі одновісного стискання вздовж осі X та поширення світла вздовж осі Z - вісь виникнення найбільших спонтанних деформації кристала після ФП) проведено розподіл внесків у спонтанні зміни п'єзоконстанти π_{31}^0. Для цього екстраполювали температурні залежності $\pi_{31}^0(T)$ з ПФ в область температур

нижче від T_c = 860 К, щоб отримати зміни коефіцієнта π_{31}^0 у СФ, зумовлені спонтанною деформацією і спонтанною поляризацією.

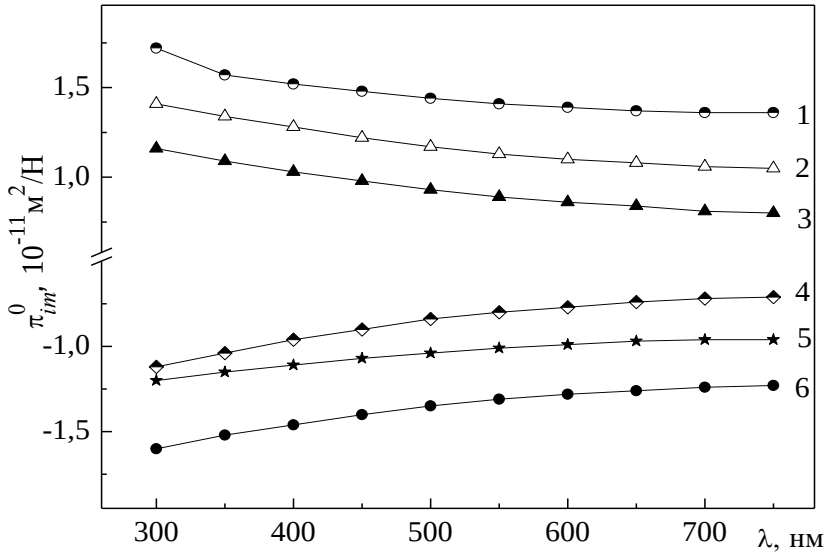


Рис. 3.3. Дисперсія комбінованих п’єзооптичних констант кристалів СК за кімнатної температури:
$1-\pi_{12}^0$; $2-\pi_{23}^0$; $3-\pi_{31}^0$; $4-\pi_{21}^0$; $5-\pi_{32}^0$; $6-\pi_{13}^0$ [126].

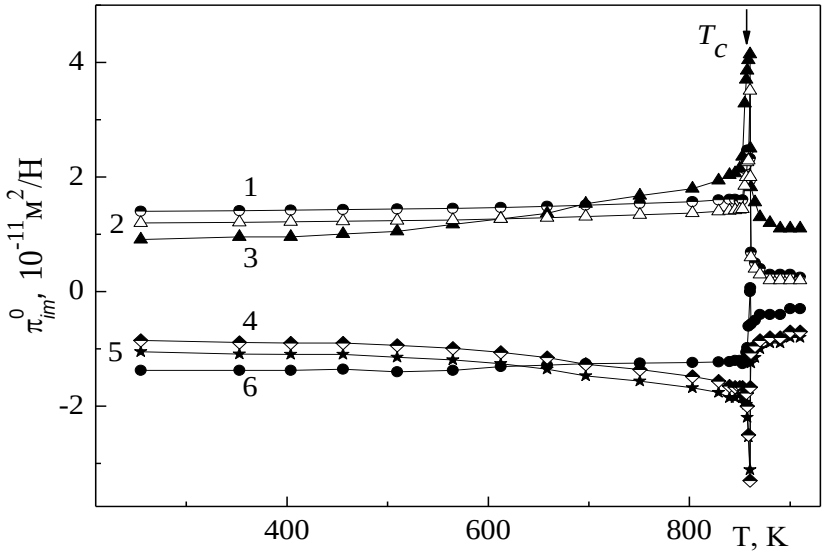


Рис. 3.4. Температурна поведінка комбінованих п’єзооптичних констант кристалів СК для λ = 500 нм:
$1-\pi_{12}^0$; $2-\pi_{23}^0$; $3-\pi_{31}^0$; $4-\pi_{21}^0$; $5-\pi_{32}^0$; $6-\pi_{13}^0$ [126].

З’ясовано, що у сегнетофазі домінуючий внесок у спонтанні зміни п’єзоконстант дає спонтанна деформація (до 85 %), а внесок від спонтанної поляризації – 15 %.

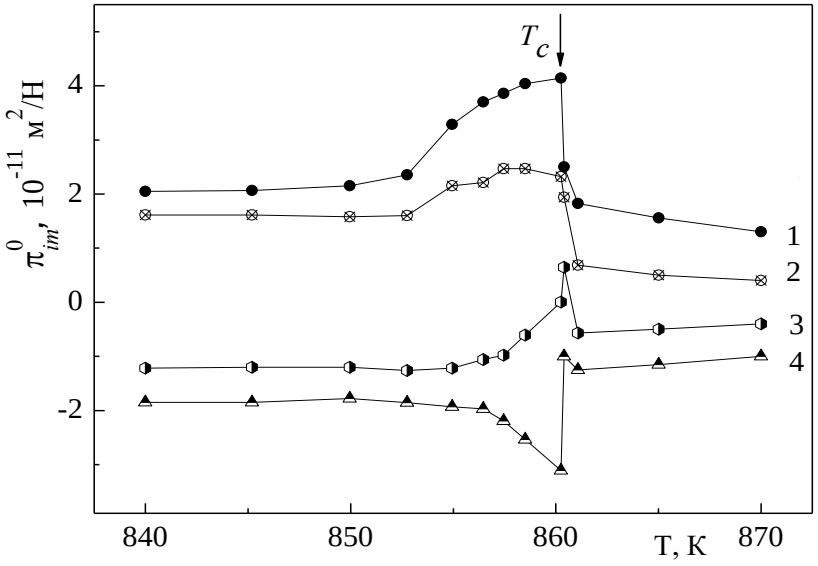


Рис. 3.5. Температурні зміни комбінованих п’єзооптичних коефіцієнтів кристалів СК ($1-\pi^0_{12}$; $2-\pi^0_{31}$;$3-\pi^0_{32}$; $4-\pi^0_{13}$) в околі ФП [126].

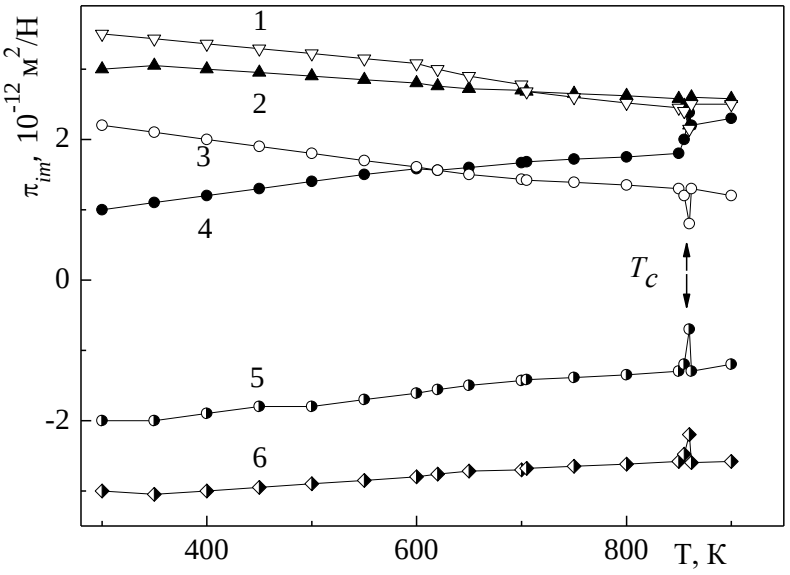


Рис. 3.6. Температурні зміниі абсолютних п’єзооптичних коефіцієнтів СК ($1-\pi_{32}$; $2-\pi_{21}$; $3-\pi_{31}$; $4-\pi_{13}$; $5-\pi_{23}$; $6-\pi_{12}$) для λ = 500 нм [126].

Використовуючи отримані залежності комбінованих п’єзоконстант π_{im}^{0}, а також відомі співвідношення Поккельса, розраховано спектральні та температурні залежності абсолютних п’єзооптичнких констант π_{im} кристалів СК [119, 310] (рис. 3.6). З’ясовано, що константи π_{im} майже лінійно зменшуються з підвищенням температури ($d\pi_{im}/d\lambda \sim 1{,}5\ldots2{,}2\cdot10^{-14}$ м^2/Н·нм), окрім константи π_{13}, яка зростає.

Із температурної поведінки π_{im} при довжині хвилі λ = 500 нм виявлено рівність $\pi_{13}(T)$ і $\pi_{31}(T)$ за температури $T_1 \sim 615$ К, при якій спостерігається ізотропний стан у даному кристалі (($T \sim 617$ К $\Delta n_y = 0$), а також за температури $T_2 \sim 708$ К маємо рівність $\pi_{21}(T)$ і $\pi_{32}(T)$ (при $T \sim 702$ К – $\Delta n_x = 0$)

В околі ізотропної точки (617 К) п’єзоконстанти дорівнюють

$$\pi_{13} = \frac{2\delta n_1}{\sigma_3 n_1^3} \sim \pi_{31} = \frac{2\delta n_3}{\sigma_1 n_3^3}$$

(тут δn_1 і δn_3 – індуковані механічним напруженням прирости показників заломлення у напрямах $1 \equiv X$ і $3 \equiv Z$), а $\Delta n_y = n_z - n_x = 0$, то бачимо, що δn_i або деформація оптичної індикатриси під впливом механічного навантаження буде однаковою.

Для другої ізотропної точки (702 К) матимемо:

$$\pi_{21} = \frac{2\delta n_2}{\sigma_1 n_2^3} \sim \pi_{32} = \frac{2\delta n_3}{\sigma_2 n_3^3},$$

де δn_2 і δn_3 – індуковані механічним навантаженням прирости показників заломлення у напрямах $2 \equiv Y$ і $3 \equiv Z$, а $\Delta n_x = n_z - n_y = 0$ [119, 310].

Тобто в ізотропній точці можлива, окрім температурної, ще й барична деформація оптичної індикатриси, в результаті якої маємо рівність показників заломлення, що свідчить про підвищення симетрії оптичної індикатриси.

3.3. П’єзооптичні властивості кристалів α-$LiNH_4SO_4$ та β-$LiNH_4SO_4$

Комбіновані п’єзооптичні коефіцієнти π_{im}^0 кристалів $LiNH_4SO_4$ розраховані з експериментально отриманих спектральних і температурних змін $\Delta n_i(\lambda, T)$ в умовах одновісних тисків різної геометрії (табл. 3.3). Різні знаки π_{im}^0 підтверджують різний за знаком баричний характер змін двопроменезаломлення кристала α-ЛАС (рис. 3.7) [297].

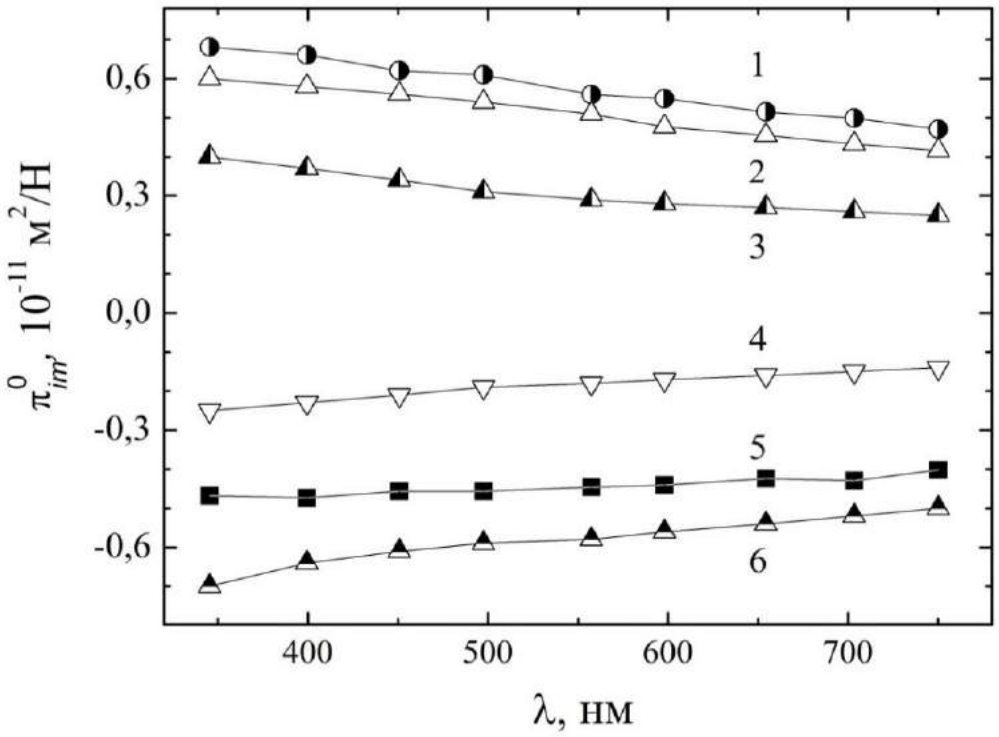


Рис. 3.7. Дисперсія п’єзооптичних констант кристалів α-ЛАС за T=293К:
1 – π_{23}; 2 – π_{12}; 3 – π_{31}; 4 – π_{32}; 5 – π_{21}; 6 – π_{13} [297].

Встановлено, що π_{im}^0 володіють значною дисперсією, а зі зміною температури слабо змінюються ($d\pi_{im}^0/dT$ = ~ 1…2·10^{-2} Бр/К) (рис. 3.8). В околі температури ~220 К спостерігається незначна аномальна поведінка $\pi_{im}^0(T)$.

Дисперсію комбінованих п’єзооптичні константи π_{ij}^0 для кристалів β-ЛАС показано на рис. 3.9. Для них є характерною слабка залежність коефіцієнтів π_{ij}^0

від довжини хвилі.

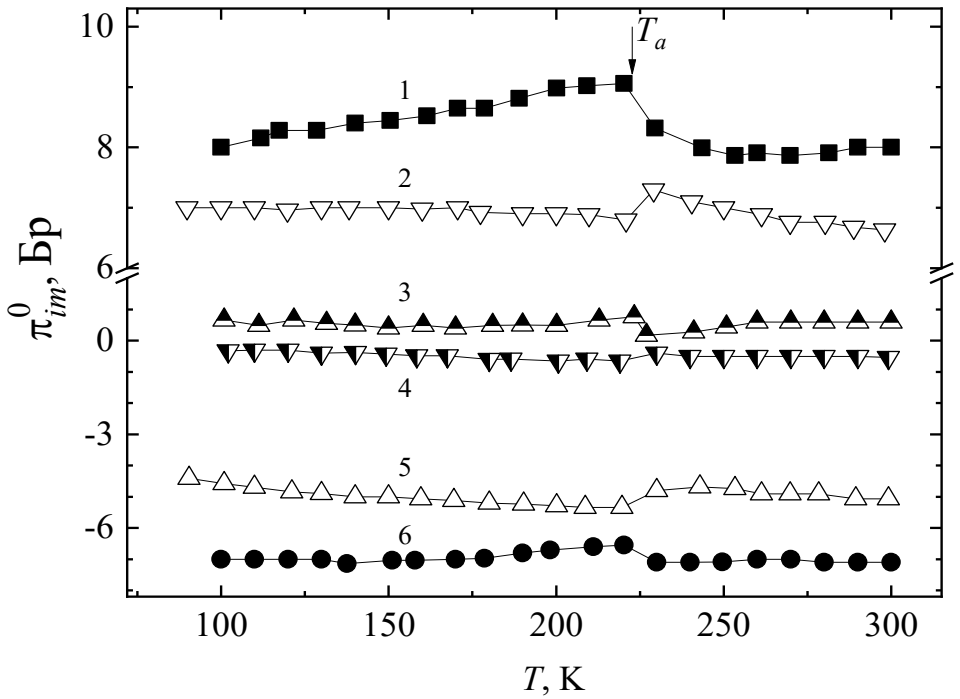


Рис. 3.8. Температурна поведінка комбінованих п'єзооптичних коефіцієнтів кристалів α-ЛАС: 1 – π^0_{23}; 2 – π^0_{12}; 3 – π^0_{31}; 4 – π^0_{32}; 5 – π^0_{21}; 6 – π^0_{13} [297].

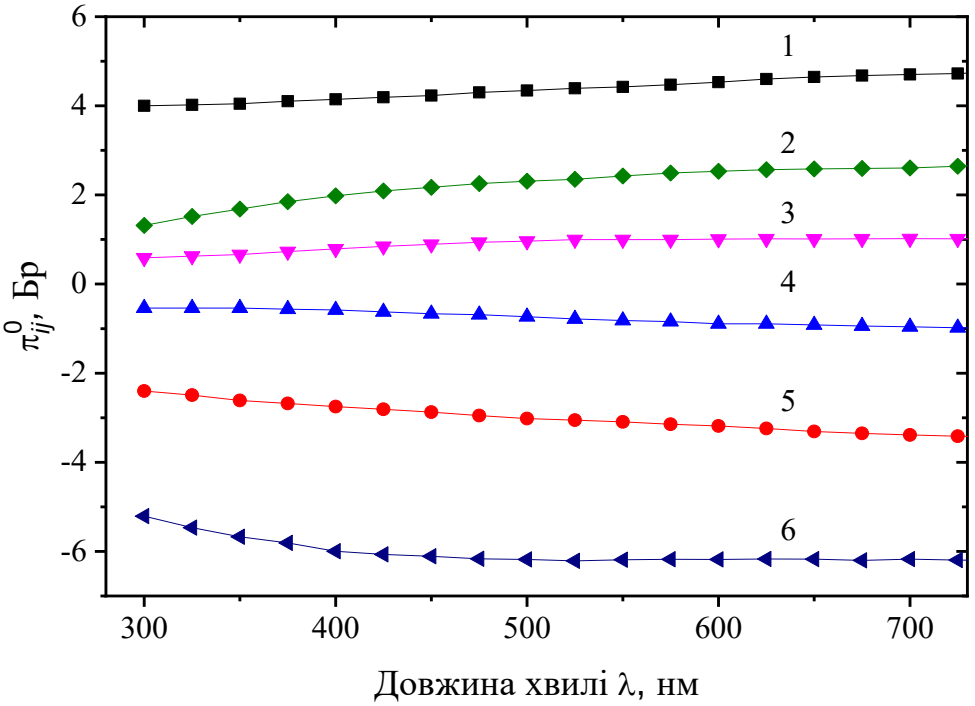


Рис. 3.9. Дисперсія п'єзооптичних коефіцієнтів (1 – π^0_{21}; 2 – π^0_{13}; 3 – π^0_{32}; 4 – π^0_{31}; 5 – π^0_{23}; 6 – π^0_{12}) кристалів β-ЛАС за кімнатної температури [297].

Таблиця 3.3

Дисперсія комбінованих п’єзоконстант кристалів α-ЛАС за T=293К

im	$d\pi_{im}/d\lambda$, 10^{-3} Бр/нм	*im*	$d\pi_{im}/d\lambda$, 10^{-3} Бр/нм
12	–2,6	32	2,6
23	–4,6	13	4,0
31	–3,6	21	3,6

Цікавою є поведінка комбінованих п’єзооптичних коефіцієнтів кристалів α-$LiNH_4SO_4$ в околі ізотропної точки (за кімнатної температури для $\lambda_0 \approx 683$ нм має місце $\Delta n_y = 0$). За сталих температури і довжини хвилі ізотропна точка в напрямку Y ($\Delta n_y = 0$) може виникнути при певному механічному навантаженні на кристал. Величину баричних змін двопроменезаломлення запишемо так:

$$\frac{d\Delta n_y}{d\sigma_m}\cdot\Delta\sigma_m=\left[\frac{dn_x}{d\sigma_m}-\frac{dn_z}{d\sigma_m}\right]\cdot\Delta\sigma_m=\left[\frac{1}{2}\left(\pi_{3m}n_{30}^3-\pi_{1m}n_{10}^3\right)\cdot\Delta\sigma_m\right]_{\lambda_0+\Delta\lambda}=$$

$$=\left[\left(\frac{\partial\Delta n}{\partial\lambda}\right)\cdot\Delta\lambda\right]_{\lambda_0+\Delta\lambda}. \qquad (3.8)$$

Поляризаційні константи при дії одновісного тиску по осі X зазнають таких змін

$$a_{11}-a_{10}{}^0=\pi_{11}\sigma_1 \text{ і } a_{33}-a_{30}{}^0=\pi_{31}\sigma_1, \qquad (3.9)$$

а зміну двопроменезаломлення рівна:

$$\pi_{21}^0=\frac{d\Delta n_y}{d\sigma_x}=\frac{1}{2}\left(\pi_{31}n_3^3-\pi_{11}n_1^3\right). \qquad (3.10)$$

При механічному навантаженні вздовж осі Z матимемо таку зміну двопроменезаломлення:

$$\pi_{23}^0=\frac{d\Delta n_y}{d\sigma_z}=\frac{1}{2}\left(\pi_{33}n_3^3-\pi_{13}n_1^3\right). \qquad (3.11)$$

Враховуючи рівність за модулем комбінованих п’єзоконстант $\pi_{23}^0 \sim |\pi_{21}^0|$ в околі ізотропної точки (рис. 3.7), отримаємо:

$$\left(\pi_{31}n_3^3 - \pi_{11}n_1^3\right) = -\left(\pi_{33}n_3^3 - \pi_{13}n_1^3\right). \quad (3.12)$$

Оскільки для ізотропної точки реалізується умова $\Delta n_y = n_x - n_z = 0$, що вказує на рівність $n_x = n_z$ або $n_1 = n_3$, то матимемо

$$\pi_{31} - \pi_{11} = \pi_{13} - \pi_{33}. \quad (3.13)$$

На основі співвідношеннь Поккельса [74]

$$\delta\Delta n_i^m = \frac{1}{2}\left(n_m^3\pi_{mm} - n_j^3\pi_{jm}\right) + s_{im}\left(n_j - n_m\right), \quad (3.14)$$

та дисперсійних залежностей комбінованих ПОК π_{im}^0 оцінено величини абсолютних п'єзооптичних коефіцієнтів: π_{11} ~ 1,8 Бр, π_{31} ~ 2,5 Бр, π_{33} ~ 4,7 Бр і π_{13} ~ 5,4 Бр. Звідси випливає, що $\pi_{13} - \pi_{33} = \pi_{31} - \pi_{11}$ ~ 0,7 Бр. Рівність за абсолютної величини п'єзокоефіцієнтів вказує на те, що в околі ізотропної точки внаслідок механічної деформації оптичної індикатриси даного кристала також маємо підвищення її симетрії, при якій показники заломлення стають рівні між собою.

3.4. П'єзооптичні характеристики кристалів хлороцинкатів

Дисперсійні залежності п'єзооптичних констант π_{im}^0 за кімнатної температури кристалів ТХЦК показано на рис. 3.10, а кристалів ТХЦР – на рис. 3.12. [15, 295, 304]. Особливістю поведінки π_{im}^0 кристалів ТХЦК, на відміну від кристалів ТХЦР, є їхня значна дисперсійна залежність. Характер дисперсії $d\pi_{im}^0/d\lambda < 0$ для обох кристалів відповідає дисперсії показників заломлення $dn_i/d\lambda < 0$ (таблиця 3.4 та 3.5).

Температурні залежності п'єзооптичних констант π_{im}^0 кристалів ТХЦК показано на рис.3.11 а кристалів ТХЦР – на рис. 3.13. Під час ФП температурна поведінка констант π_{im}^0 подібна до поведінки $n_i(T)$ і $\Delta n_i(T)$.

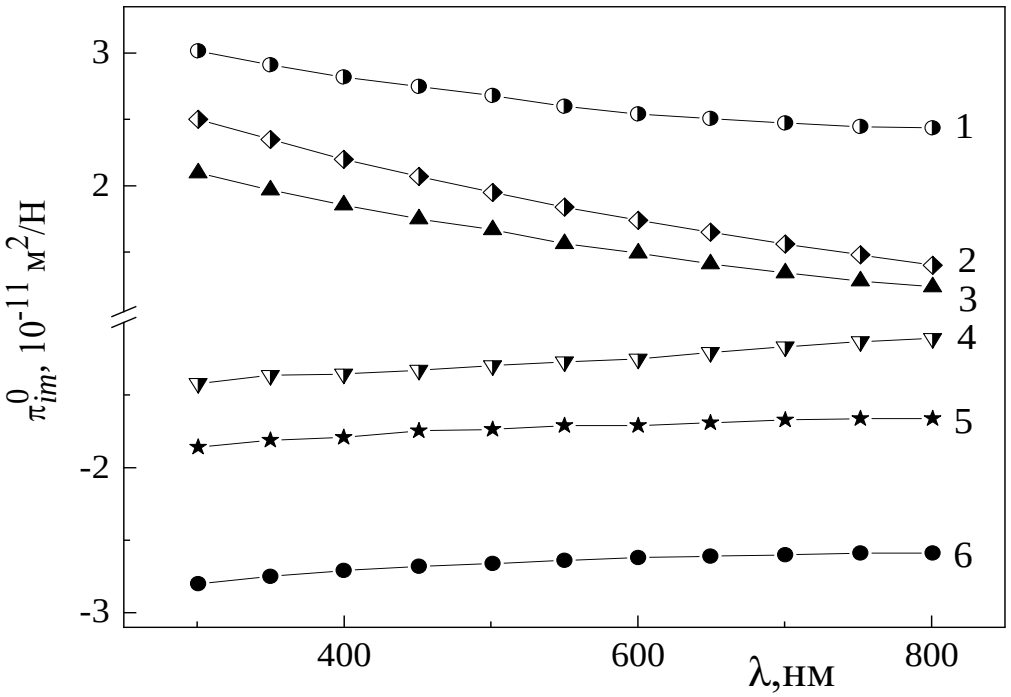


Рис. 3.10. Спектральна поведінка п'єзооптичних констант кристалів K_2ZnCl_4 за кімнатної температури:

1 – π^0_{21}; 2 – π^0_{32}; 3 – π^0_{13}; 4 – π^0_{12}; 5 – π^0_{31}; 6 – π^0_{23} [15].

Під час ФП з парафази у несумірну фазу криві $\pi^0_{im}(T)$ значно змінюють нахил, що спричиняє зміну знаку параметру $\frac{d\pi^0_{im}}{dT}$, окрім констант π^0_{23} для кристалу ТХЦК та констант π^0_{23} і π^0_{32} для кристалу ТХЦР (таблиця 3.4), для яких змінюється лише величина параметра $\frac{d\pi^0_{im}}{dT}$. У несумірній фазі константи π^0_{im} змінюються практично лінійно. ФП з несумірної у сегнетоелектричну фазу супроводжується значними стрибкоподібними змінами коефіцієнтів π^0_{im}. Цікавим є поведінка коефіцієнта π^0_{32} для кристала ТХЦК і коефіцієнта π^0_{13} для кристала ТХЦР, що характеризують зміну двопроменезаломлення у випадку поширення світла вздовж осі несумірної модуляції і у разі одновісного стискання вздовж осі виникнення спонтанної поляризації.

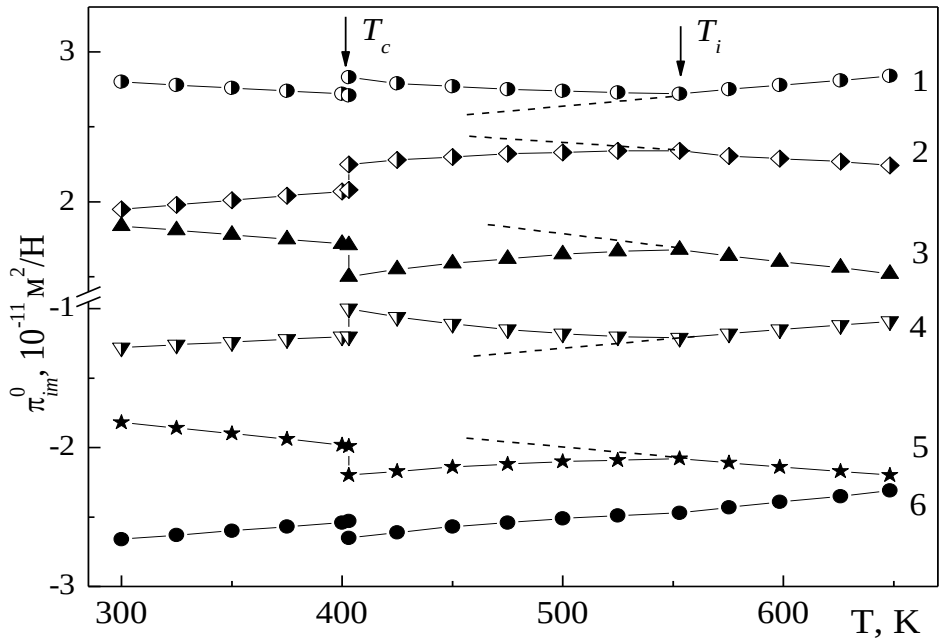


Рис. 3.11. Температурні зміни п’єзооптичних констант кристалів ТХЦК для λ = 500 нм: 1 – π^0_{21}; 2 – π^0_{32}; 3 – π^0_{13}; 4 – π^0_{12}; 5 – π^0_{31}; 6 – π^0_{23} [15, 304].

Таку аномальну поведінку коефіцієнтів π^0_{im} під час ФП можна пояснити наступними міркуваннями. У НФ параметр порядку (густина солітонів) $\omega\rho^2$ і спонтанна поляризація P_c, окрім температурних змін, під впливом механічного тиску σ_m ще додатково змінюються на $d(\omega\rho^2)$ і dP_c. Це спричиняє додаткові прирости двопроменезаломлення. А отже повний сумарний п’єзооптичний ефект у несумірній фазі визначитиметься прямим п’єзооптичним ефектом і вторинними 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 $d\Delta n_k/dP_c$

$$\pi^0_{im} = \frac{2d\Delta n_k}{d\sigma_m} = 2\left[\left(\frac{d\Delta n_k}{d\sigma_m}\right)_{icm} + \frac{d\Delta n_k}{dP_c}\frac{dP_c}{d\sigma_m} + \frac{d\Delta n_k}{d\chi^s}\frac{d\chi^s}{d\sigma_m} + \frac{d\Delta n_k}{d(\omega\rho^2)}\frac{d(\omega\rho^2)}{d\sigma_m}\right], \quad (3.15)$$

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}.

Лінійна екстраполяція температурних залежностей π_{im}^0 з парафази в область нижчих температур дає можливість оцінити внески від спонтанної поляризації (електрооптичного ефекту (ЕОЕ)), спонтанної деформації (пружнооптичного ефекту) та параметра порядку в спонтанні зміни п'єзооптичної константи π_{im}^0.

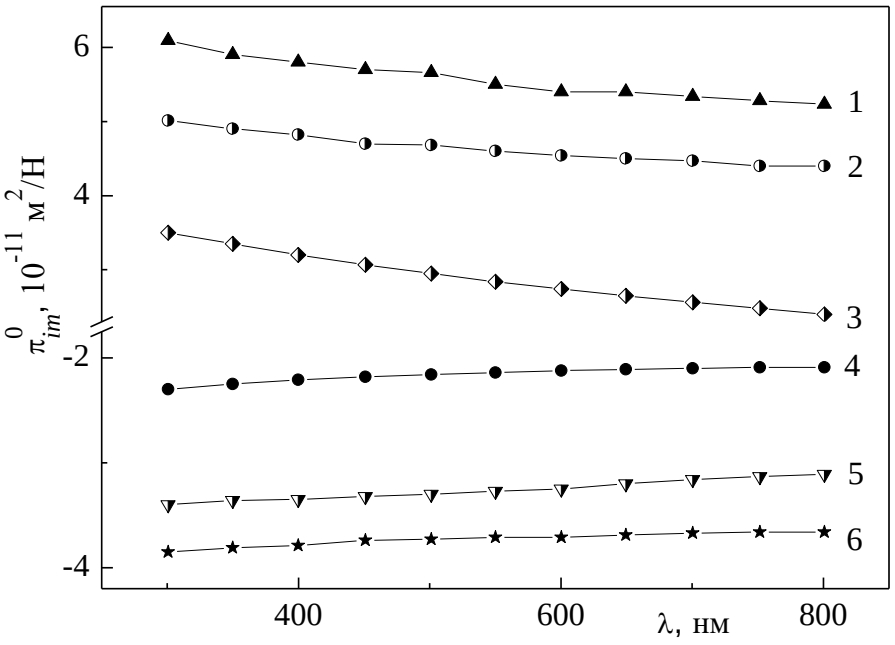


Рис. 3.12. Спектральна поведінка п'єзооптичних констант кристалів ТХЦР за T=293К:
1 – π_{13}^0; 2 – π_{32}^0; 3 – π_{21}^0; 4 – π_{12}^0; 5 – π_{23}^0; 6 – π_{31}^0[15].

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 %. Фазовий перехід у сегнетофазу супроводжується зростанням внесків від спонтанної поляризації (до 65 %) і стрибкоподібним зменшенням $\delta\pi_{32}^0$. Температурна залежність внеску від параметра порядку має дещо складніший характер: у разі зменшення температури від 320 К внесок від параметра порядку зменшується від 20 % і практично до 0 % [15, 304].

Таблиця 3.4

Коефіцієнти дисперсійних $\left(\frac{d\pi_{im}^0}{d\lambda}\right)$ (T=293К) та температурних змін $\left(\frac{d\pi_{im}^0}{dT}\right)$, та величини стрибкоподібних змін $\left(\delta\pi_{im}^0\right)$ п'єзооптичних коефіцієнтів π_{im}^0 кристалів K_2ZnCl_4 у випадку ФП несумірна – сумірна фази

	π_{12}^0	π_{13}^0	π_{21}^0	π_{23}^0	π_{31}^0	π_{32}^0
$d\pi_{im}^0/d\lambda$, $10^{-14}\ \frac{\text{м}^2}{\text{Н}\cdot\text{нм}}$						
400 нм	0,64	–1,68	–1,77	0,68	0,48	2,78
600 нм	0,63	–1,61	–1,01	0,32	0,46	–2,26
$d\pi_{im}^0/dT$, $10^{-14}\ \frac{\text{м}^2}{\text{Н}\cdot\text{К}}$						
ПФ	1,33	0,65	1,41	1,44	–0,78	0,43
НФ	–1,15	–1,05	–0,80	0,93	0,98	–0,95
$\delta\pi_{im}^0$, $10^{-12}\ \frac{\text{м}^2}{\text{Н}}$						
	–2,1	2,2	–1,1	1,3	2,2	–1,2

Таблиця 3.5

Коефіцієнти дисперсійних $\left(\frac{d\pi_{im}^0}{d\lambda}\right)$ (T=293К) та температурних змін $\left(\frac{d\pi_{im}^0}{dT}\right)$, та величини стрибкоподібних змін $\left(\delta\pi_{im}^0\right)$ п'єзооптичних коефіцієнтів π_{im}^0 кристалів K_2ZnCl_4 у випадку ФП несумірна – сумірна фази

	π_{12}^0	π_{13}^0	π_{21}^0	π_{23}^0	π_{31}^0	π_{32}^0
$d\pi_{im}^0/d\lambda$, $10^{-14}\ \frac{\text{м}^2}{\text{Н}\cdot\text{нм}}$						
500 нм	0,4	–1,7	–2,1	0,6	0,5	1,3
$d\pi_{im}^0/dT$, $10^{-14}\ \frac{\text{м}^2}{\text{Н}\cdot\text{К}}$						
ПФ	–2,0	–1,2	2,1	0,4	2,5	–1,6
НФ	1,1	1,1	–0,5	1,4	–1,1	–0,7
СФ	1,0	0,6	1,1	–0,5	1,1	–1,9
$\delta\pi_{im}^0$, $10^{-12}\ \frac{\text{м}^2}{\text{Н}}$						
	–1,1	–0,6	–1,1	–1,3	–0,8	–1,2

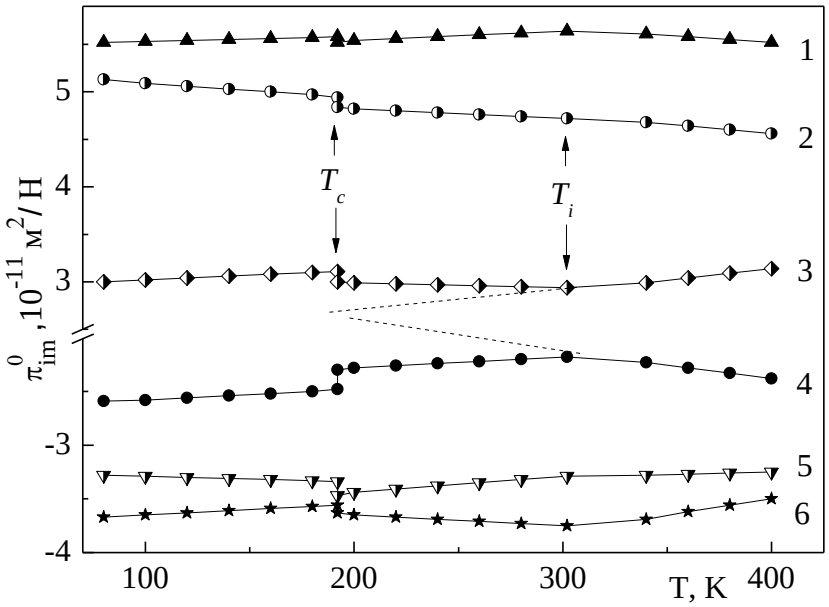


Рис. 3.13. Температурні зміни п’єзооптичних констант
($1 - \pi^0_{13}$; $2 - \pi^0_{32}$; $3 - \pi^0_{21}$; $4 - \pi^0_{12}$; $5 - \pi^0_{23}$; $6 - \pi^0_{31}$)
кристала ТХЦР для λ = 500 нм [15].

Встановлено, що для константи π^0_{13} кристала Rb_2ZnCl_4 у НФ з пониженням температури кристала внесок від параметра зростають до 55 %, водночас від спонтанної деформації знижуються до 45 %. ФП у сегнетофазу супроводжується стрибкоподібним зменшенням π^0_{13}, і тут максимальний внесок є від спонтанної поляризації (~ 58 %) [15, 233].

У несумірній та сумірній фазах зміни внесків від параметра порядку $\delta\pi^{0,\rho}_{32}$ можна пояснити врахуванням їхньої пропорційності четвертій і шостій степені параметра порядку:

$$\delta\pi^{0,\rho}_{32} \sim \omega_1\rho^2 + \omega_2\rho^4 + \omega_3\rho^6. \qquad (3.16)$$

Стискання кристала змінює густину солітонів у кристалі n_s. Це, насамперед, спричиняє зміну енергії солітон-солітонної взаємодії:

$$E_{SS} = \exp(-\pi/n_s), \qquad (3.17)$$

та енергії взаємодії солітона з дефектами:

$$U_B = n_\alpha x_0 E_B, \tag{3.18}$$

де n_α – концентрація дефектів, E_B – енергія зв'язку солітона з дефектом [35, 155]. Наслідком цього є стрибкоподібні зміни п'єзооптичних коефіцієнтів у ділянці несумірної фази досліджуваних кристалів.

Використовуючи відомі співвідношення Поккельса та експериментально отримані залежності баричних приростів двопроменезаломлення розраховано абсолютні п'єзооптичні константи кристалів K_2ZnCl_4 для температур, що охоплюють несумірну та сумірну фази (табл. 3.6) [15]:

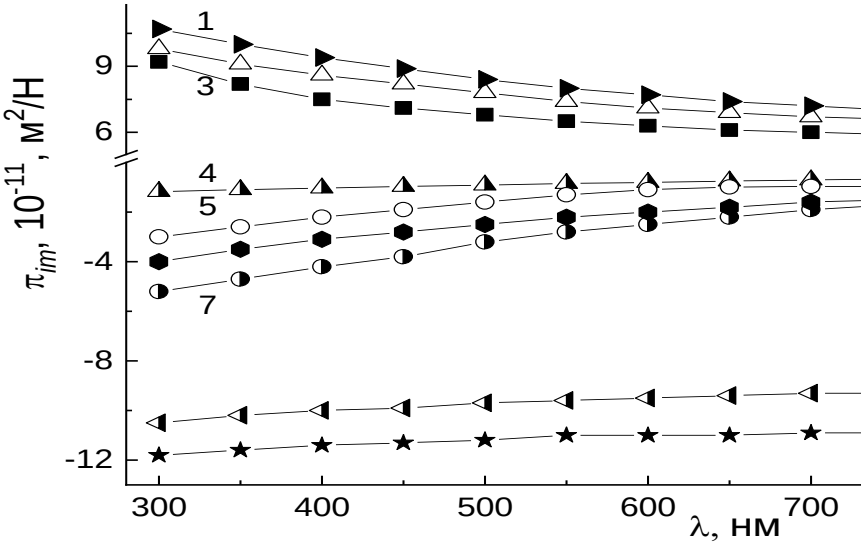
Матриці абсолютних п'єзооптичних констант кристалів K_2ZnCl_4
для λ = 500 нм за кімнатної та температури 470 К (в Бр)

T = 294 К						T = 470 К					
6,18	3,12	3,75	0	0	0	6,78	3,18	4,56	0	0	0
4,80	– 3,55	1,37	0	0	0	4,83	– 3,52	2,18	0	0	0
5,94	3,84	4,46	0	0	0	5,92	4,32	5,22	0	0	0
0	0	0	1,06	0	0	0	0	0	1,41	0	0
0	0	0	0	1,30	0	0	0	0	0	1,34	0
0	0	0	0	0	1,12	0	0	0	0	0	1,75

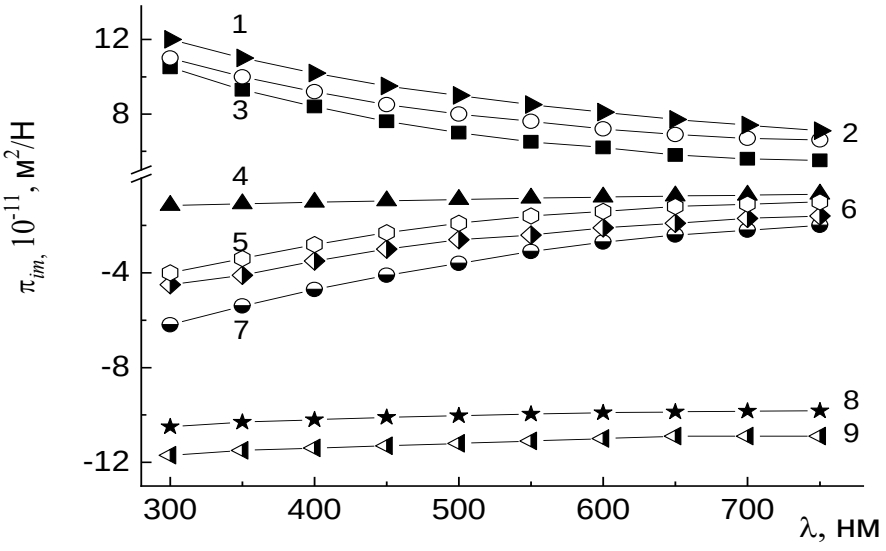
3.5. Аналіз абсолютних п'єзооптичних констант домішкових кристалів ТГС

Базуючись на співвідношеннях Поккельса і експериментальних результатах дослідження впливу одновісних тисків на спектральні й температурні залежності двопроменезаломлення розраховано абсолютні п'єзооптичні константи кристалів ТГС [15, 113, 124, 300].

З дисперсійних залежностей абсолютних п'єзооптичних констант π_{im} кристалів LTTГС та LVTГС за кімнатної температури видно, що для них характерна значна дисперсія $\partial\pi_{im}/\partial\lambda < 0$ (рис. 3.14): $\partial\pi_{11}/\partial\lambda = -0{,}088$, $\partial\pi_{21}/\partial\lambda = -0{,}082$ і $\partial\pi_{31}/\partial\lambda = -0{,}083$ Бр/нм. Характер дисперсії π_{im} відповідає характеру спектральних змін n_i. Спектральна залежність констант π_{23} і π_{33} незначна: $\partial\pi_{im}/\partial\lambda = 2{,}75\times10^{-2}$ і $2{,}61\times10^{-2}$ Бр/нм, відповідно.

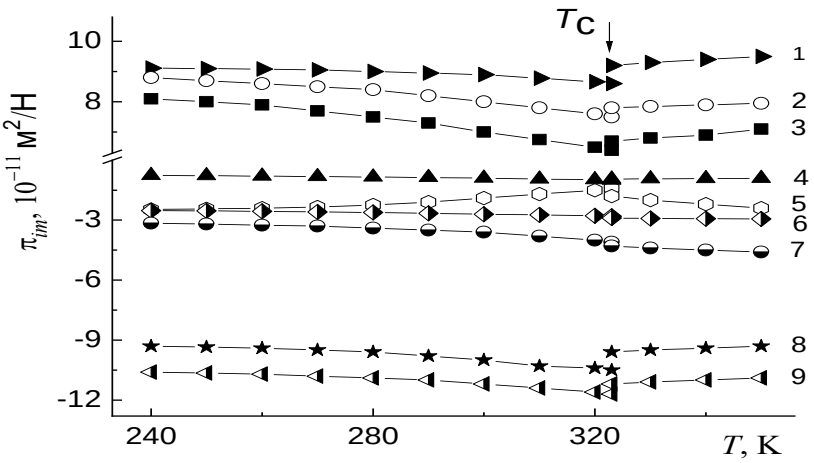


а)

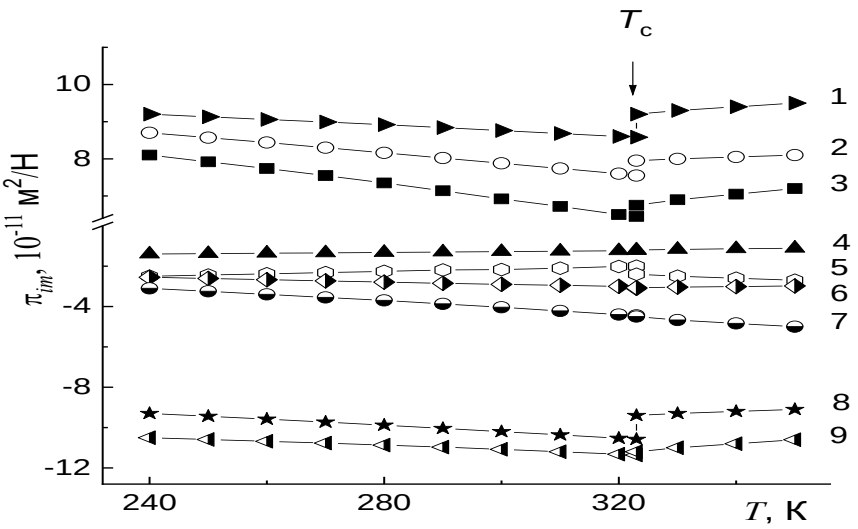


б)

Рис. 3.14. Спектральна залежність абсолютних п'єзооптичних констант ТГС з домішкою L-треоніну (а) і L-валіну(б) за кімнатної температури:
1 – π_{31}; 2 – π_{21}; 3 – π_{11}; 4 – π_{13}; 5 – π_{22}; 6 – π_{32}; 7 – π_{12}; 8 – π_{23}; 9– π_{33} [15, 300].



а)



б)

Рис. 3.15. Температурна поведінка абсолютних п’єзооптичних констант ТГС з домішкою L-треоніну (*а*) і L-валіну (б): 1 – π_{31}; 2 – π_{21}; 3 – π_{11}; 4 – π_{13}; 5 – π_{22}; 6 – π_{32}; 7 – π_{12}; 8 – π_{23}; 9– π_{33} [113, 124].

На рис. 3.15 зображено температурні залежності абсолютних п’єзооптичних констант кристалів LTTГС та LVTГС для λ = 500 нм. П’єзоконстанти π_{11}, π_{21} і π_{31} є додатними, що відповідає зменшенню показників заломлення n_x, n_y і n_z під впливом напруги σ_x. При ФП переході в параелектричну фазу більшість п’єзоконстант π_{im} стрибкоподібно зростають і практично не залежать від температури. Загальний п’єзооптичний ефект в кристалах групи ТГС визначається прямим п’єзооптичним і вторинним внесками від електрооптичного ефекту $\partial n_i/\partial P_c$.

Враховуючи температурні зміни функції $P_c(T)$ та її баричне зміщення по температурній шкалі, матимемо зміну по величині на ∂P_c спонтанної поляризації, що приведе до додаткової електрооптичної зміни показників заломлення:

$$\pi_{im} = 2\frac{\partial n_i}{n_{i0}^3 \partial \sigma_m} = \frac{2}{n_{i0}^3}\left[\left(\frac{\partial n_i}{\partial \sigma_m}\right)_{icm} + \frac{\partial n_i}{\partial P_c}\cdot\frac{\partial P_c}{\partial \sigma_m}\right] \tag{3.19}$$

де $(\partial n_i/\partial \sigma_m)_{\text{іст.}}$ – внесок прямого п'єзооптичного ефекту в п'єзозміни показників заломлення.

З формули (3.19) знайдено, що найбільший внесок у зміни п'єзооптичних констант π_{im} електрооптичний ефект вносить в ділянці ФП. При віддаленні від точки ФП в глибину сегнетоелектричної фази внесок від електрооптичного ефекту незначний і становить ~13…17%. Дані результати добре узгоджуються з результатами, отриманими як різниця між π_{im} в сегнетофазі і екстрапольованими даними з параелектричної фази.

Для кристалів ТГС з домішками зміна п'єзокоефіцієнтів в параелектричній та сегнетофазі далеко від точки ФП ($T < T_c$ – 25 К) є незначною і приблизно однаковою $d\pi_{im}/dT \sim 7…15\cdot10^{-14}$ м^2/Н·К, а самі п'єзоконстанти є слабо анізотропними. І лише при наближенні до T_c вторинний електрооптичний ефект приводить до значної анізотропії п'єзоконстант. Свій внесок в зміну п'єзоконстант, можливо, вносять і аномалії пружних констант, однак відомості про це відсутні.

Через відсутність значень абсолютних п'єзоконстант $\pi_{im}(T)$ для чистих кристалів ТГС неможливо порівняти температурну поведінку $\pi_{im}(T)$ чистих і домішкових кристалів. Але порівняння поведінки комбінованих п'єзоконстант $\pi^0_{im}(T)$ цих кристалів дає підстави стверджувати, що при ФП величина стрибкоподібних змін п'єзоконстант (розривання функції $\pi^0_{im}(T)$) домішкових кристалів значно менше. Це визначається тим, що доданок $dP_c/d\sigma_m$, який пропорційний до δP_c, для домішкових кристалів є меншим, ніж для чистих кристалів за рахунок менших значень $dT_c/d\sigma_m$ і меншої спонтанної поляризації.

РЕЗУЛЬТАТИ І ВИСНОВКИ З РОЗДІЛУ 3

1. Досліджено спектральні й температурні залежності комбінованих п'єзооптичних коефіцієнтів π_{im}^0 кристалів групи сульфатів та хлороцинкатів. Встановлено, що тиски вздовж різних кристалофізичних осях індукують різні знаки і спектральні зміни п'єзокоефіцієнтів.
2. Виявлено аномальну поведінку π_{im}^0 під час сегнетоеластичного фазового переходу кристалів K_2SO_4, які зумовлені зміною індукованого двопроменезаломлення за рахунок виникнення спонтанної деформації. Розраховано внески від електрооптичного (спонтанна поляризація) та пружнооптичного ефектів (спонтанна деформація) у зміни п'єзокоефіцієнтів π_{31}^0. Виявлено перетин кривих абсолютних п'єзокоефіцієнтів $\pi_{13}(T)$ і $\pi_{31}(T)$ та також $\pi_{21}(T)$ і $\pi_{32}(T)$ кристалів СК за температур та довжин хвилі, при яких спостерігаєтьсяі ІТ.
3. Виявлено значні стрибкоподібні зміни п'єзооптичних констант кристалів СА в околі ФП, що спричинені впливом одновісного навантаження на спонтанну поляризацію кристала. Оцінено внески у зміни п'єзоконстант π_{im}^0, зумовлені електрооптичним ефектом: в околі ФП він є домінуючим (~ 85...90 %), в глибині СФ його вклад незначний (~10…15%).
4. Встановлено рівність за абсолютної величиною коефіцієнтів π_{im}^0 в околі ізотропної точки кристалів K_2SO_4 та α-$LiNH_4SO_4$, що вказує на температурно-механічну деформацію оптичної індикатриси, в результаті якої матимемо рівність між собою показників заломлення. Цей факт свідчить про підвищення симетрії оптичної індикатриси кристалів в області ІТ.
5. Виявлено, що п'єзоконстанти π_{im} кристалів Rb_2ZnCl_4 та K_2ZnCl_4 володіють незначною дисперсійною залежністю, а характер дисперсії $d\pi_{im}/d\lambda < 0$ відповідає дисперсії показників заломлення $dn_i/d\lambda < 0$. У випадку ФП НФ – СФ спостерігаються значні аномалії π_{im}^0, що спричиненні значними змінами

двопроменезаломлення за рахунок виникнення спонтанної поляризації, а також дією одновісного механічного тиску на солітонну структуру кристалів. Встановлено, що сумарний п'єзооптичний ефект у несумірній фазі визначатиметься "істинним" п'єзооптичним і вторинними внесками від параметрів порядку, спонтанної поляризації $d\Delta n_k/dP_c$ (електрооптичний ефект) та спонтанної деформації $d\Delta n_k/d\chi^s$ (пружнооптичний ефект). Показано, що значний внесок від параметра порядку у зміну п'єзоконстант в несумірній фазі пояснюється врахуванням у залежності $\delta\pi_{32}^{0,\rho}$ 4-ої та 6-ої степенів параметра порядку.

6. Запропоновано методику та розраховано матриці абсолютних п'єзооптичних констант кристалів групи сульфатів та хлороцинкатів.
7. З'ясовано, що величини стрибкоподібних змін усіх п'єзокоефіцієнтів кристалів ТГС з домішками під час ФП є значно меншими, ніж в чистих кристалах, що зумовлено підвищенням жорсткості, а отже і інерційності гліцинових груп в результаті прикріплення до них домішок. Під впливом одновісних тисків зменшується анізотропія оптичної індикатриси кристала, про що свідчить рівність п'єзоконстант π_{23} і π_{12}. Виявлено, що при наближенні до точки ФП причиною значної анізотропії п'єзоконстант є вторинний електрооптичний ефект, зумовлений дією одновісного навантаження на кристал.

Розділ 4. Вплив одновісних тисків на електронну поляризовність кристалів

4.1. Вплив механічного навантаження на показники заломлення кристалів

Останнім часом зростає увага до вивчення впливу гідростатичного тиску на показники заломлення [106 – 110]. Під дією гідростатичного тиску зменшується об'єм кристала, збільшується його густина і, відповідно, показник заломлення має зростати. Цікаво оцінити вплив одновісного тиску на показники заломлення анізотропних кристалів, адже вплив одновісного тиску вздовж різних кристалофізичних напрямків не завжди зумовлюватиме однозначні зміни об'єму і показників заломлення в інших напрямах. Загалом відомо, що для низки кристалічних діелектриків показники заломлення здебільшого зростають під впливом одновісного навантаження [15, 113].

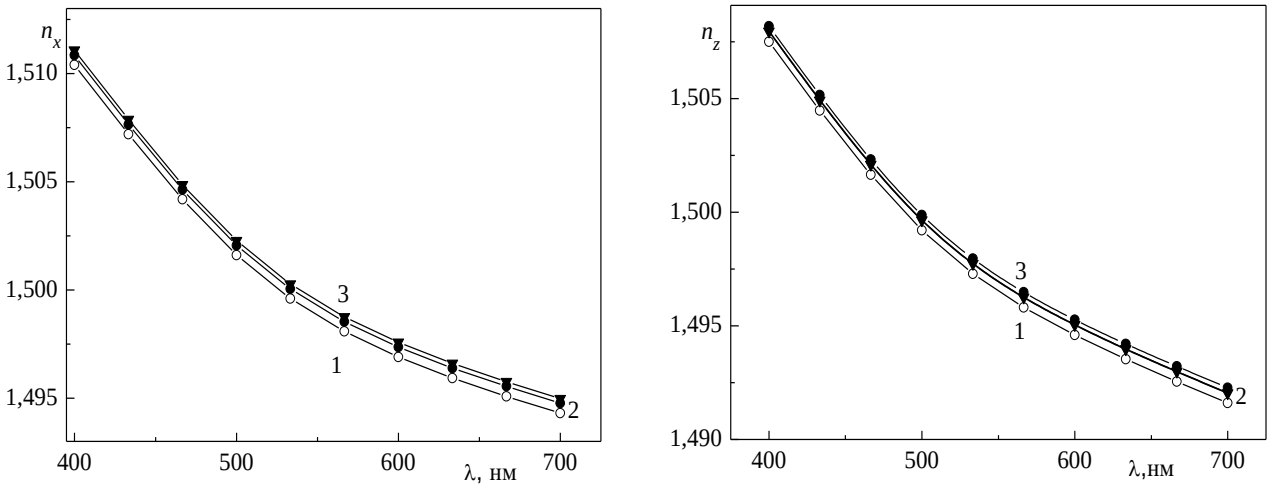
4.1.1. Рефрактивні параметри механічно затиснутих кристалів K_2SO_4

Баричні зміни головних показників заломлення кристала СК у широкому спектральному діапазоні проаналізовано на основі наведених вище результатів розрахунків п'єзооптичних констант по формулі:

$$n_i(\lambda, T) = n_{io}(\lambda, T) - \frac{1}{2}\pi_{im}(\lambda, T)\sigma_m n_{io}^3(\lambda, T), \qquad (4.1)$$

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.

У спектральній ділянці 300 – 700 нм дисперсія $n_i(\lambda)$ механічно вільних й затиснутих кристалів K_2SO_4 є нормальною [86, 305] (рис.4.1).



а *б*

Рис. 4.1. Спектральна залежність $n_x(\lambda)$ (*а*) і $n_z(\lambda)$ (*б*) кристалів СК для різних напрямів одновісних тисків: 1 – σ_m = 0, 2 – σ_z = 60 бар, 3 – σ_x = 60 бар [86].

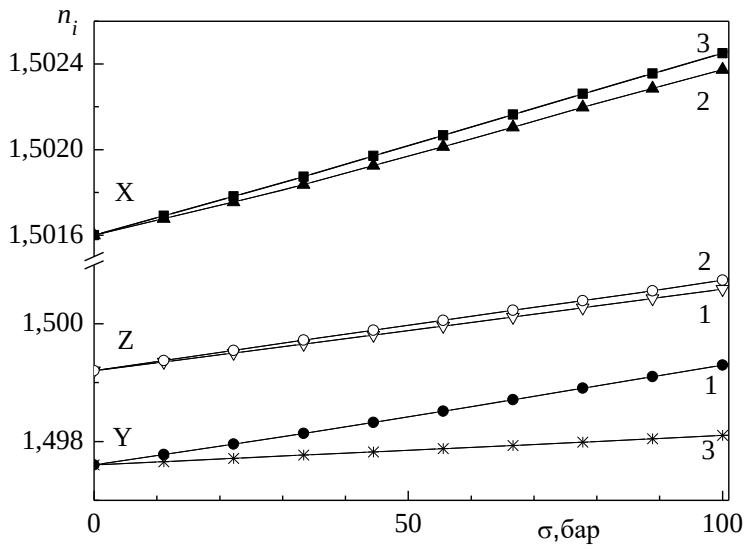


Рис. 4.2. Баричні зміни показників заломлення кристалів СК для λ = 500 нм і T=293К: 1 – σ_x, 2 – σ_y, 3 – σ_z [86].

Характер поведінки кривих $n_i(\lambda)$під дією одновісного тиску не змінюється, а лише величина дисперсії $dn_i/d\lambda$. Для кімнатної температури величина показників заломлення під дією навантаження змінюються лінійно (рис. 4.2). Така лінійна залежність спостерігається і за вищих температур.

Пониження температури кристала до температури ФП призводить до різкого зменшення числових значень $n_i(T)$ одновісно навантажених кристалів

СК. Вище температури 860 К маємо рівність показників заломлення ($n_x(\lambda, T) = n_y(\lambda, T)$) – кристал K_2SO_4 переходить в оптично одновісний, при цьому $|\partial n_z/\partial T| > |\partial n_{y,x}/\partial T|$ (рис. 4.3).

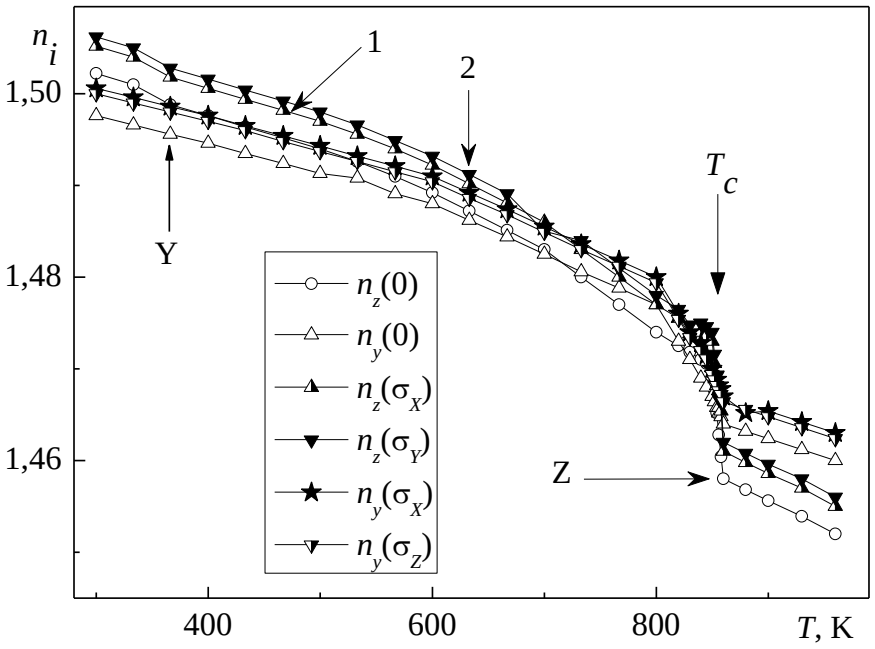


Рис. 4.3. Температурна поведінка n_y і n_z механічно вільних (світлі символи) і одновісно навантажених (темні і напівтемні символи) кристалів СК: 1 – σ_x = 200 бар, 2 – σ_y = 200 бар, λ = 500 нм [86].

На основі співвідношення Мосса [260]:

$$n^4 E_g = \text{const}, \tag{4.2}$$

та враховуючи $\frac{\partial n}{\partial \sigma} \sim 10^{-6}$ бар$^{-1}$ (рис. 4,2), $n_i \sim 1{,}5$ та $E_g = 5{,}2$ еВ [15, 149, 151], оцінено відповідні баричні зміни ширини забороненої зони

$$\frac{\partial E_g}{\partial \sigma} = -\frac{4}{n} E_g \frac{\partial n}{\partial \sigma} : \tag{4.3}$$

$\frac{\partial E_g}{\partial \sigma}$ ~ 1,42·10^{-5} еВ/бар, що за порядком величини збігаються з відповідними змінами ширини ЗЗ, отриманими із зонно-енергетичних розрахунків.

Для ізоморфного до СК кристала $LiKSO_4$ показники заломлення під впливом одновісних тисків також зростають, при цьому характер поведінки кривих $n_i(\lambda)$ зберігається [113, 298. 309].

4.1.2. Кристалооптичні та рефрактивні властивості одновісно деформованих кристалів K_2ZnCl_4

Встановлено, що одновісний тиск не змінює характеру кривих $n_i(\lambda)$, а змінюється лише значення дисперсії $dn_i/d\lambda$ ($dn_x/d\lambda$ = 7,6·10^{-4} нм$^{-1}$і 7,3·10^{-4} нм$^{-1}$, $dn_y/d\lambda$ = 7,5·10^{-4} нм$^{-1}$і 7,1·10^{-4} нм$^{-1}$, а $dn_z/d\lambda$ = 7,3·10^{-4} нм$^{-1}$і 7,0·10^{-4} нм$^{-1}$ у спектральній ділянці λ = 500 нм для механічно вільних та затиснутих одновісним тиском σ_m = 200 бар зразків) (рис.4.4 та табл. 4.1) [15, 32].

Таблиця 4.1

Баричні зміни дисперсії показників заломлення кристалів K_2ZnCl_4 за кімнатної температури

	$\sigma_i = 0$	σ_x = 200 бар	σ_y = 200 бар	σ_z = 200 бар
	$\partial n_i/\partial\lambda$, 10^{-5} нм$^{-1}$			
X	13,11	13,81	12,91	13,51
Y	13,07	13,67	13,71	13,66
Z	12,71	12,99	13,06	13,11

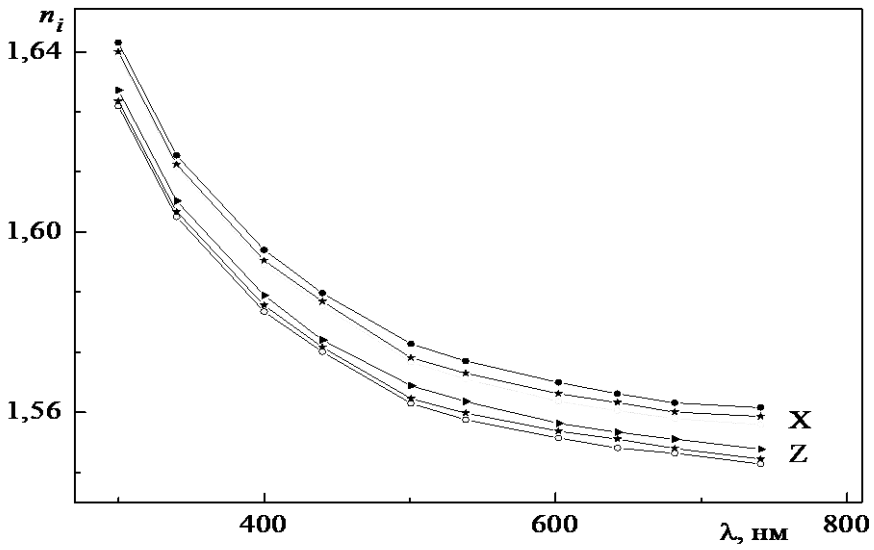


Рис. 4.4. Спектральна залежність показників заломлення механічно вільного (світлі точки) та одновісно навантаженого (темні точки) кристала ТХЦК за кімнатної температури [32].

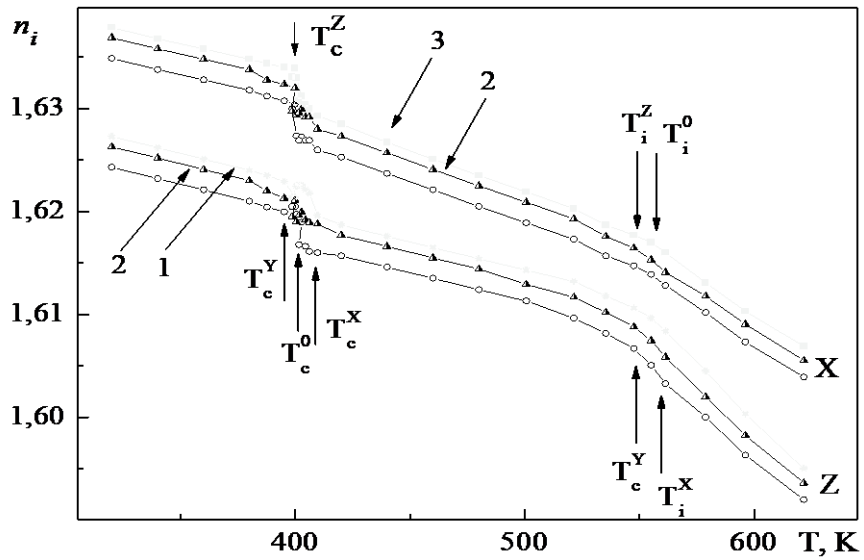


Рис. 4.5. Температурна поведінка показників заломлення для λ = 500 нм механічно вільного (світлі точки) та механічно затиснутого (темні та напівтемні точки) кристала ТХЦК
(1 – σ_x = 200 бар; 2 – σ_y = 200 бар; 3 – σ_z = 200 бар) [15].

З’ясовано, що одновісне стискання спричиняє в середньому зростання показників заломлення на $\partial n_i / \partial \sigma \approx 2 \cdot 10^{-6}$ бар$^{-1}$.

Для кристалів ТХЦК характерною є нелінійна зміна $n_i(T)$, притому величина нелінійності збільшується з підвищенням температури зразка і в несумірній фазі вона є більшою, ніж в сумірній фазі.

На рис. 4.5 показано температурні зміни показників заломлення кристалів K_2ZnCl_4 для $\lambda = 500$ нм для різних значень одновісного стискання.

Температурно-баричні залежності показників заломлення кристала ТХЦК вказують на паралельне зміщення кривих $n_i(T)$ під дією тиску відносно кривих незатиснутого кристала. У парафазі ($T > 553$ К) залежності $n_i(T)$ слабо залежать від тиску.

4.1.3. Релаксаційні процеси в електронній підсистемі механічно затиснутих кристалів K_2ZnCl_4

В основі методів температурно-спектральних досліджень показників заломлення є реєстрація спектрального положення мінімумів інтерференційної картини поляризованих променів [85, 113].

Для кристала K_2ZnCl_4 в області існування НФ виявлено значне спектральне коливання мінімумів реєстрованої інтерференційної картини при фіксовано стабільній (± 0,01 К) температурі. Швидкість і напрям зміни температури визначали частоту коливань: при швидкості ~ 1 К/хв мінімуми коливаються з частотою, що відповідає змінам показника заломлення порядку $\delta n = \pm 8 \cdot 10^{-4}$, а при швидкості ~ 0,1 К/хв – $\delta n = \pm 5 \cdot 10^{-3}$ (рис. 4.8) [32, 50].

Коливання мінімумів виникали за температури T' ~ 430 К і зникали за температури фазового переходу в парафазу. У випадку охолодження зразка вони виникали практично за температури T_i, і існували ще після ФП в сумірну фазу.

Припущено, що дане коливання мінімумів інтерференційної картини в умовах застабілізованої температури є відкликом дуже чутливої електронної поляризовності кристала в НФ на зміни температури, які неможливо зареєструвати експериментально. Фазові солітони є досить чутливими до

електричного поля, амплітуда і фаза модуляції, які є компонентами параметра порядку, зазнають при цьому стрибкоподібних змін. Це має вплив на діелектричні властивості кристалів. Для кристала K_2ZnCl_4 стрибкоподібні зміни діелектричної проникності χ у НФ описані у [159], де підтверджено значну чутливість несумірної фази цього кристала до електричного поля світлової хвилі. Припускається, що уся солітонна система спонтанно релаксує без жодних зовнішніх впливів (температура чи електричне поле падаючої на кристал світлової хвилі).

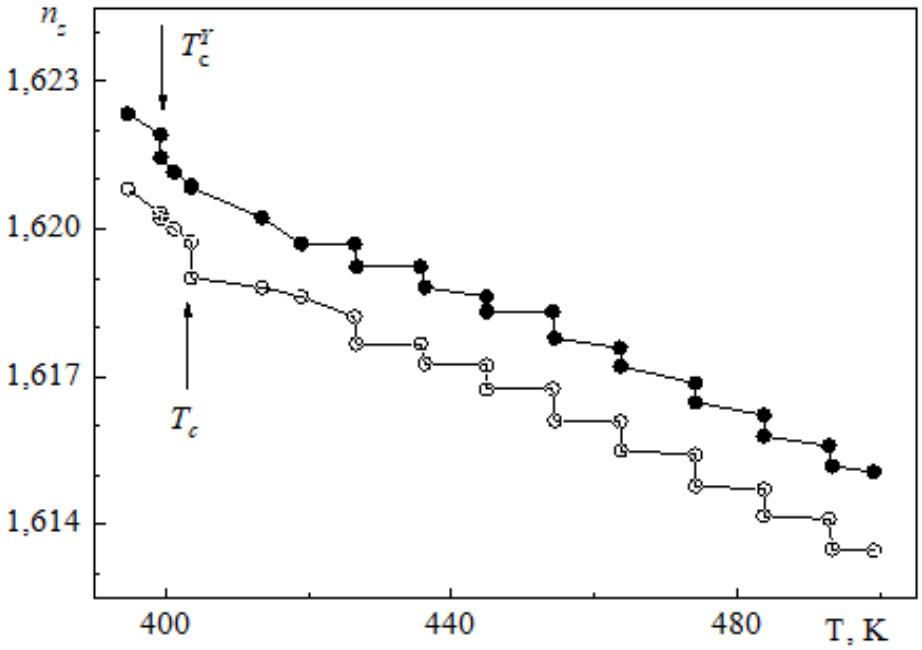


Рис. 4.6. Температурні зміни показників заломлення n_z кристалів ТХЦК механічно вільного (світлі точки) та одновісно навантаженого (темні точки) (σ_y = 200 бар, λ = 500 нм) [50].

Це узгоджується з міркуваннями про те, що процеси зміни фізичних величин за постійної температури у НФ зумовлені двома механізмами: релаксацією несумірної структури до свого рівноважного стану (внаслідок піннінгу модульованої структури на дефектах кристалу та домішках) та орієтуванням мобільних дефектів у полі модульованої надструктури [26, 259].

Перший механізм спричиняє часові зміни фізичних величин за постійної температури [22, 259]. Кристал проходить низку перехідних метастабільних

станів, що розділені бар'єрами вільної енергії. В цьому температурному діапазоні хвильовий вектор несумірності набуває сумірних значень вищого порядку [34]. Час перебування у метастабільному стані повинен значно перевищувати час проходження через цей бар'єр [201]. Тобто метастабільні стани повинні бути сходинками енергії, через які проходить кристал для досягнення термодинамічно рівноважного стану.

Поряд із релаксацією солітонної структури за постійної температури відбувається також упорядкування рухомих дефектів та домішок у полі несумірної структури. Результатом цього є утворення хвилі густини дефектів та домішок, яка зумовлює зміну температурної поведінки хвильового вектора несумірності в околі температури стабілізації [9]. Під час переходу від одного метастабільного стану до наступного відбувається зміна періоду солітонної структури, яку характеризують колективним рухом солітонної ґратки [15, 50].

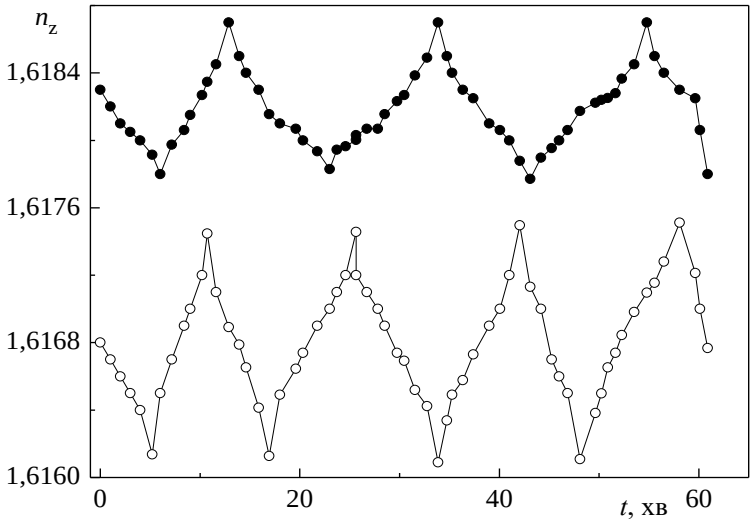


Рис. 4.7. Часові зміни (коливання) показників заломлення n_z кристалів K_2ZnCl_4 у НФ (T = 450 К) механічно вільного (світлі точки) та одновісно навантаженого (темні точки) (σ_y = 200 бар, λ = 500 нм) [50].

З часових залежностей зміни $n_i(t)$ у НФ (T = 450 К) кристалів K_2ZnCl_4 видно, що залежність $n_i(t)$ має перехідні інтервали – комбінація максимумів і мінімумів, їхній часовий інтервал не суттєво зростає зі збільшенням часу стабілізації температури (рис. 4.7). Максимуми та мінімуми відповідають пере-

ходу НФ кристала від одного метастабільного стану до наступного, а монотонні зміни показника заломлення відповідають метастабільним ділянкам несумірної фази. З рисунка також бачимо, що одновісний тиск збільшує часовий інтервал аномальної зміни поведінки n_i та зменшує величину амплітудних значень «виплесків» показників заломлення.

Схожу поведінку залежності приросту оптичного двопроменезаломлення $\delta\Delta n$ від часу стабілізації температури виявлено для кристалів $(N(CH_3)_4)_2CuCl_4$ та $(N(CH_3)_4)_2FeCl_4$ [103] та Rb_2ZnCl_4 [275]. Автори визначили, що залежність $\delta\Delta n = f(t)$ характеризується аномальною поведінкою, яка зумовлена виникненням хвилі суперпозиції. Розширення перехідного інтервалу спричиняє зміну форми аномальної поведінки $\delta\Delta n$. Така поведінка $\delta\Delta n$ у випадку переходу від одного метастабільного стану до іншого зумовлена зміною періодичності модульованої структури, а отже й колективним рухом солітонної гратки [334].

З'ясовано, що механічне напруження впливає на амплітуду цих коливань [50, 295]. Механічне навантаження σ_m ~ 200 бар при швидкості охолодження ~ 1 К/хв змінює частоту коливання мінімумів, що відповідатиме змінам показника заломлення порядку $\delta n = \pm 4 \cdot 10^{-4}$, а при швидкості ~ 0,1 К/хв – $\delta n = \pm 3 \cdot 10^{-3}$. (рис. 4.9). Температурні зміни показників заломлення ненавантаженого чи механічно навантаженого кристала ТХЦК нагадує «чортову драбину» з різною величиною хвильового вектора q.

Одновісне напруження деформує солітонну структуру або знижує потенціальні бар'єри у областях локалізації дефектів, і як результат цього є зміна частоти та амплітуди коливань. При цьому температурна зміна солітонної структури буде неоднорідною у кристалі, тобто матиме місце локальна зміна фази модульованої структури. Наявність зовнішньої сили спричинить те, що взаємодія рухомої нерегулярної структури зі встановленою за стабілізованої температури T_{cm} хвилею густини дефектів зумовлюватиме зміну амплітуди коливань мінімумів.

Механічне навантаження змінює також густину солітонів у кристалах, що призводить до зміни енергії солітон-солітонної взаємодії E_{SS}, енергії взаємодії

солітона з дефектами U_B та енергії зв'язку солітону з дефектом E_B [35]. Очевидно, що механічне напруження змінює E_B і тим самим – солітонну структуру кристала.

4.1.4. Баричні поведінка показників заломлення кристалів Rb_2ZnCl_4

Дисперсія показників заломлення кристалів Rb_2ZnCl_4 для різних значень одновісного стискання досліджувалася у спектральній ділянці 270-750 нм (рис. 4.8). Установлено, що в даному спектральному діапазоні дисперсія $n_i(\lambda)$ одновісно навантажених кристалів нормальна ($dn_i/d\lambda < 0$), як і механічно вільних, а з наближенням до краю поглинання стрімко зростає. Механічне навантаження впливає лише на величину дисперсії $dn_i/d\lambda$ (для λ = 500 нм $dn_c/d\lambda = 12{,}1\cdot10^{-5}$ і $11{,}8\cdot10^{-5}$ нм$^{-1}$, $dn_b/d\lambda = 11{,}2\cdot10^{-5}$ і $10{,}6\cdot10^{-5}$ нм$^{-1}$, а $dn_a/d\lambda = 12{,}7\cdot10^{-5}$ і $12{,}0\cdot10^{-5}$ нм$^{-1}$ для механічно вільного й одновісно навантаженого σ_z = 200 бар, відповідно, зразків) [15].

Одновісний механічний тиск спричиняє зростання показників заломлення у всіх напрямах на $\partial n_i / \partial\sigma \approx 2\cdot10^{-6}$ бар$^{-1}$ (рис.4.9.)

Температурні та баричні залежності електронних поляризовностей α_i та питому рефракцію R_i для кристала Rb_2ZnCl_4 розраховано з отриманих залежностей $n_i(\lambda, \sigma)$ і вищенаведених формул (табл. 4.2).

У всьому температурному інтервалі дослідження кристала α_{ii} зростає, а анізотропія α_{ii} відповідає анізотропії показників заломлення (рис.4.10). Температурні зміни α_{ii} в пара– і сегнетофазах для кожного напряму збігаються. У НФ виявлено дещо більші температурні зміни α_{ii}. Аналіз змін показників заломлення засвідчив, що внесок в $n_i(T)$ в Z-напрямі в діапазоні T_i НФ становить 30–35 % та 65–70 %, а в діапазоні T_c – 65–68 % та 32–35 % від електронної поляризовності та спонтанної деформації, відповідно.

Внески від електронної поляризовності і параметра порядку в температурні зміни показників заломлення приблизно однакові. Внески від

параметра порядку в НФ становлять 25–30 % в діапазоні T_i, а згодом поступово зростають до 60–65 % поблизу T_c. Поблизу T_i на 5 % більші, апоблизу T_c на 5 % менші внески від α_{ii}, ніж від параметра порядку. Одновісний тиск спричиняє зростання внесків від деформації до ~70–75.

У СФ зміни електронної поляризовності формуються спонтанною поляризацією та електрооптичним ефектом, а також змінами параметра порядку.

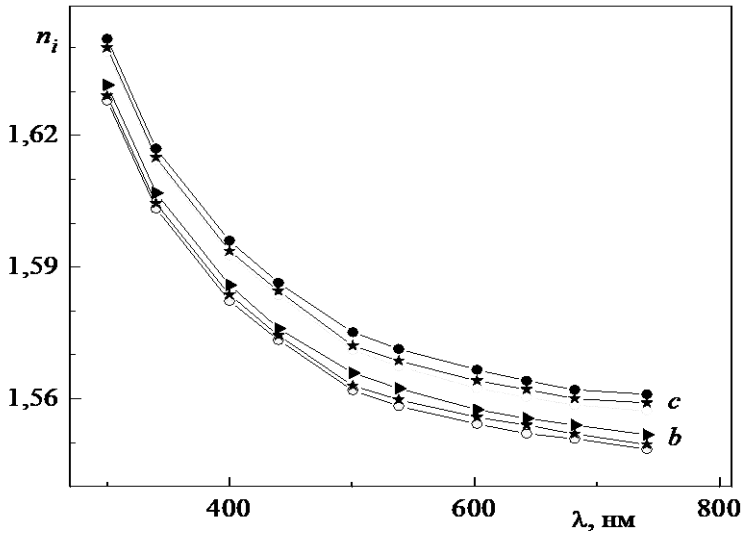


Рис. 4.8Дисперсія n_i механічно вільного (світлі точки) та механічно затиснутого (темні точки) кристалів ТХЦР за кімнатної температури [15].

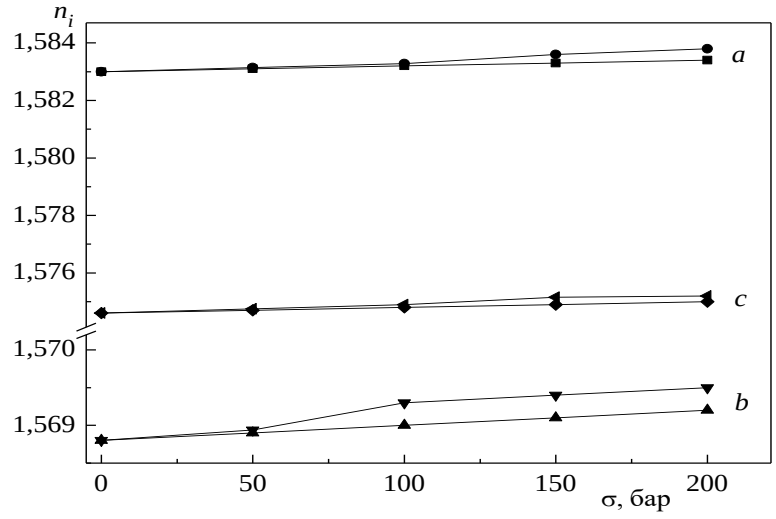
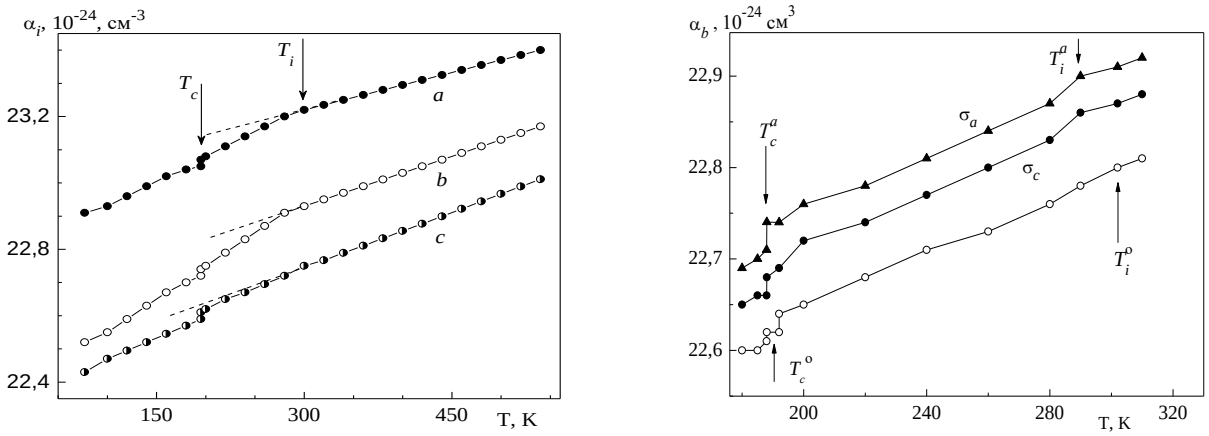


Рис. 4.9. Барична поведінка показників заломлення кристалів ТХЦР за T=293К та для довжини хвилі λ = 500 нм [15].



а *б*

Рис. 4.10. Температурна поведінка для λ = 500 нм електронної поляризовності α_i механічно вільного (*а*) та α_b одновісно затиснутого кристала ТХЦР уздовж *а*- та *с*-напрямів (темні точки) (*б*) [15].

Майже в усьому діапазоні існування СФ внески від α_{ii} дорівнюють 55–60 %, тоді як внески від δn^{ρ} зменшуються від 75 до 40 % при T = 77 К. В НФ для кристала Rb_2ZnCl_4 зміни в електронній підсистемі, головно, спричинені змінами параметра порядку, і як наслідок змінами хвильового вектора модуляції, та густини солітонів.

Таблиця 4.2

Баричні залежності електронної поляризовності α_i та питомої рефракції R_i для кристала ТХЦР за кімнатної температури та для λ = 500 нм

Параметр	σ_c = 200 бар	σ_b = 200 бар	σ_a = 200 бар	σ_m = 0
$\alpha_a \times 10^{24}$, см^3	23,26	23,25	23,26	23,22
$\alpha_b \times 10^{24}$, см^3	22,77	22,78	22,79	22,76
$\alpha_c \times 10^{24}$, см^3	22,99	22,98	22,94	22,94
R_a, см^3	58,57	58,58	58,58	58,55
R_b, см^3	57,39	57,42	57,39	57,38
R_c, см^3	57,86	57,88	57,87	57,83

Механічні тиски до 200 бар збільшують електронні поляризовності α_i на ~3–5×10^{-26} $см^3$, що по величині корелює зі змінами внаслідок дії тиску об'єму і лінійних розмірів кристала вздовж напряму стискання, розрахованих на основі закону Гука (табл. 4.2).

Якщо продиференціювати формулу Лорентц–Лоренца (1.10), отримаємо співвідношення:

$$\frac{dR}{d\sigma} = -\left(\frac{\mu}{\rho^2}\frac{n^2-1}{n^2+2}\frac{d\rho}{d\sigma}\right)_n + \left(\frac{\mu}{\rho}\frac{6n}{(n^2+2)^2}\frac{dn}{d\sigma}\right)_\rho , \qquad (4.5)$$

яке дає змогу оцінити внески від баричної зміни густини та показника заломлення в баричні зміни R_i. Отже, внаслідок дії одновісного навантаження матимемо конкуренцію двох факторів – стискання зразка (зміна об'єму) і, внаслідок цього зростання n_i і зміна природи міжатомного зв'язку. Якщо забезпечити сталість n і ρ при відповідному експерименті і враховуючи для кристалів ТХЦР наступні дані: ρ ~ 2,31 г/$см^3$, n_i = 1,57, μ = 379 г/моль [19, 73, 74], $\frac{\partial\rho}{\partial\sigma} \cong \rho s_{im}$ (1–2ν) (де ν – фактор Пуассона, ν=0,25 – 0,35) і $\frac{\partial n}{\partial\sigma} \cong 2\cdot10^{-6}$ $бар^{-1}$, отримаємо для першого доданку $6{,}1\cdot10^{-5}$ $бар^{-1}$, для другого – $11{,}2\cdot10^{-5}$ $бар^{-1}$. Перший доданок (геометричний фактор) свідчить про зміну кількості дисперсійних центрів в одиниці об'єму (як результат зміни самого об'єму з тиском) і становить ~ 35 % загального баричного приросту R, а другий – враховує зміну дисперсійної частоти, а отже і самої поляризовності, через зміну типу хімічного зв'язку.

За баричними змінами n_i встановлено відповідні зміни ширини забороненої зони згідно зі співвідношенням Мосса [260]. З'ясовано, що розрахована величина баричної зміни ширини забороненої зони $\frac{\partial E_g}{\partial\sigma}$ ~ $3{,}1\times10^{-5}$ еВ/бар практично співпадає з баричним зміщенням ефективного УФ осцилятора ($\frac{\partial\lambda_0}{\partial\sigma} \approx (2\text{–}5)\times10^{-3}$ Å/бар ≈ 3×10^{-5} еВ/бар).

4.1.5. Рефрактивні параметри механічно-затиснутих кристалів $(NH_4)_2SO_4$

Баричні зміни головних показників заломлення n_i кристалів СА аналізувалися на основі результатів дослідження п'єзооптичних констант π_{im} з наступним розрахунком $n_i(\sigma)$ на базі формули (4.1) [115]. Використовуючи отримані спектральні залежності комбінованих п'єзокооптичних констант $\pi^0_{im}(\lambda)$, розраховано спектральні залежності показників заломлення $n_i(\lambda, \sigma)$ кристалів СА для ряду тисків.

Дисперсійні залежності показників заломлення n_X і n_Y за кімнатної температури для механічно вільних і одновісно затиснутих (100 бар) кристалів $(NH_4)_2SO_4$ показано на рис. 4.11.

У спектральній ділянці 300 – 700 нм дисперсія $n_i(\lambda)$ ненавантажених і механічно затиснутих кристалів нормальна. Встановлено, що одновісні напруження не впливають на характер поведінки кривих $n_i(\lambda)$: одновісні тиски величиною σ_m ~ 200 бар спричиняють зростання показників заломлення, в середньому, на $2...5\cdot10^{-4}$ $\left(\frac{\partial n}{\partial \lambda} \approx 3\cdot10^{-6}\ \text{бар}^{-1}\right)$.

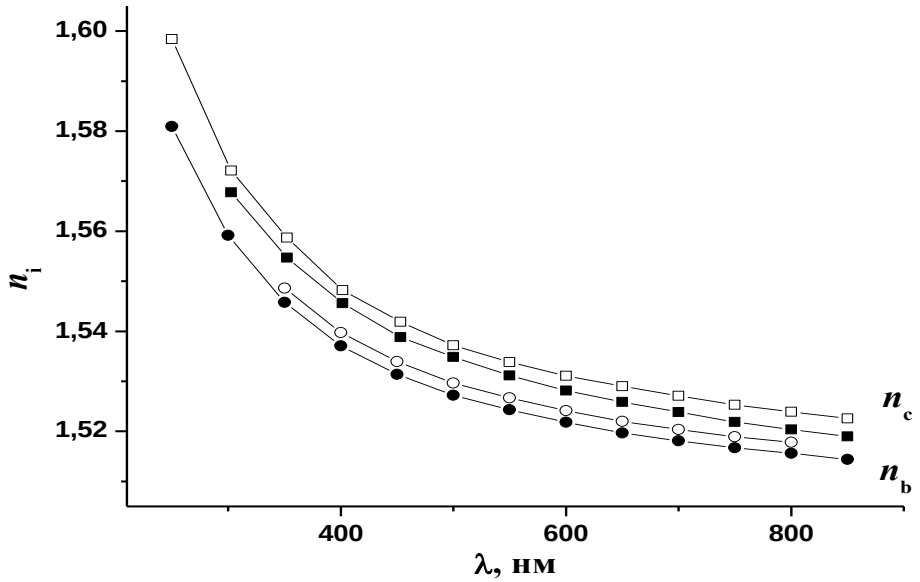


Рис. 4.11. Спектральна поведінка n_i кристалів СА за кімнатної температури (темні точки – механічно вільний кристал, світлі `точки – механічно затиснутий одновісними тисками σ_X і σ_Z = 100 бар) [115].

Використовуючи отримані залежності $n_i(\lambda,\sigma)$ та формули (1.10) розраховано залежність електронної поляризовності α_i та питомої рефракції R_i (λ = 500 нм) від одновісного тиску (табл. 4.3).

Одновісні тиски ~ 200 бар збільшують електронні поляризовності α_i на ~ $2\cdot10^{-25}$ см^3, що по величині корелює зі змінами внаслідок дії тиску об'єму і лінійних розмірів кристала вздовж напряму стискання, розрахованих на основі закону Гука

$$(\Delta l/l_0)_i = s_{im}\sigma_m, \qquad (4.6)$$

де $\Delta l/l_0$ –коефіцієнти відносного видовження. При тиску σ_m ~ 200 бар і s_{im} ~ 10^{-11} м^2/Н [206] коефіцієнти $\Delta l/l_0$ ~ 10^{-4}.

Таблиця 4.3

Баричні залежності електронної поляризовності α_i, питомої рефракції R_i (λ = 500 нм) для кристала $(NH_4)_2SO_4$ при T = 294 К

Параметри	σ_y = 200 бар	σ_x = 200 бар	σ_z = 200 бар	σ_i = 0 бар
$\alpha_x\times10^{24}$, см^3	11,198	11,196	11,195	11,172
$\alpha_y\times10^{24}$, см^3	11,405	11,396	11,406	11,388
$\alpha_z\times10^{24}$, см^3	11,692	11,682	11,691	11,608
R_x, см^3	24,903	24,869	24,895	24,855
R_y, см^3	25,402	25,398	25,428	25,375
R_z, см^3	25,945	25,903	25,933	25,802
λ_{0x}, нм	95,536	95,525	95,561	95,482
λ_{0y}, нм	95,581	95,592	95,569	95,552
λ_{0z}, нм	98,497	98,492	99,001	98,448

Використовуючи відомі числові значення характеристик для кристалів СА [19]: ρ ~1,77 г/см^3, μ = 132 г/моль, n_i =1,5, $\frac{\partial n}{\partial\sigma}\cong2\cdot10^{-6}$ бар$^{-1}$, $\frac{\partial\rho}{\partial\sigma}\cong s_{im}=0{,}4\cdot10^{-10}$ бар$^{-1}$ та формулу (4.5), отримаємо для першого доданку $1{,}8\cdot10^{-4}$ бар$^{-1}$, для другого –

$5{,}1\cdot10^{-4}$ бар$^{-1}$, тобто геометричний фактор вносить ~ 26 % у загальний баричний приріст R [115].

При $\frac{\partial n}{\partial \sigma}$ ~ $2\cdot10^{-6}$ бар$^{-1}$, n_i ~ 1,53 та E_g ~ 4,6 еВ [140] величина баричного зміщення ширини забороненої зони становить $\frac{\partial E_g}{\partial \sigma}$ ~ $2{,}4\cdot10^{-5}$ еВ/бар. Баричне зміщення ефективного УФ осцилятора виявилось дещо більшим ($\frac{\partial \lambda_0}{\partial \sigma} \approx 0{,}5\ldots2\cdot10^{-2}$ Å/бар $\approx 7\cdot10^{-5}$ еВ/бар).

4.2. Аналіз внесків від інфрачервоних і ультрафіолетових осциляторів у баричну, температурну й спектральну поведінку показників заломлення кристалів

4.2.1. Кристал $(NH_4)_2SO_4$

На основі баричних і температурних залежностей дисперсії показників заломлення $n_i(\sigma, T)$ проведено аналіз баричного та температурного впливу на параметри B_{1i} і B_{2i}, λ_{0i} досліджуваних кристалів [15, 113].

На основі дисперсійної формули (1.8) можна оцінити внески ефективних осциляторів в $n_i(\lambda)$ при дії механічного тиску різної геометрії, в різних спектральних та температурних діапазонах:

$$\frac{dn_i(\lambda,T,\sigma)}{d\lambda} = -\frac{B_{1i}\lambda_{0i}^4\lambda}{n_i(\lambda^2-\lambda_{0i}^2)^2} - \frac{\lambda B_{2i}}{n_i}, \qquad (4.7)$$

а також температурні зміни $n_i(T)$ при різних довжинах хвиль та за різних температур

$$\frac{dn_i(\lambda,T,\sigma)}{dT} = \frac{B_{1i}\lambda^4\lambda_{0i}}{n_i(\lambda^2-\lambda_{0i}^2)^2}\frac{d\lambda_{0i}}{dT} + \frac{\lambda^2\lambda_{0i}^2}{2n_i(\lambda^2-\lambda_{0i}^2)^2}\frac{dB_i}{dT} - \frac{\lambda^2}{2n_i}\frac{dB_{2i}}{dT}. \qquad (4.8)$$

Внески в баричні зміни $n_i(\sigma, T)$ оцінювались з використанням формули

$$\frac{dn_i}{d\sigma_m} = \frac{1}{2n_i}\left[\begin{array}{l} \dfrac{\lambda^2\lambda_{0i}}{\lambda^2-\lambda_{0i}^2}\left(\dfrac{dB_1}{d\sigma_m}\lambda_{01}+\dfrac{2B_1\lambda^2}{\lambda^2-\lambda_{01}^2}\dfrac{d\lambda_{01}}{d\sigma_m}\right)+ \\ +\dfrac{\lambda^2\lambda_{02}}{\lambda^2{}_{02}-\lambda^2}\left(\dfrac{dB_2}{d\sigma_m}\lambda_{02}-\dfrac{2B_2\lambda^2}{\lambda^2{}_{02}-\lambda^2}\dfrac{d\lambda_{02}}{d\sigma_m}\right) \end{array}\right]. \qquad (4.9)$$

Враховано, механічний тиск спричиняє зміну сил осциляторів, і при цьому зміщуються відповідні центри смуг поглинання (таблиця 4.4). Схожі зміни виявлені у поведінці $B_{1i}(T)$. Поведінка $B_{1i}(T)$ відтворює температурний хід $n_i(T)$. У всьому досліджуваному температурному діапазоні B_{1i} зменшується при підвищенні температури. Загальна зміна B_{1i} у досліджуваному температурному інтервалі становить~ 7 % (Y-напрям), ~ 10 % (X-напрям) та ~ 9 % (Z-напрям). З таблиці 4.5 також видно, що одновісні тиски зміщують ефективний центр УФ смуги поглинання в короткочастотну ділянку спектра та, головно, зменшуть ефективну силу УФ осцилятора. Найбільше зміщення створює тиск σ_Z:
$\partial\lambda_{0i}/\partial\sigma_m$ = 1–3·10^{-3} нм/бар.

При зростанні довжини хвилі внески від УФ осциляторів в дисперсійні залежності $n_i(\lambda)$ кристалів СА зменшуються від 98,5 % (λ = 300 нм) до ~ 65 % (700 нм) за кімнатної температури. Виявлена незначна анізотропія внесків УФ і ІЧ-осциляторів. При зростанні температури внески від ІЧ-осциляторів для області 700 нм зменшуються від ~ 80 % (77 К) до ~ 34 % (300К).

Таблиця 4.4

Баричні залежності параметрів B_{1i}, λ_{0i}
для кристала $(NH_4)_2SO_4$ при T = 294 К

Параметри	σ_i = 0 бар	σ_x = 200 бар	σ_y = 200 бар	σ_z = 200 бар
λ_{0x}, нм	95,482	95,525	95,536	95,561
λ_{0y}, нм	95,552	95,592	95,581	95,569
λ_{0z}, нм	98,448	98,492	98,497	99,001
$B_{1x}\times10^6$, нм$^{-2}$	140,484	140,421	140,402	140,392
$B_{1y}\times10^6$, нм$^{-2}$	140,967	140,932	140,902	140,923
$B_{1z}\times10^6$, нм$^{-2}$	135,667	135,601	135,630	135,605

Встановлено, що при тисках σ ~ 150 бар внески від ІЧ-осциляторів найбільше зростають в ІЧ ділянці спектру при низьких температурах. Так при T = 77 К вони становлять 4–6% для 300 нм, а в ділянці λ = 700 нм при зростанні тиску від 0 до 150 бар внески від ІЧ-осциляторів зростають від ~ 78% до ~ 88%.

Барична залежність внесків від ІЧ і УФ зумовлена, в першу чергу, баричною залежністю електронної поляризовності кристала та впливом одновісного тиску на зонно-енергетичну структуру.

4.2.2. Кристал K_2ZnCl_4

Завдяки отриманим залежностям $n_i(\lambda, \sigma)$ для кристалів K_2ZnCl_4 обчислено параметри УФ (λ_{0i}, B_{1i})- і ІЧ (B_{2i})- осциляторів. Одновісні тиски збільшують абсолютне значення показника заломлення за рахунок зменшенням на $(0{,}2–0{,}5)\cdot10^{-6}$ нм$^{-2}$ ефективної сили УФ-осцилятора і незначним зростанням сили ІЧ-осцилятора, а також зсувом ефективного центра УФ-смуги поглинання у довгохвильову ділянку спектра ($\partial\lambda_{0i}/\partial\sigma_m = 5\div7\cdot10^{-3}$ нм/бар).

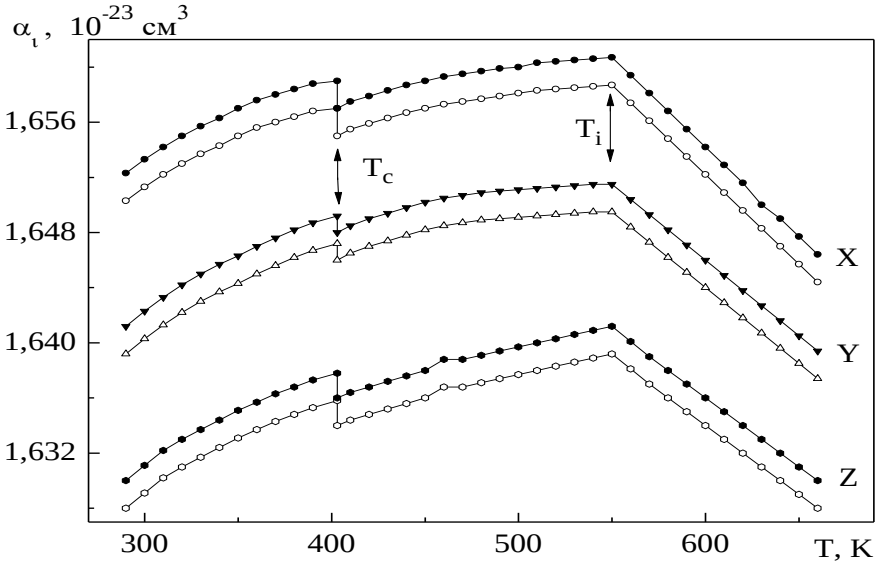


Рис. 4.12. Температурна поведінка для λ = 500 нм електронної поляризовності α_i механічно вільних (світлі точки) та одновісно затиснутих (σ_m ~ 200 бар) кристалів K_2ZnCl_4 [15].

Розраховано електронну поляризовність α_i кристала K_2ZnCl_4 у всьому досліджуваному температурному діапазоні (рис. 4.12). У парафазі електронна поляризовність для трьох кристалофізичних напрямів: $\partial\alpha_i/\partial\lambda \approx -1\cdot10^{-27}$ см^3/нм. Електронна поляризовність α_i в середньому збільшується на $(4–5)\cdot10^{-26}$ см^3 під дією одновісного тиску $\sigma \sim 200$ бар, однак при цьому не змінюється характер температурної залежності α_i. Змінюється лише величина стрибків $\delta\alpha_i$ у випадку фазового переходу при T_c в несумірну фазу (таблиця 4.5).

Таблиця 4.5

Баричні зміни електронної поляризовності α_i, питомої рефракції R_i та параметрів ефективних осциляторів одноосциляторної формули Зельмейєра (λ = 500нм) кристалів K_2ZnCl_4 за T=293К

Параметр	$\sigma_i = 0$	σ_x = 200 бар	σ_y = 200 бар	σ_z = 200 бар
$\alpha_x \times 10^{24}$, см^3	16,53	16,55	16,63	16,58
$\alpha_y \times 10^{24}$, см^3	16,42	16,48	16,48	16,47
$\alpha_z \times 10^{24}$, см^3	16,28	16,29	16,35	16,41
R_x, см^3	41,44	41,45	41,46	41,47
R_y, см^3	41,19	41,20	41,21	41,22
R_z, см^3	40,89	40,90	40,91	40,93
λ_{0x}, нм	127,77	128,81	128,41	128,74
λ_{0y}, нм	127,91	128,80	128,88	128,68
λ_{0z}, нм	126,71	127,77	127,57	127,87
$B_{1x}\cdot10^6$, нм$^{-2}$	84,575	84,526	84,551	84,537
$B_{1y}\cdot10^6$, нм$^{-2}$	83,682	83,670	83,625	83,638
$B_{1z}\cdot10^6$, нм$^{-2}$	84,423	84,410	84,394	84,402

За температури ФП у несумірну фазу T_i змінюється знак коефіцієнта нахилу $\partial\alpha_i/\partial\lambda \approx +2\div5\cdot10^{-28}$ см^3/нм з подальшим нелінійним зменшенням, а у сумірну фазу – стрибкоподібним зростанням α_i: $\delta\alpha_i \sim 2–4\cdot10^{-26}$см^3. Зі зниженням температури протягом температурного інтервалу існування сумірної фази

величина електронної поляризовності також нелінійно зменшується: $\partial\alpha_i/\partial\lambda \approx 5 \div 9 \cdot 10^{-28}$ см^3/нм. Анізотропія електронної поляризовності ($\alpha_x > \alpha_y > \alpha_z$) практично відтворює анізотропію показників заломлення ($n_x > n_y > n_z$).

Враховуючи, що у сумірній фазі густина солітонів суттєво стає меншою, то в діапазоні температур нижче 320 К внески від параметра порядку суттєво зменшуються і, відповідно, зменшується роль параметра порядку у формуванні електронної поляризовності кристала K_2ZnCl_4. З подальшим зниженням температури у змінах електронної поляризовності домінують інші механізми.

Для кристалів K_2ZnCl_4 [10]: μ = 287 г/моль, $\rho \sim 2{,}37$ г/см^3, $\frac{\partial\rho}{\partial\sigma} \cong s_{im} = 0{,}4 \cdot 10^{-10}$ бар$^{-1}$, $n_i = 1{,}56$ і $\frac{\partial n}{\partial\sigma} \cong 2 \cdot 10^{-6}$ бар$^{-1}$, то за співвідношенням (4.5) оцінено внески в баричні зміни рефракції. Для першого доданку (геометричний фактор) – $1{,}7 \cdot 10^{-4}$ бар$^{-1}$, що становить ~ 26 % від загального баричного приросту R, а для другого – $5{,}8 \cdot 10^{-4}$ бар$^{-1}$ [15, 295].

За співвідношенням Мосса, врахувавши для кристала K_2ZnCl_4 $E_g \sim 4{,}55$ еВ, розрахували величину баричного зміщення ширини забороненої зони: $\frac{\partial E_g}{\partial\sigma} \sim 2{,}3 \cdot 10^{-5}$ еВ/бар, яке виявилося дещо меншим від баричного зміщення ефективного УФ-осцилятора ($\frac{\partial\lambda_0}{\partial\sigma} \approx 0{,}5 \div 2 \cdot 10^{-2}$ Å/бар$\approx 7 \cdot 10^{-5}$ еВ/бар).

На основі баричних і температурних змін показників заломлення $n_i(\sigma, T)$ та формул (4.8, 4.9) проаналізовано баричні і температурні залежності λ_{0i}, B_{1i} і B_{2i} та оцінено внески УФ і ІЧ-осциляторів в $n_i(\lambda, \sigma, T)$.

При зростані температури величини λ_{0i} нелінійно збільшуються, тоді як величини B_i зменшуються. У сегнетофазі величини λ_{0x} та λ_{0y}, так само як і B_x та B_y майже співпадають. Під час фазового переходу у сумірну фазу спостерігають зміщення величини λ_{0i} у видимий діапазон спектру приблизно на 0,5–0,7 нм та

зменшення величини B_i. У несумірній фазі виявлено нелінійне зростання величин λ_{0i} та зменшення B_i.

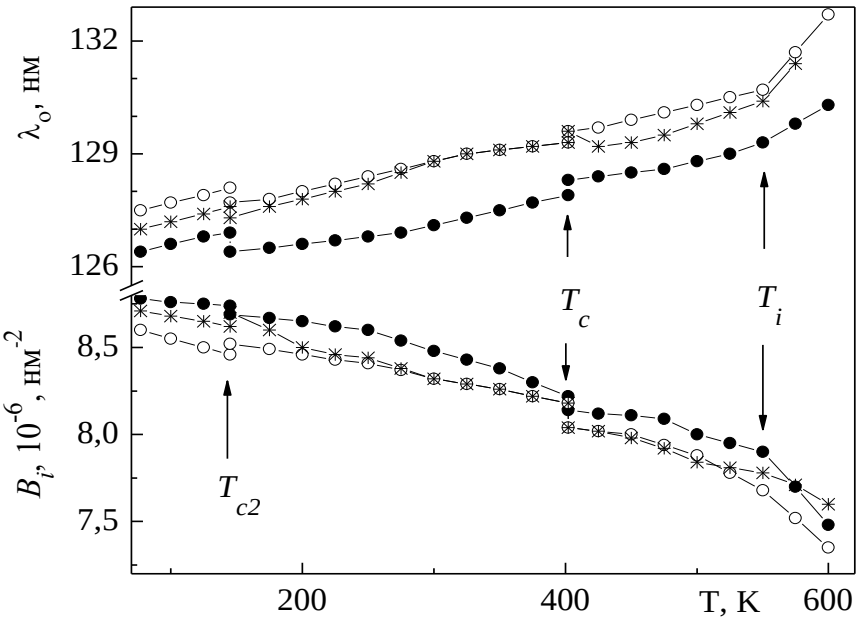


Рис. 4.13. Температурна зміна положення параметрів λ_0 та B_i кристала K_2ZnCl_4
(зірочки – Z-напрям, світлі точки – X-напрям, темні точки – Y-напрям) [15].

У температурному інтервалі існування несумірної фази величина λ_{0i} зміщується у видиму ділянку спектру приблизно на 1 нм. В температурному інтервалі проведених досліджень (77–600 К) положення ефективного центру ультрафіолетової смуги поглинання зміщується на $\Delta\lambda_x$ = 4,7 нм, $\Delta\lambda_y$ = 4,9 нм та $\Delta\lambda_z$ = 4,7 нм. Зміни B_i у сегнетофазі кристала ТХЦК складають приблизно 5–6 %, а у несумірній – 6–7 %. Несуттєво змінюються також й внески від ІЧ осциляторів: 7–9 % в СФ та 9–14 % – в НФ. Тобто для кристала K_2ZnCl_4 виявлено незначну температурну зміну відношення сил УФ та ІЧ осциляторів до їх ефективних мас в полярній модульованій фазі (рис. 4.13).

Одновісні тиски спричиняють не завжди однозначні зміни внесків УФ та ІЧ осциляторів в дисперсійні і температурні залежності $n_i(\lambda, T)$. Так одновісний тиск σ_x=200 бар та σ_z=200 бар призводить до зростання внесків в зміни n_i від ІЧ

осциляторів на 7–10% та 2–5%, відповідно, за низьких температур, а з підвищенням температури, наприклад тиск σ_x, тільки на 1–2%.

Така барична поведінка внесків від ІЧ і УФ осциляторів під дією різних механічних навантажень спричиняє спектральне зміщення точки ІЗД, яка індукується в кристалі одновісним навантаженням.

Спостерігається і спектральна залежність внесків від УФ та ІЧ осциляторів в зміни n_i від прикладених тисків. Так, за T = 77 К в спектральній ділянці 700 нм тиски σ_x = 200 бар спричиняють зростання внесків ІЧ, а значить і відповідного зменшення внесків від УФ осциляторів, в $n_i(T)$ від 20,3 до 25,1 %, а в спектральній ділянці 300 нм – від 3,8 до 5,9%. Загалом, встановлено незначну баричну залежність співвідношення між УФ і ІЧ осциляторами.

4.2.3. Кристал Rb_2ZnCl_4

Температурні та баричні залежності електронних поляризовностей кристала Rb_2ZnCl_4 показано на рис. 4.14 [15]. Анізотропія α_{ii} відповідає анізотропії показників заломлення. Електронна поляризовність α_{ii} зростає у всьому досліджуваному температурному інтервалі одинаково для кожного напряму. Температурні зміни α_{ii} у НФ дещо більші.

Аналіз змін показників заломлення засвідчив, що в НФ внесок від електронної поляризовності та спонтанної деформації в $n_i(T)$ в Z-напрямі становить 30–35 % та 65–70 % в діапазоні T_i і 65–68 % та 32–35 % – поблизу T_c відповідно. В НФ внески від параметра порядку зростають від 25–30 % (в діапазоні T_i) до 60–65 % (поблизу T_c). Внески від α_{ii} на 5 % більші поблизу T_i і на 5 % менші поблизу T_c від внесків від параметра порядку. Одновісний тиск спричиняє зростання внесків від деформації до ~70–75% у сумірній фазі і до 35–50 % в НФ.

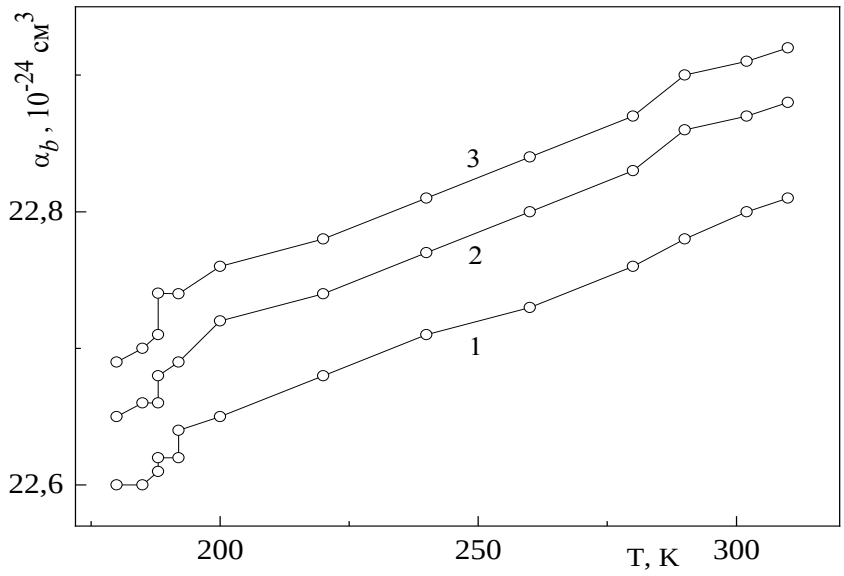


Рис. 4.14. Температурна залежність електронної поляризовності α_b кристалів ТХЦР
(1– σ = 0 бар, 2 – σ_c= 200 бар, 3 – σ_a =200 бар) [15].

Таблиця 4.6

Баричні залежності параметрів B_{1i}, λ_{0i}
для кристала Rb_2ZnCl_4 за температури T = 294 К

Параметр	$\sigma_m = 0$	σ_a = 200 бар	σ_b = 200 бар	σ_c = 200 бар
λ_{0a}, нм	125,08	125,14	125,16	125,15
λ_{0b}, нм	122,44	122,49	122,52	122,51
λ_{0c}, нм	122,96	123,05	123,04	123,02
$B_a \times 10^6$, нм$^{-2}$	90,20	90,00	90,02	90,01
$B_b \times 10^6$, нм$^{-2}$	91,54	91,24	91,00	91,11
$B_c \times 10^6$, нм$^{-2}$	91,49	91,19	91,24	91,14

Встановлено (рис. 4.14), що тиски σ ~ 200 бар збільшують α_i в середньому на (4–5)$\cdot$ 10^{-26} см^3.

Прикладання одновісних тисків спричиняє неоднозначні зміни внесків у залежності $n_i(\lambda, T)$ (табл.4.6). Внески від ІЧ-осциляторів з підвищенням температури збільшуються незначно – на 1–2%. Одновісні тиски σ_a та σ_b спричиняють відносно зростання внесків від ІЧ-осциляторів на 7–11% та 2–6%,

відповідно, головно, за низьких температур. З підвищенням температури внески від ІЧ-осциляторів зменшуються.

4.2.4. Кристал K_2SO_4

Для кристала K_2SO_4 встановлено зростання абсолютного значення показника заломлення під дією тиску, що зумовлене зменшенням ефективної сили УФ- осцилятора ($(0{,}2\div0{,}5)\cdot10^{-6}$ нм$^{-2}$) і зсувом ефективного центра УФ-смуги поглинання у довгохвильову ділянку спектра зі швидкістю $\partial\lambda_{0i}/\partial\sigma_m = 5\div7\cdot10^{-3}$ нм/бар, а також незначним зростанням сили ІЧ-осцилятора.

Таблиця 4.7

Баричні залежності α_i, R_i та B_{1i}, λ_{0i}
кристалів K_2SO_4 за температури T = 294 К та λ = 500нм [86]

Параметри	σ_m = 0 бар	σ_x = 200 бар	σ_y = 200 бар	σ_z = 200 бар
$\alpha_x\times10^{24}$, см^3	7,642	7,662	7,682	7,683
$\alpha_y\times10^{24}$, см^3	7,588	7,620	7,592	7,612
$\alpha_z\times10^{24}$, см^3	7,608	7,612	7,632	7,611
R_x, см^3	19,402	19,421	19,423	19,451
R_y, см^3	19,275	19,298	19,279	19,289
R_z, см^3	19,302	19,321	19,339	19,330
λ_{0x}, нм	91,130	91,185	91,235	91,256
λ_{0y}, нм	90,329	91,392	90,521	91,026
λ_{0z}, нм	90,332	90,832	91,523	91,421
$B_x\times10^6$, нм$^{-2}$	146,175	146,021	146,002	145,992
$B_y\times10^6$, нм$^{-2}$	147,527	147,532	147,529	148,023
$B_z\times10^6$, нм$^{-2}$	148,033	149,001	148,563	148,365

Одновісні тиски $\sigma \sim 200$ бар спричиняють як зростання α_i у середньому на $(2\div4)\cdot10^{-26}$ см^3, так і зміну величини температурних коефіцієнтів поляризовності

$\partial\alpha_i/\partial\lambda$ (таблиця 4.7). У випадку ФП у полярну фазу внаслідок дії тиску відбувається стрибок α_i: $\delta\alpha_i \sim 0{,}5 \div 2{,}0 \cdot 10^{-26}$см^3.

Для кристалів K_2SO_4 встановлено, що основним в баричні зміни рефракції є внесок від баричних змін показника заломлення ($2 \cdot 10^{-4}$ бар$^{-1}$), а внесок від геометричних змін становить ~ 30 % ($4{,}8 \cdot 10^{-4}$ бар$^{-1}$). Збільшення показника заломлення під дією одновісного тиску зумовлене, головно, змінами параметрів ефективних осциляторів (~74 %) (зміни ширини забороненої зони E_g та зміщення центру ефективної смуги УФ поглинання в область більших довжин хвиль) та густини ефективних осциляторів (~26 %) кристалів [15, 86].

РЕЗУЛЬТАТИ Й ВИСНОВКИ З РОЗДІЛУ 4

1. Досліджено вплив одновісного стискання на температурну та спектральну поведінку показників заломлення кристалів $(NH_4)_2SO_4$, K_2SO_4, Rb_2ZnCl_4 та K_2ZnCl_4. Встановлено, що одновісні тиски не змінюють характеру, а лише величини dn_i/dT та $dn_i/d\lambda$, та спричиняють зростання показників заломлення кристалів. Це зумовлено, передусім, зміною параметрів осциляторів як результату зміни ширини забороненої зони E_g і короткочастотного зміщення максимуму смуги УФ поглинання. Встановлено співпадання по величинах баричне зміщення ширини забороненої зони ($\frac{\partial E_g}{\partial \sigma} \sim 2–3\times10^{-5}$ еВ/бар) та баричне зміщенням ефективного УФ осцилятора ($\frac{\partial \lambda_0}{\partial \sigma} \approx 7\cdot10^{-5}$ еВ/бар).

2. З'ясовано, що одновісне навантаження спричиняє зростання поляризовності α_i та рефракції R і зміну параметрів ефективних осциляторів кристалів $(NH_4)_2SO_4$, K_2SO_4, Rb_2ZnCl_4 та K_2ZnCl_4. Розраховано внески ультрафіолетових та інфрачервоних осциляторів у температурні, дисперсійні та баричні зміни показників заломлення. У короткохвильовій спектральній ділянці у всьому температурному діапазоні домінуючими є внески від УФ осциляторів, які з підвищенням температури зростають. З'ясовано, що одновісні тиски змінюють відсоток внесків осциляторів у дисперсійні і температурні зміни $n_i(\lambda, T)$: зменшення ефективної сили ультрафіолетового та незначного зростання сили інфрачервоного осциляторів, а також зсуву ефективного центра УФ смуги поглинання в довгохвильову ділянку спектру.
3. Показано, що під час дії одновісного тиску на кристалічну структуру конкурують два фактори. Геометричний фактор (стиск зразка) свідчить про зміну кількості дисперсійних центрів в одиниці об'ємі (як результат зміни самого об'єму з тиском), а другий – описує 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 показника заломлення.

4. Температурно-часові дослідження показників заломлення кристалів ТХЦК в несумірної фази виявили значне коливання по спектру спостережуваних мінімумів інтерференційної картини в умовах застабілізованої з вказаною точністю температури. Припущено, що дане коливання є відгуком дуже чутливої електронної підсистеми кристала в несумірній фазі на нереєстровані зміни температури, а часова залежність показників заломлення зумовлена колективним рухом солітонної гратки за умови, що сили взаємодії дефект-солітон та солітон-солітон співмірні між собою. Показано, що механічне напруження зменшує амплітуду цих коливань.

Розділ 5. Кристалооптичне вивчення електронної поляризовності кристалів в області фазових переходів

5.1. Особливості змін рефрактивних параметрів кристала Rb_2ZnCl_4 поблизу фазового переходу

Відоме співвідношення для частотної залежності електронної частини показника заломлення $n(\omega)$ матеріалу

$$n(\omega) - 1 \sim \frac{N}{V} \sum_k \frac{|\mathbf{D}_{nk}|^2 \omega_{nk}}{\omega_{nk}^2 - \omega^2}, \qquad (5.1)$$

вказує на залежність показника заломлення від об'єму V елементарної комірки кристала. З відомого виразу для молекулярної рефракції [10, 160] випливає, що $V \sim nR = const$. Отже, для знаходження експериментальних критеріїв структурної стабільності матеріалів корисним буде комплексний аналіз температурних змін їх просторових величин (V, l) і відповідних показників заломлення $\delta n_i/(n_i - 1)$ як параметра усереднених сил хімічних зв'язків. Тенденція до зростання усередненого показника заломлення і відповідного максимуму коефіцієнта об'ємного термічного розширення при ФП (температура T_c) свідчить про ослаблення хімічних зв'язків в околі ФП. Тенденція до мінімуму залежностей коефіцієнта оцінки ступеня анізотропії показника заломлення кристала A_{n-1} (T) та коефіцієнта анізотропії термічного розширення кристала $A_\alpha(T)$ свідчить про відносну аморфізацію кристала ТХЦР поблизу температури ФП [15].

Кількісний коефіцієнт A_{n-1}, який характеризує анізотропію електронної підсистеми кристала, може бути корисним для дослідження ФП (індекси i і j змінюються за циклічним правилом: $i = 2 \rightarrow 3 \rightarrow 1$ і $j = 1 \rightarrow 2 \rightarrow 3$). На рис. 5.1 показана температурна залежність розрахованого за формулою (1.16) коефіцієнта оцінки ступеня анізотропії показника заломлення $A_{n-1}(T)$ кристала Rb_2ZnCl_4. Зі зниженням температури $A_{n-1}(T)$ в НФ збільшується, а у СФ зменшується. За температури T_c маємо значну аномалію у поведінці A_{n-1}. Залежність $A_{n-1}(T)$ можна представити як результат накладання двох

температурних змін: одна пов’язана з можливою монотонною зміною параметрів кристалічної гратки без аномалії при температурі T_c, а інша відповідає зміні солітон-фононної взаємодії при ФП в кристалі (з мінімумом при температурі T_c). Суттєве збільшення коефіцієнта анізотропії $A_{n\text{-}1}(T)$ в околі T_c свідчить про значне зростання кількості солітонів, їх закріпленні на дефектах кристалічної гратки кристала, що спричинює значне збільшення анізотропії кристала в цій точці.

Температурну залежність параметра:

$$\frac{\delta n}{(n-1)} = \frac{1}{3}\sum_{i=1}^{3}\frac{\delta n_i}{n_i-1}, \qquad (5.2)$$

що відображає усереднену поляризовність електронної підсистеми кристала показано на рис. 5.1.

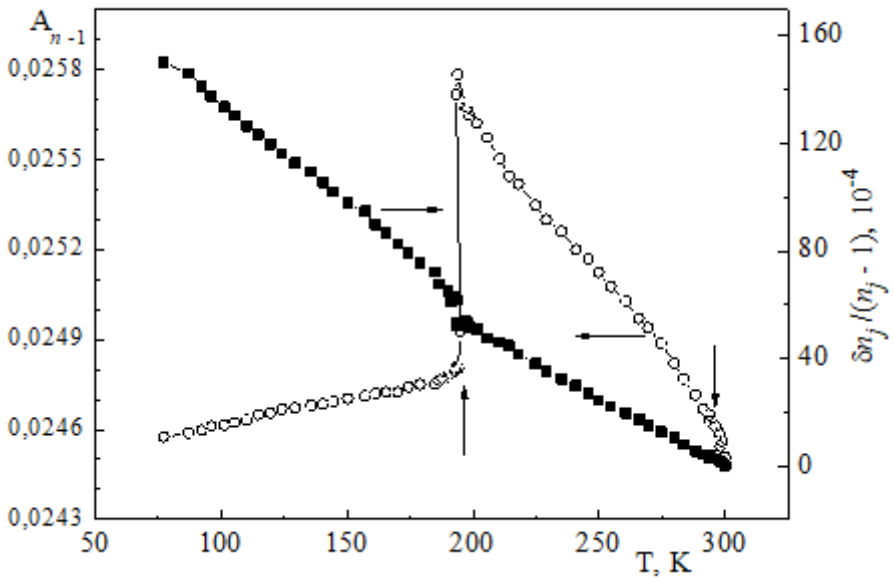


Рис. 5.1. Температурні зміни відносних змін усередненого показника заломлення $\delta n_j/(n_j - 1)$ і коефіцієнта анізотропії показника заломлення $A_{n\text{-}1}$ кристала ТХЦР [15].

На основі співвідношення (5.1) можна стверджувати, що n є пропорційний до моментів оптичних переходів, а саме $\sum|\boldsymbol{D}_{nk}|^2$, як коефіцієнтів сили хімічних зв'язків кристала. З огляду на це, тенденцію залежності (5.2) (рис. 5.1) до

мінімуму за температури T_c пов’яжемо з послабленням хімічних зв'язків у кристалі.

Значна відмінність, на перший погляд, між величинами змін A_{n-1} і $\delta n_j/(n_j - 1)$ зумовлена тим, що показники заломлення при ФП змінюються в різні боки (як збільшення, так і зменшення), тоді як величинами стрибків A_{n-1} враховують тільки їх абсолютну величину.

Аналогічним до A_{n-1} є коефіцієнт A_α, який є корисним для кількісної оцінки ступеня анізотропії термічного розширення кристала:

$$A_\alpha = \sum_{\substack{i,j=1 \\ i \neq j}}^{3} \frac{|\alpha_i - \alpha_j|}{|\alpha_i| + |\alpha_j|}. \qquad (5.3)$$

Встановлено, що анізотропія термічного розширення кристала ТХЦР має набагато більший коефіцієнт A_α, ніж анізотропія A_{n-1}.

Для відпалених упродовж восьми годин за температури 350 К зразках кристала Rb_2ZnCl_4 ФП НФ–СФ (T = 192 К) характеризується незначними стрибкоподібними змінами показників заломлення: $\delta n_a = 2{,}1 \cdot 10^{-4}$, $\delta n_b = 2{,}4 \cdot 10^{-4}$ і $\delta n_c = 1{,}9 \cdot 10^{-4}$. Під час нагрівання кристала спостерігається температурний гістерезис ФП ~ 3 К. Одновісне механічне навантаження дещо зменшує величини цих стрибків: $\delta n_a = 1{,}9 \cdot 10^{-4}$ та $1{,}8 \cdot 10^{-4}$ для σ_b та σ_c = 200 бар, відповідно; $\delta n_b = 2{,}1 \cdot 10^{-4}$ та $2{,}0 \cdot 10^{-4}$ для σ_a та σ_c = 200 бар, відповідно; $\delta n_c = 1{,}8 \cdot 10^{-4}$ та $1{,}7 \cdot 10^{-4}$ для σ_a та σ_b = 200 бар, відповідно. Для невідпалених зразків стрибка n_i не зафіксовано (спостерігається розмитий ФП).

Оскільки основними дефектами в кристалах ТХЦР є дефекти типу «кристалізаційної води», то відпал зразків упродовж восьми годин приводить до цілковитого їх усунення.

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. Це є, можливо, результат баричної деформації солітонної структури та зміни швидкості релаксації до рівноважного стану, або зниження потенційних бар’єрів у областях локалізації дефектів [59].

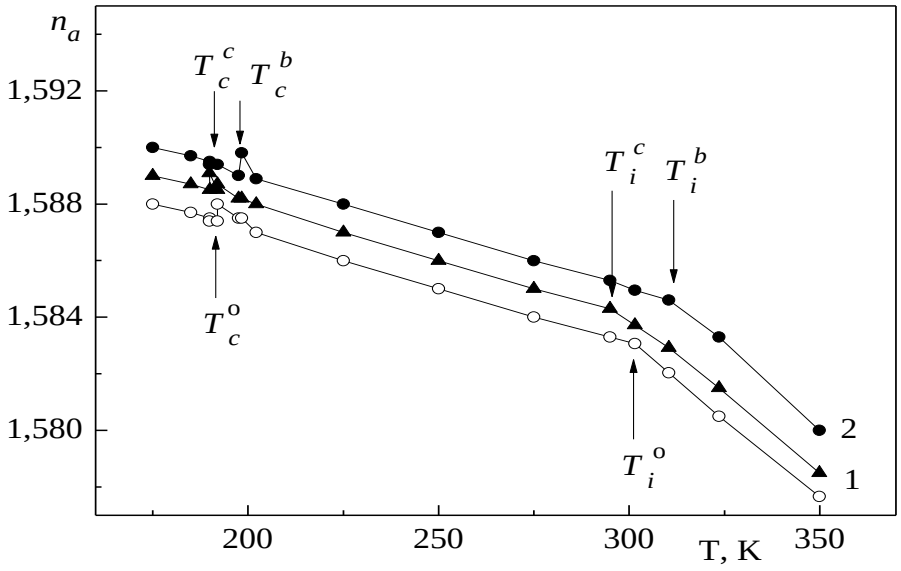


Рис. 5.2. Температурно-барична поведінка n_a для механічно вільного (світлі точки) та одновісно затиснутого (темні точки) кристала ТХЦР; 1 – σ_c = 200 бар; 2 – σ_b = 200 бар та λ = 500 нм (індекси біля температури: нижній – характер ФП, верхній – напрям одновісного тиску) [15].

Для кристала Rb_2ZnCl_4 виявлено значне баричне зміщення температурних точок ФП: за тисків σ_m = 200 бар різної геометрії матимемо ФП ПФ – НФ за таких температури $T_i^b = 306{,}2$ К, $T_i^c = 299{,}1$ К і $T_i^a = 297{,}4$ К (для ненавантаженого кристала $T_i = 302{,}0$ К), ФП з НФ у СФ фазу відбуватиметься за температур $T_c^a = 188{,}4$ К, $T_c^b = 196{,}7$ К і $T_c^c = 190{,}1$ К ($T_c = 192{,}0$ К).

Розраховано відповідні коефіцієнти баричного зміщення температур ФП: $dT_i/d\sigma_a$ = – 0,023 К·бар$^{-1}$ і $dT_c/d\sigma_a$ = – 0,018 К·бар$^{-1}$ (одновісний напруження σ_a зміщують ФП у бік нижчих температур); $dT_i/d\sigma_b$ = +0,021 К·бар$^{-1}$ і $dT_c/d\sigma_b$ = +0,024 К·бар$^{-1}$ (тиск σ_b зміщує точки ФП у бік більших температур); $dT_i/d\sigma_c$ = – 0,015 Кбар$^{-1}$ і $dT_c/d\sigma_c$ = – 0,009 Кбар$^{-1}$ (тиски σ_c зміщують точки ФП у бік нижчих температур) (рис. 5.2 і 5.3).

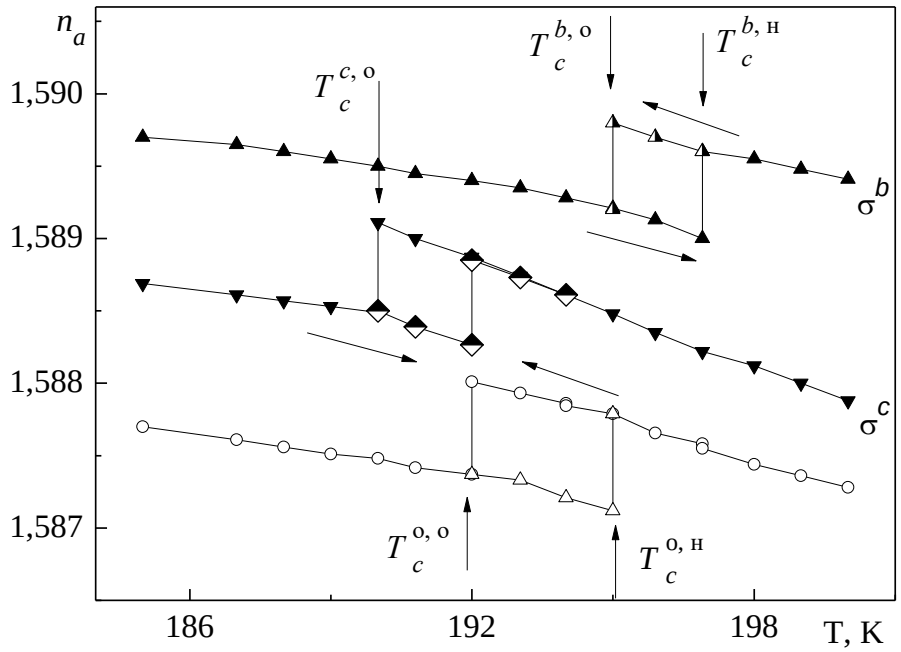


Рис. 5.3. Температурно-баричні зміни n_a механічно вільного (світлі точки) та одновісно затиснутого (темні точки) кристала ТХЦР в околі ФП НФ-СФ в режимі охолодження чи нагрівання для λ = 500 нм. Індекси біля температури: внизу – характер ФП, вверху *b* і *c* – напрям одновісного тиску; *н* і *о* – режим нагрівання чи охолодження [15].

Сумарні коефіцієнти зміщень точок ФП під впливом усіх одновісних напружень вздовж головних кристалофізичних напрямів:

$$dT_i/d\sigma_m = dT_i/d\sigma_a + dT_i/d\sigma_b + dT_i/d\sigma_c = -\,0{,}014\ \text{К·бар}^{-1},$$

$$dT_c/d\sigma_m = dT_c/d\sigma_a + dT_c/d\sigma_b + dT_c/d\sigma_c = -\,0{,}003\ \text{К·бар}^{-1}.$$

Враховуючи те, що коефіцієнти баричного зміщення точок ФП відрізняються між собою ($dT_i/d\sigma_c < dT_c/d\sigma_c$), то можна спрогнозувати звуження несумірної фази кристала ТХЦР під впливом напруження σ_c.

А отже, екстраполяція кривих $T_c(\sigma_c)$ і $T_i(\sigma_c)$ приведе до наступного результату: тиск σ_c~18,3 ±0,5 кбар за температури кристала ТХЦР $T \sim 28{,}3 \pm 0{,}1$ К приведе до зникнення НФ і матимемо ФП пара–сегнетофаза (виникне «потрійна точка»). При дії одновісних тисків σ_b та σ_a несумірна фаза кристала ТХЦР також

звужуватиметься, але не зникне. Одновісне стискання σ_b зміщує температурний діапазон існування НФ в сторону вищих температур (рис. 5.4) [15, 234].

Експериментально спостережувані зміщення точок ФП під дією одновісного навантаження кристалів ТХЦР можна пояснити, керуючись його структурою, а також механізмами структурних змін при фазових переходах.

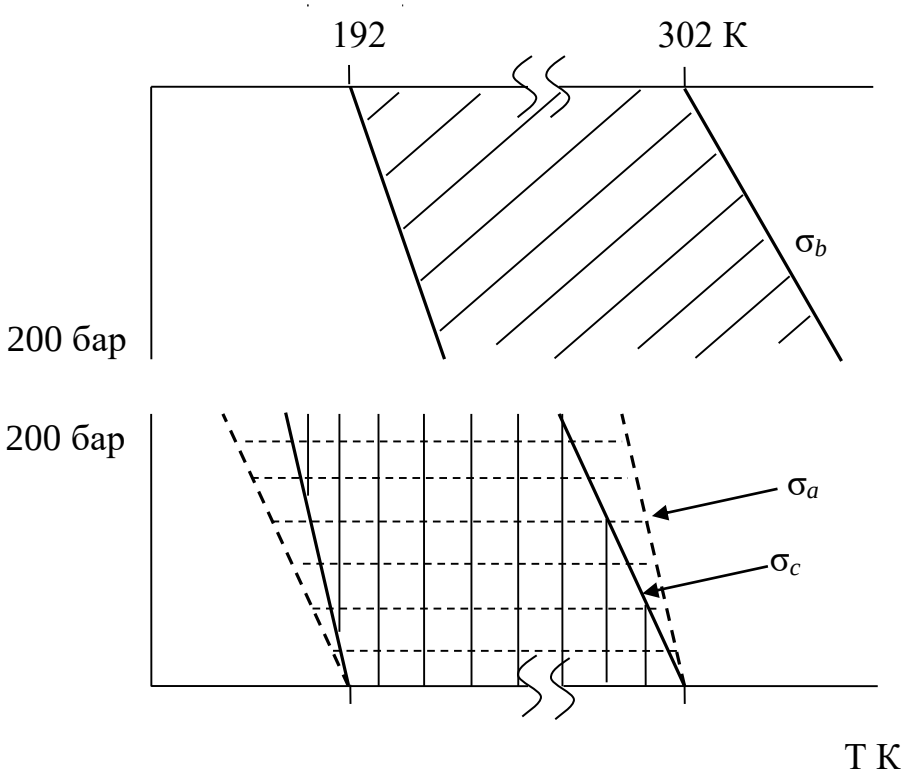


Рис. 5.4. Температурно-барична фазова діаграма кристала ТХЦР (одновісні тиски розширюють або звужують температурний інтервал існування несумірної фази) [15].

Для кристала Rb_2ZnCl_4 вихідна фаза *Pnam* є значно розупорядкованою. Тетраедричні групи $ZnCl_4^{2-}$ розвернуті навколо *c*-осі і коливаються в площині (*ac*) навколо атомів Zn, кожна група тетрахлорцинканату $ZnCl_4^{2-}$ обертається між двома можливими еквівалентними орієнтаціями. У структурі *Pnam* у кожному комплексі $ZnCl_4$ один зі зв'язків Zn–Cl є паралельний до *a*-осі (рис. 5.5). Коливання $ZnCl_4$-тетраедра змушують ці зв'язки нахилятися вгору і вниз навколо *a*-осі [1, 238].

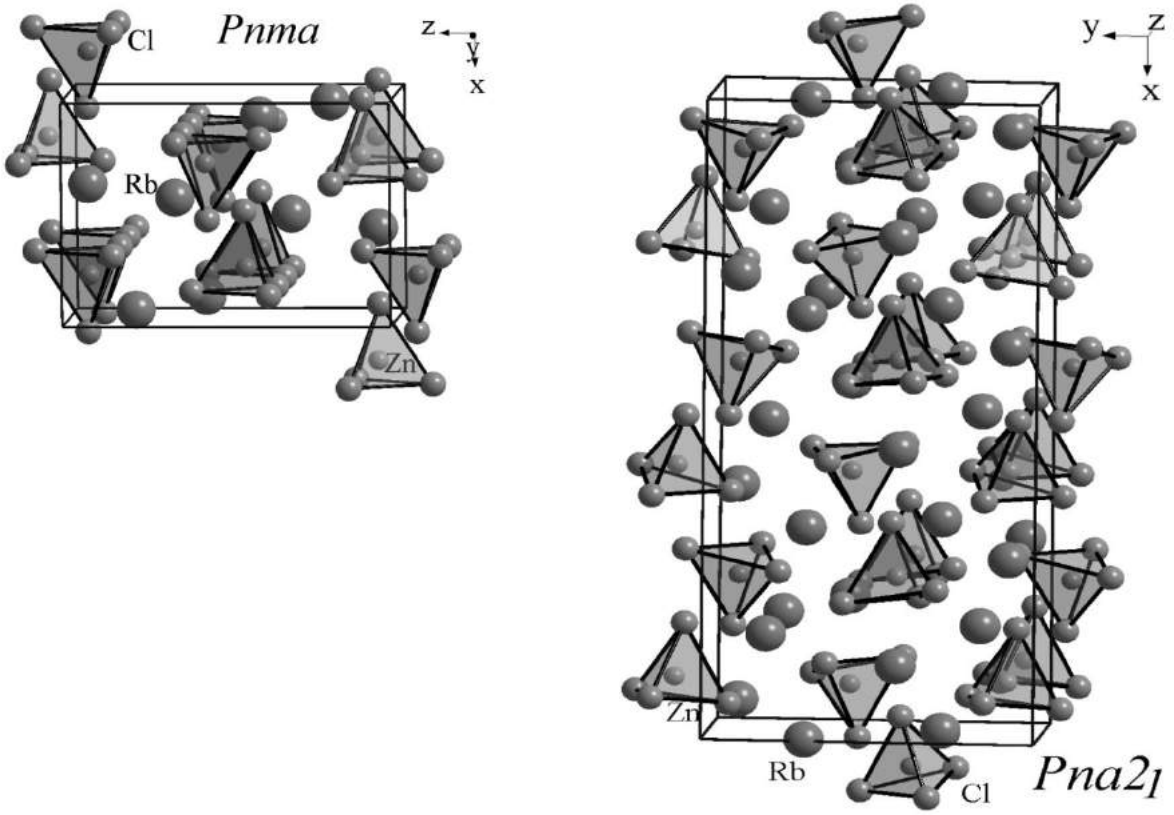


Рис. 5.5. 3*D* зображення кристалічної структури ТХЦР
у фазі *Pnam* та *Pna*2_1 [238].

З високотемпературної фази *Pnam* кристал Rb_2ZnCl_4 переходить спочатку у несумірну фазу, а згодом через локінг-перехід до фази *Pna*2_1, результатом якого є потроєнням елементарної комірки високотемпературної фази вздовж *a* зі зменшенням флуктуацій параметра порядку.

Модуляція структури у кожній вихідній елементарній комірці *Pnam* відбувається, головно, з обертанням іонів $ZnCl_4^{2-}$ навколо *a*-осі і частковим зміщення катіонів Rb у *c*-напрямі. Теплові коливання атомів зменшуються з пониженням температури кристала, а орторомбічна ґратка стає моноклінною з подвоєнням як вздовж *b* і *c*-осей.

Враховуючи, що при ФП вздовж *a*-осі відбувається потроєння елементарної комірки, то одновісне тиск вздовж цієї осі ускладнюватиме цей процес, а також «затискатиме» зв'язки Zn–Cl у кожному тетраедричному комплексі $ZnCl_4$, отже ФП відбуватиметься за нижчих температур. Одновісне

навантаження вздовж σ_c також «затискатиме» тетраедри $ZnCl_4^{2-}$, розвернуті навколо *c*-осі у вихідній фазі і коливаються навколо атомів Zn.

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. Оскільки одновісному напруженню σ_b сприяє «швидше» обертання тетраедрів $ZnCl_4$, то ФП, відповідно, відбуватиметься за вищих температур.

Зміщення температурної точки ФП з несумірної у сумірну фазу під дією одновісного тиску зумовлене накладанням кількох механізмів. Насамперед потрібно враховувати, що модуляція містить поворот $ZnCl_4^{2-}$ навколо *a*-осі і незначним зміщення іонів Rb у *c*-напрямі. Важливо врахувати, що несумірна фаза з хвильовим вектором $\boldsymbol{q} = (1 - \delta)\mathbf{a}^*/3$ утворюється унаслідок несумірної модуляції вздовж *a*-напряму, а перехід за низьких температур в невласну сегнетоелектричну фазу супроводжується потроєнням параметра елементарної комірки в *a*- напрямі, а спонтанна поляризація відбувається в *c*- напрямі. Зрозуміло, що одновісні тиски σ_c і σ_a вздовж цих осей утруднюватимуть цей процес і, відповідно, зміщуватимуть точки ФП у бік нижчих температур. Зміщення точок ФП з НФ в СФ зумовлене також деформацією солітонної структури під дією зовнішнього напруження на кристал.

Спонтанні прирости показників заломлення δn_i кристалів ТХЦР (рис. 5.6) можна записати так [187, 226]:

$$\delta n_i^s(T) = \frac{n_i^3(T)}{2}[\xi_i \Delta T + R_{ij}(T)P_s^2(T) + \sum_{i=1}^{3} P_{ij}(T)\chi_j(T) + \omega_i \rho^2]. \qquad (5.4)$$

Перший доданок описує термооптичний, другий – квадратичний електрооптичний; третій – пружно оптичний. Четвертий член описує внески від коливань нормальних мод, змін параметра порядку і густини солітонів в прирости показника заломлення n_i. У парафазі параметр порядку і спонтанна поляризація рівні нулю. У несумірній фазі в околі $T = T_i$ компоненти вектора поляризації приймають значення [102, 326]:

$$P_1 = 0;\ P_2 = 0;\ P_3 = \rho_0^3 \sin(3\frac{2\pi}{L}x_i + \psi)\,, \qquad (5.5)$$

де $\rho_0 \sim ((T_i - T)/T_i)^{1/2}$ – спонтанна складова параметра порядку; L – період структурної модуляції несумірної фази. Поблизу T_c період L збільшується і вираз (5.5) матиме вигляд:

$$P_1 = 0;\ P_2 = 0;\ P_3 = \sum_{n=0}^{\infty} b_n \sin\left[3(2n+1)\frac{2\pi}{L}x_i + \psi\right], \qquad (5.6)$$

де $\rho_0^3 \approx \sum_{n=0}^{\infty} b_n$.

Просторове усереднення (5.6) спричинює макроскопічну спонтанну поляризацію, яка дорівнює нулю. Екстраполюючи $n_i(T)$ із початкової фази можна вилучити термооптичний внесок із показників заломлення. Тоді отримуємо внесок у поведінку $n_i(T)$ у НФ від спонтанної деформації $\sum_{i=1}^{3} p_{ij}\chi_j$ та параметра порядку $\omega_i\rho^2$.

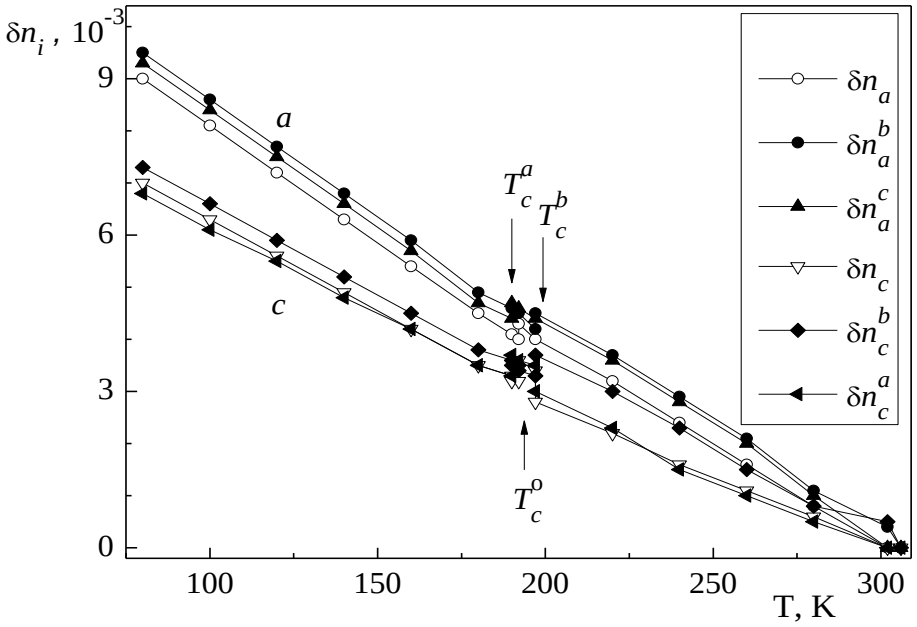


Рис. 5.6. Температурна залежність спонтанних приростів $n_{a,c}$ механічно вільного (світлі точки) та одновісно затиснутого (темні точки) кристала ТХЦР. Верхні індекси – напрям одновісного тиску [15].

Прирости показників заломлення з урахуванням пружнооптичних констант:

$$\delta n_i^{\chi}(T) = \frac{1}{2} n_i^3(T) \sum_{j=1}^{3} \sum_{k=1}^{3} \pi_{ik}(T) c_{kj}(T) \chi_j(T) =$$
$$= \frac{1}{2} n_3^3 \left[\begin{array}{l} \pi_{31}(T)\big(c_{11}(T)\chi_1(T) + c_{12}(T)\chi_2(T) + c_{13}(T)\chi_3(T)\big) + \\ \pi_{32}(T)\big(c_{22}(T)\chi_2(T) + c_{23}(T)\chi_3(T)\big) + \pi_{33}(T) c_{33}(T)\chi_3(T) \end{array} \right], \qquad (5.7)$$

де $\chi_j(T)$ – тензор спонтанної деформації; $\pi_{ik}(T)$ – тензор п'єзококонстант; $c_{kj}(T)$ – пружні коефіцієнти.

На основі даних про температурні зміни лінійних розмірів [184], швидкості поширення ультразвукових хвиль у кристалі ТХЦР [323], а також виміряних п'єзокоефіцієнтів π_{31}, π_{32} і π_{33} (вони змінюються у межах (13…17) Бр [60, 113]) можна оцінити внески від спонтанної деформації у залежності $n_i(T)$. Внески від спонтанної деформації у прирости $n_i(T)$ з пониженням температури зменшуються від 70 % (T_i = 300 К) до 45 % (T_c = 192 К), а від параметра порядку збільшуються від 30 до 50 %, відповідно (рис. 5.7).

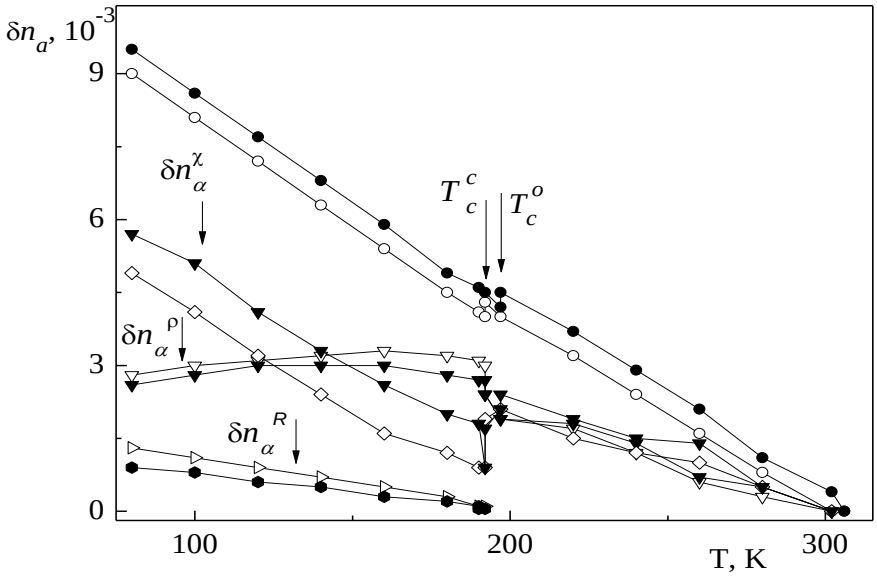


Рис. 5.7. Температурні залежності внесків від спонтанної поляризації δn_a^R, спонтанної деформації δn_a^{χ} та параметра порядку δn_a^{ρ} у температурні залежності n_a механічно вільного (світлі точки) та одновісно затиснутого вздовж осі c (темні точки) кристала ТХЦР [15].

Фазовий перехід у сумірну фазу супроводжується виникненням спонтанної поляризації, наслідком якої є спонтанний електрооптичний ефект. Електрооптичний ефект спричиняє відповідні зміни показника заломлення:

$$\delta n_a^R(T) = \frac{n_a^3(T)}{2} R_{33}^*(T) P_c^2(T), \tag{5.8}$$

де R_{33}^*–квадратичний електрооптичний коефіцієнт, що пов'язаний з лінійний r_{33} співвідношенням:

$$R_{33}^*(T) = \frac{2\pi r_{33}(T)}{P_c^2(T)(\varepsilon(T)-1)}. \tag{5.9}$$

За даними вимірювань лінійних електрооптичних констант кристалів Rb_2ZnCl_4 встановлено температурну поведінку ЕО констант R_{33}^* і на їх основі встановлено, що внесок від електрооптичного ефекту у спонтанні прирости показників заломлення становить ~ 2…4 %.

Внески від спонтанної деформації, зростають від 20 % за температури T_c до 50 % за температури T_i. ФП НФ – СФ супроводжується стрибкоподібними зменшенням δn_a^χ на $1{,}2\cdot10^{-3}$ та зростанням на $8{,}0\cdot10^{-4}$ внесків від параметра порядку δn_a^ρ. Зі зниженням температури δn_a^ρ спочатку зростають до 70 % , а починаючи з ~ 130 К зменшуються до 40 % за температури 77 К.

У роботах [70, 144, 197] отримано інше співвідношення внесків у температурні зміни показників заломлення: внески від параметра порядку і фотопружних констант у НФ є рівними по величині, але різняються знаками [70]; основний внесок дає фотопружність [144]; в СФ припущено рівність внесків від спонтанного ЕОЕ та від параметра порядку [323]; внесок від спонтанної деформації не взято до уваги. Виявлену нами нестандартні зміни внесків від спонтанної деформації та параметра порядку, на наш погляд, можна пояснити урахуванням у розкладі термодинамічного потенціалу доданків з ρ^4 і ρ^6 [70, 74].

Термодинамічний потенціал згідно [102] має такий вигляд:

$$\Phi = \int \bar{\Phi} dx;\ \bar{\Phi} = \frac{\alpha}{2}\rho^2 + \frac{\beta}{4}\rho^4 + \frac{\gamma}{6}\rho^6 + \frac{\gamma'}{6}\rho^6 \cos 6\varphi\text{-}6\rho^2 \frac{\partial \varphi}{\partial x} +$$
$$+ \frac{\delta}{2}\left[\left(\frac{\partial \rho}{\partial x}\right)^2 + \rho^2\left(\frac{\partial \varphi}{\partial x}\right)\right] + a_1 P_y \rho^3 \sin 3\varphi + a_2 u_4 \rho^3 \cos 3\varphi + \qquad (5.10)$$
$$+ \sum_{i=1}^{3} b_i \rho^2 u_i + \frac{1}{2}\chi P_y^2 + \frac{1}{2}c_{44}u_4^2 + \frac{1}{2}\sum_{i=1}^{3}\ c_{44}u_4^2$$

За температури $T_i = T_0 + \frac{\sigma^2}{\delta a_0}$ за умови присутності у термодинамічному потенціалі ґрадієнтних членів ($\delta > 0$) система зазнає ФП другого роду в модульовану несумірну фазу з хвильовим вектором $k_0 = \frac{\sigma}{\delta} = \frac{2\pi}{3a}\Delta$ (Δ – параметр несумірності). В околі T_i розв'язки мають вигляд:

$$\rho_{\text{in}} = \frac{\alpha}{\beta}\left(T_i - T\right);\ \varphi_{\text{in}} = k_0 x;$$
$$P_y^{\text{in}} = -\frac{a}{\chi}\rho_{\text{in}}^2 \sin 3\varphi;\ u^{\text{in}} = -\frac{a_z}{c_{44}};\ u_{ii} = -\frac{b_i}{c_{ii}}\rho_{\text{in}}^2. \qquad (5.11)$$

Температуру фазового переходу НФ – СФ T_c отримують з умови рівності термодинамічних потенціалів двох фаз, а сам перехід є ФП першого роду.

Температурна поведінка параметра порядку ρ_{in} і спонтанної деформації u_i мають вигляд: $\rho_{in} \approx \left(T_i - T\right)^{\beta}$ та $u_i \approx \left(T_i - T\right)^{\beta}$ (β – критичний індекс). На основі результатів досліджень термічного розширення розраховано $\beta = 0{,}31 \pm 0{,}1$.

Оскільки для кристалів ТХЦР справедливе співвідношення:

$$B_{ii} = B_{ii}^0 + R_{i2}P_y^2 + \sum_j p_{ij}u_j + \omega_i\rho^2 + \xi_i\rho^4 + \varsigma_i\rho^6 + \varsigma_i'\rho^6\cos\varphi, \qquad (5.12)$$

то для спонтанних змін показників заломлення матимемо:

а) у НФ:

$$\delta n_i^{\text{in}} = \frac{n_i^3}{2}\left(\sum_{j=1}^{3} p_{ij}u_j^{\text{in}} + \omega_i\rho_{\text{in}}^2 + \varsigma_i\rho_{\text{in}}^6\right), \qquad (5.13)$$

б) у СФ:

$$\delta n_i^{\omega,l} = \left(\omega_i \rho_c^2 + \xi_i \rho_c^2 + (\varsigma_i - \varsigma_i')\rho_c^6\right). \tag{5.14}$$

Тоді внески від параметра порядку представимо так:

$$\begin{aligned} \delta n_i^{\omega,\text{in}} &= \frac{n_i^3}{2}\left(\omega_i \rho_{\text{in}}^2 + \xi_i \rho_{\text{in}}^2 + \varsigma_i \rho_{\text{in}}^6\right), \\ \delta n_i^{\omega,l} &= \frac{n_i^3}{2}\left(\omega_i \rho_c^2 + \xi_i \rho_c^4 + (\varsigma_i - \varsigma_i')\rho_c^6\right) \end{aligned} \tag{5.15}$$

Внески $\delta n_i^{\omega,l}$ в околі T_i представимо у вигляді $\delta n_i^{\omega,l}{}_i \approx (T_i - T)^\beta$, де критичний індекс $\beta = 0{,}31 \pm 0{,}02$, що приблизно відповідають значенню $\beta = 1/4$ за теорією Ландау для ФП в фероїках групи A_2BX_4 [63, 236]. Вивчення показника заломлення або двопроменезаломлення часто дає величину індексу $\beta = 0{,}19 \pm 0{,}20$, а отже ФП в кристалах ТХЦР поводиться майже згідно з класичною теорією [24, 15, 236]. Експериментально використані нами одновісні тиски майже не змінюють параметр β.

У всій ділянці існування НФ і СФ для опису поведінки δn_i^{ω} необхідно враховувати усі члени в розкладі (5.15). Стрибок показників заломлення за температури T_c зумовлений стрибком у температурній поведінці параметра порядку та врахуванням у СФ анізотропних членів $\varsigma_i' \rho^6 \cos 6\varphi$. Діапазон збільшення внесків від параметра порядку в сегнетофазі приблизно збігається з діапазоном, в якому були виявлені фазові солітони у кристалах ТХЦР [196].

5.2. Кристалооптичне вивчення ФП у кристалах сульфат амонію

Головні показники заломлення кристалів СА в температурному діапазоні існування параелектричної фази (T > 223 К) з пониженням температури

зростають майже лінійно: $dn_x/dT = -5{,}1\cdot10^{-5}$ K^{-1}, $dn_y/dT = -2{,}9\cdot10^{-5}$ K^{-1}, $dn_z/dT = -3{,}8\cdot10^{-5}$ K^{-1} (рис. 5.8).

ФП при $T = 223$ К супроводжується стрибкоподібним зменшенням значень показників заломлення: $\delta n_z \sim 6{,}3\cdot10^{-4}$, $\delta n_x \sim 5{,}9\cdot10^{-4}$ та $\delta\Delta n_y \sim 4{,}1\cdot10^{-4}$. У полярній фазі n_i зменшуються, а в температурному діапазоні 77...160 К виходять на насичення і в подальшому практично не змінюються з температурою $dn_i/dT \sim 0$ [113].

Екстраполяція показників заломлення з пара– в сегнетофазу (штрихові лінії на рис.5.8) дає змогу розрахувати різницю між цими значенням, яка відповідає величині спонтанних приростів показників заломлення δn_i^s, що виникають при сегнетоелектричному ФП. Ці прирости δn_i^s спричинені одночасним виникненням спонтанної поляризації $P_c(T)$ і спонтанної деформації $\chi_c(T)$. Для кристала СА характерна своєрідна температурна поведінка $P_c(T)$, яка є результатом змін двох підґраткових поляризацій $P_{c1}(T)$ і $P_{c2}(T)$: ($P_c = P_{c1} + P_{c2}$), спричинених різними за величиною антипаралельними дипольними моментами групи NH_4^+(I) і NH_4^+(II) [1, 199].

Отже, для кристалічної системи СА вводять два параметри переходу. Загальний вираз для вільної енергії через параметри переходу η_1, η_2, однорідне напруження χ_j і поляризацію P_{3c} матиме вигляд:

$$\begin{aligned} G = {} & \frac{1}{2}\alpha_1\eta_1^2 + \frac{1}{2}\alpha_2\eta_2^2 + \alpha_3\eta_1\eta_2 + \frac{1}{4}\beta_1\eta_1^4 + \frac{1}{4}\beta_2\eta_2^4 + \frac{1}{4}\beta_3\eta_1^2\eta_2^2 + \beta_4\eta_1^3\eta_2 + \beta_5\eta_1\eta_2^3 + \\ & + \frac{1}{6}\gamma_1\eta_1^6 + \frac{1}{6}\gamma_2\eta_2^6 + \frac{1}{2}\chi P_3^2 + a_1\eta_1 P_3 + a_2\eta_2 P_3 + Q_{13}x_1P_3^2 + Q_{23}x_2P_3^2 + Q_{33}x_3P_3^2 + \\ & + \frac{1}{2}s_{11}x_1^2 + \frac{1}{2}s_{22}x_2^2 + \frac{1}{2}s_{33}x_3^2 + s_{12}x_1x_2 + s_{13}x_1x_3 + s_{23}x_2x_3 + \delta_1'x_1\eta_1^2 + \delta_2'x_2\eta_1^2 + \\ & + \delta_3'x_3\eta_1^2 + \delta_1''x_1\eta_1^2 + \delta_2''x_2\eta_2^2 + \delta_3''x_3\eta_2^2 + \xi_1'x_1\eta_1P_3 + \xi_2'x_2\eta_1P_3 + \xi_3'x_3\eta_1P_3 + \\ & + \xi_1''x_1\eta_2P_3 + \xi_2''x_2\eta_2P_3 + \xi_3''x_2\eta_2P_3, \end{aligned} \tag{5.16}$$

де χ – діелектрична сприйнятливість; s_{ij} – константи пружної піддатливості; Q_{i3} – константи електрострикції.

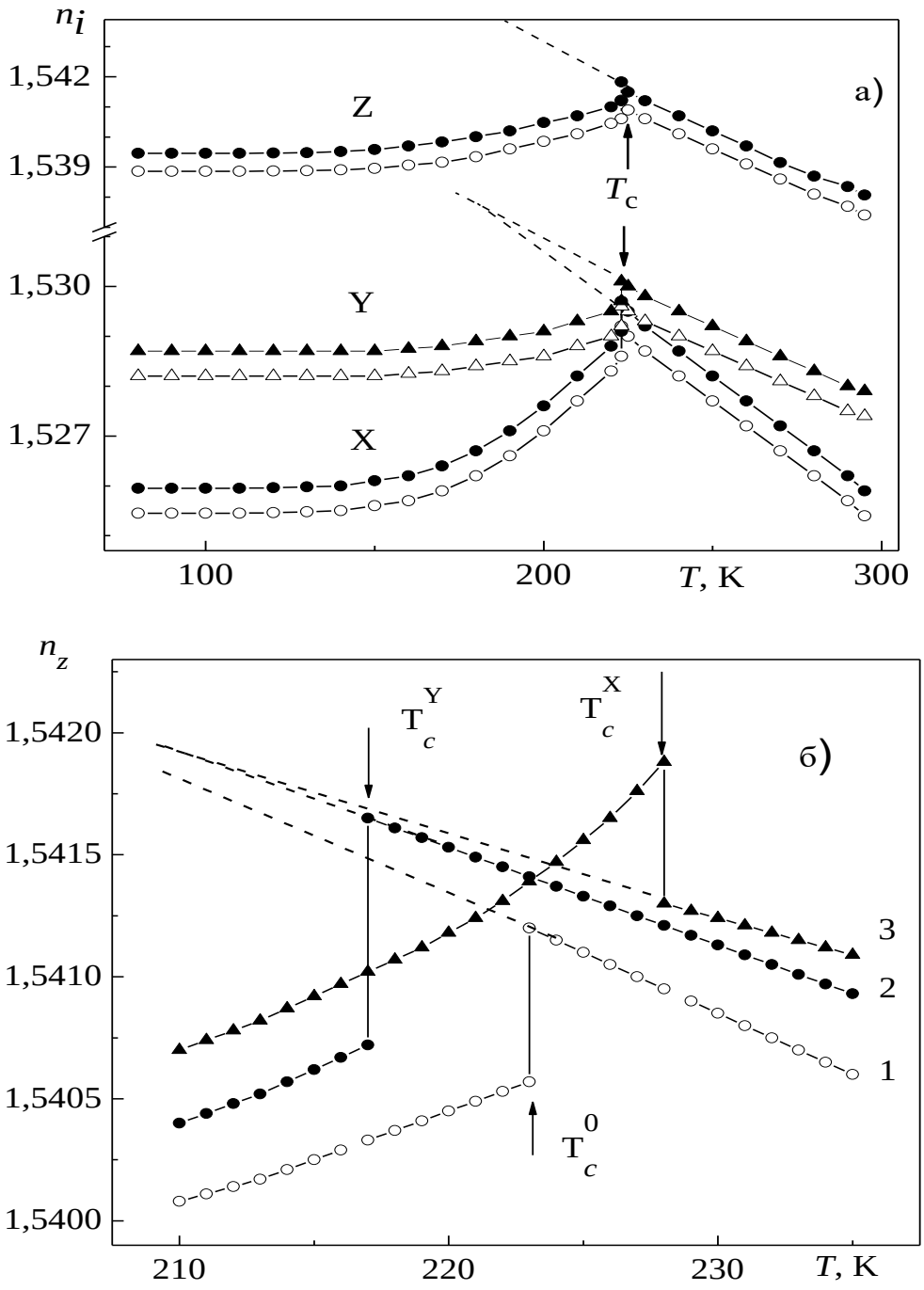


Рис. 5.8. Температурні залежності показників заломлення n_i (a) і n_z в околі ФП (б) кристалів СА: 1 – механічно вільний кристал σ = 0 (світлі точки), 3 –σ_x = 150 бар; 2 – σ_y = 150 бар (темні точки) [15, 115].

У виразі (5.16) враховано зв’язок типу $x\eta P$ і ηP. З умови рівноваги:

$$\chi_{ic} = \frac{\partial G}{\partial x_i} \quad \text{і} \quad E = \frac{\partial G}{\partial P_i}, \tag{5.17}$$

можна знайти вирази для спонтанних деформації χ_{i3} і поляризації P_{3i}. Вираз для спонтанної деформації складатиметься з трьох складових:

$$\chi_{ic} = Q_{ic}P_c^2 + \left(\delta'_i\eta_1^2 + \delta''_i\eta_2^2\right) + P_c\left(\xi'_i\eta_1 + \xi''_i\eta_2\right). \qquad (5.18)$$

Зміну деформації кристалу СА за рахунок електрострикційного ефекту при виникненні P_c описує перший доданок у виразі (5.18). Розрахунки $Q_{i3}\cdot P_c$ на основі відомих значень Q_{i3}, P_c і χ_{i3} [42, 88] показали, що в температурному діапазоні 223 – 180К $Q_{i3}\cdot P_c = 6\cdot10^{-5}$, а при 70К < T < 180К – $2{,}5\cdot10^{-7}$. Тому, враховуючи такі малі значення, внеском електрострикції в спонтанну деформацію можна знехтувати. Другий член описує звичайну квадратичну залежність спонтанної деформації χ_{ic} від параметру переходу, а третій член – лінійну залежність від спонтанної поляризації. Характер поведінки третього члена $\chi_{3c}(T)$ подібний $P_c(T)$, а зміна знаків їх величин також відбувається при близьких температурах: – 84,5 К для P_c і ~ 90 К для χ_{3c}.

Із співвідношення (5.16) можна отримати також вираз для P_c при умові, що $E = 0$:

$$P_c = \frac{1}{\chi + 2\sum_i Q_{i3}\chi_i}\left[\eta_1\left(a_1 + \sum_{i=1}^{3}\xi_i\chi_i\right) + \eta_2\left(a_2 + \sum_{i=1}^{3}\xi''_i\chi_i\right)\right] = A\eta_1 + B\eta_2, \qquad (5.19)$$

Видно, що спонтанна поляризація є лінійною комбінацією підґраткових поляризацій, які віднесені до дипольних моментів іонів NH_4^+ (I) і NH_4^+ (II), і записані як $P_{1c} = A\eta_1(T)$ і $P_{2c} = A\eta_2(T)$.

Через підґраткові поляризації P_{c1} і P_{c2} і спонтанні деформації χ_c можна виразити спонтанні прирости показників заломлення :

$$\delta n_i^s = \frac{1}{2}n_i^3R_{i1}P_{c1}^2 + \frac{1}{2}n_i^3R_{i2}P_{c2}^2 + \frac{1}{2}n_i^3\sum_{j=1}^{3}p_{ij}\chi_i, \qquad (5.20)$$

де p_{ij} – пружнооптичні коефіцієнти; R_{i1} і R_{i2} – константи спонтанного електрооптичного ефекту першої і другої підґраток. Внесок пружнооптичних констант в температурні зміни показників заломлення може бути записаний подібно до (5.7):

$$\delta n_z^{\chi} = \frac{1}{2} n_z^3(T) \begin{bmatrix} \pi_{31}(c_{11}\chi_1 + c_{12}\chi_2 + c_{13}\chi_3) + \\ + \pi_{32}(c_{22}\chi_2 + c_{23}\chi_3) + \pi_{33} c_{33}\chi_3 \end{bmatrix}. \quad (5.21)$$

Оперуючи експериментальними значеннями показників заломлення $n_i(T)$, п'єзооптичними константами π_{im}^0 (T), а також відомими значеннями $\chi_j(T)$ [199] і $c_{mj}(T)$ [206], можна оцінити внески від спонтанних деформації і поляризації в температурну поведінку δn_i^s.

В околі ФП загальні прирости показників заломлення δn_i^s для полярного напряму Z зумовлені переважно спонтанною деформацією (~ 70–80 %) (рис. 5.9), при пониженні температури (поблизу СФ) внески від спонтанної поляризації збільшуються до ~ 40–50 % (T = 77 К).

Зміна оптичних властивостей сегнетоелектриків зумовлена в основному виникненням спонтанної поляризації, що спричиняє спонтанний ЕОЕ.

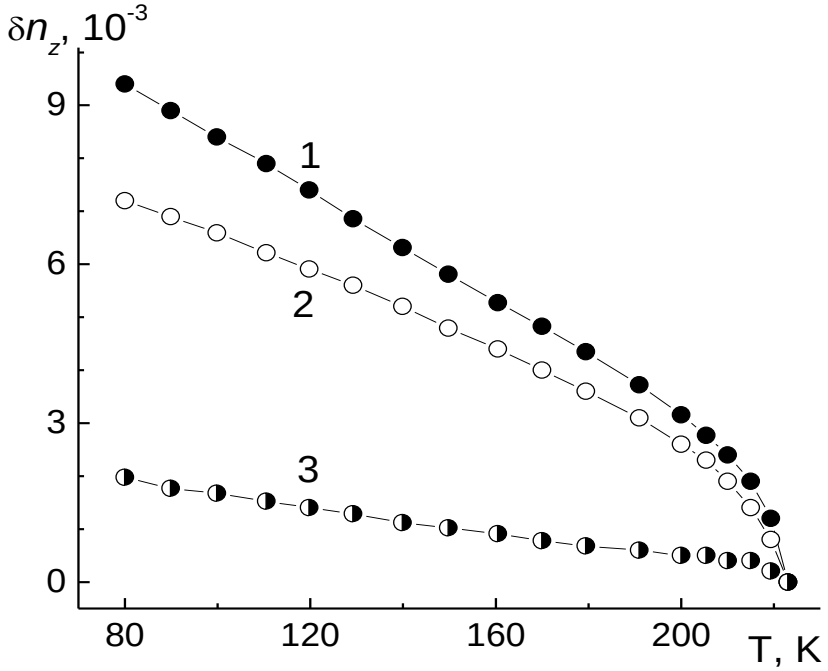


Рис. 5.9. Температурні зміни спонтанних приростів показників заломлення n_z кристалів СА для λ = 500 нм: 1 – δn_i^s; 2 – δn_i^{χ}; 3 – δn_i^R [15].

При ФП зміну нахилу кривих n(T) потрібно пов'язувати із спонтанним ЕОЕ. Враховуючи вид матриць коефіцієнтів ЕОЕ [236], для спонтанних приростів показників заломлення можна записати:

$$\delta n_i^R = \frac{1}{2} n_i^3 R_{i1} P_{c1}^2 + \frac{1}{2} n_i^3 R_{i2} P_{c2}^2 . \qquad (5.22)$$

На основі отриманих температурних змін $\delta n_i^R(T)$ можна оцінити температурну поведінку спонтанних електрооптичних констант R_{i1} і R_{i2}. На основі значень P_{c1}/P_{c2} [285] і $P_c(T)$ [331] і враховуючи $R_{i1}/R_{i2} = P_{c1}/P_{c2}$ встановлено, що зміни величин P_{c1} та P_{c2} коливаються в межах 1–3 мкКл/см^2, а константи R_{i1} і R_{i2} в СФ змінюються в діапазоні (2–5)·10^{-19} м^4/Кл^2. У роботі [236] отримано дещо більші значення: (1–3)·10^{-11} од.СГСЕ, оскільки авторами не було враховано, на нашу думку, моделі підґраткових поляризацій, а також суттєві температурні залежності п'єзооптичних коефіцієнтів π_{im}.

Одновісні тиски уздовж різних кристалофізичних напрямів спричиняють зростання n_i, але характер температурних змін dn_i/dT і величини стрибків при ФП ($\delta n_z \sim 6{,}0\cdot10^{-4}$, $\delta n_x \sim 5{,}1\cdot10^{-4}$ та $\delta n_y \sim 5{,}2\cdot10^{-4}$) принципово не змінюються. Дія одновісного навантаження змінює положення температурної точки ФП: одновісний тиск σ_X зсуває точку ФП в сторону вищих температур ($T_c^X = 228{,}0\ K$), а одновісні навантаження по осях Z і Y зміщують її в сторону нижчих температур ($T_c^Y = 216{,}5\ K$, $T_c^Z = 218{,}8\ K$) (рис. 5.8) [115].

На основі баричних коефіцієнтів зміщення точки ФП для кристалу СА ($\frac{\partial T}{\partial \sigma_X} \cong +0{,}024$ К/бар, $\frac{\partial T}{\partial \sigma_Y} \cong -0{,}021$ К/бар і $\frac{\partial T}{\partial \sigma_Z} \cong -0{,}046$ К/бар) розраховано сумарний коефіцієнт баричного зміщення точки ФП (аналог гідростатичного тиску) $\frac{\partial T}{\partial p} \cong -0{,}043$ К/бар, який вказує на зміщення ФП в область нижчих температур. Наші розрахунки узгоджується з даними, отриманими методом ДТА фазової p–T-діаграми кристалу СА, де встановлено, що в межах гідравлічного тиску до 6 кбар точка Кюрі зміщується в ділянку нижчих температур з лінійним

коефіцієнтом – 4,1 К/кбар [79].

Баричні зміщення точки ФП кристалів СА під дією тисків слід пов'язати зі структурними змінами кристала. Як вище було сказано, в 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) головно навколо псевдогексагональної осі Z. Процес впорядкування структурних елементів при сегнетоелектричному переході полягає, зокрема, для сульфатних груп у невеликих зміщеннях, які супроводжуються поворотами групи [1, 76].

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 характерно збільшення повороту тетраедричної групи SO_4 навколо псевдогексагональної осі Z, то якщо одновісне навантаження вздовж цієї осі "затискаючи" тетраедр перешкоджатиме його повороту, в результаті чого ФП відбуватиметься за нижчих температур.

Оскільки, тетраедр SO_4^{2-} під час ФП обертається в площині XY, то зміщення точки ФП в бік низьких температур при дії тиску σ_Y, очевидно, пов'язане з тим, що напрям дії σ_Y спрямований проти напряму обертання тетраедра SO_4^{2-} навколо осі Z, тобто тиск σ_y "гальмує" обертання тетраедра і, відповідно, умова термодинамічної рівноваги буде за нижчих температур. Дія тиску σ_X, співпадає з напрямом обертання тетраедра SO_4^{2-} при ФП, і тому вона "прискорює" перехід в сегнетоелектричну фазу, у зв'язку з чим ФП матимемо за вищих температур, які "компенсують" механічне впорядкування.

Отримані нами результати щодо зміщення точки ФП внаслідок одновісного навантаження добре узгоджуються з результатами дослідження дейтронного магнітного резонансу в кристалі СА при високих гідростатичних тисках [18]. Авторами виявлено зміщення T_c в сторону нижчих температур зі швидкістю – 4 град/кбар. Зроблено висновок, що прикладання гідростатичного тиску в сульфаті амонію повинно приводити до зменшення спонтанної

поляризації кристала за рахунок підвищення симетрії амонійних груп в сегнетофазі і зменшення величини їх дипольного моменту, а також зміни орієнтації амонійних груп.

5.3. Поведінка показників заломлення кристалів сульфат калію в околі ФП

Температурно-баричні залежності показників заломлення кристалів СК показано на рис. 5.10. У разі підвищення температури числові значення $n_i(T)$ поступово зменшуються, а при наближенні до точки ФП відбувається їх різке зменшення. У високотемпературній α-фазі кристал є оптично одновісним ($n_x(\lambda, T) = n_y(\lambda, T)$), причому $|\partial n_z/\partial T| > |\partial n_{y,x}/\partial T|$ [15].

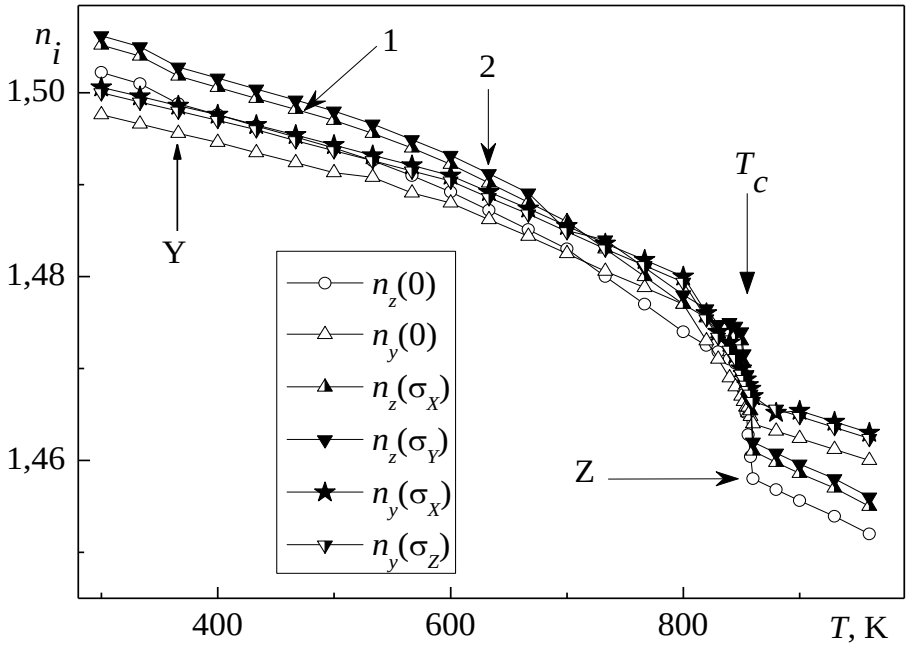


Рис. 5.10. Температурна поведінка показників заломлення n_y і n_z ненавантажених (світлі символи) і механічно навантажених (темні і напівтемні символи;1 – σ_x = 200 бар, 2 – σ_y = 200 бар) кристалів СК при λ = 500 нм [86].

Температурно-баричні залежності показників заломлення n_x і n_z в околі точки ФП показано на рис. 5.11. При дії одновісного навантаження σ_x в діапазоні існування проміжної фази (853–860 K) кристал СК залишається оптично двовісним, але зі значно більшими температурними параметрами ($\partial n_z / \partial T = 19{,}9 \cdot 10^{-4}$), порівняно із сегнетофазою ($\partial n_z / \partial T = 2{,}3 \cdot 10^{-4}$) та парафазою ($\partial n_z / \partial T = 2{,}2 \cdot 101^{-4}$) [86].

Одновісні механічні тиски суттєво зміщують точку ФП, не змінюючи при цьому характеру залежностей $n_i(T)$: напруження σ_x = 200 бар підвищує температуру ФП ($T_c^X = 863{,}1$ K), тоді як тиски вздовж осей *Z* і *Y* зміщують її у бік нижчих температур ($T_c^Y = 858{,}1$ K і $T_c^Z = 858{,}2$ K).

За барично-температурною зміною показника заломлення при 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 $\beta \approx 0{,}193$, а згідно з теорією Ландау $\beta = 1/4$).

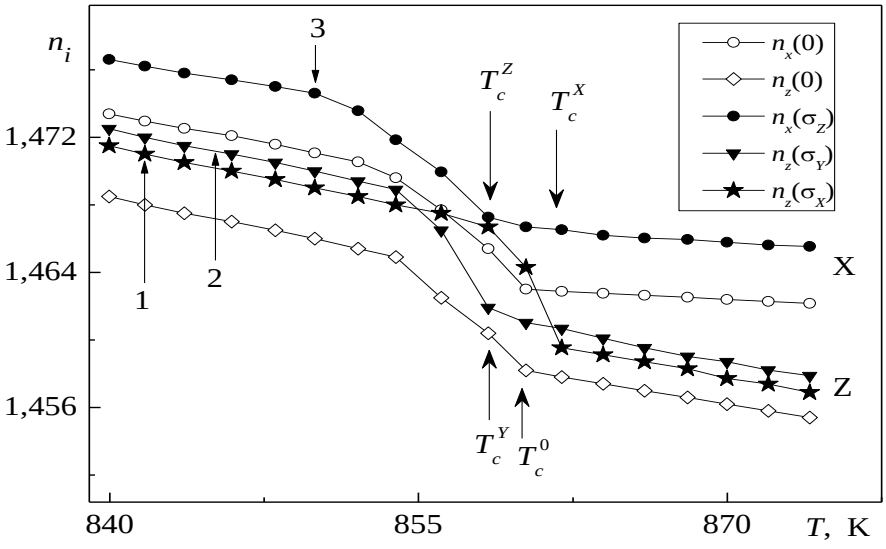


Рис. 5.11. Температурні зміни показників заломлення n_x і n_z поблизу ФП механічно вільних (світлі символи) і одновісно затиснутих (темні символи; 1 – σ_x = 200 бар, 2 – σ_y = 200 бар, 3 – σ_z = 200 бар) кристалів СК для λ = 500 нм [86].

Праналізуємо отримані результати для кристалу СК.

У високотемпературній фазі D_{6h}^4 тетраедри SO_4 є розупорядкованими за чотирма положеннями рівноваги, а ФП пов'язані з частковим або повним упорядкуванням цих груп. З пониженням температури зменшується орієнтаційна рухливість тетраедричних груп (SO_4^{2-} або Т-група) і гексагональна фаза стає нестійкою і відбувається перехід в інший структурний тип.

Експериментально й теоретично доведено, що ФП $G_0 \to G_1$ зі структури типу α-K_2SO_4 у структуру типу β-K_2SO_4 є ФП типу лад – безлад, і він є невласним сегнетоеластичним. Під час ФП SO_4-групи впорядковуються і цей процес займає досить широкий температурний інтервал у фазі G_1. Однак, за рахунок того, що в області існування G_1 зберігаються лібраційні коливання SO_4-груп відносно їх середніх положень, структура не є повністю упорядкованою. У СФ одна з вершин кожного тетраедра напрямлена вздовж – *Z*, друга – по + *Z*, а інші три вершини тетраедричного комплекса SO_4^{2-} лежать в площині (00*Z*) (рис. 1.3, *б*).

Отже, при співпаданні напрямків одновісного стискання та обертання тетраедричних груп SO_4^{2-} ФП відбуватиметься при вищих температур (при тисках σ_x), якщо ж вони протилежні, то – за нижчих температур (при тисках σ_y).

При дії σ_z точки ФП зміщуються в бік нижчих температур, оскільки повертання тетраедра відбувається навколо осі Z, а стискання вздовж цієї осі «утруднює» його поворот.

5.4. Температурно-барична фазова діаграма кристалу K_2ZnCl_4

Одновісне навантаження на кристали K_2ZnCl_4 спричиняє значні зміщення точок ФП по шкалі температур. Установлено, що для тисків σ_m = 200 бар ФП ПФ–НФ має місце за $T_i^X = 557{,}8$ К, $T_i^Y = 552{,}0$ К і $T_i^Z = 550{,}4$ К (верхній індекс при *T* вказує на напрям стискання), тоді як для механічно вільного кристалу

$T_i = 553{,}0$ К. Для відповідних тисків ФП НФ–СФ має місце за $T_c^X = 406{,}6$ К, $T_c^Y = 399{,}8$ К і $T_c^Z = 401{,}4$ К (для механічно вільного кристала $T_c = 403{,}0$ К) (рис. 5.12)

Для кристалу ТХЦК розраховані наступні баричні коефіцієнти зміщення точок ФП ПФ – НФ – СФ: $dT_i/d\sigma_x$ = 0,023 К·бар$^{-1}$ і $dT_c/d\sigma_x$ = 0,018 К·бар$^{-1}$; $dT_i/d\sigma_y$ = –0,005 К·бар$^{-1}$ і $dT_c/d\sigma_y$ = –0,016 К·бар$^{-1}$; $dT_i/d\sigma_z$ = –0,013 К·бар$^{-1}$ і $dT_c/d\sigma_z$ = – 0,008 К·бар$^{-1}$.

Отже, і для кристала K_2ZnCl_4 справджується наступне: одновісне стискання σ_x зміщує фазові переходи кристалу ТХЦК в бік вищих температур; одновісне стискання σ_y зміщує точки фазових переходів в бік нижчих температур; одновісне стискання уздовж осі Z зміщує точки ФП кристалу ТХЦК в бік нижчих температур [15, 307].

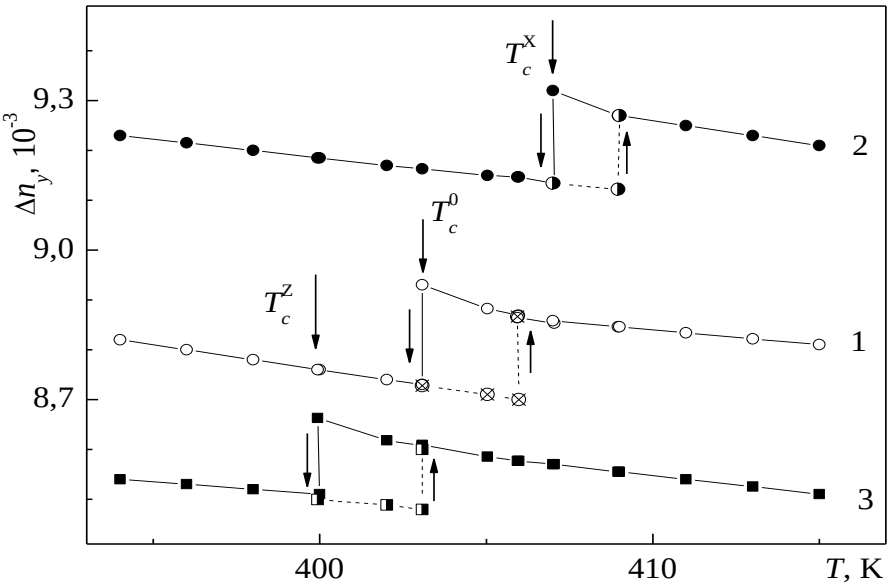


Рис. 5.12. Температурна зіна двопроменезаломлення Δn_y механічно вільного (1) та затиснутого одновісними тисками σ_x (2) та σ_z (3) кристалів ТХЦК для λ = 500 нм в околі ФП НФ-СФ в режимі охолодження та нагрівання [307].

Сумарні баричні коефіцієнти зміщень точок ФП внаслідок дії всіх одновісних тисків вздовж головних кристалофізичних напрямів (аналог

гідростатичного тиску):

$$dT_i/d\sigma_m = dT_i/d\sigma_x + dT_i/d\sigma_y + dT_i/d\sigma_z = +0.005 \text{ К·бар}^{-1},$$

$$dT_c/d\sigma_m = dT_c/d\sigma_x + dT_c/d\sigma_y + dT_c/d\sigma_z = -0.006 \text{ К·бар}^{-1}.$$

Отримані результати узгоджуються з характером впливу гідростатичного тиску на ФП [172].

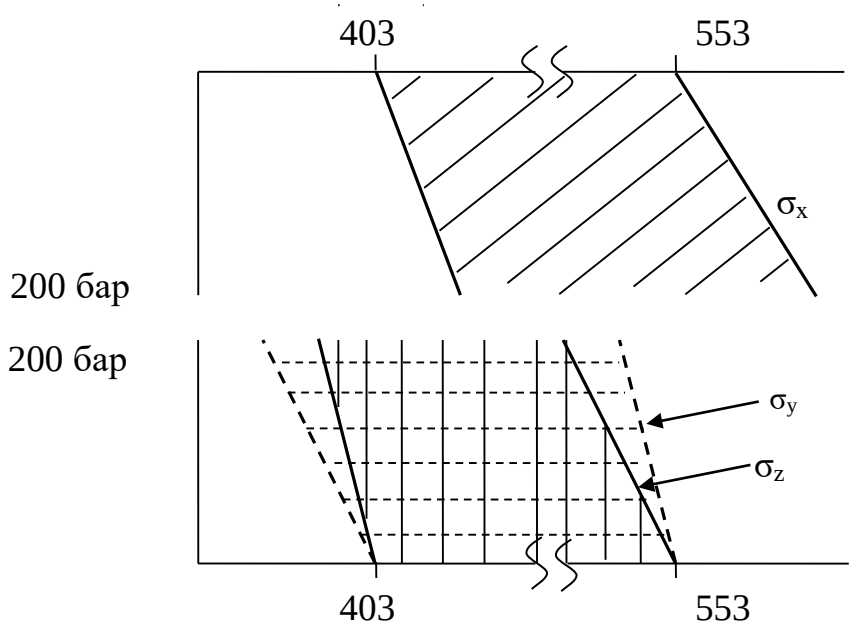


Рис. 5.13. Температурно-барична фазова діаграма кристала ТХЦК (одновісні тиски розширюють або звужують температурний інтервал існування несумірної фази) [307].

Враховуючи різні числові значення баричних коефіцієнтів зміщення точок ФП ($dT_c/d\sigma_z > dT_i/d\sigma_z$), можна очікувати звуження несумірної фази кристала ТХЦК під впливом напруження вздовж осі Z. Встановлено, що при тиску $\sigma_z \sim 29{,}5 \pm 0{,}5$ кбар в кристалі ТХЦК зникне НФ і за температури $T \sim 163 \pm 0{,}01$ К матимемо ФП пара–сегнетофаза, обминаючи несумірну фазу, тобто виникне "потрійна точка" (точка Ліфшиця). Одновісні стискання σ_x і σ_y, своєю чергою, ведуть до розширення несумірної фази в бік вищих і нижчих температур (рис. 5.13) [15, 296].

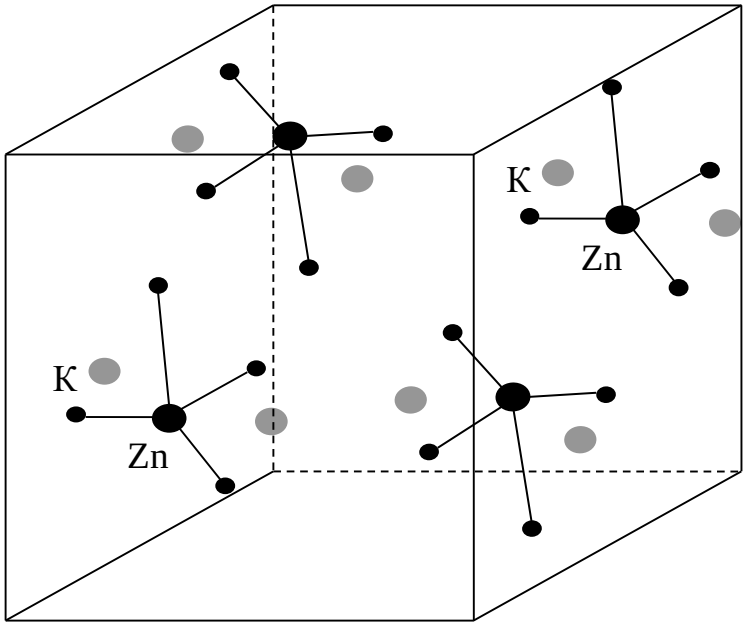


Рис. 5.14. Елементарна комірка кристала K_2ZnCl_4 у парафазі [15].

Баричні зміщення точки ФП кристалів K_2ZnCl_4 під дією тисків слід пов'язати зі структурними змінами кристала. У вихідній парафазі одна з вершин кожної Т-групи $ZnCl_4$ спрямована вздовж ± Z, а інші три вершини тетраедричного комплекса $ZnCl_4$ лежать одній площині (00Z). В той же час вершина одного з тетраедрів кожного шару спрямована по +Z, а іншого – по – Z, і тому в комірці загальна кількість Т-груп, повернутих по +Z і –Z, однакова (рис. 5.14) [36].

ФП в НФ приводить приводить до утворення хвиль зміщень атомів К(1), К(2) і тетраедрів $ZnCl_4$, головно, вздовж осі Z і до поворотів тетраедричних груп навколо всіх трьох кристалофізичних осей [171]. При цьому повороти навколо осі Z однакові для всіх груп, розділених трансляцією вздовж Z, і не пов'язані з хвилею модуляції.

Зрозуміло, якщо напрям одновісного стискання збігається з напрямом обертання тетраедра $ZnCl_4$, то ФП матиме місце за вищих температур, якщо ж напрям обертання тетраедра протилежний до напряму прикладання одновісного напруження, то ФП матиме місце за нижчих температур. Оскільки поворот

тетраедра $ZnCl_4$ відбувається навколо осі Z в площині осей X та Y, то очевидно, що в тиск вздовж X (σ_x) ФП зміщується в бік вищих температур, а вздовж Y (σ_y) – нижчих температур.

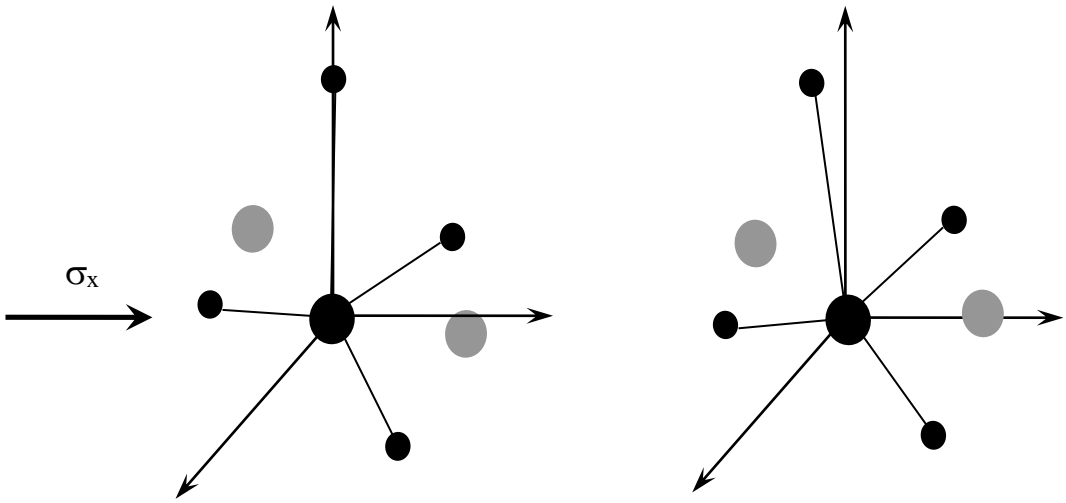


Рис. 5.15. Схематичне зображення впливу одновісного тиску на поворот тетраедрів $ZnCl_4$ кристала K_2ZnCl_4 у вихідній параелектричній фазі [15].

Рис.5.15 схематично ілюструє вплив одновісного тиску на поворот тетраедрів $ZnCl_4$ кристала K_2ZnCl_4 у вихідній параелектричній фазі. Оскільки поворот тетраедра відбувається навколо осі Z, то тиск σ_z сповільнює його поворот (ФП відбувається за нижчих температур). Перебудова структури від *Pmcn* до $P2_1cn$ здійснюється за рахунок повороту Т-груп навколо осі, близької до *Z*, а також внаслідок зміщення атомів К і Zn вздовж полярної осі.

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.

5.5. Рефрактивні та дилатометричні параметри кристалів ТГС в околі фазового переходу

Експериментальні дослідження [164] довели, що залежність $P_c^2(T)$, як первинного параметра порядку кристалів ТГС, суттєво відрізняється від теоретично наведеної вище. Тому, з урахуванням високої точності оптико-інтерферометричних досліджень щодо вимірювань відносного видовження і показників заломлення, проведено аналіз спонтанних приростів показників заломлення, спричинених відповідною зміною спонтанної поляризації.

На основі відомого співвідношення для температурних залежностей квадрата параметра порядку η^2 для ФП II-го роду в області $T < T_c$

$$\eta^2 \sim (T_c - T)^{2\beta} = \tau^{2\beta} \qquad (5.23)$$

розраховано степеневі показники 2β. Тут замість η^2 підставлено спонтанні прирости $\delta\Delta_c/\Delta$, $\delta l_c/l$, $\delta n_c/(n-1)$ (у випадку сегнетоелектричного ФП як параметр порядку слугує спонтанна поляризація, $\eta \equiv P_c$). Подвійні степеневі показники 2β для температурних залежностей різних фізичних параметрів та кристало-фізичних напрямів ТГС в області 39–49 ^{0}C наведено у таблиці 5.1.

Таблиця 5.1

Степеневі показники 2β, які відповідають температурним залежностям спонтанних приростів $\delta\Delta_c/\Delta$, $\delta l_c/l$, $\delta n_c/(n-1)$ для різних кристалофізичних напрямів кристала ТГС

$2\beta_{12}(\Delta)$	$2\beta_{13}(\Delta)$	$2\beta_{21}(\Delta)$	$2\beta_{23}(\Delta)$	$2\beta_{31}(\Delta)$	$2\beta_{32}(\Delta)$
0,90	0,90	0,89	0,89	0,95	0,92
$2\beta_1(l)$	$2\beta_2(l)$	$2\beta_3(l)$	$2\beta_1(n)$	$2\beta_2(n)$	$2\beta_3(n)$
0,91	0,89	0,92	0,88	0,93	0,88

Отримані результати свідчать про неточне виконання функціональних залежностей для квадратичного електрооптичного ефекту $\delta n_c \sim P_c^2$ та електрострикції $\delta l_c \sim P_c^2$. У випадку чіткого прояву цих ефектів степеневий показник має дорівнювати одиниці ($2\beta = 1$). Відмінність його від цього значення пояснюють декількома причинами [15, 113].

Загалом в індуковану зміну $\delta\Delta_c$ можливий внесок від лінійного електрооптичного та оберненого п'єзоелектричного ефектів. Однак, для кристалів ТГС цього внеску не повинно бути через центросиметричність параелектричної фази ($2/m$).

Можна припустити температурну залежність індукованої зміни різниці ходу $\delta\Delta_c$ від вищих ступенів квадрата спонтанної поляризації P_c^2, а саме:

$$\delta\Delta_c = a_1 P_c^2 + a_2 P_c^4. \qquad (5.24)$$

Тоді на експериментальній залежності $\delta\Delta_c(P_c^2)$ в області великих значень P_c^2 спостерігатиметься суттєва нелінійність. Однак помітну нелінійність температурної залежності $\delta\Delta_c(T)$, а отже, і $\delta\Delta_c(P_c^2)$, виявлено експериментально тільки в області температур 46–49^{0}C. У випадку подальшого зниження температури залежність $\delta\Delta_c(T)$ наближається до лінійної.

Отож робимо висновок, що достовірним аналітичним описом спостережуваної температурної залежності індукованої зміни різниці ходу $\delta\Delta_c$ для кристала ТГС є:

$$\delta\Delta_c(\tau) = a(\tau) P_c^2(\tau), \qquad (5.25)$$

де $a(\tau)$ – коефіцієнт пропорційності, який залежить від температури.

Розраховану за формулою (1.9) температурну залежність $A_{n-1}(T)$ показано на рис. 5.16. Бачимо, що вона має аномалії за температури ФП і тенденцію до зменшення зі зростанням температури. Помітне зменшення коефіцієнта анізотропії $A_{n-1}(T)$ в районі T_c свідчить про наближення системи хімічних зв'язків кристала у цій точці до ізотропного стану, і можна інтерпретувати як відносну аморфізацію кристала у випадку його наближення до точки ФП [145, 262, 263].

Тенденцію до мінімуму залежності $\frac{\delta n}{(n-1)}$ (5.3) кристала ТГС за температури T_c (див. криву *4* рис. 5.16) пов'язують з послабленням хімічних зв'язків у кристалі.

Анізотропія термічного розширення кристала ТГС має набагато більший коефіцієнт A_α, ніж анізотропія показника заломлення A_{n-1} (див. криві *5* на рис. 5.16 і 5.17). Виявлений за температури ФП T_c відносний мінімум у залежностях $A_\alpha(T)$ (рис. 5.17), подібно як і у залежностях A_{n-1}, також можна пов'язати з відносною аморфізацією кристала під час ФП. Зазначимо, що поряд з мінімумом на залежностях $A_\alpha(T)$ за температури T_c, ФП супроводжується максимальними (за модулем) значеннями коефіцієнтів лінійного розширення α_i (рис. 5.17).

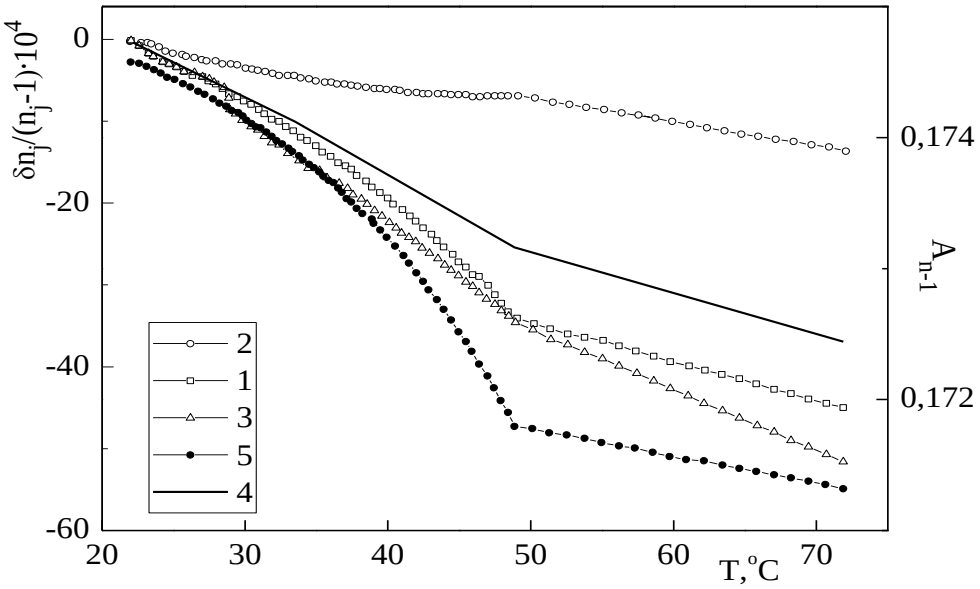


Рис. 5.16. Температурні зміни відносних змін показників заломлення $\delta n_j/(n_j - 1)$ для кристалофізичних напрямів j = 1, 2, 3 (криві 1, 2, 3), відносної зміни усередненого показника заломлення $\delta n/(n - 1)$ (крива 4) та коефіцієнта анізотропії показника заломлення A_{n-1} (крива 5) кристала ТГС [15].

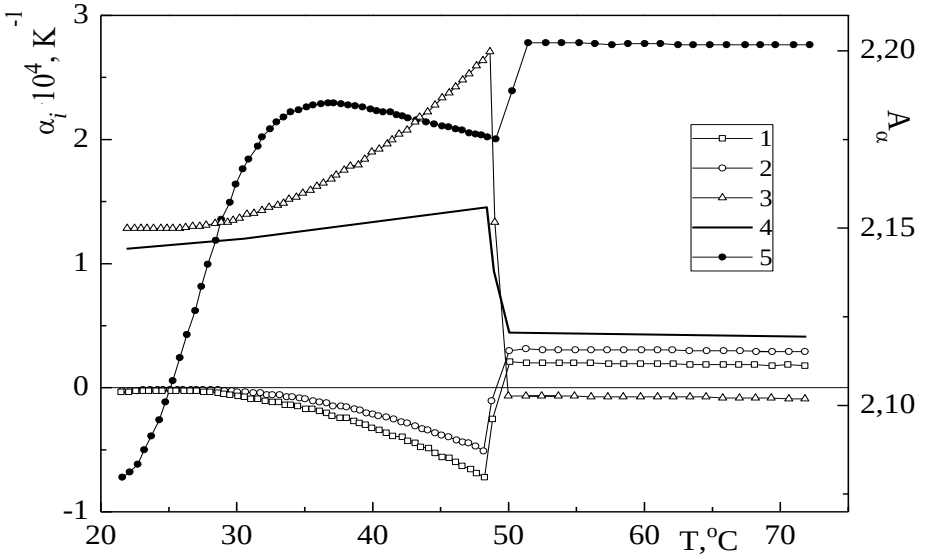


Рис. 5.17. Температурна поведінка коефіцієнтів термічного лінійного розширення α_i для кристалофізичних напрямів i = 1, 2, 3 (криві 1, 2, 3), коефіцієнта об'ємного термічного розширення $\beta = \Sigma\alpha_i$ (крива 4) та коефіцієнта анізотропії термічного лінійного розширення A_α (крива 5) кристала ТГС [15].

Тенденція до мінімуму середнього показника заломлення та відносного максимуму коефіцієнта об'ємного термічного розширення в околі T_c характеризує послаблення хімічних зв'язків в околі ФП. Тенденція до мінімуму температурних змін коефіцієнтів $A_{n-1}(T)$ та $A_\alpha(T)$ свідчить про відносну аморфізацію кристала ТГС поблизу температури ФП. Також констатують послаблення хімічних зв'язків у напрямах 1 та 3 (мінімум графіка $\delta n_i/(n_i - 1)(T)$) і посилення зв'язків у напрямі 2 (максимум графіка $\delta n_i/(n_i - 1)(T)$).

Температурну зміну показника заломлення dn/dT пов'язують з електрон-фононною взаємодією, яка проявляється у спектрах крайового фундаментального поглинання $k(h\nu)$. Електрон-фононну взаємодію описують постійними σ та σ_0 на основі правила Урбаха:

$$k(h\nu) = k(h\nu_0)\exp\left[\sigma\frac{(h\nu - h\nu_0)}{kT}\right], \text{ де } \sigma = \sigma_0\frac{2kT}{\hbar\omega}\operatorname{th}\frac{\hbar\omega}{2kT}. \qquad (5.26)$$

Тому для постійної електрон-фононної взаємодії $\sigma_п$ на основі даних про температурну похідну показника заломлення dn/dT запишемо:

$$\sigma_{\text{п}} = 1 + T\frac{dn}{ndT}. \qquad (5.27)$$

Від'ємним значенням *dn*/*dT* відповідає сильна електрон-фононна взаємодія (малі значення $\sigma_{\text{п}}$), додатним значенням *dn*/*dT* – слабка електрон-фононна взаємодія (великі значення $\sigma_{\text{п}}$). Додатний коефіцієнт об'ємного розширення β пов'язаний з від'ємним *dn*/*dT* за сильної електрон-фононної взаємодії (мале значення $\sigma_{\text{п}}$).

З урахуванням співвідношення (5.26) для кристала ТГС відбувається зростання електрон-фононної взаємодії у сегнетоелектричній фазі до температури T_c, а згодом її стрибкоподібне зменшення (рис. 5.18). У парафазі ця взаємодія є слабшою, ніж у сегнетоелектричній [145, 262, 263]. Така поведінка $\sigma_{\text{п}}$ узгоджується зі співвідношенням (5.27), згідно з яким $\sigma_{\text{п}}$ зростає з підвищенням температури.

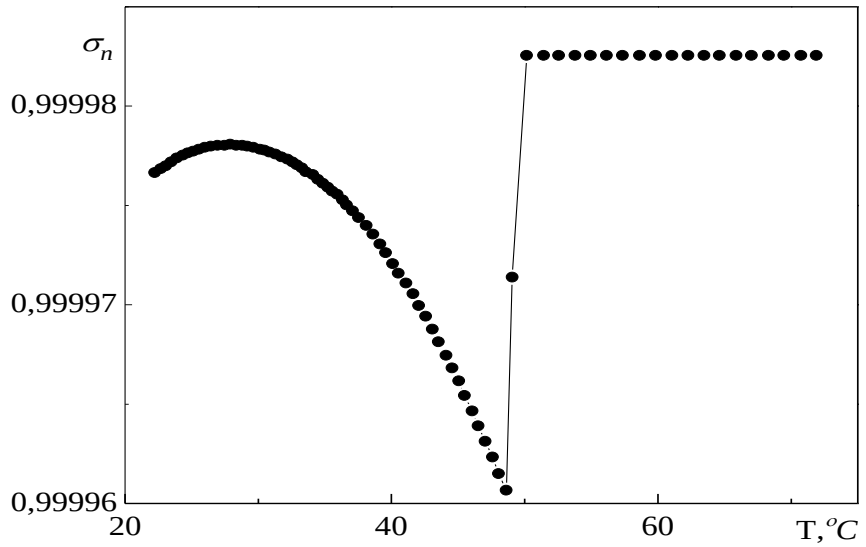


Рис. 5.18. Температурна поведінка параметра електрон-фононної взаємодії $\sigma_{\text{п}}$ для кристала ТГС [15].

На основі температурної залежності ширини забороненої зони кристала ТГС [3, 6] роблять висновок про зростання електрон-фононної взаємодії з підвищенням температури, однак аналіз залежностей $n_i(T)$ в області 20–75 ^{0}C свідчать про зменшення цієї взаємодії. На основі цього можна стверджувати, що взаємодія валентних електронів з фононами залежно від їхньої енергії зв'язку

протилежним чином залежить від температури. Це пояснюють тим, що показник заломлення в ділянці прозорості спричинений оптичними переходами усіх валентних електронів, а край фундаментального поглинання – тільки найслабше зв’язаними.

Отже, для відносно слабкозв’язаних електронів кристала ТГС електрон-фононна взаємодія зростає з підвищенням температури, а щодо усіх валентних електронів відповідна усереднена електрон-фононна взаємодія у цьому температурному інтервалі зменшується. Це відображається на зміні хімічних зв’язків між окремими кристалічними комплексами у разі різної зміни температури залежно від сили зв’язку електронів з ядром відповідного атома. Зокрема, температурне послаблення електрон-фононної взаємодії сильно зв’язаних електронів зумовлене розриванням відповідних хімічних зв’язків, якщо вважати, що для незв’язуючих (локалізованих) електронів електрон-фононна взаємодія є найслабшою. Водночас, температурне посилення електрон-фононної взаємодії слабко зв’язаних електронів спричинене утворенням нових хімічних зв’язків за рахунок перетворення незв’язувальних електронів у зв’язувальні [4, 6].

РЕЗУЛЬТАТИ І ВИСНОВКИ З РОЗДІЛУ 5

1. Виявлено баричне зміщення точок ФП досліджуваних кристалів по шкалі температур, що зумовлено впливом одновісних напружень на структуру кристалів, а саме на обертання та впорядкування тетраедричних груп $(SO_4)^{2-}$ чи $(ZnCl_4)^{2-}$. Напрям зміщення по температурній шкалі залежить від напряму прикладання одновісного тиску.
2. З'ясовано, що зміщення температурної точки ФП з несумірної у сумірну фазу під дією одновісного тиску в кристалах Rb_2ZnCl_4 та K_2ZnCl_4 зумовлене накладанням кількох механізмів: головно обертанням $ZnCl_4^{2-}$-тетраедрів, а також зміщенням іонів K та Rb та баричною деформацією солітонної структури. Виявлено, що НФ в кристалі Rb_2ZnCl_4 зникне за температури $T \sim 28{,}3 \pm 0{,}1$ К і одновісного тиску $\sigma_c \sim 18{,}3 \pm 0{,}5$ кбар і матиме місце ФП пара–сегнетофаза (виникне «потрійна точка»). Для кристала K_2ZnCl_4 спостерігається подібна ситуація за тиску $\sigma_z \sim 29{,}5 \pm 0{,}5$ кбар і температури $T \sim 163 \pm 0{,}01$ К
3. Установлено, що за тисків $\sigma_a \sim 587$ кбар та $\sigma_y \sim 280$ кбар очікується рівність $\Delta n_b \sim \Delta n_c \sim 10{,}31 \cdot 10^{-3}$ у кристалі Rb_2ZnCl_4 та $\Delta n_x \sim \Delta n_z \sim 4{,}726 \cdot 10^{-3}$ у кристалі K_2ZnCl_4, відповідно. Тобто відповідні одновісні напруження можуть індукувати в кристалах нові «псевдоізотропні точки».
4. Показано, що в для кристала СА аномалії поведінки показників заломлення при сегнетоелектричному ФП зумовлені виникненням спонтанної деформації й суперпозицією спонтанних поляризацій двох підграткових груп NH_4^+(I) і NH_4^+(II). Внесок спонтанної деформації в температурні зміни показників заломлення в сегнетофазі є домінуючим.
5. Установлено, що для досліджуваних кристалів механічне напруження (у виміряних нами межах) несуттєво змінює показник критичного індексу β параметра порядку ФП теорії Ландау. Для СК: β=0,17±0,05 для тисків 200 бар та $\beta \approx 0{,}193$ для механічно вільних кристалів.

6. Розраховано температурні зміни кількісних коефіцієнтів анізотропії показника заломлення $A_{n-1}(T)$ та анізотропії термічного розширення $A_{\alpha}(T)$ кристалів ТГС. Виявлений за температури ФП T_c відносний мінімум у залежностях $A_{\alpha}(T)$ та $A_{n-1}(T)$ свідчить про наближення системи хімічних зв'язків кристала у цій точці до ізотропного стану, і його можна інтерпретувати як відносну аморфізацію кристала у випадку наближення його температури до точки ФП.

Розділ 6. Зонно-енергетична структура та оптичні константи діелектричних кристаліів

Успішне вивчення фазових перетворень методами оптичної спектроскопії та люмінесценції, аналіз та інтерпретація спектрів є неповне без чіткого уявлення про зонно-енергетичну структуру кристалів. Отримати повну картину про зонно−енергетичний спектр та механізми переходів монокристалів групи A_2BX_4 (де A = Rb, K, Li і NH_4, B = Zn і S, X = O і Cl), окрім експериментальних досліджень, оптимально можливим є також на основі обчислень з перших принципів.

У цьому розділі описано результати теоретичних *ab initio* розрахунків структури, впливу катіонного і аніонного заміщення та зовнішніх механічних навантажень на енергетичні зони монокристалів сульфатів та цинкатів.

6.1. Кристали $(NH_4)_2SO_4$, $RbKSO_4$ і $RbNH_4SO_4$

6.1.1.Зонна структура і густина електронних станів кристалів

Розглянемо зонно−енергетичну структуру кристалів $RbKSO_4$, $RbNH_4SO_4$ та $(NH_4)_2SO_4$. Вони мають подібну до кристалів СК будову елементарної комірки [1, 11]. Визначальними в ній є тетраедридричні каркаси, що об’єднуються в шестигранні кільця, які можуть бути орієнтовані вздовж *c*−осі вершинами вгору і вниз.

Зонно-енергетична структура та пов’язані з нею фізичні властивості кристалів розраховано на основі формалізму Кона-Шема в границях теорії функціоналу електронної густини (density functional theory (DFT)) [221], яка дає змогу звести задачу розрахунків систем з багатьма електронами (молекули, тверді тіла і т.п.) з розв’язку 3*N*-вимірного хвильового рівняння до розв’язку *N*

кількості тривимірних рівнянь [235]. Теорія функціоналу електронної густини використовує низку наближень, основних серед яких, головно, є наближення Борна-Оппенгеймера. Теорія DFT ґрунтується на класичній моделі Томаса-Фермі з застосуванням теорем Хоенберга-Кона [224, 235].

В теорії DFT повна енергія системи описується функціоналом електронної густини $E[n(\mathbf{r})]$ [224], а розрахунки проводять за допомогою наближення локальної густини (local density approximation – LDA [193]) та узагальненого градієнтного наближення (generalized gradient approximation – GGA [267]).

Кристал $RbKSO_4$

Вихідними даними для розрахунку зонно-енергетичної структури кристалів РКС були експериментальні результати рентгеноструктурного аналізу [113, 230].

Монокристали $RbKSO_4$ у параелектричній фазі кристалізуються в орторомбічній структурі з просторовою групою симетрії D_{2h}^{16} ($Pnma$). Елементарна комірка, що містить чотири формульні одиниці, має такі параметри a = 7,6788 Å, b = 5,8947 Å, c = 10,2601 Å.

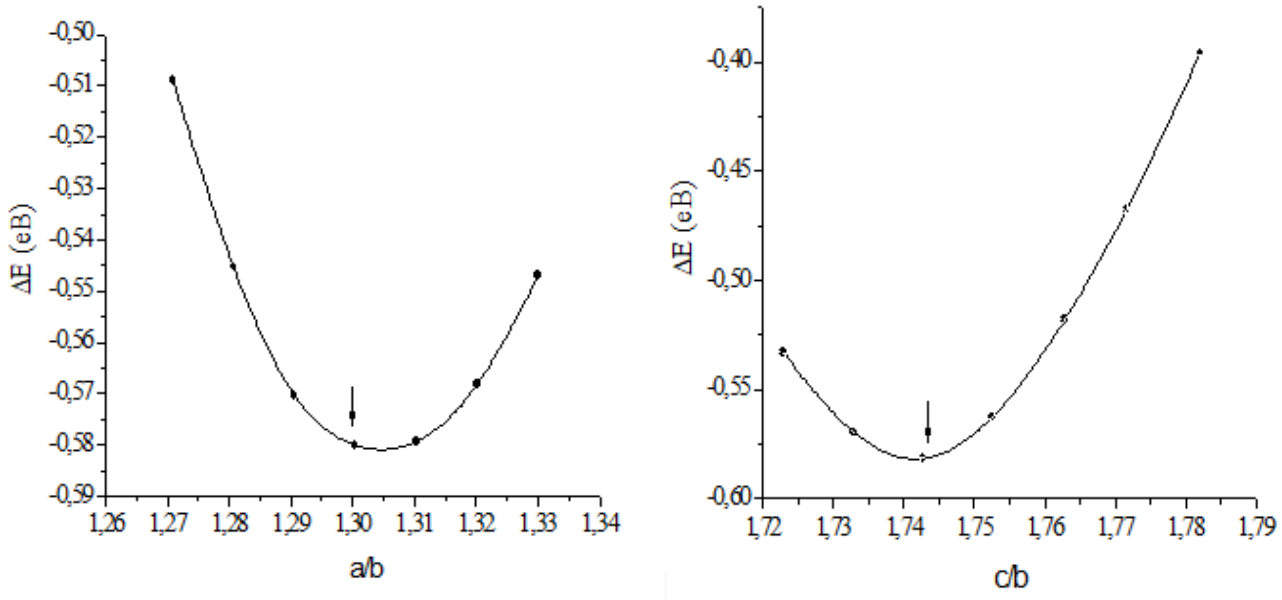


Рис. 6.1. Криві оптимізації параметрів ґратки $RbKSO_4$ (стрілкою вказано експериментальні дані), $\Delta E = E + 13931$ [55, 113].

Під час оптимізації структурних параметрів рівноважний об'єм комірки знаходили для отриманих експериментальних величин a/b і c/b. На основі теоретично розрахованого об'єму комірки проводилась оптимізація відношення параметрів комірки a/b та c/b (рис. 6.1), які на 1,7 % є меншими за експериментальні. Розраховані позиції іонів різняться від експериментальних на 3 %.

Рівноважний об'єм V_0, за якого повна енергія системи є мінімальною, об'ємний модуль гідростатичного стискання B_0 та його першу похідну за тиском B_0' знаходять шляхом підгонки методом найменших квадратів рівняння до обчислених значень повної енергії (рис. 6.2):

$$E(V) = E_0 + \frac{9}{8} B_0 V_0 \left(\left(\frac{V_0}{V} \right)^{\frac{2}{3}} - 1 \right)^2 \left(1 + \left(\frac{4 - B'}{2} \right) \left(1 - \left(\frac{V_0}{V} \right)^{\frac{2}{3}} \right) \right), \qquad (6.1)$$

Отримано такі рівноважні параметри кристала $RbKSO_4$: мінімум повної енергії E_0 = -13930,42 еВ, об'єм елементарної комірки рівноважного стану V_0 = 443,48 Å^3, B_0 = 32,6 ГПа та B_0' = 3,45.

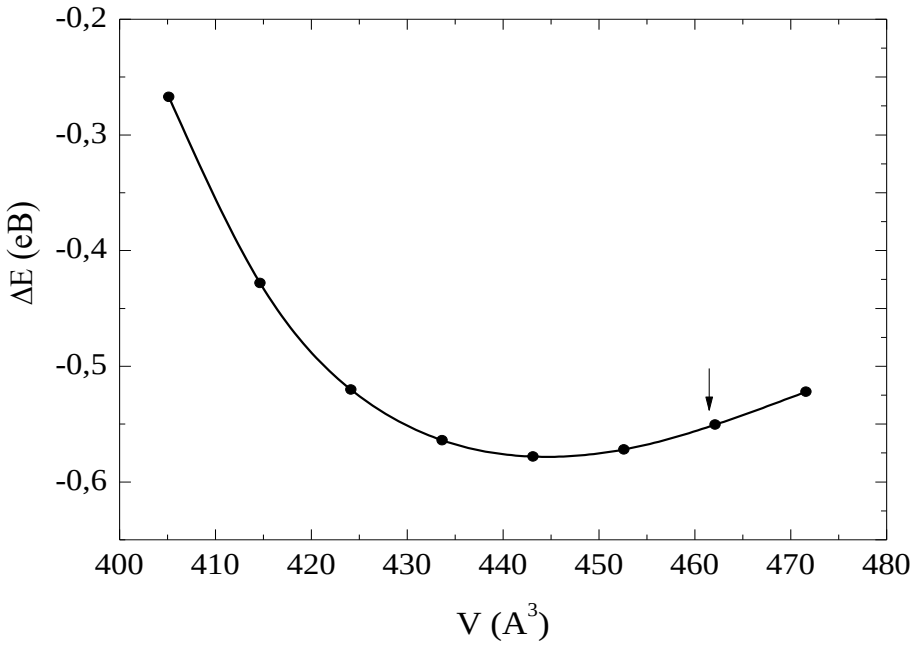


Рис. 6.2. Залежність повної енергії від об'єму елементарної комірки $RbKSO_4$ (стрілкою вказано експериментальний об'єм елементарної комірки). $\Delta E = E + 13931$ [55, 113].

Зонна діаграма монокристалів $RbKSO_4$ розрахована на основі теоретично отриманих структурних параметрів.

На рис. 6.3 розраховану зонно-енергетичну діаграму зображено вздовж високосиметричних ліній зони Бріллюена. Обидві енергетичні зони, які утворюють заборонений проміжок, володіють слабкою дисперсією у *k*-просторі, за винятком ліній, спрямованих до центра зони Бріллюена – точки Г.

Вершина валентної зони, з якою зіставляють енергетичну позначку 0 еВ, локалізована у центральній точці Г зони Бріллюена. Найменша пряма заборонена щілина (точка Г) рівна 4,51 еВ, однак, потрібно взяти до уваги заниження величини енергетичної щілини, характерне для розрахунків у формалізмі локальної густини. Валентний комплекс монокристалів $RbKSO_4$ складається з окремих вузьких в'язок зон, розділених енергетичними проміжками [113].

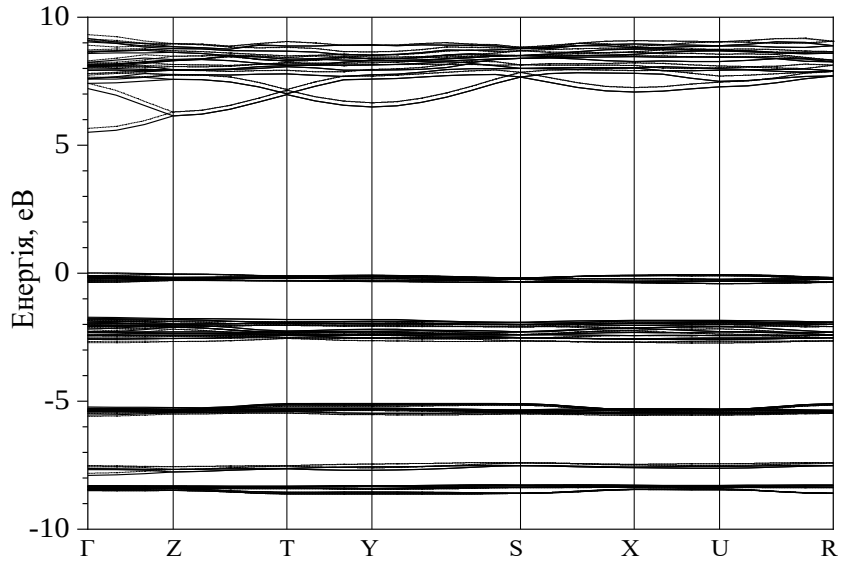


Рис. 6.3. Зонно-енергетична структура $RbKSO_4$ уздовж високосиметричних ліній зони Бріллюена (суцільні лінії – без тиску, пунктирні лінії –тиск 1,0 ГПа) [55, 113].

На рис. 6.4 і 6.5 зображено спектральні залежності повної та парціальної густини станів основних атомів із відповідними орбітальними моментами.

Вершину ВЗ формують *p*-орбіталі сірки. Дно зони провідності утворюють, головно, *s*, *p*-стани К та Rb. Отже, внутрішньоаніонні переходи відповідатимуть фундаментальному оптичному поглинанню.

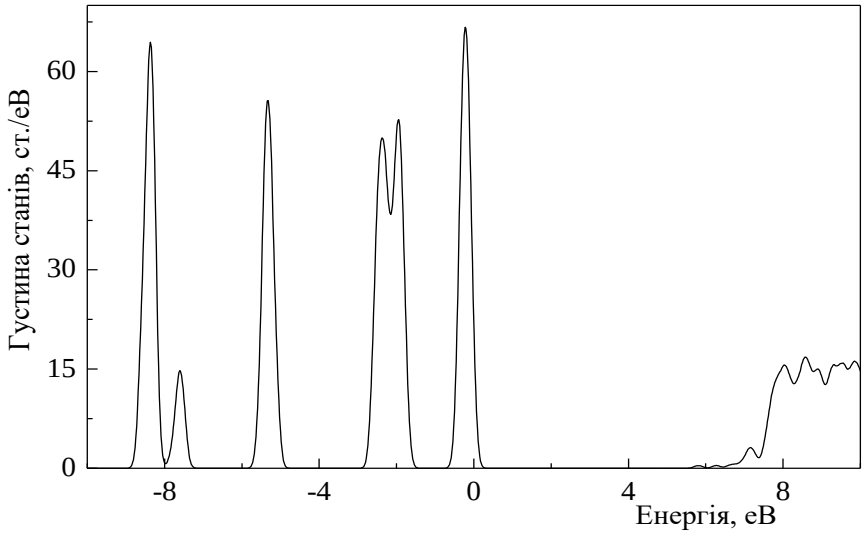


Рис. 6.4. Повна густина станів монокристала $RbKSO_4$ [113].

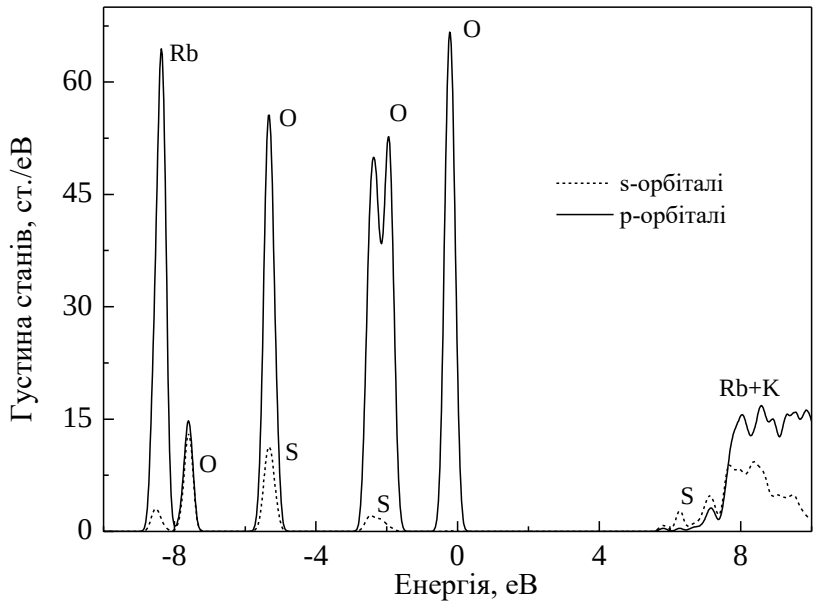


Рис. 6.5. Енергетичний розподіл парціальних густин електронних станів $RbKSO_4$ [113].

Калій (2*s*-стани) формує область густини станів поблизу позначки енергії– 41 еВ. Підзони у ВЗ між –22,5 та –24,5 еВ утворені, передусім, 5*s*-станами рубідію та 2*p*-станами кисню із підмішуванням 2*p*-станів сірки.

Зони 2*p*-станів кисню розділені на три енергетичні широкі підзони:(–1,5÷ –3,5 еВ), (–5÷ –8 еВ), (–18÷ –19 еВ). У другій підзоні суттєво помітні 2*p*-стани сірки. Густина станів в енергетичній області енергій –8,5 еВ сформована, головно, *p*-орбіталями рубідію.

У таблиці 6.1 наведено баричні зміни енергетичних положень між верхніми рівнями валентної зони та нижніми станами зони провідності, переходи між якими, як правило, формують край фундаментального поглинання.

Таблиця 6.1

Баричні зміни енергетичного положення *E* станів валентної зони (індекс *v*) та зони провідності(індекс *c*) відносно вершини валентної зони кристалів РКС

	Г	Г	Y_v	Y_c	B_v	B_c	D_c
E, еВ	–0,09	5,0	–0,14	5,86	–0,08	5,83	6,86
dE/*dp*, МеВ/ГПа	–58,2	–206,2	–49,9	–121,5	–96,9	–211,2	–146,1

Коефіцієнт баричної зміни ширини ЗЗ у точці Г зони Бріллюена рівний $dE_g/dp \sim -1{,}48\cdot10^{-5}$ еВ/бар, тобто пряма щілина у РКС зменшується зі збільшенням тиску.

Кристал $RbNH_4SO_4$

Зонно-енергетична структура кристала РАС обчислена для 27 *k*−точок зони Бріллюена (рис. 6.6 і 6.7).

Встановлено, що більшість енергетичних станів ВЗ кристала РАС є плоскими, або володіють незначною дисперсією в *k*−просторі. Ступінь диспер-

сії i–стану може бути відображений через інверсну ефективну масу $\frac{1}{m_i^*}$ [113, 147]:

$$E_i = \frac{\hbar^2 k^2}{2m_i^*}. \qquad (6.2)$$

Максимальна дисперсія енергетичних станів $E(k)$ виявлена в зоні провідності (E ~ 7,0 еВ) для відрізку Г–Z зони Бріллюена, яка відповідає ефективній масі $m_i^* \approx 0{,}16\, m_e$. Загалом, для станів на дні ЗП характерна відносно мала ефективна маса $m_i^* \le 1{,}0\, m_e$.

У вершині ВЗ найменше значення ефективної маси дорівнює $m_i^* \approx 4{,}7\, m_e$ (відрізки *Z*–*T* та *S*–*X*).

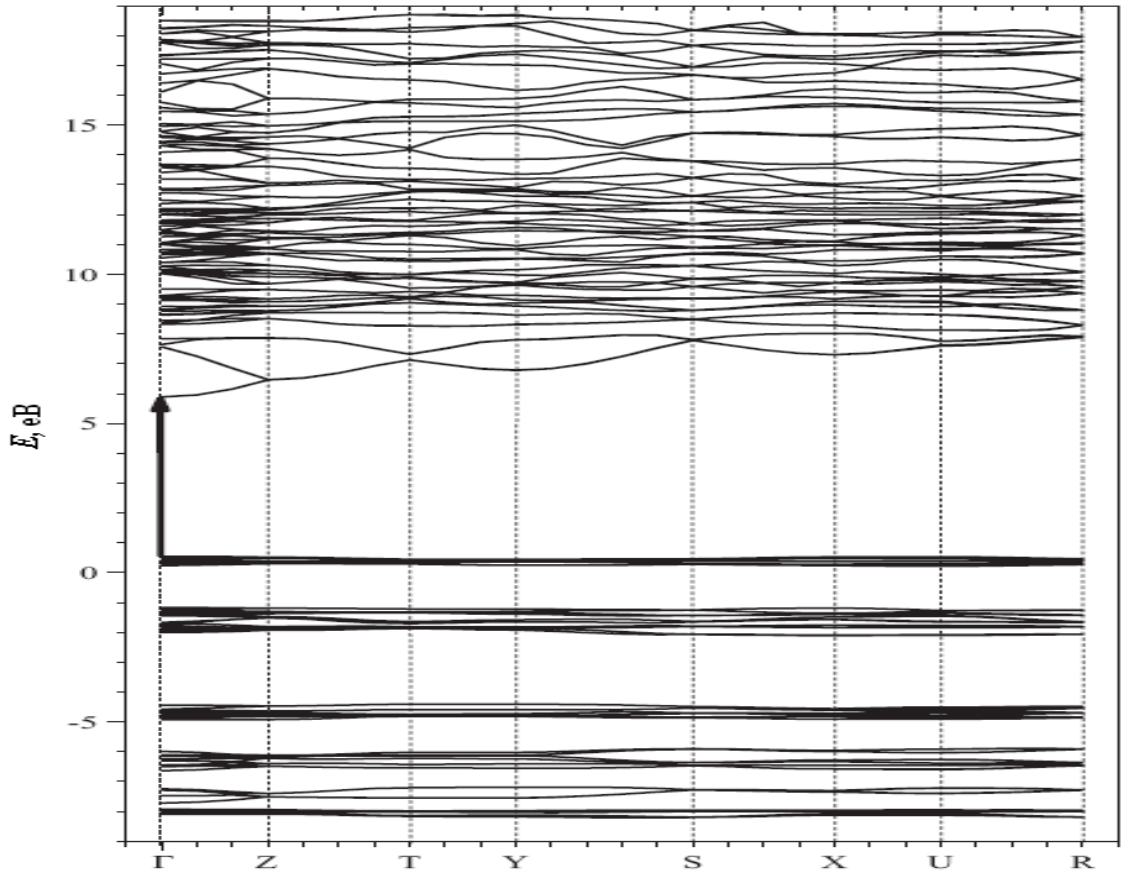


Рис. 6.6. Зонно–енергетична структура кристала РАС:
Г – [000]; Z – [00 $\frac{1}{2}$]; T – [– $\frac{1}{2}$ 0 $\frac{1}{2}$]; Y – [– $\frac{1}{2}$ 00]; S – [– $\frac{1}{2}$ $\frac{1}{2}$ 0]; X – [0 $\frac{1}{2}$ 0];
U – [0 $\frac{1}{2}$ $\frac{1}{2}$]; R – [– $\frac{1}{2}$ $\frac{1}{2}$ $\frac{1}{2}$];
[k_x, k_y, k_z] – компоненти хвильового вектора в першій зоні [113].

Вершина валентної зони кристала $RbNH_4SO_4$ (0,2–0,6 еВ) є досить плоскою, що вказує на слабкий хімічний зв'язок між структурними елементами кристала. Ширина ЗЗ кристала РАС відповідає прямим оптичним переходам у точці Г зони Бріллюена і становить E_g = 5,33 еВ.

Максимальна заселеність зв'язку S–O в комплексі SO_4 для кристала $RbNH_4SO_4$ становить 0,67, що вказує на високу ковалентність їх зв'язків.

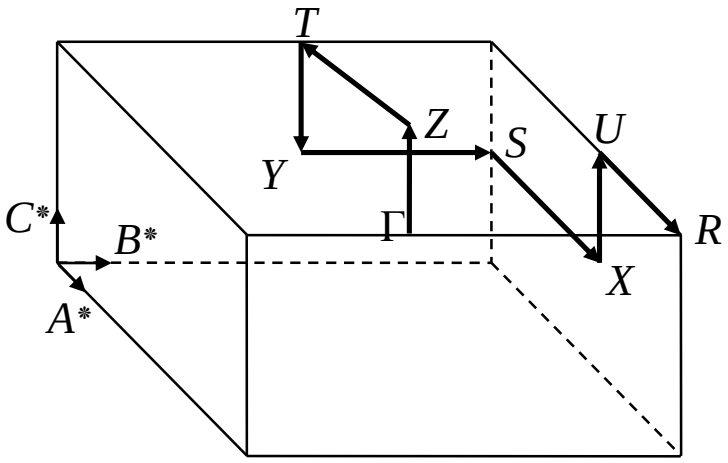


Рис. 6.7. Особливі точки першої зони Бріллюена кристала $RbNH_4SO_4$ [113].

На рис. 6.8 зображено спектральну залежність густини станів кристала РАС [113]. Верх валентні зони (від –1,0 до 0,5 і від –3,2 до –4,5 еВ) повністю утворений *p*−електронами кисню.

Енергетичну смугу валентної зони від –4,5 до –6,0 еВ найімовірніше утворюють стани групи SO_4, а стани комплексу NH_4 утворюють наступну смугу. Смугу валентної зони від –8,0 до –9,0 еВ переважно формують електронні стани Rb.

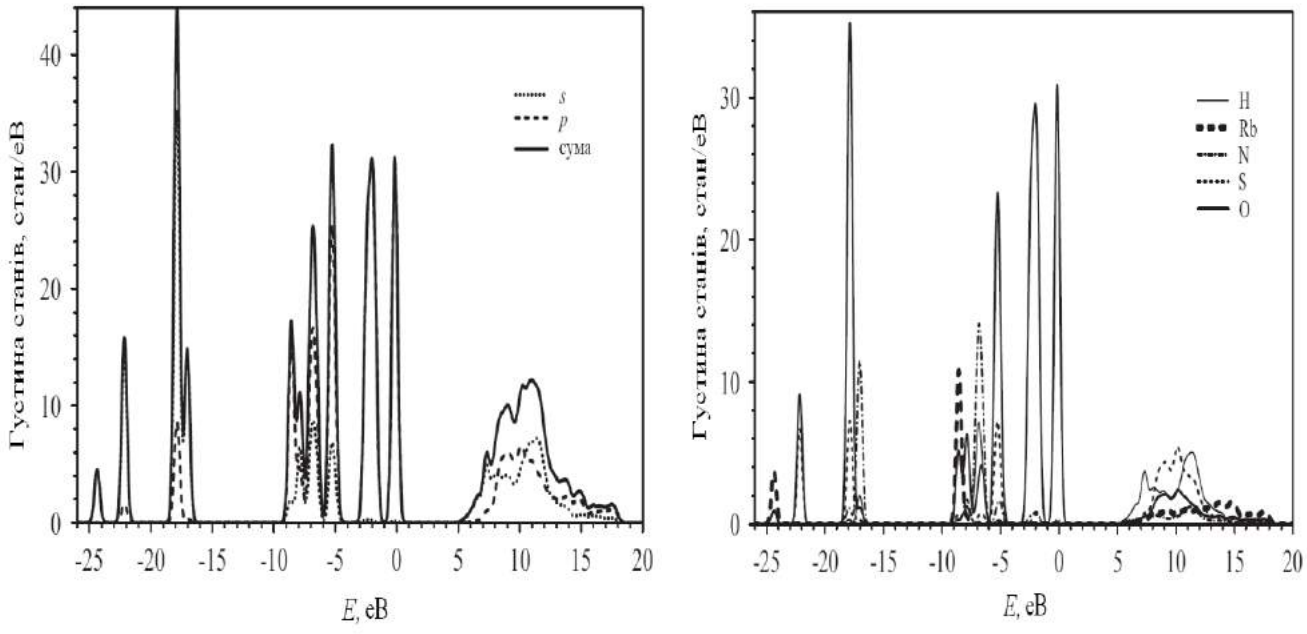
В енергетичному діапазоні від –16,5 до –18,5 еВ валентна зона розділена на дві підзони. Одна сформована головно комплексами NH_4, а інша – комплексами SO_4.

У таблиці 6.2 відображено атомну заселеність складових атомів кристала РАС.

Таблиця 6.2

Атомна заселеність структурних складових
у кристалі $RbNH_4SO_4$ [113]

Тип елемента	*s*−орбіталі	*p*−орбіталі	Загальна	Заряд (*e*)
S	1,35	2,87	4,22	1,78
O	1,89	4,98	6,87	–0,87
Rb	2,04	5,60	7,64	1,36
N	1,63	4,14	5,77	–0,77
H	0,71	0,0	0,71	0,29



а) *б*)

Рис. 6.8. Електронна густина станів (*s*, *p* і загальна) (*а*) та густина станів атомів (б) кристала $RbNH_4SO_4$ [113].

З отриманої зонно-енергетичної структури кристала РАС було розраховано дисперсію показників заломлення $n(E)$ та поглинання $k(E)$ (рис. 6.9). Виявилося, що характер поведінки розрахованих та експериментальних $n(E)$ одинаковий, але теоретично отримані значення суттєво більші за експериментальні. Причиною може бути неврахування в теоретичних

розрахунках від'ємного внеску поглинання кристала в ІЧ−діапазоні спектра (E < 0,4 еВ) в поведінку показників заломлення в області прозорості (0,5–5,0 еВ).

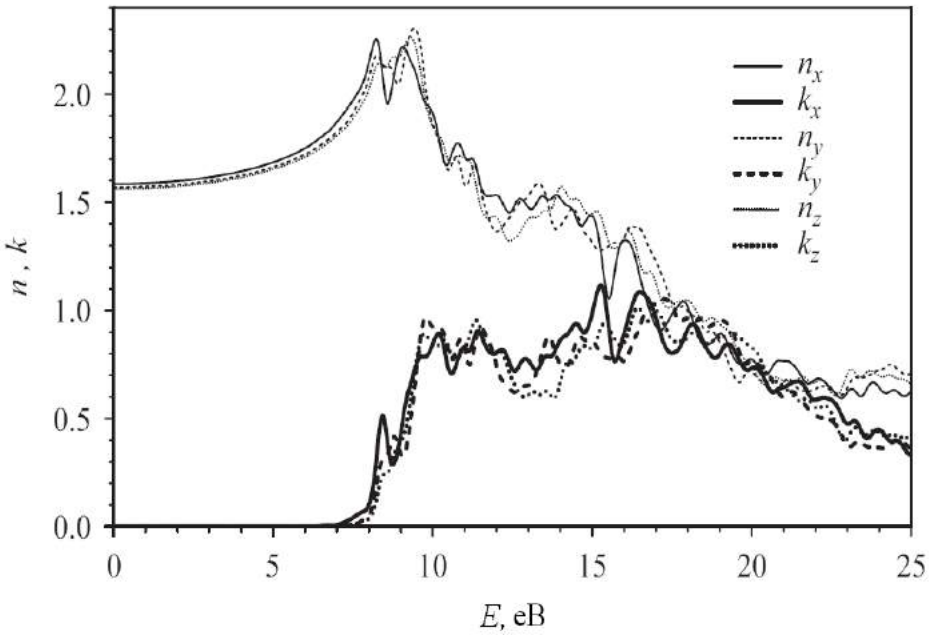


Рис. 6.9. Розрахована дисперсія показника заломлення $n(E)$ і коефіцієнта поглинання $k(E)$ кристала $RbNH_4SO_4$ [113].

Кристал $(NH_4)_2SO_4$

Для розрахунку зонно−енергетичної структури кристала СА використано координатні положення атомів, які визначені методом дифракції рентгенівських променів [113].

Встановлено, що найменша пряма заборонена щілина для кристалів $(NH_4)_2SO_4$ локалізована в точці Г і рівна 4,60 еВ (рис. 6.10). Вершина валентної зони утворена зв'язувальними p−орбіталями сірки. Дно зони провідності сформоване головно s, p−станами азоту, гібридизованими з антизв'язувальними p−станами сірки та кисню. Отже, фундаментальне оптичне поглинання зумовлено здебільшого внутріаніонними переходами.

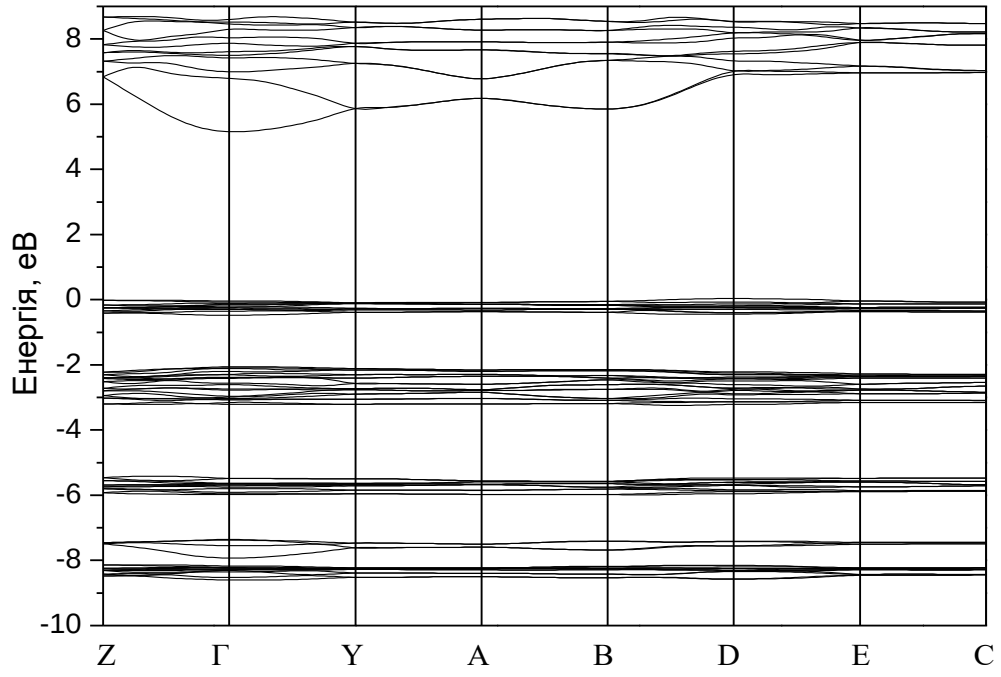


Рис. 6.10. Зонно−енергетична структура кристалів $(NH_4)_2SO_4$ [113].

З відомих співвідношеннь між шириною забороненої зони E_g та коефіцієнтами відбивання R, пропускання T, поглинання α

$$\alpha = \frac{1}{d}\ln\left[\frac{(1-R)^2}{2T} - \sqrt{\frac{(1-R)^4}{4T^2} - R^2}\right], \qquad \alpha(h\nu) = \frac{A}{h\nu}\left(h\nu - E_g\right)^n \tag{6.3}$$

(d – товщина кристала), з використанням експериментальнихі даних спектральних залежностей коефіцієнтів поглинання та відбивання кристала СА, встановлено [140], що для кристала СА E_g = 4,5 еВ. Дане значення ширини забороненої зони фактично збігається з теретично розрахованим (E_g =4,60 еВ).

6.1.2. Двопроменезаломлення кристалів $RbKSO_4$

Дисперсія двопроменезаломлення кристалів $RbKSO_4$, отримана експериментальними методами, у видимій ділянці спектра в *X*- і *Z*-напрямах є нормальна: $d\Delta n_x = -3{,}1\cdot10^{-6}$ нм$^{-1}$ і $d\Delta n_z = -2{,}4\cdot10^{-6}$ нм$^{-1}$ (рис.6.13) [113]. З наближенням до краю поглинання дисперсія Δn_i різко зростає: $d\Delta n_x/d\lambda = -10{,}8\cdot10^{-6}$ нм$^{-1}$ і $d\Delta n_z/d\lambda = -11{,}6\cdot10^{-6}$ нм$^{-1}$, що свідчить про наближення до краю поглинання. Справді, на підставі розрахованого значення найменшої прямої забороненої щілини (E_g = 5,51 еВ) робимо висновок, що в районі 225 нм знаходиться край поглинання даного кристала [55, 113].

Вздовж *Y*-напряму (напрям бісектриси гострого кута між оптичними осями) дисперсія Δn_i у видимій ділянці є аномальною $d\Delta n_y/d\lambda = 3{,}1\cdot10^{-6}$нм$^{-1}$, поблизу краю поглинання $d\Delta n_y/d\lambda = 4{,}8\cdot10^{-6}$ нм$^{-1}$. Аномальний характер поведінки $\Delta n_y(\lambda)$ свідчить про наявність ізотропної точки у цьому кристалі. Шляхом екстраполяції кривої $\Delta n_y(\lambda)$ до точки перетину з прямою $\Delta n_y = 0$ знайдено, що ізотропна точка є в області $\lambda \sim 228$ нм, що майже збігається з положенням краю поглинання.

Існування ізотропної точки у цьому кристалі додатково підтверджено вимірюваннями спектральної залежності кута між оптичними осями: для довжини лазерного випромінювання λ = 633 нм кут між оптичними осями $2V$ становив $50{,}3^0$, для λ = 532 нм – $2V = 39{,}6^0$, а для λ = 441 нм – $2V = 28{,}5^0$. Шляхом екстраполяції визначили, що для $\lambda = \sim 228$ нм кут між оптичними осями $2V = 0^0$ і кристал з оптично двовісного перетворюється в оптично одновісний. У такому випадку матиме місце рівність $n_x = n_z$.

Порівняння дисперсійної поведінки експериментально отриманої та теоретично розахованої уявної складової діелектричної проникності ε_2 дає змогу провести аналіз зв'язку міжзонних переходів з їх оптичним відгуком.

Оптичні функції поглинання і відбивання пов'язані співвідношеннями Крамерса–Кроніга [38], на основі яких можна розрахувати дійсну ε_1 та уявну ε_2 частини діелектричної функції ($\varepsilon = \varepsilon_1(\omega) + i\varepsilon_2(\omega)$). В уявну частину $\varepsilon_2(\omega)$ дають

внесок два види електронних збуджень: внутрішньозонні $\varepsilon_2^b(\omega)$ та міжзонні $\varepsilon_1^b(\omega)$. Внутрішньозонні збудження проявляються за малих енергій фотонів; їх частоти, тобто частоти плазмових поглинань, в найпростіших випадках описують теорією Друде–Лоренца. Шляхом віднімання від ε_2 внутрішнього внеску отримують міжзонний внесок $\varepsilon_1^b(\omega)$, і він пов'язаний зі структурою основного і збудженого електронних станів. Керуючись результатами зонного розрахунку, і введенням низки спрощувальних наближень $\varepsilon_2^b(\omega)$ (одноелектронне наближення під час розрахунку енергії збуджень, дипольне наближення під час обчислення інтенсивності переходів і врахування лише прямих (зі збереженням *k*–вектора) переходів із зайнятих на віртуальні стани), вираз для $\varepsilon_2^b(\omega)$ набуває вигляду:

$$\varepsilon_2^b(\omega) = \frac{4\pi^2\varepsilon^2\hbar^2}{3m\omega^2}\sum_i\sum_j\int_{зб}\frac{2}{(2\pi)^3}\left|P_{ij}(k)\right|^2\delta\left[E_j(k) - E_i(\mathrm{k}) - \hbar\omega\right]d\,k\,, \quad (6.4)$$

де $E_j(k)$ і $E_i(k)$ –енергії віртуальних і зайнятих станів, а $P_{ij}(k)$ – матричний елемент переходу:

$$P_{ij}(\mathbf{k}) = \frac{1}{i\Omega_{cell}}\int_{\Omega_{cell}}\psi_i^*(\mathbf{k},\mathbf{r})\nabla\psi_j(\mathbf{k},\mathbf{r})d\mathbf{r}\,, \quad (6.5)$$

де Ω_{cell} – об'єм елементарної комірки, $\psi_i(k, r)$ і $\psi_j(k, r)$ – одноелектронні хвильові функції.

Спектри складаються з декількох смуг, які характеризують оптичні переходи між окремими енергетично розділеними підзонами валентної зони. Піки в діапазоні 6,0 еВ відповідають прямим переходам між верхніми рівнями ВЗ і елетронними станами ЗП в енергетичному діапазоні 5,5 – 7,0 еВ.

На основі співвідношень Крамерса–Кроніга, використовуючи розраховані спектри діелектричної проникності, оцінено поведінку показників заломлення $n_i(E)$ і поглинання $k_i(E)$ кристала $RbKSO_4$.

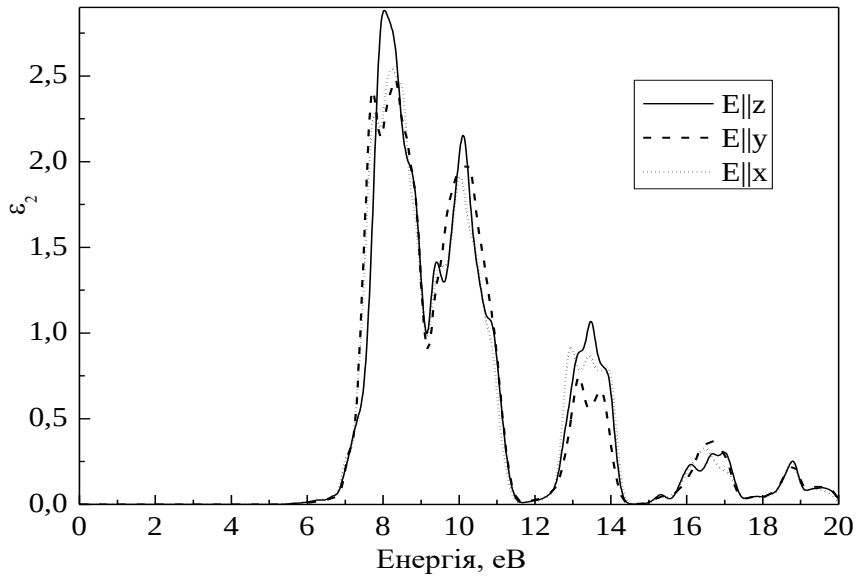


Рис.6.11. Теоретично розраховані спектри уявної складової діелектричної проникності ε_2 кристала РКС [55,113].

На рис.6.11 показано спектральні залежності ε_2, отримані із зонно-енергетичної структури. Вони демонструють певну анізотропію, яка узгоджується з експериментальними даними для різних поляризацій світла.

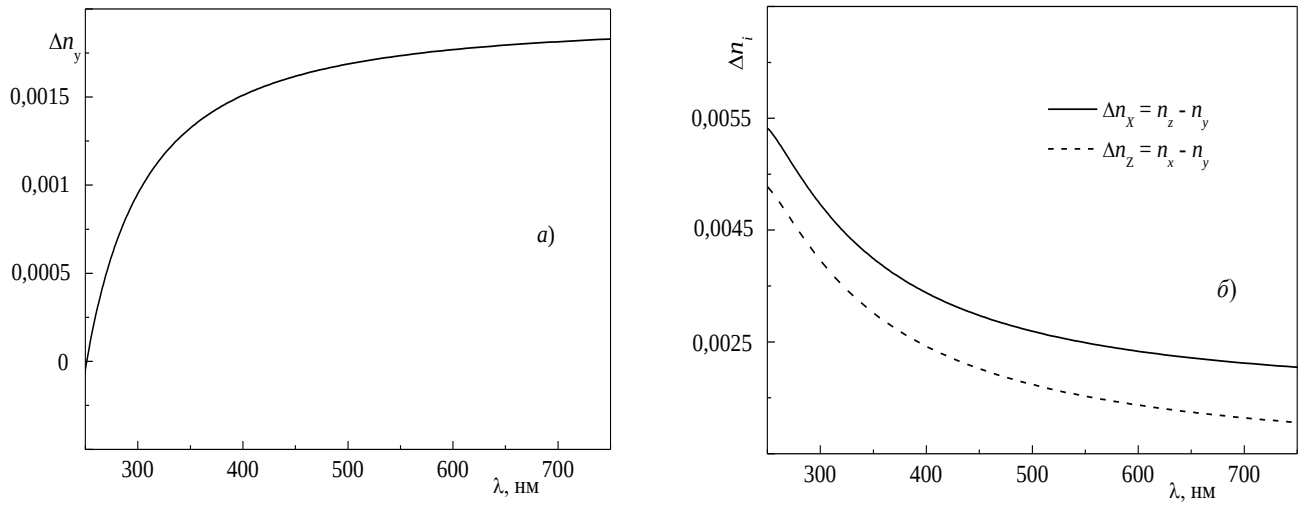


Рис. 6.12. Теоретично розрахована дисперсія Δn_i кристала РКС [55,113].

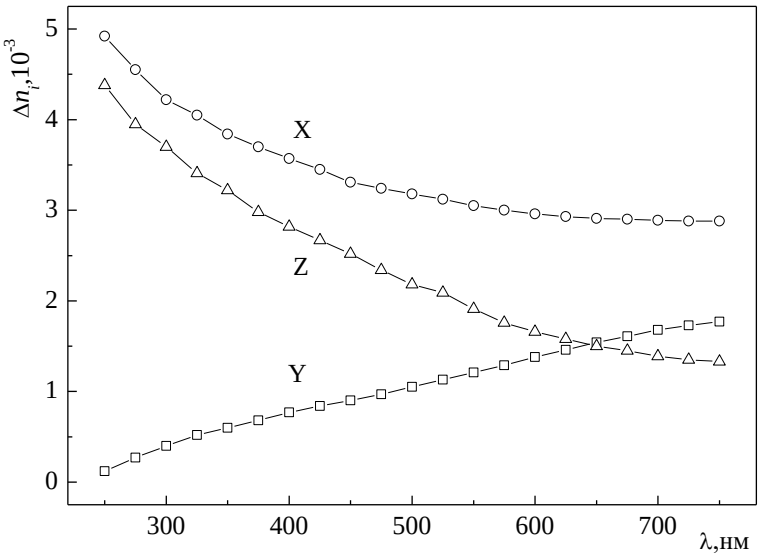


Рис. 6.13. Експериментально отримана дисперсія Δn_i кристала РКС [113].

Для порівняння теоретичних розрахунків (рис. 6.12) та експериментальних даних (рис. 6.13) вибрано аналіз спектральних залежностей двопроменезаломлення механічно ненавантажених кристалів. Для кристала $RbKSO_4$ в області прозорості встановлено якісне співпадання експериментальних та теоретично розрахованих (на основі зонно-енергетичного розрахунку) залежностей двопроменезаломлення $\Delta n(E)$ [15, 113].

6.1.3. ІЧ-спектри та оптичні константи механічно вільних та одновісно затиснутих кристалів $(NH_4)_2SO_4$ та $LiNH_4SO_4$

Інфрачервоні (ІЧ)-спектри відбивання кристалів $(NH_4)_2SO_4$ та $LiNH_4SO_4$ для трьох поляризацій світла досліджували в спектральному діапазоні 700–2000 $см^{-1}$ [98, 113].

Встановлено, що в даному діапазоні в спектрах відбивання кристала СА для трьох поляризації світла існує три чіткі смуги з вираженими максимумами при

968–986 см$^{-1}$ (смуга I), 1141–1154 см$^{-1}$ (найбільш інтенсивна – смуга II) і 1440–1446 см$^{-1}$ (смуга III) (рис.6.14). З попередніх досліджень відомо, що ділянка спектру 10 – 400 см$^{-1}$ відповідає ґратковим коливанням NH_4^+, які є визначальними за сегнетоактивний стан даного кристала, а спектральному діапазон 400–4000 см$^{-1}$ лежать частоти внутрішніх коливань комплексів NH_4^+ і SO_4^{2-}.

Згідно з теорією груп вільний радикал тетраедра володіє симетрією T_d і має 9 внутрішніх мод. Тільки потрійні поздовжня (ν_3) та поперечна (ν_4) моди є активними в ІЧ діапазоні. Одна поздовжня мода ν_1 і подвійна поперечна мода ν_2 в кристалі розщеплюються на невироджені моди і також стають активними в ІЧ області. Моди ν_2 = 968–986 см$^{-1}$ і ν_3 = 1141–1154 см$^{-1}$ характерні для коливань комплекса SO_4, а мода ν_4 = 1440–1446 см$^{-1}$ – для комплекса NH_4 [113].

Оптичні характеристики кристалів: показник заломлення $n(E)$, коефіцієнт відбивання $R(E)$ та діелектрична проникність $\varepsilon(E)$ є комплексними величинами [38]

$$n(E) = n(E) + ik(E); \tag{6.6}$$

$$\varepsilon(E) = \varepsilon_1(E) + i\varepsilon_2(E); \tag{6.7}$$

$$\ln R(E) = \ln\sqrt{R(E)} + i\theta(E), \tag{6.8}$$

де $n(E)$ і $k(E)$ – показники заломлення та поглинання, $\varepsilon_1(E)$ і $\varepsilon_2(E)$ – дійсна й уявна складові комплексної діелектричної проникності, $R(E)$ і $\theta(E)$ – коефіцієнт відбивання та фаза відбитої хвилі. Дисперсійні співвідношенння Крамерса-Кроніга дають змогу за експериментальними спектрами відбивання розрахувати спектральні залежності оптичних сталих: дійсної ε_1 і уявної ε_2 частин діелектричної проникності, показника заломлення n, безпосереднє вимірювання яких є експериментально складним або неможливим.

Дисперсійні залежності оптичних постійних показника заломлення n, коефіцієнта поглинання k, дійсної та ε_1 та уявної ε_2 частин діелектричної проникливості кристала СА наведено на рис. 6.15-6.18

Виявлено значну аномалію (різке зростання) n_i в ділянці смуг поглинання, а саме $\partial n_i/\partial\lambda \sim 0{,}0014$ мкм$^{-1}$ (смуга I), 0,0044 мкм$^{-1}$ (смуга II) і 0,0022 мкм$^{-1}$ (смуга

III). Характер зміни показника заломлення в районі поза смугою поглинання відповідає нормальній дисперсії, тобто $\partial n_i/\partial\lambda<0$. Порівняння величини нормальної дисперсії в даних ділянках спектру ($\partial n_i/\partial\lambda$ ~ 0,0174 мкм$^{-1}$ у спектральній ділянці 1100–1200 см$^{-1}$) з дисперсією у видимій ділянці ($\partial n_i/\partial\lambda$ ~ 0,012 мкм$^{-1}$) свідчить про їхню приблизну рівність [113].

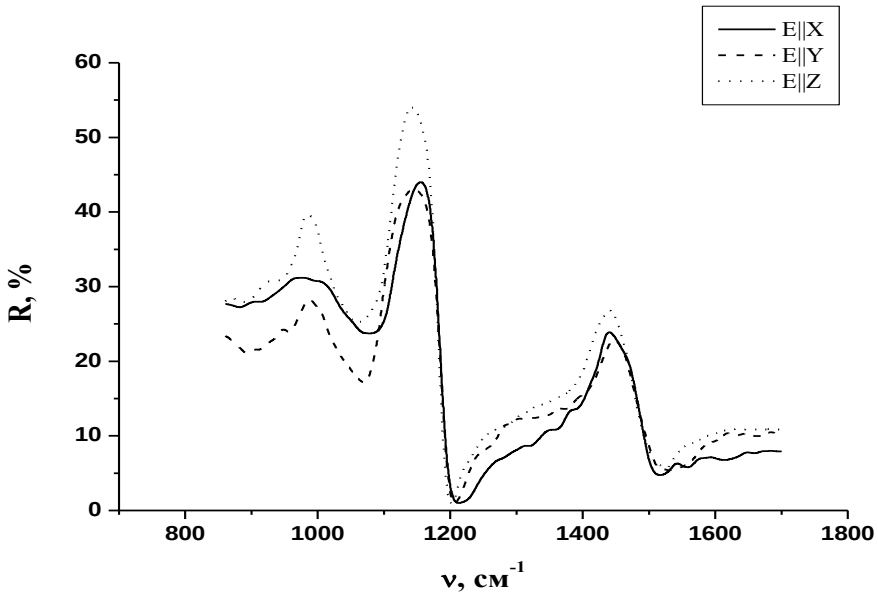


Рис. 6.14. Спектр відбивання кристалу CA в частково поляризованому світлі при кімнатній температурі [113].

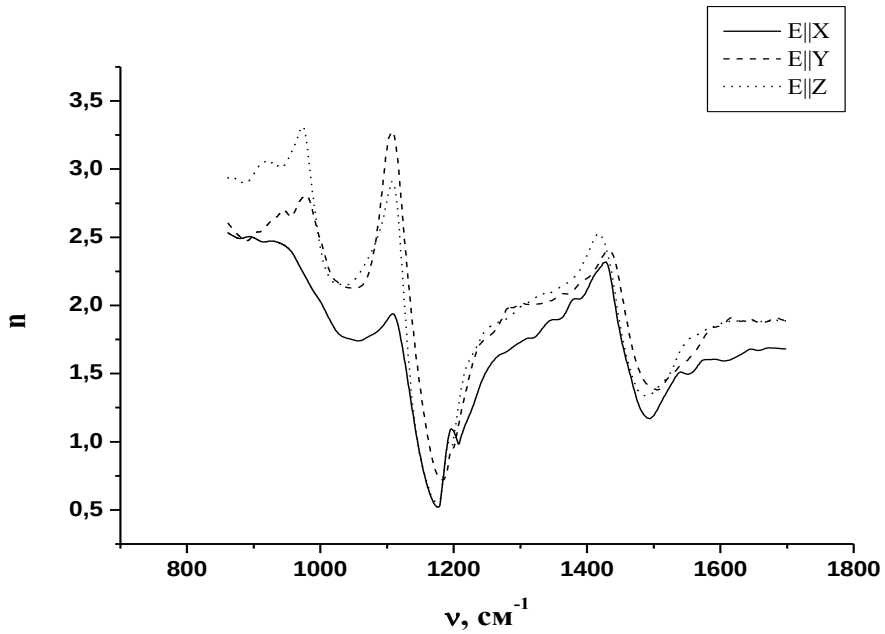


Рис. 6.15. Дисперсія показника заломлення кристала CA [113].

Встановлено співпадання положення піків аномальної дисперсії показників заломлення та смуг поглинання. Найбільш характерною є смуги поглинання в області смуги II (1141–1154 $см^{-1}$), що свідчить про визначальний характер коливань SO_4 – групи у структурі даного кристала.

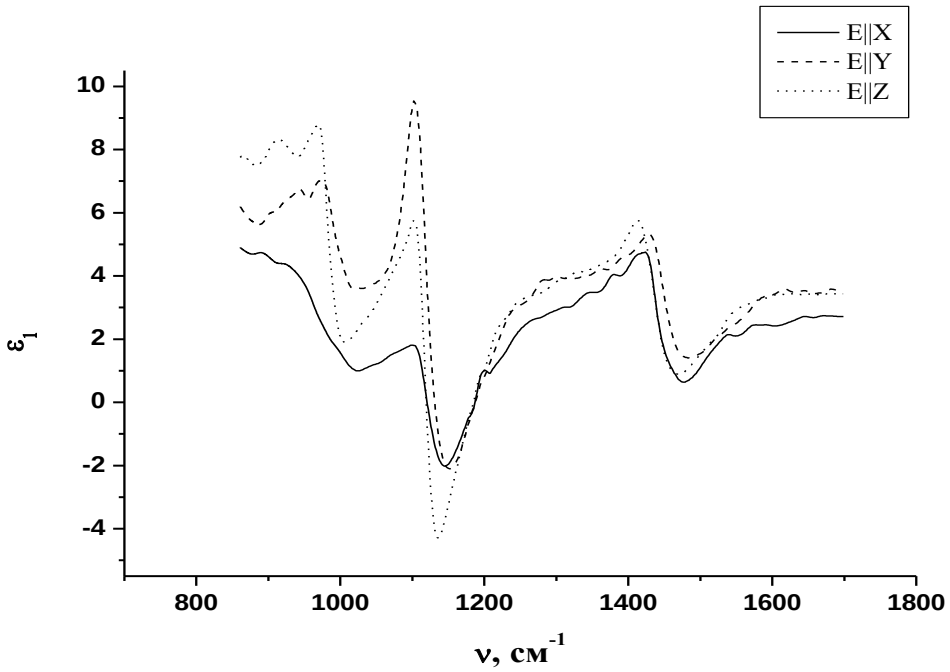


Рис. 6.16. Дисперсія дійсної частини комплексної діелектричної проникності кристала СА [113].

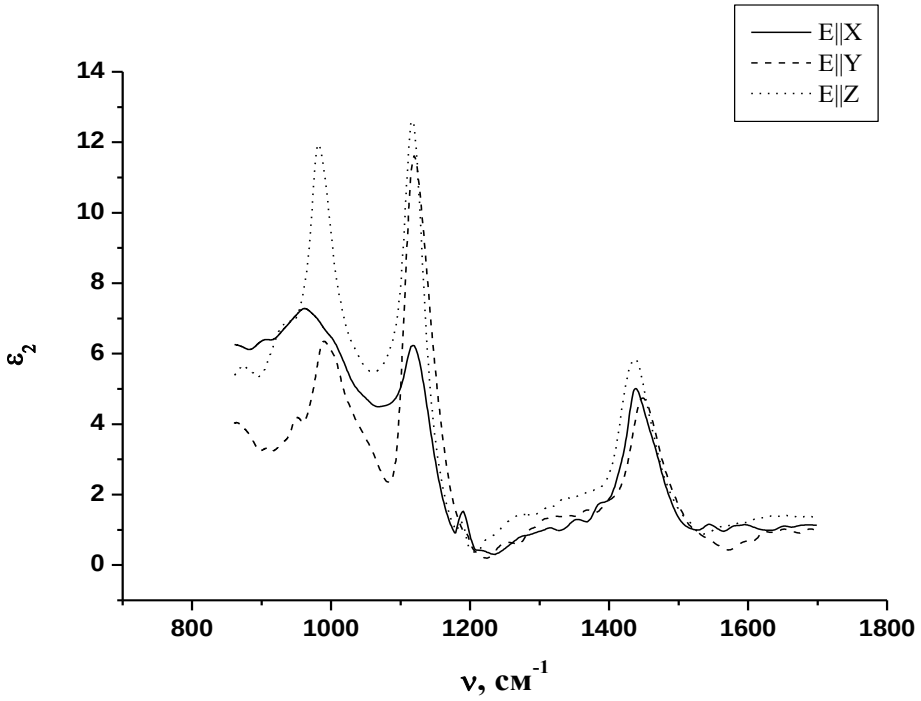


Рис. 6.17. Дисперсія уявної частини комплексної діелектричної проникності кристала СА [113].

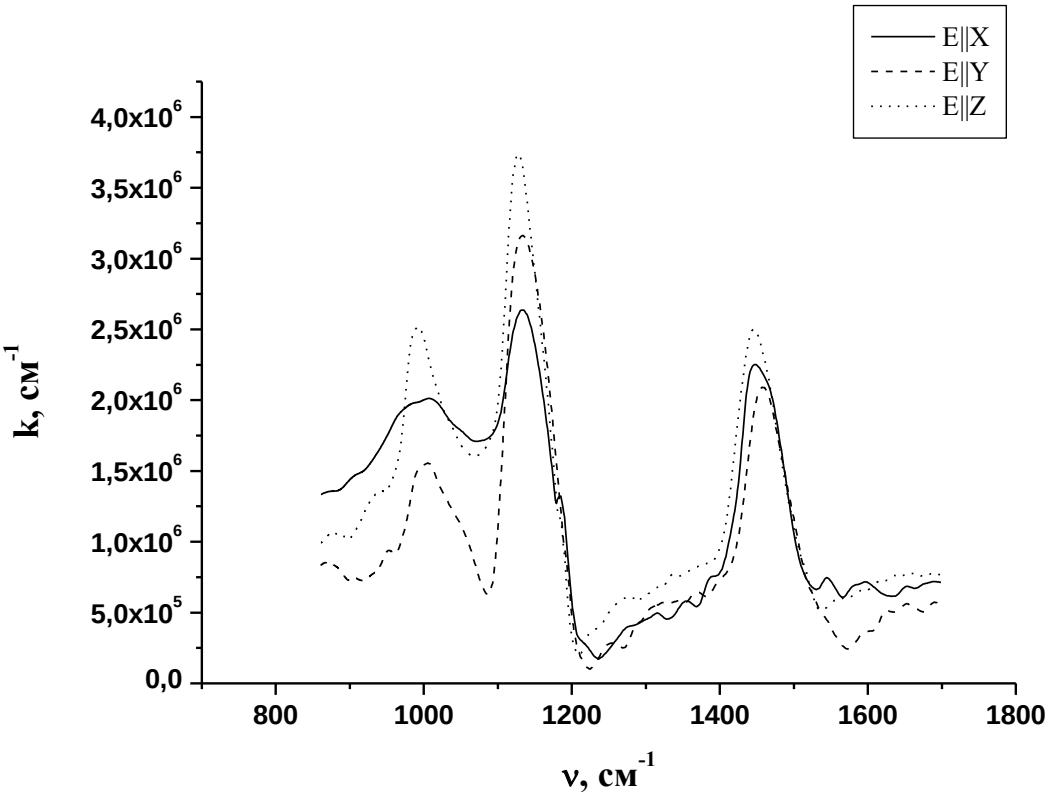


Рис. 6.18. Дисперсія коефіцієнта поглинання СА [113].

Досліджено дію одновісного тиску уздовж головних кристалофізичних напрямів на ІЧ-спектри відбивання кристала $(NH_4)_2SO_4$ (рис. 6.19).

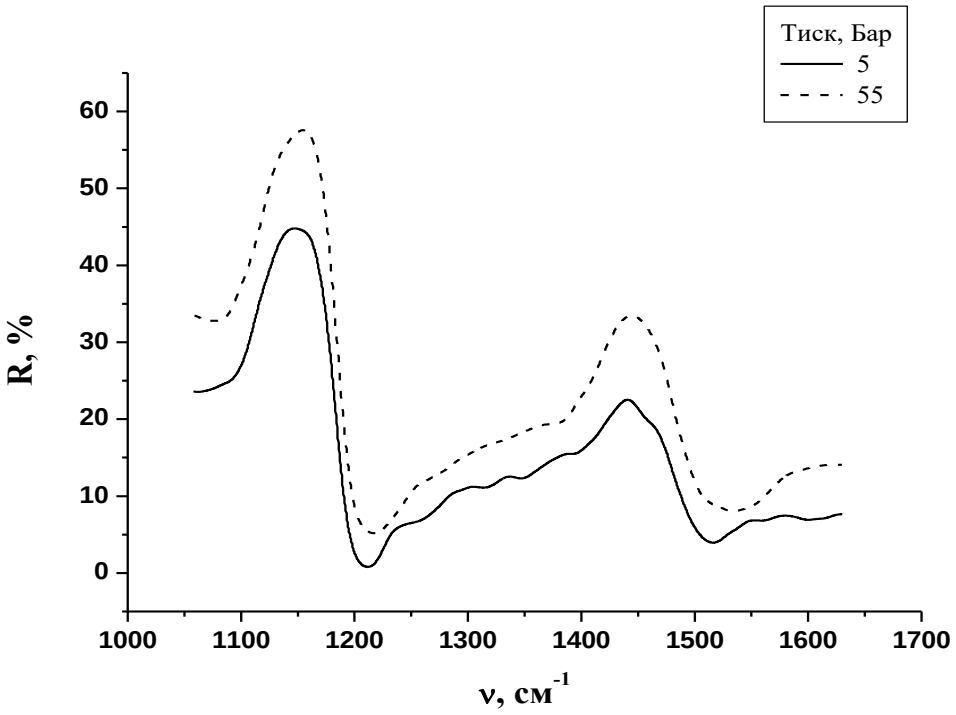


Рис. 6.19. Спектр відбивання кристалу СА при E||X під дією одновісного тиску вздовж напрямку Z [15, 113].

Встановлено, що одновісне навантаження спричиняє зміну інтенсивності та положення максимумів основних піків відбивання: для σ = 55 бар інтенсивність смуги II зростає приблизно на 13%, а положення її максимуму зміщується в сторону більших енергій на $\partial\nu \sim 7$ см$^{-1}$; для смуги III– інтенсивність смуги відбивання зростає на 10% і пік відбивання зміщується в сторону більших енергій (табл. 6.3). Барична залежність положення піку відбивання смуги III є практично лінійною: $\partial\nu/\partial\sigma \sim 0{,}013$ мкм$^{-1}$/бар (рис. 6.20) [113].

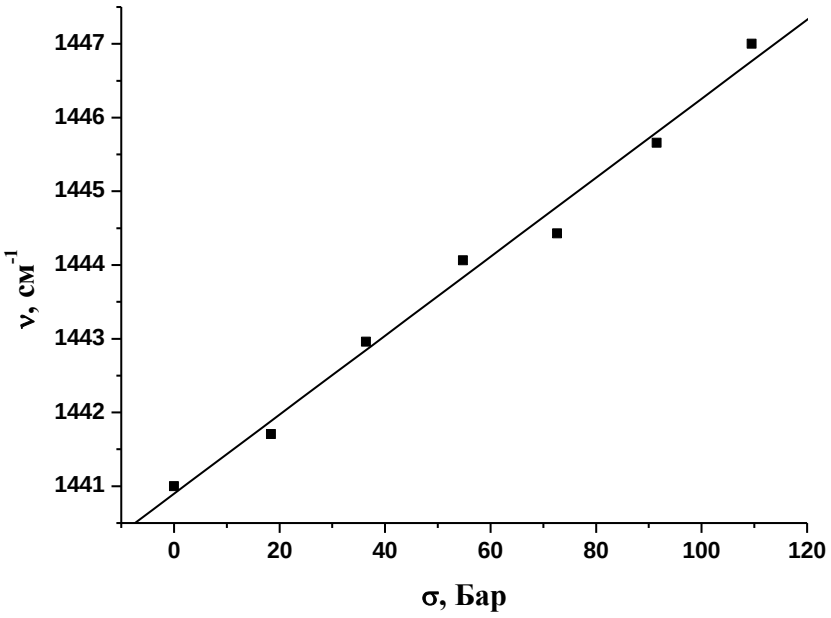


Рис. 6.20. Залежність частоти піку III при E||X від величини одновісного тиску вздовж напрямку Z [15].

Таблиця 6.3

Баричне зміщення максимумів смуг відбивання кристала CA при T=293K (см$^{-1}$, $\sigma_m \sim 100$ бар).

Напрям **E** і тиску σ	ν_3		ν_4	
	0	σ_m	0	σ_m
X	1164	1159	1461	1456
Y	1160	1164	1446	1449
Z	1155	1158	1445	1449

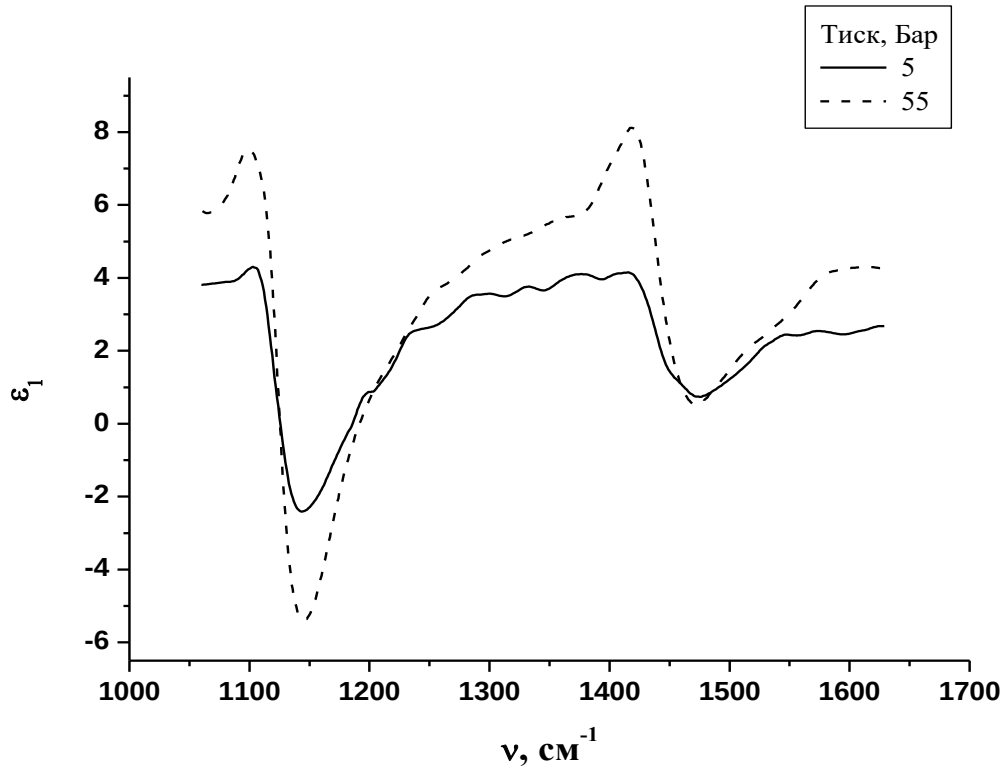


Рис 6.21. Частотно-барична залежність дійсної частини комплексної діелектричної проникності кристала СА [15].

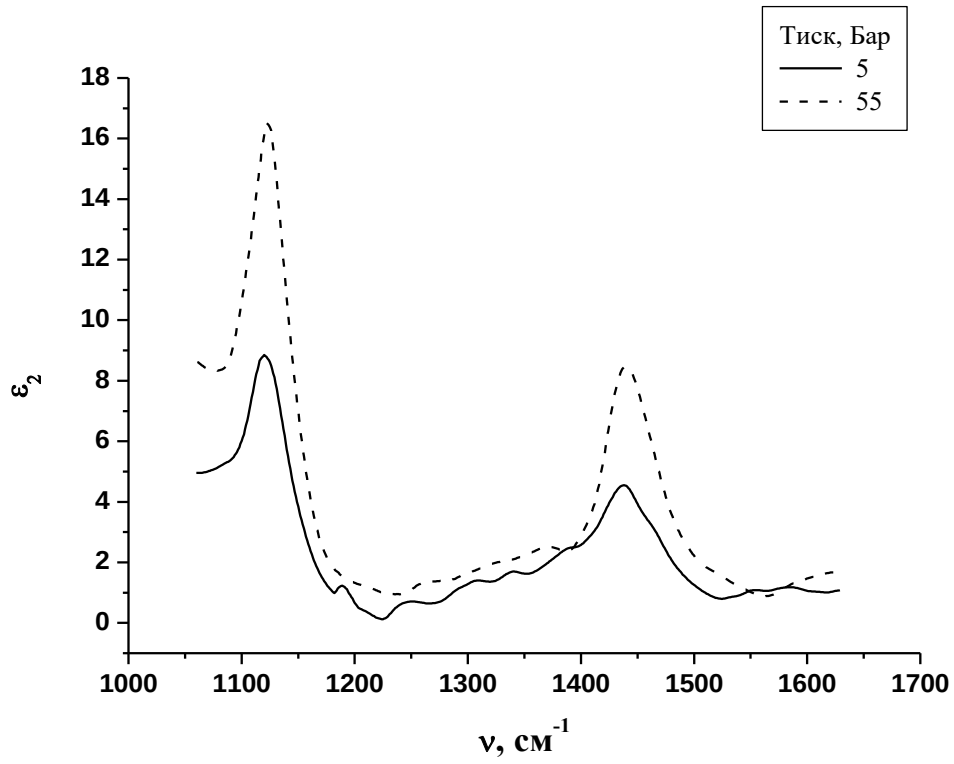


Рис. 6.22. Частотно-барична залежність уявної частини комплексної діелектричної проникності кристала СА [15].

За розрахованими дисперсійними кривими дійсної ε_1 і уявної частини ε_2 діелектричної проникності (рис.6.21 і 6.22) були отримані частоти поздовжніх коливань ω_{LO} (відповідають мінімуму функції ε_1) і частоти поперечних коливань ω_{LO} (відповідають максимуму функції ε_2) ненавантажених і одновісно навантажених кристалів СА (табл. 6.4).

Таблиця 6.4

Частоти поздовжніх ω_{LO} і поперечних ω_{TO} ($см^{-1}$) коливань, константа загасання γ і сила осцилятора *f* ненавантаженого і одновісно навантаженого (σ_m = 100 бар) кристала $(NH_4)_2SO_4$

Напрям	ω_{LO}		ω_{TO}		γ		*f*	
	0	100	0	100	0	100	0	100
E || X	1176 1483	1167 1474	1154 1453	1147 1448	40 68	33 61	198 50	165 41
E || Y	1178 1497	1177 1494	1162 1460	1160 1463	23 76	21 72	144 78	134 49
E || Z	1153 1473	1470 1475	1128 1438	1132 1440	34 72	29 69	131 70	130 67

Константу загасання γ визначали як півширину відповідного максимуму кривої ε_2, а силу осцилятора – як величину

$$f \sim n^2(\omega_{LO} - \omega_{TO}), \qquad (6.9)$$

де *n* – показник заломлення з високочастотної сторони відповідної смуги.

Встановлено, зміщення одновісними тисками σ_X і σ_Y обидвох смуг поздовжніх і поперечніх коливань в короткочастотну область, а тиски σ_Z зміщують ці смуги в бік більших енергій. Одновісне навантаження по трьох кристалофізичних напрямках знижує силу осцилятора та константу загасання III смуги, а також збільшує для смуги II силу осцилятора (табл. 6.7)

Проведено аналіз баричних залежностей показника заломлення і коефіцієнта екстинкції механічно вільних і затиснутих кристалів СА вздовж осі Z.

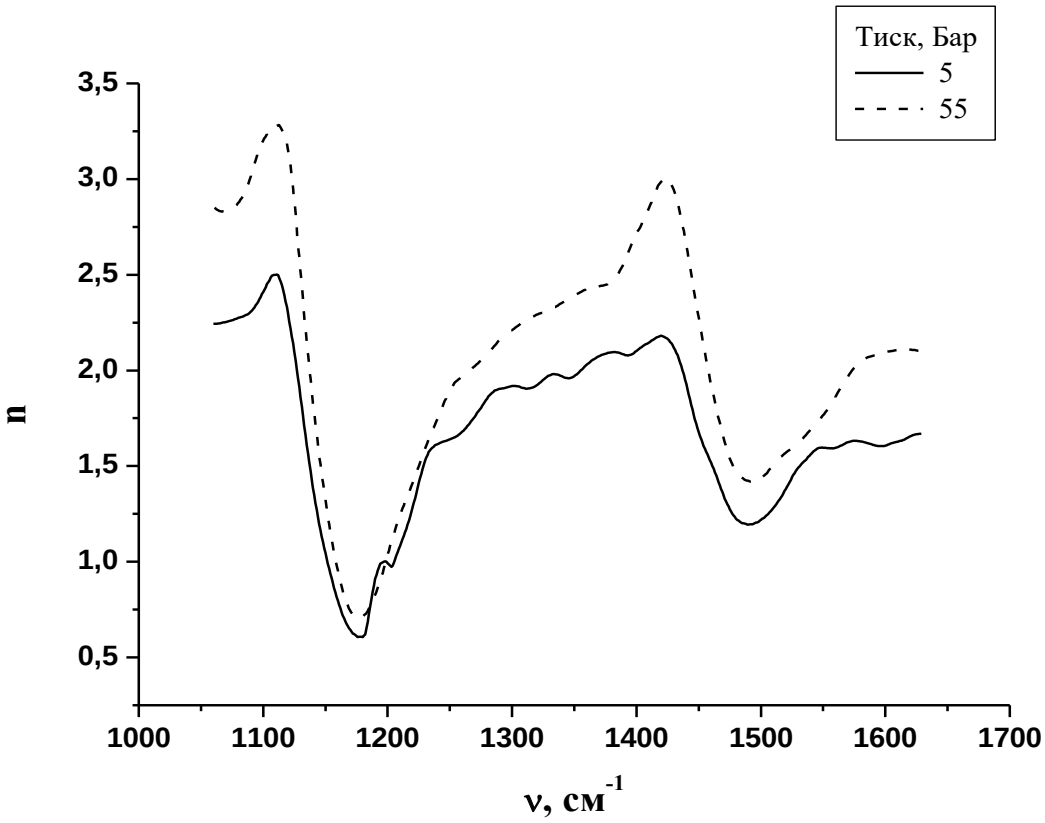


Рис. 6.23. Частотно-барична залежність показника заломлення СА [15].

Як видно з рис. 6.23 показник заломлення значно зростає: його приріст у смугах II і III становить δn~1,0. Характер поведінки показників заломлення в ІЧ та видимій областях подібний. Баричне зміщення максимумів смуг у змінах n відповідає баричному зміщенні максимумів смуг в ІЧ-спектрах відбивання.

Для кристалів α-ЛАС ІЧ спектри дзеркального відбивання отримані як для механічно вільного, так і навантаженого кристала.

У спектральному діапазоні 600 − 2000 $см^{-1}$ виявлено дві чіткі смуги з максимумами при 1210-1214 $см^{-1}$ і 1455-1476 $см^{-1}$ для трьох напрямків відбивання світла (рис. 6.24), які володіють значною дисперсією [98]. Положення максимумів смуг відбивання кристала $LiNH_4SO_4$ є зміщеними у сторону більших енергій у порівнянні з відповідними смугами ізоморфного кристала $(NH_4)_2SO_4$

(табл. 6.5) [113]. На рис. 6.25-6.28 показано ІЧ спектри відбивання кристала α-ЛАС за Т=293 *К* при різних значеннях одновісного стискання.

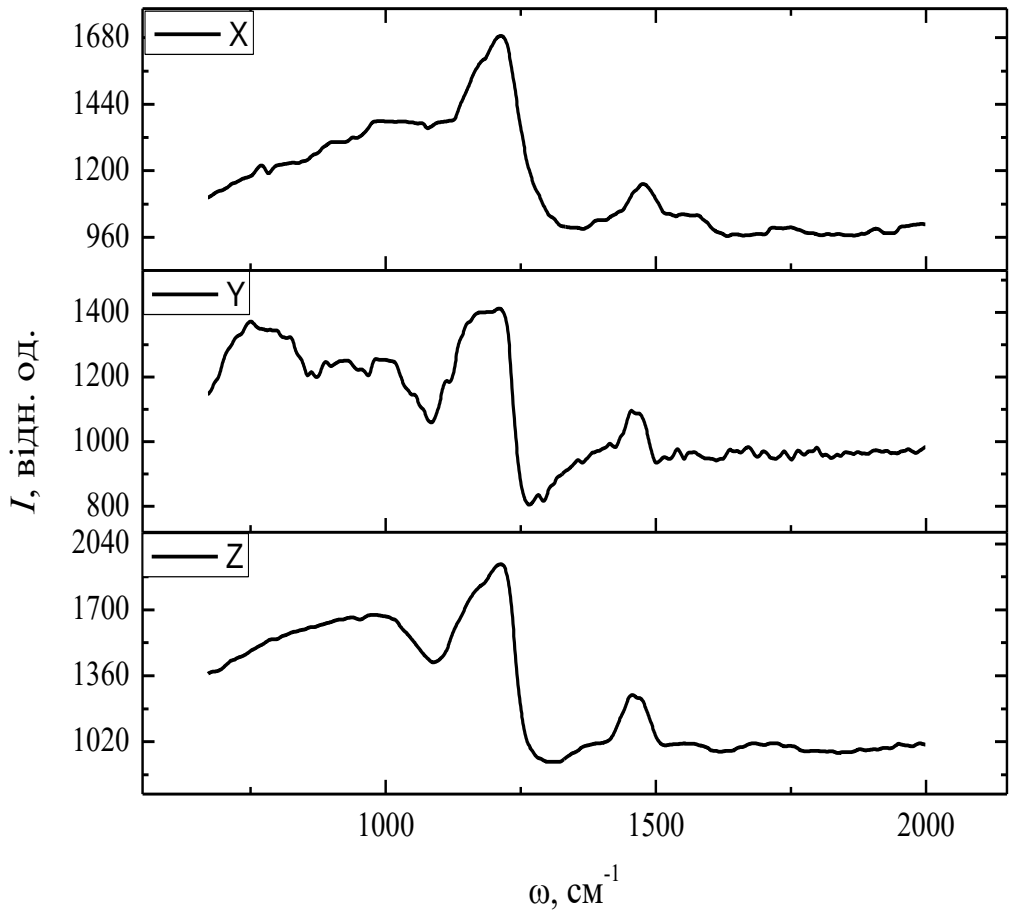


Рис. 6.24. ІЧ-спектри відбивання кристала ЛАС Т=293 *К* для різних напрямків поляризації [15].

Таблиця 6.5

Порівняльна таблиця положень максимумів смуг відбивання кристалів за кімнатної температури

Напрям **E**	ν_3, см$^{-1}$		ν_4, см$^{-1}$	
	$(NH_4)_2SO_4$	$LiNH_4SO_4$	$(NH_4)_2SO_4$	$LiNH_4SO_4$
X	1164	1214	1461	1476
Y	1160	1210	1446	1455
Z	1155	1213	1445	1456

Таблиця 6.6

Баричні зміщення смуг відбивання ($см^{-1}$) кристала α-ЛАС α-модифікації за Т=293 *К*

Кристалофізичний напрямок	ν_4, $см^{-1}$		ν_3, $см^{-1}$	
	σ = 0	σ = 0	$\sigma = \sigma_m$	$\sigma = \sigma_m$
X	1476	1214	1200	1479
Y	1455	1210	1187	1454
Z	1456	1213	1196	1462

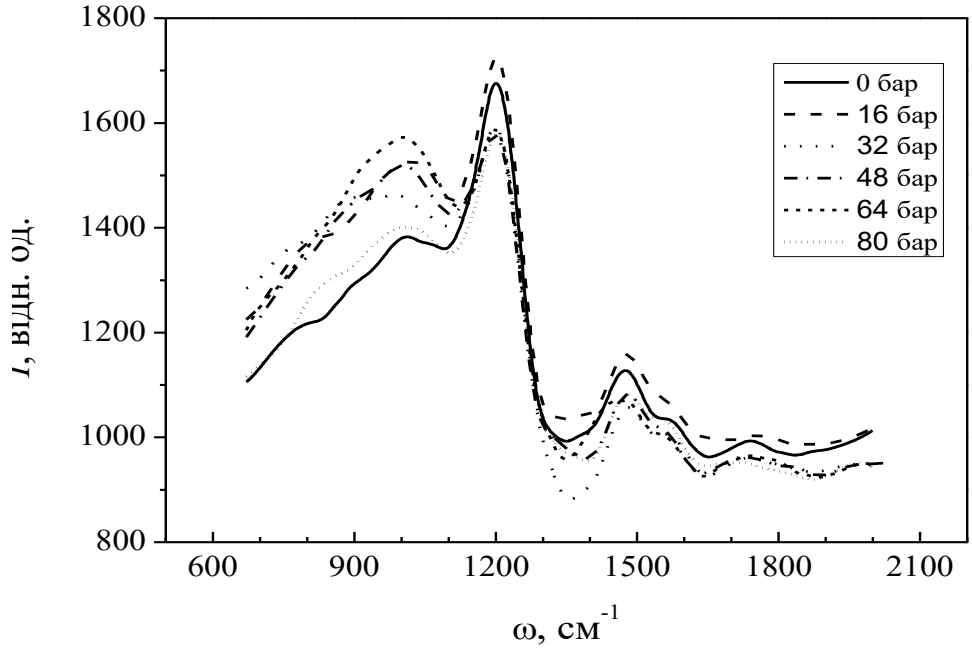


Рис. 6.25. Барична поведінка ІЧ спектрів відбивання в *X*-напрямку кристала α-$LiNH_4SO_4$ (*T*=294 К та одновісний тиск вздовж *Z*-осі) [15].

Одновісне навантаження ~80 бар вздовж основних кристалофізичних напрямків за кімнатної температури спричиняє значне зміщення положення смуг відбивання: під дією тиску по осі *Z* смуга відбивання ν_3 (*X*-напрямок поляризації) зміщується на 14$см^{-1}$ в сторону менших частот, а ν_4 – на 3 $см^{-1}$ в сторону більших енергій. Смуги ν_3 та ν_4 спектрів відбивання в *Y*-напрямку при такому ж напрямку стискання зміщаються в низькоенергетичну сторону на 23$см^{-1}$ та 1$см^{-1}$, відповідно. Одновісний тиску вздовж осі *Y* для спектрів відбивання в *Z*-напрямку зміщує смугу ν_3 на 17 $см^{-1}$ в низькоенергетичну, а смугу ν_4 − на 6 $см^{-1}$ у високоенергетичну сторону.

При одновісному стисканню кристала α-ЛАС виявлено зміну положення максимумів та зміну інтенсивності відбитих променів. Для кристалів СА і ЛАС максимуми ІЧ спектрів відбивання при одновісному стисканні мають різний характер зміщення (табл. 6.3 та табл. 6.6). Для різних значень одновісного стискання спостерігається неоднозначна поведінка коефіцієнта поглинання кристала ЛАС: при стисканні вздовж *Z*-осі інтенсивність спектрів збільшується для значення одноосного стискання 16 бар, а потім при збільшенні від 32 до 80 бар різко зменшувалась відносно вільного кристала *(X*-напрям відбивання).

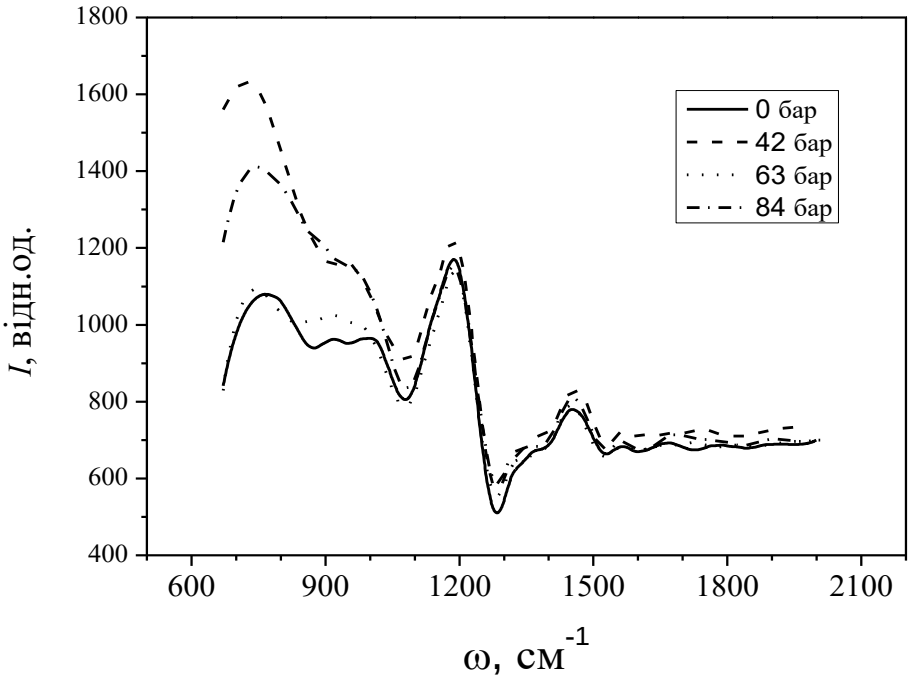


Рис. 6.26. Барична поведінка ІЧ спектрів відбивання в *Y*-напрямку кристала α-$LiNH_4SO_4$ (*T*=294 К та одновісний тиск вздовж *X*-осі) [15].

Аналогічну неоднозначну баричну поведінку інтенсивностей смуги ν_3 маємо і в *Y*-напрямку: стискання до 42 бар вздовж осі *X* збільшує, а для значень 63 та 84 бар різко зменшує інтенсивність. Інтенсивність смуги ν_4 збільшувалась для всіх значень одновісного стискання порівняно до вільного кристала. Одновісний тиск вздовж осі *Y* до 34 бар збільшує інтенсивність відбитих променів для *Z*-напрямку, від 34 до ~ 84 бар − зменшує, а вищі тиски знову збільшують інтенсивність.

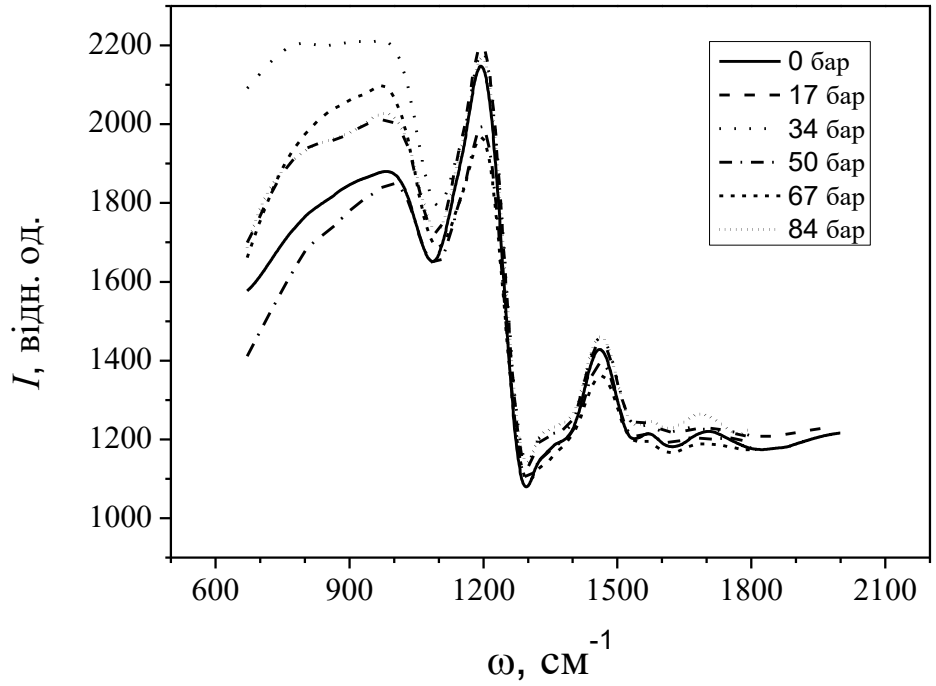


Рис. 6.27. Барична поведінка ІЧ спектрів відбивання в кристала α-$LiNH_4SO_4$ (*T*=294 К, *Z*-напрямок поляризації, одновісний тиск вздовж *Y*-осі) [15].

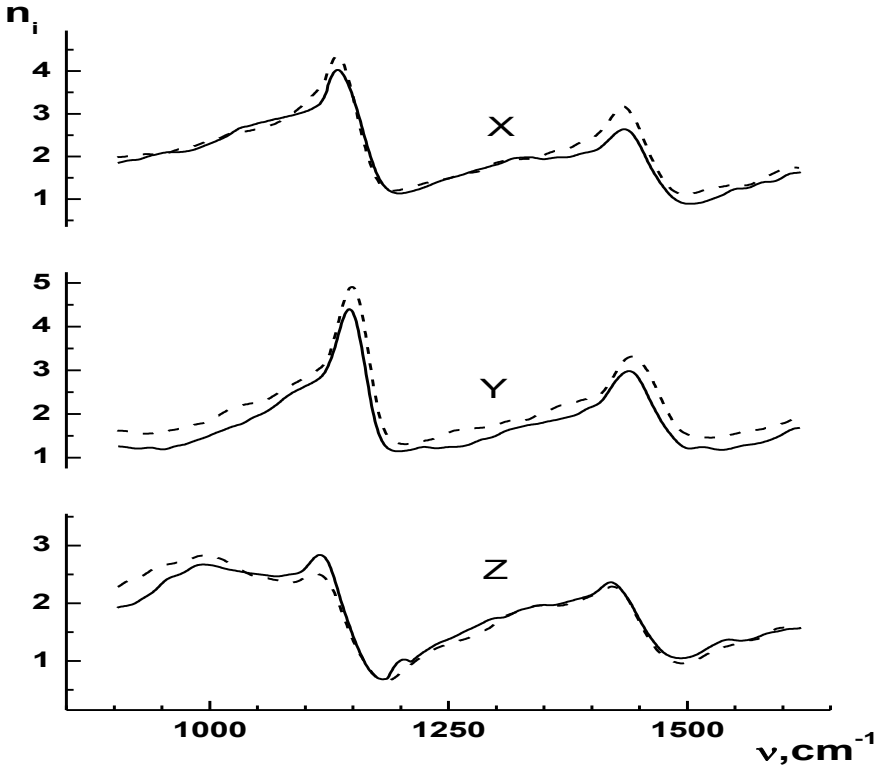


Рис. 6.28. Дисперсія показника заломлення n_i механічно вільного (суцільна лінія) та затиснутого σ_m = 100 бар (штрихова лінія) $LiNH_4SO_4$ за *T*=294 К [15].

За експериментальними спектрами відбивання розраховано баричні зміни показника заломлення *n*, дійсної ε_1 і уявної ε_2 частини діелектричної проникності кристала ЛАС за дисперсійними співвідношеннями Крамерса-Кроніга: В області смуг поглинання виявлено різке збільшення показника заломлення: $\partial n/\partial\lambda \sim 4{,}52$ (смуга ν_3) та 2,47 мкм$^{-1}$ (смуга ν_4). Показник заломлення суттєво зростає ($\delta n \sim 0{,}55 – 0{,}78$) і в напрямках *X* і *Y*, в напрямку *Z* він зменшується. Баричне зміщення піків у залежностях показників заломлення відповідає баричному зміщенню максимумів смуг в ІЧ – спектрах відбивання (рис. 6.28).

Визначено частоти поздовжніх ν_{LO} та поперечних коливань ν_{TO} для незатиснутих та механічно затиснутих кристалів (табл. 6.7) та константа затухання γ.

Таблиця 6.7

Частоти повздовжніх ν_{LO} та поперечних ν_{TO} (см$^{-1}$) коливань, константа затухання γ та сила осцилятора *f* незатиснутих та механічно затиснутих кристалів кристала ЛАС (σ_m = 100 бар)

Напрямок	ν_{LO}		ν_{TO}		γ		*f*	
	$\sigma = 0$	σ	$\sigma = 0$	σ	$\sigma = 0$	σ	$\sigma = 0$	σ
E ‖ *X*	1214 1476	1201 1479	1184 1454	1172 1449	42 66	34 67	118 65	115 51
E ‖ *Y*	1210 1455	1187 1454	1192 1430	1170 1428	25 79	21 71	114 79	115 69
E ‖ *Z*	1213 1456	1216 1460	1184 1428	1187 1434	38 62	33 59	101 75	104 69

Одновісні механічні тиски вздовж усіх кристалооптичних напрямків змінюють частоти повздовжніх ν_{LO} і поперечних ν_{TO} коливань, зменшують коефіцієнт затухання і силу осцилятора для смуги III, але для смуги II сила осцилятора зростає.

Аназіз виявлених змін положень максимумів та інтенсивностей смуг відбивання можна провести на базі структури даних кристалів. В основі базової

комірки кристалів $(NH_4)_2SO_4$ та $LiNH_4SO_4$ є два псевдогексагональні каркаси з комплексами SO_4 і NH_4. Тетраедри SO_4 та NH_4 повернуті навколо осі Z: перший проти, а другий за годинниковою стрілкою. Для параелектричної фази характерний безлад, тобто відбуваються повороти "±" в кожному прошарку. При наближенні до точки T_C зі сторони вищих температур спостерігались кореляція в орієнтаціях Т-груп уздовж осі Z, а також упорядкування їх за рахунок повороту навколо цієї осі. В залежності від напряму прикладання одновісних тисків повороти Т-груп навколо осі Z будуть гальмуватися або пришвидшуватися. Оскільки більші баричні зміни як по інтенсивності так і по енергетичному зміщенню виявлені для смуги, що є відповідальною за коливання комплекса SO_4, то можна вважати, що ці коливання, в порівнянні з коливаннями тетраедричних груп NH_4, є визначальними за фізичні властивості даних кристалів.

6.2. Зонна структура й оптичні функції кристалів K_2SO_4 та вплив на них одновісного тиску

Зонна енергетична структура і відповідні фізичні властивості кристалів K_2SO_4 розрахована з допомогою програми CASTEP (CAmbridge Serial Total Energy Package) (рис. 6.29) [169, 267, 333]. Під впливом одновісного тиску σ_x найбільше зазнають змін густини станів ВЗ з енергіями – 10 еВ і – 26 еВ, які насамперед відповідають станам калію (рис. 6.30). Відомо, що за температури T = 298 K кристал СК має орторомбічну просторову групу D_{2h}^{16} = *Pnma* (параметри елементарної комірки: a = 7,476 Å, b = 5,763 Å і c = 10,071 Å). Положення 28 складових атомів (елементарна комірка K_2SO_4 містить чотири формульні одиниці) оптимізовані (максимальне відхилення координат атомів від експериментальних не перевищує 0,13 Å) [248]. Розрахована ширина ЗЗ кристала K_2SO_4 становить E_g = 5,2 еВ (рис. 6.34) [149, 151].

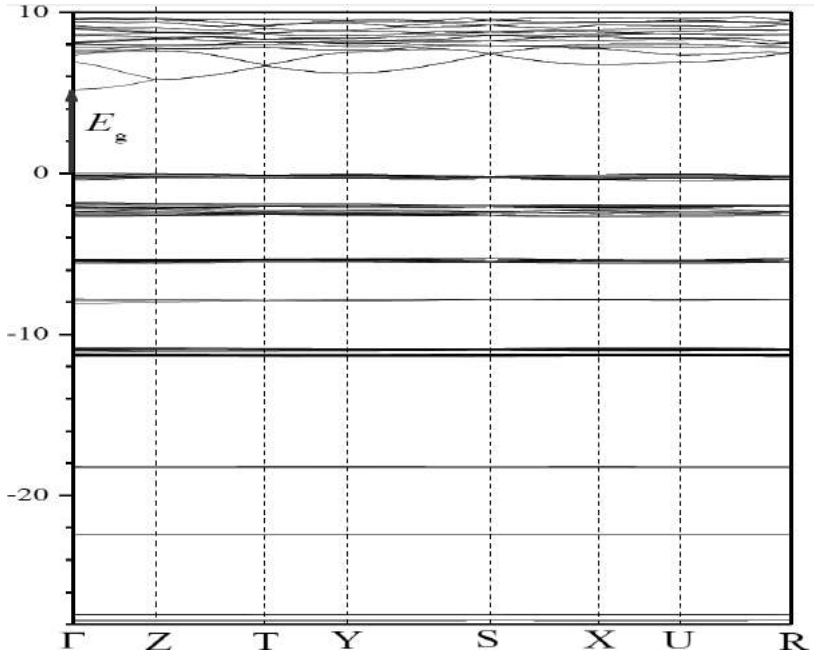


Рис. 6.29. Зонно-енергетична структура кристала СК для симетрії *Pnma*: *K*-точки зони Бріллюена Γ≡[000], Z≡[00½], T≡[-½0½], Y≡[-½00], S≡[-½½0], X≡[0½0], U≡[0½½], R≡[-½½½] [15].

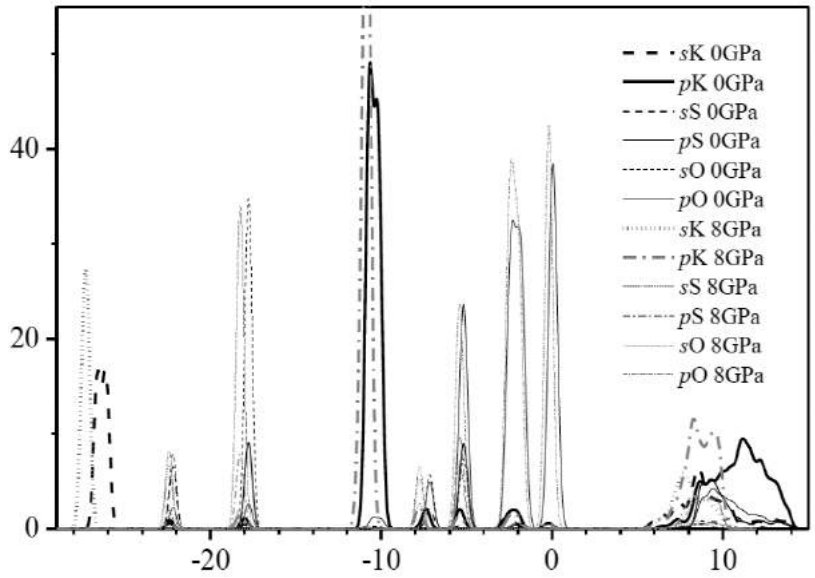


Рис. 6.30. Барична залежність густини оптичних станів *s*- і *p*-орбіталей кристала β-K_2SO_4 [15].

Вершин ВЗ є плоскою (мала дисперсія $E(k)$), що свідчить про слабкий хімічний зв'язок між атомними групами, які формують ВЗ (рис. 6.29).

Вершину ВЗ формують головно *p*-стани кисню. Дно зони провідності утворене *s*-станами кисню. Смуга ВЗ в енергетичному діапазоні біля –11 еВ

сформована головно *p*-станами калія. Низ ВЗ (E < 18 еВ) має головно *s*-характер, що загалом є очікувано.

На рис. 6.31 показано баричну поведінку показників заломлення, розраховану на основі зонно-енергетичної структури кристалів СК.

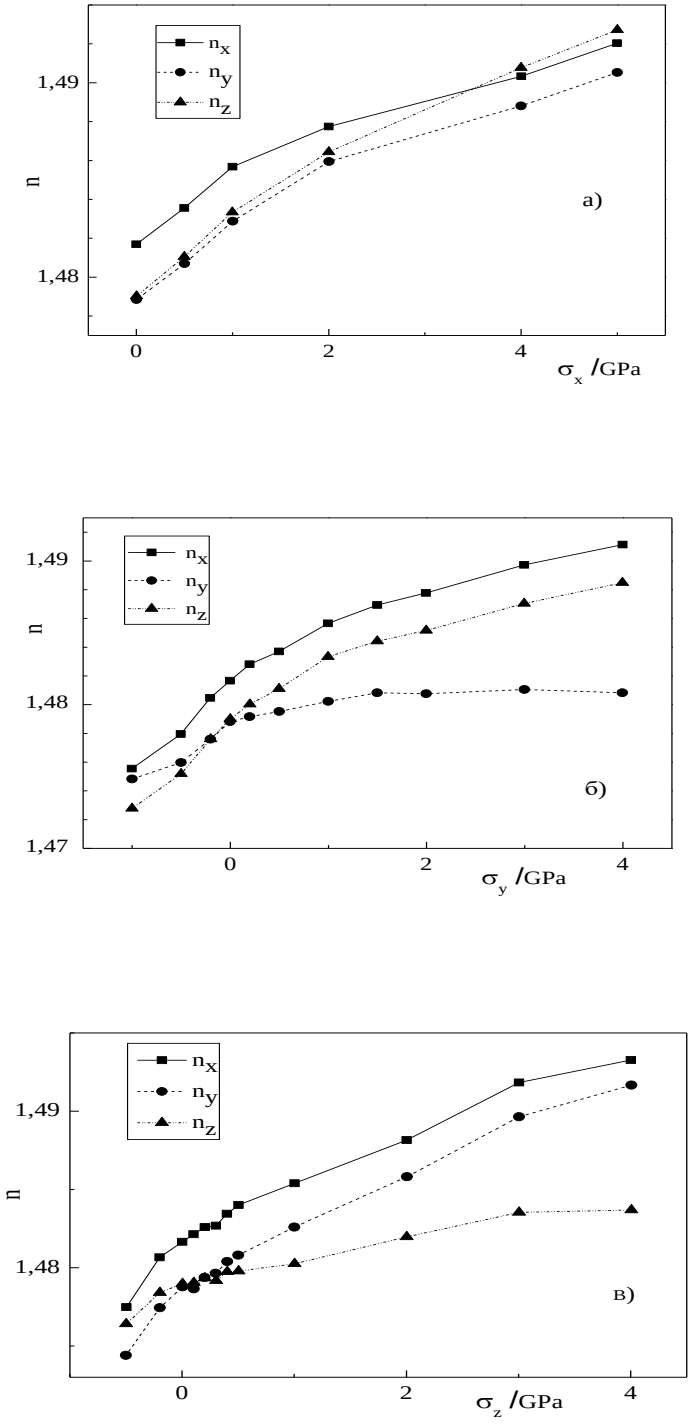


Рис. 6.31. Баричная поведінку показників заломлення, розраховану на основі зонної структури кристалів K_2SO_4 [15].

Під дією тиску показники заломлення кристала у всіх напрямах зростають, що є очікуваним, оскільки зменшення об'єму елементарної комірки приводить до зростання густини [10, 113]. Тиск σ_x = 3,5 ГПа (рис. 6.31, *а*) приводить до рівності показників заломлення в *X* і *Z* напрямі ($n_x = n_z$), а за тиску σ_z = 0,2 ГПа маємо рівність $n_y = n_z$ (рис. 6.31, *в*), що вказує на існування двох ізотропних точок. Для тисків розширення σ_y = – 0,2ГПа також можна отримати ізотропну точку $n_y = n_z$ (рис. 6.31, *б*).

6.3. Вплив одновісного тиску на зонну структуру й оптичні функції кристалів K_2ZnCl_4

Розрахунок зонної структури, густини станів та оптичних спектрів кристалів K_2ZnCl_4 для кристалічної структури сегнетоелектричної фази $Pna2_1$ проведено з використанням *ab-initio* повної енергії та програми VASP (Vienna *Ab-initio* Simulation Program) [15, 146].

Зонна структура кристала K_2ZnCl_4 для просторової групи $Pna2_1$ представлена у спектральному діапазоні –5 ÷ +8,5 еВ (рис. 6.32). Для валентної зони характерна слабка дисперсія. В ділянці зони Бріллюена, якій відповідають найбільші параметри елементарної комірки a ~ 27 Å, енергетичні рівні є найплоскішими.

Вздовж Г-Z, U-X, Y-T і R-Г віток зони Бріллюена для *c*-напряму елементарної комірки виявлена найбільша дисперсія *i*-ї смуги $E_i(\boldsymbol{k})$ для *j*-го напряму хвильового вектора ($\boldsymbol{k}_j$). Особливо виражено це проявляється для дна зони провідності.

Найбільша дисперсія енергетичних смуг відповідає найбільшій ефективній масі електронних станів m^*

$$\frac{1}{m_{ij}^*} = \frac{1}{\hbar^2}\left|\frac{d^2E_i}{dk_j^2}\right|, \qquad (6.10)$$

яка опосередковано представляє ступінь делокалізації електронних станів і тому відображає характер хімічного зв'язку в кристалі. Чим менше значення ефективної маси m^*, тим вищий ступінь делокалізації електронних станів. Електронні стани зони провідності є більш делокалізовані, ніж валентної зони (таблиця 6.8). У валентній зоні найбільш делокалізовані стани пов'язані з компонентою хвильового вектора k_z (таблиця 6.12), що відповідає напряму найменшого параметру c елементарної комірки кристала ТХЦК ($a > b > c$).

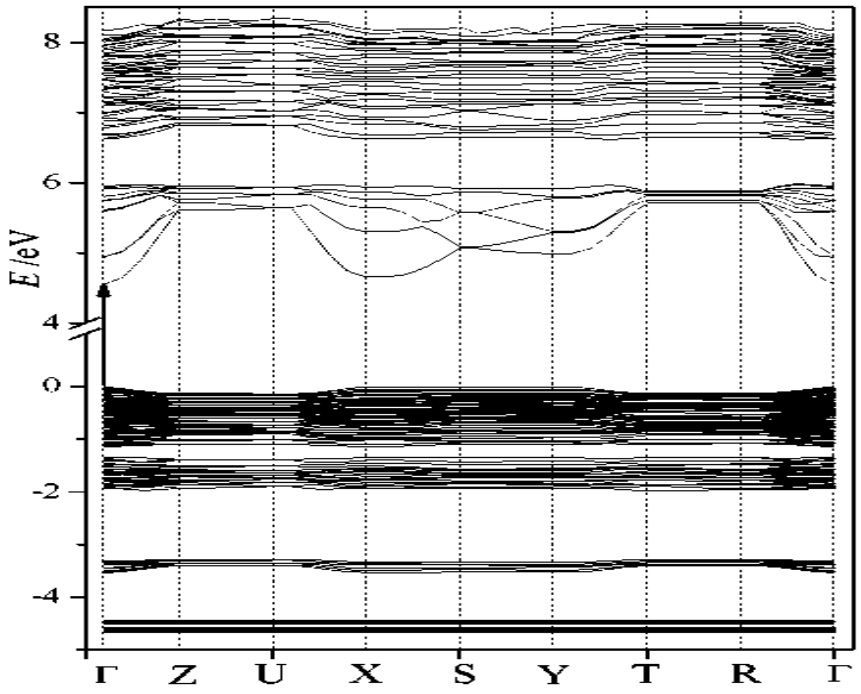


Рис. 6.32. Зонна структура кристала K_2ZnCl_4 для орторомбічної просторової групи *Pna*2_1: Γ – [0 0 0]; Z – [0 0 ½]; X – [-½ 0 0]; *S* – [-½ ½ 0]; Y – [0 ½ 0]; T – [0 ½ ½]; R – [½ ½ ½]. Тут [k_x, k_y, k_z] компоненти вектора електронної хвилі в першій зоні Бріллюена [15].

Делокалізація станів дна зони провідності має більш ізотропний характер порівняно з вершиною валентної зони. Вздовж вітки Γ-Z валентної зони (рис.6.33) (точка Γ відповідає вершині валентної зони) ефективна маса є найменшою: $m^*_{вал} = -8{,}0\, m_e$ (m_e – маса вільного електрона), а для дна зони провідності відповідна величина становить $m^*_{пров} = 4{,}2\, m_e$ (табл.6.8 і 6.9). Така значна анізотропія ефективної маси вершини валентної зони порівняно з

аналогічною величиною для дна зони провідності для компоненти хвильового вектора k_z корелює з величиною спонтанної поляризації кристала вздовж *c*-напряму елементарної комірки, що є напрямом виникнення спонтанної поляризації P_c. В діапазоні енергій −5÷8,5 еВ для кристала K_2ZnCl_4 виявлено чотири групи енергетичних рівнів у валентній зоні та дві групи рівнів у зоні провідності (рис. 6.34).

Таблиця 6.8

Ефективні маси m^* для окремих точок та напрямів зони Бриллюена у вершині валентної зони кристала K_2ZnCl_4

Напрям точка зони Бриллюена	Γ (k = 0)	k_x	k_y	k_z	k_{xyz}
Γ		-47	-270	-8,0	-36
X	-200		< -500	-14	-40
Y	-160	< -500		-16	-40
Z	55	< -500	67		165
R	310	180	120	-180	

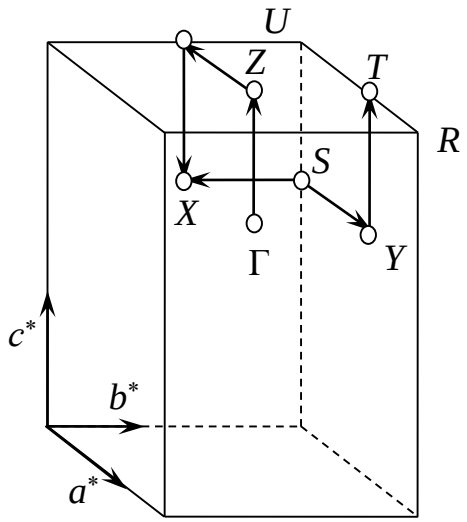


Рис. 6.33. Особливі точки Γ, Z, U, X, S, Y, T, R зони Бріллюена кристала K_2ZnCl_4 для орторомбічної просторової групи $Pna2_1$ ($a^* < b^* < c^*$) [15].

Найширша група енергетичних рівнів у валентній зоні має ширину 1 еВ.

Встановлено, що ширина забороненої зони у Г-точці зони Бріллюена має прямий характер і становить E_g = 4,55 еВ. Методом наближення впливу локального поля отримали непряму ширину забороненої зони $E_{g'}$ = 4,66 еВ [329].

Отже, за кімнатної температури для кристала ТХЦК можливими є як непрямі Г → Z (енергія фотона E > 4,55 еВ) так і, з більшою імовірністю, прямі оптичні збудження Г → Г (енергія E = 4,55 еВ). Також припускають з певною імовірністю перехід Г → X. На основі цього зробили висновок, що причиною довгохвильового хвоста краю оптичного поглинання в кристалі K_2ZnCl_4, про що повідомлено в [141, 181], може бути наявність дислокацій чи домішок у даному кристалі.

Таблиця 6.9

Ефективні маси m^* для окремих точок та напрямів зони Бріллюена на дні зони провідності кристала K_2ZnCl_4

Напрям точка зони Бріллюена	Г (k = 0)	k_x	k_y	k_z	k_{xyz}
Г		4,1	4,2	4,2	13
X	5,0		4,5	4,5	9,1
Y	13	5,3		5,6	11
Z	-11	12	13		26
R	-6,1	-4,2	-5,3	18	

В енергетичному діапазоні від − 14 до +15 еВ між чотирма групами валентної зони можна помітити два дуже глибокі валентні рівні за значень −11 еВ і −13 еВ (рис. 6.34). У зоні провідності у діапазоні 4,5÷15 еВ виявлено лише дві групи рівнів (рис. 6.35).

У валентній зоні в ділянці енергій від 0 до − 2 еВ два верхніх стани насамперед зумовлені *p*-станами атома хлору, однак з незначною *pd*-гібридизацію станів атомів хлору та цинку. Гібридизація *s*-орбіталей є дуже малою. Два стани при −3,5 і −4,6 еВ, передусім, зумовлені станами атомів хлору та цинку. При −3,5 еВ виявлено найвищий ступінь *sp*-гібридизації. Енергетичні

рівні при −4,6 еВ головно утворені *d*-станами атомів хлору та *pd*-гібридизацією атомів цинку та хлору (рис. 6.36).

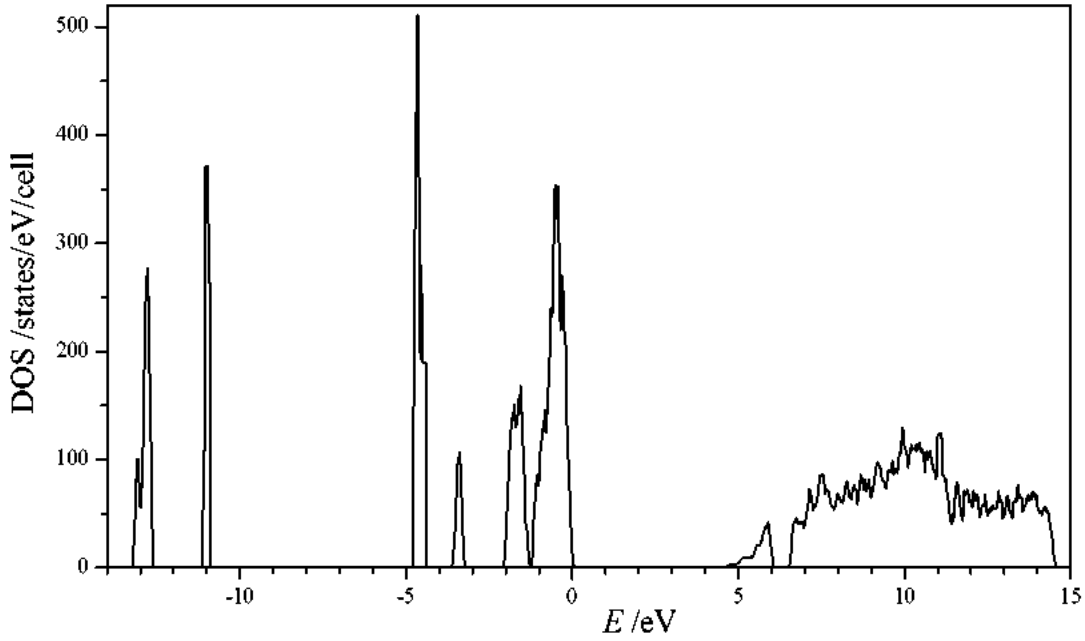


Рис. 6.34. Загальна густина станів кристала K_2ZnCl_4 для орторомбічної просторової групи *Pna*2_1 [15].

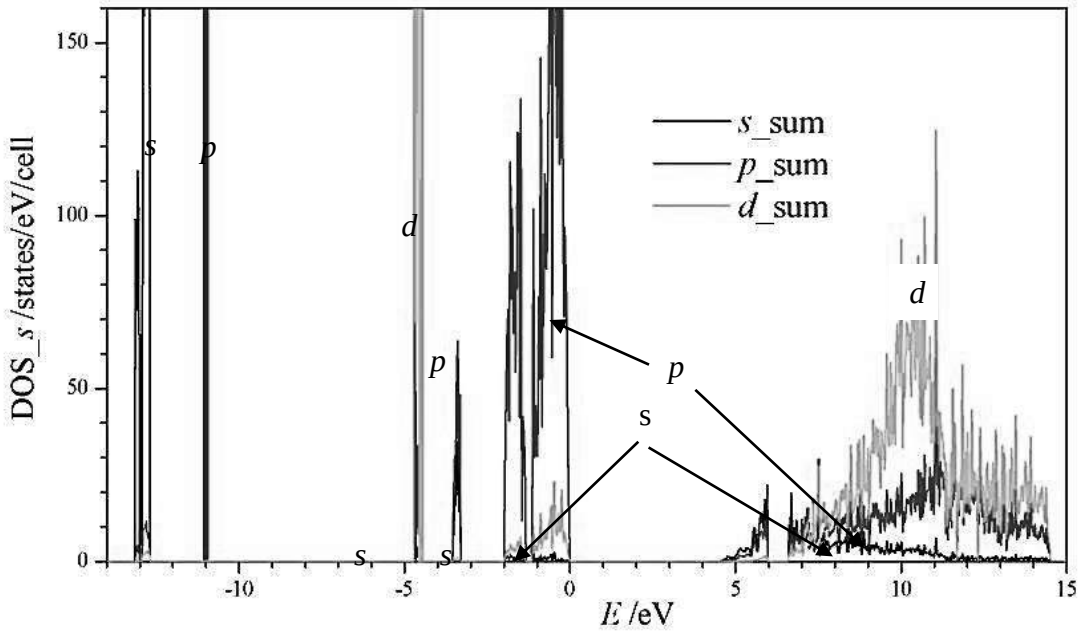


Рис. 6.35. Загальна густина електронних станів K_2ZnCl_4 для орторомбічної просторової групи *Pna*2_1, спроектованої на *s*-, *p*- і *d*-орбітальні моменти [15].

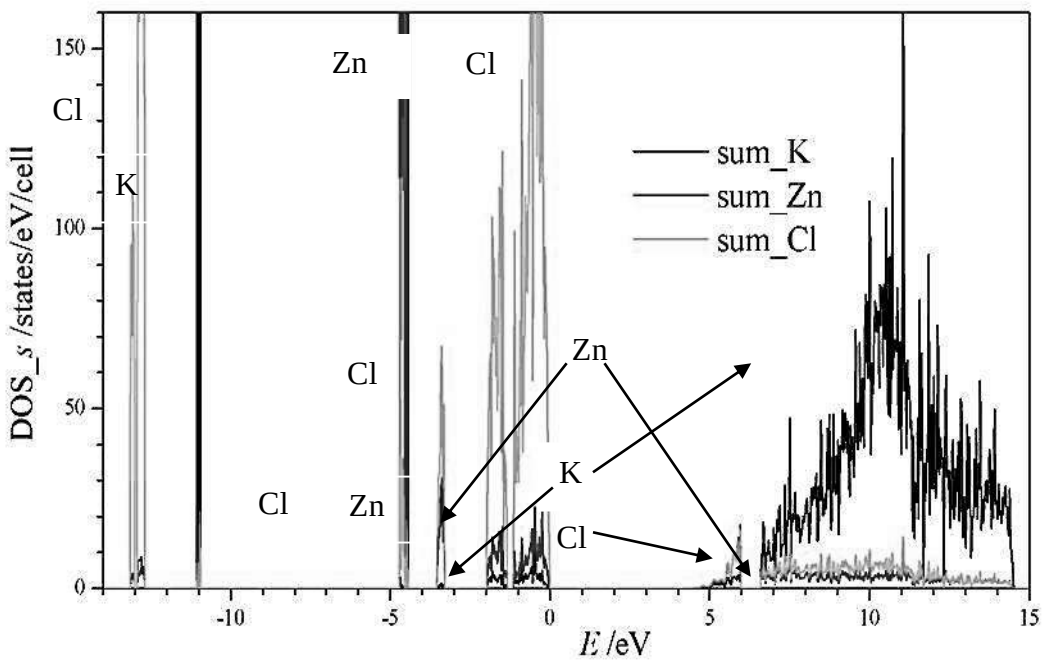


Рис. 6.36. Загальна густина електронних станів K_2ZnCl_4 для орторомбічної просторової групи $Pna2_1$, спроектованої на атоми K, Zn і Cl [15].

Значні смуги при − 11 та − 13 еВ утворені станами калію та хлору, відповідно, і вони характеризуються дуже малим ступенем гібридизації.

Комплекси $ZnCl_4$ спричиняють перший рівень у зоні провідності при 5÷6 еВ з високим ступенем *sp*-гібридизації (рис. 6.36). За енергій $E > 6{,}6$ еВ спостерігаємо широку смугу, яка спричинена *p*- і *d*-станами калію та малою гібридизацією атомів цинку та хлору.

Для кристала ТХЦК на основі зонно-енергетичної структури розраховано частотну залежність показників поглинання $k_i(E)$ та заломлення $n_i(E)$ (рис. 6.37 і 6.38).

Розрахунок густини електронних станів дав можливість індифікувати максимуми на залежності $k_i(E)$: максимум поблизу E = 6 еВ зумовлений оптичними переходами в зоні провідності між рівнями 5 і 6 еВ, смуга між 7 і 15 еВ зумовлена оптичним переходом між енергетичними рівнями у валентній зоні в енергетичній ділянці від 0 до −5 еВ та рівнями у зоні провідності на ділянці $E > 6{,}7$ еВ, а третя смуга між 17÷25 еВ зумовлена оптичними переходами між найглибшими рівнями валентної зони за значень −11 та −13 еВ.

Розраховано величину двопроменезаломлення Δn_i за значення E = 0 еВ: Δn_i = 0,014 (з експерименту $\Delta n_{екс}$ ~ 0,010). Таке узгодження експериментальних та розрахункових даних підтверджує те, що 12 формульних одиниць в елементарній комірці кристала ТХЦК є найбільш адекватною моделлю для опису зонної структури та відповідних властивостей цього кристала у сегнетоелектричній фазі. У спектральній ділянці пропускання (E < 5 еВ) для показників заломлення встановлена розбіжність між порахованими та експериментальних величинами: $n_{роз} - n_{екс} < 0,1$. Це підтверджує той факт, що дійсна ширина забороненої зони кристала ТХЦК є дещо вищою від отриманої розрахункової (E_g ~ 5 еВ). Згідно експериментальним даним [141, 181] для кристалів K_2ZnCl_4 E_g ~ 5,5 ÷ 6,0 еВ.

З рис. 6.37 і 6.38 бачимо, що для кристалів ТХЦК у енергетичному діапазоні 0÷27 еВ величини $n_i(E)$ та $k_i(E)$ характеризуються відносно малою анізотропією, що відображає відносно малу анізотропію хімічних зв'язків у кристалі.

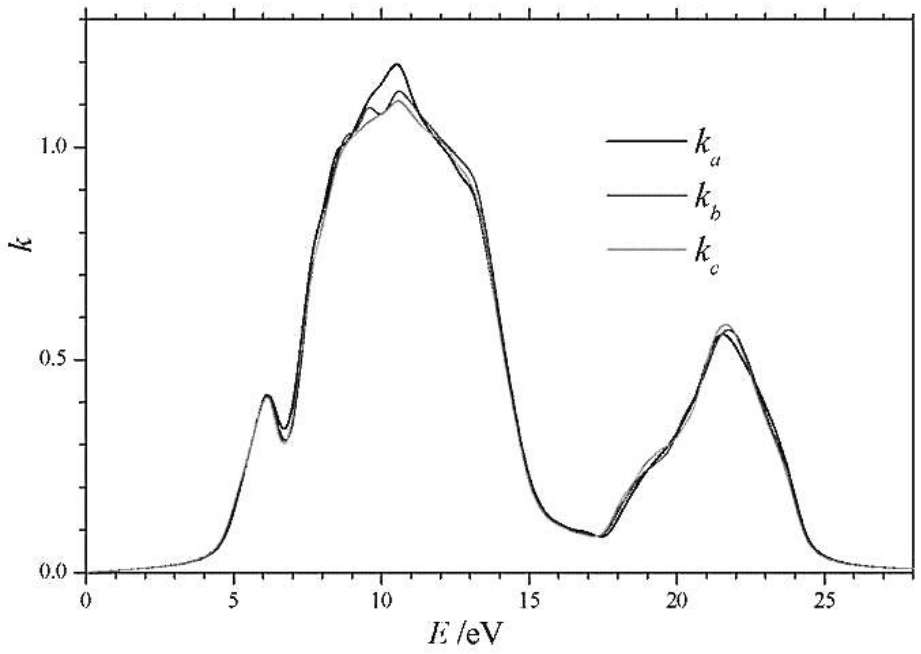


Рис. 6.37. Дисперсія коефіцієнтів поглинання $k_a(E)$, $k_b(E)$ і $k_c(E)$ кристала ТХЦК (для просторової групи $Pna2_1$) [15].

За відносною абсолютною різницею коефіцієнтів поглинання k_r і k_s для двох ортогональних напрямів r і s оптичної індикатриси оцінюють ступінь оптичної анізотропії [15, 148]:

$$A_q = \frac{2|k_r - k_s|}{k_r + k_s}, \qquad (6.11)$$

де q (q = 1, 2, 3) — головні кристалофізичні напрями оптичної індикатриси, вздовж яких поширюється світло.

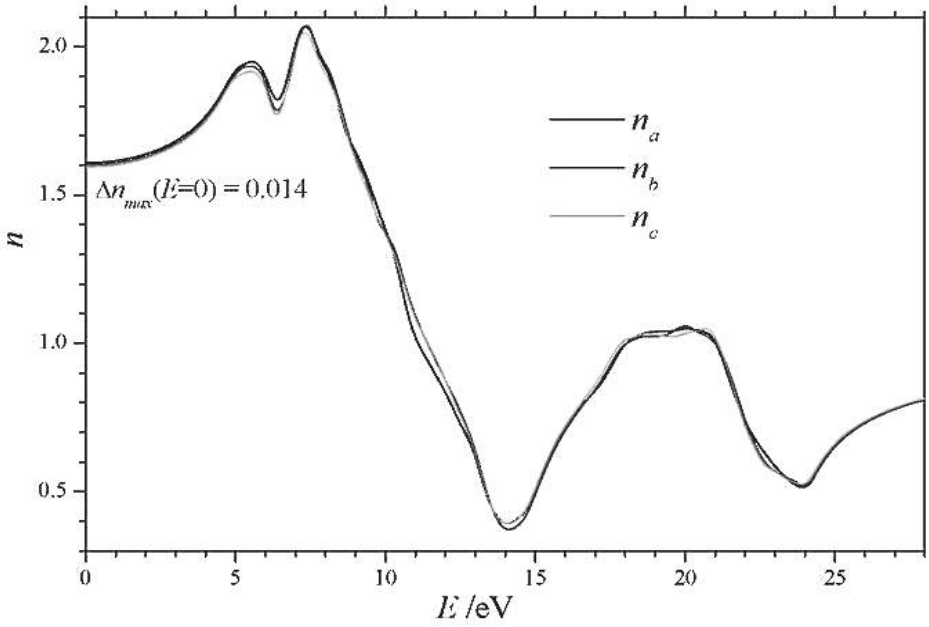


Рис. 6.38. Дисперсія показників заломлення $n_a(E)$, $n_b(E)$ і $n_c(E)$ кристалів ТХЦК (для просторової групи $Pna2_1$) [15].

Таблиця 6.10

Баричні коефіцієнти зміни енергетичного положення E станів валентної зони (індекс v) та зони провідності (індекс c) відносно вершини валентної зони вільних кристалів K_2ZnCl_4

	Γ_v	Γ_c	Y_v	Y_c	B_v	B_c	D_c
E, еВ	–0,01	4,54	–0,02	5,16	–0,08	5,83	6,86
dE/dp, МеВ/ГПа	–58,2	–206,2	–49,9	–121,5	–96,9	–211,2	–146,1

Усереднена по всьому спектральному діапазоні збудження валентних електронів (у нашому випадку E = 5÷27 еВ) величина оптичної анізотропії A_q

становить: A_a = 0,034, A_b = 0,043 і A_c = 0,028. Розраховано баричний коефіцієнт зміни найменшої прямої енергетичної щілини між зонами у точці Г зони Бріллюена: $dE_g/dp \sim -1{,}56\cdot10^{-5}$ еВ/бар (табл.6.10). Отже, ширина забороненої зони у кристалі K_2ZnCl_4 зі збільшення тиску зменшується.

6.4. Кристалооптичні характеристики кристалів Rb_2ZnCl_4

6.4.1. Зонно-енергетична структура кристалів Rb_2ZnCl_4

Для кристалів Rb_2ZnCl_4 елементарна комірка має будову характерну для фероїків групи β-K_2SO_4 (рис.6.39).

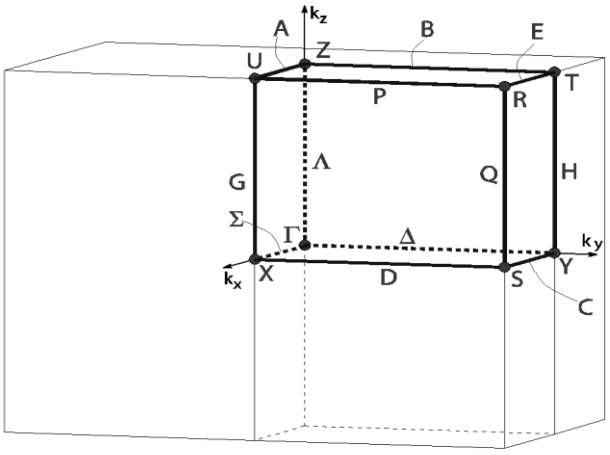


Рис.6.39. Особливі точки і лінії високої симетрії у першій зоні Бріллюена для кристалів симетрії $Pnma$ (D_{2h}^{16}) [154].

Параелектрична фаза (вище 303 К) кристала Rb_2ZnCl_4 є орторомбічною з симетрією $Pnma$ (D_{2h}^{16}). На рис. 6.39 показано точки і лінії високої симетрії у першій зоні Бріллюена.

Після проведення структурної оптимізації відносні позиції атомів в елементарній комірці є дуже близькими до експериментальних даних: максимальне відхилення розрахованої позиції для атома Rb (1) в елементарній комірці від експериментальних даних становить 6,3% для GGA та 6,6% для LDA.

На рис. 6.40 показано теоретично розраховані та експериментально отримані конфігурації основних структурних одиниць - тетраедрів $ZnCl_4$. Усі відхилення є у рамках температурних флуктуацій позицій структурних елементів кристала [177].

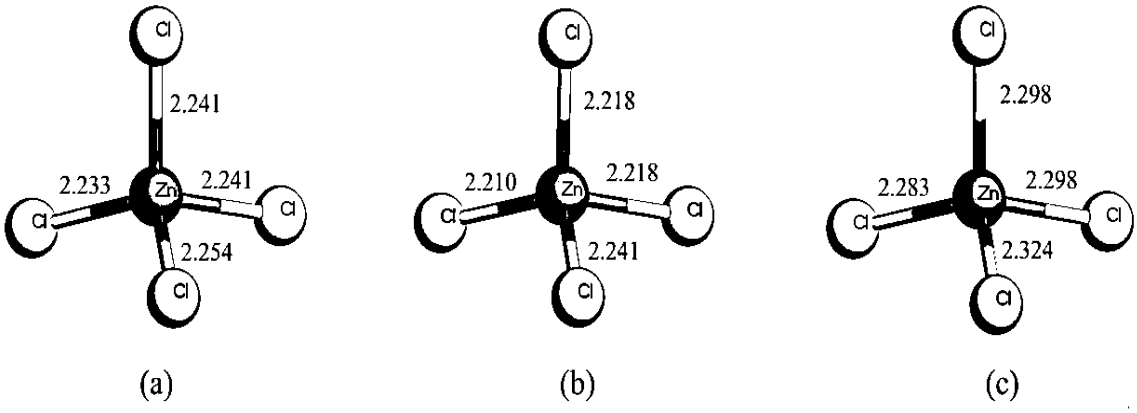


Рис. 6.40. Міжатомні віддалі (в Å) у комплексах $ZnCl_4$: (a)- експериментальні дані [177]; теоретичні розрахунки LDA (b) та GGA(c) [15].

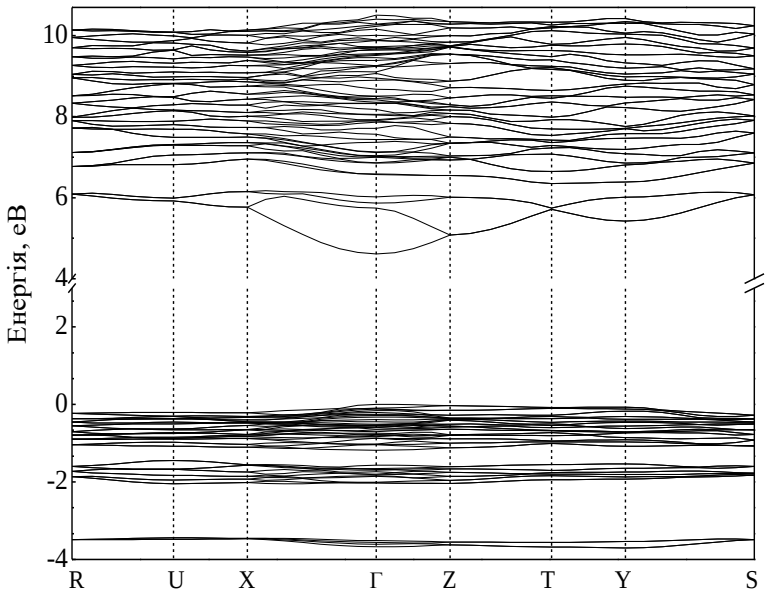


Рис. 6.41. Зонно-енергетична діаграма кристала ТХЦР (GGA-потенціал) [15].

Розрахунки зонно-енергетичної структури та електронного розподілу густини станів кристалів ТХЦР в парафазі визначено на основі самоузгодженого розрахунку в межах теорії функціонала електронної густини з використанням наближення узагальненої градієнтної апроксимації (GGA) у представленні Педью–Бурке–Ернзергофа [268] та наближення локальної густини (LDA) у формі Цеперлі–Алдера [166] і параметризації Педью–Цунгера [269].

Дисперсія енергетичних станів ВЗ у *k*-просторі є слабкою, а ЗП – значною. Поблизу центру зони Бріллюена (точка Г) локалізована область найвищої дисперсії зон. Розраховано найменшу пряму заборонену щілину (точка Г), яка у випадку GGA становить 4,61 еВ та 4,34 еВ у випадку LDA. Ці величини є заниженими, що характерно для розрахунків у формалізмі функціонала електронної густини (рис. 6.41 і 6.42) [15].

Розрахунки у наближеннях GGA та LDA розподілу повної густини станів майже співпадають: розподіл зон в обох випадках залишається однаковим, а енергетичне положення окремих груп зон валентного комплексу змінюється незначно (рис. 6.42).

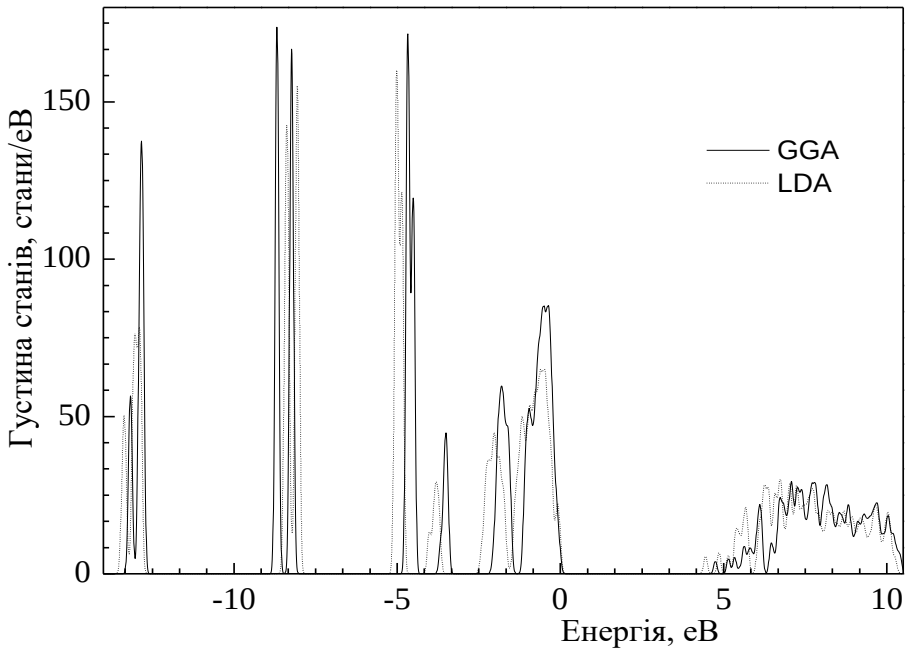


Рис. 6.42. Енергетичний розподіл повної густини станів для кристалів ТХЦР [15].

Метод розрахунку з використання GGA дає краще узгодження теоретичних параметрів ґратки, іонних позицій та значень E_g із експериментальними даними, а отже доцільніше застосовувати його.

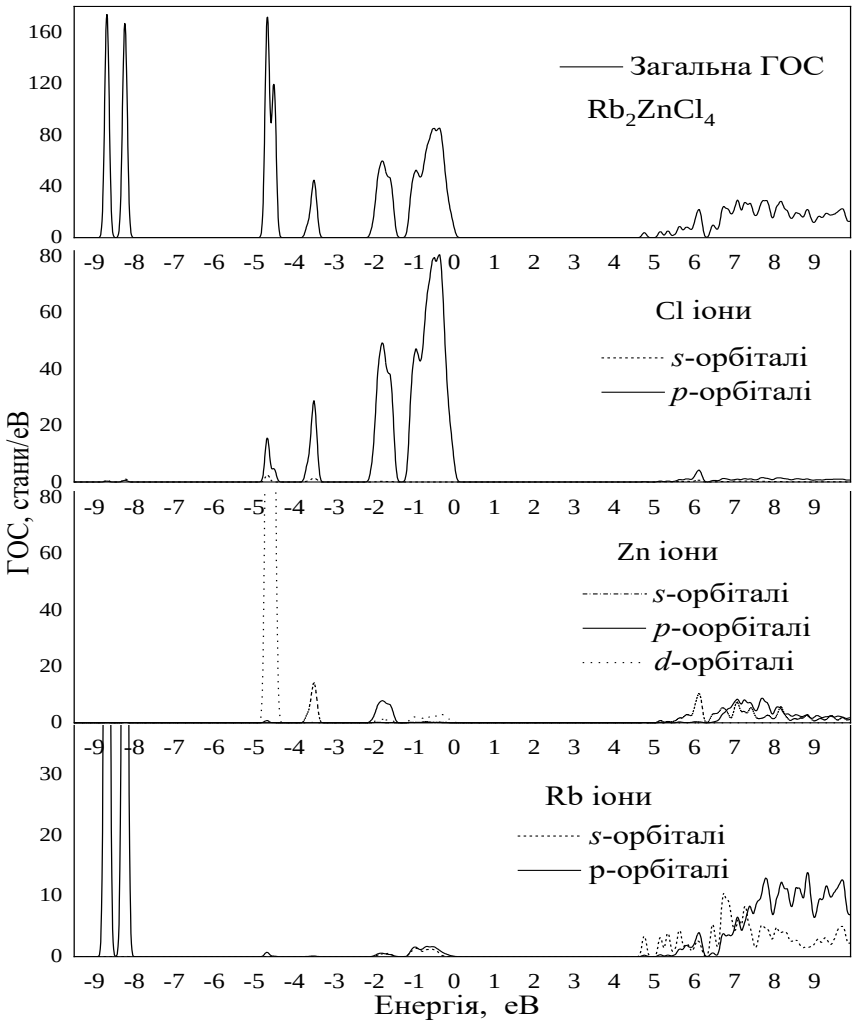


Рис. 6.43. Розподіл повної густини станів та парціальні внески орбіталей окремих іонів для кристала ТХЦР [15].

Для монокристалів Rb_2ZnCl_4 ВЗ складається з окремих вузьких розділених енергетичних підзон: підзона поблизу енергій −13 еВ формується зв'язаними 3*s*-станами Cl, зони 3*p*-станів Cl розділені на три підзони 0÷ –1,0 еВ, –1,2 ÷ – 2,2 еВ, –3,2 ÷ –3,8 еВ (рис. 6.42 і 6.43).

У формування другої області суттєвий внесок дають 4*p* стани Zn, а третьої – 4*s*-стани Zn. Області енергій –8 ÷ –9 еВ сформовані 4*p*-орбіталями рубідію. Вклад *d*-орбіталі Zn у густину станів в області –4,6 еВ є основним. Вершину

валентного комплексу формують *d*-орбіталі Zn, *p*-стани Cl та гібридизовані *sp*-стани Rb (рис. 6.44 і 6.45).

В області 4,61÷6,25 еВ ЗП простежуємо розділені невеликими енергетичними проміжками чотири зони. Найнижча зона провідності пов'язується *s*-станами рубідію, інші підзони ЗП формуються, головно, *s*-орбіталями Rb. Лише у формуванні четвертої підзони більший внесок дають *s*-стани Zn.

В тетраедрі $ZnCl_4$ максимальна заселеність зв'язку Zn–Cl становить 0,56, що може слугувати підтвердженням високої коваленттності зв'язків Zn–Cl. За даними заселеності орбіталей у кристалі Rb_2ZnCl_4 заряд комплексу $[ZnCl_4]$ становить –1,90 (табл. 6.11).

Таблиця 6.11

Атомна заселеність структурних елементів та найкоротших атомних зв'язків, їх довжина і ступінь заселеності в кристалі ТХЦР [15].

Тип	*s*-орбіталі	*p*-орбіталі	Загальна	Заряд (*e*)
Rb	2,11	5,92	8,03	0,98
Zn	0,64	1,07	1,71	0,30
Cl	1,95	5,60	7,55	−0,55

Зв'язок	Заселеність	Довжина (Å)
Zn – Cl (1)	0,56	2,283
Zn – Cl (2)	0,49	2,298
Zn – Cl (3)	0,54	2,324

6.4.2. Оптичні константи кристалів Rb_2ZnCl_4

На основі співвідношень Крамерса–Кроніга розраховані дійсна та уявна частина комплексної діелектричної проникності, а з них спектральні залежності показників заломлення $n(\lambda)$ та поглинання $k(E)$ (рис. 6.44).

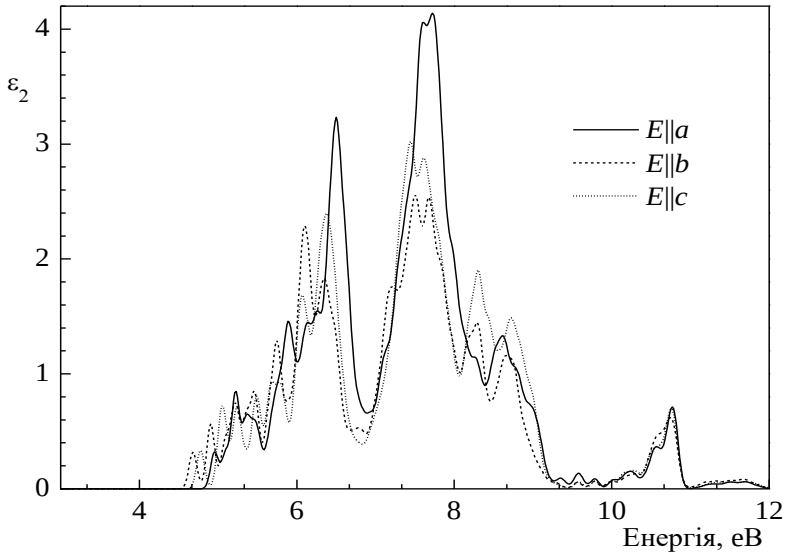


Рис. 6.44. Теоретично розраховані спектри уявної частини діелектричної проникності ε_2 кристала ТХЦР [15].

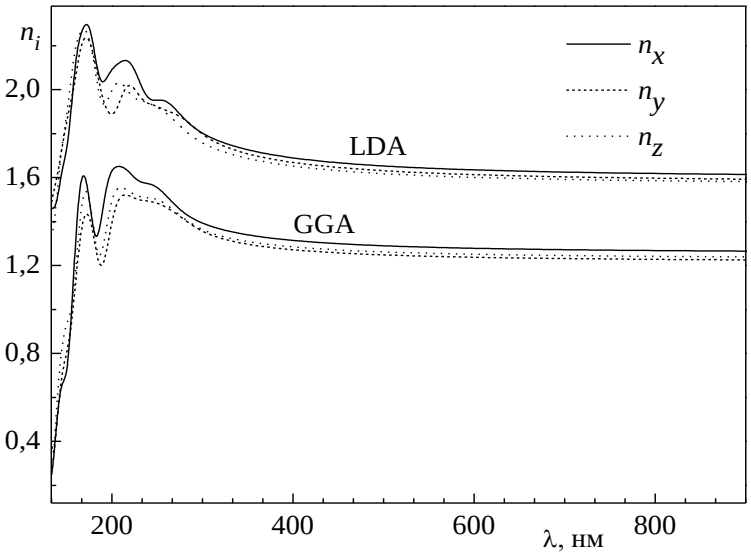


Рис. 6.45. Теоретично розрахована дисперсія показників заломлення $n(\lambda)$ кристала Rb_2ZnCl_4 [15].

Для енергії падаючої світлової хвилі $E \to 0$ ($\lambda \to \infty$) показники заломлення становлять n_x = 1,2562, n_y = 1,2172 і n_z = 1,2308 у випадку GGA та n_x = 1,5995, n_y = 1,5781 і n_z = 1,5678 для LDA (рис. 6.45) [15].

На рис. 6.46 побудувано залежності двопроменезаломлення Δn кристалів Rb_2ZnCl_4.

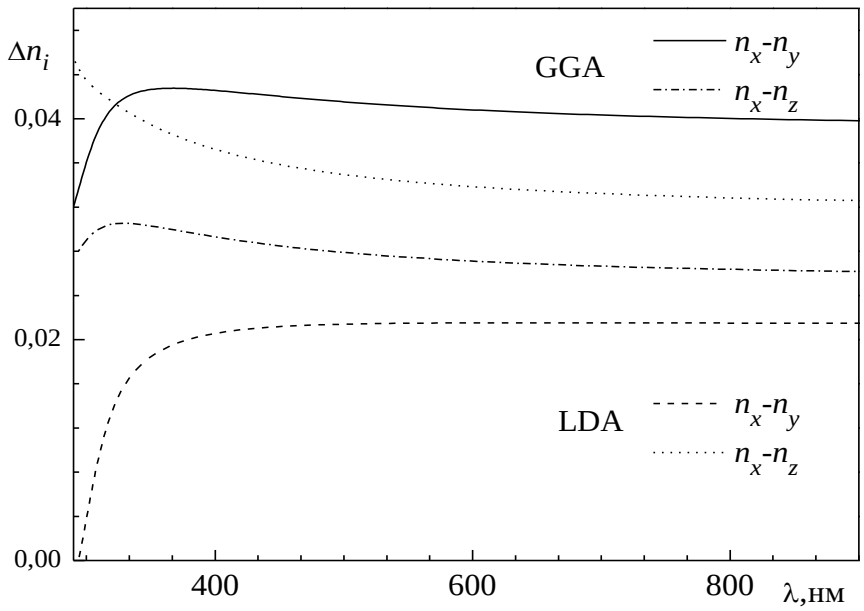


Рис. 6.46. Теоретично розрахована дисперсія двопроменезаломлення $\Delta n(\lambda)$ кристала Rb_2ZnCl_4 [15].

Розраховані спектри поглинання кристала Rb_2ZnCl_4 показано на рис. 6.47. Перша ділянка *A* спектра (E < 7 еВ) сформована оптичними переходами з першої групи ВЗ на чотири нижні підзони ЗП. Друга ділянка *B* спектра (E = 7÷9,5 еВ), яку зокрема можна розділити на дві підобласті 7÷8,5 еВ (*B*') та 8,5÷9,5 еВ (*B*''), формується переходами з двох верхніх груп ВЗ на верхні враховані смуги ЗП, а також переходами із другої групи валентних на чотири нижні зони провідності (в області 7,6÷8,4 еВ). Структура третьої області *C* спектра (E > 10 еВ) утворена переходами із валентної зони енергетичного діапазону – 4,3 ÷ – 4,8 еВ *d*-станів цинку на *p*-стани хлору енергетичного діапазону 5,75÷6,2 еВ, що відповідає четвертій підзоні ЗП.

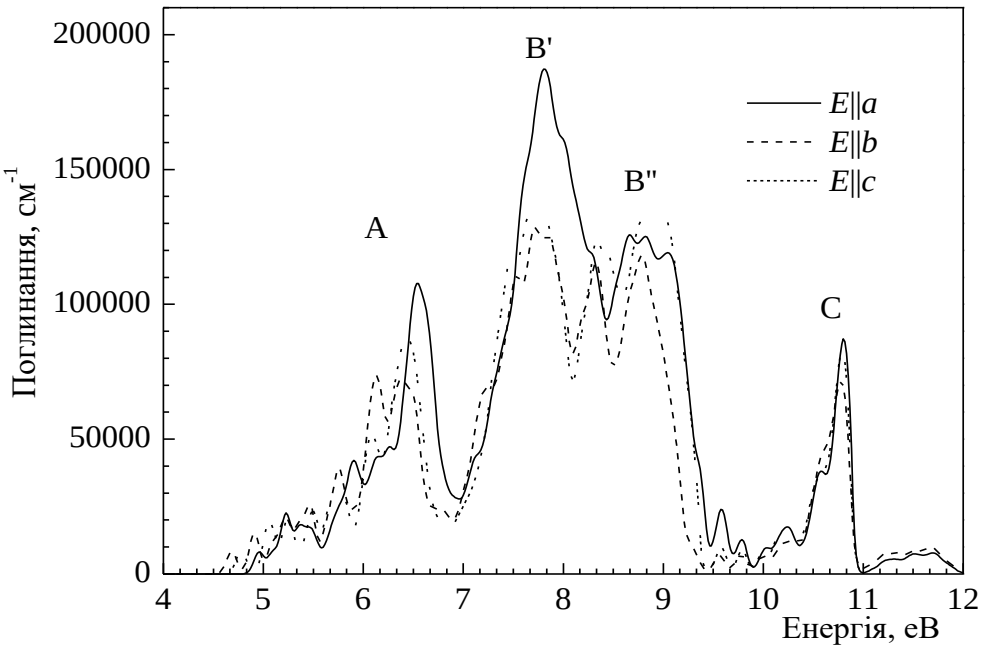


Рис. 6.47. Теоретично розрахована дисперсія поглинання кристала Rb_2ZnCl_4 [15].

6.5. Зонно-енергетична структура та оптичні властивості кристалів $LiNH_4SO_4$

Для кристалів ЛАС α- і β-модифікацій електронну структуру та фізичні властивості розраховано за допомогою методу псевдопотенціалу, з використанням програми CAmbridge Total Serial Package (CASTEP) [169, 267, 333]. Параметри елементарної комірки кристалів та відносні координати їх атомів взято з експериментальних досліджень структури кристалів [223]. На основі умови мінімуму повної енергії кристала проведено оптимізацію параметрів комірки *a*, *b* та *c*. Відмінність менше ніж 5% між оптимізованими і експериментальними параметрами ґратки свідчить про схожість оптимізованої та реальної структури (табл. 6.12) [278, 281].

Аналіз отриманих результатів показав подібність зонних діаграм, отриманих з використанням різних функціоналів: LDA, GGA чи B3LYP, що вказує на коректність опису даними потенціалами досліджуваних систем.

Точки високої симетрії зони Бріллюена (в одиницях векторів оберненої ґратки), по яких проведено розрахунок зонної структури показано на рис. 6.48. Для кристалів α- і β-ЛАС дисперсію енергетичних рівнів оцінено за ефективною масою носіїв заряду, розраховану за апроксимацією параболічним рівнянням (6.12) відповідного енергетичного рівня.

Таблиця 6.12

Експериментальні та розраховані параметри ґратки *a*, *b*, *c* і об'єму *V* кристала α-$LiNH_4SO_4$ [280]

Кристал α-$LiNH_4SO_4$	Експеримент	LDA	GGA
Просторова група	$Pca2_1$	$Pca2_1$	$Pca2_1$
Параметри ґратки: *a* (Å)	10,1930	10,0289	10,5085
b (Å)	4,9967	4,7422	5,0526
c (Å)	17,1270	16,4394	17,2237
c/*a*	1,68027	1,6392	1,63902
c/*b*	3,42766	3,4666	3,4088
Об'єм комірки (Å^3)	872,3	781,9	914,5
Z	8	8	8
Густина (г/см^3)	1,8427	2,0558	1,7576
Кількість атомів у комірці	88,0	88,0	88,0

Часткові атомні заряди, розрахунок яких базується на методі лінійної комбінації атомних орбіталей (ЛКАО), можна проаналізувати на основі заселеності по Міллікену. Природу хімічного зв'язку визначено методом Санчеза-Портала на основі розподілу густини електронів та зарядів Міллікена [283].

Розрахунок іонності зв'язку проведено за рівнянням [336]

$$f_h = 1 - e^{-|Pc - P|/P}, \qquad (6.12)$$

де P – загальна заселеність перекриття усіх типів зв'язків, а P_c – заселеність перекриття зв'язків з ковалентною природою (дорівнює 1 у випадку чисто ковалентного зв'язку). Якщо $f_h = 1$, то маємо іонний зв'язок, а якщо нуль – чистий ковалентний тип зв'язку.

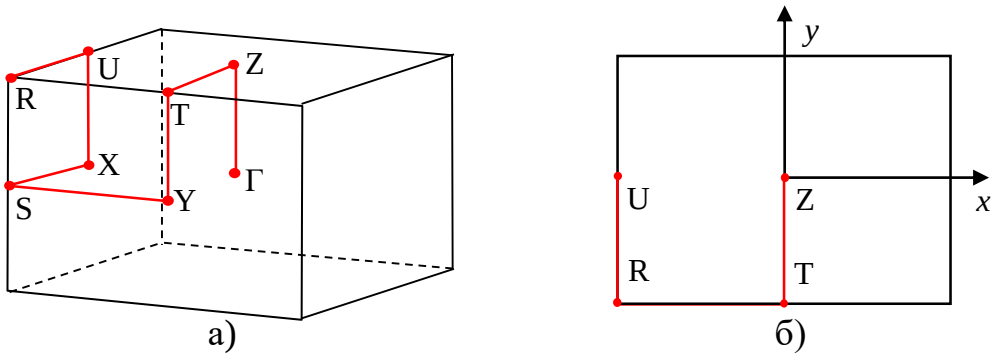


Рис. 6.48. Особливі точки і лінії високої симетрії у першій зоні Бріллюена для кристалів симетрії α-ЛАС: а) загальний вигляд; б) проекція на площину [278].

6.5.1. Зонно-енергетична структура кристалів α-$LiNH_4SO_4$

На рис. 6.49 показано вигляд зонної структури кристала α-$LiNH_4SO_4$, розрахованої з використанням LDA/CA-PZ, GGA/PBE та B3LYP.

Бачимо, що дисперсія у ВЗ та ЗП загалом є слабкою, окрім напрямків Г-Z-T-Y зони Бріллюена зони провідності, де вона є значною. Незначну дисперсію можна пояснити відносно низькою рухливістю дірок через велике значення ширини забороненої зони [280].

Валентна зона складається з розділених забороненими енергетичними щілинами вузьких підзон, рівні яких мають низьку дисперсію. Дана особливість характерна для інших ізоморфних кристалів: K_2SO_4, $RbNH_4SO_4$, Rb_2ZnCl_4, K_2ZnCl_4 [15, 113].

Можна припустити, що фундаментальний край поглинання кристала α-ЛАС пов'язаний з прямими переходами між вершиною ВЗ і дном ЗП в

точці Г зони Бріллюена. Розраховано ширину забороненої зони для GGA/PBE функціоналу (E_g = 5,30 еВ), LDA/CA-PZ функціоналу (E_g = 5,11 еВ) та B3LYP функціоналу (E_g = 7,33 еВ).

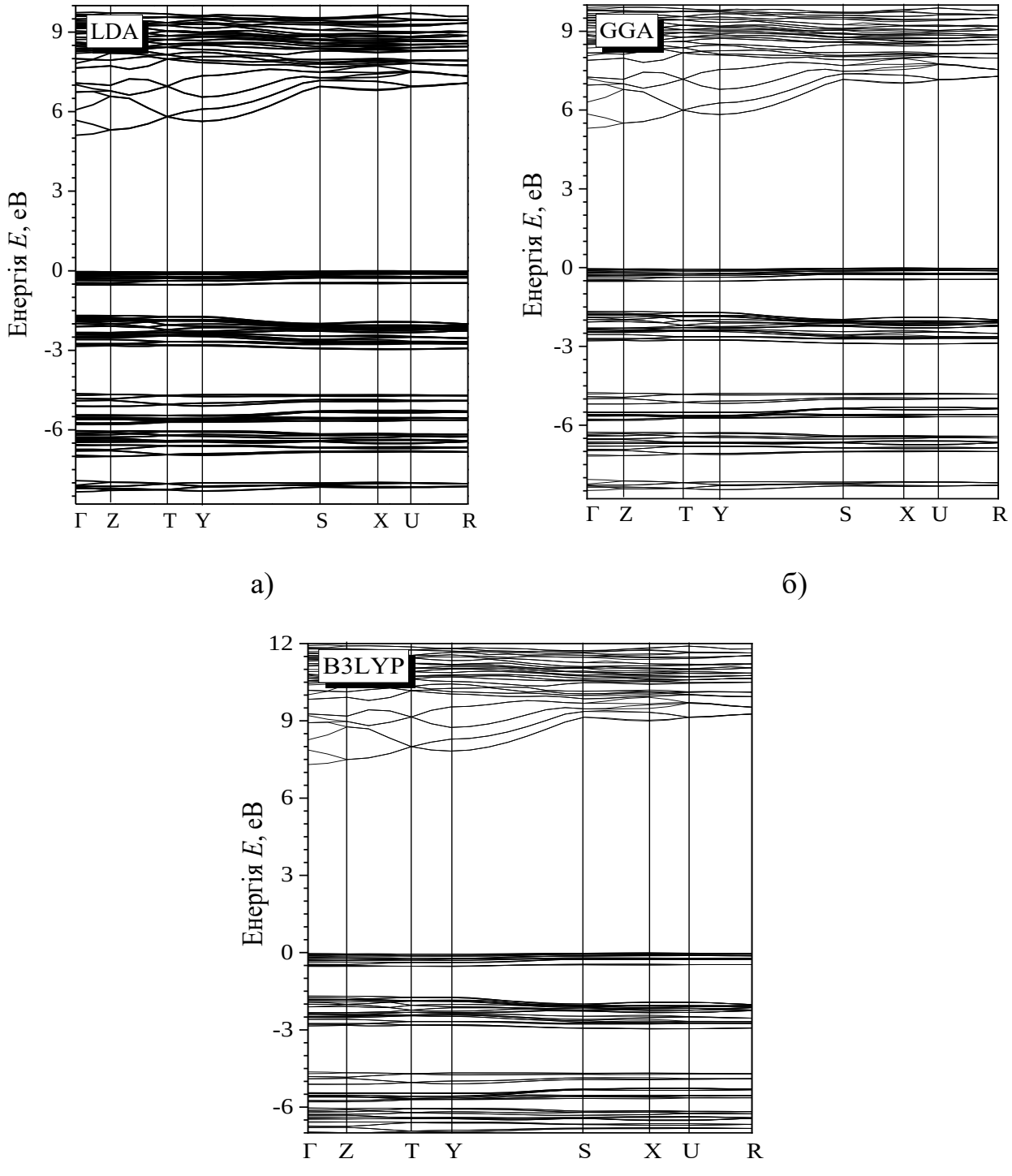


Рис. 6.49. Зонно-енергетична структура кристала α-ЛАС:
а) функціонал GGA/PBE (E_g = 5,30 еВ); б) функціонал LDA/CA-PZ (E_g = 5,11 еВ); в) функціонал B3LYP (E_g = 7,33 еВ) [278, 280].

Для кристала α-ЛАС дві верхні смуги ВЗ (–3 ÷ –1,5 і –0,77 ÷ 0 еВ) сформовані, головно, 2p-електронами атомів кисню з комплексів SO_4^{2-}, з незначним вкладом 3p-станів сірки, 2p-станів азоту та 1s-станів водню. Комплекси SO_4 формують енергетичний діапазон ВЗ від 0 до –5,5 еВ.

Енергетичний діапазоні ВЗ від – 4,2 до –8,7 еВ утворений 3s- та 3p-рівнями S, 2s та 2p-рівнями O, а також 1s-рівнями H, які гібридизовані з 2p-рівнями N. Li дає незначний вклад (низька інтенсивність піків) (рис. 6.50). ВЗ в діапазоні від –4,5 до –8,5 еВ утворена, в основному, станами NH_4^+ груп.

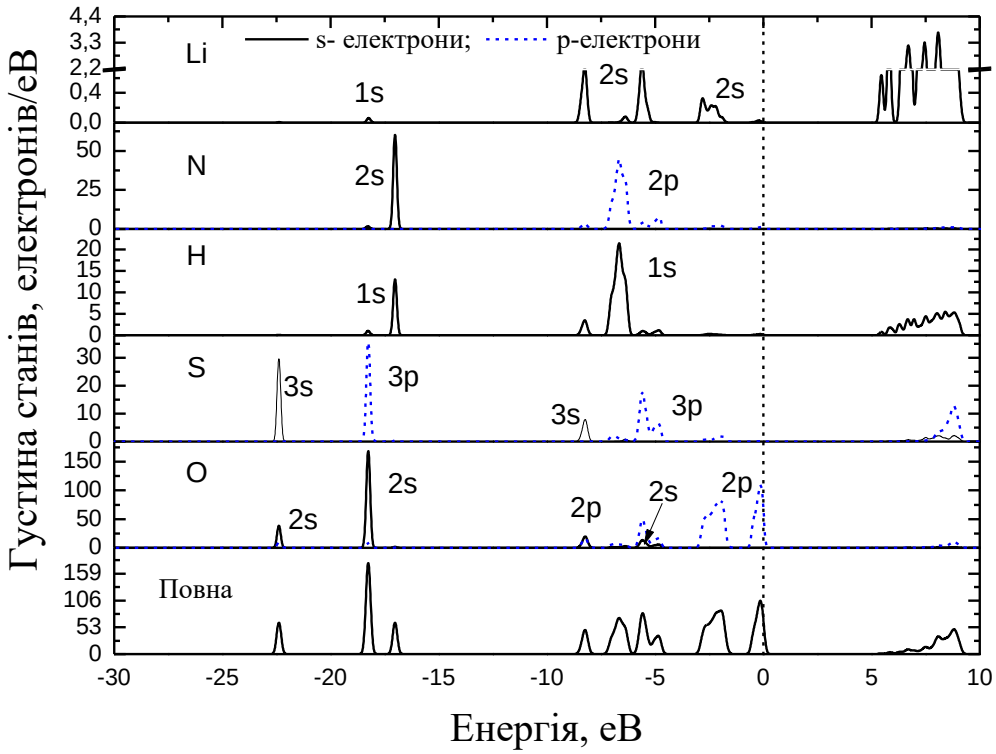


Рис. 6.50. Електронна густина станів для кристала α-$LiNH_4SO_4$ (GGA функціонал) [280].

Міжіонні (SO_4 і NH_4) внески в цих двох діапазонах ВЗ також присутні. Глибоко енергетичні смуги валентної зони від –17 до –18,3 еВ утворені двома однаковими підгрупами, що сформовані 2s-станами азоту і 1s-водню (комплекс NH_4) та 2s-рівнями кисню, гібридизованими з 3p-рівнями сірки (SO_4 комплекс). Енергетичні рівні біля –22,3 еВ утворені головно 3s-станами сірки і 2s-станами кисню, а – 42,3 еВ – електронними

станами атомів літію. Для кристала α-ЛАС дно зони провідності утворене, головно, s-рівнями атомами водню.

Сферичний розподіл електронної густини навколо літію кристала α-$LiNH_4SO_4$ вказує на чистий іонний тип зв'язку між Li та сусідніми атомами кисню та водню. Навколо атомів S та N розподіл електронної густини не є строго сферичним, а спостерігається часткове перекриття електронних хмар з атомами, які з ними межують (атоми H і O). (рис.6.51). Це є підтвердженням домінування сильного ковалентного типу зв'язку між відповідними атомами.

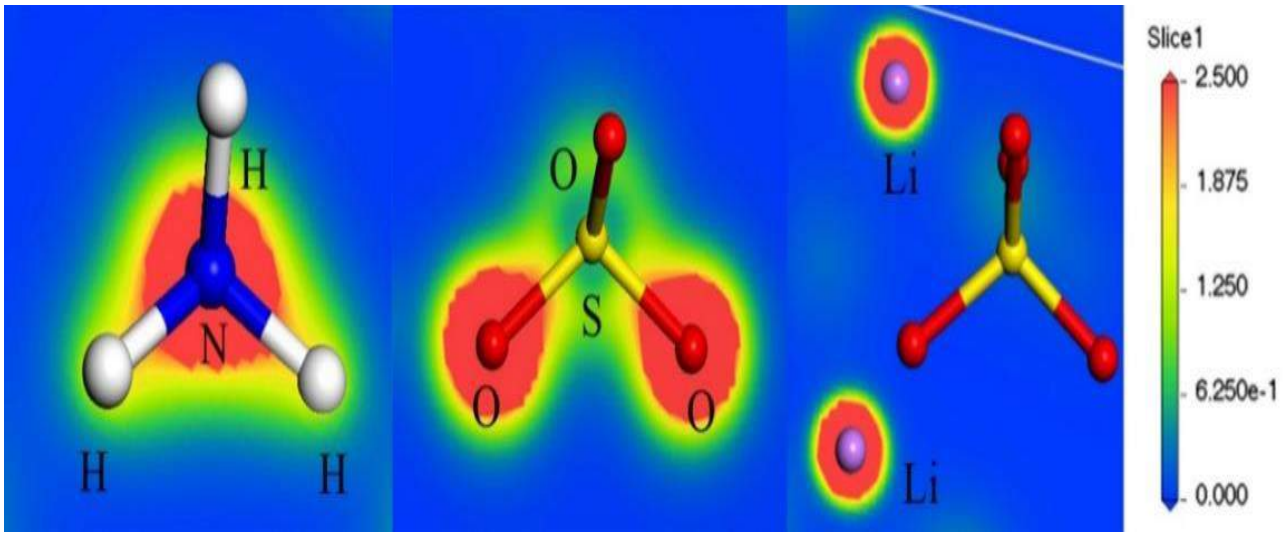


Рис. 6.51. Розподіл електронної густини навколо атомів α-$LiNH_4SO_4$ [280].

Розраховано абсолютні величини зарядів Міллікена, які для сірки становлять 2,48, а для кисню лежать в діапазоні від 0,98 до 1,13. Іонність зв'язку S-O у кристалах α-ЛАС є більшою, ніж у ізоморфних СК та РАС, на що вказує також більші середні відстані S-O (1,47615 – 1,50429 Å) (таблицях 6.13 і 6.14).

Таблиця 6.13

Атомна заселеність структурних компонент (в одиницях заряду протона) кристала α-$LiNH_4SO_4$ (GGA функціонал) [280]

Атом	s-орбіталі	p-орбіталі	Повна	Заряд (e)
S	1,10	2,42	3,52	2,48
O	1,88-1,89	5,11-5,24	6,99-7,13	–0,98 - – 1,13
Li	1,99	0,00	1,99	1,10
N	1,63	4,35	5,98	–0,98
H	0,58	0,00	0,58	0,42

Розрахунки на основі співвідношення (6.12) дали змогу зробити висновок про ковалентний тип хімічного зв'язку для N-H (формує катіонні комплекси NH_4) та S-O (формує аніонні комплекси SO_4) та чисто іонний тип зв'язку для інших атомів (таблиця 6.14).

Таблиця 6.14

Ступінь перекривання заселеності і довжини найкоротших атомних зв'язків у кристалі α-$LiNH_4SO_4$ [280]

Зв'язок	f_h	Довжина зв'язку (Å)	Заселеність
N-H	0,4	1,03995-1,05491	0,62-0,65
S-O	0,5	1,47615-1,50429	0,53-0,60
H-H	1	1,68995-1,72330	–0,07 до –0,06
O-H	0,99	1,73365-2,89074	–0,08-0,09
O-O	0,99	2,43400-2,45140	–0,18 до –0,17
S-H	1	2,79973-2,99626	–0,04 до –0,02
N-O	0,99	2,89036-2,95628	–0,08 до –0,11
Li-O	1	1,95405-2,02007	–0,07-0,03
Li-H	1	2,93900-2,97394	–0,01 до –0,02

6.5.2. Зонно-енергетична структура кристалів β-$LiNH_4SO_4$

Для кристалів ЛАС β-модифікації розрахована величина ширини забороненої зони становить 5,27 і 5,50 еВ для GGA та LDA функціоналів, відповідно (рис. 6.52) [281], що значно менше за експериментально отримані E_g = 6,5 еВ ([191]).

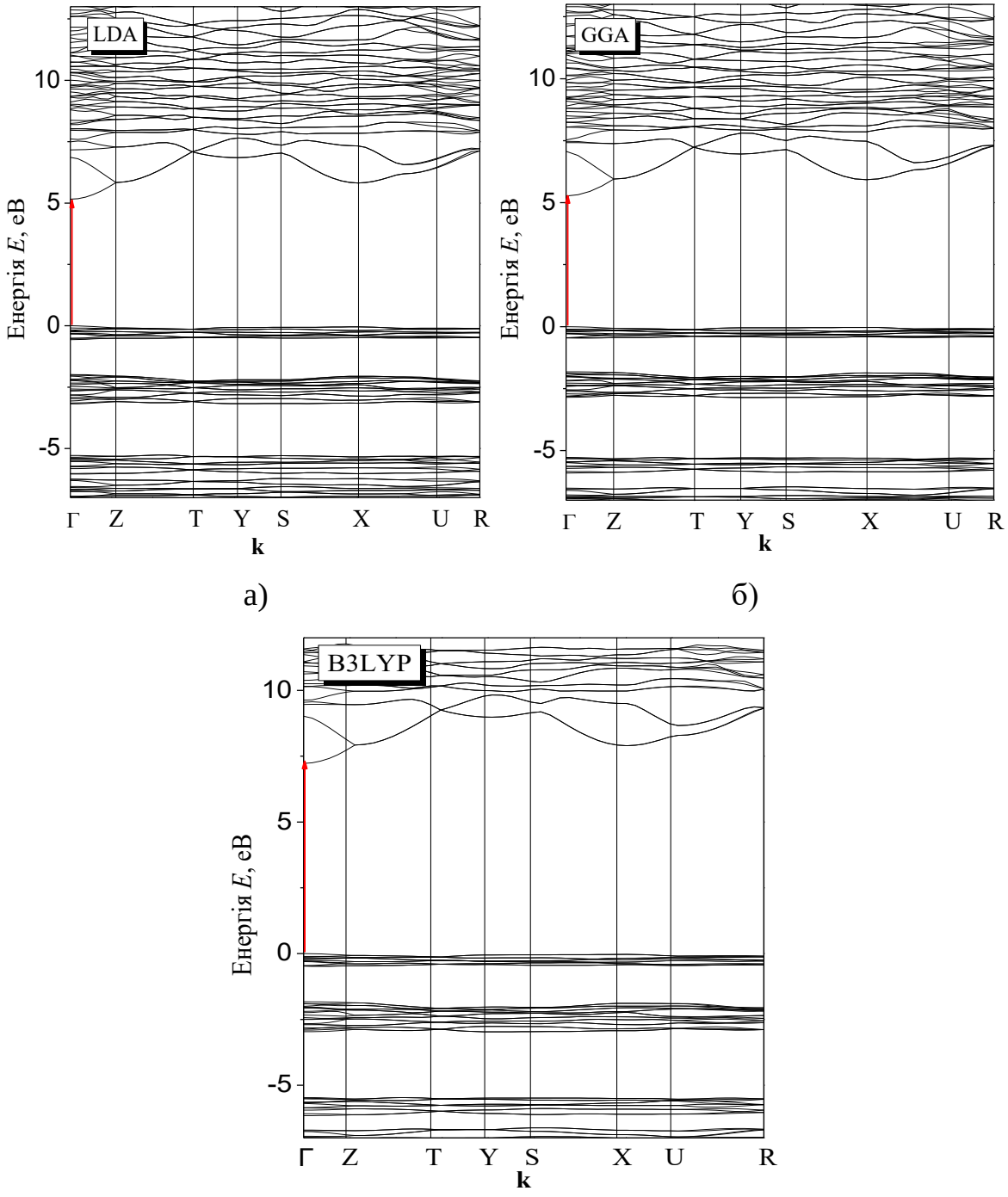


Рис. 6.52. Зонна структура кристала β-ЛАС ((LDA (а), GGA (б), B3LYP (в) функціонали) [281].

Для даних методів розрахунків характерною особливістю є заниження величини забороненої щілини. Розрахунки з B3LYP функціоналу з застосуванням гібридного функціоналу дає значення рівне 7,2 еВ (рис. 6.52, *в*), яке є дещо більше за експериментальне.

Такі розбіжності між експериментальними та розрахунковими даними зумовлені також навністю дефектів у реальних кристалах, а також присутністю додаткових екситонних рівнів поблизу дна зони провідності.

У випадку β-ЛАС заборонена зона є прямого типу (найменша заборонена щілина знаходиться в точці Г зони Бріллюена). Найвищі рівні ВЗ мають слабку **k**-дисперсію, що вказує на велику ефективну масу m^* носіїв заряду ($m^* \approx 4{,}4m_e$), а стани зони провідності володіють більшою дисперсією, особливо його найнижчі рівні ($m^* \approx 0{,}57m_e$) [281].

Розрахунок густини станів (DOS) та їх проекції на окремі орбітальні густини станів (PDOS) для кожного структурного елемента кристала β-ЛАС (рис. 6.53) дозволяє встановити походження енергетичних зон.

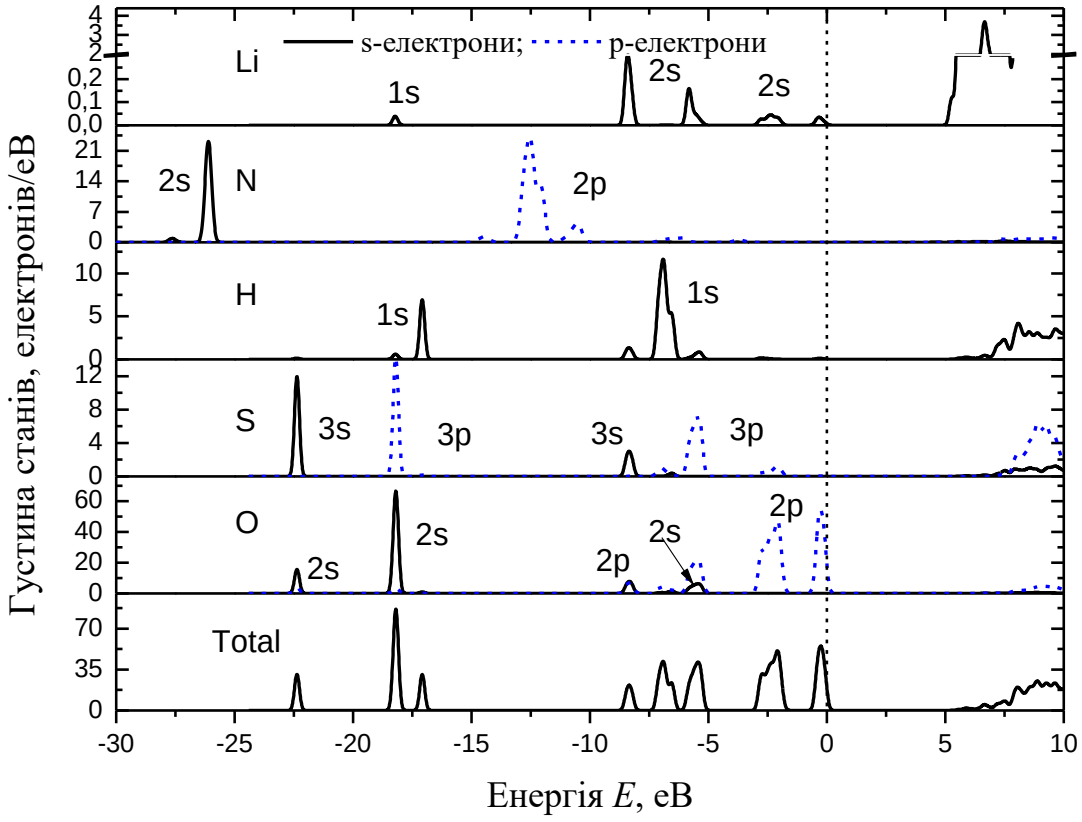


Рис. 6.53. Парціальна та повна густина електронних станів для β-ЛАС [281].

Дно зони провідності формують, в основному, 2s-стани Li. Стани Li 1s локалізовані при енергії приблизно –18 еВ, а стани 2s у ділянці енергій від 0 до –9еВ. 2s-стани азоту формують пік при приблизно –27 еВ, 2p-стани – пік між –12,5 еВ та –10 еВ. Між –9 еВ та –5 еВ розташовані 1s-стани водню. Стани сірки розташовані при –22,5 еВ (3s) та при –18 еВ (3p). При –9 еВ та –6 еВ через гібридизацію зі станами кисню спостерігаємо малий внесок станів 3s та 3p сірки. При –18 еВ (2s-стани) та між –6 еВ та 0 еВ (2s та 2 p -стани) знаходяться основні піки іонів кисню. 2p-станами кисню, головно, сформований верх ВЗ, що складається з двох вузьких підзон розділених вузькою забороненою зоною між –1 та –3 еВ.

Причиною низької інтенсивності піків кисню при –22,5 еВ та при енергіях –9 ÷ –6 еВ є гібридизація зі станами сірки. Можна стверджувати, що валентна зона утворена, головно, 2p-рівнями кисню.

З’ясовано, що тип хімічного зв’язку у комплексах NH_4 та SO_4 кристала β-ЛАС є ковалентним (рис. 6.54). Сферичний розподіл електронної густини для літію з незначним відхиленням поблизу тетраедрів SO_4, і це свідчить про іонний тип зв’язку з іншими атомами. Розподіл електронної густини, атомна заселеність, заряд і довжини зв’язків кристала β-ЛАС вказують на ковалентний тип зв’язку N-H та S-O у тетраедрах NH_4 і SO_4 та на іонний характер зв’язку між іншими атомами структури кристала (табл. 6.15 і 6.16).

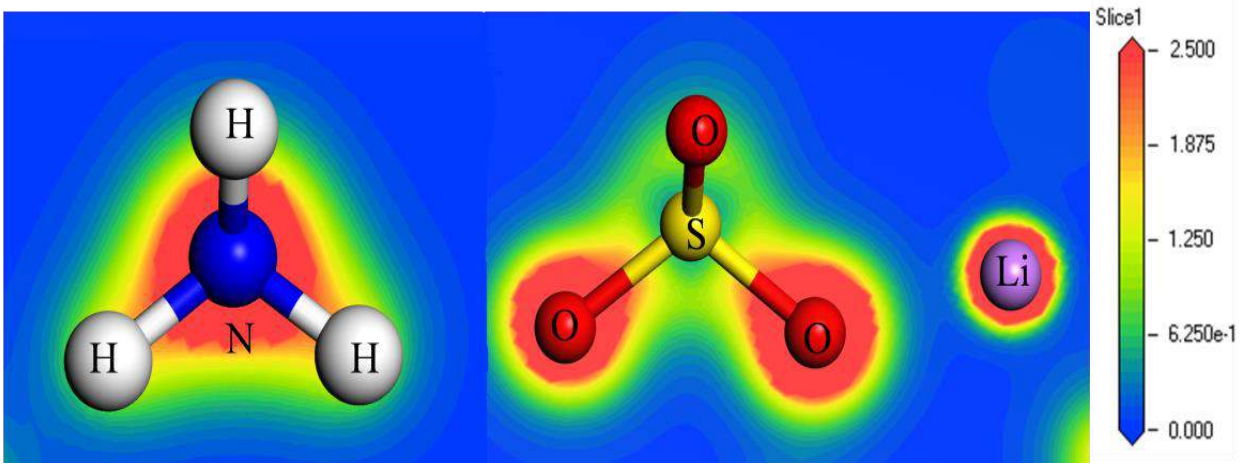


Рис. 6.54. Розподіл електронної густини кристала β-$LiNH_4SO_4$ [281].

Таблиця 6.15

Атомна заселеність структурних компонент (в одиницях заряду протона) кристала α-$LiNH_4SO_4$ (GGA функціонал) [281]

Атом	s-орбіталі	p-орбіталі	Повна	Заряд (e)
S	1,12	2,47	3,58	2,42
O	1,89	5,15	7,04	–1,04
Li	1,99	0,00	1,99	1,01
N	1,66	4,33	5,99	–0,99
H	0,58	0,00	0,58	0,42

Таблиця 6.16

Ступінь перекривання заселеності і довжини найкоротших атомних зв'язків у кристалі α-$LiNH_4SO_4$ [281]

Зв'язок	f_h	Заселеність	Довжина зв'язку (Å)
N-H	0,4	0,66	1,03612
S-O	0,5	0,58	1,47886
H-H	1	–0,07	1,69837
O-H	1	0,01	2,72211
O-O	0,99	–0,17	2,43526
S-H	1	–0,04	2,75831
N-O	0,99	–0,11	2,77924
Li-O	1	0,03	1,98507
Li-H	1	–0,03	2,84854

Отже, кристал ЛАС у α- і β-модифікаціях має дуже подібні електронні структури. Зсув енергетичних 2s та 2p рівнів атомів азоту катіонних комплексів NH_4^+ в сторону нижчих енергій кристалів у β-модифікації можна пояснити більшою стійкість NH_4^+ катіонів і сильнішим хімічним зв'язком. Вплив часткової ізоморфної заміни K → NH_4 спричиняє в основному зміну дна зони провідності та зменшення ширини забороненої зони [292].

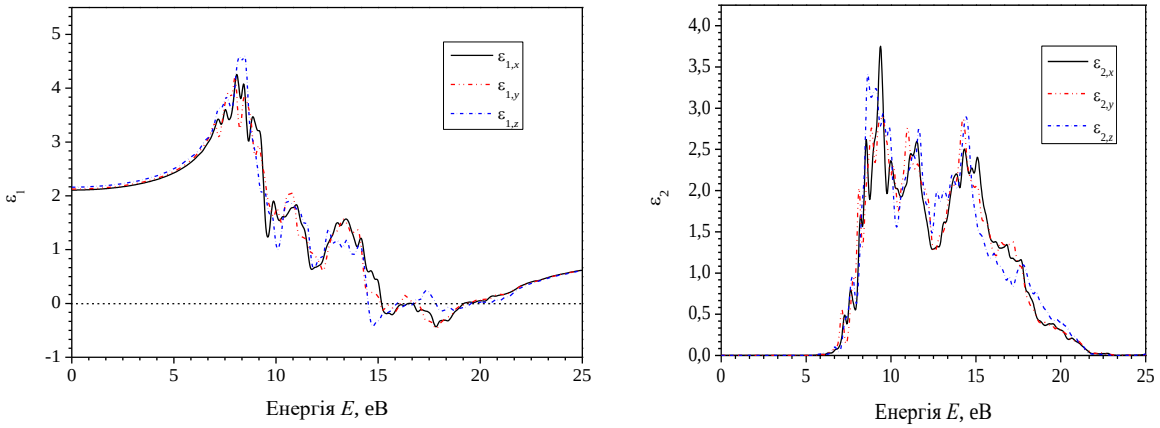
6.5.3. Оптичні властивості кристалів α- та β-$LiNH_4SO_4$

На основі співвідношення Крамерса-Кроніга зі спектра уявної частини $\varepsilon_2(\omega)$ можна отримати дійсну частину $\varepsilon_1(\omega)$ діелектричної проникності (зв'язана з показником заломлення):

$$\varepsilon_1(\omega) = 1 + \frac{2}{\pi}\int_0^{\infty} \frac{\varepsilon_2(\omega')\omega' d\omega'}{\omega'^2 - \omega^2}. \qquad (6.13)$$

Оптичні властивості кристала: показник заломлення $n(\omega)$ та показник поглинання $k(\omega)$, які пов'язані між собою співвідношенням $\boldsymbol{n} = n + ik$, можна розрахувати на основі дійсної $\varepsilon_1(\omega)$ та уявної $\varepsilon_2(\omega)$ частини діелектричної проникності кристала:

$$n(\omega) = \sqrt{\frac{(\varepsilon_1^2(\omega) + \varepsilon_2^2(\omega))^{1/2} + \varepsilon_1(\omega)}{2}}, \; k(\omega) = \sqrt{\frac{(\varepsilon_1^2(\omega) + \varepsilon_2^2(\omega))^{1/2} - \varepsilon_1(\omega)}{2}}. \qquad (6.14)$$

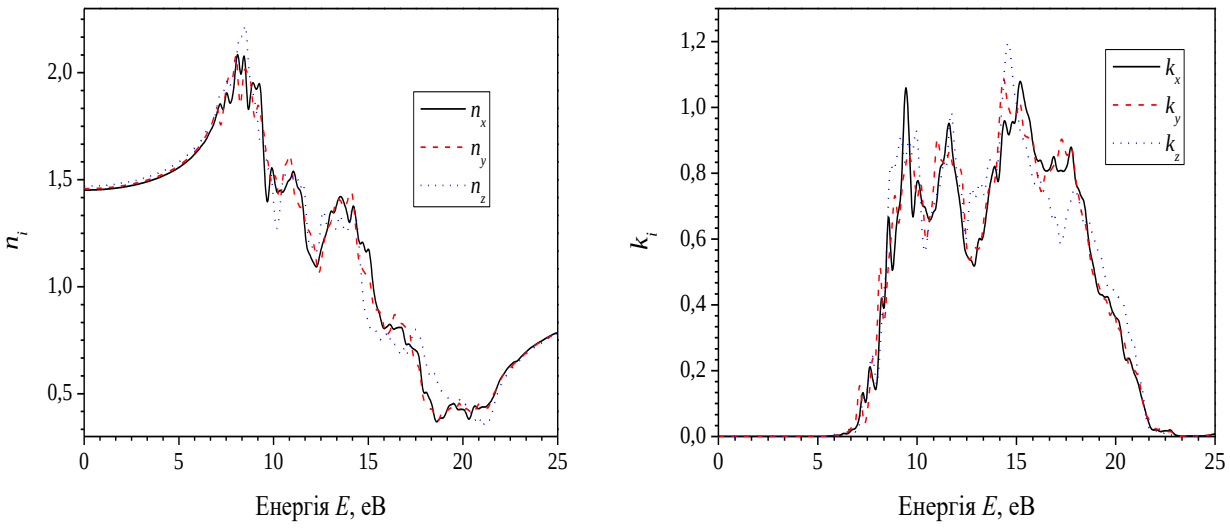


а) б)

Рис. 6.55. Дисперсія дійсної (а) та уявної (б) частини діелектричної функції кристала α-ЛАС (розрахованого з використанням GGA-PBE функціоналу) [280].

Дисперсія дійсної $\varepsilon_1(E)$ та уявної $\varepsilon_2(E)$ складової комплексної діелектричної проникності $\varepsilon(E)$ в області краю власного поглинання α- та β-ЛАС кристалів має значну анізотропію, що корелює з відносно значним

двопроменезаломленням кристалів в видимому діапазоні (рис. 6.55, 6.56 та 6.59).



а) б)

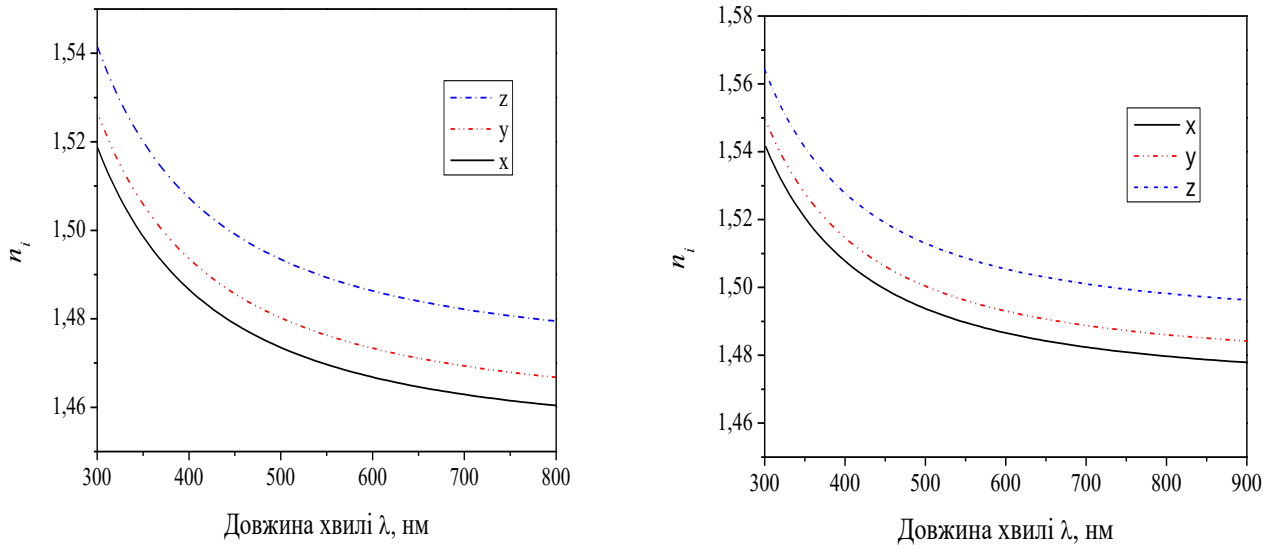
Рис. 6.56. Дисперсія показника заломлення (а) та поглинання (б) для кристала α-ЛАС (розрахованого з використанням GGA-PBE функціоналу) [280].

У досліджуваній ділянці спектра розраховані показники заломлення для обох кристалів мають нормальну дисперсію в усіх напрямків та виконується наступна нерівність: $n_z > n_y > n_x$ (рис. 6.57 та 6.60 а).

Для α-ЛАС кристалів в спектральній ділянці 450–850 нм не виявлено тенденції до перетину дисперсійних кривих $n(\lambda)$ [117], однак експериментально це спостерігається. Це можна пояснити не врахуванням в розрахунках інфрачервоного поглинання кристала (E < 0,4 еВ), яке відповідно до симетрії кристала α-ЛАС також володіє анізотропією.

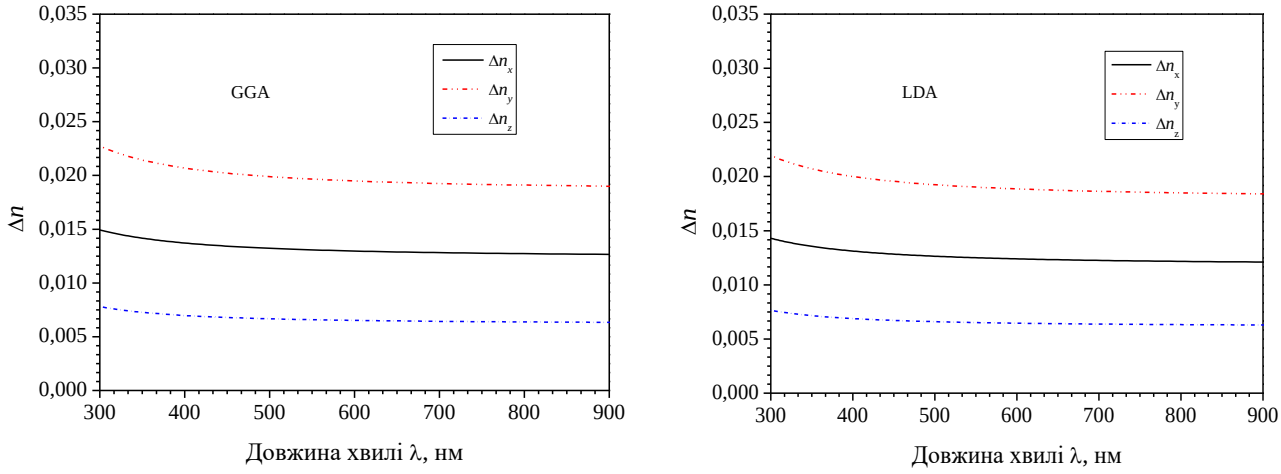
Для β-ЛАС кристалів у ділянці спектру 300-800 нм розраховані криві показників заломлення, як і на експерименті, не перетинаються. Використання теорії DFT для розрахунку спектральних залежностей абсолютних значень показників заломлення є дещо неточним через ймовірну важливу роль некоректно врахованих багатоелектронних ефектів.

Дані обрахунки є коректнішими та точнішими для отримання дисперсії різниці показників заломлення $\Delta n_i = (n_j - n_k)$, (i, j, k = кристалографічні осі), тобто двопроменезаломлення (рис. 6.58 та 6.60, б).



а) б)

Рис. 6.57. Розрахована спектральна залежність показника заломлення розраховані кристала α-ЛАС (GGA (а) та LDA (б) функціонал) [280].

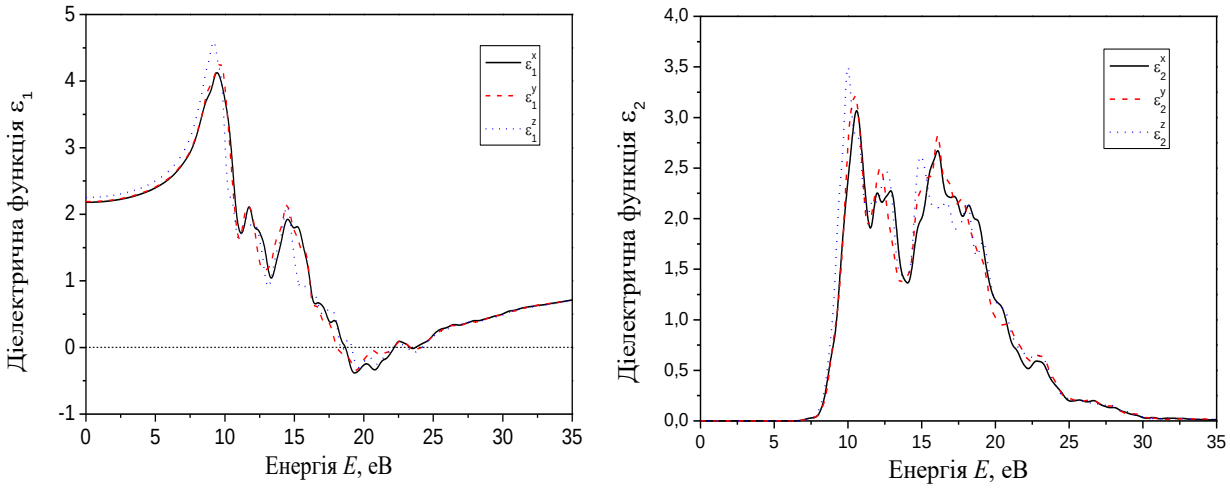


а) б)

Рис. 6.58. Спектральна залежність двопроменезаломлення Δn_i кристала α-ЛАС (розраховано за допомогою GGA (а) та LDA (б) функціоналів) [280].

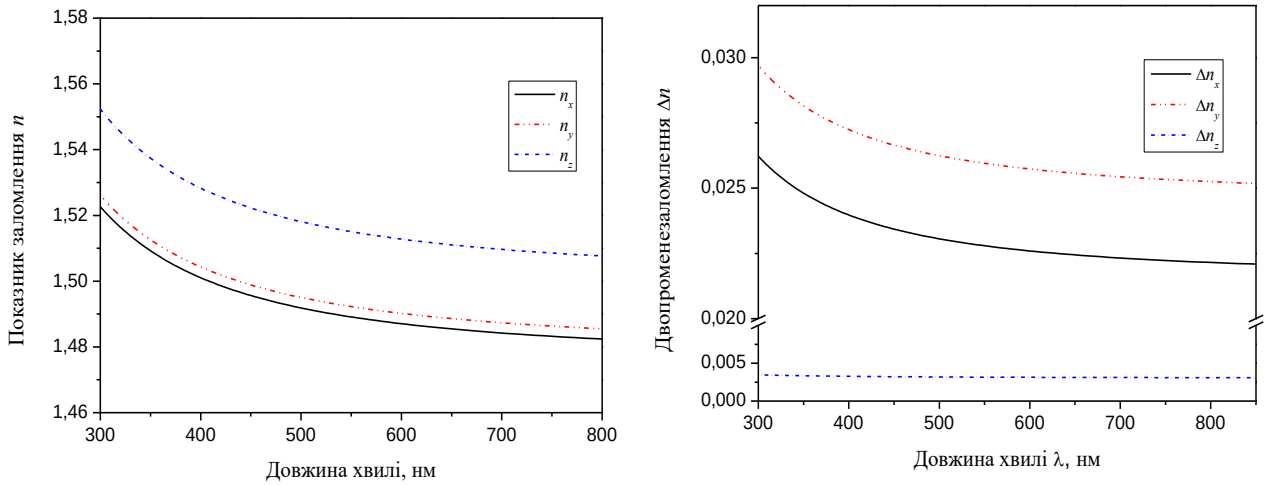
Залежності $\Delta n_i(\lambda)$, розраховані з використанням LDA та GGA функціоналів, практично однакові. Виявлено хорошу узгодженість розра-

хованих значень двопроменезаломлення з експериментально отриманими, особливо в області найкоротших довжин хвиль.



а) б)

Рис. 6.59. Дисперсія дійсної (а) та уявної (б) частини діелектричної функції для кристала β-ЛАС (розраховано з використанням GGA функціонала) [281].



а) б)

Рис. 6.60. Розрахована дисперсія показника заломлення (а) та двопроменезаломлення (б) кристала β- $LiNH_4SO_4$ (GGA функціонал) [281].

6.5.4. Х-променеві дослідження зонної структури кристалів $LiNH_4SO_4$

Вище наведені результати розрахунків зонної структури були підтверджені дослідженнями Х-променевих фотоелектронних спектрів (XPS) та Х-променевих емісійних спектрів (XES) електронної структури кристалів α- та β-ЛАС (рис. 6.61 та рис. 6.65) [280]. Х-променева фотоелектронна спектро-скопія (XPS) дає змогу отримати спектри зовнішніх валентних та внутрішніх (остовних) рівнів кристалів, а Х-променева емісійна спектроскопія (XES) – О $K\alpha$ та N $K\alpha$ смуги ($K \rightarrow L_{II,\,III}$ переходи), що характеризують енергетичний розподіл 2p-станів кисню та 2p-станів азоту, відповідно.

У ХР спектрах кристалів $LiNH_4SO_4$ спостерігається 1s лінії С, що пояснюється адсорбцією з лабораторного повітря на поверхні кристалів вуглеводнів. В результаті бомбардування поверхні кристалів іонами Ar^+ її відносна інтенсивність зачно зменшується (рис. 6.61 та 6.65).

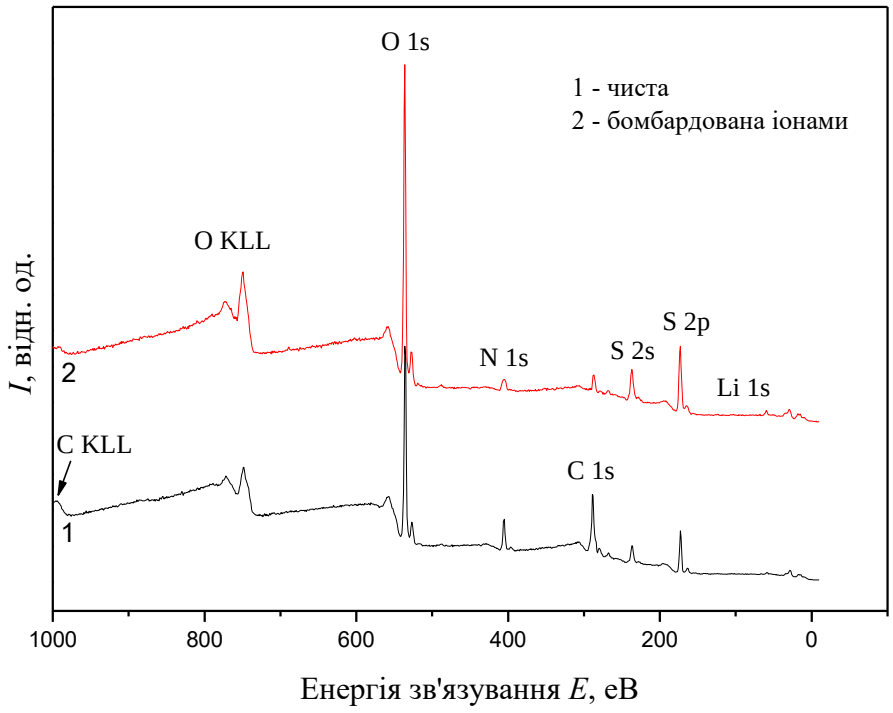


Рис. 6.61. Х-променеві фотоелектронні спектри кристала α-$LiNH_4SO_4$ (1 –чиста поверхня кристала та 2- поверхня кристала опромінена іонами Ar^+) [280].

Для кристалів ЛАС обох модифікацій остовний XPS спектр пов'язаний з атомами Li, N, S та O (рис. 6.62). В табл. 6.17 та табл. 6.18 наведені значення енергії зв'язку остовних електронів кристалів $LiNH_4SO_4$, а також особливості тонкої структури валентної зони. Опромінення поверхні кристала α-ЛАС іонами Ar^+ (час опромінення – 5 хв, енергія іонів – 3,0 кеВ та густина струму – 14 мкА/см^2 в межах наявної експериментальної точності (±0,1 еВ)) не змінює енергії зв'язку остовних електронів атомів Li, S та O, однак для 1s остовних рівнів азоту спостерігається зменшення відносної інтенсивності та значне розширення лінії.

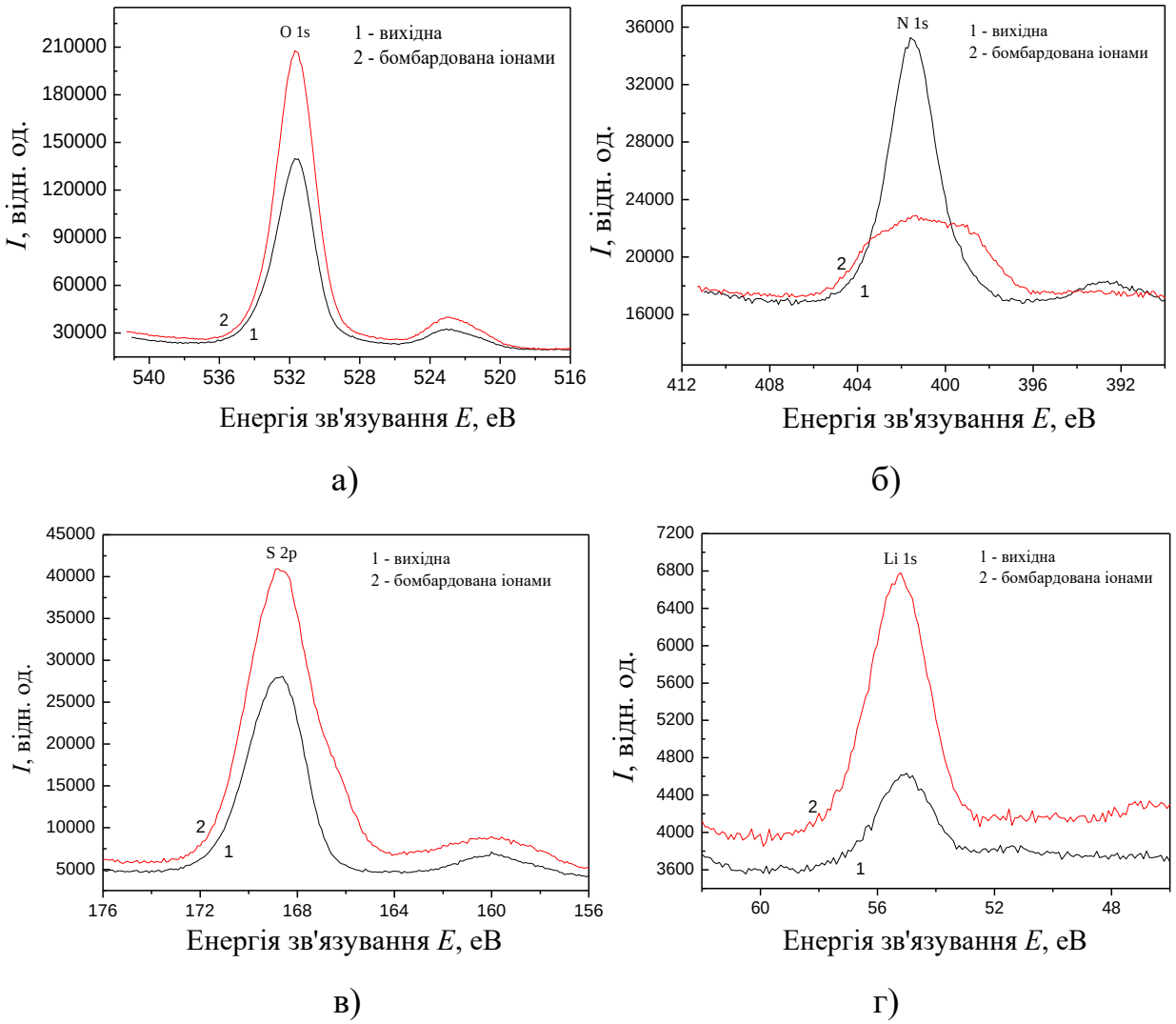


Рис. 6.62. Детальні Х-променеві фотоелектронні спектри остовних рівнів кристала α-$LiNH_4SO_4$ (1 –чиста поверхня кристала та 2- поверхня кристала опромінена іонами Ar^+) [280].

Це можна пояснити вибиванням іонами Ar^+ атомів водню з октаедрів NH_4, і можливою наступною аморфізацією найвищих шарів. Даний ефект виявлено і для інших кисневмісних кристалів [232].

На рис. 6.63 наведено XPS спектри валентної зони α-ЛАС, отримані для чистої поверхні та після бомбардуванням іонами Ar^+. Встановлено, що особливістю валентної зони кристалів ЛАС є наявність чотирьох енергетичних смуг, позначених від A до D, енергетичне положення яких не змінюється і після опромінення поверхні кристала іонами Ar^+ (табл.6.17).

Методом зіставлення спектрів рентгенівської спектроскопії, який зазвичай використовують в XES, встановлено, що вершину валентної зони кристалів $LiNH_4SO_4$ формують, загалом, стани 2p кисню. На прикладі α-$LiNH_4SO_4$ показано, що енергетичні позиції *A*, *B* та *C* спектру XPS валентної зони узгоджуються з теоретичними розрахунками зонної-енергетичної структури, загальної та парціальної густини станів 2p електронів кисню, а також експериментально підтверджено основний внесок станів 2p N в формуванні нижньої частини ВЗ (рис. 6.50 та 6.64).

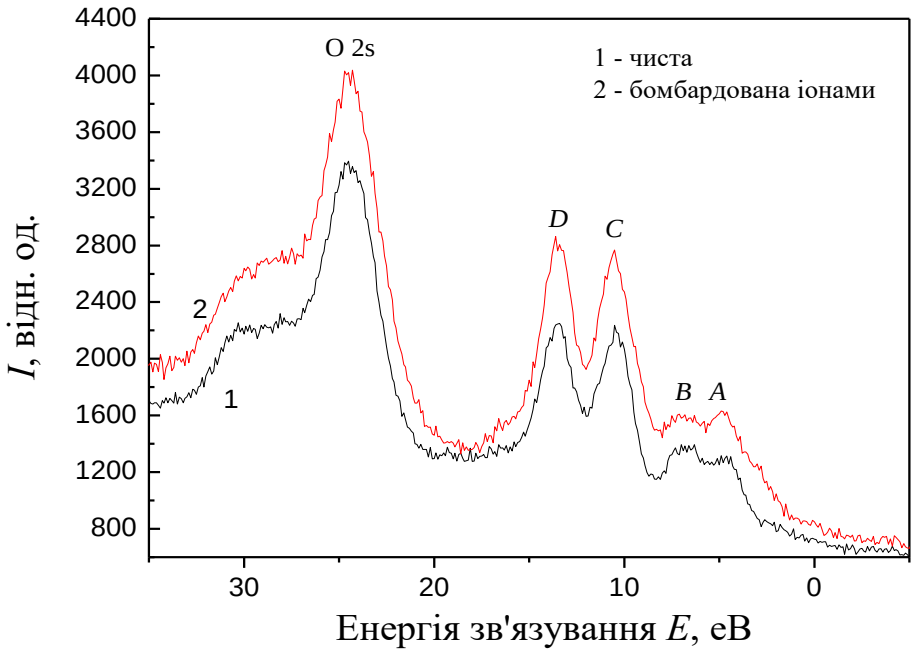


Рис. 6.63. Детальні Х-променеві фотоелектронні спектри валентної зони кристала α-$LiNH_4SO_4$ (1– чиста поверхня кристала та 2– поверхня кристала опромінена іонами Ar^+ [280].

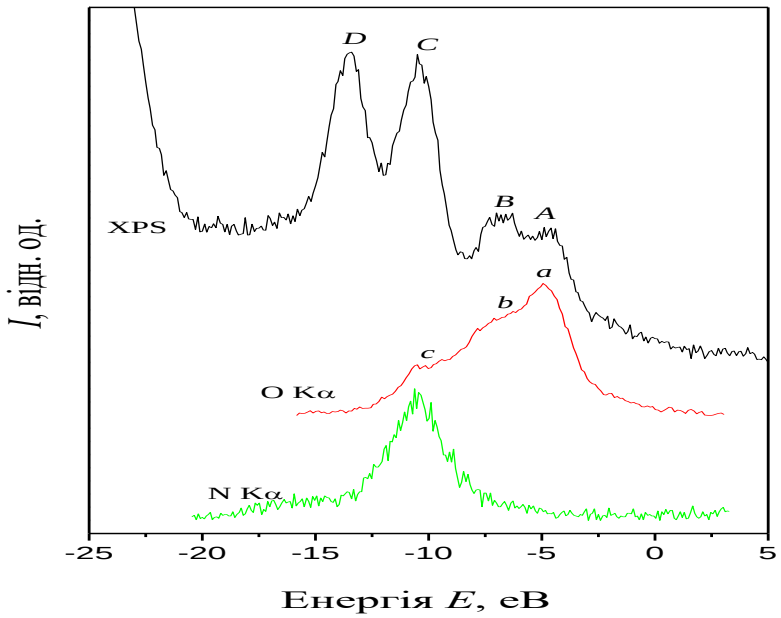


Рис. 6.64. Енергетичне порівняння Х-променевих фотоелектронних спектрів валентної зони та Х-променевих емісійних спектрів O Kα та N Kα смуги кристала α-$LiNH_4SO_4$ [280].

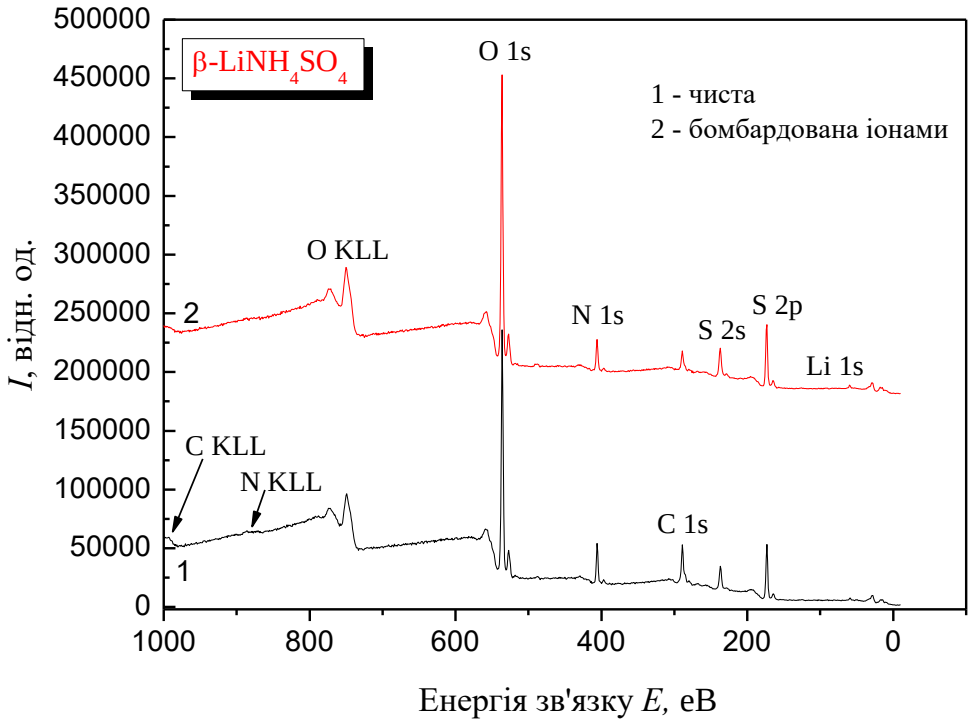


Рис. 6.65. Х-променеві фотоелектронні спектри кристала β-ЛАС (1 –чиста поверхня кристала та 2- поверхня кристала опромінена іонами Ar^+) [281].

Таблиця 6.17

Енергії зв'язування (±0,1 еВ) для остовних рівнів електронів та особливості ВЗ чистого та бомбардованого іонами аргону кристала α-ЛАС [280]

Остовні рівні (валентна зона)	α-$LiNH_4SO_4$ (чиста поверхня)	α-$LiNH_4SO_4$ (опромінена іонами Ar^+ поверхня)
Валентна зона (особливості *A*, *B*, *C* та *D*)	3,7; 5,8; 9,4; 12,6	3,8; 5,9; 9,6; 12,5
O 2s	23,4	23,3
Li 1s	54,1	54,2
S 2p	167,8	167,7
S 2s	531,6	531,5
N 1s	400,4	399,8
O 1s	530,4	530,5

Таблиця 6.18

Енергії зв'язування (±0,08 еВ) для остовних рівнів структурних елементів та особливості тонкої структури XPS спектрів ВЗ чистого та бомбардованого іонами аргону кристала β-ЛАС [281]

Остовні рівні (валентна зона)	β-$LiNH_4SO_4$ (чиста поверхня)	β-$LiNH_4SO_4$ (поверхня бомбардована іонами Ar^+)	α-$LiNH_4SO_4$ (чиста поверхня)
Валентна зона (особливості *A*, *B*, *C*, та *D*)	3,74; 5,75; 9,50; 12,55	3,76; 5,82; 9,57; 12,48	3,7; 5,8; 9,4; 12,6
O 2s	23,40	23,38	23,4
Li 1s	54,06	54,14	54,1
S 2p	167,71	167,78	167,8
S 2s	231,65	531,61	231,6
N 1s	400,49	399,54	400,4
O 1s	530,53	530,66	530,4

Результати Х-променевих спектроскопічних досліджень вказують на рівність ефективних зарядових станів атомів, які формують сполуки ЛАС *α*- та

β- модифікацій, а отже на подібність хімічного зв'язку у цих кристалах (табл. 6.18).

6.5.5. Кристал $LiNaSO_4$

Діаграми енергетичних зон кристала $LiNaSO_4$ побудовані для структури зон Бріллюена, яка показана на рис. 6.66.

Оптимізовані значення параметрів елементарної комірки з використанням функціоналу GGA майже співпадають з експериментальними, а отримані з допомогою LDA є дещо меншими (максимальне відхилення координат 0,183 Å) (табл. 6.19).

Валентна зона кристала $LiNaSO_4$ володіє низькою дисперсією, що характерно для кристалів групи $ABSO_4$, що підтверджує відносно слабкий хімічний зв'язок між атомами, що її утворюють (рис. 6.67). Для ділянок Г–А, К–Г та Г–М найнижчих рівнів зони провідності характерна максимальна дисперсія $E(\mathbf{k})$ [290].

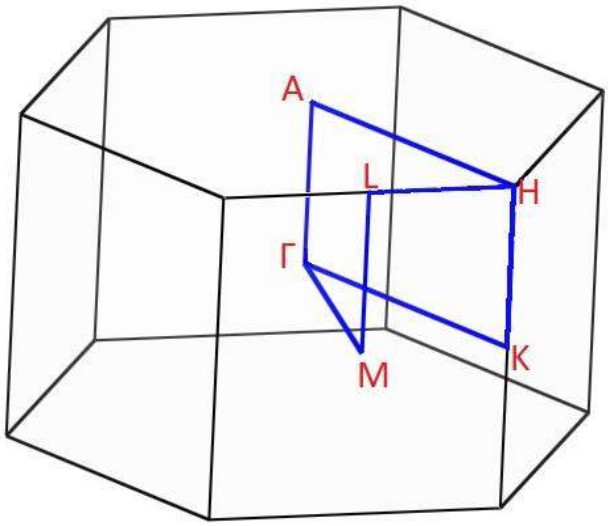
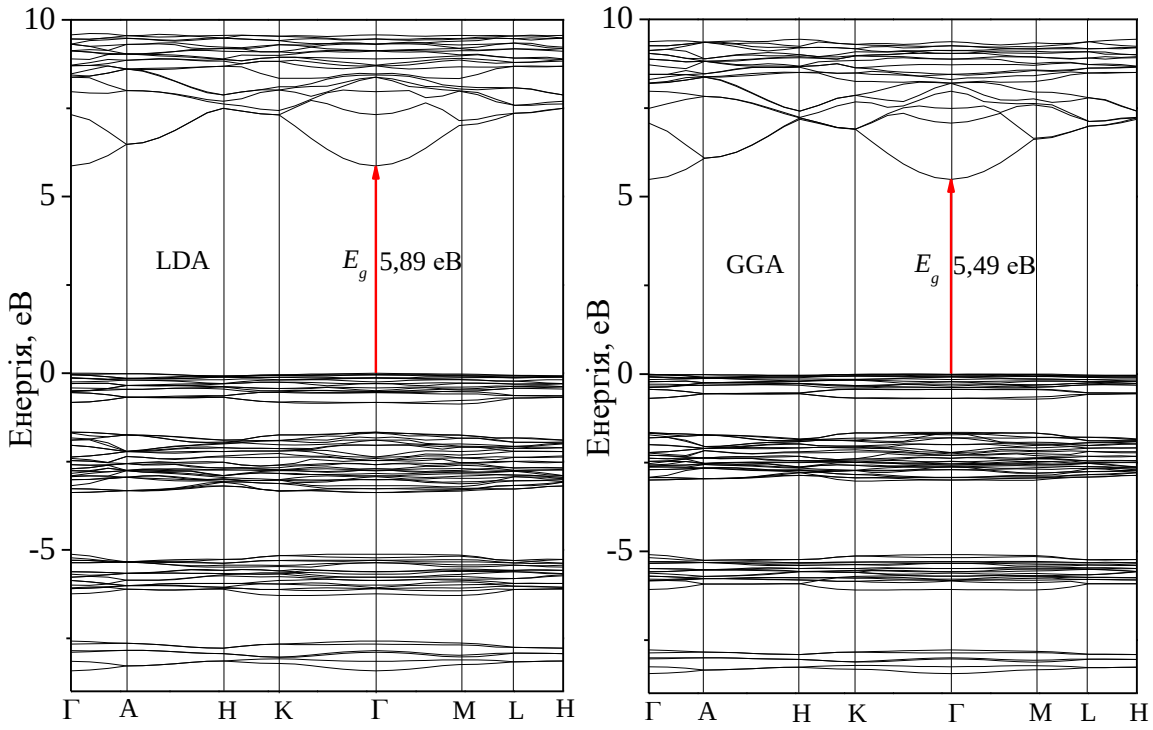


Рис. 6.66. Спеціальні точки зони Бріллюена для кристала $LiNaSO_4$ [290].



а) б)

Рис. 6.67. Зонно-енергетична структура для кристала $LiNaSO_4$ (розрахована з використанням функціоналів LDA (а) та GGA (б)) [290].

Встановлено, що тип забороненої зони кристала $LiNaSO_4$ є прямий (рис. 6.67). Розраховані значення ширини ЗЗ E_g = 5,89 еВ (LDA) та E_g = 5,49 еВ (GGA) корелюють з експериментально отриманими за піком фотолюмінесценції E_g = 5,1 еВ [290].

Таблиця 6.19

Експериментальні та розраховані з перших принципів параметри та об’єм елементарної комірки кристала ЛНС [290]

Параметри елементарної комірки	Розрахунок		Експеримент	Відхилення від експериментальних даних	
	GGA	LDA		GGA	LDA
$a = b$, Å	7,6190	7,4459	7,6299(2)	–0,1%	–2,4%
c, Å	9,8490	9,7027	9,8597(2)	–0,1%	–1,6%
c/a	1,3116	1,3031	1,2922	–1,5%	–0,9%
Об’єм V, Å^3	495,1294	465,8624	497,09(3)	–0,4%	–6,3%

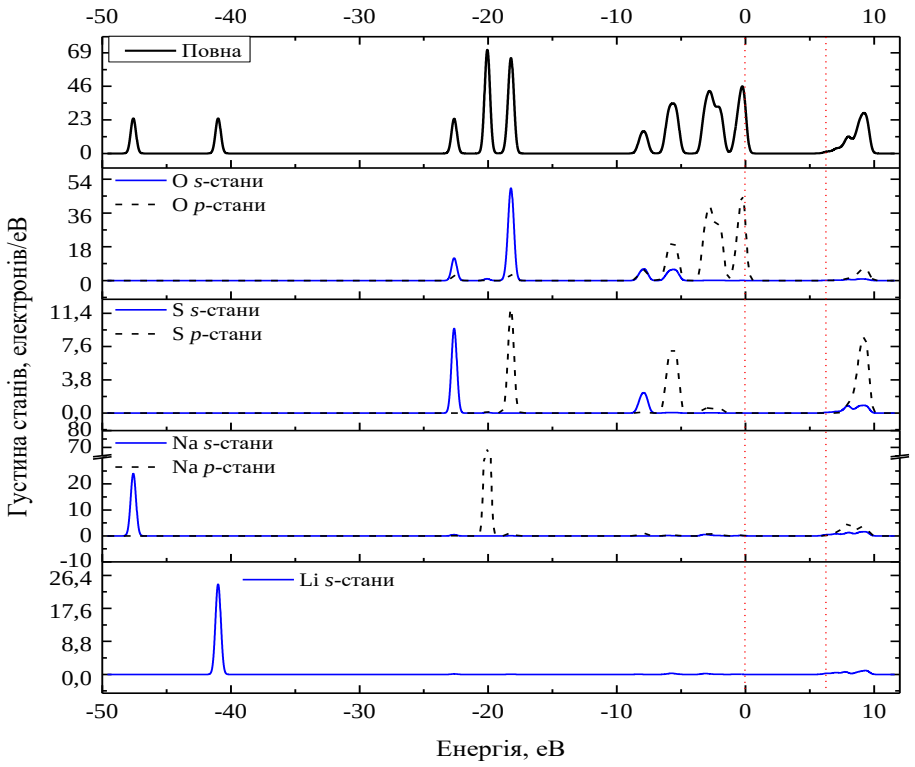


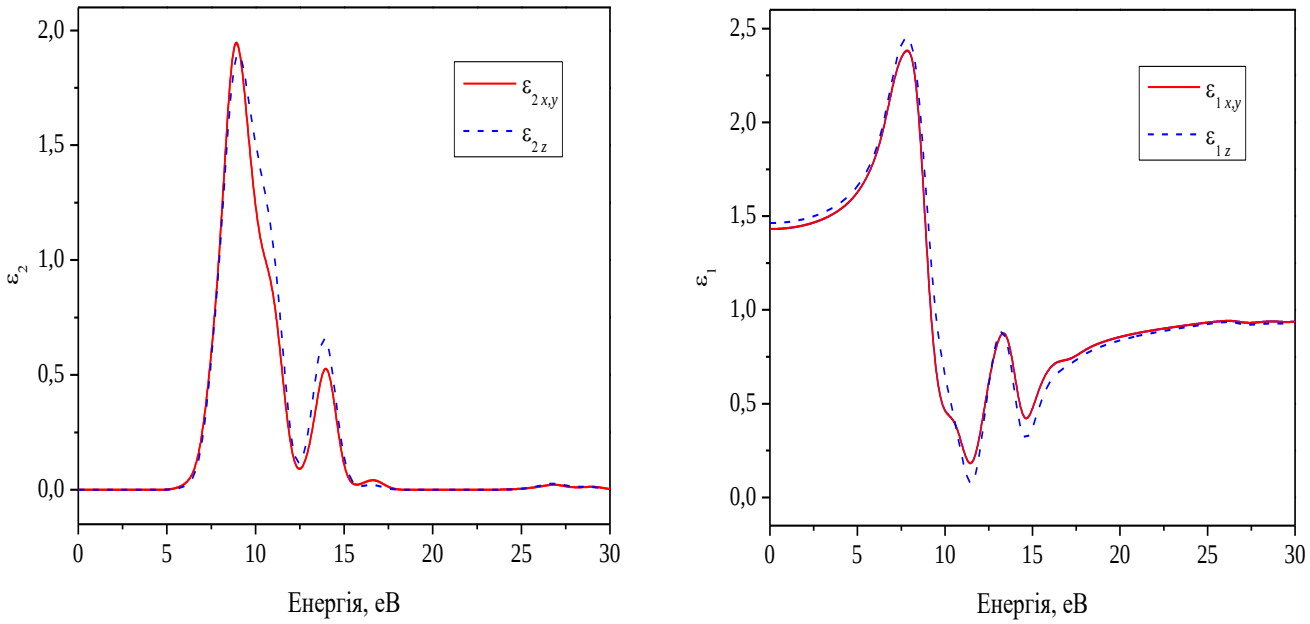
Рис. 6.68. Розподіл густини електронних станів для кристалів $LiNaSO_4$ [290].

Для кристала $LiNaSO_4$ проведено енергетичний розподіл повної густини електронних станів і парціальні густини станів для атомів (рис. 6.68). Верхні рівні валентної зони (від –3,8 до 0 еВ) в основному сформовані *p*-електронами кисню аніонних комплексів $(SO_4)^{2-}$. Енергетичні рівні ВЗ в діапазоні від –8,5 до –5 еВ утворені як *p*-станами кисню, так і, в значній мірі, *s*-станами кисню та *s*- і *p*-станами сірки.

Діапазон енергій валентної зони від –17,5 до –20,5 еВ розбитий на дві підзони. Одна підзона утворена, головно, *s*-рівнями О гібридизованими з *p*-рівнями S (катіонні комплекси $(SO_4)^{2-}$), а інша – *p*-станами Na. Основний вклад у формуванні рівня енергії поблизу –22,5 еВ вносять *s*-стани сірки та кисню, а рівнів –41 еВ та –47,5 еВ – *s*-стани літію і натрію, відповідно.

Літій та натрій (*s*-стани) формують дно зони провідності, а сірка, кисень та натрій (*p*-стани) – рівні енергій ЗП вище $E > 6$ еВ.

Для монокристала $LiNaSO_4$ розраховано уявну $\varepsilon_2(\omega)$ та дійсну $\varepsilon_1(\omega)$ частини діелектричної функції (рис. 6.69), і на їх основі отримано спектральну залежність показників заломлення (рис. 6.70).



а) *б*)

Рис. 6.69. Дисперсія уявної (а) та дійсної частин діелектричної функції кристала $LiNaSO_4$, розрахованих за допомогою GGA [290].

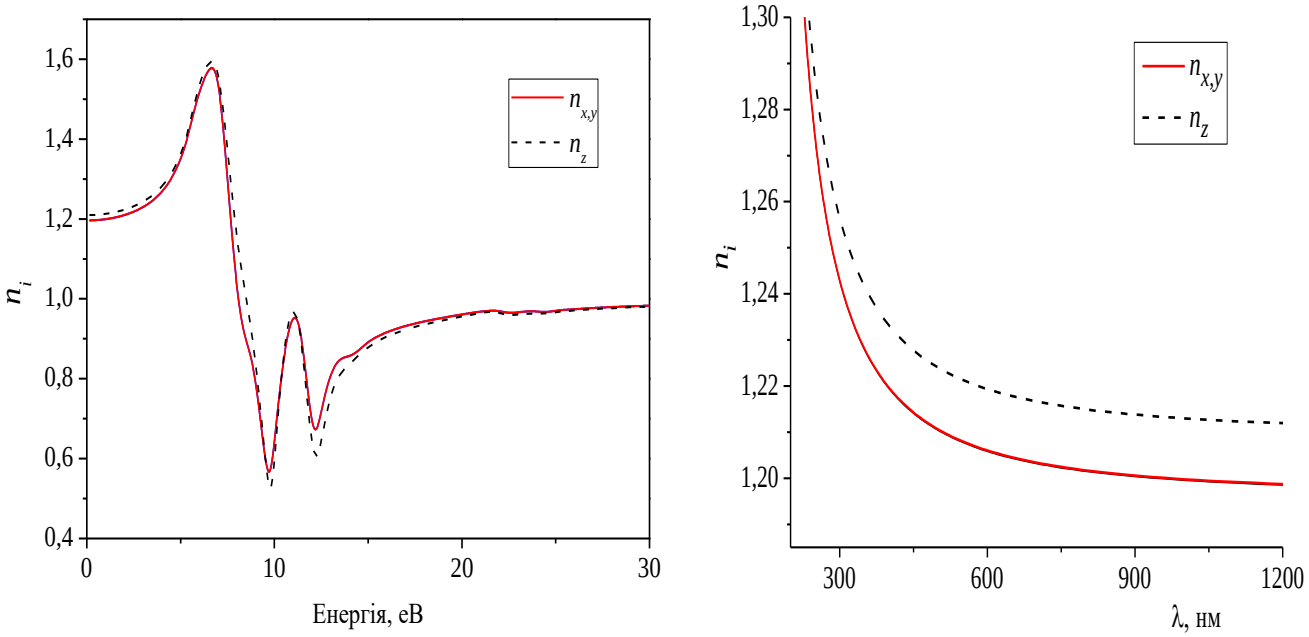


Рис. 6.70. Спектральна залежність показника заломлення кристала $LiNaSO_4$ (розраховано за допомогою GGA) [290].

Таблиця 6.20

Величини дисперсії двопроменезаломлення кристала $LiNaSO_4$

	Розрахунок		Експеримент	
	450 нм	750 нм	450 нм	750 нм
$d(\Delta n_i)/d\lambda$, нм$^{-1}$	$-8{,}8\cdot10^{-5}$	$-1{,}7\cdot10^{-5}$	$-5{,}5\cdot10^{-5}$	$-2{,}5\cdot10^{-5}$

Теоретично розраховані значення показників заломлення в середньому на 8% є менші від експериментальних, що пояснюється не врахуванням в розрахунковій програмі CASTEP від'ємного внеску інфрачервоного поглинання в кристалі. Характер поведінки отриманої дисперсії показників заломлення $n_{x,y}(\lambda)$ та $n_z(\lambda)$ кристала $LiNaSO_4$ для видимої ділянки спектра збігається з експериментальними значеннями [291], а також підтверджується співвідношення $n_z > n_{x,y}$. Величини $d(\Delta n_i)/d\lambda$ є практично однаковими (табл. 6.20).

На основі порівняльного аналізу оптико-електронних параметрів цілої низки кристалів групи сульфатів (рис. 6.71) встановлено, що зменшення значень ширини забороненої зони відповідає збільшенню показника заломлення (значний розкид даних пов'язаний з використанням для порівняння значень E_g, отриманих різними методами розрахунку з різними наближеннями).

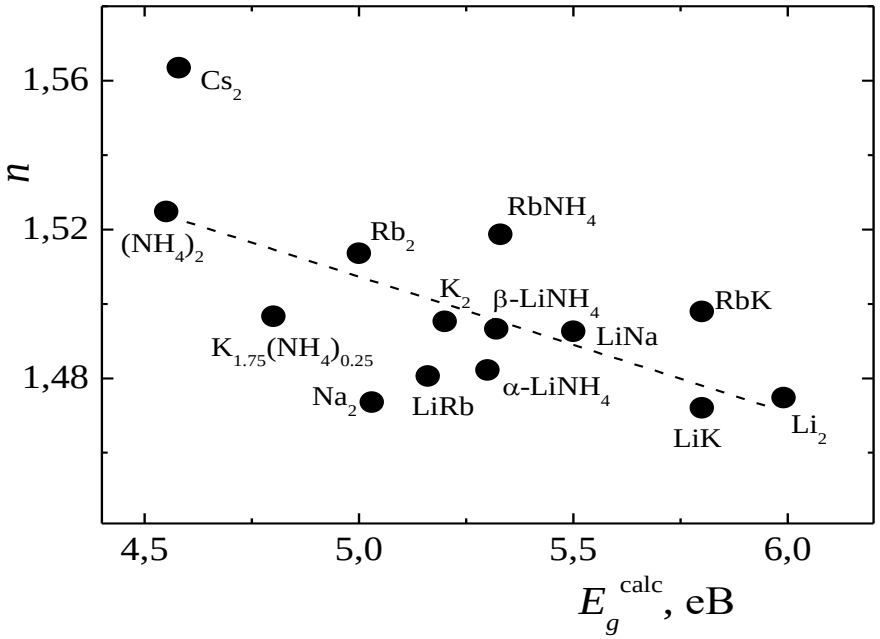


Рис. 6.71. Залежність показників заломлення від ширини забороненої зони кристалів сульфатів [290, 292].

РЕЗУЛЬТАТИ І ВИСНОВКИ З РОЗДІЛУ 6

1. Проведено розрахунок зонно-енергетичних структур монокристалів сульфатів та цинкатів: $RbKSO_4$, $RbNH_4SO_4$, $(NH_4)_2SO_4$, $LiNaSO_4$, K_2SO_4, $LiNH_4SO_4$ (α та β – модифікацій), Rb_2ZnCl_4 та K_2ZnCl_4. 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. Розраховані найменші прямі заборонені щілини кристалів становлять:
   - 5,80, 5,33, 4,55 і 5,2 еВ для кристалів $RbKSO_4$, $RbNH_4SO_4$, $(NH_4)_2SO_4$ і K_2SO_4, відповідно;
   - 4,61 еВ і 4,34 еВ для кристала Rb_2ZnCl_4 у випадку LDA та GGA та функціоналів, відповідно;
   - 4,55 еВ для кристала K_2ZnCl_4;
   - 5,11 еВ, 5,30 еВ та 7,34 еВ для α-ЛАС кристала у випадку LDA, GGA та B3LYP функціоналів, відповідно;
   - 5,49 еВ та 5,89 еВ для кристала $LiNaSO_4$ у випадку GGA та LDA функціоналів, відповідно.
2. Проведено розрахунок повної та парціальної густин електронних станів та з'ясовано природу основних енергетичних груп:
   - для кристалів сульфатів $RbKSO_4$, $RbNH_4SO_4$, (K_2SO_4), $(NH_4)_2SO_4$, $LiNaSO_4$ та $LiNH_4SO_4$ вершина валентної зони утворена, головно, зв'язувальними *p*-орбіталями сірки і кисню, а дно зони провідності формують, головно, *s*, *p*-рівні Li, H, Na, K, NH_4 та Rb, гібридизовані з *p*-рівнями сірки та кисню. Це вказує на те, що фундаментальне оптичне поглинання зумовлено передусім внутрішньоаніонними переходами;
   - для кристалів хлороцинкатів K_2ZnCl_4 та Rb_2ZnCl_4 вершину валентного комплексу, головно, формують *p*-стани атома хлору (притому виявлено незначну гібридизацію *pd*- станів атомів хлору та цинку). Наступні енергетичні стани ВЗ зумовлені станами атомів хлору та цинку. Комплекси

$ZnCl_4$ спричиняють перший рівень у зоні провідності з високим ступенем *sp*-гібридизації. За вищих енергій спостерігаємо широку енергетичну смугу, яка спричинена *p*- і *d*-станами калію (K_2ZnCl_4) або *s*- і *p* -станами рубідію (Rb_2ZnCl_4) та малою гібридизацією атомів цинку та хлору.

3. Встановлено, що всі рівні валентної зони кристалів досить плоскі, 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) спостерігається найвища дисперсія.
4. Проведені Х-променеві фотоелектронні та емісійні дослідження електронної структури кристалів $LiNH_4SO_4$ підтвердили результати теоретичних розрахунків зонної структури.
5. Досліджено ІЧ-спектри відбивання механічно вільних і одновісно навантажених кристалів СА та ЛАС в спектральній ділянці 800…1700 $см^{-1}$ для різних напрямів поляризації світла та прикладання тиску. На їх основі за дисперсійними співвідношеннями Крамерса-Кроніга розраховано дисперсійні і баричні залежності оптичних констант (показник заломлення *n*, дійсна ε_1 та уявна ε_2 частини діелектричної проникливості) та параметри ІЧ спектроскопії (частоти поздовжніх ω_{LO} і поперечних ω_{TO} коливань, константа загасання γ і сила осцилятора *f*) механічно вільних та одновісно навантажених кристалів. Для кристала СА виявлено три смуги відбивання (968–986 $см^{-1}$ та 1141–1154 $см^{-1}$ сформовані коливаннями тетраедра SO_4, а 1440–1446 $см^{-1}$ – коливаннями тетраедра NH_4), для кристала ЛАС – дві, які зміщені у сторону більших енергій (1210–1214 $см^{-1}$ та 1455–1476 $см^{-1}$). Вплив одновісних тисків на структуру кристала проявляється у зміні інтенсивності та частоти головних смуг відбивання, що характеризують коливання тетраедричні остовів NH_4 і SO_4. Значніші баричні зміни як по інтенсивності так і по енергетичному зміщенню виявлені для смуги, що є відповідальною за коливання тетраедра SO_4.
6. Проведено порівняння спектральних залежностей показників заломлення та двопроменезаломлення механічно вільних та механічно навантажених

кристалів, одержаних за результатами зонно-енергетичних розрахунків та під час експериментальних вимірювань. Теоретично розраховані значення добре відтворюють характер експериментальних дисперсійних змін, а незначні відмінності можна пояснити наявністю дефектів у реальних кристалах, а також неврахуванням у розрахунках від'ємного внеску поглинання кристала в ІЧ−спектральному діапазоні (E < 0,4 еВ) в експериментальні зачення показників заломлення в області прозорості кристала (0,5–5,0 еВ).

7. Розраховано довжину і ступінь заселеності найкоротших атомних зв'язків та атомну заселеність складових структурних компонент для кристалів $LiNH_4SO_4$ (α та β – модифікацій) та Rb_2ZnCl_4. Розподіл електронної густини з перекриттям електронних хмар, атомна заселеність, заряд і довжини зв'язків вказують на 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.

Розділ 7. Можливості практичного застосування діелектричних кристалів на основі їх кристалооптичних властивостей

7.1. Температурно-спектрально-баричні діаграми інверсії знака двопроменезаломлення кристалів

На даний час виявлено і досліджено десятки кристалів з ІЗД, для яких побудовано температурно−спектральні діаграми інверсії знака двопроменезаломлення, тобто набору точок температур і довжин хвиль, для яких двопроменезаломлення $\Delta n_i = 0$. Такі кристали запропоновано використовувати для задання реперних точок в інтервалах температур від 4,2 до 800 К та області спектра від 250 до 1200 нм. Під впливом жорсткої радіації, термооброблення, низькотемпературного старіння матеріалу та, особливо, зовнішніх полів, точка ІЗД змінює своє положення по шкалі температур та довжин хвиль. За величиною такого зміщення досліджувані кристали можна розділити на два класи: зі слабкою та сильною баричною залежністю спектрального положення ізотропної точки. Слабка залежність λ_0 від зовнішнього впливу є корисною характеристикою матеріалу для забезпечення стабільності точки ІЗД як реперної температурної точки, а сильну можна використати для індикації певного параметра – величин електричного чи механічного полів або температури за змінами λ. Зміщення ізотропної точки по спектру можна легко виявити по формі коноскопічної картини або за мінімумом фотоструму [84, 85, 113]. Баричну залежність точки ІЗД можна використати для задання та вимірювання одновісного механічного тиску аналогічно до принципу задавання і вимірювання температури.

А отже, актуальним є пошук нових кристалів, температурно-барично-спектральна діаграма ІЗД яких охоплювала б нові інтервали температур, довжин хвиль та одновісного навантаження.

Узагальнена температурно-спектрально-баричну діаграму ізотропного стану кристалів дає можливість встановити співвідношення між деформаціями оптичної індикатриси, зумовленими змінами температури при сталому тиску σ_m

і довжині хвилі λ_{0i}, змінами механічного стискання за фіксованої температури T і довжині хвилі λ, а також деформаціями, спричиненими зміною довжини хвилі за постійної температури T і механічному навантаженні σ_m.

Для кристалів СА така діаграма дає змогу визначити ізотропний стан у широкому температурному (220–400 К), спектральному (400 – 700 нм) та баричному (200 – 700 бар) діапазонах (рис. 7.1). Даний діапазон довжин хвиль дає можливість використовувати доступні джерела, що випромінюють в широкому спектральному діапазоні.

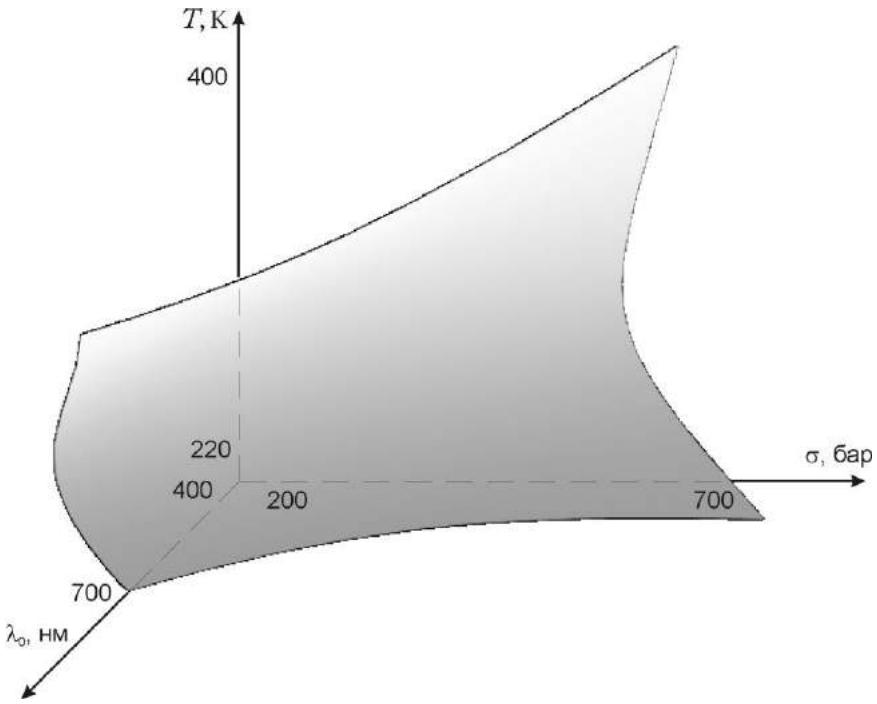


Рис. 7.1. Температурно-спектрально-барична діаграма ізотропного стану кристала СА [113].

Для кристала K_2SO_4, як вже було сказано у розділі 1, положення двох ІТ не залежать від спектральної області, на що вказують температурно-спектральні вимірювання Δn_i. Характер поведінки ІТ в кристалі СК є «ізоспектральний», при якому маємо дуже велике значення $d\lambda_0/dT \rightarrow \infty$. Дана спектральна поведінка Δn для низки температур і одновісних напружень для напряму Y показана на рис. 7.2. За температури 617 К $\Delta n_y(\lambda) = 0$ одночасно для всієї спектральної видимої області. Для Х-напряму простежується аналогічна залежність

дисперсійно-температурних змін Δn. За температури 700 К в цьому напрямку також виникає «ізоспектральна ІТ».

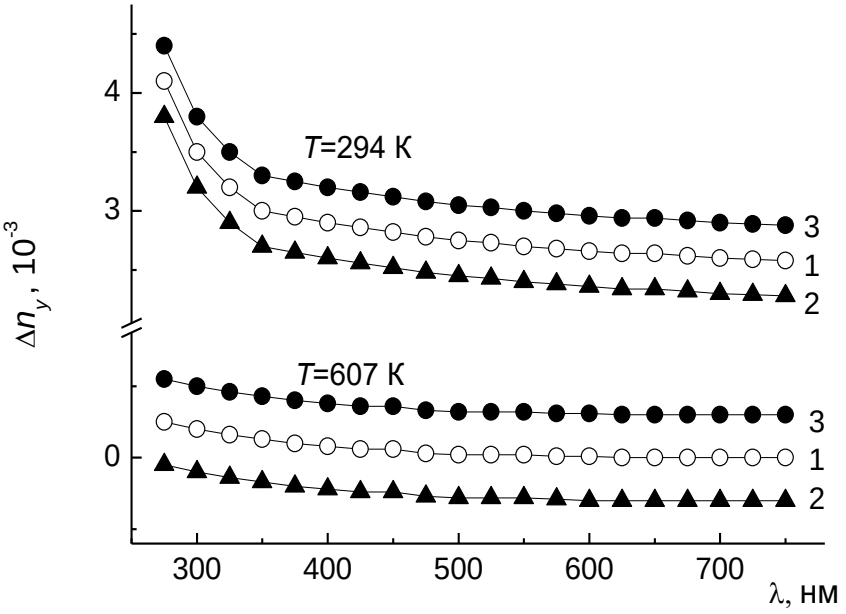


Рис. 7.2. Температурна залежність дисперсії двопроменезаломлення $\Delta n_y(\lambda)$ кристалів K_2SO_4 (1 – вільний; 2 – σ_x = 200 бар і 3 – σ_z = 200 бар) [119].

Одновісне механічне навантаження вздовж осей X та Z збільшує і зменшує величину Δn_y (рис. 7.2), а отже змінюється температурнна область існування ізотропної точки: σ_x = 200 бар зменшує Δn_y («ізоспектральність ІТ» виникає за температури T ~ 605 К), σ_z = 200 бар збільшує Δn_y («ізоспектральність ІТ» виникає за температури T ~ 630 К) [113, 119].

З температурно-баричної поведінки положення ІТ видно, що одновісні напруження значно збільшують температурний діапазон існування ізотропного стану кристала СК (рис.7.3). ІТ в напрямах X і Y лінійно зміщується при дії одновісного тиску до 200 бар у бік вищих або нижчих температур. Одновісне стискання вздовж осі Z зміщує ІТ у бік вищих температур зі швидкістю $dT/d\sigma \approx +0{,}13$ К/бар, стискання вздовж осі Y зміщує її у бік нижчих температур ($dT/d\sigma = -0{,}15$ К/бар).

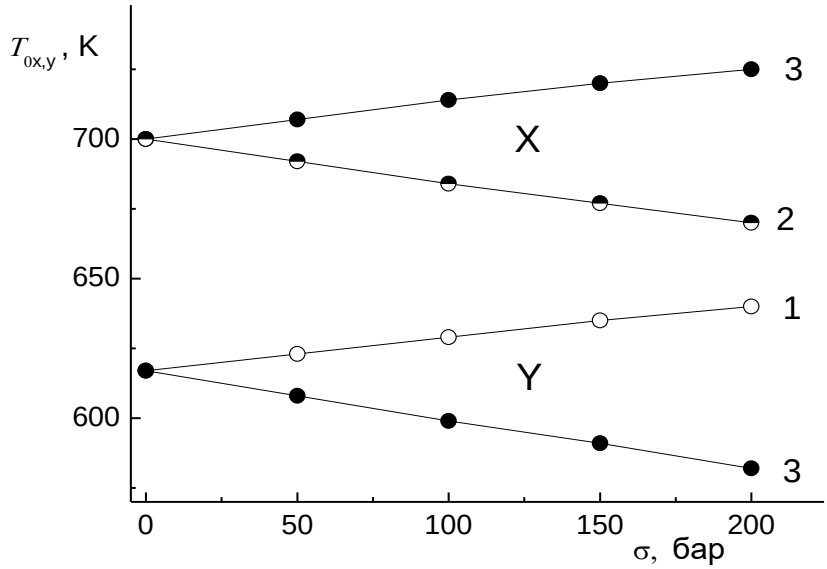


Рис.7.3. Температурно-барична залежність ізотропного стану кристалів СК [119].

З формули Зельмеєра (1.15) можна отримати умову «ізоспектральності» за умови рівності в ізотропній точці показників заломлення ($n_i = n_j$). Довжину хвилі ІТ λ_0 можна записати так:

$$\lambda_0 = \pm\sqrt{\frac{b \pm \sqrt{b^2 + 4c}}{2}}, \qquad (7.1)$$

де $b = \dfrac{B_{i1}\lambda_{0i}^2 - B_{j1}\lambda_{0j}^2}{B_{i2}B_{j2}} + \lambda_{0j}^2 + \lambda_{0i}^2$; $\quad c = \dfrac{B_{j1} - B_{i1}}{B_{i2} - B_{j2}} - 1$.

Продиференціювавши (7.1), отримаємо рівняння баричного зміщення ІТ

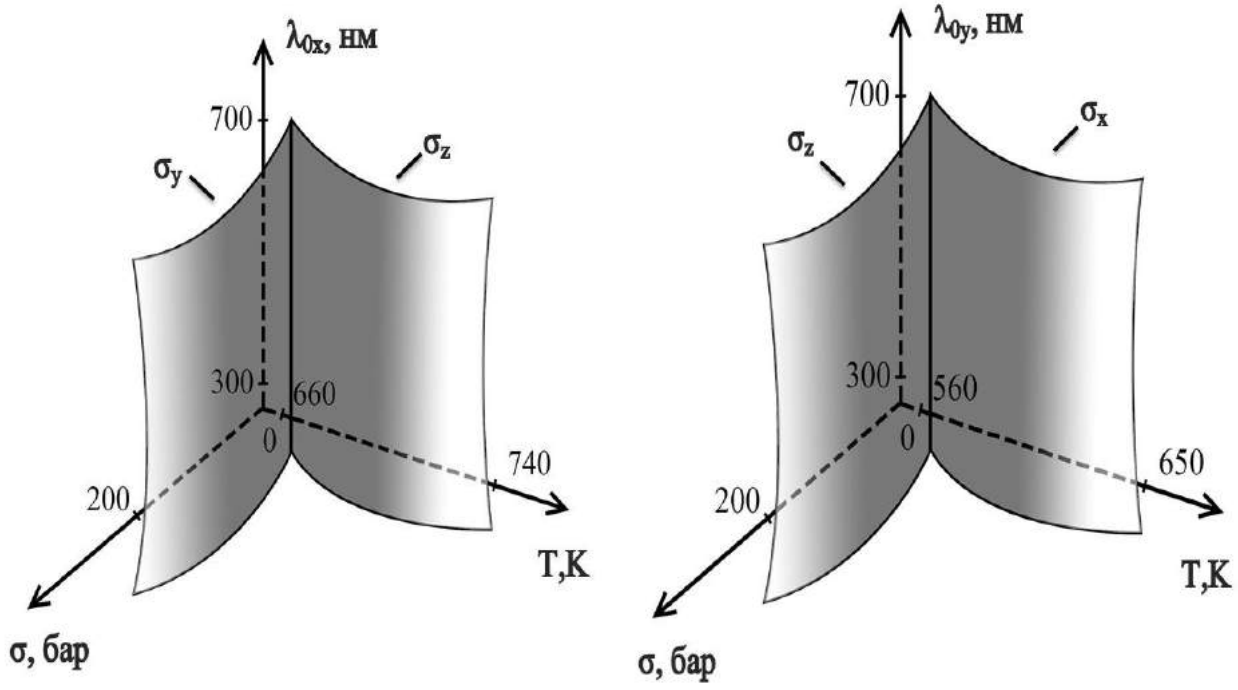
$$\frac{d\lambda_0}{d\sigma} = \frac{\lambda_0 \dfrac{db}{d\sigma} + \dfrac{dc}{d\sigma}}{2\lambda_0(2\lambda_0^2 - b)}. \qquad (7.2)$$

За умови $\lambda_0^2 \to b/2$ швидкість зміщення по спектру різко зростає $d\lambda_0/d\sigma \to \infty$.

Баричне зміщення ІТ можна також отримати через експериментально визначені величини:

$$\left(\frac{d\lambda_0}{d\sigma}\right)_T = \frac{\left(\frac{d(n_1 - n_{2)}}{d\sigma}\right)_T}{\left(\frac{d(n_1 - n_2)}{d\lambda}\right)_T}. \qquad (7.3)$$

Висока рухливості ІТ ($d\lambda_0/d\sigma \rightarrow \infty$, $d\lambda_0/dT \rightarrow \infty$) реалізується при досить складному співвідношенні коефіцієнтів УФ та ІЧ осциляторів, при якому $c \rightarrow 0$, $b^2 = -4c$.



а) *б*)

Рис. 7.4. Температурно-спектрально-баричні діаграми ізотропного стану кристала СК: а) – Х-напрям, б) Y – напрям [119].

Узагальнені температурно-спектрально-баричні діаграми ізотропного стану кристалів СК, які побудовані з експериментально отриманих залежностей $\Delta n_i(\lambda, T)$ кристалів СК для різних значень одновісного стискання (рис. 7.4), дозволяють знайти співвідношення між температурними (за постійних напруження σ_m і довжини хвилі λ_{0i}), баричними (за постійної температури T і довжині хвилі λ_{0i}) та спектральними деформаціями оптичної індикатриси (за

фіксованої температури T і одновісного навантаження σ_m):

$$\int_{\sigma_1}^{\sigma_2} \frac{\partial\left[d(\sigma,T)\cdot\Delta n_x(\sigma,\lambda_{01},T_1)\right]}{\partial\sigma}d\sigma = \int_{\lambda_{02}}^{\lambda_{01}} \frac{\partial\left[d(\sigma,T)\cdot\Delta n_x(\sigma_2,T_1,\lambda_{02})\right]}{\partial\lambda}d\lambda = \\ = \int_{T_1}^{T_2} \frac{\partial\left[d(\sigma,T)\cdot\Delta n_x(\sigma_2,T_2,\lambda_{02})\right]}{\partial T}dT, \tag{7.4}$$

де набором параметрів (T_1, λ_{01}, σ_1) та (T_2, λ_{02}, σ_2) характеризують положення двох точок на узагальненій температурно-спектрально-баричній діаграмі ІЗД.

Для кристалів α-ЛАС область існування ІТ охоплює доступний спектральний (550 – 700 нм) і температурний (280 – 350 К) діапазони (рис. 7.5). Спектрально-температурна залежність ізотропного стану кристала ЛАС майже лінійна: швидкість зміщення λ_0 по спектру з температурою становить $\frac{\partial\lambda_0}{\partial T} \approx 0{,}6$ нм/К. Результати вимірювань $\lambda_0(T)$ кристала α-ЛАС мають хорошу відтворюваність (дослідження проводилися в режимі нагрівання і охолодження).

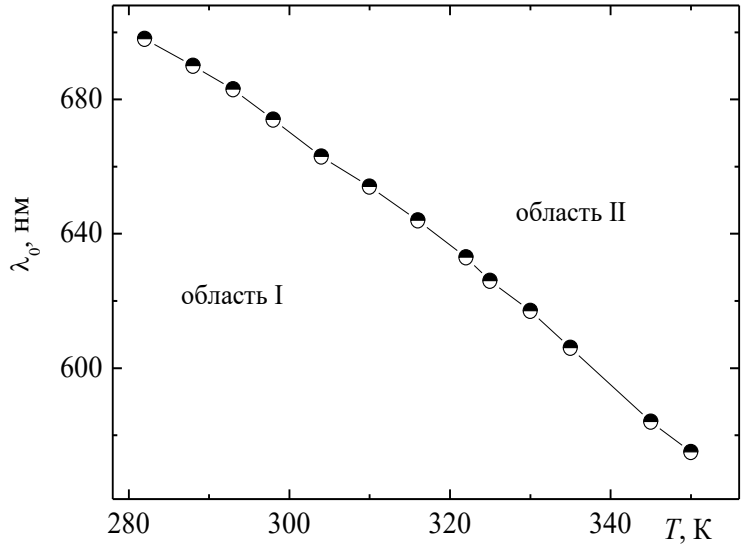


Рис. 7.5. Температурно-спектральна діаграма ізотропного стану кристалів α-ЛАС [299].

На основі експериментально отриманих температурно-спектральних, температурно-баричних та барично-спектральних залежностей Δn_i побудовано

узагальнену температурно-спектрально-баричну діаграму ізотропного стану кристалів літій-амоній сульфат (рис. 7.6) [299, 303].

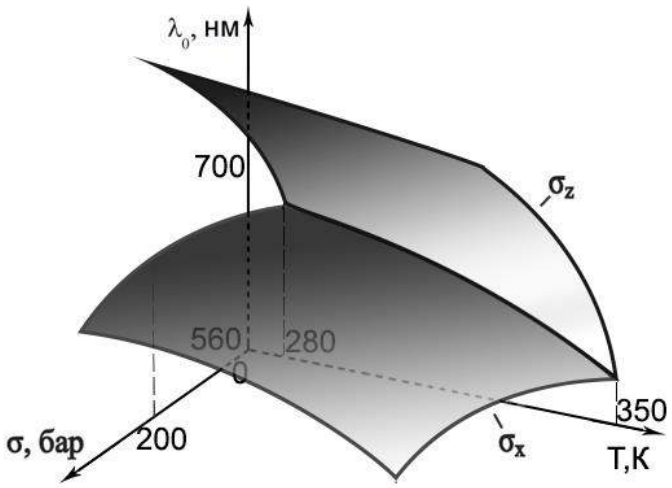


Рис. 7.6. *T*-λ-σ діаграма ізотропного стану кристалів α-ЛАС [299].

Незначна температурна зміна λ_0 та зручний для вимірювань температурний і спектральний діапазони існування ІТ робить кристал ЛАС перспективним матеріалом у якості кристалооптичних давачів вимірювання температури і тиску.

Узагальнені температурно-спектрально-баричні діаграми ІЗД дають змогу однозначно визачити параметри ізотропного стану, такі як температура, тиск та довжина світлової хвилі. На основі цього запропоновано в якості термо- та п’єзооптичного елемента використати кристали, для яких інверсія знака двопроменезаломлення відбувається в експериментально доступних температурному, спектральному та баричному діапазонах.

Поляризаційно-оптичний метод задавання та вимірювання температури за допомогою матеріалів, що володіють ІЗД, характеризується високою точністю вимірювань, надійністю, чутливістю та завадостійкістю описаний в роботах [84, 85, 113]. Оскільки тут застосовують оптичний зв’язок між елементами приладу, то він не потребує стабілізації джерела і приймача випромінювання. Інтервал використання даного методу вимірювання та задання температур залежить від

використовуваних кристалів.

Принцип роботи кристалооптичного датчика тиску, що ґрунтується на баричній поведінці ізотропної точки, аналогічний до принципу роботи кристалооптичного датчика температури, розглянуто в роботах [113, 127].

7.2. Пристрій для дослідження оптичної якості монокристалів

Під час високоточних вимірювань двопроменезаломлення та показників заломлення ставляться високі вимоги до орієнтації зразка вздовж кристалооптичних осях, до 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 [75].

На даний час відомо ряд пристроїв для вимірювання неоднорідностей двопроменезаломлення. Однак вони мають цілий ряд недоліків: відносно низька точність вимірювань, вимірювання лише відносних змін Δn_i, складність юстування пристрою та необхідність спеціальної обробки поверхні досліджуваного кристала [84, 113].

У промислових умовах виникає необхідність швидкого та точного визначення ступеня досконалості кристала. Це можна реалізувати шляхом уведення додаткових конструктивних елементів.

Відмінностями запропонованого пристрою від прототипів є:

1) використання лазерного джерела випоромінювання;
2) встановлення розсіювальної пластинки покращує якість коноскопічної картини;
3) встановлення кристала на скануючий столик підвищує точність вимірювання просторової неоднорідності двопроменезаломлення та підвищує інформативність досліджень.

Принципова схема пристрою наведена на рис. 7.7.

Принцип роботи даного пристрою наступний. Поляризатор, на який падає лазерний монохроматичний промінь світла, зорієнтований так, що їхні площини поляризації співпадають. В результаті отримуємо монохроматичний промінь з високим ступенем лінійної поляризації, який попадає на розсіювальну пластинку. Завдяки її контакту з зразком у досліджуваному кристалі проходитиме промінь світла вздовж довільного напрямку в межах певного незначного кута збіжності. У кристалі він розділяється на два промені з різними швидкостями і взаємно перпендикулярними напрямками поляризації. Аналізатор виділяє компоненти променів з коливаннями, які знаходяться у площині його поляризації.

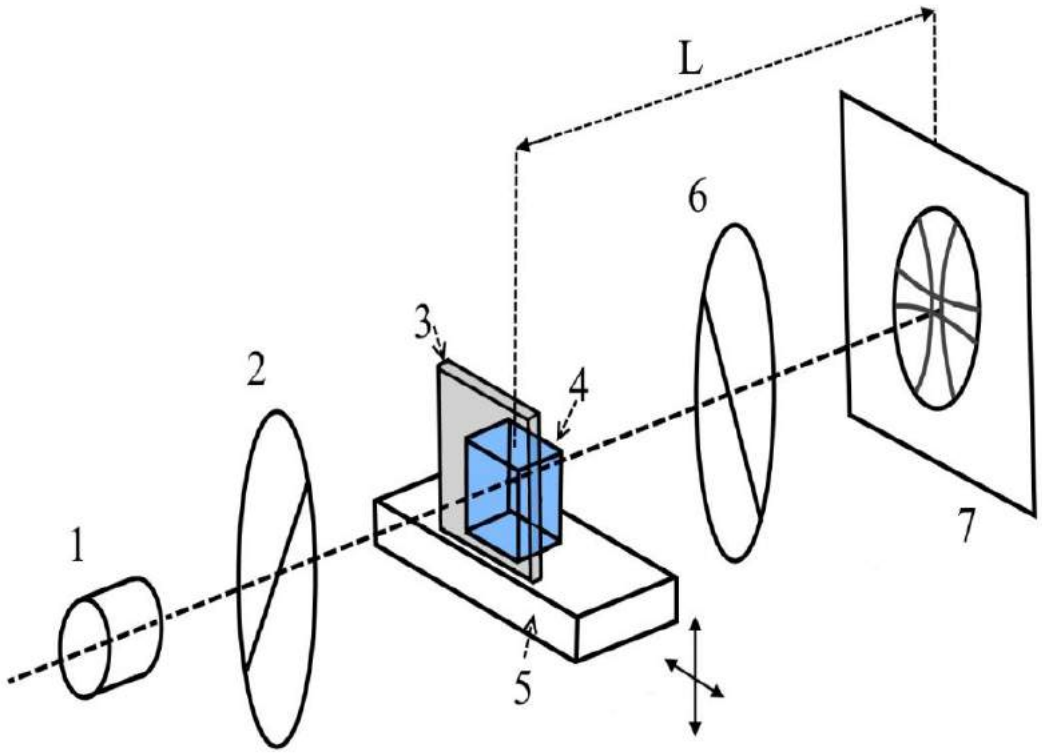


Рис. 7.7. Принципова схема пристрою, де 1 – джерело лазерного випромінювання, 2 – поляризатор, 3 – розсіювальна некристалічна пластинка, 4 – досліджуваний зразок, 5 – рухомий скануючий столик, 6 – аналізатор, 7 – екран-реєстратор з відліковою міліметровою шкалою [75].

Пропускання поляризаційної системи, яка складається із схрещених поляризаторів, між якими в діагональному положенні встановлений зразок до падаючого паралельного пучка світла, визначається співвідношенням:

$$I=I_0\sin^2\pi/\lambda(n_i - n_j)d \qquad (7.5)$$

де I_o і I - інтенсивності падаючого пучка і того, що вийшов з аналізатора; λ - довжина лазерної монохроматичної хвилі; n_i - n_j - значення двопроменезаломлення. При проходженні розсіяного пучка світла через таку систему, в результаті синусоїдальної залежності $I(\lambda)$, на екрані отримуємо коноскопічну інтерференційну картину.

На рис. 7.8 *а* зображено вигляд коноскопічної картини для однорідного оптично ідеального кристала, а на рис. 7.8 *б* −у випадку наявності оптичних неоднорідностей, в результаті чого в центрі екрана (центрі коноскопічної картини) матимемо світлу ділянку.

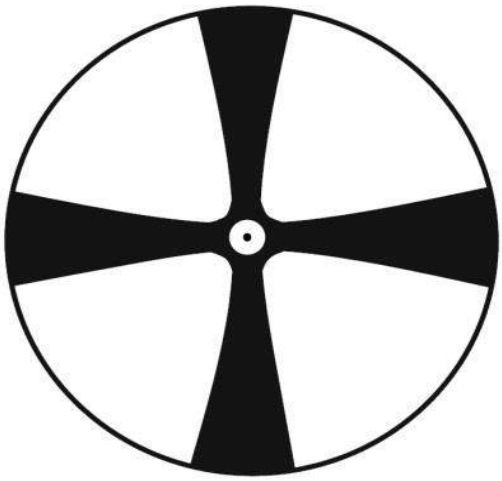


Рис. 7.8 *а*. Вигляд коноскопічної фігури оптично однорідної ділянки [75].

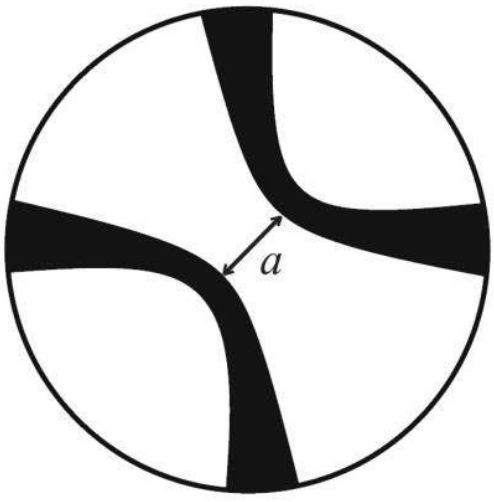


Рис. 7.8 *б*. Вигляд коноскопічної фігури оптично дефектної ділянки [75].

Величина оптичної неоднорідності пропорційна до відстані a між ізогирами і може бути визначена через реєстрований на екрані аномальний кут V_a між оптичними осями, що спричинений неоднорідностями Δn_a:

$$\sin V_a = \frac{1}{n_o} \sin\left[\operatorname{arctg} \frac{a}{2L} \right]. \qquad (7.6)$$

Орієнтацію оптичної неоднорідності можна визначити за напрямом розходження ізогир відносно кристалооптичних осей x і y. Реєстрована величина оптичної неоднорідності залежить від різниці фаз променів, яку вони набувають на оптичному дефекті молекулярної структури.

На рис. 7.9 зображено приклад топограми Δn_a монокристала ніобату літію, за якою визначають оптично неоднорідні області монокристала.

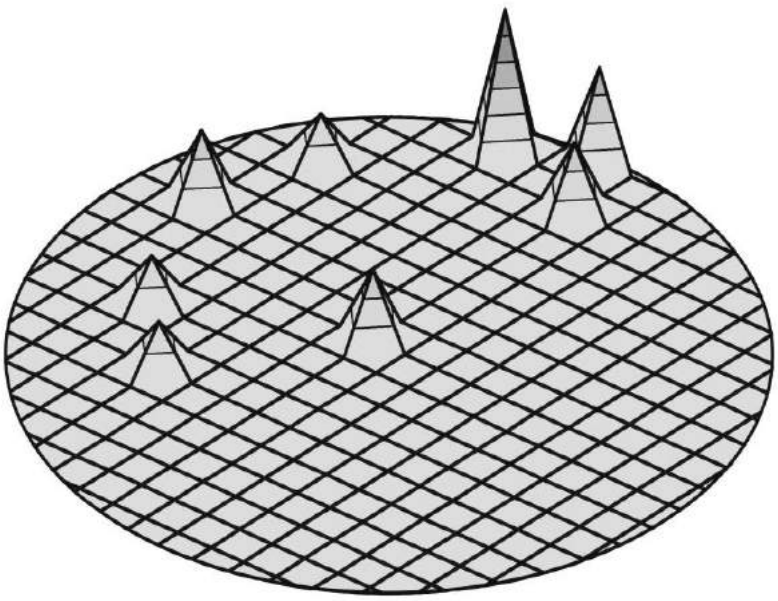


Рис. 7.9. Приклад топограми оптичної неоднорідності монокристала ніобат літію [75].

Переваги даного пристрою, порівняно з прототипами:

1) на екрані-реєстраторі отримується якісна коноскопічна картина ;

2) абсолютні вимірювання оптичної неоднорідності проводяться в одиницях аномального двопроменезаломлення Δn_a або аномального кута V_a між оптичними осями;

3) більша інформативність: можна визначити орієнтацію деформованої оптичної індикатриси, а також розподіл оптичних неоднорідностей по усьому об’ємі кристалічного зразка;

4) не високі вимоги до якості обробки поверхні досліджуваного зразка та до юстування елементів.

РЕЗУЛЬТАТИ І ВИСНОВКИ З РОЗДІЛУ 7

1. Побудовано температурно-спектрально-баричні діаграми інверсії знаку двопроменезаломлення кристалів $(NH_4)_2SO_4$, α-$LiNH_4SO_4$, та K_2SO_4, з допомогою яких однозначно можна визначити параметри одновісного стану кристалу.
2. 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.
3. Запропоновано в якості термооптичного елемента для кристалооптичного датчика температури використати кристали $(NH_4)_2SO_4$ (володіють ІЗД у широкій температурній (150 – 230К) і спектральній (200 – 800 нм) ділянках) або $LiNH_4SO_4$ (область існування ІТ охоплює доступний спектральний (550 – 700 нм) і температурний (280 – 350 К) діапазони).
4. Запропоновано пристрій для дослідження оптичної якості монокристалів на основі спостереження коноскопічних картин. Проаналізовано його переваги над існуючим аналогам.

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 двоосцилятороною 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 зростанням 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;
   - 4,55 еВ для кристала K_2ZnCl_4;

- 4,61 еВ та 4,34 еВ у випадку GGA та LDA функціоналів, відповідно, для кристала Rb_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, N 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 розсіювальну пластинку, можна використати у кристалооптичних датчиках тиску та температури.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. *Александров К. С.* Структурные фазовые переходы в кристаллах (семейства сульфата калия) / К.С. Александров, Б.В. Безносиков. – Наука : Новосибирск, 1993. – 286 с.
2. *Александров К. С.* Кристаллохимические закономерности изменения структур, родственных типу α-K_2SO_4 / К. С. Александров, Б. В. Безносиков. – М. : Красноярск, 1985. Препринт АН СССР, Сиб. отд., Ин-т физики, № 304. Ф. – 44 с.
3. *Андрієвський Б.* Оптичні властивості кристала ТГС в області фазового переходу / Б. Андрієвський, О. Мищишин, М. Романюк, В. Курляк // Укр. фіз. журн. – 1997. – Т. 42, №11. – С. 1393 – 1397.
4. *Андрієвський Б.* Оптичні та дилатаційні властивості кристалів $(NH_2CH_2COOH)\cdot H_3PO_3$ в області фазового переходу / Б. Андрієвський, В. Кардаш, М. Романюк, О. Мищишин, В. Курляк // Фізичний збірник НТШ. – 2000. – Т.4. – С.275–281.
5. *Андрієвський Б. В.* Оптичні та дилатаційні властивості кристалів $(NH_2CH_2COOH)H_3PO_3$ в області фазового переходу / Б. В. Андрієвський, М. О. Романюк, О. С. Мищишин, В. Ю. Курляк // Матеріали II Смакулового симп. «Фундаментальні та прикладні проблеми сучасної фізики». 06-10.09. 2000. – Тернопіль. – С. 91–92.
6. *Андриевский Б. В.* Особенности оптико-физических параметров кристалла ТГС при фазовом переходе / Б. В. Андриевский, О. Я. Мищишин, В. Ю. Курляк[и др.] // Кристаллография. – 1999. – Т. 44, № 3. – С. 516-520.
7. *Андриевский Б. В.* Поляризационно-оптические свойства кристаллов K_2SO_4 в области собственного поглощения / Б.В. Андриевский, В.Ю. Курляк, Н.А. Романюк // Изв. АН СССР, сер. физ. – 1989. – Т. 53, № 7. – С. 1335–1338.
8. *Андриевский Б. В.* Спектры отражения и оптические постоянные монокристаллов сульфата калия в области 4-22 эВ / Б. В. Андриевский,

В. Ю. Курляк, Н. А. Романюк [и др.] // Оптика и спектроскопия. – 1989. – Т. 66, № 3. – С.623–628.

9. *Багаутдинов Б. Ш.* Дифракционные свидетельства образования волн плотности дефектов в несоразмерных модулированных структурах / Б. Ш. Багаутдинов, И. М. Шмытько // Письма в ЖЭТФ. – 1994. – Т.59, №3. – С. 171–174.
10. *Бацанов С. С.* Структурная рефрактометрия / С. С. Бацанов. – Москва, 1976. – 304 с.
11. *Безносиков Б. В.* Закономерности образования структур $ABCX_4$ / Б. В. Безносиков, К. С. Александров. – Красноярск, 1987. Препринт АН СССР, Сиб. отд, Ин-т физики, № 463. Ф. – 36 с.
12. *Блинц Р.* Сенетоэлектрики и антисегнетоэлектрики: Динамика решетки /Р. Блинц, Б. Жекш. – Москва : Мир, 1975.
13. *Бовгира О. В.* Зонно-енергетична структура механічно-затиснутих кристалів $LiRbSO_4$ / О. В. Бовгира, В. Й. Стадник, О. З. Чиж // V Міжнародна конференція “Актуальні проблеми фізики напівпровідників”. – Дрогобич, Україна, 27–30.06.05. – С.102.
14. *Бржезина Б.* Оптические исследования кристаллов твердых растворов триглицинсульфата с изоморфными соединениями / Б. Бржезина, Е. К. Галанок и др. // Кристаллография. – 1968. – Т. 13, № 5. – С. 821–824.
15. *Брезвін Р.С.* Оптико-електронні параметри кристалів групи сульфатів та цинкатів/ Р. С. Брезвін**,** В. М. Габа, М. О. Романюк, В. Й. Стадник // – Львів: Ліга-Прес, 2018. – 242 с.
16. *Василевская А. С.* Электрооптические и упругооптические свойства триглицинсульфата / А. С. Василевская, В. Э. Перфилова, А. С. Сонин // Изв. АН СССР, сер. физ. – 1967. – Т.31, №7. – С.1132–1135.
17. *Віблий І. Ф.* Про температурні зміни лінійного розширення полідоменних кристалів сегнетової солі і тригліцинсульфату / І. Ф. Віблий, О. М. Костецький, М. О. Романюк // Вісник ЛДУ, сер. фіз. – 1973. – Вип. 8. – С. 37–41.

18. *Виноградова И. С.* Дейтеронный магнитный резонанс в сульфате аммония при високих гидростатических давлениях / И. С. Виноградова, С. А. Серышев // Физика твердого тела. – 1975. – Т.17, № 10. – С.3020 – 3022.
19. *Винчелл А. Н.* Оптические свойства искусственных минералов / А. Н. Винчелл, Г. Н. Винчелл. – Москва : Мир, 1967. – 526 с.
20. *Влох О. Г.* Аномалии двупреломления кристаллов K_2ZnCl_4 и $(N(CH_3)_4)_2ZnCl_4$ в несоразмерной фазе / О. Г. Влох, А. В. Китык, И. И. Половинко // Кристаллография. – 1984. – Т.29, №6. – С.1196–1200.
21. *Влох О. Г.* Вплив гідростатичного та одновісного тиску на двопроменезаломлюючі властивості кристалів $\{N(CH_3)_4\}_2ZnCl_4$ в області фазових переходів / О. Г. Влох, И. И. Половинко, С. А. Свелеба [и др.]. // Укр. фіз. журн. – 1990. – Т. 35, № 4. – С. 520–525.
22. *Влох О. Г.* Двулучепреломление и пьезооптические свойства кристаллов $[N(CH_3)_4]_2FeCl_4$ / О. Г. Влох, И. И. Половинко, В. И. Мокрый [и др.]. // Укр. физ. журнал. – 1990. – Т.35, №3. – С. 349-352.
23. *Влох О. Г.* Кинетические явления в несоразмерной фазе кристалла K_2ZnCl_4 / О. Г. Влох, Б. В. Каминский, И. И. Половинко [и др.] // ФТТ. – 1986. – Т.28, №7. – С.2193-2195.
24. *Влох О. Г.* Кристалічні діелектрики з неспівмірно модульованою структурою / О. Г. Влох, А. В. Кітик. – Львів: В-во НУ „Львівська політехніка”, 2002.
25. *Влох О. Г.* Особенности эффектов двупреломления и оптической активности в кристаллах K_2ZnCl_4 / О. Г. Влох, А. В. Китык, И. И. Половинко // Кристаллография. – 1985. – Т.30, №6. – С.1194–1196.
26. *Влох О. Г.* Проявление эффектов термической памяти в спектрах поглощения кристаллов $[N(CH_3)_4]_2CoCl_4$ / О. Г. Влох, И. И. Половинко, С. А. Свелеба // Физика твердого тела. – 1989. – Т.31, №.2. – С. 277–280.

27. *Влох О. Г.* Спонтанний електрооптичний ефект в кристалах тригліцинсульфату / О. Г. Влох, Л. П. Луців-Шумський // Укр. фіз. журнал. – 1966. – Т.9, №9. – С.1003–1009.
28. *Влох О. Г.* Электрооптические коэффициенты кристалла триглицинсульфата / О. Г. Влох, Л. П. Луцив-Шумський // Укр. физ. журнал. – 1966. – Т. 9, №9. – С. 1003–1009.
29. *Габа В. М.* Кристаллоптическое изучение фазовых переходов кристаллов K_2ZnCl_4 / В. М. Габа, Н. А. Романюк, В. И. Стадник // Укр. физ. журнал. – 1990. – Т. 35, №5. – С. 659–654.
30. *Габа В. М.* Кристаллоптические исследования кристаллов с несоразмерными фазами / В. М. Габа, В. И. Стадник, Н. А. Романюк // Изв. АН.СССР, сер.физ. – 1991. –Т. 55, № 3. – С. 559–563.
31. *Габа В. М.* Кристаллооптические исследования кристаллов с несоразмерными фазами / В. М. Габа, В. И. Стадник, Н. А. Романюк // Тезисы докл. 1 сов.-пол. симпозиума по физике сегнетоэлектриков. – Львов, 1990. – С.229–230.
32. *Габа В. М.* Показатели преломления кристаллов K_2ZnCl_4 в несоразмерной фазе в условиях одноосных напряжений / В. М. Габа, В. И. Стадник, О. З. Когут, Р. С. Брезвин // Журнал прикладной спектроскопии. – 2010. – Т. 77, № 5. – С.604–609.
33. *Габа В. М.* Температурно-спектральные исследования фазовых переходов в кристалах / В. М. Габа, В. И. Стадник // Тезисы докл. 1 сов.-пол. симпозиума по физике сегнетоэлектриков. – Львов, 1990. – С.22–23.
34. *Головко В. А.* Скачки симметрии при наличии «дьявольской лестницы» и их возможные проявления в макроскопических свойствах кристаллов / В. А. Головко, А. П. Леванюк // Физика твердого тела. – 1981. – Т.23, №10. – С. 3170–3177.
35. *Горелик В. С.* Гиперрэлеевское рассеяние света в K_2ZnCl_4 при фазовом переходе соразмерная-несоразмерная фазаю/ В. С. Горелик, А. М. Агаль-

цов, В. И. Пастухов, В. Н. Моисеенко // Изв. АН СРСР, серия физич. – 1987. – Т.51, № 12. – С. 2179–2182.

36. *Дзялошинский И. Е.* Теория геликоидальных структур в антиферромагнетиках. Неметаллы / И. Е. Дзялошинский. // Журнал экспер. и теор. физики. – 1964. – Т. 46, № 4. – С.1420–1497.

37. *Довгий Я. О.* Електронна будова і оптика нелінійних кристалів / Я. О. Довгий, І. В. Кітик // Львів : Світ. – 1996. – 176 с.

38. *Довгий Я. О.* Техника компьютерного расчета оптических функций кристаллов по соотношению Крамерса-Кронига с приложением программ на языке фортран IV / Я. О. Довгий, М. К. Заморский, И. В. Китык // Львов. – 1986. – 35 с.

39. *Желудев И. С.* Влияние сегнетоэластического фазового перехода на характеристики оптической индикатрисы некоторых кристаллов группы A_2BX_4 / И. С. Желудев, Н. А. Романюк, В. М. Габа [и др.] // Изв. АН СССР. Сер. физ. – 1989. – Т. 53, № 7. – С. 1330–1334.

40. *Желудев И. С.* Изменение показателей преломления K_2SO_4 при сегнетоэластическом фазовом переходе / И. С. Желудев, В. М. Габа, Н. А. Романюк [и др.] // Изв. АН СССР. Сер.физ. – 1986. – Т. 7, № 2. – С. 386–390.

41. *Желудев И. С.* Основы сегнетоэлектричества / И. С. Желудев. – Москва : Атомиздат, 1973. – 324 с.

42. *Зайцева М. П.* Электрострикция сульфата аммония / М. П. Зайцева, Г. П. Рожкова // Кристаллография. – 1975. – Т. 20, № 1. – С. 178–179.

43. *Иванов Н. Р.* Кристаллооптические характеристики некоторых моноклинных сегетоэлектриков / Н. Р. Иванов, В. Ф. Зотов // Кристаллография. – 1966. – Т. 11, № 6. – С. 924–926.

44. *Иванов Н. Р.* О поведении оптических индикатрис некоторых моноклинных сегнетоэлектрических кристаллов при изменении температуры / Н. Р. Иванов, Л. А. Шувалов // Кристаллография. – 1966. – Т. 11, № 4. – С. 614–621.

45. *Иванов Н. Р.* Поворот оптической индикатрисы в кристаллах триглицинсульфата под действием электрического поля / Н. Р. Иванов, Л. А. Шувалов // Кристаллография. – 1966. – Т. 11, № 5. – С. 760–765.

46. *Иванов Н. Р.* Термооптический и спонтанный электрооптический эффекты кристаллов группы ТГС с учетом деформационных поправок / Н. Р. Иванов, С. Я. Бендерский, И. Т. Тухтасунов // Изв. АН СССР. Сер. физ. – 1975. – Т.39, №4. – С. 798–804.

47. *Иона Ф.* Сегнетоэлектрические кристаллы / Ф. Иона, Д. Ширане. – Москва : Мир. – 1965. – 254 с.

48. *Изюмов Ю.А.* Фазовые переходы и симметрия кристаллов / Ю. А. Изюмов, В. М. Сыромятников. – Москва : Наука. – 1984. – 248 с.

49. *Катков В. Ф.* Спектры комбинационного рассеяния света K_2ZnCl_4 / В. Ф. Катков, В. Н. Моисеенко, В. И. Пастухов [и др.] // Физика твердого тела. – 1982. – Т.24, № 9. – С. 296–299.

50. *Когут З. О.* 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.

51. *Константинова В. П.* Доменная структура и некоторые физические свойства поляризованного кристалла тригицинсульфата / В. П. Константинова, И. М. Сильвестрова, К. С. Александров // Физика диэлектриков. – Москва : Наука,1981. – С.351–365.

52. *Константинова В. П.* Получение кристаллов триглицинсульфата и их физические свойства / В. П. Константинова, И. М. Сильвестрова, К. С. Александров // Кристаллография. – 1959. – Т. 4, №1. – С. 69–73.

53. *Константинова В. П.* Получение и сегнетоэлектрические свойства кристаллов ДТГС / В. П. Константинова, И. М. Сильвестрова, Л. А. Шувалов, В. А. Юрин // Изв.АН СССР. Сер. физ. – 1960. – Т. 24, № 10. – С. 1203–1208.

54. *Курляк В. Ю.* Оптико-баричні властивості кристалів з несумірними фазами / В. Ю. Курляк, В. Й. Стадник, В. Б. Стахура [та ін.] // XXVIII Всеукр. наукова конф. «Інноваційний потенціал української науки - XXI сторіччя». 8-13.10. 2014. – Запоріжжя, Україна. – 5 с.

55. *Курляк В. Ю.* Зонная структура и двупреломляющие свойства кристаллов $RbKSO_4$ / В. Ю. Курляк, О. В. Бовгира, В. Й. Стадник // Журнал прикладной спектроскопи. – 2015. – Т.18, № 4. – С. 485–491.

56. *Курляк В. Ю.* Оптичні параметри монокристалів K_2SO_4 зі спектрів власного поглинання і відбивання /В. Ю. Курляк, Б. В. Андрієвський, М. О. Романюк, В. Ф. Вахулович // Вісник Львів. ун-ту. Серія фіз. – 1989. – Т. 22. – С. 68–72.

57. *Курляк В. Ю.* Параметры экситон-фононного взаимодействия монокристаллов K_2SO_4 в области температур 300-860 К / В. Ю. Курляк, Б. В. Андриевский, Н. А. Романюк [и др.] // Тезисы докл. VIII Всесоюз. конф. по вакуумному ультрафиолету. – Иркутск, 1989. –С. 133–134.

58. *Курляк В. Ю.* Поляризационные эффекты спектров отражения и поглощения монокристаллов K_2SO_4 / В. Ю. Курляк // Материалы III конф. мол. ученых. – Деп. В УкрНИИНТИ. – 1988. – С. 60–62.

59. *Курляк В. Ю.* Рефрактивний аналіз фазових переходів у кристалах Rb_2ZnCl_4 / В. Ю. Курляк, В. Й. Стадник, В. Б. Стахура // Журнал фізичних досліджень – 2015. – Т.19, № 1/2. – С.1703–1 – 1703–6.

60. *Курляк В. Ю.* Пьезооптические свойства несоразмерно модулированных кристаллов Rb_2ZnCl_4 / В. Ю. Курляк, В. И. Стадник, О. В. Бовгира [и др.] // Оптика и спектроскопия. – 2015, Т. 118, № 4. – С. 547–551. – С. 57–61.

61. *Курляк В. Ю.* Температурно-барическая фазовая диаграмма кристаллов Rb_2ZnCl_4 / В. Ю. Курляк В., В. И. Стадник, В. Б. Стахура // Журнал прикладной спектроскопии. – 2015, Т. 82, № 2. – С. 229–234.

62. *Курляк В. Ю.* УФ-фотоэлектронная и экзоэлектронная эмиссия монокристаллов K_2SO_4 / В. Ю. Курляк, Б. В. Андриевский, Н. А. Романюк

[и др.] // Тезисы докл. Симпозиума «Эмиссия с поверхности полупроводников, в том числе экзоэмиссия. – Львов, 1989. – С. 113.

63. *Лайнс М.* Сегнетоэлектрики и родственные им материалы / М. Лайнс, А. Гласс. – Москва : Мир, 1981. – 736 с.

64. *Леванюк А. П.* Феноменологическая теория фазових переходов неполярная-несоразмерная-полярная фаза в кристалах / А. П. Леванюк, Д. Г. Санников // Физика твердого тела. – 1978. – Т. 20, № 4. – С. 1005 – 1012.

65. *Леманов В. В.* Дисеринсульфат моногидрат: симметрия, пьезосвойства и фазовые переходы / В. В. Леманов, С. Н. Попов, В. В. Бахурин [и др.] // Физика твердого тела. – 2001. – Т.43. – С. 1283–1286.

66. *Лифшиц Е. М.* К теории фазовых переходов второго рода. I. Изменение элементарной ячейки кристалла при фазовых переходах второго рода / Е. М. Лифшиц // Журнал экспер. и теор. физики. – 1941. – Т. 11, № 2–3. – С. 255–268.

67. *Лифшиц Е. М.* К теории фазовых переходов второго рода. I. Фазовые переходы второго рода в сплавах / Е. М. Лифшиц // Журнал экспер. и теор. физики. – 1941. – Т. 11, № 2–3. – С. 269–281.

68. *Ломова Л. Г.* Изменение оптической индикатриссы монокристаллов триглицинсульфата при фазовом переходе / Л. Г. Ломова, А. С. Сонин // Кристаллография. – 1965. – Т. 19, № 2. – С.251–252.

69. *Ломова Л. Г.* Спонтанный электрооптический эффект в монокристаллах триглицинсульфата / Л. Г. Ломова, А. С. Сонин, Т. А. Регульская // Кристаллография. – 1968. – Т.1, №1. – С. 90–94.

70. *Мельникова С. В.* Оптические и электрооптические исследования окрестностей несоразмерной фазы в кристалле Rb_2ZnCl_4 / С. В. Мельникова, А. Т. Анистратов // Физика твердого тела. – 1983. – Т.25, №3. – С.848–853.

71. *Мельникова С. В.* Исследование реконструктивного фазового перехода между метестабільной (α) и стабильной (β) модификациями кристалла

NH_4LiSO_4 / С. В. Мельникова, А. В. Карташев, В. А. Гранкина, И. Н. Флёров // ФТТ. – 2003. –Т.45, №8. –С. 1497–1502.

72. *Мицик Б. Г.* Фотопружність / Б. Г. Мицик. – Львів, Ліга-Прес, 2012. – 400 с.
73. *Най Дж.* Физические свойства кристаллов / Дж. Най. – Москва: Мир, 1967. – 386 с.
74. *Нарасимхамурти Т.* Фотоупругие и электрооптические свойства кристаллов / Т. Нарасимхамурти. – Москва : Мир, 1984. – 586 с.
75. 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.
76. *Пирагас В. А.* К теории фазовых переходов в сульфате аммония / В. А. Пирагас, В. Е. Шнейдер // Физика твердого тела. – 1978. – Т.20, № 6. – С.1711–1717.
77. *Плеханов В. Г.* Исследование спектров отражения и люминесценции сульфата калия при низкой температуре / В. Г. Плеханов, В. С. Осминин // Оптика и спектроскопия. – 1975. – Т. 38, № 1. – С. 120–123.
78. *Плеханов В. Г.* Спектры отражения щелочных металов при 78 К / В. Г. Плеханов, В. С. Осминин // Оптика и спектроскопия. – 1975. – Т. 39, № 3. – С. 604–605.
79. *Поландов И. Н.* Влияние гидростатического давления на сегнето-электрический фазовый переход сульфата аммония / И. Н. Поландов, М. Е. Левина, В. П. Мылов. // Журнал физ. химии. – 1972. – Т.46, №2. – 491–492.
80. *Поландов И. М.* Поведение твердых растворов ТГС-ТГСе при высоких гидростатических давлениях / И. М. Поландов, О. К. Гулиш // Сб. научн. тр.

ин-та им. Л. Я. Карпова. Физ.-хим. тв. тела. – Москва : Наука, 1978. – С. 152–156.

81. *Пошин В. Г.* Зависимость электрических свойств кристаллов триглицин-сульфата от толщины / В. Г. Пошин, В. К. Новик, Н. Д. Гаврилова [и др.] // Пьезо и сегнетоматериалы и их применение. – Москва, 1972. – С. 73–74.

82. *Романюк М. О.* Гістерезисні явища в кристалах із неспівмірними фазами /М. О. Романюк, В. И. Стадник, В. М. Габа // Тези доповідей Республ. конф. «Параметрична кристалооптика і її застосування». – Львів, 1990. – С.22.

83. *Романюк М. О.* Інверсія двозаломлення кристалів $RbKSO_4$ і $RbNH_4SO_4$ / М. О.Романюк, В. Й. Стадник, Р. С. Брезвін, В. І. Кардаш // Тези доповідей XIV Укр. школи-семінару “Спектроскопія молекул та кристалів”. – Харків, 10-16 травня 1993 р. – С. 59.

84. *Романюк М. О.* Кристалооптика: навч. посібник / М. О. Романюк. – Львів: Вид.-во ЛНУ ім. І.Франка, 2017.-456с.

85. *Романюк М. О.* Практикум з кристалооптики та кристалофізики / М. О. Романюк. – Львів: Вид.-во ЛНУ ім. І.Франка, 2012. –321 с.

86. *Романюк М. О.* 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. – С.4701–1 – 4712–3.

87. *Романюк М. О.* Спектральна рефрактометрія фероїків групи тригліцинсульфату, сегнетової солі та сульфату калію / М. О. Романюк // Журнал фізичних досліджень. – 2006. – Т. 10, № 4. – С. 358–380.

88. *Романюк Н.А.* Аномалии оптических и термических свойств сульфата аммония при фазовом переходе / Н. А. Романюк, В. М. Габа, З. М. Урсул // Укр. физ. журн. – 1988. – Т. 33, № 9. – С. 1381–1388.

89. *Романюк Н. А.* Дисперсия и температурная зависимость показателей преломления чистых кристаллов триглицинсульфата / Н. А. Романюк, А. М. Костецкий, И. Ф. Виблый // Укр. физ. журн. – 1976. – Т. 21, № 2. – С. 207–209.

90. *Романюк Н. А.* Инверсия двупреломления в кристаллах $RbNH_4SO_4$ и $RbKSO_4$ / Н. А. Романюк, В. И. Стадник, Р. С. Брезвин, В. И. Кардаш // Кристаллография. – 1996. – Т.41, №5. – С. 882–886.

91. *Романюк Н. А.* Оптические исследования низкотемпературного фазового перехода в K_2ZnCl_4 / Н. А. Романюк, В. М. Габа, В. И. Стадник // Физика твердого тела. –1990. – Т.32, №4. – С.1233–1236.

92. *Романюк Н. А.* Оптические исследования несоразмерной и сегнетоэлектрической фаз кристаллов / Н. А. Романюк, В. М. Габа, В. И. Стадник // Тезисы докл. XII Всесоюзн.конф. по физике сегнетоэлектриков. – Ростов-на-Дону, 1989. – 26-28 сентября. – Т.2.

93. *Романюк Н. А.* Оптические исследования фазовых превращений кристаллов K_2ZnCl_4 / Н. А. Романюк, В. М. Габа, В. И. Стадник // Кристаллография. – 1990. – Т. 35, №3. – С.1292–1295.

94. *Романюк Н. А.* Оптические характеристики кристаллов K_2SO_4 и $LiKSO_4$ в области края собственного поглощения / Н. А. Романюк, В. Ю. Курляк, Б. В. Андриевский, В. И. Стадник // Тезисы докл. IX конф. по физике вакуумного ультрафиолета и его взаимодействия с веществом (ВУФ-91). – Томск, 28-30 мая 1991. – С.42–43.

95. *Романюк Н. А.* Сегнетоэластический и сегнетоэлектрический фазовые переходы в сульфате аммония / Н. А. Романюк, А. М. Швайка, В. М. Габа // Укр. физ. журн. – 1989. – Т. 34, № 5. – С. 769–775.

96. *Романюк Н. А.* Спектральные изменения оптических индикатрисс кристаллов сульфата калия в диапазоне 300-1100 К / Н. А. Романюк, В. М. Габа, З. М. Урсул, В. И. Стадник // Оптика и спектроскопия. – 1987. – Т. 62. Вып. 1. – С.94-100.

97. *Романюк Н. А.* Температурно-спектрально-барическая диаграмма изотропного состояния кристаллов $(NH_4)_2BeF_4$ / Н. А. Романюк, В. И. Стадник, В. Ю. Курляк // Кристаллография. – 1997. – Т.42, №2. – С.313–315.

98. *Рудиш Мирон.* Інфрачервоні спектри відбивання кристалів літій-амоній сульфату /Мирон Рудиш, Павло Щепанський, Руслан Брезвін, Василь Стадник // International Conference of Students and Young Scientists in Theoretical and Experimental Physics HEUREKA. – May 15-17, 2018 Lviv, Ukraine – C. B15.

99. *Романюк Н. А.* Электронная поляризуемость кристаллов $LiKSO_4$ и $LiRbSO_4$ / Н. А. Романюк, В. И. Стадник, В. Ф. Вахулович // Изв. РАН. – 1992. – Т. 56, № 10. – С. 56–60.

100. *Рудяк В. М.* Физика сегнетоэлектрических явлений / В. М. Рудяк. – Калинин : Изд-во КГУ, 1982. – 287 с.

101. *Савада Ш.* Двупреломление и оптическая активность вблизи точек структурных фазовых переходов / Ш. Савада, Ш. Хироцу, Т. Сузуки [и др.] // Изв. АН СССР. Сер. физ. – 1977. – Т. 41, № 4. – С. 656–662.

102. *Санников Д. Г.* К термодинамической теории сенетоэлектрика с несоразмерной фазой / Д. Г. Санников, В. А. Головко // Физика твердого тела. – Т. 26, № 4. – С. 1117–1123.

103. *Свелеба С.* Часові прирости двозаломлення в несумірній фазі кристалів $(N(CH_3)_4)_2CuCl_4$ / С. Свелеба, І. Катеринчук // Фізика і хімія твердого тіла. – 2010. – Т.11, №1. – С. 160–165.

104. *Сильвестрова И. М.* Диэлектрические свойства кристалла дейтерированного триглицинсульфата / И. М. Сильвестрова // Кристаллография. – 1961. – Т. 6, № 4. – С. 582–590.

105. *Смоленский Г. А.* Сегнетоэлектрики и антисегнетоэлектрики / Г. А. Смоленский, В. А. Боков, В. А. Исупов, Н. Н. Крайник, Р. Е. Пасынков, М. С. Щур. – Ленинград : Наука, 1971. – 231 с.

106. *Смоленский Г. А.* Физика сегнетоэлектрических явлений / Г. А. Смоленский. – Ленинград : Наука, 1985. – 396 с.

107. *Смолин Ю.И.* Кристаллическая структура дисеринсульфата моногидрата / Ю. И. Смолин, А. Е. Лапшин, И. А. Дроздова // Физика твердого тела. – 2002. – Т.44, №10. – С.1881–1883.

108. *Смолин Ю. И.* Кристаллическая структура ди-(L-серин) фосфата моногидрата $(C_3O_3NH_7)_2H_3PO_4H_20$ / Ю. И. Смолин, А. Е. Лапшин, Г. А. Панкова // Физика твердого тела.– 2003. – Т.45, №10. – С.1803–1806.

109. *Сонин А. С.* Феноменологическое описание электрооптических и упругооптических свойств сегнетоэлектриков / А. С. Сонин, А. С. Василевская, В. Э. Перфилова // Изв. АН СССР. Сер. физ. – 1967. – Т.31, №7. – С.1125–1128.

110. *Сонин А. С.* Электрооптические кристаллы / А. С. Сонин, А. С. Василевская // Москва: Атомиздат, 1971. – 328 с.

111. *Стадник В. Й.* Вплив домішки *L*-треоніну на рефрактометричні характеристики кристалів ТГС / В. Й. Стадник, В. І. Кардаш, М. О. Романюк, Я. Станковська // Укр. фіз. журнал. – 1996. – Т.41, №10. – С.940–944.

112. *Стадник В. Й.* Двопроменезаломлюючі властивості одновісно навантажених кристалів K_2SO_4 / В. Й. Стадник, О. З. Кашуба, Р. С. Брезвін, І. М. Матвіїшин, М. Я. Рудиш // Укр. фіз. журнал. – 2013. – Т.58, №9. – Р.855–858.

113. *Стадник В. Й.* Електронна поляризовність фероїків / В. Й. Стадник, М О Романюк, Р. С. Брезвін. – Львів : Вид-во ЛНУ ім. І. Франка, 2014. – 306 с.

114. *Стадник В.Й.* Про спонтанний електрооптичний ефект в кристалах ТГС з домішкою D-серину / В. Й. Стадник, М. О. Романюк, Ю. І. Кірик, В. Ю. Курляк // Журнал фізичних досліджень. – 2011. – Т. 15, № 4. – С. 4704–1 – 4704–5.

115. *Стадник В.И.* 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, № 5. – С. 805-809.

116. *Стадник В.И.* $LiNH_4SO_4$ – новый кристалл с изотропной точкой / В. И. Стадник, Р. С. Брезвин, П. В. Савчук // Оптика и спектроскопия. – 2012. – Т. 113, № 3. – С. 1–4.

117. *Стадник В.* 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.

118. *Стадник В.* 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.11., № 5. – С.73–76.

119. *Стадник В. И.* Барические изменения изотропных точек в кристалах сульфата каллия / В. И. Стадник, Н. А. Романюк, Б. В. Андриевский, Р. С. Брезвин, О. З. Кашуба // Оптика и спектроскопия. – 2013. – Т.115, № 4. –С. 94–98.

120. *Стадник В. И.* Двупреломление кристаллов $(NH_4)_2SO_4$ под действием одноосных напряжений / В. И. Стадник, Н. А. Романюк, Н. Р. Тузяк [и др.] // Кристаллография. – 2008. – Т.53, №.6 – С.1067–1071.

121. *Стадник В. И.* Механически индуцированные изменения двупреломляющих свойств кристаллов $(NH_4)_2BeF_4$ / В. И. Стадник, Н. А. Романюк, Р. С. Брезвин [и др.] // Оптика и спектроскопия. – 1996. – Т.81, №4. – С. 667–669.

122. *Стадник В. И.* Оптические свойства кристаллов ТГС с примесью L-валина / В. И. Стадник, Н. А. Романюк, Ю. И. Кирык // Кристаллография. – 2010. – Т.55, №6. – С.1169–1173.

123. *Стадник В. И.* Оптические свойства механически зажатых кристаллов K_2SO_4 / В. И. Стадник, Н. А. Романюк, О. З. Чиж // Оптика и спектроскопия. – 2007. – Т.102, № 4. – С.689–695.

124. *Стадник В. И.* О спонтанном электрооптическом эффекте в кристаллах триглицинсульфата с примесью *L*-треонина / В. И. Стадник, Ю. И. Кирык // Кристаллография. – 2013. – Т.58, №3. – С. 472–474.

125. *Стадник В. И.* Преломляющие свойства кристаллов $LiRbSO_4$ / В. И. Стадник, Н. А. Романюк, В. Ф. Вахулович // Оптика и спектроскопия. – 1993. – Т. 75, № 4. – С. 800–804.
126. *Стадник В. И.* Пьезооптические свойства кристаллов K_2SO_4 / В. И. Стадник, О. З. Кашуба, Р. С. Брезвин [и др.] // Кристаллография. – 2014. – Vol. 59, № 1. – P. 101–104.
127. *Стадник В*. 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.
128. *Стадник В. И.* Пьезооптические свойства кристаллов $LiNH_4SO_4$ / В. И. Стадник, М. Я. Рудиш, Р. С. Брезвин [и др.] // Кристаллография. – 2015, Т. 60, № 2. – С. 273–277.
129. *Струков Б. А.* Акустооптические свойства кристаллов ТГС / Б. А. Струков, А. В. Давтянц, К. А. Минаева [и др.] // Изв.АН СССР. Сер. физ. – 1983. – Т.47, №47. – С.611–615.
130. *Тухтасунов И. Т.* Электрооптический эффект в кристаллах триглицинсульфата при комнатной температуре / И. Т. Тухтасунов, В. А. Шабуров, И. С. Желудев // Кристаллография. – 1967. – Т.12, № 2. – С. 302–306.
131. *Урсул З. М.* Изоспектральность изотропных точек в СЭ кристаллах K_2SO_4 / З. М. Урсул, В. М. Габа, С. С. Дикий // Тезисы докл. XI Всесоюзной конф. по физике сегнетоэлектриков, Черновцы, 1986. – Киев: Из. АН УССР. – 1986. – Т. 1. – С. 232.
132. *Флеров И. Н.* Тепловое расширение и фазовые переходы в кристалле K_2ZnCl_4 / И. Н. Флеров, Л А. Кот // Физика твердого тела. – 1981. – Т.23, №8. – С.2422–2424.
133. *Фридкин В.М.* Сенетоэлектрики-полупроводники / В. М. Фридкин // – Москва : Наука, 1976. – 408 с.
134. *Цедрик М. С.* Исследование спонтанной поляризации триглицинсульфата в зависимости от условий выращивания / М. С. Цедрик, Л. Н. Марголин,

В. Ф. Гонтарев. // Кристаллизация и фазовые превращения. – Минск, 1971. – С. 214–224.

135. *Цедрик М. С.* Процессы переполяризации реальных кристаллов группы ТГС / М. С. Цедрик // Сегнетоэлектрики и пьезоэлектрики. – Калинин, 1982. – С. 14-19.

136. *Shchepanskyi P. A.* 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.

137. *Шувалов Л. А.* Исследование низкотемпературного фазового перехода в K_2ZnCl_4 методами крутильного маятника / Л. А. Шувалов, С. А. Гриднєв, Б. И. Прасолов, Б. Г. Санников // Физика твердого тела – 1984. – Т.26, №1. – С.272–274.

138. *Abe R.* A microscopic model for the ferroelectric phase transition in $(NH_4)_2SO_4$ / R. Abe, N. Shibata // Solid State Commun. – 1977. – С 4, No. 4. – P. 1308–1313.

139. *Abu El-Fadl A.* Temperature dependence of the absorption spectra and optical parameters in TGS and Cu^{2-}- doped TGS crystals / A. Abu El-Fadl // Crys. Res.Technol. – 1999. – Vol. 34, No. 8. – P.1047–1054.

140. *Abu El-Fadl A.* Optical properties of pure and metal ions doped ammonium sulfate single crystals / A. Abu-El-Fadl, S.Bin Anooz // Cryst. Res. Technol. – 2006. – V.41. – P.487-493.

141. *Abu El-Fadl A.* Temperature dependences of the optical parameters potassium zinc chloride crystals doped of lithium ions / A. Abu El-Fadl, A. S. Sotan, M. A. Hefni, N. M. Shaalan // Optical Materials. – 2008. – Vol. 30, No.10. – P. 1576–1582.

142. *Aiki K.* Dielectric and thermal study of K_2SeO_4 transitions / K. Aiki, K. Hukuda, H. Koga, T. Kobayashi. // J. Phys. Soc. Jap. – 1990. – Vol. 8, No.2. – P. 389–394.

143. *Aleksandrov K. S.* Structures and phase transitions in crystals related to α-K_2S0_4 / K. S. Aleksandrov, B. V. Beznosikov, D. H. Blat // Ferroelectrics. – 1989. – Vol.95. – P. 3–7.

144. *Andrews S. R.* X-ray scattering in the normal and incommensurate phases of Rb_2ZnCl_4 / S. R. Andrews, H. Mashiyama // J.Phys. C.: Solid State Phys. – 1983. – Vol.16. – P. 4985-4996.

145. *Andriyevsky B.* Anisotropy of crystal physical characteristics and phonon-electron interaction at the continuous phase transitions / B. Andriyevsky, M. Romanyuk, V. Kurlyak // 4-th Polish-Ukrainian Meeting on Ferroelectricity. – Krakow, September 17-22, 2000. – P.19.

146. *Andriyevsky B.* Band structure and optical functions of K_2ZnCL_4 crystals in ferroelectric phase / B. Andriyevsky, V. Stadnyk, Z. Kogut et al. // Materials chemistry and physics. – 2011. –Vol. 124. – P. 845–850.

147. *Andriyevsky B.* Band structure and optical spectra of $RbNH_4SO_4$ crystals / B. Andriyevsky, W. Ciepluch-Trojanek, V. Stadnyk et al. // J. Phys. Chem. Solids. – 2007. – Vol. 68. – P. 1892–1896.

148. *Andrievsky B.* Dilaletive and refractive properties of diglycine nitrate crystals in the range of phase transitions / B. Andrievsky, Z. Chapla, Yu. Dumka et al. // Materials Sci. Eng. – 2002. – Vol. B.95. – P.14–18.

149. *Andriyevsky B.* Electronic band structure and influence of uniaxial stresses on the properties of K_2SO_4 crystal: ab initio study / B. Andriyevsky, M. Jaskolski, V. Yo. Stadnyk et al. // Comput. Materials Science. 2013. – Vol. 79. – P.442–447.

150. *Andriyevsky B.* Electronic band structure and optical properties of ferroelectric TGS, TGSe and TGFB crystals / B. Andriyevsky, V. Yu.Kurlyak, V. Y. Stadnyk et al. // Materials Chemistry and Physics. – 2015. – Vol. 162. – P. 787–793.

151. *Andriyevskyy B.* Influence of uniaxial stresses on electronic and optical properties of β-K_2SO_4 crystal / B. Andriyevskyy, M. Jaskólski, V.Y. Stadnyk et al. // Materials Science-Poland. *DOI*: 10.15.15/*msp*-2015–0014.

152. *Arnold H.* Londitional-acoustic soft mode in the phase transition of K_2SO_4 at 604^0 C / H. Arnold, W. Kurtz // Ferroelectrics. – 1980. – Vol. 25, No. 3. – P. 557–560.

153. *Arnold H.* The phase transition of K_2SO_4 at about 850 K / H.Arnold, W. Kurtz, A. Richter-Zinnius, J. Bethke // Acta Cryst. – 1981. – Vol. B37, No. 11. – P. 1643–1651.

154. *Aroyo M. I.* The k-vector types and Brillouin zones of the space groups / M. I. Aroyo, D. Orobengoa, G. de la Flor et al. // Acta Cryst. – 2014. Vol. – A70. – P. 126–136.

155. *Aubry S.* Piezo-optical properties of incommensurarely modulated crystals / S. Aubry // J. Phys. – 1983. – Vol.44, No.2. – P. 147-162.

156. *Bagautdinov B.* Evolution of the structure of Rb_2ZnCl_4 over the temperature range 4,2–310 K / B. Bagautdinov, V. Shekhtman // Physics of the solid state. – 1999. – Vol. 41. – P. 987-993**.**

157. *Berg A. I.* The space group and structure of α-K_2SO_4 / A. I. Berg, H. Tuinstra // Acta Crys. – 1978. – Vol. B34. – P. 3177-3181.

158. *Becke A.D.* Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior / A. D. Becke // Phys. Rev. A. – 1988. – Vol. 38, №. 6. – P. 3098-3100.

159. *Blinc R.* Dielectric properties of K_2ZnCl_4 / R. Blinc // Proceedings of a workshop. Price, Italy. – 1983. – P. 113-125.

160. *Born M.* Principles of Optics / M. Born, E. Wolf. – Pergamon, Oxford, 1984.

161. *Bovgyra O. V.* Energy band structure and refractive properties of $LiRbSO_4$ crystals / O. V. Bovgyra, V. Yo. Stadnyk, O. Z. Chyzh // Physics of the Solid State. – 2006. – Vol.48, No.7. – P.1268-1272.

162. *Bovgyra O. V.* The band energy structure of $RbKSO_4$ crystals / O. V. Bovgyra, V. Yo. Stadnyk, A. V. Franiv et al. // Condensed Matter Physics. – 2007. – Vol. 10, No. 1(49). – P. 39-43.

163. *Burke K.* Time-dependent density functional theory: Past, present, and future / K. Burke, J. Werschnik, E.K.U Gross // J. Chem. Phys. – 2005. – Vol. 123. – P. 062206-062215.
164. *Bye K.L.* The ferroelectric phase transition in admixtured TGS crystals / K. L. Bye, P. W. Whips, E. T. Keve // Ferroelectrics. – 1972. – Vol.4. – P. 235.
165. *Cach R.* Dielecrtic non-linear properties of some real ferroelectric crystals / R. Cach. // Wroclaw: WUW, 1992. – P. 69.
166. *Ceperley D. M.* Ground State of the Electron Gas by a Stochastic Method / D. M. Ceperley, B. J. Alder // Phys. Rev. Lett. – 1980. – Vol. 45. – P. 566-572.
167. *Chaudhury R.* Investigation of diffraction line broadening due to compositional fluctuations in L-alanine-doped triglycine sulfate / R. Chaudhury, R. Chitra, M. Ramanadham // Acta crystallographica B. – 2003. – Vol.59. – P. 647–652.
168. *Chaudhuri R.* Thermodynamic properties of Rb_2ZnCl_4 assotiated with three phase transitions / R. Chaudhuri, K. Nomoto, T. Atake, N. Chihara. // Physics Letters. – 1980. – Vol.79 A. – P.361-363.
169. *Clark S. J.* First principles methods using CASTEP / S. J. Clark, M. D. Segall, C. J. Pickard et al. // Zeitschrift fuer Kristallographie – 2005. – Vol. 220. – P. 567-570.
170. *Connor J. A.* On the bonding of the ions PO_4^{3-}, SO_4^{2-}, CO_3^{2-} and Cl_3^- as studied by X-ray spectroscopy and ab initio SCF-MO calculations / J. A. Connor, I. H. Hillier, V. R. Sanders // Mol. Phys. – 1972. – Vol. 23, No. 1. – P.81–90.
171. *Cowley R. A.* The theory of structurally incommensurate systems. II. Commensurate-incommensurate phase transitions / R. A. Cowley, A. D. Bruce, A. F. Murray. // J.Phys.C. – 1978, Vol.11, No.17. – P.3591-3608.
172. *Cowley R. A.* The theory of structurally incommensurate systems. III. The fluctuation spectrum of the incommensurate phases / R. A. Cowley, A. D. Bruce // J.Phys.C. – 1978, Vol.11, No.17. – P.3609-3630.
173. *Czarnecka A.* Dielectric properties of triglycine sulphate crystals admixtured with L-threonine / A. Czarnecka, J. Stankowska, S. Mielcarek // Acta Physica Polonica A. – 1994. – V.85. – P.849-858.

174. *Czarnecka A.* Low-Frequency Dielectric Dispersion of L-threonine Admixtured Triglycine Sulphate Crystals (LTTGS) / A. Czarnecka, J. Stankowska // Physica Status Solidi (b). – 1988. – Vol.207, No.2. – P. 557–565.

175. *Dollase W. A.* $LiNH_4SO_4$: A variant of the general tridymite structure. / W. A. Dollase // Acta Cryst. –1969. –Vol. B25.–P. 2298-2302.

176. *Dvorak V.* Two-Sublattice Model of Ferroelectric Phase Transitions / V. Dvorak, Y. Ishibashi // J. Phys. Soc. Japan. – 1976. – Vol. 41, No. 2. – P. 548-557.

177. *Edwardson J.* Simulation of normal Rb_2ZnCl_4 near the incommensurate transition / J. Edwardson, V. Katkanant, J. R. Hardy, L. L. Boyer // Phys. Rev. – 1987. – B 35. – P. 8470-8477.

178. *El-Kabbany F.A.I.* Infrared investigation of the phase transition in K_2SO_4 / F. A. I. El-Kabbany // Phys. Stat. Sol (a). – 1981. – Vol. 67. – P. 339–345.

179. *El-Kabbany F. A. I.* Mechanism of thermal hysteresis in reversible transformation of K_2SO_4 // Phys. Stat. Sol (a). – 1980. – Vol. 58. – P. 373–378.

180. *El-Kabbany F. A. I.* Polymorphism in potassium sulphate / F. A. I. El-Kabbany, J. Badr, N. H. Taher, S. Taha. // Appl. Phys. Commun. – 1987. – Vol. 6, No. 4. – P. 313–323.

181. *El-Korashy A.* Optical studies of K_2ZnCl_4 single crystals with Cs^+ in the ferroelectric phase / A. El-Korashy, A. Abu El-Fadhl, H. El-Zahed // Physica B. Condensed Matter. – 2001. – Vol. 304, No.1-4. – P. 437–443 .

182. *El-Korashy A.* Temperature dependence of the optical band gap of nearly perfect K_2ZnCl_4 single crystals in the ferroelectric phase / A. El-Korashy, K. T. Roberts // Physica B: Condensed Matter. – 1999. –Vol. 27, No.1-4. – P. 205–211.

183. *Ema K.* Kinetic process of commensurate-incommensurate transition in K_2ZnCl_4 / K. Ema, H. Izumi and K. Hamano // Jap. J. of Appl. Phys. – 1985. – Vol. 24. Suppl. 24-2. – P.799–801.

184. *Flerov I. N.* Dilatometric study of the phase transitions in Rb_2ZnCl_4 / I. N. Flerov, I. M. Iskornev // Phys. St. Sol. (a). – 1980. – Vol. 60. – P. 79–86.

185. *Fletcher S. R.* Structure studies of triglycine sulphate. Part 1: Low-radiation dose (structure A) / S. R. Fletcher, E. T. Keve, A. C. Skapski // Ferroelectrics. – 1976. – Vol. 14, No. 3-4. – P. 775–787.

186. *Forland T.* The Structure of the High Temperature Modification of Lithium Sulfate / T. Forland, J. Krogh-Moe // Acta Chemica Scandinavica. – 1958. – Vol. 11. – P. 224.

187. *Fousek J.* The incommensurate-commensurate phase transition in Rb_2ZnCl_4 / J. Fousek, J. Kroupa // Sol. Stat. Comm. Ferroelectrics. – 1987. – Vol. 63. – P. 769–772.

188. *Freiheit H. C.* The trigonal-to-cubic phase transition in $LiNaSO_4$: An X-ray and calorimetric study / H. C. Freiheit, H. Kroll, A. Putnis // J. Kristallogr. – 1998. – Vol. 213. – P. 575.

189. *Gaba V. M.* Refractive indices of K_2ZnCl_4 crystals in an incommensurate phase under uniaxial stresses / V. M. Gaba, V. Yo. Stadnyk, Z. O. Kohut, R. S. Brezvin // J. Appl. Spectr. – 2010. – Vol.77, No. 5. – C. 648–653.

190. *Gaffar M. A.* Critical Behaviour of Dielectric Permittivity and Spontaneous Polarization of Triglycine Sulphate Single Crystals Doped with Organic Molecules / M. A. Gaffar, G. F. Al-Noaimi, Abu El-Fadl // J. Phys. Soc. Jap. – 1989. – V.58, No.9. – P.3392–3400.

191. *Gaffar M.A.* Electric, dielectric and optical studies of the lower phase transition of lithium ammonium sulphate single crystals / M. A. Gaffar, A. Abu El-Fadl // Physica B. – 1999. –Vol. 262, № 1-2. – P. 159–169.

192. *Gaffar M. A.* Effect of doping and irradiation on optical parameters of triglycine sulphate single crystals / M. A. Gaffar, A. Abu El-Fadl // Crys. Res. Technol. – 1999. – Vol.34, No.7. – P.915–923.

193. *Ceperley D. M.* Ground state of the electron gas by a stochastic method / D. M. Ceperley, B. Alder // Phys. Rev. Lett. –1980. –Vol.45, –P.566-569.

194. *Gesi K.* Neutron scattering on the normal-incommensurate phase transitions in K_2ZnCl_4 / K. Gesi, M. Iizumi. // J. Phys. Soc. Jap. – 1984. – Vol.53, No. 12. – P. 4271–4278.

195. *Gesi K.* Neutron scattering on the incommensurate phases in ferroelectrics Rb_2ZnCl_4 and K_2ZnCl_4 / K. Gesi, M. Iizumi // J. Phys. Soc. Jap. – 1979. – Vol.46, No. 2. – P. 697–698.

196. *Gesi K.* Phase transitions in Rb_2ZnCl_4 and K_2ZnCl_4 / K. Gesi // Ferroelectrics. – 1985. – Vol. 64. – P. 97–102.

197. *Gunter P.* Evidence for the low temperature phase transition in Rb_2ZnCl_4 from dielectric constant and birefringence measurements / P. Gunter, R. Sunctuary, F. Rohner, H. Arend // Solid State Commun. – 1981. – Vol.37. – P. 883–888.

198. *Hahn Th.* / Th. Hahn, W. Easel // J. Miner. – 1976. – No. 6. – P.263–276.

199. *Hasebe K.* Studies of the crystal structure of ammonium sulfate in connection with its ferroelectric phase transition / K. Hasebe // J. Phys. Soc. Japan. – 1981. – Vol.50, No. 4. – P.1266–1272.

200. *Hester R. E.* Vibrational spectra of molten salts / R.E. Hester, K. Krishuan // J. Chem. Phys. – 1978. – Vol. 49, No.10. – P. 4356–4360.

201. *Hildmann B.O.* Ferroelektrische-ferroelastische eigenschaften, phasenumwandlungen und kristallstrukturen von NH_4LiSO_4 / Hildmann B. O. Doctor Thesis. –1980.

202. *Hiroyuki M.* Relaxation of the modulated structures near the lock in transition in K_2ZnCl_4 / M. Hiroyuki, K. Hiroyuki // Jap. J. Appl. Phys. – 1985. – Vol.24, No.2. – P. 802–804.

203. *Hoshino S.* Dielectric and Thermal Study of $(NH_4)_2SO_4$ and $(NH_4)_2BeF_4$ Transitions / S. Hoshino, R. Vedem, Y. Okaya et al. // Physical Review. – 1958. – Vol.112, No. 2. – P.405–412.

204. *Hoshino S.* Dielectric and Termal Study of Tri-Glycine Sulfate and Tri-Glycine Flyoryllate / S. Hoshino, T. Mitsui, F. Jona, R. Pepinsky // Phys. Rev. – 1957. – Vol. 107, No. 5. – P.1255–1258.

205. *Hoshino S.* Crystal's structure of the ferroelectric phase of TGS / S. Hoshino, I. Okaya, R. Pepinsky // Phys. Rev. – 1959. – Vol. 115, No. 2. – P. 323–330.

206. *Itoh K.* Disordered structure of ferroelectric ammonium lithium sulphate in the high-temperature phase. / K. Itoh, H. Ishikura, E. Nakamura // Acta Cryst. – 1981. –Vol. B37. –P. 664-666.

207. *Ikeda T.* Elastic anomaly in $(NH_4)_2SO_4$ / T. Ikeda, K. Fujibayashi. // J. Phys. Soc. Japan. – 1972. – Vol. 33. – P. 1487.

208. *Imai K.* Critical behavior in the spontaneous polarisation of ferroelectric tri-glycine sulphate / K. Imai. // J. Phys. Soc. Jap. –1980. –Vol. 49, No.6. – P. 2263–2269.

209. *Imai K.* Effect of Uniaxial Pressure an the Ferroelectric Phase Transition of Tri-Glycine Sulfate / K. Imai. // J. Phys. Soc. Jap. – 1974. – Vol. 36, No. 4 – P. 1069–1074.

210. *Ishibashi Y.* Phenomenology of incommensurate phases in the A_2BX_4 family. In: Incommensurate phases in dielectrics 2. Edited by R. Blinc and Levanyuk A. P. Elsevier Science Publishers B. 1986. – P. 49–69.

211. *Ishigame M.* Raman scattering in K_2SO_4 at high temperatures / M. Ishigame, S. Jamashita // Phys. Stat. Sol (b). – 1983. – Vol. 116, No. 49. – P. 49–56.

212. *Itoh K.* About the modulated phase of K_2ZnCl_4 / K. Itoh, A. Hinisada, H. Matsunaga and E. Nakamura // J. Phys. Soc. Jpn. – 1983. – Vol. 52. – P. 664.

213. *Itoh K.* Nature of modulated structure of K_2ZnCl_4 in ferroelectric phase / K. Itoh, T. Kataoka, H. Natsunaga // J. Phys. Soc. Jap. – 1980. – Vol. 48, No. 3. – P. 1039–1040.

214. *Itoh K.* Structural Phase Transitions of Ferroelectrics / K. Itoh, A. Hinasada, H. Matsunaga, E. Nakamura // J. Phys. Soc. Japan – 1983. – Vol. 52. – P. 664–669.

215. *Jain Y. S.* Phase transition and temperature dependence of the molecular distortion of ions in ammonium sulphate / Y. S. Jain, P. K. Bajpai, R. Bhattacharjee // J. Phys. C.: Solid State Physics. – 1986. – Vol.19, No. 20. – P.3789–3796.

216. *Janovec V.* On interpretation of thermal hysteresis near commensurate-incommensurate phase transition / V. Janovec. // Ferroelectrics. – 1984. – Vol.53. – P.333–336.

217. *Jasiński T.* Temperature dielectric anomalies of triglycine sulphate crystals admixtured with L-α-alanine at different frequencies of the measuring field / T. Jasiński, J. Stankowska // Ferroelectrics. – 1996. – Vol.186. – P.5–8.

218. *Jeong S. Y.* Physical properties of K_2ZnCl_4 / S. Y. Jeong, M. S. Jang , S. K. Han, S. Haussühl // Crystal Research and Technology – 1992. – Vol.27, No..6 – P. 883–885.

219. *Johnson K. H.* SCF calculations of the electronic structures of the sulfate and perchlorate ions by the scattered-wave model / K. H. Johnson, F. C. Smith // Chem. Phys. Lett. – 1970. – Vol. 7, No. 5. – P. 541–544.

220. *Karppinen M.* Crystal structure, atomic net charges and electric moments in pyroelectric $LiNaSO_4$ at 296 K / M. Karppinen // Acta Cryst. – 2015. – B. 71. – P. 334–341.

221. *Katkanant V.* Simulations of phase transitions in Rb_2ZnCl_4 / V. Katkanant, P. J. Edwardson, J. R. Hardy and L. L. Boyer // Phase Transitions. – 1989. – Vol. 15. P. 103–110.

222. *Kim K.* Comparison of Density Functional and MP2 Calculations on the Water Monomer and Dimer. / K. Kim; K. D. Jordan // J. Phys. Chem. –1994. – Vol. 98, №40. – P. 10089–10094.

223. *Kobayashi J.* A phenomenological theory of dielectric and mechanical properties of improper ferroelectric crystals / J. Kobayashi, Y. Enomoto, Y. Sato // Phys. Stat. Sol. (b). – 1972. – Vol. 50. – P. 335–343.

224. *Komornicka D.* Polymorphism and Polytypism of α-$LiNH_4SO_4$ Crystals. Monte Carlo modeling based on X-ray diffuse scattering / D. Komornicka, M. Wołcyrz, A. Pietraszko // Cryst. Growth Des. –2014. –Vol. 14, –P.5784–5793.

225. *Kohn W.* Density functional theory of electronic structure / W. Kohn, A. D. Becke, R. G. Parr // J. Phys. Chem. – 1996. – Vol. 100, №1. – P. 12974-12980.

226. *Konak C.* Changes of refractive indices in Rb_2ZnCl_4 / C. Konak // Phys. St. Sol. (a). – 1978. – Vol. 54. – P. 99–106.

227. *Koyama Y.* Features of incommensurate phases in K_2SeO_4, K_2ZnCl_4, and Rb_2ZnCl_4 / Y. Koyama, T. Nagata, K. Koike // Phys. Rev. – 1995. – B 51. – P. 12157-12164.

228. *Kraus W.* POWDER CELL – a program for the representation and manipulation of crystal structures and calculation of the resulting X-ray powder patterns / W. Kraus, G. Nolze // J. Appl. Cryst. – 1996. – Vol. 29, – P. 301-303.

229. *Kucharczyk D.* X-ray study of the high-temperature phase transitions in K_2ZnCl_4 crystals / D. Kucharczyk, W. Paciorek and X. Kalicinska-Karut // Phase Transitions. – 1982. – Vol.2. – P. 277–283.

230. *Kunishge A.* Crystalloptic study of phase transitions on $LiRbSO_4$ / A. Kunishge, H. Mashiyama // Journal of Phys. Soc. Japan. – 1987. – Vol. 56, No. 9. – P.3189–3195.

231. *Kunishige A.* Structural study of the successive transitions in $RbKSO_4$ / A. Mashiyama, A. Kunishige // J. Phys. Soc. Jpn.– 1987.- Vol. 56, No.9. – P. 3189-3195.

232. *Kurlyak V. Yu.* Birefringence of mechanically stressed Rb_2ZnCl_4 crystals / V. Yu. Kurlyak, V. Y. Stadnyk, V. Stakhura et al. // Crystallography Reports. – 2015. – Vol. 60, No. 6. – P. 929–934.

233. *Khyzhun O.Y.* Electronic structure of $KTiOAsO_4$: A comparative study by the full potential linearized augmented plane wave method, X-ray emission spectroscopy and X-ray photoelectron spectroscopy / O. Y. Khyzhun, V. L. Bekenev, V. V. Atuchin, A. K. Sinelnichenko, L. I. Isaenko // J. Alloys Compd. – 2009, –Vol. 477, – P. 768–775.

234. *Kurlyak V. Yu.* Piezooptical properties of incommensurarely modulated Rb_2ZnCl_4 crystals / V. Yu. Kurlyak, V. Yo. Stadnyk, O. V. Bovgyra et al. // Optics and spectroscopy. – 2015. – Vol. 118, No. 4. – P. 547–551.

235. *Kurlyak V. Yu.* Temperature-pressure phase diagram of Rb_2ZnCl_4 crystals / V. Yu. Kurlyak, V. Yo. Stadnyk, V. B. Stachura // Journal in Applied Spectroscopy. – 2015. – Vol. 82, No. 2. – P. 228–233.

236. *Lee J.G.* Computational Materials Science: An Introduction / J. G. Lee. CRC Press: 2012. – 269 p.

237. *Levanyuk A. P.* Defects and structural phase transitions / A. P. Levanyuk, A. S. Sigov. – New York: Gordon and Breach, 1988 – 238 p.

238. *Lopez-Echarti A.* Specific heat behaviour of K_2Se0_4 in the 48-800K temperature range: a new phase transition / A. Lopez-Echarti, M. J. Tello, P. Gili // Solid St. Commun. – 1980. – Vol.35, No. 12. – P. 1021–1025.

239. *Lu H. M.* Simulations of phase transitions in Rb_2ZnCl_4 / H. M. Lu, J. R. Hardy // Phys. Rev. B. – 1992. – Vol. 46. – P. 7609–7620.

240. *Luspin Y.* Brillouin scattering by transverse acoustic waves in NH_4LiSO_4 near the ferroelectric transition. / Y. Luspin, G. Hauret, A.M. Gillet // Ferroelectrics. – 1985. –Vol. 65, –P. 1-10.

241. *Majumber A. J.* Thermophysical properties of sulfate compounds. / A. J. Majumber, R. Roy // J.Phys. Chem. – 1965. – Vol.69, No. 5. – P.1684 – 1686.

242. *Makita Y.* Brillouin Scattering Study of the Hexagonal-Orthorhombic Phase Transition in K_2SeO_4 / Y. Makita, A. Sawada, Y.Takagi // J. Phys. Soc. Japan. – 1980. – Vol. 49. – P.429–430.

243. *Makita Y.* Twin Plane Motion in $(NH_4)_2SO_4$ / Y. Makita, A. Sawada, Y. Takagi // J. Phys. Soc. Japan. – 1976. – Vol. 41, No.1. – P.167–173.

244. *Manne R.* Molecular orbitals and inner-electron-shell chemical shifts for sulfur and chlorine oxy-anions / R. Manne // J. Chem. Phys. – 1967. – Vol.46. – P. 4645–4651.

245. *Mashiyama H.* Relaxation of the modulated structure near the lock-in transition in K_2ZnCl_4 / H. Mashiyama and H. Kasatani // Jap. J. of Appl. Phys. – 1985. – V. 24. Suppl. 24-2. – P.802–804.

246. *Mashiyama H.* Refined Crystal Structure of $LiNH_4SO_4$ Including Hydrogen Atoms in Phases II and III. / H. Mashiyama, H. Kasano // J. Phys. Soc. Jpn. – 1993. –Vol. 62, №1. –P. 155-162.

247. *Matthias B. T.* Ferroelectricity in Ammonium Sulfate / B. T. Matthias, J. P. Remeika // Physical Review. – 1956. – Vol.103, No. 1. – P. 262.

248. *Matthias B. T.* Ferroelectricity of Glycine Sulfate / B. T. Matthias, C. E. Miller, J. P. Remeika // Phys.Rev. – 1956. – Vol. 104, No. 1. – P. 849–850.

249. *McGinnety J. A.* Redetermination of the structures of potassium sulphate and potassium chromate: the effect of electrostatic crystal forces upon observed bond lengths / J. A. McGinnety // Acta Cryst. – 1972. – Vol.B 28. – P. 2845–2852.

250. *Melnikova S. V.* The dielectric study of $LiNH_4SO_4$ crystals / S. V. Melnikova, A. D. Vasiliev, V. A. Grankina et al. // Ferroelectrics. – 1995. – Vol. 170. – P.139.

251. *Meserole F.* Vibrational spectra of internal modes of oriented single crystal potassium sulphate / F. Meserole, J.C. Decius, R.E. Carlson // Spec. Acta. – 1974. – Vol. 30 (A). – P. 2179–2195.

252. *Mielcarek J. S.* Dielectric Properties of TGS crystals Admixtured with Amino-Methyl Phosphoric Acid / J. S. Mielcarek, J. Stankowska // Ferroelectrics. –- 1988. – Vol.81. – P. 95–98.

253. *Mielcarek S.* Dielectric Properties of TGS Crystals Doped with Haloacetamide / S. Mielcarek, J. Stankowska // Acta Phys. Pol. – 1987. – Vol.A72. – P. 691–696.

254. *Mielczarek S.* Własności dielektryczne kryształów TGS domieszkowanych amidami kwasu halogeno-octowego / S. Mielczarek, J.Stankowska // Fizyka Diel. i Radiospektroskopia. – 1990. – Vol.XVI. – P. 31–56.

255. *Milia F.* Metastable chaotic state in K_2ZnCl_4 // F. Milia / Phys. Letters. – 1984. – Vol.102 A, No.7 – P. 317–320.

256. *Milia F.* ^{35}Cl nuclear-quadrupole-resonance investigations of the lock-in phase and of the new low-temperature phase in K_2ZnCl_4 / F. Milia, R. Kind and J. Slak // Phys. Review B. – 1983. – Vol.27, No.11. – P. 6662–6668.

257. *Miyake M.* Phase transition of potassium sulfate, K_2SO_4 (II); dielectric constant and electrical conductivity. / M. Miyake, M. Matsumo, M.Hata. // Phys. Chem. Minerals. – 1981. – Vol.7, No.2. – P. 88–90.

258. *Miyake M.* Phase transition of potassium sulphate, K_2SO_4 (III); thermodynamical and phenomenological study / M. Mijake and S. Iwai // Phys. Chem. Materials. – 1981. – Vol. 7, No. 2. – P. 211–215.

259. *Monkhorst H. J.* Special points for Brillouin-zone integrations / H. J. Monkhorst, J. D. Pack / Phys. Rev. – 1976. – Vol. 13. – P. 5188–5195.

260. *Morosin B.* The crystal structure of lithium sodium sulfate / B. Morosin, D.L. Smith // Acta Crystallographica. – 1967. – Vol. 22. – P. 906 – 910.

261. *Moss T. S.* Optic properties of semiconductors / T. S. Moss. – London, 1961. – 279 p.

262. *Myshchyshyn O.* Critical indicies of the ferroelectric phase transitions in TGS crystals / O. Myshchyshyn, B. Andrievsky and M. Romanyuk // Condensed Matter Physics. – 1999. – Vol.2, No.3 (19). – P.509–514.

263. *Myshchyshyn O.* Peculiarities of refractive index dispersion of TGS crystals / O. Myshchyshyn, B. Andriyevsky, M. Romanyuk et al. // Condensed Matter Physics. – 1999. – Vol.2, No.4 (20). – P.703–710.

264. *Myshchyshyn O. S.* Pecularities of refractive index dispersion of TGS crystals / O. S. Myshchyshyn, B. V. Andrievsky, M. O. Romanjuk et al. // 4^{th} Ukr.-Pol. Meeting on phase transitions and ferroelectrics physics. Dnipropet-rovsk, June 15-19, 1998. Abstracts. – P.37.

265. *Oh D. K.* Distinct roles of the triplicated $ZnCl_4$ tetrahedra in phase soliton formation and residual commensurations in K_2ZnCl_4 / D. K. Oh, Y. M. Kwon, C. E. Lee, S. Y. Jeong // Europhys. Letters. – 2000. – Vol. 50. – P. 196 – 199.

266. *Onodera A.* X-ray diffraction study of sub-lattice order parameters in ferrielectric ammonium sulphate / A. Onodera, H. Fujishita, Y. Shiozaki // Solid State Commun. – 1978. – Vol. 27, No. 4. –P. 243–245.

267. *O'Reilly D.E.* Deuteron Magnetic Resonance and Proton Relaxation Times in Ferroelectric Ammonium Sulfate / D. E. O'Reilly, T. Tsang // The Journal of Chemical Physics. –1967. – Vol.46, No.4. – P.1291–1300.

268. *Perdew J. P.* Atoms, molecules, solids, and surfaces: Applications of the generalized gradient approximation for exchange and correlation / J. P. Perdew, J. A. Chevary, S. H. Vosko // Phys. Rev. – 1992. – Vol.B 46. – P. 6671–6687.

269. *Perdew J. P.* Generalized Gradient Approximation Made Simple / J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof // Phys. Rev. Lett. – 1996. – Vol. 77. – P. 3865– 3872.

270. *Perdew J. P.* Self-interaction correction to density-functional approximations for many-electron systems / J. P. Perdew, A. Zunger // Phys. Rev. B. – 1981. – Vol. 23. – P. 5048–5055.

271. *Perez-Mato J. M.* Structural phase transitions in crystals with $P6_3mmc$ symmetry / J. M. Perez-Mato, J. L. Manes, M. J. Tello // J.Phys. C.: Solid State Phys. – 1981. – Vol.14, No. 8. – P. 1121–1132.

272. *Peter E.* The effect of L- and DL-tryptophan admixtures on dielectric properties of TGS crystals / E. Peter, J. Stankowska // Ferroelectrics. – 2000. – Vol. 239. – P. 281–288.

273. *Pietraszko A.* Crystal struture of α-$LiNH_4SO_4$ in the basic polytypic modification / A. Pietraszko, K. Łukaszewicz // Polish journal of chemistry. –1992. №66. –P. 2057-2061.

274. *Połomska M.* DTA study of ammonium sulfate crystals / *M. Połomska, B. Hilczer* and *J. Baran* // Journal of *Molecular Structure.* – 1994. – Vol. *325.* – P. 105–110.

275. *Połomska M.* FIR studies of α and β polymorphs of $LiNH_4SO_4$ single crystals / M. Połomska, B. Hilczer, J. Baran // J. Mol. Structure. –1994. –Vol. 325. –P. 105-110.

276. *Prelovsek P.* Defect and fluctuation at the incommensurate-commensurate phase transition in Rb_2ZnCl_4 / P. Prelovsek, R. Blinc // J. Phys. C.: Soid State Phys. – 1984. – Vol.17. – P. 577–588.

277. *Quilichini M.* Compared Raman study of the phase transition in K_2ZnCl_4 and Rb_2ZnCl_4, Rb_2ZnBr_4, K_2SeO_4. / M. Quilichini M., J. Mathieu, M. Le Postolec // J. Physique. – 1982. – Vol.43. – P.787–793.

278. *Quilichini M.* Neutron structural study of the successive phase transitions in Rb_2ZnCl_4. / M. Quilichini, J. Pannetier // Acta Cryst. – 1983. –Vol.B.39. – P. 657–663.

279. *Rudysh M.Ya.* 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, № 1. – C. 53-58.

280. *Rudysh M.* Optical study of β-$LINH_4SO_4$ crystals / M. Rudysh , V. Stadnyk , P. Shchepanskyi , R. Brezvin, I. Kityk, M. Piasecki // Second international workshop „Actual problems of fundamental science" proceedings, Lutsk-Lake Svityaz', Ukraine, June 01-05, 2017: p 121.

281. *Rudysh M.Y.* Ionicity and birefringence of α-$LiNH_4SO_4$ crystals: ab-initio DFT study and X-ray spectroscopy measurements / M. Y. Rudysh, M. G. Brik, O. Y. Khyzhun, A. O. Fedorchuk, I. V. Kityk, P. A. Shchepanskyi, V. Y. Stadnyk, G. Lakshminarayana, R. S. Brezvin, Z. Bak, M. Piasecki // RSC Advances. – 2017. – Vol. 7, – P. 6889-6901.

282. *Rudysh M.Ya.* 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.

283. *Sakata H.* Kinetic process of the incommensurate–commensurate phase transitions in Rb_2ZnCl_4 / H. Sakata, K. Hamano, K. Ema // J. Phys. Soc. Japan. – 1988. – Vol. 57, No.12. – P.4242–4254.

284. *Sanchez-Portal D.* Projection of plane-wave calculations into atomic orbitals / D. Sanchez-Portal, E. Artacho, J. M. Soler // Solid State Commun. –1995. – Vol. 95, №10. –P. 685–690.

285. *Sawada A.* Dielectric study of $(NH_4)_2SO_4$ crystals / A. Sawada, Y. Makita, Y. Takagi // J. Phys. Soc. Japan. – 1976. – Vol. 41, No. 1. – P.174–180.

286. *Sawada A.* Ferroelectric phase transition in $(NH_4)_2SO_4 – K_2SO_4$ mixed crystals / A. Sawada, S. Ohay, Y. Takagi et al. // J. Phys. Soc. Japan. – 1975. – Vol.38, No. 5. – P.1408–1414.

287. *Shakhovoy R.* Propriétés structurales et dynamiques des sulfates d'alcalins / R. Shakhovoy // Université d'Orléans. – 2015. – Vol. 4. – P. 186.

288. *Schempler E.O.* Neutron – Diffraction Study of the Structures of Ferroelectric and Paraelectric Ammonium Sulfate / E. O. Schempler, W. C. Hamilton // The Journal of Chemical Physics. – 1966. – Vol. 44. No.12. – P. 4498–4509.

289. *Schmidt G.* Infrared spectroscopy studies of triglycine sulphate / G. Schmidt, P. Pfanschmidt. // Phys.Stat.Solidi. – 1963. – Vol. 3, No.12. – P. 2215–2220.

290. *Simonson T.* A new phase transition in $LiNH_4SO_4$: an X-ray study/ T. Simonson, F. Denoyer, R. Moret // J. Physique. –1984. –Vol. 45, №7. –P. 1257-1261.

291. *Shchepanskyi P. A.* 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, № 3. – P. 353–357.

292. *Shchepanskyi P. A.* 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.

293. *Shchepanskyi P.A.* 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.

294. *Sosnowska I.* Polymorphism of $LiNH_4SO_4$ single crystals / I. Sosnowska, B. Hilczer, P. Piskunowlcz // Soid State Commun. –1990. –Vol. 74, №12. –P. 1249– 1251.

295. *Stadnyk V.Yo.* 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. – V.58, №9. – P.853-856.

296. *Stadnyk V. Yo.* Baric changes in refractive indices of K_2ZnCl_4 crystals / V. Yo. Stadnyk, M. O. Romanyuk, B. V. Andrievsky et al. // Optics and spectroscopy. – 2010. – Vol. 108, No.5. – P.753–760.

297. *Stadnyk V. Yo.* Birefringence of mechanically stressed potassium tetrachlorine zincanate crystals / V. Yo. Stadnyk, V. M. Gaba and Z. O. Kohut. // Acta Physica Polonica. – 2010. – Vol.117, No.1. – P.133–135.

298. *Stadnyk V.Yo.* 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. – V. 60, № 3. – P. 388–392.

299. *Stadnyk V.Yo.* 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. – V.24, №32. – P.6219-6233.

300. *Stadnyk V.I.* On isotropic states in α-$LiNH_4SO_4$ crystals / V. I Stadnyk, R. S. Brezvin, M. Ya. Rudysh, P. A. Shchepanskii, V. M. Gaba, Z. A. Kogut // Optics and Spectroscopy. – 2014, – T. 117, № 5. – C. 756-758.

301. *Stadnyk V.* 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.

302. *Stadnyk V. Yo.* The birefringence properties of mechanically stressed K_2ZnCL_4 crystals / V. Yo. Stadnyk, V. M. Gaba, B. V. Andrievskii et al. // Physics of the Solid States. – 2011. – Vol. 53, No. 1. – P. 131–137.

303. *Stadnyk V. Yo.* The baric changes of the electron polarisability of $LiRbSO_4$, $LiKSO_4$ and $(NH_4)_2BeF_4$ crystals / V. Yo. Stadnyk, M. O. Romanyuk // Ferroelectrics. – 2005. – Vol.317. – P.255–260.

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

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

306. *Stadnyk V. Yo.* The baric changes of the refractive properties of K_2SO_4 crystals / V. Yo.Stadnyk, M. O. Romanyuk, O. Z. Chyzh et al. // Condensed Matter Physics. – 2007. – Vol. 10, No.1(49). – P. 45–60.

307. *Stadnyk V.* The influence of admixture on the optical properties of the crystals / V. Stadnyk, V. Kurlyak, M. Romanyuk, R. Brezvin, M. Rudysh // Abstracts of V International conf. «Physics of disoedered systems». – Lviv, Ukraine, 14-16.10. 2013. – P. 55.

308. *Stadnyk V.Yo.* 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. – V.55, №11. – P.1231-1233.

309. *Stadnyk V. Y.* The influence of uniaxial pressure on birefringence of $(NH_4)_2SO_4$ crystals / V. Y. Stadnyk, M. O. Romanyuk, M. R. Tuzyak et al. // Ukr. J. Phys. – 2009. – Vol.54, No. 6. – P.587–593.

310. *Stadnyk V.Yo.* 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. – V.106, №.4. – P.614-620.

311. *Stadnyk V.Y.* 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.

312. *Stadnyk V. Yo.* The refractive properties of uniaxially stressed doped TGS crystals / V. Yo. Stadnyk, M. O. Romanyuk // Ferroelectrics. – 2005. – Vol.317. – P.287–291.

313. *Stankowska J.* Dielectric properties and domain structure of L and DL serine admixtured triglycine sulphate crystals / J. Stankowska, A. Czarnecka, A. Dratwinska // Ferroelectrics. – 1993. – Vol.140. – P.65–70.
314. *Stankowska J.* Correlation between the dielectric properties and crystallographic structure of D-serine admixtured TGS crystals / J. Stankowska, Z. Bochynski, A. Czarnecka et al. // Ferroelectrics. – 1991. – Vol.124. – P.55–60.
315. *Stankowska J.* Influence of growth temperature on the dielectric properties of triglycine sulphate (TGS) Crystals / J. Stankowska, L. Pawlowich // Acta Phys. Pol. – 1975. – Vol. A 47, No.1. – P. 85–92.
316. *Stankowska J.* The effect of D-Phenylalanine admixture on dielectric properties and domain structure of TGS crystals / J. Stankowska, E. Peter, A. Czarnecka // Ferroelectrics. – 1997. – Vol.190. – P. 71–76.
317. *Stankowska J.* The effect of D- and DL-tyrosine admixture on dielectric properties of TGS crystals / J. Stankowska, E. Peter// Ferroelectrics. – 2002. – Vol.269: – P. 905–910.
318. *Stankowska J.* The influence of L-valine and L-threonine on the domain structure of the TGS crystals / J. Stankowska, A. Czarnecka, S. Mielcarek // Ferroelectrics. – 1995. – Vol.172. – P.221–225.
319. *Stankowska J.* The influence of serine admixtured on dielectric properties of triglycine sulphate crystals / J. Stankowska, A. Czarnecka, G. Kwitkowska // Ferroelectrics. – 1990. – Vol.108. – P.325–330.
320. *Stankowska J.* Verification of the Curie Point Pressure Coefficient Tensor for TGS, TGFB and TGSe / J. Stankowska, I. Polovinko, J. Stankowski // Ferroelectrics. – 1978. – Vol.21. No.1–4. – P.529–530.
321. *Stepien-Damm J. A.* Effect of X-ray Irradiation on the Lattice Constant of TGS Crystal in the Vicinity of Phase Transition / J. A. Stepien-Damm, T. Suski, L. Meysner et al. // Bull. Acad. Polski. Ser. Sci. Chim. – 1974. – Vol. 22, No.8. – P. 685–688.
322. *Steurer W.* Phase transitions in $LiRbSO_4$ / W. Steurer, H. Wittmann, H. Jagodzinski // Acta Cryst. – 1986. –Vol. B 42. – P. 11–16.

323. *Sumi H.* The Urbach-Martienssen rule revisted / H. Sumi, A. Sumi // J. Phys. Soc. Jap. – 1987. – Vol. 56, No. 6. – P. 2211–2220.

324. *Sunctuary R.* Electrooptic properties of Rb_2ZnCl_4 in the incommensurate and ferroelectric phases / R. Sunctuary, P. Gunter // Phys. Stat. Solidi (a). – 1984. – Vol. 84. – P.103–111.

325. *Suski T.* Real structure and character of phase transition in irradiated TGS Crystal / T. Suski. // Acta Univ. Wratisl. – 1977. – No. 41 – P. 55–59.

326. *Sveleba S.* The stochastic mode of the modulated structure in $(N(CH_3)_4)_2MeCl_4$ dielectric crystals / S. Sveleba, O. Semotyuk, I. Katerynczuk et al. // Acta Phys. Polonica A. – 2006. – Vol.109, No.6. – P. 695–700.

327. *Tsuda K.* Electron microscope study on incommensurate-commensurate phase transitions of Rb_2ZnCl_4 crystals / K. Tsuda, M. Yamamoto, K. Yagi // J. Phys. Soc. Japan. – 1988. – Vol. 57. – P. 2057–2068.

328. *Tomaszewski P.* Polytypism of alpha-$LiNH_4SO_4$ crystals / P. Tomaszewski // Solid State Communications. –1992. – Vol. 81, №. 4. – P. 333-335.

329. *Toyoda H.* Structures of Ferroelectric Domains in Triglycine Sulphate / H. Toyoda, S. Waku, H. Hirabauoshi // J. Phys . Jap. – 1959. – Vol. 14, No.8. – P. 1003–1011.

330. *Tu C.* Co-transition absorption property of K_2ZnCl_4: Co^{2+} crystal / C. Tu, F. Yang, , G. Jia et al. // Opt. Letters – 2006. – Vol. 1, No.31 – P. 299–301.

331. *Unruh H. G.* Light scattering studies of phase transitions of $(NH_4)_2SO_4$- type crystals / H. G. Unruh, E. Sailer, H. Hussinger // Solid State Communications. – 1978. –Vol.25, No.11. – P.871–874.

332. *Unruh H. G.* The spontaneous polarization of $(NH_4)_2SO_4$ / H. G. Unruh. // Solid State Communications. – 1970. – Vol.8, No.23. – P.1951–1954.

333. *Verma A.R.* Polymorpism and polytypism in crystals / A. R. Verma, P. Krishna. – Wiley & Sons: 1966. – 362c.

334. *Vlokh O.* Manifestation of interaction of incommensuratr modulated structure with defects in the birefringence properties of $(N(CH_3)_4)_2FeCl_4$ crystals / O. Vlokh, I. Polovinko, S. Sveleba et al. // Ferroelectrics. – 1992. – Vol.131. –

P. 137–143.

335. *Waskowska A.* The crystal structure of triglycine sulphate / A. Waskowska. // Acta Universitatis Wratislaviensis. – 1977. – No. 341. – P.47–49.

336. *Wenyan T.* Insight into the mechanical, thermodynamics and superconductor properties of NbRuB via first-principles calculation / T. Wenyan, H. Chen. // Scientific reports. – 2016. – Vol. 6. – P. 19055-19061.

337. *Yoshihara A.* Dielectric measurements of phase transition in ammonium sulfate / A. Yoshihara, T. Fujimura, K. Kamiyoshi. // Phys. St. Solidi (a). – 1976. – Vol.34. – P.369–374.

338. *Znang G.* Time dependence of the soliton density in K_2ZnCl_4. Dielectric evidence for pair annihilation in the intrinsic chaotic state / G. Znang, S. L. Qiu, M. Dutta. // J. Phys. Soc. Jap. – 1985. – Vol.55, No.4 – P. 275–277.

ДОДАТОК
СПИСОК ПУБЛІКАЦІЙ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ ТА ВІДОМОСТІ ПРО АПРОБАЦІЮ РЕЗУЛЬТАТІВ ДИСЕРТАЦІЇ

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. Y. 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 у 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. Y. 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: запропоновано використати кристал фторберилату амонію в якості п'єзоелемента кристалооптичного датчика тиску на основі його температурно-спектрально-баричної діаграми ізотропного стану, оціннено 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: запропоновано використання скануючого столика для підвищення інформативності щодо оптичної якості кристала та вимірювання неоднорідності двопроменезаломлення в будь-якій точці кристала.

АПРОБАЦІЯ РЕЗУЛЬТАТІВ ДИСЕРТАЦІЇ

- Міжнародна наукова конференція «Фізичні методи в екології, медицині та біології» (м. Львів-Ворохта, Україна 2008,) – *особиста стендова доповідь здобувача.*
- International school–conference «Actual problems of semiconductor physics» (Drohobych, Ukraine, 2008) – *особиста усна доповідь здобувача.*
- International school–conference «Actual problems of semiconductor physics» (Drohobych, Ukraine, 2010) – *особиста стендова доповідь здобувача.*
- International seminar on physics and chemistry of solids (м. Львів, Україна, 2010) – *особиста стендова доповідь здобувача.*

- III Межнародная научно-практическая конференция «Оптика анизотропных сред» (Могилев, Белорусь, 2011) – *стендова доповідь здобувача.*
- Міжнародна наукова конференція «Фізичні методи в екології, медицині та біології» (м. Львів-Шацьк, Україна, 2011) – *особиста стендова доповідь здобувача.*
- Ukrainian-Polish-Lithuanian Meeting on ferroelectrics physics (Ukraine, 2012) – *особиста стендова доповідь здобувача.*
- V International conference «Physics of disoedered systems» (Lviv, Ukraine, 2013) – *особиста усна доповідь здобувача.*
- XI International scientific conference «Physical phenomena in solids» (м. Харків, Україна, 2013) – *стендова доповідь здобувача.*
- International seminar on physics and chemistry of solids (м. Львів, Україна, 2015) – *особиста усна доповідь здобувача.*
- International conference «Relaxed, nonlinear and acoustic optical processes and materials» (м. Луцьк, Україна, 2016) – *особиста стендова доповідь здобувача.*
- XII International scientific conference «Electronics and Applied Physics» (м. Київ, Україна, 2016) – *стендова доповідь здобувача.*
- Second international workshop «Actual problems of fundamental science» proceedings (Lutsk-Lake Svityaz, Ukraine, 2017, June 01-05) – *стендова доповідь здобувача.*
- Functional and Nanonstructured Materials (FNMA'2017) and Physics of Disordered Systems (PDS'2017) (Lviv-Yaremche, Ukraine, 2017) – *стендова доповідь здобувача.*
- Ukrainian-Polish-Lithuanian Meeting on ferroelectrics physics (Ukraine, Uzhhorod, 2018) – *стендова доповідь здобувача.*
- International conference «Relaxed, nonlinear and acoustic optical processes and materials "RNAOPM'2018"» (Lutsk–Lake "Svityaz", Ukraine, june 1-5, 2018) – *стендова доповідь здобувача.*