

## ДОСЛІДЖЕННЯ ФЕРОЇКІВ У ДІЛЯНЦІ СПЕКТРА, ЩО ВІДПОВІДАЄ ЕЛЕКТРОННИМ ПЕРЕХОДАМ

М. О. Романюк<sup>1</sup>, Б. В. Андрієвський<sup>2</sup>, В. Й. Стадник<sup>1</sup>, О. С. Кушнір<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Львівський національний університет імені Івана Франка, фізичний факультет,  
вул. Кирила і Мефодія, 8, Львів, 79005, Україна,

<sup>2</sup>Кошалінський технологічний університет, вул. Снядецького, 2, Кошалін, 75-453, Польща,

<sup>3</sup>Львівський національний університет імені Івана Франка, факультет електроніки,  
вул. Тарнавського, 107, Львів, 79005, Україна

(Отримано 13 січня 2013 р.; в остаточному вигляді — 20 червня 2013 р.)

Описано дослідження низки відомих фероїків у ділянці спектра, що відповідає електронним переходам, з акцентуванням на найновіші результати й методичні підходи, зокрема ті, що базуються на використанні сучасних можливостей обчислювальної техніки.

Описано дослідження баричних змін показників заломлення у видимій ділянці спектра, вимірювання спектральних і температурних залежностей компонент діелектричної сталої за методом еліпсометрії у вакуумному ультрафіолеті з використанням синхротронного випромінювання, а також виявлення температурної залежності коефіцієнта відбивання світла в ділянці власного поглинання, зумовленої двійниковою будовою зразка. Розраховано спектри оптичних функцій у вакуумному ультрафіолеті на основі перших принципів, встановлено генезис різних смуг поглинання, описано баричні зміни електронної поляризованості та зміни структурних зв'язків через фазові переходи (ФП). Показано, що для опису температурних залежностей фізичних властивостей в околі ФП на основі теорії Ландау, крім урахування критичних флюктуацій параметра порядку, слід додатково враховувати вплив точкових дефектів типу “випадкове поле” та “випадкова температура”. Усі наведені в роботі дані свідчать про важливу роль електронної підсистеми фероїків з огляду на поглиблення уявлень про структуру фероїків і механізми ФП, а також можливі практичні застосування.

**Ключові слова:** показник заломлення, двопронезаломлення, фазовий перехід, електронна поляризованість, зонно-енергетична структура.

PACS number(s): 78.20 Ci, 78.20 Fm, 77.80.—e, 71.20.Ps, 42.65.An, 42.25.Lc

### І. ДОСЛІДЖЕННЯ БАРИЧНИХ ЗМІН ПОКАЗНИКІВ ЗАЛОМЛЕННЯ В ДІЛЯНЦІ ПРОЗОРОСТІ КРИСТАЛІВ

Електронна поляризованість є наслідком зміщення електронів під впливом поля світлової хвилі та відповідних змін руху масивних складників речовини. Це, зрозуміло, інтегральна характеристика багатьох впливів на електрони й не завжди враховують усі актуальні фактори. Дослідження змін показників заломлення під впливом тиску є одним із таких чинників, які мають також відоме практичне значення. Дослідженню змін показників заломлення кристалів під впливом гідростатичного тиску присвячено чимало робіт [1, 2]. Одновісні тиски дають змогу простежити зміни оптичної індикатриси кристалів у полі зовнішніх сил стосовно до вибраних елементів структури кристалів.

Крім практичного значення, баричні зміни показників заломлення  $n_i$  цікаві як засіб вивчення впливу тиску на фазові переходи (ФП), закономірності двійникування та руху доменів сегнетоелектриків у полярній та солітонів у несумірній фазах. Останнім часом увага до них зростає [3–5]. Наприклад, встановлено, що в кристалах сапфіру, затиснутих до тисків 190 кбар, показник заломлення  $n_i$  лінійно зменшується зі зростанням гідростатичного тиску, тоді як у

перовськітоподібних кристалах  $\text{KMgF}_3$  він монотонно зростає  $dn/dp = 2.46 \cdot 10^4 \text{ бар}^{-1}$ . Останнє видається зрозумілим, оскільки під дією гідростатичного тиску зменшується об'єм кристала, збільшується його густина, відповідно показник заломлення повинен зростати.

Дія одновісного тиску на рефрактивні властивості кристалів зумовлена зміною симетрії кристала та анізотропними змінами віддалі між їхніми складниками. Одновісне стискання анізотропних кристалів уздовж певного кристалофізичного напрямку не завжди приводитиме до однакового зростання густини диполів певної орієнтації та показників заломлення в усіх напрямках. Очевидно, проявляється не тільки барична зміна розмірів зразка.

Вимірювання впливу одновісного тиску на показники заломлення технічно складна задача. У працях [6–8] запропоновано методику, що ґрунтується на розрахунку змін показників заломлення на основі п'єзооптичних коефіцієнтів, вимірювання яких є доступнішою задачею.

Ця методика дає змогу розрахувати баричні зміни показників заломлення в широкому спектральному та температурному діапазонах, робити висновки про поведінку ефективних ультрафіолетових (УФ) та інфрачервоних (ІЧ) осциляторів під впливом одновісних тисків.

Досліджували вплив механічного тиску на двопронезаломлення за допомогою методик, описаних у [6–8]. Під дією теплового й механічного полів на зразок зміну двопронезаломлення описують виразом:

$$\Delta n(T, \sigma) = k(T, \sigma) \cdot \lambda / d(T, \sigma), \quad (1)$$

де  $n$  — величина двопронезаломлення;  $k$  — порядок інтерференційного максимуму;  $\lambda$  — довжина світлової хвилі;  $d$  — товщина кристалу в напрямі просвічування.

Змінюючи один із параметрів  $T$  або  $\sigma$  за фіксованого іншого, за зміщенням порядків інтерференційної картини можна однозначно визначити температурну чи баричну залежність  $\Delta n_i$ .

Використовуючи отримані температурні й спектральні залежності баричних змін  $\Delta n_i(T, \lambda, \sigma)$ , за формулою

$$\pi_{im}^0 = 2 \frac{\delta(\Delta n_i)}{(\sigma_m)} + 2\Delta n_i s_{im}, \quad (2)$$

розраховують температурні й спектральні залежності комбінованих п'єзооптичних констант кристалів  $\pi_{im}^0(\lambda, T)$ . Тут  $s_{im}$  — коефіцієнти пружної податливості, які враховують баричні зміни розмірів зразка вздовж ходу променя.

Баричні зміни головних показників заломлення кристалів обчислюють на основі температурних та дисперсійних залежностей п'єзооптичних коефіцієнтів з використанням формули

$$n_i(\lambda, T) = n_{i0}(\lambda, T) - \frac{1}{2} \pi_{im}(\lambda, T) \sigma_m n_{i0}^3(\lambda, T), \quad (3)$$

де  $n_{i0}$  — показник заломлення механічно вільного кристала вздовж осі  $i$ . Цей метод дає змогу вивчати баричні зміни показників заломлення в широкому спектральному та температурному діапазонах.

Відомий безпосередній інтерференційно-оптичний метод [9] теж дає змогу дослідити поведінку показників заломлення  $n_i$  під впливом тисків  $\sigma_m$  ( $i \neq m$ ), але лише для кожної довжини хвилі зокрема. Крім того, він складніший в експериментальному виконанні.

Використовуючи отримані температурні та спектральні залежності комбінованих п'єзооптичних коефіцієнтів кристалів, а також відомі вирази для п'єзодвопронезаломлення [9], можна розрахувати спектральні й температурні залежності абсолютних п'єзооптичних констант кристалів розв'язуванням системи з 6 рівнянь із такою ж кількістю невідомих  $\pi_{im}$ :

$$\delta \Delta n_i^m = \frac{1}{2} (n_m^3 \pi_{mm} - n_j^3 \pi_{jm}) + s_{im} (n_j - n_m). \quad (4)$$

Загалом задача зводиться до розв'язування 18 рівнянь з 18 невідомими або і до 9 рівнянь з 9 невідомими, якщо обмежитися стиском по головних кристалофізичних осях.

Розгляньмо низку кристалів  $((\text{NH}_4)_2\text{BeF}_4, (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4, \text{RbNH}_4\text{SO}_4, \text{K}_2\text{SO}_4, \text{LiKSO}_4$  та  $\text{K}_2\text{ZnCl}_4$ ),

які різняться частково або повністю складом підґратки катіонів або аніонів, що дозволяє встановити реакцію баричних змін  $n$  та  $\Delta n$ . Покажемо деякі результати таких вимірювань.

### КРИСТАЛ $(\text{NH}_4)_2\text{BeF}_4$

На рис. 1 зображено баричні залежності показників заломлення  $n_i(\lambda)$  кристала фторберилату амонію  $(\text{NH}_4)_2\text{BeF}_4$  (ФБА) за кімнатної температури для різних напрямків дії одновісного тиску. Видно, що одновісні тиски по різних напрямках ведуть, головню, до збільшення показників заломлення і лише за тиску  $\sigma_y$  показники заломлення  $n_y$  та  $n_z$  дещо зменшуються [10–13].

За одержаними спектральними залежностями  $n_i(\lambda, \sigma)$  розраховано електронні поляризованості  $\alpha_i$  і молярні рефракції  $R_i$  механічно-затиснутого кристала ФБА для  $\lambda = 500$  нм з використанням співвідношень

$$n_i^2 = 1 + \frac{B_{1i} \lambda^2 \lambda_{0i}^2}{\lambda^2 - \lambda_{0i}^2} + \frac{B_{2i} \lambda^2 \Lambda_{0i}^2}{\lambda - \Lambda_{0i}}, \quad (5)$$

$$B_i = \frac{e^2 N f}{\pi m_0 c^2}, \quad (5a)$$

$$\alpha = \frac{3}{4\pi N} \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2}, \quad (6)$$

$$R = 4\pi/3) N_A \alpha = \frac{\mu}{\rho} \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2},$$

де  $N$  — кількість частинок в одиниці об'єму,  $N_A$  — число Авогадро,  $\mu$  — молярна маса,  $\rho$  — густина кристала,  $\lambda_{0i}$ ,  $\Lambda_{0i}$  — довжини хвиль максимуму смуг поглинання УФ і ГЧ ефективних осциляторів відповідно.

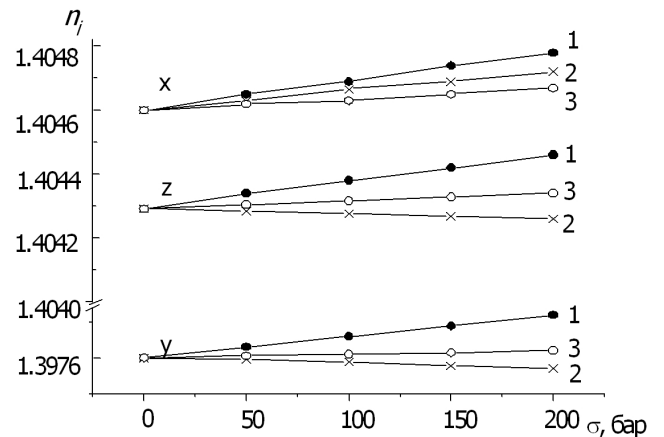


Рис. 1. Барична залежність показників заломлення кристала  $(\text{NH}_4)_2\text{BeF}_4$  за кімнатної температури для  $\lambda = 500$  нм: 1 —  $\sigma_x$ ; 2 —  $\sigma_y$ ; 3 —  $\sigma_z$ . X, Y, Z — осі оптичної індикатриси.

Установлено, що одновісні тиски величиною  $\sigma \sim 100$  бар переважно збільшують молярні рефракції в середньому на  $(3-5) \cdot 10^{-3}$  й електронну поляризованість кристала в середньому на  $(1-4) \cdot 10^{-26}$  см<sup>3</sup>.

Установлено, що одновісні тиски ведуть, головню, до зменшення ефективної сили УФ-осцилятора й незначного зростання сили ІЧ-осцилятора та значного зміщення ефективного центра УФ смуги поглинання в довгохвильову ділянку спектра в середньому зі швидкістю  $\partial\lambda_{0i}/\partial\sigma_m = 5-7 \cdot 10^{-3}$  нм/бар.

Температурні залежності показників заломлення  $n_i(T)$  кристала ФБА суттєво не залежать від тиску. Одновісний тиск веде до майже паралельного зміщення кривих  $n_i(T)$ , характерних для для незатиснутого кристала. У ділянці несумірної фази (НФ) дещо більша температурна чутливість показників заломлення кристалів під тиском, особливо  $n_y$ . У парафазі (ПФ) зміни всіх залежностей  $n_i/T$  є майже лінійними, хоч з різними від'ємними температурними коефіцієнтами  $\partial n_i/\partial\sigma_m$ .

Під час переходу з ПФ у НФ зміниться температурний коефіцієнт  $dn_i/dT$  (для  $n_z$  він мінімальний). Одновісний тиск збільшує крутизну нахилу  $n_i(T)$ , а в ділянці НФ кристала ФБА впливає на просторове впорядкування солітонної структури та веде до зростання показників заломлення.

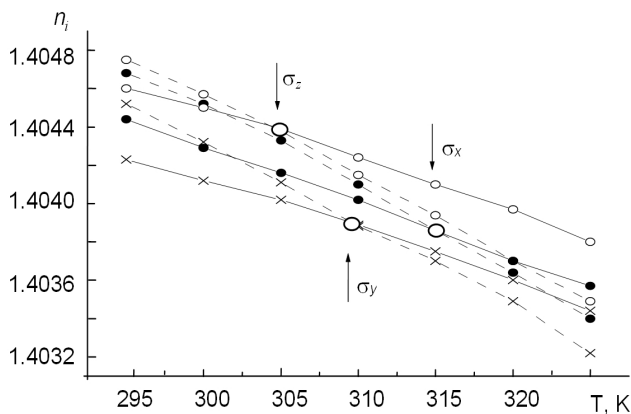


Рис. 2. Температурні залежності показників заломлення кристалів  $(\text{NH}_4)_2\text{BeF}_4$  для  $\lambda = 500$  нм: штрихова лінія  $n_x$ ; суцільна лінія  $n_z$ ;  $-\bullet-\bullet-$   $\sigma_x = 200$  бар;  $-\times-\times-$   $\sigma_i = 0$ ;  $\sigma_z = 200$  бар.

Виділяється поведінка  $n_i(\sigma)$  в температурному діапазоні 290–320 К (рис. 2). Виявлено, що  $n_x(T)$  і  $n_z(T)$  за температури  $T = 310$  К і  $\lambda = 500$  нм перетинаються, тобто в кристалі виникає інверсія знака двопронезаломлення (ІЗД) ( $n_x = n_z$ ). Одновісний тиск  $\sigma_x$  збільшує  $n_x$  і  $n_z$  та зсуває ізотропну точку в бік нижчих температур. Точка перетину кривих  $n_x(T)$  і  $n_z(T)$  наявна також за температури  $T = 304$  К. Одновісний тиск  $\sigma_z$  слабше збільшує відповідні показники заломлення та зсуває ізотропну точку в бік вищих температур [10–13].

Отже, прикладання одновісних тисків розширює температурний діапазон існування ІЗД при сталій довжині хвилі.

### КРИСТАЛИ $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$

Кристали сульфату амонію (СА)  $((\text{NH}_4)_2\text{SO}_4)$  за кімнатної температури є неполярними, за температури 223 К в них виникає спонтанна поляризація вздовж осі  $c \parallel Z \parallel N_g$ , яка при охолодженні зразка зменшується і в ділянці 85 К змінює свій знак. Це свідчить про два складники структури, які конкурують між собою та утворюють сумарну спонтанну поляризацію. Такими структурними блоками, очевидно, є групи  $\text{NH}_4$  (I) і  $\text{NH}_4$  (II), оскільки група  $\text{SO}_4$  коливається в одномінімумному потенціалі.

Установлено [14], що дисперсія двопронезаломлення кристалів СА є різко анізотропною й дуже слабкою в напрямку  $c$  (рис. 3).

На цих кристалах також виявлена спектральна залежність п'єзооптичних коефіцієнтів та їхні аномалії в ділянці високотемпературного ПФ за температури 223 К. На жаль, в області зміни знака спонтанної поляризації (85 К) вимірювання не проводили, правда, окремі точки відповідних кривих виявляють тенденцію до зростання  $\Delta n_i$ . Підтверджено виявлену раніше закономірність для низки інших кристалів групи  $A_2\text{BX}_4$ , що дія тисків уздовж взаємно перпендикулярних осей веде до різних за величиною та модулем змін двопронезаломлення [14–16].

Одночасна дія тисків  $\sigma_x$  та  $\sigma_z$  величиною близько 500 бар (затискання зразка в перпендикулярних напрямках у площині, нормальній до осі Z) може спричинити виникнення ізотропного напрямку у кристалі.

Довжина світлової хвилі	Напрямок поширення світла	Дисперсія $(-d\Delta n_i/d\lambda \times 10^{-6} \text{ нм}^{-1})$			
		тиск, 100 бар			
		$\sigma_m = 0$	$\sigma_x$	$\sigma_y$	$\sigma_z$
$\lambda = 350$ нм	X	5.20	—	5.26	5.35
	Y	19.11	18.62	—	18.83
	Z	0.012	0.013	0.011	—
$\lambda = 700$ нм	X	1.27	—	1.41	1.32
	Y	1.91	1.98	—	1.87
	Z	0.005	0.004	0.003	—

Таблиця 1. Дисперсія двопронезаломлення кристалів  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  за кімнатної температури.

$\lambda$ (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

Таблиця 2. Комбіновані п'єзооптичні константи кристалів  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  для ряду довжин хвиль.

Температурні залежності п'єзооптичних констант мають різний вигляд у полярній та в параелектричній фазах і характерні аномалії в ділянці ФП, уперше виявлені й пояснені на кристалах групи тригліцинсульфату [17].

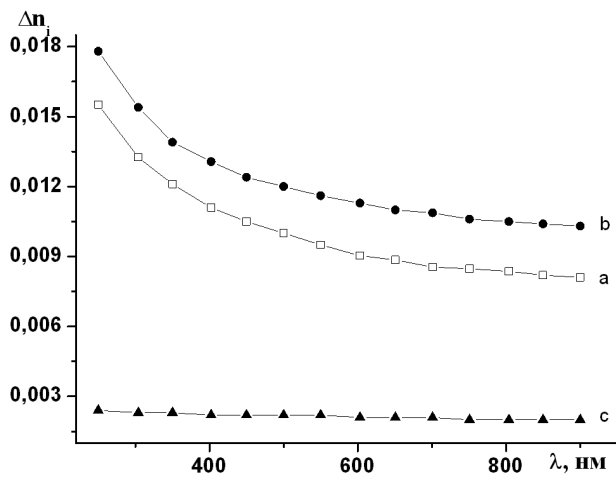


Рис. 3. Дисперсія двоприменезаломлення  $\Delta n_i(\lambda)$  кристалів СА за кімнатної температури для трьох кристаліфізичних напрямків.

Температурна залежність двоприменезаломлення кристалів СА  $\Delta n_z$  є нелінійною в полярній ( $\partial \Delta n_z / \partial T < 0$ ) та в параелектричній фазах ( $\partial \Delta n_z / \partial T > 0$ ), складник  $\partial \Delta n_y / \partial T$  слабше змінюється з температурою і має від'ємні знаки в обох фазах (рис. 4, 5).

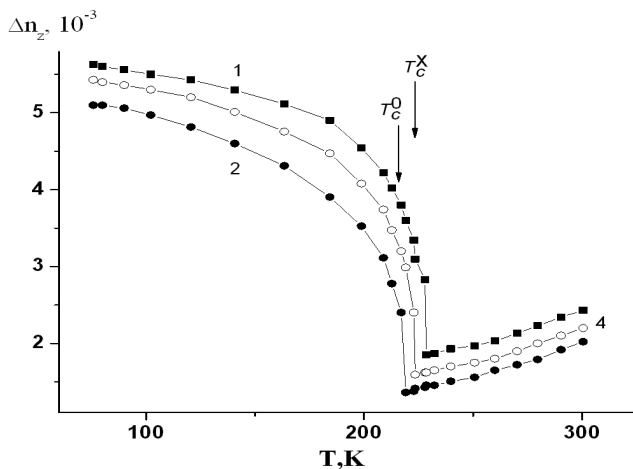


Рис. 4. Температурна залежність двоприменезаломлення  $\Delta n_z$  вільного (4) та затиснутого (1, 2) кристалів СА для  $\lambda = 500$  нм: 1 –  $\sigma_x$ , 2 –  $\sigma_y$ , 4 –  $\sigma = 0$ .

Із рисунків видно також, що під впливом одно-вісного тиску зміщується точка ФП, а величина і знак цього зміщення залежать від величини й напрямку стискання. Коефіцієнти баричного зміщення температури ФП кристалів СА такі:  $\partial T_c / \partial \sigma_x \cong +0.024$  К/бар,  $\partial T_c / \partial \sigma_y \cong -0.021$  К/бар і  $\partial T_c / \partial \sigma_z \cong -0.046$  К/бар, а сумарний коефіцієнт баричного зміщення точки ФП (аналог гідростатичного тиску)  $\partial T / \partial p \cong -0.043$  К/бар [18].

Ці зміщення автори пов'язують із впливом тиску на повертання тетраедрів  $\text{SO}_4$  навколо осі  $Z$  у площині  $XY$  і зв'язаних з ними рухами тетраедричних груп амонію  $\text{NH}_4(\text{I})$  та  $\text{NH}_4(\text{II})$ , які мають залежні від температури дипольні моменти протилежної орієнтації [19, 20].

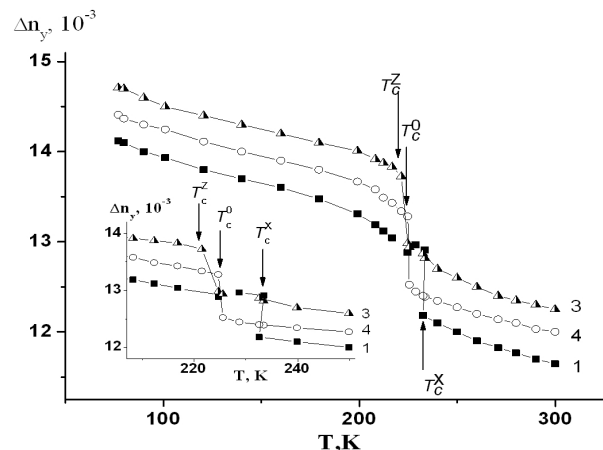


Рис. 5. Температурна залежність двоприменезаломлення  $\Delta n_y$  вільного (4) та затиснутого (1, 3) кристалів СА для  $\lambda = 500$  нм: 1 –  $\sigma_x$ , 3 –  $\sigma_z$ , 4 –  $\sigma = 0$  (на вставці – температурні зміни  $\Delta n_y(T)$  в околі ФП).

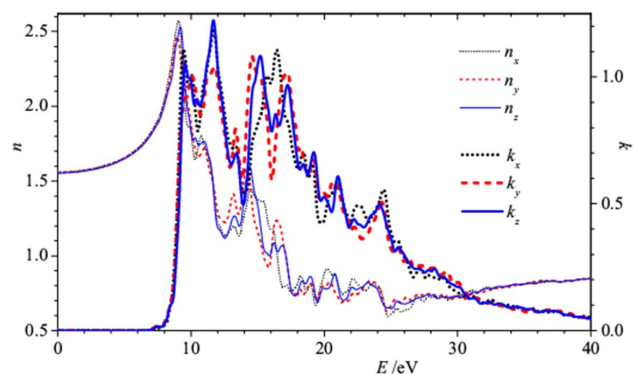


Рис. 6. Розрахована спектральна залежність показників заломлення  $n(E)$  та поглинання  $k(E)$  кристала сульфату калію для головних кристаліфізичних напрямків  $X$ ,  $Y$  і  $Z$ .

Для кристалів рубідій-амоній сульфату  $\text{RbNH}_4\text{SO}_4$  (РАС) установлено, що графіки  $n_x(T)$  і  $n_z(T)$  вільного кристала перетинаються за температури  $T = 194 \text{ K}$  і  $\lambda = 500 \text{ nm}$ , тобто наявна ізотропна точка. Тиск  $\sigma_x = 200 \text{ бар}$  збільшує  $n_x$  і  $n_z$ , а точка перетину кривих  $n_x(T)$  і  $n_z(T)$  ( $T = 187 \text{ K}$ ) зміщується в бік більших значень  $n_i$ .

Одновісний тиск  $\sigma_z = 200 \text{ бар}$  зменшує абсолютні значення  $n_i$ , так що точка перетину кривих  $n_x(T)$  і  $n_z(T)$  зміщується в бік вищих температур. Отож, одновісний тиск  $\sigma_x$  зміщує точку ІЗД в бік нижчих температур, а  $\sigma_z$  — у бік вищих [21, 22].

Подібну поведінку показників заломлення під дією одновісних тисків виявлено і для кристалів  $\text{LiKSO}_4$  [23].

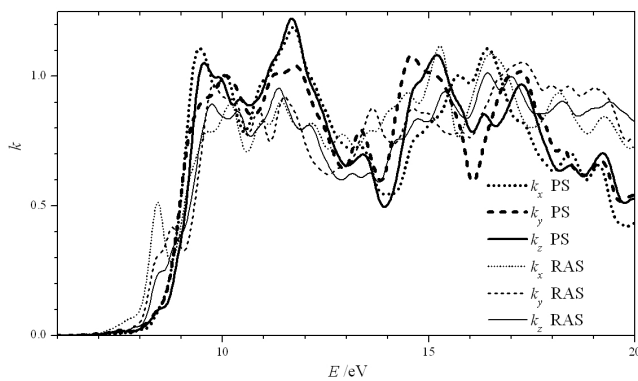


Рис. 7. Розраховані спектральні залежності коефіцієнта поглинання  $k(E)$  кристала сульфату калію та рубідій-сульфату амонію вздовж трьох головних кристалофізичних напрямків  $X$ ,  $Y$  і  $Z$ .

На рис. 6 наведено розраховані спектри показників заломлення  $n(E)$  та поглинання  $k(E)$  кристалів СК, поляризовані вздовж осей оптичної індикатриси. На рис. 7 показано спектри поглинання кристалів СК та РАС. Як видно з рисунків, спектри різко поляризовані й анізотропні. Крім суттєвої їхньої відмінності в області високих енергій ( $> 10 \text{ eV}$ ), вони різняться наявністю в РАС різко поляризованої смуги в зоні  $6.5 \text{ eV}$ , яка може суттєво впливати на дисперсію показника заломлення в ділянці прозорості матеріалу.

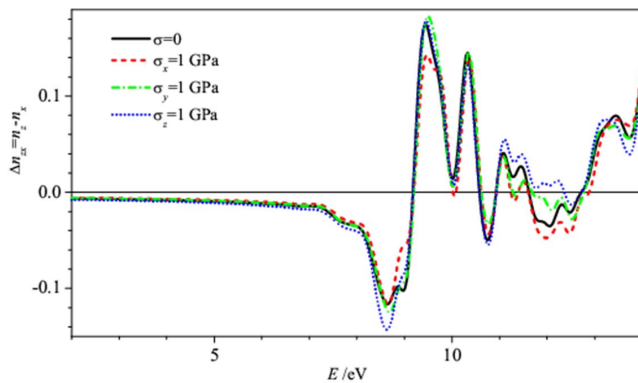


Рис. 8. Дисперсія двоприменезаломлення  $\Delta n_{z,x}(E)$  в ділянці прозорості та фундаментального поглинання механічно вільного та одновісно затиснутого кристала СК, ( $\sigma_x = \sigma_y = \sigma_z = 1 \text{ ГПа}$ ).

На відміну від гідростатичних, великі значення одновісних тисків важко реалізувати на практиці. Зокрема, виходячи з таких міркувань, у роботі [24] імітовано їх математично. В ділянці прозорості матеріалу отримано числові значення п'єзооптичних коефіцієнтів СК, які за порядком величини узгоджуються з експериментом і не виявляють аномалій у цій ділянці спектра. В області власного поглинання при використаних тисках  $1 \text{ ГПа}$  виявлено суттєві зміни двоприменезаломлення, залежні від енергії та поляризації фотона (рис. 8).

На рис. 9 показано залежності  $n_x(\lambda)$  і  $n_y(\lambda)$  за кімнатної температури для механічно вільних й одновісно затиснутих кристалів СА.

Установлено, що одновісні тиски не змінюють характеру кривих  $n_i(\lambda)$ , але при тисках величиною  $\sigma_m \sim 150 \text{ бар}$  показники заломлення в середньому зростають на  $(2-5) \cdot 10^{-4}$  ( $\frac{\partial n}{\partial \lambda} \approx 3 \cdot 10^{-6} \text{ бар}^{-1}$ ). Вони ведуть, головню, до зменшення сили ефективного УФ-осцилятора та зміщення центра відповідної УФ смуги поглинання в довгохвильову ділянку спектра. Для тиску  $\sigma_z$  таке зміщення найбільше і в середньому дорівнює  $\partial \lambda_{0i} / \partial \sigma_m = 1-3 \cdot 10^{-3} \text{ нм/бар}$ .

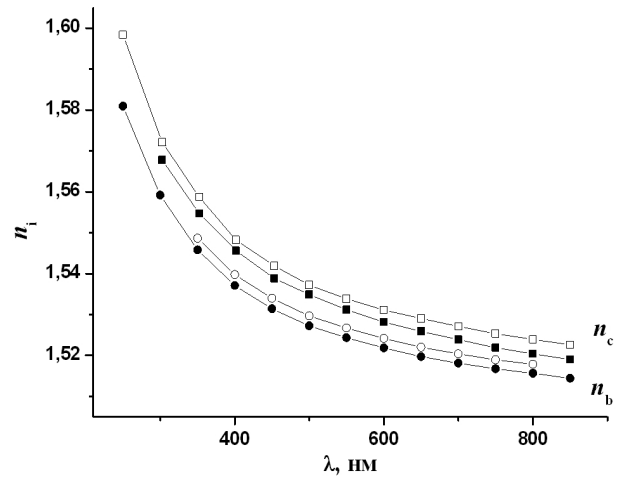


Рис. 9. Дисперсія показників заломлення  $n_i$  кристалів СА за кімнатної температури для різних напрямків одновісного тиску (світлі точки — механічно вільний кристал, темні — механічно затиснутий,  $\sigma_x$  і  $\sigma_z = 100 \text{ бар}$ ).

Тиски  $\sim 150 \text{ бар}$  збільшують поляризованості  $\alpha_i$  в середньому на  $\sim 2 \cdot 10^{-25} \text{ см}^3$ , що за порядком величин збігається з баричними змінами об'єму та лінійних розмірів зразка вздовж напрямку стискання, отриманих на основі закону Гука

$$(\Delta l/l_0)_i = s_{im} \sigma_m, \quad (7)$$

де  $\Delta l/l_0$  — коефіцієнти відносного видовження. За величини тиску  $\sigma_m \sim 150 \text{ бар}$  і  $s_{im} \sim 10^{-11} \text{ м}^2/\text{Н}$  [17]  $\Delta l/l_0 \sim 10^{-4}$ .

Із (6) впливає співвідношення

$$\frac{dR}{d\sigma} = - \left( \frac{\mu n^2 - 1}{\rho^2 n^2 + 2} \frac{d\rho}{d\sigma} \right)_n + \left( \frac{\mu}{\rho} \frac{6n}{(n^2 + 2)^2} \frac{dn}{d\sigma} \right)_N, \quad (8)$$

на основі якого оцінено внески в баричні зміни  $R_i$  складових з  $\partial\rho/\sigma$  і  $\partial n/\partial\sigma$ , за умови сталості  $n$  і  $N$ . За такої умови, використовуючи відомі числові значення характеристик кристалів СА [17]: ( $\mu = 132$  г/моль,  $\rho \sim 1.77$  г/см<sup>3</sup>,  $\partial\rho/\partial\sigma \cong s_{im} = 0.4 \cdot 10^{-10}$  бар<sup>-1</sup>,  $n_i = 1.5$  і  $\partial n/\partial\sigma \cong 2 \cdot 10^{-6}$  бар<sup>-1</sup>), отримано для пер-

шого доданка значення  $1.8 \cdot 10^{-4}$  бар<sup>-1</sup>, для другого —  $5.1 \cdot 10^{-4}$  бар<sup>-1</sup>, тобто геометричний фактор становить  $\sim 26\%$  від загального баричного приросту  $R$  [16].

На основі формули Зельмейєра з одним осцилятором отримано такі вирази для внесків у баричні зміни показників заломлення:

$$\frac{\partial n}{\partial\sigma} \cong \frac{1}{2n} \cdot \frac{e^2}{\pi n c_0^2} \left\{ \frac{\lambda^2 \lambda_0^2}{\lambda^2 \lambda_0^2} \left[ f \frac{\partial N}{\partial\sigma} + N \frac{\partial f}{\partial\sigma} \right] + \frac{2Nf\lambda_0\lambda^4}{(\lambda^2 - \lambda_0^2)^2} \frac{\partial\lambda_0}{\partial\sigma} \right\} = 0.03 \frac{\partial f}{\partial\sigma} + 10^{-7} f + 3 \cdot 10^{-6} f \frac{\partial\lambda_0}{\partial\sigma}, \quad (9)$$

звідки випливає, що переважаючий внесок у баричні зміни показників заломлення дає складник з  $\partial f/\partial\sigma$ .

Із наведених баричних змін сталої  $B$  формули Зельмеєра випливає, що за змінами показників заломлення можна оцінити зміни характеристик УФ та ІЧ осциляторів.

За баричними змінами показників заломлення  $n_i$  оцінено зміни ширини забороненої зони відповідно до співвідношень Мосса [27]:

$$n^4 E_g = \text{const}, \quad (10)$$

звідки випливає

$$\frac{\partial E_g}{\partial\sigma} = -\frac{4}{n} E_g \frac{\partial n}{\partial\sigma}. \quad (11)$$

За величин  $\partial n/\partial\sigma \sim 2 \cdot 10^{-6}$  бар<sup>-1</sup>,  $n_i \sim 1.53$  та  $E_g \sim 4.6$  еВ [22] встановлено, що величина баричного зміщення ширини забороненої зони становить  $\partial E_g/\partial\sigma \sim 2.4 \cdot 10^{-5}$  еВ/бар. Баричне зміщення ефективного УФ-осцилятора виявилось дещо більшим ( $\partial\lambda_0/\partial\sigma \approx 0.5-2 \cdot 10^{-2}$  Å/бар  $\approx 7 \cdot 10^{-5}$  еВ/бар), що природно, оскільки на краю поглинання йдеться про вузьку ділянку спектра, а в глибині — про широку, замінену одним числом.

## КРИСТАЛИ $K_2ZnCl_4$

Баричні зміни показників заломлення кристалів  $K_2ZnCl_4$  (ТХЦК) описані у [28–30]. У низькотемпературній фазі кристал ТХЦК є невласним сегнетоелектриком зі спонтанною поляризацією вздовж осі  $b$  та з потроєнням параметра елементарної комірки вздовж псевдогексагональної осі .

Показник заломлення затиснутого кристала розраховано за формулою (3). Установлено, що одновісний тиск впливає лише на числові значення дисперсії показника заломлення  $\partial n_i/\partial\lambda$  ( $\partial n_x/\partial\lambda = 7.6 \cdot 10^{-4}$  та  $7.3 \cdot 10^{-4}$ ;  $\partial n_y/\partial\lambda = 7.5 \cdot 10^{-4}$  та  $7.1 \cdot 10^{-4}$ ;  $\partial n_z/\partial\lambda = 7.3 \cdot 10^{-4}$  та  $7.0 \cdot 10^{-4}$  для  $\lambda = 300$  нм механічно вільного та затисненого зразка відповідно. Найменші баричні зміни показника заломлення відповідають полярній осі  $b||Y$ , яка збігається з середньою віссю оптичної індикатрис  $N_m$ . Найбільше баричне зростання показника заломлення відбувається по осі  $Z$ , що збігається з найменшим показником заломлення оптичної індикатрис  $n_p$  цього кристала. Середнє значення  $\partial n_i/\partial\sigma$  становить  $2 \cdot 10^{-6}$  бар<sup>-1</sup>.

Керуючись відомими формулами (5) і (6), оцінено низку характеристик кристала, які наводимо для ознайомлення з порядком відповідних величин (таблиця 3).

Параметр	$\sigma_i = 0$	$\sigma_x = 200$ бар	$\sigma_y = 200$ бар	$\sigma_z = 200$ бар
$\alpha_x \cdot 10^{24}$ , см <sup>3</sup>	16.53	16.55	16.63	16.58
$\alpha_y \cdot 10^{24}$ , см <sup>3</sup>	16.42	16.48	16.48	16.47
$\alpha_z \cdot 10^{24}$ , см <sup>3</sup>	16.28	16.29	16.35	16.41
$R_x$ , см <sup>3</sup>	41.44	41.45	41.46	41.47
$R_y$ , см <sup>3</sup>	41.19	41.20	41.21	41.22
$R_z$ , см <sup>3</sup>	40.89	40.90	40.91	40.93
$\lambda_{0x}$ , нм	127.77	128.81	128.41	128.74
$\lambda_{0y}$ , нм	127.91	128.80	128.88	128.68
$\lambda_{0z}$ , нм	126.71	127.77	127.57	127.87
$B_{1x} \cdot 10^6$ , нм <sup>-2</sup>	84.575	84.526	84.551	84.537
$B_{1y} \cdot 10^6$ , нм <sup>-2</sup>	83.682	83.670	83.625	83.638
$B_{1z} \cdot 10^6$ , нм <sup>-2</sup>	84.423	84.410	84.394	84.402
	$\partial n_i/\partial\lambda$ , $10^{-5}$ нм <sup>-1</sup>			
$X$	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

Таблиця 3. Баричні зміни електронної поляризованості  $\alpha_i$ , питомої рефракції  $R_i$  кристалів  $K_2ZnCl_4$  за кімнатної температури.

Із таблиці видно, що тиски близько 200 бар збільшують поляризованість та рефракцію у середньому на  $(0.4-0.5) \text{ nm}^3$ , що за порядком величин співпадає є баричною зміною об'єму і лінійних розмірів зразка в напрямі стискання.

Використовуючи відомі числові значення відповідних характеристик кристалу ТХЦК ( $n = 1.57$ ;  $\mu = 287 \text{ г/моль}$ ;  $\rho = 1.91 \text{ г/см}^3$ ;  $\partial\rho/\partial\sigma = \rho s_{im} = (1 - \nu)$ ,  $\nu$  – коефіцієнт Пуассона, рівний  $0.25 - 0.35$ ), отримано для першого доданка формули (8) величину  $1.97 \cdot 10^{-5} \text{ бар}^{-1}$ , а для другого доданка –  $14.5 \cdot 10^{-5} \text{ бар}^{-1}$ , тобто геометричний фактор становить  $87\%$  загальної баричної зміни  $R$ .

За відомими значеннями ( $\partial n/\partial\sigma \sim 2 \cdot 10^{-6} \text{ бар}^{-1}$ ,  $n = 1.57$  та  $E_g = 6.2 \text{ eV}$ ) та формулою (11) отримано баричне зміщення ширини забороненої зони для кристала ТХЦК  $\partial E_g/\partial\sigma \sim 3.2 \cdot 10^{-5} \text{ eV/бар}$ , яке задовільно узгоджується з баричним зміщенням максимуму ефективного УФ-осцилятора, рівним  $\partial\lambda_0/\partial\sigma \approx (2 \dots 5) \cdot 10^{-5} \text{ E/бар} \approx 3 \cdot 10^{-5} \text{ eV/бар}$ .

На температурних залежностях  $n_i(T)$  у кристалах ТХЦК виділяється три практично лінійні ділянки, які відповідають різним фазам. Перехід між ними є фактично лінійним. Під впливом тиску, нормально до осі спонтанної поляризації, показники заломлення змінюються так:  $\delta n_z(\sigma_z) > \delta n_z(\sigma_y)$ ;  $\delta n_x(\sigma_z) > \delta n_z(\sigma_y)$ . Їхні числові значення для  $\sigma=0$  під час ФП з НФ у СФ такі:  $\delta n_x = 7.7 \cdot 10^{-4}$ ;  $\delta n_y = 7.7 \cdot 10^{-4}$ ;  $\delta n_x = 7.8 \cdot 10^{-4}$ ;  $\delta n_z = 5.2 \cdot 10^{-4}$ . При тисках величиною  $\sigma=200 \text{ бар}$  вони дещо менші:  $\delta n_x(\sigma_x) = 7.7 \cdot 10^{-4}$ ;  $\delta n_x(\sigma_z) = 7.7 \cdot 10^{-4}$ ;  $\delta n_z(\sigma_x) = 7.8 \cdot 10^{-4}$ ;  $\delta n_z(\sigma_y) = 5.2 \cdot 10^{-4}$ .

При цьому в різні боки зміщуються температури ФП з парафазу в несумірну  $T_i$ , а з неї – у полярну  $T_c$  фази:  $T_i(\sigma_x) > T_i(\sigma=0) > T_i(\sigma_z)$ ;  $T_c(\sigma_x) > T_c(\sigma=0) > T_i(\sigma_y)$ . Для тиску 200 бар числові значення цих змін такі:  $T_i(\sigma_x) = 557.8 \text{ K}$ ;  $T_i(\sigma_y) = 552.0 \text{ K}$ ;  $T_i(\sigma_z) = 550.4 \text{ K}$ ;  $T_i(\sigma=0) = 553.0 \text{ K}$ ;  $T_c(\sigma_x) = 406.6 \text{ K}$ ;  $T_c(\sigma_y) = 399.8 \text{ K}$ ;  $T_c(\sigma_z) = 401.4 \text{ K}$ ;  $T_c(\sigma=0) = 403.0 \text{ K}$ .

Рис. 10 ілюструє температурну залежність сталих формули Зельмеєра кристала ТХЦК.

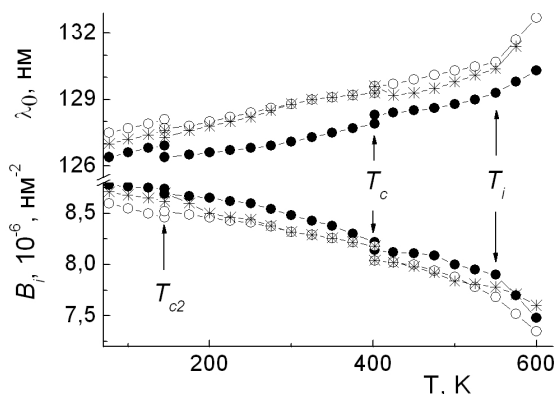


Рис. 10. Температурна залежність сталих формули Зельмеєра  $\lambda_0$  та  $B_i$  кристала  $\text{K}_2\text{ZnCl}_4$ : X – світлі точки; Y – темні точки; Z – зріочки.

## БАРИЧНІ ЗМІНИ ІЧ-СПЕКТРІВ КРИСТАЛІВ

Інформацію про такі зміни знаходимо в роботі [26], де досліджено вплив тиску на спектри відбивання кристалів СА в ІЧ області частот, а також у праці [31], де вивчено баричні зміни краю власного поглинання кристала СС з непрямыми між зонними переходами.

На рис. 11 зображено ІЧ-спектри відбивання механічно вільного та одновісно затиснутого кристала СА в спектральному діапазоні  $800-1700 \text{ cm}^{-1}$  для трьох поляризацій світла. Тут виділяються три смуги з максимумами при  $968-986$  (смуга I),  $1141-1154$  (смуга II) і  $1440-1446$  (смуга III)  $\text{cm}^{-1}$ . Перші дві з них відповідають коливанням тетраедра  $\text{SO}_4$ , а третя – коливанням тетраедра  $\text{NH}_4$ .

Установлено, що під впливом одновісного тиску вздовж головних кристалофізичних напрямків змінюється інтенсивність та положення максимумів основних піків відбивання кристала СА. Іntenсивність смуги II зменшується приблизно на  $13\%$ , а положення її максимуму зміщується у високоенергетичний бік на  $\partial\nu \sim 7 \text{ cm}^{-1}$ . Для смуги III інтенсивність відбивання зменшується на  $10\%$ , а пік зміщується в бік більших енергій зі швидкістю  $\partial\nu/\partial\sigma \sim 0.013 \text{ мкм/бар}$  [26].

За співвідношеннями Крамерса–Кроніґа розраховано спектральні залежності показника заломлення  $n$ , дійсної  $\varepsilon_1$  та уявної  $\varepsilon_2$  частин комплексної діелектричної проникливості. Виявлено аномальну дисперсію  $n_i$  в ділянці смуг поглинання, а саме  $\partial n_i/\partial\lambda \sim 0.0014 \text{ мкм}^{-1}$  (смуга I),  $0.0044 \text{ мкм}^{-1}$  (смуга II) і  $0.0022 \text{ мкм}^{-1}$  (смуга III) (рис. 11), зміна показника заломлення поза смугою поглинання відповідає нормальній дисперсії, тобто  $\partial n_i/\partial\lambda < 0$ .

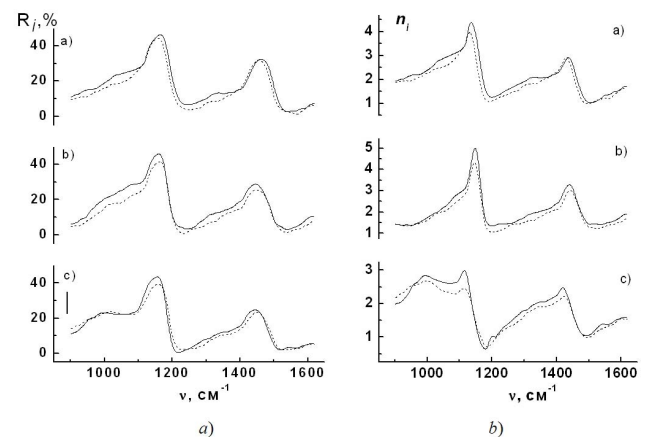


Рис. 11. Спектральна залежність коефіцієнта відбивання світла  $R_i$  (а) та показника заломлення  $n_i$  (б) кристала  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  за кімнатної температури для різних поляризацій і напрямків тиску  $\sigma_m = 100 \text{ бар}$ : а)  $\parallel$ , б)  $\parallel Y$ , в)  $\parallel Z$ , суцільна лінія – механічно вільний, штрихова – затиснутий зразок.

За розрахованими спектральними залежностями  $\varepsilon_1$  та  $\varepsilon_2$  визначено частоти поздовжніх коливань  $\omega_{LO}$  (відповідають мінімумам функції  $\varepsilon_1$ ) і поперечних коливань  $\omega_{LO}$  (відповідають максимумам функції  $\varepsilon_2$ )

для механічно вільних й одновісно затиснутих кристалів СА, константу загасання  $\gamma$  (як півширину відповідного максимуму кривої  $\varepsilon_2$ ) та силу осцилятора  $-f \sim n^2(\omega_{LO} - \omega_{TO})$  (де  $n$  — показник заломлення з високочастотного боку відповідної смуги).

Установлено, що одновісні тиски  $\sigma_x$  і  $\sigma_y$  ведуть до зменшення частот поздовжніх і поперечних коливань в обох смугах відбивання, а тиски  $\sigma_z$  зміщують ці частоти в бік високих енергій. Крім того, одновісні тиски вздовж трьох кристалофізичних напрямків зменшують константу загасання й силу осцилятора III смуги та збільшують силу осцилятора смуги II. Ці дані якісно узгоджуються з баричними змінами показника заломлення кристала СА в ділянці прозорості (рис. 11, b).

Узгодження баричних змін показників заломлення з відповідними змінами ширини забороненої зони перевіряли незалежними дослідженнями впливу одновісних тисків на край власного поглинання кристала сегнетової солі (СС), який з підвищенням температури зміщується в довгохвильову ділянку спектра [31]. Ці дані дали також певну інформацію про баричні зміни інфрачервоних спектрів СС.

Результати дослідження впливу тиску на положення краю фундаментального поглинання світла кристалів СС подано на рис. 12 в координатах  $\sqrt{K(\hbar\omega)} = f(\hbar\omega)$ .

Тут виділяються три лінійні ділянки. Дві з них відповідають за непрямі переходи, пов'язані з наявністю двох фононів.

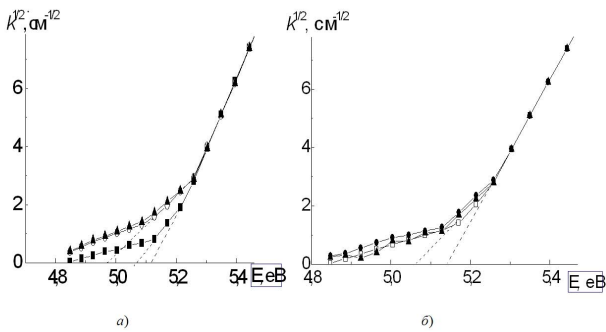


Рис. 12. Залежність  $\sqrt{k(E)}$  кристалів СС для напрямку поширення світла вздовж осі  $X$  і дії тиску вздовж осей  $Z$  (темні квадрати) і  $Y$  (темні трикутники) (а) та напрямку поширення світла вздовж осі  $Y$  і дії тиску вздовж осей  $X$  (темні кружечки) і  $Z$  (темні трикутники) (б).

Як видно з рис. 12, результат дії механічних навантажень на кристал СС є анізотропним. Під дією тиску  $\sigma_z = 200 \text{ бар}$  ширина забороненої зони дорівнює  $E_g = 5.121 \text{ eV}$ ,  $\sigma_y = 200 \text{ бар}$  —  $E_g = 5.119 \text{ eV}$ , тобто  $dE_g/d\sigma_z = 2.10^{-5} \text{ eV/бар}$  і  $dE_g/d\sigma_y = 3.10^{-5} \text{ eV/бар}$ . При цьому, відповідно, змінюються величини нахилу лінійних ділянок, що свідчить про зміну енергії фононів. Особливо чутливим до тиску є низькоенергетичний фонон. Для тиску  $\sigma_z = 200 \text{ бар}$  край поглинання зміщується в бік менших енергій, а енергія низькоенергетичного фонона зменшується від  $E_2 = 0.050 \text{ eV}$  до  $0.042 \text{ eV}$ . Під тиском  $\sigma_y = 200 \text{ бар}$  вона зростає

до  $E_2 = 0.061 \text{ eV}$ . Край поглинання з поляризацією  $Z$  зміщується в короткохвильову ділянку спектра, а з поляризацією  $Y$  — у довгохвильову. Змін зазнає також і високоенергетичний фонон, але відносна величина цих змін є значно меншою:  $E_1 = 0.191$  і  $0.196 \text{ eV}$  при тисках  $\sigma_z$  і  $\sigma_y = 200 \text{ бар}$  відповідно.

Із викладеного видно, що положення та форма краю поглинання кристалів СС досить чутливі до баричних навантажень. Для різних напрямків поширення світла одновісні напруги вздовж взаємоперпендикулярних напрямків зміщують край власного поглинання в різні боки спектра. Найчутливішим до тисків є низькоенергетичні коливання. Подібну картину виявлено для кристалів СА у випадку прямого дослідження баричних змін спектрів відбивання в ділянці  $900\text{--}1600 \text{ cm}^{-1}$ .

Величини зменшення  $E_g$ , отримані з експериментальних вимірювань, збігаються з розрахованими на базі досліджень баричних змін  $n_i$  кристала СС, що свідчить про важливість електрон-фононної взаємодії в досліджуваних її характеристиках і про надійність результатів наведених вимірювань та оцінок.

Результати та висновки:

1. Баричні зміни показників заломлення  $n$  розраховують за відповідними змінами двоприменезаломлення, більш доступного для вимірювань у широкій ділянці спектра і температур.

2. Визначено баричні зміни показників заломлення  $n$ , електронної поляризованості та рефракцій кристалів ТГС, СС, СА, РАС, ТХЦК.

3. Баричне зростання  $n$  пов'язується зі зміною геометричних розмірів зразка (густини), зміщенням краю власного поглинання та максимуму фундаментальної смуги в ділянці нових енергій та сил їхніх осциляторів.

4. Апробовано методику симуляцій баричних змін  $n$  кристалів при тисках, не доступних на експериментах.

## II. СПЕКТРАЛЬНА ЕЛПСОМЕТРИЯ В ДОСЛІДЖЕННІ ОПТИЧНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ КРИСТАЛІВ В ЗОНІ ФУНДАМЕНТАЛЬНОГО ПОГЛИНАННЯ

Дослідження оптичних властивостей кристалів з порівняно великою енергетичною щільністю ( $E_g > 3 \text{ eV}$ ) в ділянці їхньої прозорості та фундаментального електронного поглинання є важливим у зв'язку з можливістю отримати інформацію про електронну підсистему кристала та про відповідну фонон-електронну взаємодію. Хоча таку інформацію можна одержати з результатів прецизійних досліджень дисперсії показників заломлення і двоприменезаломлення кристалів у ділянці їх прозорості, вимірювання оптичних властивостей у спектральній області енергій фотонів,  $E > E_g$ , дає нові результати, які, зокрема, можна використати для порівняння з розрахунками типу *ab initio* електронної зонної структури кристала,



отриманими в наближенні теорії функціонала електронної густини (*Density Functional Theory*). Одним з ефективних методів таких експериментальних досліджень є спектральна еліпсометрія в області енергій фотонів  $E > E_g$  [32–34].

Для кристалів діелектриків, які мають дуже низьку електропровідність, оптична спектроскопія в області  $E > E_g$  є практично єдиним способом експериментальних досліджень електронної структури таких матеріалів, тому що методи фотоелектронної спектроскопії (рентгенівської та ультрафіолетової) не достатньо ефективні в цьому випадку, що зумовлено труднощами, пов'язаними з накопиченням заряду на кристалі внаслідок фотоемісії електронів.

Для дослідження оптичних спектрів в області енергій фотонів, достатніх для збудження валентних електронів (3–30 еВ), застосовують найчастіше метод вимірювання коефіцієнта відбивання  $R(E)$  та метод спектральної еліпсометрії. Метод спектральної еліп-

сометрії ефективніший, бо дає змогу отримати одночасно дійсний ( $\varepsilon_1$ ) й уявний ( $\varepsilon_2$ ) складники комплексної діелектричної проникненості  $\varepsilon = \varepsilon_1 + i\varepsilon_2$ . Ця особливість еліпсометрії особливо цінна для температурних досліджень сегнетоелектриків (а також ширшого класу кристалів — фероіків) у ділянці ФП. Необхідною умовою отримання вірогідних даних для  $\varepsilon_1(E)$  і  $\varepsilon_2(E)$  є висока “спектральна якість” (висока інтенсивність і неперервність) оптичного випромінювання в області енергій фотонів 3–30 еВ. Найкращим випромінювання є синхротронне.

Результати відповідних досліджень методом спектральної еліпсометрії кристалів  $(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH})_3 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$  (ТГС), ТГСс,  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ , КДР, ДКДР,  $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ ,  $\text{NdGaO}_3$ ,  $\text{Yb} + \text{NdGaO}_3$  та  $\text{Sr}_x\text{Ba}_{1-x}\text{Nb}_2\text{O}_6$ , отриманих для постійної геометрії експерименту (рис. 13), представлені в працях [35–45].

Нижче подано деякі результати досліджень із використанням синхротронного випромінювання.

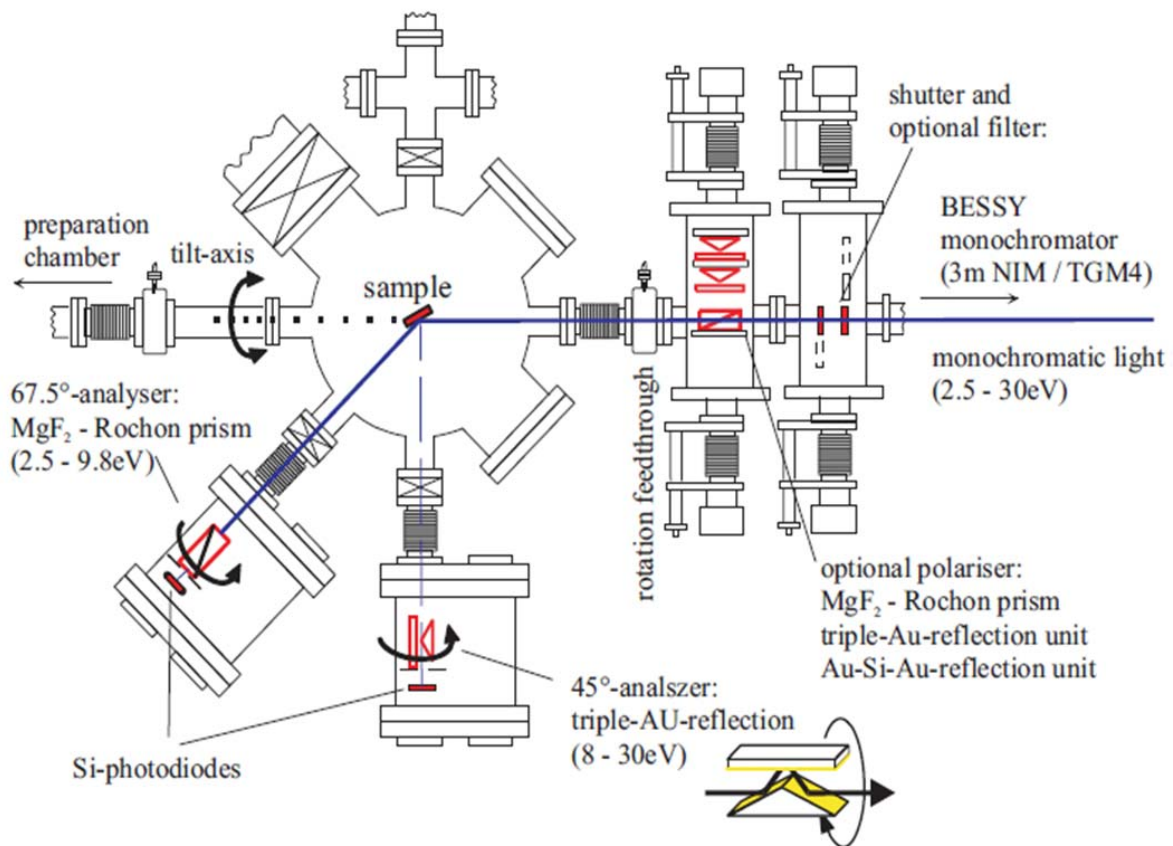


Рис. 13. Схема спектрального еліпсометра у високовакуумній камері, приєднаній до синхротронного джерела випромінювання BESSY II (Берлін, Німеччина [46]).

Для кристалів ТГС експериментальні залежності  $\varepsilon_2(E)$  характеризуються виразною спектральною смугою з максимумом в області 6.6–8.2 еВ (рис. 14). Детальніший аналіз показує, що експериментальні діелектричні функції  $\varepsilon_2(E)$  для різних взаємних орієнтацій поляризації випромінювання і просторової орієнтації відбивної поверхні помітно відрізняються, хоча положення головних максимумів, зокрема в області 6.6–8.2 еВ, залишаються незмінними.

Порівняльний аналіз експериментальних розрахованих залежностей  $\varepsilon_2(E)$  кристала ТГС в наближенні функціонала локальної густини (LDA) показує, що найменше відхилення цих залежностей спостерігається для фактора зміщення (*scissor factor*) 0.9 еВ (рис. 14). Застосування цього фактора є необхідним для компенсації зміщення розрахованих залежностей  $\varepsilon_2(E)$ , одержаних на основі теорії DFT з використанням різних обмінно-кореляційних функціоналів, у т.ч.

функціонала LDA.

З урахуванням величини 0.9 eV для фактора зміщення смуга залежності  $\varepsilon_2(E)$  з максимумом при  $E = 7.3$  eV утворюється внаслідок прямих оптичних переходів у точках зони Бріллюена  $\Gamma$ ,  $Y$ ,  $B$  і  $E$  між валентними зонами в області  $-1.07$ – $0.25$  eV і зонами провідності в області 5.4–6.5 eV (рис. 15). Аналіз розрахованої густини станів (DOS) кристала показує, що валентні стани, зв'язані зі згаданими оптичними переходами, це  $p$ -стани кисню, а стани зон провідності — це стани водню й вуглецю. Верхні валентні зони кристала ТГС характеризуються помітно меншою дисперсією (залежність енергії  $E$  від хвильового вектора  $k$ ) порівняно з нижніми зонами провідності (рис. 15), що є типовим для  $s$ - і  $p$ -станів у різних кристалах.

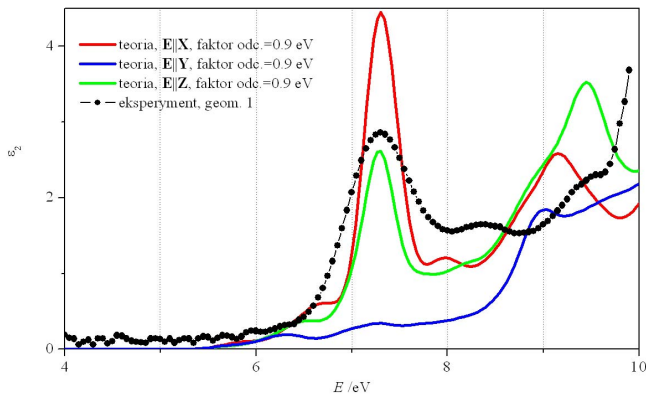


Рис. 14. Діелектричні функції  $\varepsilon_2(E)$  кристала ТГС, одержані з експерименту (скол у площині  $Y$ , поляризація  $E||X$ ) і розраховані на основі теорії DFT (програма CASTEP) для головних напрямів  $X$ ,  $Y$  і  $Z$  оптичної індикатриси з фактором зміщення 0.9 eV [35].

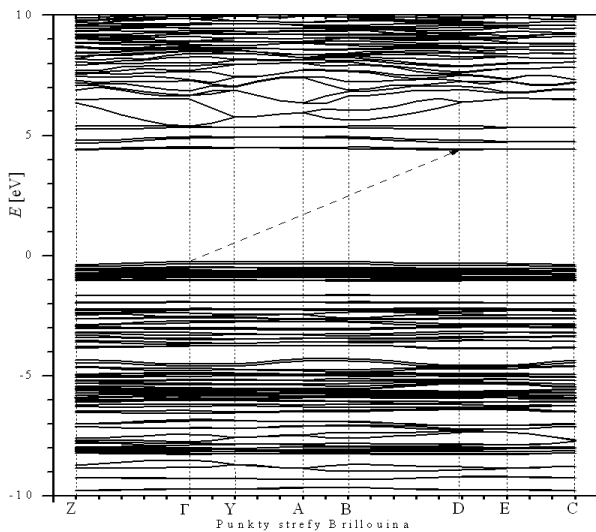


Рис. 15. Зонна структура кристала ТГС у сегнетоелектричній фазі ( $P2_1$ ) [35].

Цікавим фактом є значна анізотропія діелектричної проникності  $\varepsilon_2(E)$  для смуги з максимумом при  $E = 7.3$  eV — тут маємо  $\varepsilon_{2y} \ll \varepsilon_{2z} < \varepsilon_{2x}$  (рис. 14).

Це ймовірно пояснюється тим, що в гліцинових групах кристала ТГС усі хімічні зв'язки за участю кисню спрямовані майже перпендикулярно до осі  $Y$ . Групи  $SO_4$  в кристалі розміщені так, що з огляду на симетрію системи цих груп в елементарній комірці кристала немає виділеного напрямку. У зв'язку з тим, що енергія фотона  $E = 7.3$  eV максимуму спектральної смуги  $\varepsilon_2(E)$  є найменшою серед відповідних енергій інших максимумів  $\varepsilon_2(E)$ , то можна сподіватися, що вона відповідає збудженню тих електронів кисню, які перебувають у порівняно сильному додатному полі дії зовнішніх зарядів або які є найбільш зекрановані внутрішніми електронами від додатного поля ядра.

Аналіз густини електронних станів усіх атомів кисню показав, що найбільшу енергію у валентній зоні мають  $p$ -електрони кисню O21, який належить до цвітер-йона гліцину кристала ТГС і який зв'язаний з атомом вуглецю подвійним хімічним зв'язком. Це, ймовірно, зумовлює порівняно сильне екранування дії додатного поля ядра на електрони подвійного хімічного зв'язку. Крім цього, цвітер-йон гліцину має від'ємний заряд, порівняно з двома іншими групами гліцину в кристалі ТГС, що сприяє підвищенню енергії відповідних електронних станів валентної зони.

Діелектричні функції  $\varepsilon_1(E)$  і  $\varepsilon_2(E)$  кристалів ТГС виміряно в зоні енергій 7–33 eV при різних температурах в області 120 К–300 К [37]. З огляду на достатньо широку область енергій фотонів 7–33 eV, визначено також плазмову енергію  $E_p$ , яка відповідає максимуму функції електронних утрат ( $-\text{Im}\varepsilon^{-1}$ ) кристала для різних температур. Це дало змогу підтвердити пропорційність квадрата плазмової енергії  $E_p$  та об'єму елементарної комірки  $V_c$  у кристалі ТГС і визначити коефіцієнт лінійного термічного розширення  $\beta \approx 5.6 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ , величина якого задовільно узгоджується з довідковими даними.

У працях [36, 37] вперше досліджено також температурні залежності в ділянці сегнетоелектричного фазового переходу ТГС діелектричних функцій  $\varepsilon_1(E)$  і  $\varepsilon_2(E)$  з області енергій фотонів 6–10 eV. Основною особливістю температурних залежностей діелектричних утрат  $\text{tg}\delta(T)$  ( $\text{tg}\delta = \varepsilon_2/\varepsilon_1$ ) виявився мінімум в області 42–46°C, спричинений, в основному, відповідним мінімумом на залежності  $\varepsilon_2(T)$ . Максимальна температурна зміна діелектричної проникності  $\Delta\varepsilon/\varepsilon$  кристала ТГС поблизу температури сегнетоелектричного ФП не перевищувала 3%. З огляду насамперед на електронний характер походження діелектричної проникності в цій ділянці спектра (6–10 eV) і на структурний фазовий перехід у ТГС спостережувану зміну  $\Delta\varepsilon/\varepsilon$  можна пов'язувати з послабленням міжатомних хімічних зв'язків у кристалі, зокрема між квазімолекулярними групами гліцинів (гліцин-1, гліцин-2, гліцин-3) і групою  $SO_4$ . Згадана тут температурна аномалія виглядає виразніше на температурній залежності коефіцієнта відбивання  $R(T)$  (рис. 16), розрахованого за допомогою відповідних залежностей  $\varepsilon_1(T)$  і  $\varepsilon_2(T)$  та відомих співвідношень [47]:

$$R = \frac{(n-1)^2 + k^2}{(n+1)^2 + k^2},$$

$$n = \sqrt{\frac{(\varepsilon_1^2 + \varepsilon_2^2)^{1/2} + \varepsilon_1}{2}},$$

$$k = \sqrt{\frac{(\varepsilon_1^2 + \varepsilon_2^2)^{1/2} - \varepsilon_1}{2}},$$
(12)

де  $n$  і  $k$ , відповідно, показник заломлення та показник поглинання.

Цікавим результатом є суттєва екстремумподібна аномалія температурної залежності інтенсивності випромінювання  $I_R(T)$ , відбитого від поверхні кристала ТГС. Величина  $I_R(T)$  — це амплітуда синусоподібного сигналу детектора випромінювання, яка є пропорційною до інтенсивності випромінювання, що входить до аналізатора еліпсометра. Характер температурних залежностей  $I_R(T)$  (мінімум чи максимум) для більшості випадків досліджених зразків ТГС протилежний до відповідних залежностей  $R(T)$  (рис. 16). У зв'язку з нечутливістю методу еліпсометрії до інтенсивності падаючого світла різні характерні залежностей  $I_R(T)$  та  $R(T)$  мають, імовірно, різне походження. При цьому можна запропонувати різні причини спостережуваних температурних аномалій інтенсивності відбитого світла  $I_R(T)$ .

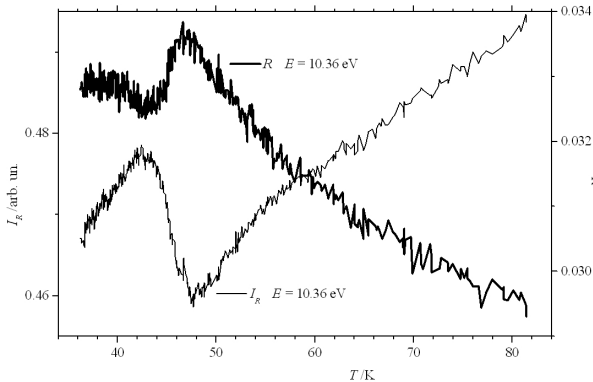


Рис. 16. Температурні залежності інтенсивності відбитого випромінювання  $I_R(T)$  і коефіцієнта нормального відбивання  $R(T)$  сколотого зразка ТГС для енергії фотонів  $E = 10.36$  eV [37].

Найбільш імовірною причиною аномалій температурних залежностей  $I_R(T)$  є розсіювання випромінювання на доменній структурі кристалів ТГС за рахунок різниці висот сегнетоелектричних доменів протилежних знаків у площині сколу (010) у напрямі осі [010], яка дорівнює  $b/2 \approx 0.6$  нм, де  $b$  є розміром елементарної комірки кристала ТГС в напрямку осі [010]. Інформація про таке положення доменів кристала ТГС відома з відповідних досліджень за допомогою мікроскопа атомних сил (AFM) [48–51]. Згідно з цими ж дослідженнями, розміри доменів у ТГС (діаметр і віддаль між ними) перебувають у межах 40–120 нм, до яких наближається також довжина хвилі випромінювання  $\lambda \approx 120$  нм (енергія фотонів  $E \approx 10$  eV), застосована для одержання обговорюваних температурних залежностей  $I_R(T)$  та  $R(T)$  (рис. 16). Відомо,

що фактор розсіювання випромінювання  $S$  та інтенсивність відбитого світла  $I_R$  дуже чутливі до шорсткості  $\sigma$  поверхні,

$$I_R = I_0 S^2 = I_0 \exp \left\{ - \left( \frac{4\pi\sigma}{\lambda} \right)^2 \right\},$$
(13)

де  $I_0$  — інтенсивність падаючого світла [52]. Отже, в температурній області сегнетоелектричної фази ТГС, поблизу температури Кюрі  $T \leq T_C$ , можна очікувати зменшення інтенсивності відбитого випромінювання  $I_R$  внаслідок некогерентного розсіювання падаючого випромінювання  $I_0$  на доменній структурі кристала. Результати, показані на рис. 16, якісно узгоджуються також з фактом найбільшої густини доменної структури кристала ТГС поблизу температури переходу  $T_C$  [48–50]. У глибині сегнетоелектричної фази ТГС ( $T < T_C$ ) характерні розміри доменної структури збільшуються принаймні на порядок величини, що, ймовірно, спричиняє зменшення некогерентного розсіювання випромінювання.

Температурні аномалії інтенсивності відбитого випромінювання  $I_R(T)$  можуть бути спричинені його некогерентним розсіюванням на механічних мікродоформаціях кристала, утворених складним просторово-часовим рельєфом фронту між сегнетоелектричною та параелектричною фазами поблизу температури  $T_C$ .

Результати і висновки:

1. Застосування методу еліпсометрії в області вакуумного ультрафіолету розширює і спрощує можливість досліджень оптичних функцій кристалів у цій ділянці частот.

2. Уперше досліджено температурні залежності дійсної  $\varepsilon_1$  та уявної  $\varepsilon_2$  частин комплексної діелектричної сталої кристалів ТГС в області вакуумного ультрафіолету.

3. Виявлено температурні аномалії спектрів відбивання в ділянці фазових переходів кристалів ТГС, які трактуються як розсіювання на доменах.

### III. ОБЧИСЛЮВАЛЬНІ МЕТОДИ ПРИ ДОСЛІДЖЕННІ ФЕРОЇКІВ

Тривалий час спектральну залежність показників заломлення діелектричних кристалів описували дисперсійною формулою Зельмейєра, яка враховувала один або декілька ефективних осциляторів. Відомі формули і набагато складніші з багатьма підгінними параметрами, які досконало описують дисперсію показника заломлення, однак не мають зрозумілого фізичного змісту. Їх використовують переважно при технічних розрахунках оптичних деталей. Відповідні сталі формули Зельмейєра, теж феноменологічні, але включають положення та число ефективних максимумів поглинання та їхню ефективність, відому як Ђсила осцилятораї. У твердому тілі, зрозуміло, є широкі смуги поглинання, а їх кількість та генезис загалом невідомі і є предметом самостійного вивчення.

Останнім часом появилися пакети програм для розрахунку спектрів поглинання та пов'язаних з ними оптичних функцій на основі відомої симетрії, параметрів елементарної комірки, хімічного складу сполуки та координат атомів у комірці. На цій основі вдається встановити походження окремих компонент складних смуг та відповідну густину електронних станів. Відомі також програми, що дозволяють розрахувати зміни досліджуваних оптичних характеристик під впливом тиску, імітованого програмою. Це дає змогу порівнювати з експериментом та поглиблювати розуміння механізмів електронної поляризованості твердого тіла. Останнє важливе також у практичному плані, оскільки може слугувати основою для рекомендацій технологам у пошуку нових матеріалів, а нерідко замінити реальний часто непростий експеримент його математичною імітацією.

У цьому огляді наведено низку результатів, отриманих на складних фероїках з органічною підґраткою, які давно вивчають, а також експериментів, виконаних із використанням синхротронного випромінювання.

## А. Спектри оптичних функцій у глибині власного поглинання

### 1. Загальна характеристика методик дослідження

Спектри відбивання у вакуумному ультрафіолеті, де є смуги власного поглинання діелектриків, і розраховані на їхній основі методом Крамерса–Кроніґа оптичні функції кристалів сегнетової солі  $\text{KNaC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (СС), тригліцинсульфату (ТГС) тощо почали досліджувати давно [55–59]. У цих роботах використано фотографічний метод реєстрації спектру, як джерело світла використано газовий розряд у капілярі, суцільний спектр якого містив окремі атомні лінії, а область енергій не перевищувала 20 еВ. Останнім часом експериментальні можливості значно розширилися: у зв'язку з використанням синхротронного випромінювання розширилась область енергій до 30 еВ, підвищилася чутливість і лінійність приймальної апаратури та зросла ступінь поляризації елементів поляризаційної системи.

Зонно-енергетичну структуру та пов'язані з нею оптичні властивості кристалів (діелектричні функції  $\varepsilon_1(E)$  та  $\varepsilon_2(E)$ ) вивчено в межах теорії функціонала густини з використанням пакетів програм VASP (*Vienna Ab-initio Simulation Program*, Віденський університет) і CASTEP (*Castep-Cambridge Serial Total Energy Package*) [32, 33]. При цьому електрон-йонну взаємодію розраховано у формалізмі приєднаних плоских хвиль із їхньою граничною енергією 400 еВ [60, 61].

Для опису обмінного й кореляційного членів у функціоналі електрон-електронної взаємодії використано апроксимацію узагальненого градієнта з параметризацією Перд'ю–Берке–Ернзерхофа. Використані граничні енергії й типи функціоналів для опису обмінно-кореляційної взаємодії вказані у відповідних псевдо-

потенціалах пакета VASP для актуальних атомів. Для сумування в  $k$ -просторі використано сітку із 40  $k$ -точок, якої повністю вистачало для відносно великих елементарних комірок досліджуваних кристалів. Наприклад, для кристалів гуанідін-алюміній-сульфату гексагідрату (ГАСГ) об'єм комірки становить  $1234 \text{ \AA}^3$ .

Для ілюстрації результатів, отриманих на цьому шляху, розглянемо кристал ГАСГ, відкритий одночасно з кристалом ТГС, але з певних причин дещо призабутий. Тепер увага до нього зростає, можливо, саме через його “нестандартні” сегнетоелектричні властивості (він існує тільки в полярній фазі, має низьку спонтанну поляризацію, але високу електронну поляризованість, високу оптичну та механічну анізотропію, площину спайності, найвищу з водневомісних фероїків температуру фазового переходу (понад 550 К)).

Розрахунки головних оптичних властивостей кристалів ГАСГ виконано для оптимізованої структури. Параметри елементарної комірки кристалів ГАСГ і координати атомів, необхідні для розрахунків з перших принципів, узяті з [62].

### 2. Опис досліджуваних кристалів

Кристали ГАСГ  $[\text{C}(\text{NH}_2)_3\text{Al}(\text{SO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_6]$ , які за кімнатної температури належать до просторової групи  $P31m$ , відомі лише в полярній фазі. За температури 373 К вони дегідратують, а в ділянці 475 К — розкладаються, не переходячи у вищу симетричну фазу. Гіпотетичний ФП у високо симетричну фазу  $P62m$  розглядають як невласний. Спонтанна поляризація кристала ГАСГ напрямлена вздовж осі вищого порядку, яка є оптичною віссю кристала [63, 64]. Він розбивається на макроскопічні домени, які оптично не розрізняються, але були виявлені електролюмінісцентним методом [65]. Згодом було встановлено можливість існування в ГАСГ сегнетоелектричних “псевдодоменив”, які є неперервними ділянками зразка з однаковим напрямком спонтанної поляризації, розділеними псевдодоменими стінками [66], та досліджено їхню доменну структуру методом скануючої електронної мікроскопії [67].

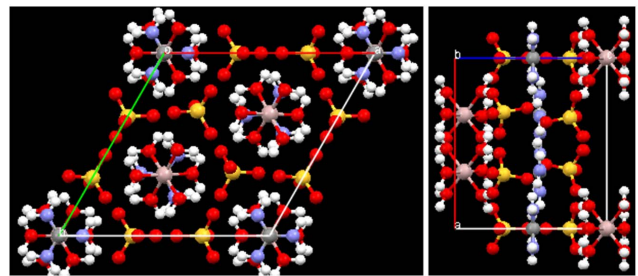


Рис. 17. Проекція структури кристалів ГАСГ на площини, нормальні до осей  $c$  (а) і  $b$  (б). Колір на рисунку означає: рожевий — алюміній, жовтий — сірка, червоний — кисень, сірий — вуглець, голубий — азот, білий — водень.

Спонтанна поляризація кристала ГАСГ є малою  $P_c = 3.5 \cdot 10^{-3}$  Кл/м<sup>2</sup> і зростає під впливом гідростатичного тиску та з пониженням температури. Кристал має високу анізотропію термічного розширення ( $\alpha_x \approx \alpha_z$ ), низьку діелектричну сталу ( $\varepsilon_x \sim 5$ ) на технічних частотах ( $10^3$  Гц) і слабку її анізотропію ( $\varepsilon_z \sim 1.2\varepsilon_x$ ) [64].

Однією з особливостей будови кристала ГАСГ є відносно висока жорсткість йонів  $C(NH_2)^{3+}$  та  $SO_4^{2-}$ . Оптичні властивості досліджено в далекій ІЧ- [68], видимій, та УФ-ділянках спектра [69, 70]. Ширина забороненої зони  $E_g$  становить 5.64 еВ, показники заломлення для жовтої лінії натрію за кімнатної температури  $n_o^D = 1.531$ ,  $n_e^D = 1.442$ , двопронезаломлення  $\Delta n = 0.089$ , дані про властивості в області  $E > 5$  еВ до роботи [71] були відсутні. Ефективність генерації другої гармоніки виявилась у 30 разів меншою, ніж у кристалі  $K_2HPO_4$  [72]. Структуру кристалів ГАСГ показано на рис. 17.

Кристали ТГС вивчали давно та всебічно (наприклад, [73, 74]). Вони мають точкову симетрію  $L^2PC$  у парафазі та  $L^2$  — у полярній фазі. Фазовий перехід відбувається за температури 332 К, спонтанна поляризація орієнтована вздовж осі  $Y||b$ , якій відповідає мінімальне значення показника заломлення  $N_p$ , за кімнатної температури дорівнює 3 мкКл/см<sup>2</sup>, максимальне значення початкової діелектричної проникності  $\varepsilon_b \approx 10^5$ . Показники заломлення суттєво анізотропні, зокрема для  $\lambda = 600$  нм ( $n_x > n_z > n_y > 1.5876 > 1.5617 > 1.4889$ ). Кристали розбиваються на домени, які не розрізняються за змінами лінійного двопронезаломлення. Виникнення в них оптичної активності під час переходу в полярну фазу стало поштовхом до проведення досліджень, які спричинили відкриття електрогірації у кристалах. Хоча кристали ТГС всесторонньо вивчені, поява нових експериментальних та розрахункових можливостей (доступ до синхротронного випромінювання та нові пакети програм і зрослі потужності обчислювальної техніки) дали змогу заглибитися в ділянку їх власного поглинання зі сподіванням зрозуміти причини й механізми фазових переходів.

Ці кристали важливі для практики. Різка температурна зміна їхньої спонтанної поляризації слугує основою для створення неселективних приймачів електромагнітного випромінювання, зокрема піріконів. Ідеться про Ђнічне бачення та неселективні приймачі електромагнітного випромінювання у фізичній апаратурі, важливість яких важко переоцінити.

Кристали групи  $A_2BX_4$  ( $K_2ZnCl_4$ ,  $(NH_4)_2BeF_4$ ,  $K_2SO_4$ ,  $RbKSO_4$ ,  $RbNH_4SO_4$ ,  $(NH_4)_2SO_4$ ) виявилися цікавими завдяки простоті хімічної будови, а також наявності низки фазових переходів і несумірних фаз [75, 76].

Пов'язані з несумірними фазами властивості особливо чітко проявляються у кристалах цього типу, у яких прості одноатомні катіони заміщені складними органічними групами [77].

## В. Приклади розрахунків спектрів

Зупинимося на результатах розрахунків уперше досліджених у цьому плані кристалів ГАСГ. На рис. 18 показано залежність енергії електрона  $E(k)$  від хвильового вектора  $k$  в зоні Бріллоена. Вона виявилась слабкою, що пов'язується з малою густиною кристала ( $\rho = 1.8$  г/см<sup>3</sup>). Отримано значення ширини забороненої зони  $E_g = 5.44$  еВ, яке є близьким до відомого з експерименту.

Верхня частина валентних зон в області енергій  $-0.8-0$  еВ) плоска, що відповідає сильно локалізованим електронним станам. Найбільша дисперсія наявна в околі 6.0–7.0 еВ. Оптична заборонена зона є непрямою й відповідає переходу  $X \rightarrow \Gamma$  між точками зони Бріллоена. Верхню частину валентних зон у діапазоні енергій  $-10-0$  еВ можна розділити на дві групи стосовно до відокремлених зон, які зображені на графіках густини станів (рис. 19–22).

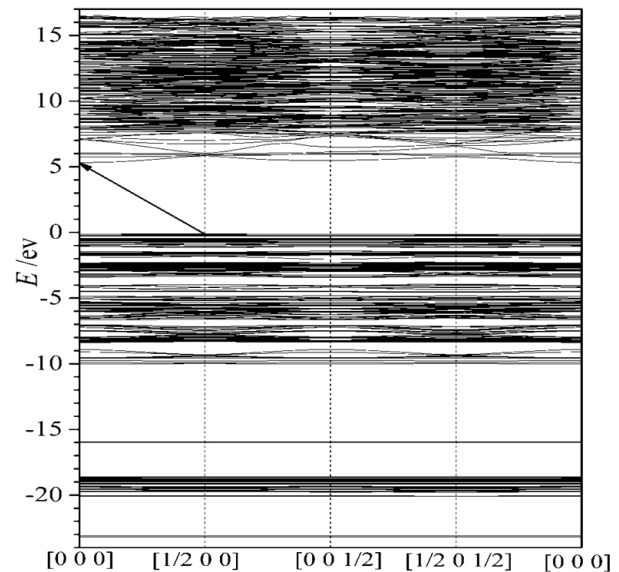


Рис. 18. Залежність енергії електрона  $E(k)$  від хвильового вектора кристала ГАСГ між точками зони Бріллоена  $\Gamma[0\ 0\ 0] - X[\frac{1}{2}\ 0\ 0] - Z[0\ 0\ \frac{1}{2}] - T[\frac{1}{2}\ 0\ \frac{1}{2}] - \Gamma[0\ 0\ 0]$  [71].

Перша вузька група валентних зон ( $-0.3 - -0$  еВ) складається з шести зон і формується головню сильно локалізованими  $p$ -станами азоту ( $\sim 75\%$ ) і кисню ( $\sim 25\%$ ), як це показано на рис. 21. Гібридизовані  $p$ -стани, які відповідають цій групі зон, є наслідком зв'язку між атомами з групи  $C(NH_2)_3$  і кисню з групи  $SO_4$  (найменша відстань N–O у кристалах ГАСГ близька до  $\text{Å}$ ). Ці хімічні зв'язки є слабкими, ймовірно, відповідальними за спайність кристалу, нормальну до осі Z (рис. 17). Водневі зв'язки O – H...O довжиною 1.6–1.7  $\text{Å}$  між групами  $SO_4$  і  $H_2O$ , очевидно, є сильнішими, ніж згадані вже зв'язки між атомами кисню та азоту.

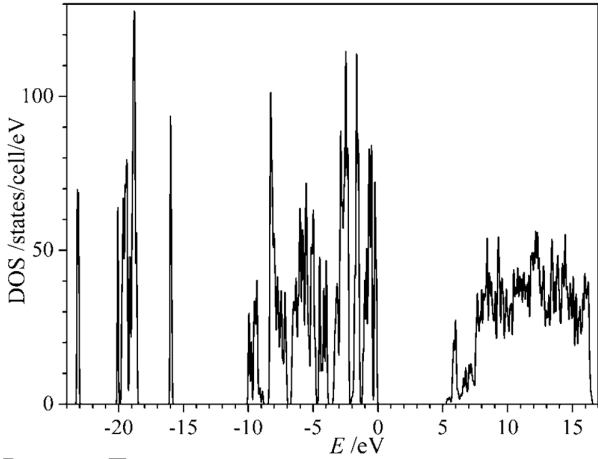


Рис. 19. Повна густина електронних станів кристалів ГАСГ.

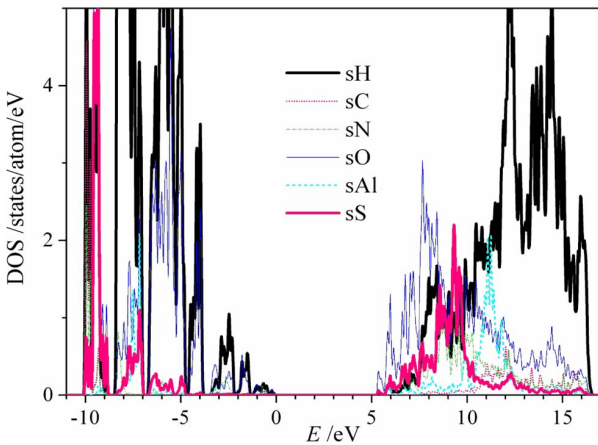


Рис. 20. Парціальна густина електронних станів кристалів ГАСГ: *s*-стани складових атомів.

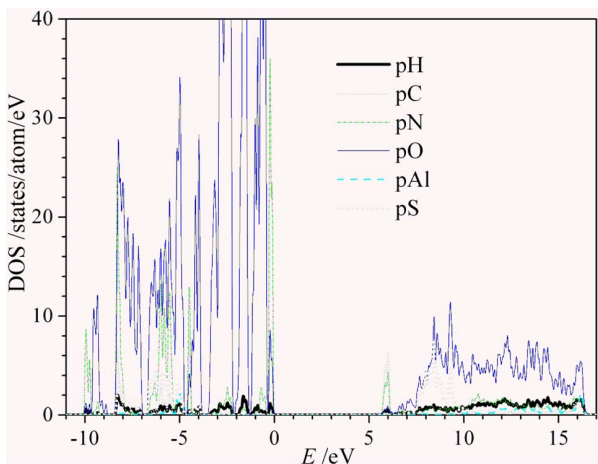


Рис. 21. Парціальна густина електронних станів кристалів ГАСГ: *p*-стани складових атомів.

Наступні групи зон на ділянці  $(-1.3)$ – $(-0.3)$  eV утворені переважно локалізованими *p*-станами кисню ( $\sim 95\%$ ) і станами азоту ( $\sim 5\%$ ). Інші валентні зони в діапазоні від  $-10$  до  $0$  eV утворені переважно *p*-станами кисню.

Перший вузький максимум густини станів зони провідності в області 6 eV формують переважно *p*-стани вуглецю ( $\sim 60\%$ ) та азоту ( $\sim 40\%$ ) з групи  $C(NH_2)_3$  (рис. 20, 21). Електронні *p*-стани зони провідності кристалів ГАСГ значною мірою є гібридизованими, тут змішуються стани сірки, водню та азоту. При цьому *p*-стани сірки та кисню переважають в області енергій від 7.5 до 10 eV (рис. 21). Ще наводить на думку, що їх джерелом є групи  $SO_4$ .

На рис. 22 та 23 показано спектри дійсної  $\varepsilon_1(\hbar\omega)$  та уявної  $\varepsilon_2(\hbar\omega)$  частин комплексної діелектричної проникності  $\varepsilon(\hbar\omega)$  в ділянці власного поглинання кристалів ГАСГ.

Як видно з рисунків 22 і 23, діелектрична функція  $\varepsilon(\hbar\omega)$  має значну анізотропію, що узгоджується з великим двопронезаломленням у ділянці прозорості ( $\Delta n \approx 0.09$ ). Певна відмінність  $\varepsilon_{1x}$  та  $\varepsilon_{1z}$  проявляється не тільки в ділянці прозорості, а й в глибині смуги поглинання. *X*- та *Z*-компоненти  $\varepsilon_2$  також є різко відмінними. Перша з них має відокремлений максимум у зоні 6 eV, у другій він зовсім відсутній.

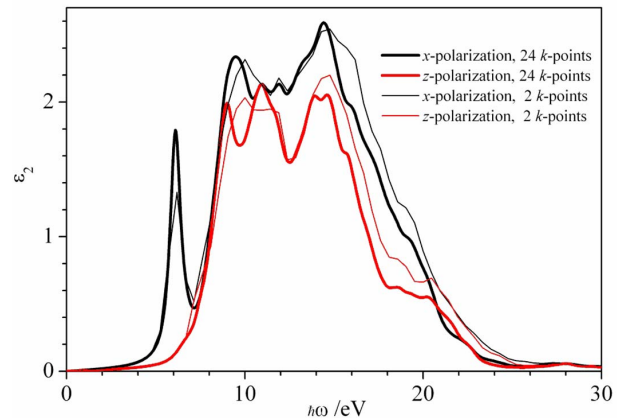


Рис. 22. Уявна частина діелектричної функції  $\varepsilon_2(\hbar\omega)$  кристалів ГАСГ для світла, поляризованого вздовж осей  $X \parallel n_o$  і  $Z \parallel n_e$  оптичної індикатриси для різної кількості *k*-точок зони Бріллюена, узятих для розрахунку.

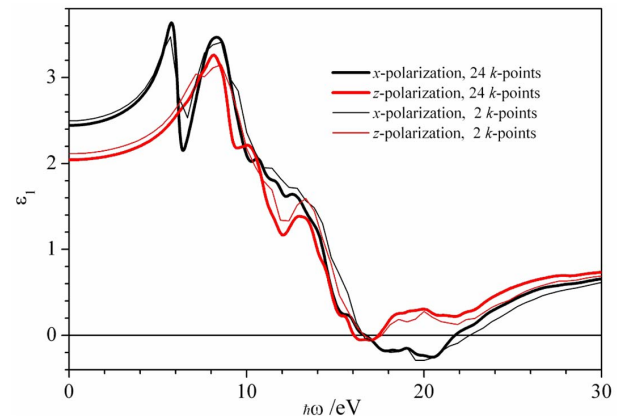


Рис. 23. Дійсна частина діелектричної функції  $\varepsilon_1(\hbar\omega)$  кристалів ГАСГ для світла, поляризованого вздовж осей  $X \parallel n_o$  і  $Z \parallel n_e$  оптичної індикатриси для різної кількості *k*-точок зони Бріллюена, узятих для розрахунку. [71].

Чітко видно, що він зумовлений переходами між верхньою групою валентних зон і нижньою групою зон провідності (рис. 18). Структура спектра  $\varepsilon_2(\hbar\omega)$  зумовлена оптичними переходами в стани зони провідності з енергіями  $\hbar\omega > 8$  еВ (рис. 18 та 19). Значна анізотропія  $\varepsilon_2(\hbar\omega)$  в області 6 еВ, імовірно, спричинена чисто просторовою локалізацією електронних орбіталей, які відповідають гібридизованим станам зони провідності (переважно та  $N$ ) при 5 еВ (рис. 21).

Показники заломлення кристалів ГАСГ, розраховані для фотонів з енергією  $\hbar\omega \rightarrow 0$  за співвідношенням  $n(\hbar\omega = 0) = \sqrt{\varepsilon_1(\hbar\omega = 0)}$ , дорівнюють  $n_o = 1.563$  та  $n_e = 1.431$  і є близькими до експериментальних даних  $n_o = 1.530$  та  $n_e = 1.437$  [70], тобто навіть без урахування дисперсії максимальне розходження цих результатів не більше 2%. Для компоненти  $n$  воно не перевищує сотих часток процента.

Подібний аналіз проведено для кристалів ТГС та деяких простіших кристалів групи  $A_2BX_4$ .

Наведемо спочатку деякі результати, які стосуються кристалів ТГС.

На рис. 24 показано густину електронних станів кристалів ТГС у полярній фазі. Рис. 25 ілюструє густину електронних  $p$ -станів (повну та парціальну від груп  $SO_4$  та гліцину) у полярній фазі, а також парціальну густину станів від окремих атомів, що входять у молекулу ТГС.

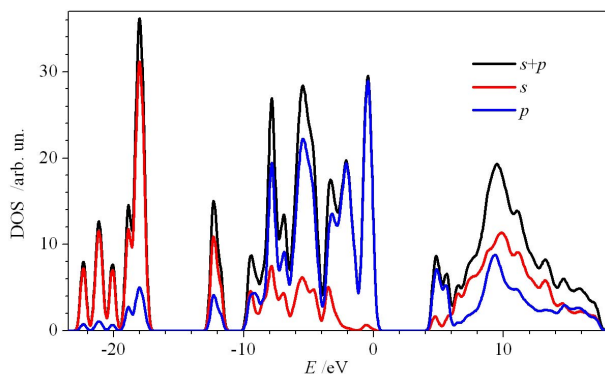


Рис. 24. Повна ( $s+p$ ) та парціальні ( $s$  та  $p$ ) густини електронних станів кристалів ТГС у полярній фазі [39].

Аналіз зарядів Міллікена атомних складників кристала ТГС виявив вищий ступінь ковалентності хімічних зв'язків у групах гліцину, ніж у групах сульфату [60]. Густина електронних станів (рис. 24, 25) верхньої валентної зони, від  $-3$  до  $+0.5$  еВ, має переважно (95%)  $p$ -характер. В області від  $-10$  до  $-3$  еВ доля  $p$ -станів близька до 70%, а в ділянці  $(-23)$ – $(-11)$  еВ вона зменшується до 20%. Нижня частина зони провідності (4–6 еВ) зумовлена головню  $p$ -станами (80%).

Щодо парціального внеску до густини станів атомних складників, то в області  $-3.0$ – $0.5$  еВ переважають  $p$ -стани електронів кисню (92%) (рис. 26). Нижня частина зони провідності (4–6 еВ) формується вуглецем (53%), киснем (30%) та воднем (16%). Доля електронних станів водню в діапазоні 6–11 еВ є найбільшою і становить 45%. Зона провідності кристалів

ТГС порівняно з валентною є більш гібридизованою як щодо орбітальних  $s$ - і  $p$ -станів, так і щодо відповідних атомних складників.

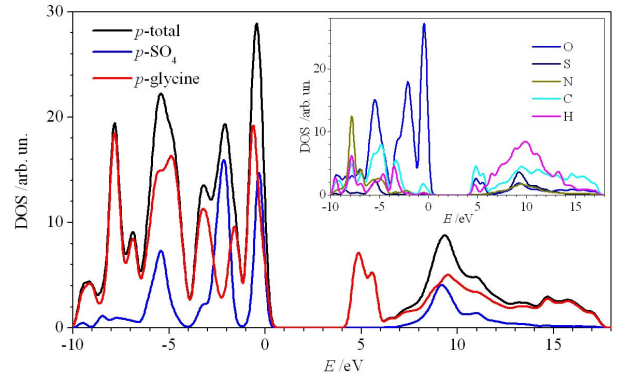


Рис. 25. Густина електронних  $p$ -станів ТГС (повна та парціальна від груп  $SO_4$  та гліцину  $NH_2CH_2COOH$ ). На вставці — парціальна густина станів складників атомів кристала [39].

На рис. 26 показано псевдодіелектричні (експериментальні) функції кристала ТГС, отримані для однієї осі, та розраховані діелектричні функції для трьох кристалофізичних осей. Розрахунок виявив значну анізотропію спектрів  $\varepsilon''(\omega)$ , яка якісно узгоджується з анізотропією показників заломлення в ділянці прозорості кристала ТГС.

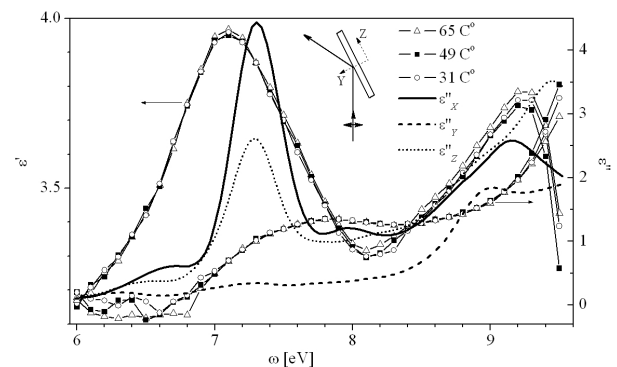


Рис. 26. Спектральна залежність псевдодіелектричних функцій  $\varepsilon'(\omega)$  та  $\varepsilon''(\omega)$  кристалів ТГС, отримана експериментально для 65, 49 та 31°C (точки і лінії), і розрахованих функцій  $\varepsilon''(\omega)$  для кристалофізичних осей  $X \parallel N_g$ ,  $Y \parallel N_p$  та  $Z \parallel N_m$  [39].

Аналіз зонної структури показав, що інтенсивна смуга  $\varepsilon''(\omega)$  з максимумом при 7.3 еВ відповідає прямим переходам у точках  $\Gamma, Y, B, E$  зони Бріллюена [38]. Вони формуються переважно валентними  $p$ -станами кисню та станами зони провідності водню й вуглецю. Висока анізотропія  $\varepsilon''(\omega)$  в ділянці 7.3 еВ (рис. 26) і особливості орієнтації фрагментів кристала в елементарній комірниці свідчать про те, що згадані валентні стани кисню пов'язані з групами  $SO_4$ , а стани водню та вуглецю зони провідності ( $s$ -стани) переважно пов'язані з гліцином.

Подібний підхід дає змогу зв'язати максимуми  $\varepsilon''(\omega)$  при 8.35 та 9.55 eV з валентним  $p$ -станом кисню, імовірно, частково делокалізованим, і з делокалізованими, низько розміщеними станами зони провідності ( $\omega > 6.0$  eV).

На рис. 28 показано температурні залежності електронної сприйнятливості  $\chi = \varepsilon - 1$ , нормованої на її величину за температури 65°C. Отримані залежності  $\chi'(T)$  і  $\chi''(T)$  нагадують поведінку типу критичної  $\chi(T) \sim (T - T_c)^{-1}$ , подібну до відповідної залежності статичної діелектричної сприйнятливості, зумовленої релаксацією доменів ТГС. Зростання відносної сприйнятливості  $\chi''(T)/\chi''(65^\circ\text{C})$  за температури 49°C становить 17 %, що удвічі більше, ніж в ділянці 31°C. Тобто, видно, що ймовірність переходів в околі 9.5 eV під час ФП (49°C) є найвищою.

Беручи до уваги густину електронних станів (рис. 24), припущено, що температурна залежність, подана на рис. 27, зумовлена збудженням електронних зв'язків О-Н...О між гліцинами 2 та 3, які спрямовані головню вздовж осі  $Z$ . За температури ФП атоми водню цього зв'язку найслабше зв'язані з атомами кисню, а ймовірність їхнього електронного збудження найвища.

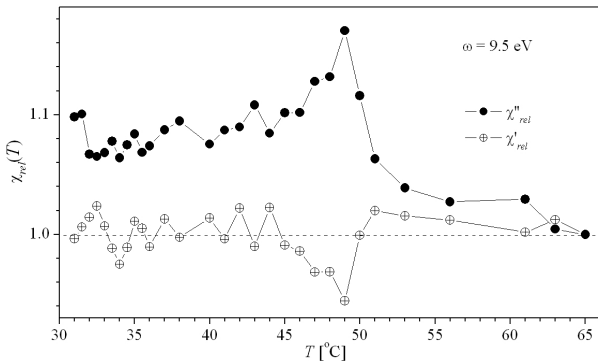


Рис. 27. Температурна залежність дійсної  $\chi'$  та уявної  $\chi''$  частин відносної сприйнятливості  $\chi(T)/\chi(65^\circ\text{C})$  кристалів ТГС у геометрії  $YZ$  для енергії фотонів 9.5 eV.

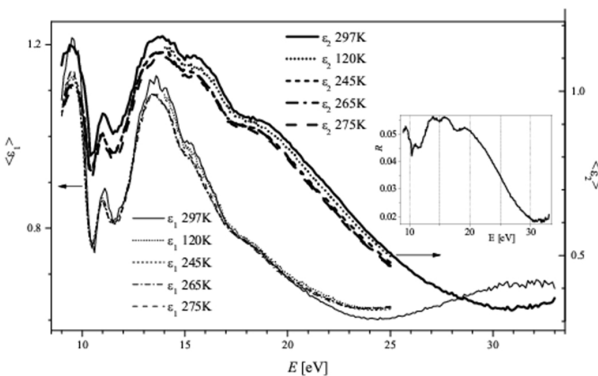


Рис. 28. Псеводіелектричні функції  $\langle \varepsilon_1(E) \rangle$  і  $\langle \varepsilon_2(E) \rangle$  для  $Y$ -сколу кристала ТГС для різних температур. Тут  $p$ -компонента відбитого світла паралельна до осі  $X$  кристала. На вставці спектр відбивання  $R(E)$  за нормального падіння світла.

У роботі [37] очевидно вперше розширено область досліджень кристалів ТГС до 35 eV та проведено вимірювання у ВУФ для ряду температур у межах 120–297 K (рис. 28, 29). Мінімум  $\varepsilon_1$  в області  $E > 20$  eV є ознакою максимуму функції електронних втрат  $-\text{Im} \varepsilon^{-1}(E)$ .

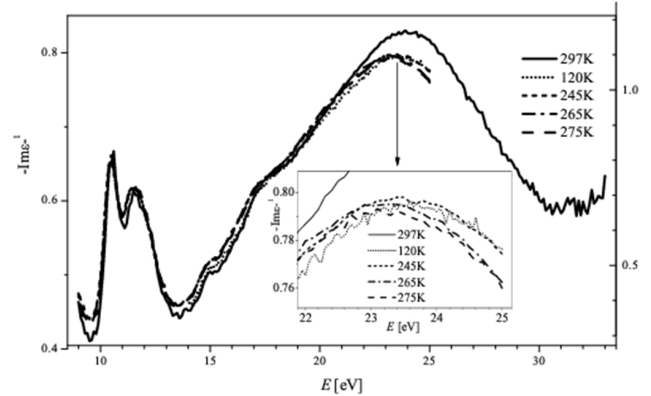


Рис. 29. Спектральна залежність функції електронних втрат  $-\text{Im} \varepsilon^{-1}(E)$  для  $Y$ -сколу кристала ТГС відповідно до даних рис. 28.

За цими даними розраховано плазмову частоту валентних електронів

$$\omega_p^2 = \frac{4\pi P e^2 N}{m_e}. \quad (14)$$

Тут  $P$  — кількість елементарних комірок в  $1 \text{ cm}^3$ ,  $N$  — кількість валентних електронів в елементарній комірці, що беруть участь у плазмових коливаннях, а  $m$  — заряд і маса електрона.

Для об'єму елементарної комірки  $V_c = 0.64 \text{ nm}^3$  за температури 245 K і плазмової частоти кристалів ТГС, що відповідає енергії 23–24 eV, отримано значення  $N = 128$ , що є близьким до кількості електронів в елементарній комірці кристала ТГС. Отримане тут значення плазмової енергії є вищим від наведеного в роботі [57] значення 18 eV. Стверджується, що оскільки  $E_p^2 \sim V^{-1}$ , то плазмова частота залежатиме від температури.

Подібні розрахунки виконані на кристалах  $\text{RbNH}_4\text{SO}_4$  (РАС),  $\text{LiRbSO}_4$  (ЛРС) і  $\text{K}_2\text{ZnCl}_4$  (РАС) [78–82].

Показано, що вершину валентної зони кристала РАС формують, головню, стани кисню. Для кристала РАС також розраховано спектральні залежності показників заломлення  $n(E)$  та поглинання  $k(E)$  (рис. 32). Виявилось, що розраховані показники заломлення ( $n_x = 1.5848$ ,  $n_y = 1.5848$  і  $n_z = 1.5848$  для енергії падаючої світлової хвилі  $E = 0.01$  eV) значно більші за експериментальні ( $n_x = 1.5203$ ,  $n_y = 1.5260$  і  $n_z = 1.5218$  для енергії падаючої світлової хвилі  $E = 2.48$  eV).



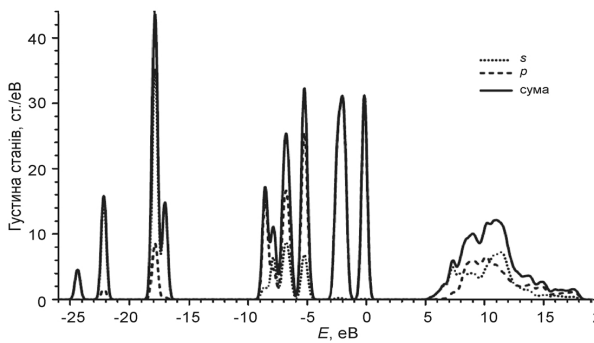


Рис. 30. Густина електронних станів ( $s$ ,  $p$  і загальна) кристала PAC.

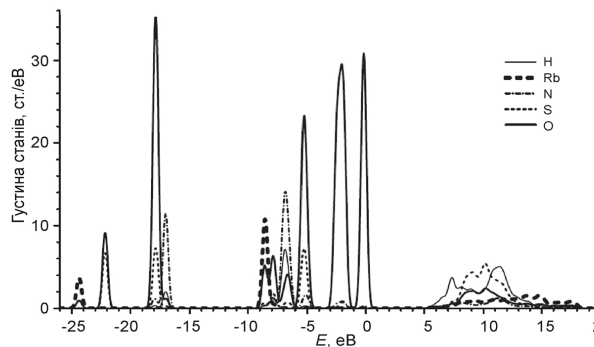


Рис. 31. Густина електронних станів окремих атомів H, Rb, N, S і O кристала PAC.

Така розбіжність, можливо, спричинена від'ємним внеском поглинання кристала в ГЧ-ділянці спектра ( $E < 0.4$  eV) в експериментальні показники заломлення в ділянці прозорості кристала (0.5–5.0 eV), який не враховано при розрахунках.

Рисунки 33, 34 та 35 ілюструють густини станів кристалів  $K_2ZnCl_4$ .

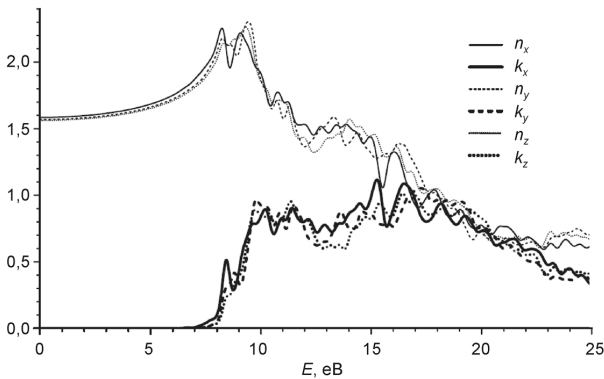


Рис. 32. Розраховані спектральні залежності показника заломлення  $n(E)$  і коефіцієнта поглинання  $k(E)$  кристала PAC для трьох кристалологічних осей ( $i = x, y$  і  $z$ ).

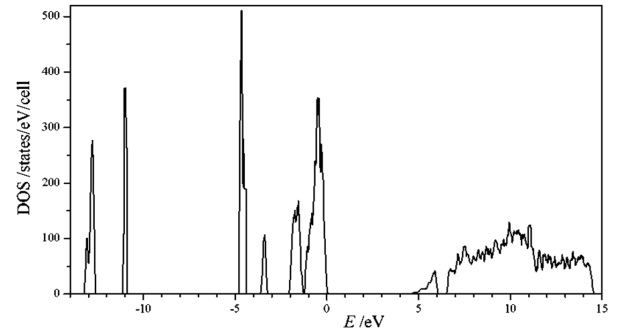


Рис. 33. Загальна густина станів кристала  $K_2ZnCl_4$  для орторомбічної просторової групи  $Pna2_1$ .

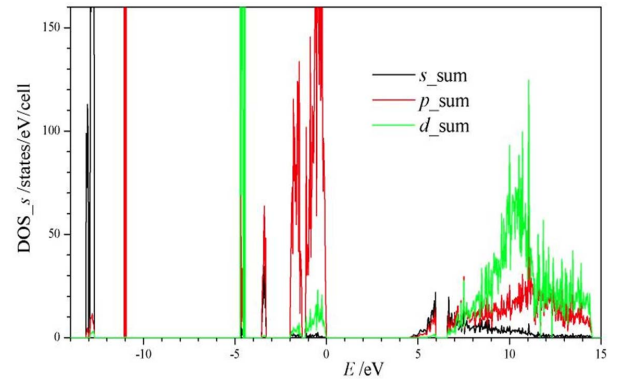


Рис. 34. Загальна густина електронних станів кристала  $K_2ZnCl_4$  для орторомбічної просторової групи  $Pna2_1$ , спроектованої на  $s$ -,  $p$ - і  $d$ -орбітальні моменти.

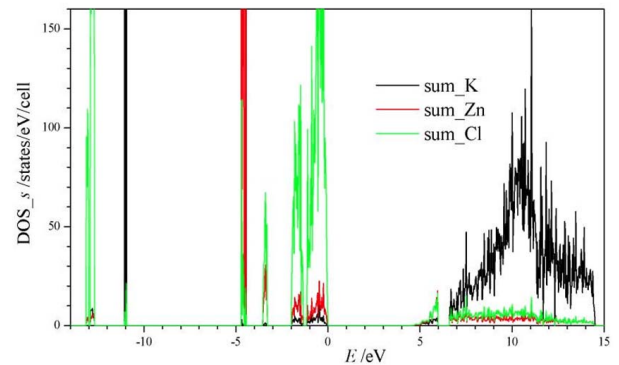


Рис. 35. Загальна густина електронних станів кристала  $K_2ZnCl_4$  для орторомбічної просторової групи  $Pna2_1$ , спроектованої на атоми K, Zn і Cl.

Зазначимо, що на кристалах сегнетоелектрика-напівпровідника  $Sn_2P_2S_6$  також багато уваги приділяють дослідженню їхньої електронної будови, питанням гібридизації електронних орбіталей, просторового розподілу електронної густини та її зміни під час фазового переходу для пошуку причини виникнення в них спонтанної поляризації [83–85].

Результати та висновки:

1. Розраховано спектральне положення густини станів та походження компонент складних смуг поглинання низки фероіків у вакуумному ультрафіолеті.

2. Створена база для можливого пояснення механізмів фазових переходів класичних фероїків із залученням їхньої електронної підсистеми.

#### IV. ТЕМПЕРАТУРНА ПОВЕДІНКА КРИСТАЛООПТИЧНИХ ПАРАМЕТРІВ ФЕРОЇКІВ

На відміну від попередніх розділів, де значну увагу зосереджено на спектральних закономірностях поведінки кристалооптичних параметрів, у цьому розділі буде висвітлено результати досліджень їхньої температурної поведінки (найперше на прикладі оптичного подвійного двопронезаломлення, оптичної активності та показників заломлення). Відомо, що такі дослідження є надійним методом фізики фазових переходів (ФП) у діелектричних та напівпровідникових кристалах. Подальший аналіз виконано для діелектричних кристалів із сегнетоелектричними, сегнетоеластичними, а також несумірно модульованими ФП. Особливу увагу зосереджено на флюктуаційних явищах і впливові дефектів на поведінку згаданих параметрів у порівняно вузькому околі точок ФП. Зазначимо, що інтерес до згаданого кола проблем зумовлений не лише фундаментальними аспектами, а й широким практичним застосуванням кристалічних фероїків в оптоелектроніці, а тому й актуальним є вивчення умов температурної стабільності їхніх параметрів.

##### A. Основні теоретичні співвідношення

Найпростіший опис ФП другого роду можливий у межах теорії Ландау на основі термодинамічного потенціалу  $\Phi$ , вираженого мовою параметра порядку  $\eta$  [86]:

$$\Phi = \Phi_0 + \frac{A}{2}(T - T_C)\eta^2 + \frac{B}{4}\eta^4, \quad (15)$$

де  $T_C$  — температура ФП,  $A$ ,  $B$  — константи,  $\Phi_0$  — складник, залежний від інших термодинамічних змінних. У межах цього підходу рівноважний (без урахування флюктуацій) параметр порядку  $\eta_e$  визначається виразом  $\eta_e^2 \sim |\tau|^{2\beta}$ , де  $\tau = (T - T_C)/T_C$  — це відносна (зведена) температура,  $\beta$  — критичний індекс параметра порядку (у межах теорії Ландау  $\beta = 1/2$ ). Проте такий підхід теорії середнього поля часто виявляється недостатнім для опису даних експерименту. Найперші причини — це критичні флюктуації та вплив структурних дефектів.

З істинною (асимптотичною) критичною поведінкою, зумовленою домінуванням флюктуаційних явищ, ми маємо справу найперше в ділянці скейлінгу поблизу точки ФП  $T_C$ . Тоді середній параметр порядку визначається виразами [87, 88]

$$\langle \eta^2 \rangle_+ = C_0 + C_1\tau - C_+\tau^{1-\alpha} \quad (T > T_C),$$

$$\langle \eta^2 \rangle_- = C_{OP}|\tau|^{2\beta} + C_0 + C_1|\tau| - C_-|\tau|^{1-\alpha} \quad (T < T_C), \quad (16)$$

де знаки “ $\pm$ ” стосуються відповідно симетричної ( $T > T_C$ ) і несиметричної ( $T < T_C$ ) фаз,  $C_0$ ,  $C_1$ ,  $C_{\pm}$  і  $C_{OP}$  — константи,  $\alpha$  — критичний індекс теплоємності ( $C_p \propto |\tau|^{-\alpha}$ ).

Проте для більшості фізичних систем зона скейлінгу дуже вузька і її вкрай важко дослідити експериментально. Справді, навіть якщо ця зона становить близько  $|\tau| < 10^{-5} \div 10^{-3}$ , то за умови, що  $T_C$  не надто далеко від кімнатної температури, маємо оцінку  $|T - T_C| < 10^{-3} \div 10^{-1}$  К, що вимагає дуже якісної стабілізації й вимірювання температури. Через це чи не найбільш практичною є ділянка порівняно слабких флюктуацій, з якою переважно й мають справу експериментатори. Її можна описувати в межах теорії Ландау, узагальненої на випадок розгляду слабких флюктуацій [89]:

$$\Phi = \Phi_0 + \frac{1}{2}A(T - T_C)\eta^2 + \frac{1}{4}B\eta^4 + \dots + \frac{1}{2}D(\nabla\eta)^2, \quad (17)$$

де градієнтний член  $\nabla\eta$  враховує ізотропні за природою локальні просторові зміни параметра порядку ( $D = \text{const}$ ).

На відміну від критичних індексів і відношень для критичних амплітуд, температурна ширина асимптотичної області не становить собою універсальної величини для цього класу універсальності, будучи залежною від конкретного матеріалу. Умови слабкості критичних явищ та достатності наближення слабких флюктуацій визначають дотриманням нерівності, відомої як критерій Леванюка–Гінзбурга [90]:

$$G \ll |\tau| \ll G^{1/3}. \quad (18)$$

Тут число Гінзбурга  $G$  визначається як

$$G = K \frac{k_B^2 T_C B^2}{A D^3} = \frac{K}{4} \frac{k_B^2}{a^6 (\Delta C)^3} \left( \frac{a}{r_0} \right)^6, \quad (19)$$

де  $k_B$  — стала Больцмана,  $\Delta C$  — стрибок теплоємності під час ФП, передбачений теорією Ландау,  $a$  — типова відстань взаємодії, яку можна грубо пов'язати з параметром ґратки,  $r_0$  — кореляційна довжина за нульової температури,  $K$  — малий ( $\sim 10^{-3} \div 10^{-2}$  або дещо менший) сталий коефіцієнт, що залежить від досліджуваної фізичної величини. Зазначимо, що умови  $|\tau| < G$  або  $|\tau| \ll G$  відповідають зони скейлінгу, а за умов  $|\tau| \sim G^{1/3}$  або  $|\tau| > G^{1/3}$  теорія Ландау вже не працює, принаймні через непостійність коефіцієнтів  $A, B, \dots, D$  у формулах (15) і (17). Число Гінзбурга — це один з основних параметрів, що визначає істотність флюктуацій, ширину флюктуаційного діапазону та діапазону температур, у якому відбувається кросовер між різними типами критичної поведінки ( $|\tau| \sim G$ ) [91–95]. Число Гінзбурга оцінювали для низки фероїків [92, 96–98], зокрема й у наших роботах [99–105].

Для області, заданої (18), де правильний підхід малих флюктуаційних поправок до теорії Ландау, одержано такі вирази для середнього параметра порядку [106]:

$$\langle \eta^2 \rangle_+ = \frac{T_C K_m}{2\pi^2 D} - \frac{1}{4\pi} \sqrt{\frac{T_C^3 A}{D^3}} \tau^{1/2} \quad (\tau > 0), \quad (20)$$

$$\langle \eta^2 \rangle_- = \eta_e^2 + \frac{T_C k_m}{2\pi^2 D} + \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \sqrt{\frac{T_C^3 A}{D^3}} |\tau|^{1/2}, \quad (\tau < 0),$$

де  $K_m$  — це хвильовий вектор відсікання, що з'являється в континуальному наближенні фізики твердого тіла.

Нижче ми цікавимося лише ФП із центросиметричних вихідних фаз, які трапляються в багатьох кристалах. Для таких ФП спонтанні (пов'язані з впливом ФП) температурні зміни середніх значень оптичних параметрів, зокрема показників заломлення  $n$  і подвійного оптичного променезаломлення  $\Delta n$ , пропорційні до квадрата параметра порядку ( $\Delta n_S \propto \langle \eta^2 \rangle$  тощо). Уведемо для зручності температурні похідні оптичних параметрів (наприклад,  $\xi = d\langle \Delta n \rangle / dT$ ). Із формул (20) одержуємо [106]

$$\xi_+(\tau) = \xi_B + \lambda_+ \tau^{-1/2} (\tau > 0), \quad (21)$$

$$\xi_-(\tau) = \xi_B + \xi_L + \lambda_- |\tau|^{-1/2} (\tau < 0),$$

де “фоновий” доданок  $\xi_B$  зрозумілий зі співвідношення  $\Delta n_S = \Delta n_S + \Delta n_B$ , а постійний член  $\xi_L$  (“стрибок за Ландау”) походить від члена  $\eta_e^2$  у (20) за умови  $\beta = 1/2$ .

Важливо з'ясувати взаємозв'язок підходів, що базуються на формулах (16) і (21) [105]. Оскільки  $\Delta n_S \propto \langle \eta^2 \rangle$ , то константа  $\xi_L$  і член  $|\tau|^{-1/2}$ , які фігурують у формулах (21), походять відповідно від похідних членів  $\Delta n_S(\tau) \propto |\tau|^{2\beta}$  і  $\Delta n_S(\tau) \propto |\tau|^{1-\alpha}$  (див. вирази (16)). Отже, формули (21) відповідають відомому гаусовому наближенню [107], у межах якого ефективні критичні індекси дорівнюють  $\alpha = 1/2$  і  $\beta = 1/2$  (табл. 4). Зазначимо також, що для Ізінгових систем маємо  $\lambda_-/\lambda_+ = 2\sqrt{2}$ , а для ХУ-систем  $\lambda_-/\lambda_+ = \sqrt{2}$  [106], причому можна показати, що це відношення визначається відношенням критичних амплітуд для теплоємності ( $\lambda_-/\lambda_+ = C_-/C_+$  — див. формули (16) і табл. 4).

Теорія слабких флюктуаційних поправок задовільно пояснює, принаймні якісно, поведінку кристалооптичних параметрів, яку часто спостерігають в експериментах для околу ФП (див. також нижче) і яку схематично зображено на рис. 36.

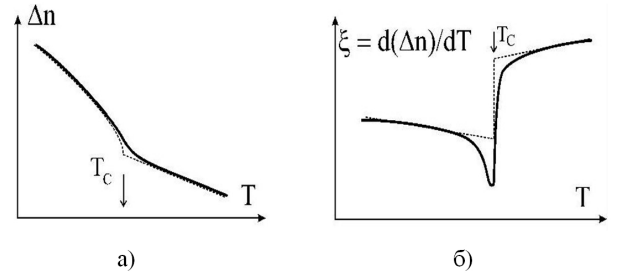


Рис. 36. Схематичне зображення впливу критичних флюктуацій на подвійне оптичне заломлення  $\Delta n$  (а) та його температурну похідну  $\xi$  (б). Тонкі лінії відповідають поведінці згідно з теорією Ландау.

Теоретична модель	Критичний індекс $\alpha$	Критичний індекс $\beta$
Теорія Ландау	0	1/2
Теорія Ландау (трикритична точка)	1/2	1/4
Теорія Ландау з флюктуаційними поправками (гаусове наближення)	1/2	1/2
Модель Ізінга ( $d = 3, n = 1$ )	0.12	0.31
ХУ-модель ( $d = 3, n = 2$ )	-0.01	0.35
Модель Гайзенберга ( $d = 3, n = 3$ )	-0.14	0.37

Таблиця 4. Приклади теоретичних моделей для опису критичної поведінки під час ФП.

У роботах [100, 108, 109] підхід першої флюктуаційної поправки до теорії Ландау розширено для опису температурної поведінки оптичної активності під час ФП. Тут параметр гірації  $g$  пов'язують з неоднорідним параметром порядку  $\eta(r)$ :

$$g = g_B + a\eta(r) + b\eta^2(r) + \dots, \quad (22)$$

де  $g_B$  є “фоном”, не пов'язаним із впливом ФП, а  $a$  і  $b$  — оптичні сприйнятності. Використовуючи симетрійні співвідношення, маємо  $g_B = 0$  і  $b = 0$ . Зазначимо, що хоча в роботі [110] зареєстровано нелінійності в залежностях  $g(\eta)$ , пов'язані з членом  $g(\eta) \propto \eta^3$ , останній, напевно, чи може давати значний внесок до функції  $g(\eta)$  в ділянці, близькій до температури ФП,

де амплітуда  $\eta$  мала.

У результаті вираз (22) дає лінійний зв'язок між оптичною активністю  $g$ , яку вимірюють на практиці для неоднорідного внаслідок флюктуацій оптичного середовища, і середньоквадратичними флюктуаціями параметра порядку  $\langle \eta^2(r) \rangle$ , пов'язаними з ненульовими фур'є-компонентами  $\eta_K$ :

$$g^2 = a^2 \langle \eta^2(r) \rangle \approx a^2 \sum_{K=0}^{K_m} \langle \eta_K \eta_{-K} \rangle, \quad (23)$$

де  $\eta(r) = \int \eta_K \exp(iKr) dK$ , а спектр фур'є-компонент  $\eta_K$  “обрізано” на векторі оберненої ґратки  $K_m$ . Нехтуючи температурною залежністю коефіцієнтів  $A, B$  і

$D$ , відповідною температурно-індукованою перебудовою  $K_m$  і застосовуючи результати [106] для суми в правій частині (23), можна одержати

$$g_+^2(\tau) = 2\lambda_+\tau^{1/2} \quad (\tau > 0),$$

$$g_+^2(\tau) = a^2AT_C\tau/B + 2\lambda_-|\tau|^{1/2} \quad (\tau < 0).$$
(24)

Отже, хоча часто вважають, що в усій сегнетоелектричній фазі оптична активність для розглянутого типу ФП повинна задовольняти закон  $g \propto |\tau|^{1/2}$  (або, дещо загальніше,  $g \propto |\tau|^\beta$ ), вираз (24) показує, що, взагалі кажучи, це правильно лише поза флюктуаційною зоною. Інакше кажучи, знаходження індексу  $\beta$  на основі експериментальних оптичних даних має сенс лише після того, як надійно визначено й виключено з аналізу температурну область істотних флюктуацій [100, 104].

Додаткову цінну інформацію має похідна  $\xi_g = d[g^2]/dT$ . У межах феноменології Ландау (у наближенні  $\lambda_\pm \rightarrow 0$ ) параметр  $\xi_g$  повинен мати східчасту температурну залежність біля  $T_C$ , схоже до подвійного заломлення або теплоємності, а відповідний “стрибок за Ландау” дорівнює  $\xi_L = a^2A/B$ . Тоді відхилення  $\xi_g(\tau)$  від такої поведінки можна трактувати як вияви критичних флюктуацій (або впливу структурних дефектів — див. нижче). На підставі (24) одержимо

$$\xi_{g+}(\tau) = \lambda_+\tau^{-1/2} \quad (\tau > 0),$$

$$\xi_{g-}(\tau) = \xi_L + \lambda_-|\tau|^{-1/2} \quad (\tau < 0).$$
(25)

Як видно з формул (21) і (25), критичні розбіжності функцій  $\xi(T)$  (або  $\xi(\tau)$ ) при  $\tau \rightarrow 0$  дають змогу з високою точністю визначити точку  $T_C$  для найскладніших у цьому плані безперервних ФП другого роду (рис. 36, б і [105]). Цей метод є вагомою альтернативою досить неоднозначному пошукові точок перегинів кривих  $\Delta n(T)$  (рис. 36, а). Крім того, використовуючи підходи [106, 111–113], на основі даних, якісно проілюстрованих на рис. 35, можна оцінити параметр  $G$  як таке значення  $\tau$ , для якого відхилення від теорії Ландау  $\lambda|\tau|^{-1/2}$  дорівнює  $\xi_L$  [106].

Важливо зазначити, що теоретична модель для опису порівняно слабких флюктуацій не суперечить загальнішому підходові [114], у межах якого вважають, що похідна подвійного заломлення  $\xi(T)$  повинна відображати температурну поведінку теплоємності  $C_p(T)$ . Із виразів (16) і (21) випливає, що така ситуація строго притаманна принаймні для вихідної парафазі, де доданок  $|\tau|^{2\beta}$  відсутній.

Варто також зауважити, що температурні залежності коефіцієнтів термічного розширення фероїків також описуються формулами, якісно схожими до (21) і (23). Це дає змогу доповнити аналіз критичної поведінки на основі кристалооптичних характеристик додатковими даними, здобутими за дилатометричними методами. Відповідні результати наведено, зокрема, в працях [115–118].

Теоретична модель для опису критичної поведінки повинна включати до розгляду можливий вплив структурних дефектів у реальних кристалах. Дефекти перетворюють кристалічну структуру на неоднорідну, схожу до впливу локальної неоднорідності ПП (тобто, флюктуацій), а тому їх можна вважати “замороженими” флюктуаціями [119, 120]. На сьогоднішній відповідний аналіз виконано лише для найпростішого випадку малих концентрацій точкових дефектів [121–123].

Не наводячи за браком місця феноменологічної класифікації точкових дефектів у фероїках, зазначимо, що їхній вплив переважно можна описати рівняннями, якісно подібними до формул (21) або (25), але з модифікованими коефіцієнтами  $\lambda_\pm$  і модифікованими степенями  $\alpha_d$ , що входять у множник  $|\tau|^{-\alpha_d}$  [123, 124]. Зокрема, якщо наявні дефекти типу “локальна температура” (які зберігають симетрію) або дефекти “локальне поле” т. зв. Р-типу, то згадані вирази залишаються правильними (ступінь  $\alpha_d = 1/2$ ), хоча відношення  $\lambda_-/\lambda_+$  може змінитися. Наявність дефектів “локальне поле” S-типу, які руйнують локальну симетрію кристала, приводить до порушення формул (21) і (23). Тоді матимемо залежності типу  $\xi(\tau) \propto |\tau|^{-3/2}$  або  $\xi(\tau) \propto |\tau|^{-1}$  для структурних ФП і ФП у власних одновісних сегнетоелектриках відповідно. Отже, значення “ефективного” критичного індексу теплоємності за наявності дефектів різних типів повинні становити  $\alpha_d = 1/2 \div 3/2$  [89, 120, 122, 125]). Найзагальнішим у цьому плані був би вираз  $\xi \sim \lambda_1\tau^{-1/2} + \lambda_2\tau^{-3/2}$ , який об’єднує вплив флюктуацій і дефектів різного типу [126, 127], проте з практичних міркувань така багатопараметрична нелінійна апроксимація часто виявляється неоднозначною та недостатньо точною.

Нарешті, якщо вважати ймовірним адитивний характер внесків флюктуацій і дефектів у наведених вище формулах, то розумно припустити, що число Гінзбурга, визначене з експериментальних даних, також повинне включати і “внутрішній” (термічні флюктуації параметра порядку), і “зовнішній” (вплив дефектів) внески, які, напевно, чи можна розділити на практиці [104, 105]. Тоді суто флюктуаційний внесок до критичної поведінки повинен характеризуватися мінімальним числом Гінзбурга.

## В. Аналіз експериментальних результатів

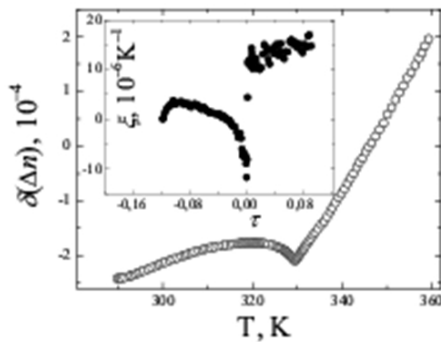
Нижче ми коротко висвітлимо деякі експериментальні результати для критичної поведінки кристалооптичних параметрів фероїків. Розпочнемо з класичних кристалів дейтерованого тригліцинусульфату (ДТГС, ступінь дейтерування  $x \approx 0.7$ ), які зазнають власного сегнетоелектричного ФП зі зміною точкової симетрії  $\bar{6} \rightarrow 3$  при  $T_C \approx 333\text{K}$  [90]. На рис. 35, а наведено температурні залежності двопронезаломлення, виміряного з точністю до адитивної константи [99, 127]. Аналіз показує, що функція  $\delta(\Delta n)(T)$  у парафазі залишається нелінійною аж до температур  $\sim T_C + 10\text{K}$ , а функція  $\xi(\tau)$  має особливість у точці

ФП. Оскільки критичні флюктуації в одновісних сегнетоелектриках ДТГС повинні бути пригнічені далекосяжними диполь-дипольними взаємодіями, ці факти засвідчують вплив дефектів структури. Ми описували поведінку  $\xi(\tau)$  формулами (21), вважаючи всі параметри вільними та перевіряючи практичну доцільність надання “фоновому доданкові”  $\xi_B$  складнішої форми розкладу  $\xi_B = \xi_B^{(0)} + \xi_B^1 \tau + \dots$ . Виявилось, що лінійного наближення цілком достатньо, а ефективні степені  $\alpha_d$  для парафазі і сегнетофазі становлять відповідно 0.56 і 0.63, що близько до 1/2. Відтак, функція  $\xi(\tau)$  із (21) добре описує дані експериментів (рис. 36, б). Число Гінзбурга для кристалів із  $x \approx 0.7$  становило  $G \approx 2 \cdot 10^{-2}$ , а загалом параметр  $G$  збільшувався зі зростанням ступеня дейтерування, що відповідає зменшенню ефективною кореляційної довжини та розширенню діапазону, у якому спостерігаємо “заморожені флюктуації”, пов’язані з наявністю дефектів [99].

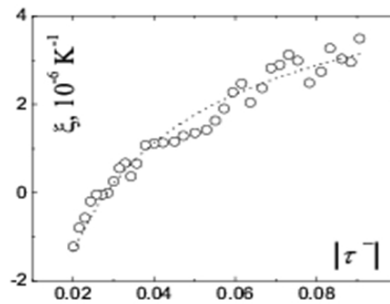
Серед власних сегнетоелектриків ми також дослідили монокристали германату свинцю  $\text{Pb}_5\text{Ge}_3\text{O}_{11}$  (ФП зі зміною симетрії  $\bar{6} \rightarrow 3$ ,  $T_C \approx 450$  K), зокрема за умови ізовалентних і гетеровалентних йонних замі-

чень  $\text{Ge}^{4+} \rightarrow \text{Si}^{4+}$ ,  $\text{Pb}^{2+} \rightarrow \text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+} \rightarrow \text{Bi}^{3+}$  [100].

Приклади температурних залежностей похідних оптичної активності гіраційної компоненти  $g_{33}$  для напрямку поширення світла вздовж оптичної осі наведено на рис. 38. Установлено, що число Гінзбурга ( $\sim 5 \cdot 10^{-3}$ ) майже на порядок менше, аніж для кристалів ДТГС, і не виявляє помітної концентраційної залежності. Такі порівняно великі значення  $G$  для одновісних сегнетоелектриків пов’язані з впливом дефектів типу “випадкова локальна температура ФП”. Шляхом виключення з аналізу температурного діапазону помітних флюктуацій визначено критичний індекс параметра порядку. Показано, що параметр  $\beta$  має чіткий фізичний зміст лише тоді, коли флюктуації відсутні або надто слабкі, щоб істотно впливати на оптичну активність. Тоді як для номінально чистих кристалів  $\text{Pb}_5\text{Ge}_3\text{O}_{11}$  дані для  $\beta$  близькі до результатів теорії середнього поля, екстраполяція залежності  $\beta(x)$  до вищих концентрацій у кристалах  $(\text{Pb}_{1-x}\text{Ba}_x)_5\text{Ge}_3\text{O}_{11}$  засвідчує можливість появи трикритичної точки ( $\beta \rightarrow 1/4$  (табл. 4) для концентрацій  $x_c \sim 0.10 - 0.15$  [100], а тому оцінка  $x > 0.05$  [129] видається дещо заниженою.



а)



б)

Рис. 37. Температурні залежності відносного подвійного заломлення  $\delta(\Delta n)$  та похідної  $\xi$  і (б) апроксимація функції  $\xi(\tau)$  в сегнетофазі формулою (21) [99, 128].

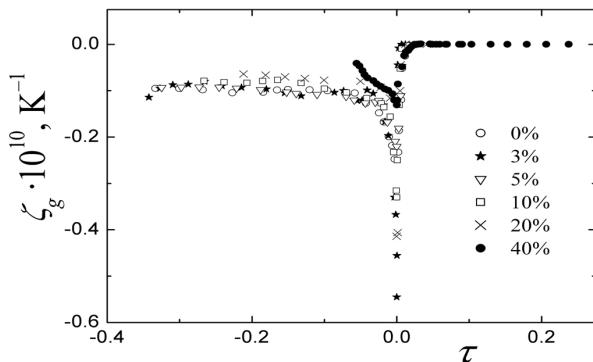


Рис. 38. Температурні залежності похідних  $\xi_g$  оптичної активності від відносної температури  $\tau$  для кристалів твердих розчинів  $\text{Pb}_5(\text{Ge}_{1-x}\text{Si}_x)_3\text{O}_{11}$  з різними концентраціями Si [100].

Аналіз для кристалів  $\text{Pb}_5\text{Ge}_3\text{O}_{11}$  з домішками Li, Eu, La, Nd і Bi також довів застосовність підходу першої флюктуаційної поправки до опису аномалій оп-

тичної активності поблизу точки ФП [101]. Цей аналіз було також доповнено результатами для впливу відхилення від стехіометрії в кристалах  $\text{Pb}_{4.95}\text{Ge}_3\text{O}_{11}$  на критичну поведінку [118]. За умови нестехіометрії з’являються вакансії за свинцем. Такі заряджені дефекти можуть зумовлювати істотні аномалії в околі точки ФП, які нагадують аномалії через флюктуації. Справді, істотно більше число Гінзбурга  $G \approx 2.5 \cdot 10^{-2}$ , знайдене для нестехіометричного ГС [118], природно пояснюється вищою концентрацією структурних дефектів у ньому і відповідним “розмиттям” критичних аномалій коефіцієнтів термічного розширення  $\alpha_i(T)$  у ширшому діапазоні температур.

Щоправда, не виключено, що згадане зростання числа Гінзбурга частково може виявитися оманливим результатом, пов’язаним із тим, що середня швидкість зміни температури  $dT/dt$  у дилатометричних експериментах [118] була дещо вищою за типові швидкості у вимірюваннях оптичної активності [100]. Справді, певна кореляція знайденої в експериментах

величини  $G$  із параметром  $dT/dt$  раніше була помічена для кристалів родини  $\text{Sn}_2\text{P}_2(\text{Se}_x\text{S}_{1-x})_6$  [102].

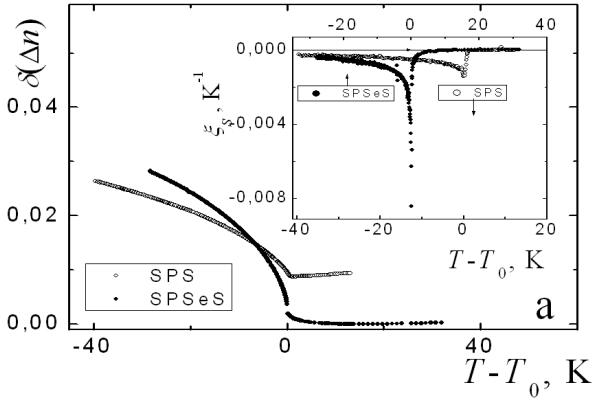


Рис. 39. Температурні залежності відносної величини подвійного променезаломлення  $\delta(\Delta n)$  для напрямку поширення світла вздовж осі  $c$  в кристалах SPS (○) і SPSeS (●). На вставці — температурна похідна  $\xi_S$  спонтанного складника  $\Delta n_S$  [102].

Як ще одну ілюстрацію плідності досліджень кристалооптичних параметрів фероїків, згадаємо результати роботи [102], у якій кількісно порівняно критичні явища для різних кристалів  $\text{Sn}_2\text{P}_2(\text{Se}_x\text{S}_{1-x})_6$ , відомих наявністю цікавих ФП і полікритичних точок [130]. Для кристала  $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$  (скорочено SPS) маємо сегнетоелектричний ФП  $2/m \rightarrow m$ , а при  $x \approx 0.28$  (кристал  $\text{Sn}_2\text{P}_2(\text{Se}_{0.28}\text{S}_{0.72})_6$  — скорочено SPSeS), швидше за все, спостерігаємо т. зв. точку Ліфшиця та появу проміжної несумірної фази. На рис. 37 показано температурні залежності подвійного променезаломлення  $\delta(\Delta n)$  і похідних  $\xi_S$  його спонтанної складової  $\Delta n_S$  для кристалів SPS і SPSeS, а результати для критичної поведінки цих кристалів в околі точок ФП наведено в табл. 5 [102].

Виходячи з порівняння величин “флюктуаційних хвостів” у точках ФП ( $\Delta n_S^{\text{fluct}}_{\text{SPSeS}}/\Delta n_S^{\text{fluct}}_{\text{SPS}} \approx 3.5$ ) і чисел Гінзбурга ( $G_{\text{SPSeS}}/G_{\text{SPS}} \approx 1.7$ ), можна зробити висновок про сильніші аномалії в околі точки ФП для кристалів SPSeS. Зазначимо також, що на-

ші значення  $G$  корелюють з наведеними в літературі ( $G \sim 4 \cdot 10^{-2}$  для  $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$  [131] і  $G \sim 10^{-2}$  для  $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$  [1, 132, 133], особливо, якщо врахувати, що точність оцінки відповідає швидше порядку величини. Оскільки заміни атомів у структурі дещо створюють кристалічну ґратку й утворюють додаткові точкові дефекти, структурну досконалість твердих розчинів (головно тих, у яких уміст селену та сірки порівнянний) повинна бути нижчою, аніж для чистих кристалів ( $x = 0$  або  $x = 1$ ). Тому концентрація дефектів у кристалах SPSeS мала б перевищувати відповідну концентрацію для SPS. Як наслідок, більші числа Гінзбурга, отримані для SPSeS, мабуть, походять саме від впливу дефектів, а внески термічних флюктуацій до параметрів у табл. 5 для SPS і SPSeS близькі [102].

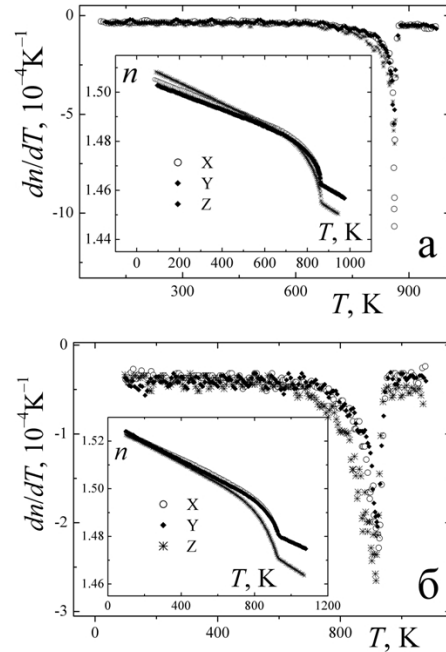


Рис. 40. Температурні залежності похідних показників заломлення  $\xi = dn/dT$  для кристалофізичних осей  $X$ ,  $Y$  і  $Z$  у кристалах СК (а) і СР (б). На вставках — відповідні залежності показників заломлення  $n(T)$  [103].

Кристал	SPS	SPSeS
Число Гінзбурга $G$ , $10^{-2}$	1.1	3.8
Ширина флюктуаційного діапазону $\Delta T_{\text{fluct}}$ , К	3.7	5.4
“Флюктуаційний хвіст” $\Delta n_S^{\text{fluct}}$ при $T = T_C$ , $10^{-3}$	1.1	3.8
Максимуми $ \xi_S $ , $10^{-3} \text{ K}^{-1}$	1.4	8.4

Таблиця 5. Параметри, пов’язані з ФП і критичними явищами в кристалах SPS і SPSeS, отримані обробкою оптичного двопронезаломлення [102].

Перейдемо до аналізу температурної поведінки показників заломлення кристалів сульфату калію ( $\text{K}_2\text{SO}_4$ , або скорочено СК) і сульфату рубідію ( $\text{Rb}_2\text{SO}_4$ , або СР), які належать до групи  $\text{A}_2\text{BX}_4$ . Відомо, що СК — це сегнетоеластик, який виявляє ФП

$6/mmm \rightarrow mmm$  при  $T_C \approx 860$  К, а ФП  $\bar{3}m \rightarrow mmm$  у СР відбувається при  $T_C \approx 922$  К. Температурні залежності похідних показників заломлення для обох кристалів (рис. 40) виявляють аномалії, якісно подібні до описаних вище.

Для кристалів СК і СР помічено помітну асиметрію для чисел Гінзбурга, розрахованих з боку симетричної або несиметричної фаз, яку можна виразити нерівністю  $G_+ < G_-$  [103]. По суті, це явище притаманне експериментальним даним для похідних оптичних параметрів багатьох інших фероіків (див., наприклад, дані [105]). Проте теоретичні оцінки, наявні для декількох фізичних величин і термодинамічних систем [89], дають протилежний висновок ( $G_+ > G_-$ ). З іншого боку, систематично менші значення  $G_-$  для несиметричної фази можна виправдати на підставі формул (21), оскільки маємо співвідношення  $\lambda_- > \lambda_+$  (наприклад,  $\lambda_-/\lambda_+ = \sqrt{2}$ ) і крива  $\xi(\tau)$  справді менш “крута” в області  $\tau < 0$ .

Можливе ще одне пояснення цього факту [105]. В експерименті іноді ми можемо вийти за межі наближення першої флюктуаційної поправки, де  $\beta \neq 1/2$ . Тоді для  $\tau < 0$  матимемо загальніше співвідношення (16)

$$\Delta n_S \propto \langle \eta^2 \rangle \propto A_1 |\tau|^{2\beta} + A_2 |\tau|^{1-\alpha},$$

де  $A_1$  і  $A_2$  — критичні амплітуди. Як наслідок, крім звичного виразу  $|\tau|^{-\alpha}$ , диференціювання двопронезаломлення повинно дати додатковий слабко розбіжний вираз  $|\tau|^{2\beta-1}$  (наприклад, для ХУ-моделі теорія ренормгруп передбачає  $\beta \approx 0.35$  [87, 107], (див. табл. 4), а не константу  $\xi_L$  (порівн. з формулами (21)). Поява додаткового розбіжного доданка для несиметричної фази “імітуватиме” більшу величину  $G_-$ . Зазначимо, що для несумірних ФП у кристалах  $A_2BX_4$  є додаткова причина ситуації  $G_+ < G_-$  — температурна ширина несиметричної фази ( $\tau < 0$ ) недостатньо велика, щоб гарантувати відсутність впливу інших ФП [104, 105].

Усереднені значення відношення  $\lambda_-/2\sqrt{2}\lambda_+$  для СК і СР систематично відмінні від теоретичного одиничного значення і становлять відповідно 1.4 і 2.1. Це слід пов’язувати з наявністю точкових дефектів типу “випадкова локальна температура” (найперше, через ізоморфні атоми заміщення). Оскільки за умови низьких концентрацій дефектів і відсутності їхньої взаємодії ефект прямо пропорційний до концентрації, то можна припустити, що середня концентрація дефектів типу “випадкова температура” в кристалах СР вища приблизно в 1.5 разу. З іншого боку, виходячи з усереднених чисел Гінзбурга ( $5 \cdot 10^{-3}$  для СК і  $3 \cdot 10^{-2}$  для СР), також можна припустити істотніші флюктуаційні явища та помітніший вплив структурних дефектів для кристалів СР. Апроксимація теоретичним виразом  $\xi(\tau) \propto |\tau|^{-\alpha_d}$  зі степенем  $\alpha_d$  як вільним параметром показує, що для обох кристалів він систематично більший за  $\frac{1}{2}$  (1.2 для СК і 1.5 для СР). Це однозначно засвідчує наявність дефектів типу “випадкове поле”, а вищий степінь  $\alpha_d$  для СР підтверджує вищу концентрацію дефектів цього типу порівняно із СК [103]. Нарешті, критичні індекси параметра порядку ( $\beta \approx 0.20$  і  $\beta \approx 0.25$  відповідно для СК і СР), розраховані поза межами флюктуаційного діапазону, приблизно відповідають значенням для ФП, близького до трикритичної точки ( $\beta \approx 1/4$  — див. табл. 4).

Тобто поза зоною критичних флюктуацій (і впливу дефектів) ФП у кристалах СК і СР поведуться майже за класичною теорією.

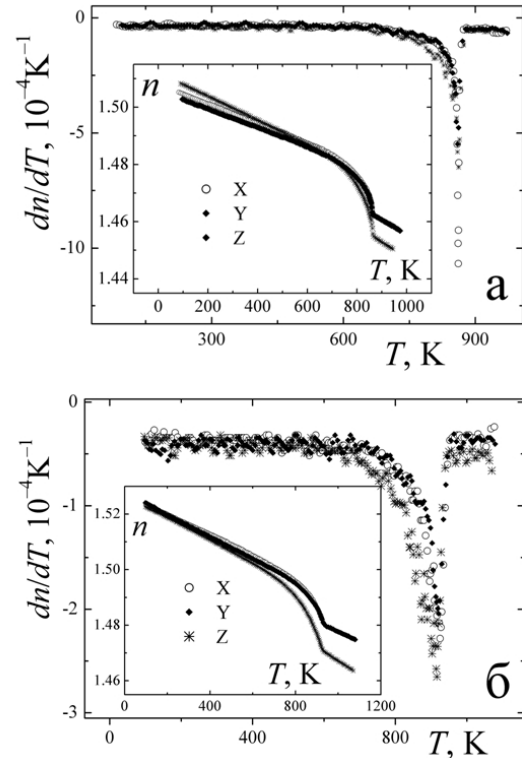


Рис. 41. Температурна залежність спонтанного двопронезаломлення  $\Delta n_S$  кристалів  $Rb_2ZnCl_4$  згідно з [135]. Вставки показують розраховані залежності похідної  $\xi$  від наведеної температури  $\tau$  і нелінійну залежність  $\Delta n_S(\tau)$  в подвійному логарифмічному масштабі для розрахунку критичного індексу параметра порядку [104].

Перейдімо до висвітлення результатів для кристалів групи  $A_2BX_4$  із ФП до несумірно модульованих фаз [134]. Як показовий приклад ( [104] і рис. 41), коротко порівняймо викладену вище теорію та результати обробки даних експериментів [135] для кристалів  $Rb_2ZnCl_4$  (RZC),  $(N(CH_3)_4)_2ZnCl_4$  (ТМАЗС) і  $(N(CH_3)_4)_2CuCl_4$  (ТМАСС). Це цікаво, тому що самі автори [135] критикували підхід [106] і навіть зробили висновок, що їхні результати суперечать останньому.

Першим фактом, який стримує від категоричних висновків, є те, що найвищі температури  $\tau_{max}$ , виміряні в [135], є лише  $\sim (7 \div 8)G$  (табл. 6), адже незрозуміло, чи автори [135] досягли області вище  $T_C$ , де флюктуації повністю відсутні. Фактично дані  $\xi(\tau)$  для зони помірних флюктуацій непогано описується основними передбаченнями теорії [106] (відношення  $\lambda_-/(\sqrt{2}\lambda_+)$  в табл. 6 близькі до теоретичної одиничної величини). По суті, автори [135] критикували підхід [106] через те, що їхні результати  $\Delta n_S(\tau)$  неможливо описати співвідношеннями, правильними для області скейлінгу (16). Проте порівняння чисел Гінзбурга для RZC, ТМАЗС і ТМАСС з температурами  $\tau_0$  всередині несумірних фаз, які були найближчими до точок ФП

і піддавалися скейлінговому аналізу (табл. 6), підтверджує, що область скейлінгу в [135] фактично не проаналізовано, а асимптотичну критичну поведінку слід очікувати хіба в межах  $|\tau| < 10^{-3}$ . Отже, результати [135] загалом не суперечать першому флюктуаційному наближенню.

Для кристалів  $A_2BX_4$  ми не змогли спостерігати кросоверу до поведінки за Ландау (табл. 6). Цілком може бути, що вся несумірна фаза кристалів ТМАЗС лежить всередині флюктуаційної області, а тому ми не спостерігаємо жодного кросоверу. Нарешті, вибір між 3D ХУ-моделлю і моделлю Ізінга виглядає непростим (табл. 4, 6) [104]. Ще один фактор, який стриє нас від категоричних висновків, – це можливий вплив структурних дефектів на критичні явища.

На завершення згадаймо про результати вивчення критичних явищ під час ФП із нормальної в несумірну фазу в кристалах  $(N(CH_3)_4)_2ZnCl_4$  (ТМАЗС), зокрема оцінки числа Гінзбурга  $G$  й аналіз залежності  $G$  від гідростатичного тиску (діапазон  $P = 0.1\text{--}330$  МПа) [106]. На підставі даних для двопронезаломлення показано, що для реальних (дефектних) кристалів ТМАЗС при нормальному тиску маємо  $G \sim 8 \cdot 10^{-3}$ , а для ідеальних кристалів  $G \sim 2 \cdot 10^{-3}$  або й дещо менше. Цікаво, що значення  $G_C < 10^{-3}$ , отримані для власного сегнетоеластичного ФП в  $Cs_2CdBr_4$  і  $Cs_2HgBr_4$ , які також належать до групи  $A_2BX_4$ , можна повністю пов'язувати із впливом структурних дефектів [105].

Параметр	Кристал		
	RZC	TMAZC	TMASS
$T_C$ за нашими розрахунками, К	299.5	295.8	297.7
Найвища температура $\tau_{\max}$	0.05	0.017	0.017
Температура $\tau_0$ , найближча до точки ФП (у рамках аналізу [135])	-0.003	-0.001	-0.001
Точка кросоверу $\tau_c$	-0.1	-0.006	—
Відношення $\lambda_-/(\sqrt{2}\lambda_+)$	1.4	0.8	0.5
Число Гінзбурга $G$ , $10^{-3}$	7	2	2
Найвища величина $2\beta$ за нашими розрахунками(температура область)	0.63 (-0.05 ÷ -0.04)	0.73 (-0.01 ÷ -0.006)	0.68 (-0.01 ÷ -0.006)

Таблиця 6. Характеристики ФП до несумірної фази для кристалів  $A_2BX_4$  і додаткові параметри, одержані з даних [135] і розрахунків [104].

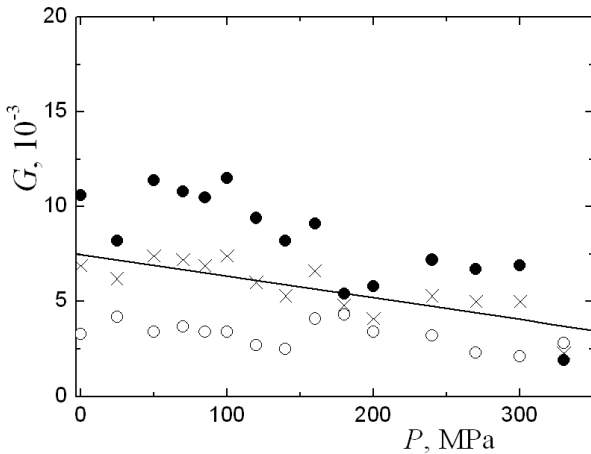


Рис. 42. Залежності чисел Гінзбурга  $G_+$  (кола) і  $G_-$  (заповнені круги) від тиску і середнє число Гінзбурга  $G_m$  (хрестики), отримані на основі даних двопронезаломлення кристалів ТМАЗС [105].

Одержано залежність числа Гінзбурга від тиску (рис. 42) і відповідний баричний коефіцієнт ( $dG/dP \approx -1.14 \cdot 10^{-5} \text{ МПа}^{-1}$  [105]). Припускаючи, що відношення  $k_B^2/[a^6(\Delta C)^3]$  у (19) приблизно дорівнює одиниці, можна очікувати, що число Гінзбурга змінюється в основному через зміни відношення  $(a/r_0)^6$ . У першому наближенні це пов'язано зі зменшенням параметра

ґратки  $a$ , звідки маємо якісну залежність, яка впливає із простих міркувань, заснованих на рівнянні Ван-дер-Ваальса в ізотермічних умовах:

$$G(P) \propto V^2 \propto \text{const} + P^{-2} + f(P, V),$$

де функція  $f(P, V)$  містить вищі ступені  $P$  і об'єму комірки  $V \sim a^3$  [105]. Аналіз [105] також засвідчив, що область скейлінгу в "безперервно вироджених" несумірних системах порівняно невелика, так що і в цих фероїках асимптотичну критичну поведінку важко спостерігати експериментально.

Оскільки максимальна ширина  $\tau_0$  несумірної фази ( $\tau_0 = (T_C - T_{C1})/T_C$ , де  $T_{C1}$  – точка нижчого за температурою ФП) мала ( $\tau_0 \approx (2 \div 5) \cdot 10^{-2}$ ) порівняно з усередненим числом Гінзбурга, то майже вся несумірна фаза в кристалах ТМАЗС належить до області кросоверу між асимптотичною критичною поведінкою ( $|\tau| \ll G$ ) і класичною поведінкою ( $|\tau| \gg G$ ). У цій області флюктуації параметра порядку і/або структурні дефекти вже помітно впливають на двопронезаломлення, але жоден конкретний тип критичної поведінки ще не домінує.

Результати та висновки:

1. Вивчено вплив флюктуацій параметра порядку фазових переходів і структурних дефектів на показники заломлення, подвійне променезаломлення й оп-



тичну активність кристалічних фероїків родин ТГС, германату свинцю,  $Pb_5Ge_3O_{11}$ ,  $Sn_2P_2S_6$  і  $A_2BX_4$ .

2. Доведено практичну застосовність наближення слабких гаусових флоктуацій.

3. Знайдено параметри критичної поведінки, кросоверу та критичні індекси.

## V. ВИСНОВКИ

Перерахуймо основні можливості та перспективи, які пропонують дослідження електронних спектрів кристалічних фероїків.

1. Температурні та спектральні залежності показників заломлення, подвійного заломлення, оптичної активності та поглинання — це фактичний матеріал фундаментального характеру. Характерна для використаних інтерференційних методик висока точність вимірювання (близько 0.01).

2. Вимірювання спектрів на базі установок із синхротронним випромінюванням і комп'ютерні розрахунки спектрів дають змогу встановити походження деталей складних спектрів власного поглинання в області вакуумного ультрафіолету. На цій основі електронну поляризованість конденсованого стану з розряду інтегральних характеристик матеріалу можна перенести до розряду характеристик, які можна встановити на підставі відомих хімічного складу та структури кристала.

3. На основі вивчення хімічних зв'язків у структурі фероїка можна наблизитися до розв'язання проблеми причин появи спонтанної поляризації.

4. Збіг експериментально виміряних і розрахованих характеристик оптичної індикатрисы може слугувати критерієм правильності вибору елементарної комірки під час структурних досліджень.

5. Вивчення електронної поляризованості фероїків пропонує методику визначення поляризації антисегнетоелектриків.

6. Оптичні характеристики фероїків можна використати для неруйнівного контролю параметрів досконалості зразків, установлення основних характеристик фазових переходів, визначення геометрії та динаміки доменів у зовнішніх полях, солітонної будови несумірних фаз тощо.

7. На залежності характеристик оптичної індикатрисы від зовнішніх полів ґрунтуються давачі цих полів і принципові можливості створення шкали температур.

8. Числові характеристики оптичної індикатрисы кристалів — це основа для розрахунків не лише таких класичних оптичних пристроїв, як об'єктиви, призми, поляризатори чи компенсатори, але й систем синхронізації мод у нелінійній оптиці та акустооптиці.

9. Дослідження змін показника заломлення під впливом зовнішніх полів обіцяє практичне застосування модуляції світла та обробки інформації.

- 
- [1] Ю. М. Высоканий, В. Ю. Сливка, *Сегнетоелектрики семейства  $Sn_2P_2S_6$ . Свойства в окрестности точки Лифшица* (Ориана-Нова, Львов, 1994).
- [2] О. Г. Влох, А. В. Кітик, *Кристалічні діелектрики з неспівмірно модульованою структурою* (В-во НУ "Львівська політехніка", Львів, 2002).
- [3] S. R. Jin *et al.*, Phys. Status Solidi (b) **235**, 491 (2002).
- [4] S. C. Jones, B. A. M. Vaughan, Y. M. Gupta, J. Appl. Phys. **90**, 4990 (2001).
- [5] S. C. Jones, M. C. Robinson, Y. M. Gupta, J. Appl. Phys. **93**, 1023 (2003).
- [6] М. О. Романюк, *Кристаллооптика* (ІЗМН, Київ, 1997).
- [7] М. О. Романюк, *Практикум з кристаллооптики* (Вид-во ЛНУ, Львів, 2012).
- [8] В. Й. Стадник, В. М. Габа, *Рефрактометрия діелектричних кристалів з несумірними фазами* (Ліга-Прес, Львів, 2010).
- [9] Т. Нарасимхамурти, *Фотоупругие и электрооптические свойства кристаллов* (Мир, Москва, 1984).
- [10] М. О. Romanjuk, V. Y. Stadnyk, V. F. Vachulovych, *Abstracts XXII Intern. School on Ferroelectrics* (Kudowa Zdrój, Poland, 1996).
- [11] V. Y. Stadnyk, M. O. Romanjuk, Phys. Status Solidi (a) **158**, 289 (1996).
- [12] V. Y. Stadnyk, V. M. Gaba, N. A. Romanjuk, Proc. SPIE. **2795**, 265 (1996).
- [13] В. И. Стадник, Н. А. Романюк, В. Ф. Вахулович, *Опт. спектроскоп.* **81**, 1002 (1996).
- [14] В. И. Стадник, Н. А. Романюк, М. Р. Тузак, В. Ю. Курляк, *Кристаллография* **53**, (2008).
- [15] V. Andriyevsky, W. Ciepluch-Trojan, V. Stadnyk, M. Tuzyak, V. Kurlyak, J. Phys. Chem. Sol. **68**, 1892 (2007).
- [16] В. И. Стадник, Н. А. Романюк, М. Р. Тузак, Р. С. Брезвин, И. М. Матвишин, В. М. Габа, *Опт. спектроскоп.* **104**, 959 (2008).
- [17] Б. Г. Мыцык, Н. А. Романюк, *Укр. физ. журн.* **28**, 538 (1983).
- [18] И. Н. Поландов, М. Е. Левина, В. П. Мылов, *Журн. физ. хим.* **46**, 491 (1972).
- [19] K. Hasebe, J. Phys. Soc. Jpn **50**, 1266 (1981).
- [20] Y. S. Jain, P. K. Baipai, J. Phys. C **19**, 3789 (1986).
- [21] V. Y. Stadnyk, M. O. Romanjuk, R. S. Brezvin, *Ferroelectrics* **192**, 203 (1997).
- [22] В. И. Стадник, *Кристаллография* **44**, 1 (1999).
- [23] М. О. Romanjuk, V. Y. Stadnyk, *Cond. Matter Phys.* **2**, 711 (1999).
- [24] V. Andriyevsky, M. Romanyuk, V. Stadnyk, J. Phys. Chem. Sol. **70**, 1109 (2009).
- [25] A. Abu-El-Fadl, S. Bin Anooz, *Crys. Res. Technol.* **41**, 487 (2006).
- [26] V. Yo. Stadnyk, M. O. Romanyuk, N. R. Tuzyak, *Phys. Soid State.* **49**, 696 (2007).
- [27] T. S. Moss. *Optic Properties of Semiconductors* (London, 1961).

- [28] V. Yo. Stadnyk, M. O. Romanyuk, B. V. Andrievsky, Z. O. Kohut, *Opt. Spectroscop.* **108**, 753 (2010).
- [29] V. Yo. Stadnyk, V. M. Gaba, Z. O. Kohut, O. M. Popel, *Acta Phys. Polonica A* **117**, 136 (2010).
- [30] V. Yo. Stadnyk, V. M. Gaba, Z. O. Kohut, *Acta Phys. Polon. A* **117**, 133 (2010).
- [31] Н. А. Романюк, И. И. Половинко, И. Ф. Виблый, В. В. Туркевич, *Опт. спектроскоп.* **43**, 1161 (1967).
- [32] R. M. A. Azzam, N. B. Bashara, *Ellipsometry and Polarized Light* (North-Holland Personal Library, New York, 1987).
- [33] H. Fujiwara, *Spectroscopic Ellipsometry, principles and applications* (John Wiley & Sons, Ltd, 2007).
- [34] Л. В. Поперенко, В. С. Сташук, *Основи фізики матеріалів оптоелектроніки* (Вид-во КНУ ім. Т. Шевченка, Київ, 2011).
- [35] B. Andriyevsky, N. Esser, A. Patryn, C. Cobet, W. Ciepluch-Trojanek, M. Romanyuk, *Physica B* **373**, 328 (2006).
- [36] B. Andriyevsky, W. Ciepluch-Trojanek, A. Patryn, N. Esser, C. Cobet, M. Romanyuk, *Phase Transitions.* **80**, 31 (2007).
- [37] B. Andriyevsky, W. Ciepluch-Trojanek, C. Cobet, A. Patryn, N. Esser, *Phase Transitions.* **81**, 949 (2008).
- [38] B. Andriyevsky, C. Cobet, A. Patryn, N. Esser, *J. Synchrotron Rad.* **16**, 260 (2009).
- [39] B. Andriyevsky, J. Suchanicz, C. Cobet, A. Patryn, N. Esser, B. Kosturek, *Phase Transitions* **82**, 567 (2009).
- [40] B. Andriyevsky, A. Patryn, C. Cobet, B. Mytsyk, N. Esser, *Phys. Status Solidi (b).* **246**, 2337 (2009).
- [41] I. Reshak *et al.*, *J. Phys. Chem. B* **113**, 15237 (2009).
- [42] M. Piasecki *et al.*, *Opt. Commun.* **283**, 3998 (2010).
- [43] B. Andriyevsky *et al.*, *Ferroelectrics* **417**, 20 (2011).
- [44] B. Andriyevsky *et al.*, *Ferroelectrics* **417**, 14 (2011).
- [45] B. Andriyevsky *et al.*, *Ferroelectrics* **426**, 194 (2012).
- [46] C. Cobet, R. Goldhahn, W. Richter, N. Esser, *Phys. Status Solidi (b)* **246**, 1440 (2009).
- [47] H. R. Philipp, H. Ehrenreich. *Phys. Rev.* **129**, 1550 (1963).
- [48] L. M. Eng *et al.*, *Appl. Surface Sci.* **140**, 253 (1999).
- [49] A. L. Tolstikhina, N. V. Belugina, S. A. Shikin, *Ultramicroscopy* **82**, 149 (2000).
- [50] N. V. Belugina, A. L. Tolstikhina, *Crystallograph. Rep.* **46**, 850 (2001).
- [51] H. R. Philipp, H. Erenreich, *Phys. Rev.* **129**, 1550 (1963).
- [52] Z. Yin, H.S. Tan, F. W. Smith. *Diamond Relat. Mater.* **5**, 1490 (1996).
- [53] L. M. Eng *et al.*, *Appl. Surface Sci* **140**, 253 (1999).
- [54] A. L. Tolstikhina, S. A. Shikin, N. V. Belugina, *Ultramicroscopy* **83**, 158 (2001).
- [55] В. Н. Вишневикий, Л. Н. Кулик, Н. А. Романюк, *Физ. тверд. тела* **10**, 280 (1968).
- [56] В. Н. Вишневикий, И. Ф. Виблый, Л. Н. Кулик, Н. А. Романюк, *Опт. спектроскоп.* **26**, 748 (1969).
- [57] N. A. Romanyuk, B. V. Andriyevsky, I. S. Zheludev, *Ferroelectrics* **21**, 333 (1978).
- [58] Н. А. Романюк, Б. В. Андриевский, *Опт. спектроскоп.* **44**, 276 (1978).
- [59] Б. В. Андриевский, Н. А. Романюк, *Укр. физ. журн.* **23**, 1351 (1978).
- [60] G. Kresse, D. Joubert, *Phys. Rev.* **59**, 1758 (1999); the guide of VASP. <https://cms.mpi.univie.ac.at/marsweb/index.php>.
- [61] P. E. Blöchl, *Phys. Rev. B* **50**, 17953 (1994).
- [62] S. C. Abrahams, *Acta Cryst.* **B66**, 173 (2010).
- [63] A. N. Holden, W. J. Merz, J. P. Remeika, B. T. Mathias, *Phys. Rev.* **101**, 962 (1956).
- [64] F. Jona, G. Shirane, *Ferroelectric Crystals* (Dover, New York, 1993).
- [65] И. С. Желудев, А. А. Филимонов, В. А. Юрин, Н. А. Романюк, *Кристаллография* **6**, 676 (1961).
- [66] B. J. V. Schein, E. G. Lingafelter, J. M. J. Stewart, *Chem. Phys.* **47**, 5183 (1967).
- [67] O. Kolosov *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **B 74**, 4309 (1997).
- [68] A. Hadni, X. Gerbaux, *J. Phys. C* **21**, 2045 (1988).
- [69] P. M. Nikolic *et al.*, *J. Phys.: Cond. Matter.* **5**, 3039 (1993).
- [70] Б. В. Андриєвський, М. О. Романюк, М. М. Романюк, О. Я. Мицишин, *Тези доп. "Школа-семінар з кристалооптики"* (Львів, 2011).
- [71] Б. В. Андриевский *и др.*, *Физ. тверд. тела* **54**, 1940 (2012).
- [72] A. W. Smith, *Appl. Opt.* **3**, 147 (1964).
- [73] Г. А. Смоленский *и др.*, *Физика сегнетоэлектрических явлений* (Наука, Ленинград, 1985).
- [74] И. С. Желудев, *Основы сегнетоэлектричества* (Атомиздат, Москва, 1973).
- [75] К. С. Александров, Б. В. Безносиков, *Структурные фазовые переходы в кристаллах* (Наука, Новосибирск, 1993).
- [76] В. Б. Капустяник, *Фізика кристалічних фероїків з органічними катіонами* (Вид-во ЛНУ ім. І. Франка, Львів, 2006).
- [77] A. Abu El-Fadl, *Physica B* **269**, 60 (1999).
- [78] B. Andriyevsky, J. Ciepluch-Trojan, V. Stadnyk, M. Tuzyak, V. Kurlyak, *J. Phys. Chem. Sol.* **68**, 1892 (2007).
- [79] B. V. Andriyevsky, V. Yo. Stadnyk, M. O. Romanyuk, Z. O. Kohut, M. Jaskolsky, *Mat. Chem. Phys.* **124**, 845 (2010).
- [80] O. V. Bovgyra, V. M. Gaba, Z. O. Kohut, O. S. Kushnir, V. Yo. Stadnyk, *Ukr. J. Phys. Opt.* **12**, 36 (2011).
- [81] O. V. Bovgyra, V. Y. Stadnyk, O. Z. Chyzh, *Phys. Solid State* **48**, 1268 (2006).
- [82] O. V. Bovgyra, V. Yo. Stadnyk, A. V. Franiv, M. R. Tuzyak, O. Z. Chyzh, *Condens. Matter Phys.* **10**, 39 (2007).
- [83] J. Grigas *et al.*, *Ferroelectrics* **418**, 132 (2011).
- [84] Yu. Vysochanskii, K. Glukhov, K. Fedyo, *Ferroelectrics* **414**, 30 (2011).
- [85] K. Glukhov, K. Fedyo, Yu. Vysochanskii, preprint arXiv:1108.2390V2.
- [86] Г. Стенли, *Фазовые переходы и критические явления* (Мир, Москва, 1973).
- [87] A. D. Bruce, *Adv. Phys.* **29**, 111 (1980).
- [88] G. Meissner, K. Binder, *Phys. Rev. B* **12**, 3948 (1975).
- [89] V. L. Ginzburg, A. P. Levanyuk, A. A. Sobyenin, *Ferroelectrics* **73**, 171 (1987).
- [90] Б. А. Струков, А. П. Леванюк, *Физические основы сегнетоэлектрических явлений в кристаллах* (Наука, Москва, 1983).
- [91] M. A. Anisimov, S. B. Kiselev, J. V. Sengers, S. Tang, *Physica A* **188**, 487 (1992).
- [92] M. E. Fisher, B. P. Lee, *Phys. Rev. Lett.* **77**, 3561

- (1996).
- [93] W. Schranz *et al.*, *Zeit. Krist.* **220**, 704 (2005).
- [94] M. A. Anisimov, E. Luijten, V. A. Agayan, J. V. Senegers, K. Binder, *Phys. Lett. A* **264**, 63 (1999).
- [95] E. Luijten, K. Binder, *Phys. Rev. E* **58**, R4060 (1998).
- [96] M. V. Ramallo, F. Vidal, *Physica C* **282-287**, 1541 (1997).
- [97] Yu. M. Vysochanskii, A. A. Molnar, A. A. Horvat, Yu. S. Nakonechnii, *Ferroelectrics* **170**, 249 (1995).
- [98] V. L. Koulinkii, N. P. Malomuzh, V. A. Tolpekin, *Phys. Rev. E* **60**, 6897 (1999).
- [99] O. S. Kushnir, R. Y. Shopa, I. I. Polovynko, *Phase Trans.* **80**, 89 (2007).
- [100] O. S. Kushnir, R. Y. Shopa, R. O. Vlokh, *Ukr. J. Phys. Opt.* **9**, 169 (2008).
- [101] Y. I. Shopa *et al.*, *Ukr. J. Phys. Opt.* **10**, 71 (2009).
- [102] V. Dzyubanski, R. Shopa, O. Kushnir, R. Vlokh, *Ukr. J. Phys. Opt.* **12**, 19 (2011).
- [103] O. С. Кушнір, М. О. Романюк, В. Й. Стадник, Р. Я. Шоп, В. С. Дзюбанський, *Наук. вісн. Ужгород. ун-ту, сер. фіз.* **24**, 92 (2009).
- [104] O. S. Kushnir, R. Y. Shopa, V. S. Dzyubanski, I. I. Polovynko, *Вісн. Львів. ун-ту, сер. фіз.* **43**, 20 (2009).
- [105] O. S. Kushnir, A. V. Kityk, V. S. Dzyubanski, R. Y. Shopa, *J. Phys.: Condens. Matter.* **23**, 225403 (2011).
- [106] N. R. Ivanov, A. P. Levanyuk, S. A. Minyukov, J. Kroupa, J. Fousek, *J. Phys.: Cond. Matter.* **2**, 5777 (1990).
- [107] S.-K. Ma, *Modern Theory of Critical Phenomena* (Westview Press, New York, 1976).
- [108] O. С. Кушнір, Р. Я. Шоп, *Наук. вісн. Ужг. ун-ту, сер. фіз.* **14**, 142 (2003).
- [109] O. С. Кушнір, Р. Я. Шоп, Ю. М. Фургала, *Вісн. Львів. ун-ту, сер. фіз.* **37**, 248 (2004).
- [110] Y. Shopa, D. Adamenko, R. Vlokh, O. Vlokh, *Ukr. J. Phys. Opt.* **8**, 197 (2007).
- [111] Н. Р. Иванов, Я. Фоусек, *Изв. АН СССР, сер. физ.* **54**, 659 (1990).
- [112] O. С. Кушнір, І. І. Половинко, Р. Я. Шоп, *Вісн. Львів. ун-ту, сер. фіз.* **35**, 95 (2002).
- [113] O. S. Kushnir, R. Y. Shopa, I. S. Girnyk, I. I. Polovynko, *Ukr. J. Phys. Opt.* **5**, 61 (2004).
- [114] J. Ferret, G. A. Gehring, *Rep. Prog. Phys.* **47**, 513 (1984).
- [115] I. S. Girnyk, O. S. Kushnir, R. Y. Shopa, *Ferroelectrics* **317**, 75 (2005).
- [116] Р. Я. Шоп, І. С. Гірник, О. С. Кушнір, Я. І. Шоп, *Наук. вісн. Ужгород. ун-ту, сер. фіз.* **17**, 91 (2005).
- [117] O. С. Кушнір, В. С. Дзюбанський, Р. Я. Шоп, *Вісн. Львів. ун-ту, сер. фіз.* **42**, 188 (2008).
- [118] O. С. Кушнір, І. С. Гірник, Р. Я. Шоп, В. С. Дзюбанський, О. С. Єрмаков, *Наук. вісн. Ужг. ун-ту, сер. фіз.* **30**, 91 (2011).
- [119] A. P. Levanyuk, S. A. Minyukov, M. Vallade, *J. Korean Phys. Soc.* **32**, S62 (1998).
- [120] A. P. Levanyuk, A. S. Sigov, *Defects and Structural Phase Transitions* (Gordon and Breach, New York, 1988).
- [121] А. П. Леванюк, А. С. Сигов, *Изв. АН СССР, сер. физ.* **45**, 1640 (1981).
- [122] A. P. Levanyuk, A. S. Sigov, *Ferroelectrics* **63**, 39 (1985).
- [123] А. А. Исавердиев, Н. И. Лебедев, А. П. Леванюк, А. С. Сигов, *Физ. тверд. тела* **31**, 272 (1989).
- [124] A. P. Levanyuk, *Phase Trans.* **76**, 253 (2003).
- [125] J. F. Scott, *Ferroelectrics* **36**, 375 (1981).
- [126] A. Oleaga, A. Salazar, M. Massot, Yu. M. Vysochanskii, *Thermochromica Acta* **459**, 73 (2007).
- [127] P. P. Guranich, R. V. Kabal, A. G. Slivka, E. I. Gerzanich, *Ukr. J. Phys. Opt.* **2**, 179 (2001).
- [128] O. С. Кушнір, Р. Я. Шоп, П. О. Нек, І. І. Половинко, *Наук. вісн. Ужгород. ун-ту, сер. фіз.* **17**, 115 (2005).
- [129] Б. А. Струков *и др.*, *Изв. АН СССР, сер. физ.* **41**, 692 (1977).
- [130] Yu. M. Vysochanskii, V. U. Slivka, *Sov. Phys. Usp.* **35**, 123 (1992).
- [131] Ю. М. Высочанский *и др.*, *Изв. АН СССР, сер. физ.* **55**, 1027 (1991).
- [132] И. М. Ризак, В. М. Ризак, С. И. Перечинский, Ю. М. Высочанский, В. Ю. Сливка, *Физ. тверд. тела* **34**, 3709 (1992).
- [133] M. M. Maior *et al.*, *J. Phys.: Condens. Matter.* **5**, 6023 (1993).
- [134] J. Fousek, *Phase Trans.* **36**, 165 (1991).
- [135] Dal-Young Kim, Sook-II Kwun, Jong-Gul Yoon, *Phys. Rev. B* **57**, 11173 (1998).

**STUDIES OF FERROICS IN THE ELECTRONIC REGION OF SPECTRUM**

M. O. Romanyuk<sup>1</sup>, B. V. Andrievsky<sup>2</sup>, V. Yo. Stadnyk<sup>1</sup>, O. S. Kushnir<sup>3</sup>

<sup>1</sup>*Physics Faculty, Ivan Franko Lviv National University,  
8, Kyrylo and Mefodiy St., Lviv, UA-79005, Ukraine,*

<sup>2</sup>*Faculty of Electronics and Computer Science, Koszalin University of Technology,  
2, Sniadeckich St., Koszalin, 75-453, Poland,*

<sup>3</sup>*Electronics Faculty, Ivan Franko Lviv National University, 107, Tarnavsky St., Lviv, UA-79005, Ukraine*

We describe the studies of well-known ferroics in the region of spectrum that corresponds to their electronic transitions, with the main accent on the newest results and methodical approaches, in particular those based on utilizing contemporary computation techniques.

We describe the studies for the baric changes in refractive indices in the visible spectral range, measurements of the dielectric constant with the ellipsometric methods in the vacuum ultraviolet range using synchrotron radiation, and revealing the temperature dependence of light reflection conditioned by the twinning samples' structure in the region of intrinsic absorption. We calculate the spectra of optical functions in the vacuum ultraviolet range issuing from the first principles, reveal generic origins of different absorption bands, describe baric changes in the electronic polarizability and changes in the structural bonds due to phase transitions. We demonstrate that besides the effects of critical order parameter fluctuations, any consistent description of temperature dependences of different optical properties near the phase transition points based on the Landau theory should include accounting for the point defects of "local field" and "local temperature" types.

All of these data testify to an important role of the electronic subsystem in ferroics from the viewpoints of both deep fundamental knowledge of the mechanisms of phase transitions and practical applications.