МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
ЛЬВІВСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ ІМЕНІ ІВАНА ФРАНКА

Рудиш Мирон Ярославович

УДК 535.323, 538.915, 535.5

ОПТИКО-ЕЛЕКТРОННІ ПАРАМЕТРИ КРИСТАЛІВ ЛІТІЙ-АМОНІЙ СУЛЬФАТУ ПІД ДІЄЮ ОДНОВІСНИХ ТИСКІВ

01.04.10 – Фізика напівпровідників і діелектриків

Автореферат
дисертації на здобуття наукового ступеня
кандидата фізико-математичних наук

Львів – 2018

Дисертацією є рукопис.

Робота виконана на кафедрі загальної фізики фізичного факультету Львівського національного університету імені Івана Франка Міністерства освіти і науки України

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

Офіційні опоненти: доктор фізико-математичних наук, професор
Грабар Олександр Олексійович,
Ужгородський національний університет, професор кафедри фізики напівпровідників;

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

Захист відбудеться «24» жовтня 2018 р. о 15 год. 00 хв. на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 35.051.09 при Львівському національному університеті імені Івана Франка за адресою: 79005 Львів, вул. Кирила і Мефодія, 8 фізичний факультет, Велика фізична аудиторія.

З дисертацією можна ознайомитись у бібліотеці Львівського національного університету імені Івана Франка (м. Львів, вул. Драгоманова, 5).

Автореферат розісланий «__» вересня 2018 р.

Вчений секретар
спеціалізованої вченої ради Д 35.051.09,
доктор фіз.-мат. наук, професор А.А. Ровенчак

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Обґрунтування вибору теми дослідження. Львівська школа кристалооптики має багаторічні традиції і вирізняється серед інших шкіл тим, що пропонує системні дослідження кристалооптичних параметрів, починаючи від розвитку експериментальних методів визначення рефрактивних параметрів, їх залежностей від температури, довжини світлової хвилі та одновісного стискання, до повного аналізу анізотропії оптичних властивостей та визначення ефективних акустооптичних параметрів кристалічних матеріалів. Анізотропія фізичних властивостей кристалів і пов'язана з нею сукупність фізичних явищ, неможливих в ізотропних кристалічних чи аморфних середовищах, є стимулом для широкого використання кристалів у опто-електронному приладобудуванні. На сьогодні актуальним є питання досліджень тонких ефектів у відомих кристалічних матеріалах, розробка відповідних методичних експериментальних та розрахункових засобів, дослідження на «класичному» рівні точності порівняно слабко досліджених ефектів та шляхів їхнього використання, а також вивчення фізичної природи проміжних структурних фаз у кристалах або змін їхньої послідовності.

Цікавим також є пошук нових матеріалів для використання у приладобудуванні. Для цього використовують різноманітні технологічні методи синтезу та вирощування (з водного розчину, метод газотранспортних реакцій, вакуумної сублімації тощо), що дозволяє одержати кристали нових класів. Визначення параметрів елементарної комірки, просторової групи симетрії, дослідження фазових структурних переходів у низці нових синтезованих кристалах з метою їхнього можливого застосування в кристалооптичній сенсориці є перспективним напрямом досліджень.

Дана робота присвячена з'ясуванню закономірностей електронної структури, температурних і баричних змін оптичних властивостей діелектричних кристалів літій-амоній сульфату (ЛАС) $LiNH_4SO_4$. Це є діелектричні кристали, прозорі у видимій ділянці спектра і можуть перебувати в одній з двох поліморфних модифікацій. Ці кристали володіють сегнетоелектричними, сегнетоеластичними та іншими цікавими фізичними властивостями. Сукупність характеристик кристала разом з простотою технології вирощування роблять його цікавим об'єктом дослідження.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами. Дисертаційна робота виконана на кафедрі загальної фізики Львівського національного університету імені Івана Франка. Основні результати були отримані автором в процесі виконання держбюджетних тем: «Нові матеріали функціональної електроніки на основі напівпровідникових та діелектричних кристалів груп A_4BX_6 та A_2BX_4» (номер державної реєстрації 0117U001231), "Синтез нового класу кристалічних матеріалів групи A_2BX_4 та дослідження перспектив їх ефективного застосування у приладах управління електромагнітним випромінюванням" (номер державної реєстрації 0117U007199).

Мета і завдання дослідження: з'ясування закономірностей електронної структури, температурних і баричних змін оптичних властивостей діелектричних кристалів.

Для досягнення поставленої мети було розв'язано такі **завдання**:

1. Синтезувати кристали літій-амоній сульфату у двох поліморфних α- та β-модифікаціях хорошої оптичної якості.
2. Провести вимірювання спектральної залежності показників заломлення та двопроменезаломлення кристалів $LiNH_4SO_4$ α- та β- модифікації за кімнатної температури.
3. Дослідити температурні зміни кута між оптичними осями та двопроменезаломлення кристалів.
4. Вивчити вплив одновісних тисків, прикладених уздовж різних кристалофізичних напрямків, на оптичні властивості досліджуваних кристалів. Дослідити дисперсію та температурні зміни п'єзооптичних констант кристалів ЛАС.
5. У рамках теорії функціонала густини (ТФГ) розрахувати електронну структуру, повну та парціальну густини електронних станів та оптичні спектри досліджуваних кристалів.
6. Проаналізувати вплив одновісних тисків на електронні властивості та оптичні спектри кристалів $LiNH_4SO_4$.
7. Дослідити вплив одновісних тисків на інфрачервоні (ІЧ) спектри кристалів $LiNH_4SO_4$ α-модифікації.
8. Дослідити Х-променеві фотоелектронні та Х-променеві емісійні спектри кристалів обох поліморфних модифікацій.

Об'єктом дослідження є діелектричні кристали $LiNH_4SO_4$.

Предметом дослідження є зонно-енергетична структура, особливості формування електронних станів та оптико-електронні параметри діелектричних кристалів $LiNH_4SO_4$ двох модифікацій за умов одновісних тисків.

У роботі використано такі **методи дослідження**: вирощування кристалів методом повільного випаровування розчинника за сталої температури; імерсійний метод Обреїмова для визначення показників заломлення; спектральниий метод визначення двопроменезаломлення; коноскопічний метод дослідження кута між оптичними осями; інфрачервона спектрофотометрія; Х-променева фотоелектронна та Х-променева емісійна спектроскопія; теорія функціонала густини, наближення лінійної густини та узагальнене градієнтне наближення для розрахунків електронної структури і пов'язаних з нею спектрів.

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

1) з'ясовано спектральні, температурні та баричні залежності рефрактивних параметрів (показник заломлення, двопроменезаломлення) кристалів $LiNH_4SO_4$ α- та β-модифікацій;
2) виявлено значні баричні зміни інтенсивностей і частот головних коливних смуг тетраедричних груп NH_4^+ та SO_4^{2-} у спектральній ділянці

800…1700 $см^{-1}$, індуковані впливом одновісних тисків на структуру кристала;

3) у рамках методу функціонала густини розраховано зонно-енергетичну структуру та густини електронних станів кристалів $LiNH_4SO_4$. З'ясовано, що вершина валентної зони утворена 2p-станами кисню, а дно зони провідності – 1s-станами водню для кристалів α-ЛАС, а для β-ЛАС – 1s-станами водню та 2s-станами літію. Результати розрахунку підтверджено експериментальними дослідженнями Х-променевих фотоелектронних та Х-променевих емісійних спектрів;
4) з перших принципів розраховано комплекс оптичних параметрів та їхні спектральні залежності. Незначні відмінності порівняно з експериментальними результатами зумовлені нехтуванням теплових коливань атомів та наявністю дефектів у реальних кристалах.

Практичне значення одержаних результатів:

1) виявлення ізотропної точки (ІТ), за довжини хвилі $\lambda_0 \approx 683$ нм для кристалів α-модифікації, узагальнена температурно-спектрально-барична діаграма ізотропного стану свідчать, що даний кристал матиме практичне використання для вимірювання температури і тиску в діапазонах 0–150 бар та 77–460 К;
2) виявлені особливості поведінки ізотропної точки (інверсії знаку двопроменезаломлення) в кристалах за різних температур та довжин хвиль передбачає можливість використання таких кристалів як реперів температури;
3) виникнення «псевдоізотропної» точки під час дії одновісних напружень σ_z і σ_x (при цьому $n_x = n_y$ і $n_x = n_z$, відповідно) може бути використано як репер точки тиску;
4) залежність двопроменезаломлення досліджуваних кристалів від одновісного тиску може бути використана для створення елементів фотопружних пристроїв модуляції світла та робочих комірок оптичних сенсорів тиску.

Особистий внесок здобувача. Основні експериментальні та розрахункові результати, які наведені в дисертаційній роботі, отримано автором як самостійно, так і у співпраці з іншими співавторами. Напрямок і об'єкт досліджень, поставлену мету і основні завдання дисертаційної роботи автором обрано спільно з науковим керівником.

Автором безпосередньо синтезовано кристали двох поліморфних модифікацій, а також підготовлено зразки до вимірювань. У працях [1, 2, 5, 7, 9, 12, 20] автором проведено вимірювання спектральної залежності показників заломлення та двопроменезаломлення у видимій ділянці спектру. У працях [13, 15] досліджено температурні зміни двопроменезаломлення. Досліджено вплив одновісних тисків на двопроменезаломлення [4, 11, 16] та інфрачервоні спектри [8], а також вивчено п'єзооптичні властивості [4, 10] кристалів. У працях [3, 6, 14, 17, 18, 19] розраховано зонно-енергетичну структуру, повну та парціальну густини електронних станів та оптичні спектри досліджуваних кристалів.

Дослідження структури кристалів відбувалося у співпраці з проф. А. О. Федорчуком, а Х-променеві фотоелектронні та Х-променеві емісійні спектри досліджуваних матеріалів отримано у співпраці з проф. О. Ю. Хижуном.

Авторові належить формулювання основних висновків статей, на яких ґрунтуються положення дисертаційної роботи. Автор проводив аналіз результатів, їх оформлення для публікації та представлення на конференціях.

Апробація результатів дисертації. Основні результати досліджень, подані в дисертаційній роботі, доповідались та обговорювались на таких міжнародних наукових конференціях: Міжнародні конференції студентів і молодих науковців з теоретичної та експериментальної фізики «Еврика» (м. Львів, Україна, 2012, 2013, 2014, 2015, 2017, 2018), XI International scientific conference «Physical phenomena in solids» (м. Харків, Україна, 2013), Міжнародна конференція молодих учених і аспірантів «ІЕФ-2015» (м. Ужгород, Україна, 2015), XIII Міжнародна наукова конференція студентів, аспірантів та молодих вчених «Шевченківська весна 2015» (м. Київ, Україна, 2015), XV-th International young scientists' conference on applied physics (м. Київ, Україна, 2015), XXth International seminar on physics and chemistry of solids (м. Львів, Україна, 2015), International conference «Relaxed, nonlinear and acoustic optical processes and materials» (м. Луцьк, Україна, 2016), XII International scientific conference «Electronics and Applied Physics» (м. Київ, Україна, 2016), Second international workshop «Actual problems of fundamental science» proceedings (м. Луцьк, Україна, 2017).

Публікації. Основні результати дисертації опубліковано в 20 наукових працях. Цей список налічує 8 статей у провідних фахових журналах (з них 6 статей, включених у наукометричні бази даних Scopus та Web of Science, 2 статті у фахових виданнях України) та 12 тез доповідей на міжнародних наукових конференціях та семінарах.

Структура та обсяг роботи. Дисертація складається зі вступу, п’яти розділів, висновків, переліку літературних джерел і додатка. Загальний обсяг дисертаційної роботи становить 178 сторінок, включаючи 92 рисунки, 26 таблиць та 135 бібліографічних посилань.

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ ДИСЕРТАЦІЇ

У **вступі** обґрунтовано актуальність теми дослідження, встановлено мету та поставлено завдання дослідження, визначено об’єкт, предмет та методи досліджень, відображено наукову новизну та практичну значимість отриманих результатів. Висвітлено особистий внесок здобувача, відомості про апробацію наукових результатів та публікації, описано структуру та обсяг дисертації.

У **першому** розділі коротко наводяться літературні дані про кристалічну структуру кристалів $LiNH_4SO_4$ (ЛАС). Вказується, що кристали можуть утворюватися у двох поліморфних модифікаціях α та β. Обидві модифікації за кімнатної температури належать до орторомбічної симетрії і відрізняються значеннями параметрів ґратки. У кристалах α-модифікації існують три політипи – A, B та C, які відрізняються значенням параметра ґратки *c* і можуть

співіснувати в межах одного зразка. У кристалах β-модифікації зі зміною температури змінюється кристалічна структура.

Розглянуто вплив умов вирощування кристалів на температуру фазового переходу α→β. Відмічено, що у випадку нагрівання у кристалах ЛАС α-модифікації відбувається фазовий перехід у β-модифікацію. Після охолодження кристал залишається у β-модифікації аж до температури рідкого гелію.

Описано результати досліджень оптичних, механічних, сегнетоелектричних та інших властивостей досліджуваних кристалів. Проаналізовано температурні зміни краю фундаментального поглинання та вплив домішок Co, Cu та Cr на спектри поглинання кристалів β-модифікації. Проведено огляд літературних даних щодо досліджень інфрачервоних (ІЧ) спектрів кристалів ЛАС в спектральній ділянці 100-550 $см^{-1}$ та впливу на них температури.

Другий розділ присвячений опису методики синтезу кристалів за кімнатної та вищих температур, дослідженню кристалічної структури вирощених кристалів методом дифракції Х-променів. Описано методику орієнтації зразків та їх підготовку до проведення вимірювання. Розглянуто експериментальні методики дослідження рефрактивних властивостей кристалів (дисперсія показників заломлення, двопроменезаломлення та впливу на них одновісних тисків і зміни температури), інтерференційний метод дослідження п’єзооптичного ефекту, а також коноскопічний метод для дослідження температурних змін кута між оптичними осями.

У цьому ж розділі наведено основні положення та алгоритм перебігу типового розрахунку в рамках теорії функціонала електронної густини та формалізму Кона–Шема. Охарактеризовано основні функціонали для опису обмінно-кореляційної взаємодії електронів.

Розглянуто експериментальну схему та методику вивчення електронної структури кристалів методами Х-променевої фотоелектронної та Х-променевої емісійної спектроскопій. Наведено основні параметри та характеристики експериментального обладнання.

У **третьому розділі** наведено результати експериментального дослідження кристалічної структури та рефрактивних параметрів механічно вільних кристалів ЛАС двох поліморфних модифікацій. З метою ідентифікації вирощених кристалів проведено дослідження дифракції Х-променів і з отриманих дифрактограм з використанням програми Win CSD уточнено параметри кристалічної структури. Проведено аналіз структури з точки зору другого координаційного оточення катіона. Друге координаційне оточення аніонів навколо атомів сірки для кристала α-ЛАС має вигляд дещо здеформованого кубооктаедра, тоді як для β-ЛАС – гексагонального аналога кубооктаедра. Виявлено, що під час переходу від α- до β-модифікації проходить зміна типу аніонної підґратки від сфалеритного до вюрцитного типу.

Виявлено, що показники заломлення n_i володіють значною анізотропією. У напрямках X і Z значення n_i є близькими між собою і мають тенденцію до сходження в ближній ІЧ ділянці спектру (рис. 1). Виявлено перетин кривих $n_x(\lambda)$

і $n_z(\lambda)$ за довжини хвилі $\lambda_0 = 683$ нм, що відповідає рівності показників заломлення ($n_x = n_z$).

Кристали ЛАС β-модифікації є двовісними та оптично додатними і для них виконуються наступні співвідношення: $N_g - N_m > N_m - N_p$ та $n_z > n_y > n_x$. Показники заломлення у напрямках X та Y є близькими у всій досліджуваній ділянці спектру. Для цих напрямків спостерігається зближення показників заломлення зі зменшенням довжини хвилі.

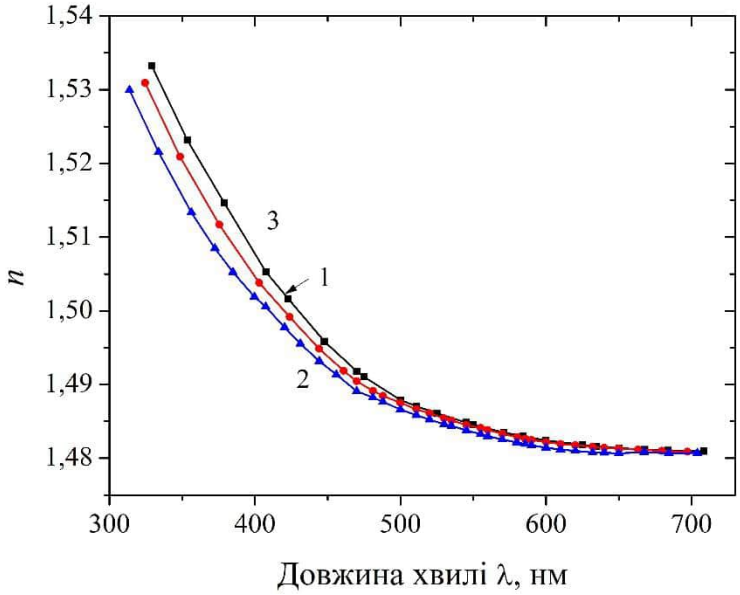

Рис. 1. Дисперсія показників заломлення $n_i(\lambda)$ кристалів $LiNH_4SO_4$ α-модифікації за кімнатної температури: 1 – X; 2 – Y; 3 – Z.

Така поведінка свідчить про можливе існування ІТ у короткохвильовій ділянці спектра. З отриманих значень показників заломлення розраховано електронні поляризовності та молярні рефракції.

Виявлено, що для кристалів α-ЛАС дисперсія двопроменезаломлення Δn_i для кристалофізичних напрямів X і Z є нормальною ($\partial\Delta n_x/\partial\lambda = -4{,}78\cdot10^{-6}$ нм$^{-1}$, $\partial\Delta n_z/\partial\lambda = -7{,}12\cdot10^{-6}$ нм$^{-1}$), тоді як в напрямі Y – вона аномальна, що свідчить про існування ізотропної точки в даному напрямі. Встановлено, що за довжини хвилі $\lambda = 683$ нм спостерігається перетин кривих $\Delta n_x = \Delta n_z$, тоді як $\Delta n_y = 0$. Оскільки $\Delta n_x = n_z - n_y$ та $\Delta n_z = n_x - n_y$, отримуємо, що $n_z = n_x$ для довжини хвилі $\lambda = 683$ нм.

Для кристала β-ЛАС двопроменезаломлення для напрямків X та Y є нормальним ($d\Delta n_{x,y}/d\lambda < 0$), тоді як для Z-напрямку $d\Delta n_z/d\lambda > 0$. Для двопроменезаломлення у напрямках X та Y спостерігається сходження у короткохвильовій ділянці спектра, тоді як для Z-напрямку двопроменезаломлення прямує до нуля $\Delta n_z \to 0$. Така поведінка підтверджує існування ІТ у короткохвильовій ділянці спектра (для $\lambda = 190$ нм, $\Delta n_z = 0$).

Температурні дослідження двопроменезаломлення кристалів α-ЛАС показали, що Δn_i є чутливим до зміни температури. Виявлено, що нагрівання кристала призводить до зменшення Δn_i, що свідчить про зміщення ІТ у короткохвильову ділянку спектра. При тому швидкість зміщення ІТ становить в середньому $d\lambda_0/dT = 1{,}9$ нмК$^{-1}$.

Подібні дослідження для кристала β-ЛАС показали, що $\Delta n_y(\lambda, T)$ також чутливе до зміни температури. Зі збільшенням температури Δn_y та Δn_y

зменшуються зі швидкістю $d\Delta n_x/dT = -0{,}221 \cdot 10^{-4}\ \text{К}^{-1}$ та $d\Delta n_y/dT = -0{,}124 \cdot 10^{-4}\ \text{К}^{-1}$ відповідно, тоді як Δn_z монотонно зростає зі швидкістю $d\Delta n_z/dT = 0{,}099 \cdot 10^{-4}\ \text{К}^{-1}$ (рис. 2).

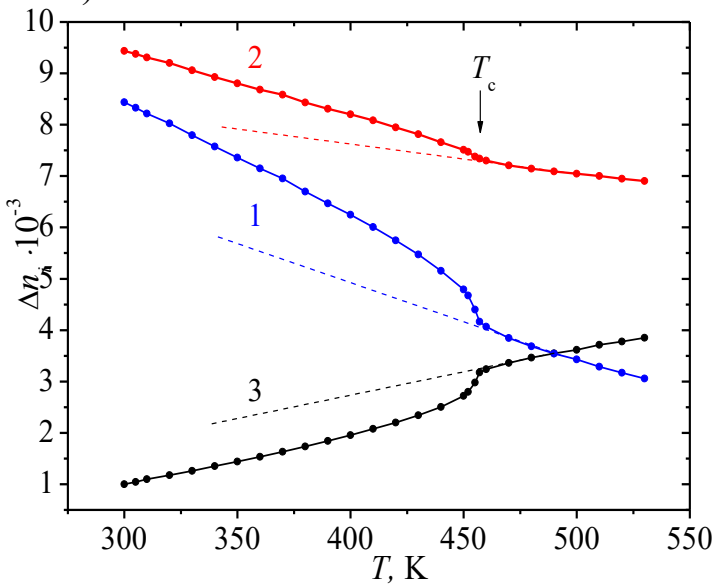

Рис. 2. Температурна залежність Δn кристала β-$LiNH_4SO_4$ для довжини хвилі $\lambda = 500$ нм: 1 – X, 2 – Y, 3 – Z.

Виявлено, що за температури $T_c \sim 461$ К має місце ФП II роду, який супроводжується зміною нахилу кривих. Після ФП: $d\Delta n_x/dT = -0{,}135 \cdot 10^{-4}\ \text{К}^{-1}$; $d\Delta n_y/dT = -0{,}048 \cdot 10^{-4}\ \text{К}^{-1}$; $d\Delta n_z/dT = 0{,}083 \cdot 10^{-4}\ \text{К}^{-1}$. За температури $T = 489$ К відбувається перетин кривих Δn_x та Δn_z. Оскільки, для кристала виконується наступне співвідношення: $\Delta n_x = n_z - n_y$ та $\Delta n_z = n_y - n_x$ то у напрямку Y двопроменезаломлення є вдвічі більшим ніж у двох інших напрямках.

З метою додаткової перевірки існування ізотропного стану в кристалі α-ЛАС проведено незалежні дослідження температурної залежності кута між оптичними осями $2V$. Встановлено, що за кімнатної температури ($T = 293$ К) $2V = 36^o$ для $\lambda = 632{,}8$ нм і з підвищенням температури він зменшується так, що за температури 300 К кут $2V = 0^o$, що підтверджує існування ізотропної точки в цьому кристалі. У разі подальшого підвищення температури оптичні осі переходять з площини XOZ в площину XOY і кристал знову стає оптично двовісним.

Кут між оптичними осями, отриманий безпосередньо з експерименту для кімнатної температури для довжини хвилі $\lambda = 632{,}8$ нм ($2V = 36^o$), добре узгоджується з кутом, отриманим розрахунково з експериментальних значень показника заломлення зі співвідношень:

$$\text{tg}V = \sqrt{\frac{N_p^{-2} - N_m^{-2}}{N_m^{-2} - N_g^{-2}}} \quad \text{або} \quad \sin V = \frac{N_g}{N_m}\sqrt{\frac{N_m^2 - N_p^2}{N_g^3 - N_m^2}}, \qquad (1)$$

де N_g, N_m та N_p – найбільший, середній та найменший показники заломлення кристала, відповідно. Розраховане значення кута між оптичними осями рівне $2V = 36{,}8^o$. Дані результати добре узгоджуються з експериментальними дослідженнями.

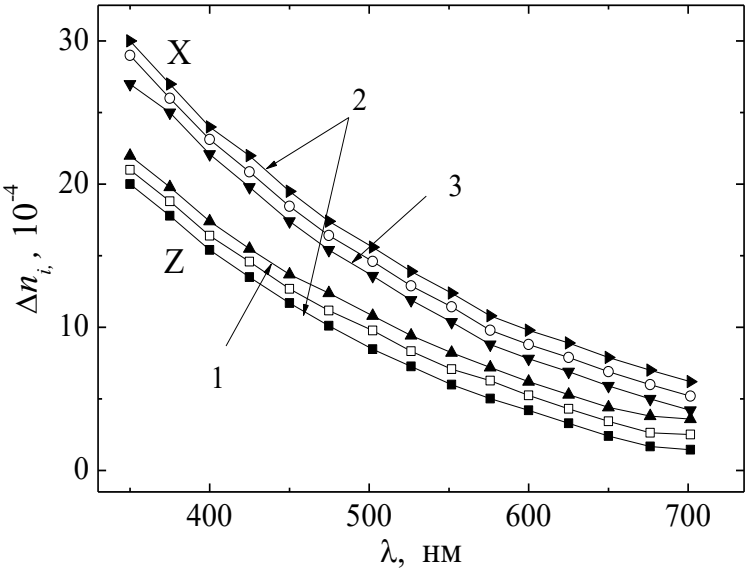

Рис. 3. Дисперсія $\Delta n_{x,z}$ кристалів α-$LiNH_4SO_4$ за кімнатної температури. Світлі точки – механічно вільний кристал, темні точки – одновісно затиснутий напруженнями: 1 – σ_x = 200 бар; 2 – σ_y = 200 бар; 3 – σ_z = 200 бар.

Для кристала β-ЛАС кут між оптичними осями у напрямку бісектриси гострого кута, отриманий безпосередньо з експерименту для довжини хвилі падаючого світла λ = 632,8 нм, становить $2V$ = 44,2°. Теоретично розраховане значення дорівнює $2V$ = 43,5°.

Використовуючи експериментальні залежності $\Delta n_y(\lambda, T)$, побудовано температурно-спектральну діаграму ізотропного стану кристалів ЛАС α-модифікації. Спектрально-температурна залежність ізотропного стану кристала α-ЛАС є нелінійною: швидкість зміщення по спектру з температурою $\frac{\partial \lambda_0}{\partial T}$ становить 0,68 і 0,5 нм/К за кімнатної температури і після метастабільного переходу, відповідно. Незначна зміна $\frac{\partial \lambda_0}{\partial T}$ під час зміни температури і довжини хвилі робить кристал ЛАС перспективним як датчик температури і тиску.

У **четвертому розділі** досліджено вплив одновісних тисків вздовж головних кристалофізичних напрямків на спектральні та температурні залежності двопроменезаломлення $\Delta n_i(\lambda, T)$ кристалів $LiNH_4SO_4$ і показано, що тиск не змінює характер $\Delta n_i(\lambda, T)$, а лише величини $d\Delta n_i/dT$ і $d\Delta n_i/d\lambda$ (рис. 3).

Показано, що одновісне напруження σ_z зміщує ізотропну точку в довгохвильову, а одновісне напруження σ_x – в короткохвильову ділянку спектру. Побудована узагальнена температурно-спектрально-барична діаграма (рис. 4), яка дозволяє визначити ізотропний стан кристалів ЛАС у визначених температурному, спектральному і баричному діапазонах, що може мати практичне значення при використанні даних кристалів в якості кристалооптичних датчиків вимірювання температури і тиску. Показано можливість виникнення «псевдоізотропного» стану під час дії одновісних напружень σ_z і σ_x (при цьому $n_x = n_y$ і $n_x = n_z$, відповідно).

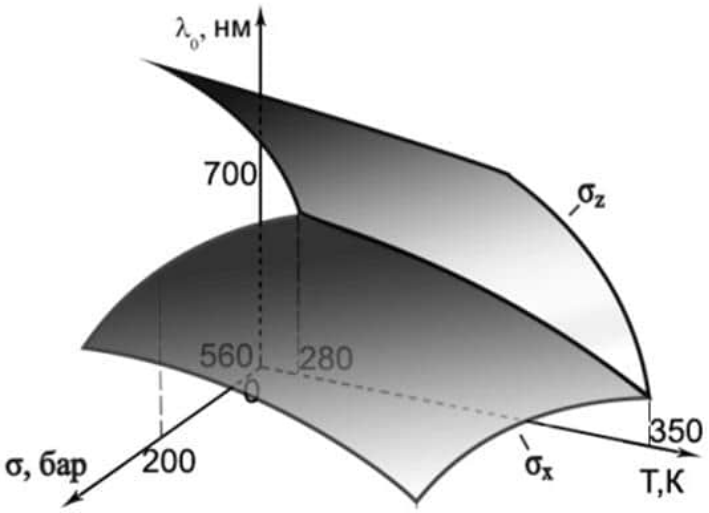

Рис. 4. Температурно-спектрально-барична діаграма ізотропного стану кристалів α-$LiNH_4SO_4$.

Виявлено аномалії в поведінці $\Delta n_i(T)$ в околі 220 К і показано, що їх положення залежить від величини і напрямку одновісного стискання кристала. Припущено, що дані баричні зміщення можуть бути пов'язані зі структурними перетвореннями в кристалі. Характер цих зміщень дуже схожий на характер баричних зміщень точок фазових переходів в кристалах групи A_2BX_4.

Досліджено спектральні і температурні залежності комбінованих п'єзооптичних конфіцієнтів π^0_{im} і встановлено, що коефіцієнти π^0_{im} мають різні знаки, володіють значною дисперсією і слабо змінюються з температурою. За температури ~220 К виявлені незначні аномалії в поведінці $\pi^0_{im}(T)$. В околі існування ізотропної точки виявлено рівність за абсолютною величиною комбінованих п'єзооптичних коефіцієнтів. Це вказує на те, що в районі ізотропної точки має місце не тільки температурна, але й механічна деформація оптичної індикатриси, за якої показники заломлення будуть рівними між собою, що свідчить про підвищення її симетрії.

Досліджено ІЧ-спектри відбивання механічно вільного та затиснутого одновісними тисками кристала ЛАС в спектральній ділянці 800…1700 $см^{-1}$ вздовж трьох кристалофізичних напрямків (рис. 5).

За допомогою дисперсійних співвідношень Крамерса–Кроніга отримано дисперсійні і баричні залежності оптичних сталих: показника заломлення n, частот поздовжніх ω_{LO} і поперечних ω_{TO} коливань, константи затухання γ і сили осцилятора f механічно вільного і затиснутого одновісним тиском кристала $LiNH_4SO_4$ α-модифікації (таблиця).

Виявлені значні баричні зміни як по інтенсивності так і по частоті головних смуг відбивання, що пояснюється впливом одновісних тисків на структуру кристала, а саме, на тетраедричні остови NH_4 і SO_4.

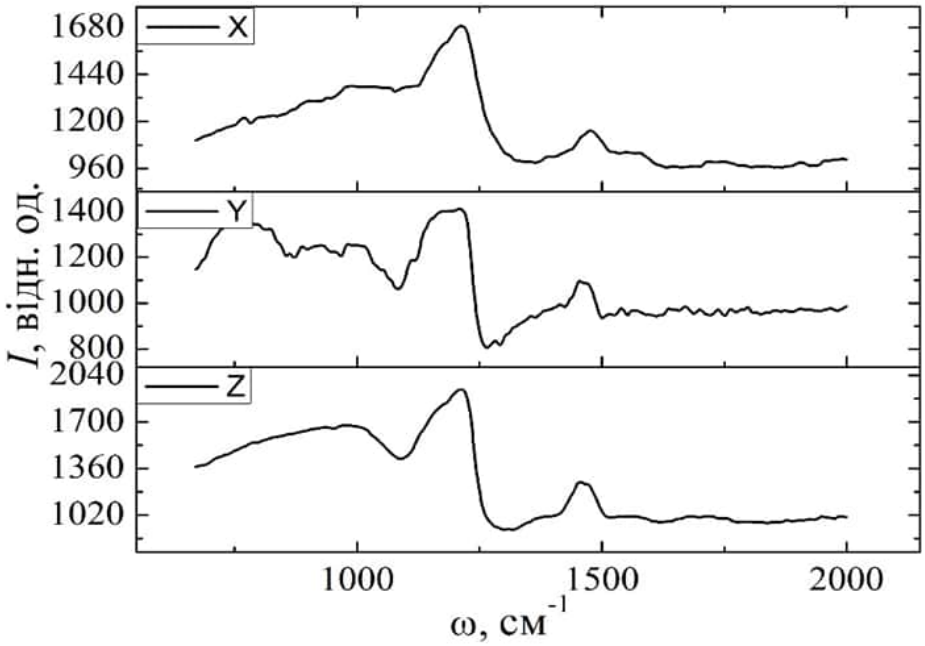

Рис. 5. ІЧ-спектри відбивання кристала $LiNH_4SO_4$ за кімнатної температури для *X*-, *Y*- і *Z*-напрямків.

Таблиця

Баричні зміни положення смуг відбивання ($см^{-1}$) кристала $LiNH_4SO_4$ за кімнатної температури

Кристалофізичний напрямок	ν_3, $см^{-1}$		ν_4, $см^{-1}$	
	$\sigma = 0$	$\sigma = \sigma_m$	$\sigma = 0$	$\sigma = \sigma_m$
X	1214	1200	1476	1479
Y	1210	1187	1455	1454
Z	1213	1196	1456	1462

У **п’ятому розділі** наведено результати першопринципних розрахунків зонно-енергетичної структури, густини електронних станів та оптичних властивостей кристалів $LiNH_4SO_4$.

Встановлено, що найбільшою дисперсією зонної структури *E*(k) володіють найнижчі рівнів зони провідності у напрямку до центру зони Бріллюена (рис. 6). Всі рівні валентної зони досить плоскі і утворюють вузькі в’язки рівнів. Проведено розрахунок повної та парціальної густин електронних станів. Встановлено, що вершина валентної зони утворена 2p-станами кисню, а дно зони провідності – 1s-станами водню для кристалів α-ЛАС, тоді як для β-ЛАС – 1s-станами водню та 2s станами літію. Заборонена щілина кристала має прямий тип і відповідає оптичним переходам у точці Г зони Бріллюена. Значення забороненої зони для α-ЛАС: E_g = 5,11 еВ, 5,30 еВ та 7,34 еВ для LDA GGA та B3LYP функціоналів, відповідно. Розраховані розподіли електронної густини та

заряди Міллікена вказують на сильне ковалентне зв'язування з перекриттям електронних хмар в комплексах SO_4 і NH_4.

Результати розрахунку зонних структур підтверджено експериментальним дослідженням Х-променевих фотоелектронних та Х-променевих емісійних спектрів O Kα та N Kα смуг електронної структури кристалів.

Виявлено хороше співпадіння розрахованої спектральної залежності показників заломлення з експериментально отриманими. Незначні відмінності можна пояснити нехтуванням теплових коливань атомів та іншими наближеннями ТФГ, а також наявністю дефектів у реальних кристалах. У випадку двопроменезаломлення невелика різниця може відображати більш важливу роль багатоелектронних ефектів, які не враховують у розрахунках в рамках ТФГ.

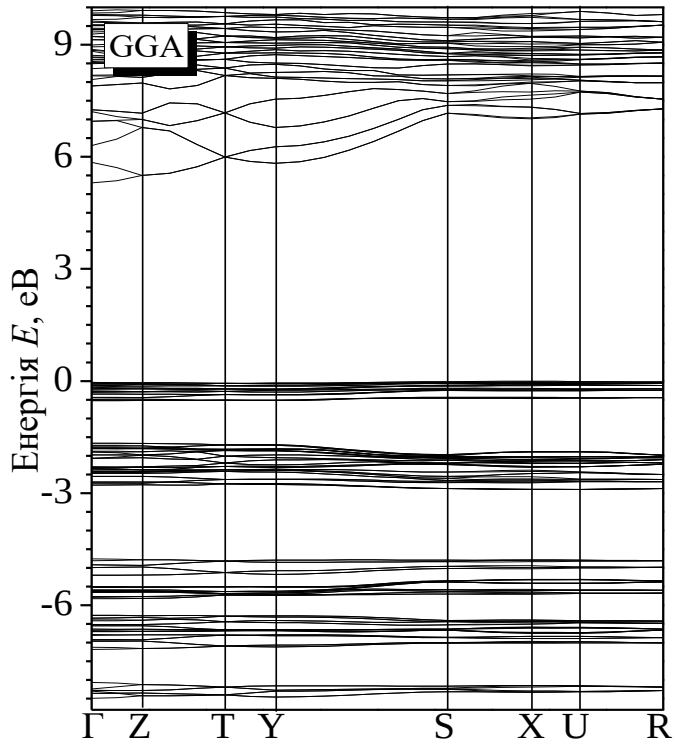

Рис. 6. Розрахована зонна структура кристала $LiNH_4SO_4$ α-модифікації з використанням GGA функціонала.

ОСНОВНІ РЕЗУЛЬТАТИ ТА ВИСНОВКИ

1. Синтезовано кристали $LiNH_4SO_4$ α- та β-модифікацій та проведено спектральні, температурні й баричні дослідження їх рефрактивних параметрів. Встановлено, що показники заломлення n_i мають нормальну дисперсію. Для кристалів α-модифікації виявлено перетин кривих $n_x(\lambda)$ і $n_z(\lambda)$ у довгохвильовій ділянці спектру при $\lambda_0 \approx 683$ нм, тоді як для кристалів β-модифікації рівність $n_x(\lambda)$ і $n_y(\lambda)$ спостерігається у короткохвильовій ділянці спектра, що свідчить про існування ізотропних точок у даних кристалах.

2. Встановлено, що дисперсія двопроменезаломлення Δn_y кристала α-ЛАС є аномальною і за довжини хвилі $\lambda = 683$ нм Δn_y змінює свій знак. Нагрівання кристала зміщує ізотропну точку в короткохвильову ділянку спектру. Для кристала β-ЛАС Δn_z прямує до нуля зі зменшенням довжини світлової хвилі і за довжини хвилі $\lambda = 190$ нм має місце перетин кривих $\Delta n_x(\lambda)$ і $\Delta n_z(\lambda)$.

Температурні дослідження кута між оптичними осями підтвердили наявність ізотропних точок і виявили зміну площини оптичних осей під час переходу через ізотропний стан.

3. Показано, що одновісні тиски не змінюють характер $\Delta n_i(\lambda, T)$, а лише величини $d\Delta n_i/dT$ і $d\Delta n_i/d\lambda$. Одновісне напруження σ_z зміщує ізотропну точку в довгохвильову, а одновісне напруження σ_x – в короткохвильову ділянки спектру. Побудована узагальнена температурно-спектрально-барична діаграма, яка дозволяє визначити ізотропний стан кристалів ЛАС у визначених діапазонах, що може мати практичне значення при використанні даних кристалів в якості кристалооптичних датчиків для вимірювання температури і тиску. Показано можливість виникнення «псевдоізотропного» стану під час дії одновісних напружень σ_z і σ_x (при цьому $n_x = n_y$ і $n_x = n_z$, відповідно).

4. Досліджено спектральні і температурні залежності комбінованих п'єзооптичних коефіцієнтів π^0_{im} і встановлено, що вони мають різні знаки, володіють значною дисперсією і слабо змінюються з температурою. Встановлено, що в околі ізотропної точки має місце рівність за абсолютною величиною коефіцієнтів π^0_{im}, що вказує на механічну деформацію оптичної індикатриси в районі ізотропної точки.

5. Досліджено ІЧ-спектри відбивання механічно вільного та затиснутого одновісними тисками кристала ЛАС в спектральній ділянці 800…1700 см$^{-1}$. За допомогою дисперсійних співвідношень Крамерса–Кроніга отримано дисперсійні і баричні залежності оптичних сталих: показника заломлення n, частот поздовжніх ω_{LO} і поперечних ω_{TO} коливань, константи затухання γ і сили осцилятора f механічно вільного і механічно затиснутого кристала $LiNH_4SO_4$. Виявлені значні баричні зміни інтенсивностей і частот головних смуг відбивання, що зумовлено впливом одновісних тисків на структуру кристала (тетраедричні остови NH_4 і SO_4).

6. З перших принципів проведено розрахунки зонно-енергетичної структури, густини електронних станів та оптичних властивостей кристалів $LiNH_4SO_4$. Встановлено, що найбільшою дисперсією $E(k)$ володіють найнижчі рівнів зони провідності. Встановлено, що вершина валентної зони утворена 2p-станами кисню, а дно зони провідності – 1s-станами водню для кристалів α-ЛАС, та – 1s-станами водню й 2s станами літію для β-ЛАС. Заборонена щілина кристала має прямий тип і відповідає оптичним переходам у точці Г зони Бріллюена.

7. Результати розрахунку зонних структур підтверджено експериментальними дослідженнями Х-променевою фотоелектронною та Х-променевою емісійною спектроскопіями смуг електронної структури кристалів. Розраховані розподіли електронної густини та зарядів Міллікена вказують на сильне ковалентне зв'язування з перекриттям електронних хмар в комплексах SO_4 і NH_4.

8. Виявлено хороше узгодження розрахованої спектральної залежності показників заломлення та двопроменезаломлення з експериментально отриманими. Незначні відмінності зумовлені нехтуванням теплових коливань

атомів, наявністю дефектів у реальних кристалах та багатоелектронними ефектами, які не враховуються у розрахунках в рамках ТФГ.

СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

1. Пошук нових кристалів з ізотропною точкою / В. Стадник, З. Когут, І. Матвіїшин, М. Рудиш, П. Щепанський // Вісн. Львів. ун-ту. Сер. фіз. – 2013. – Вип. 48. – С. 148-158.

2. On isotropic states in α-$LiNH_4SO_4$ crystals / V.I. Stadnyk, R.S. Brezvin, M.Ya. Rudish, P.A. Shchepanskii, V.M. Gaba, Z.A. Kogut // Optics and Spectroscopy. – 2014. – Vol. 117, № 5. – P. 756-758.

3. Energy band structure of $LiNH_4SO_4$ crystals / M.Ya. Rudysh, V.Yo. Stadnyk, R.S. Brezvin, P.A. Shchepanskii // Physics of the Solid State. – 2015. – Vol. 57, № 1. – P. 53-58.

4. Piezo-optic properties of $LiNH_4SO_4$ crystals / V.Yo. Stadnyk, R.S. Brezvin, M.Ya. Rudish, P.A. Shchepanskii, V.Yu. Kurlyak // Crystallography Reports. – 2015. – Vol. 60, № 3. – P. 435–439.

5. Ionicity and birefringence of α-$LiNH_4SO_4$ crystals: ab-initio DFT study, X-ray spectroscopy measurements / M.Ya. Rudysh, M.G. Brik, O.Y. Khyzhun, A.O. Fedorchuk, I.V. Kityk, P.A. Shchepanskyi, V.Yo. Stadnyk, G. Lakshminarayana, R.S. Brezvin, Z. Bak, M. Piasecki // RSC Adv. – 2017. – Vol. 7, – P. 6889–6901.

6. Електронна структура та оптичні властивості кристала літій-амоній сульфату α-модифікації / В. Стадник, М. Рудиш, Р. Брезвін, П. Щепанський // Вісн. Львів. ун-ту. Сер. фіз. – 2016. – Вип. 52, – С. 74-84.

7. Ab initio calculations of the electronic structure and specific optical features of β-$LiNH_4SO_4$ single crystals / M.Ya. Rudysh, M.G. Brik, V.Yo. Stadnyk, R.S. Brezvin, P.A. Shchepanskyi, A.O. Fedorchuk, O.Y. Khyzhun, I.V. Kityk, M.Piasecki // Physica B: Physics of Condensed Matter. – 2018. – Vol. 528. – P. 37–46.

8. The effect of uniaxial pressures on the infrared spectra of $LiNH_4SO_4$ crystals / V.Y. Stadnyk, M.Ya. Rudish, P.A. Shchepansky, I.M. Matviishyn, B.M. Gaba, O.M. Gorina // Optics and Spectroscopy. – 2018. – Vol. 124. – № 2. – С. 216-220.

9. Савчак М., Стадник В., Брезвін Р., Курляк В., Рудиш М. $LiNH_4SO_4$ – новий кристал з ізотропною точкою. Міжнародна конференція студентів і молодих науковців з теоретичної та експериментальної фізики «Еврика», Львів, 2012: с. D 81.

10. Рудиш М. Я., Брезвін Р. С., Стадник В. Й. П’єзооптичні властивості кристалів $LiNH_4SO_4$. Міжнародна конференція студентів і молодих науковців з теоретичної та експериментальної фізики «Еврика», Львів, 2013: с. A 24.

11. Stadnyk V. Yo., Bovgyra O. V., Brezvin R. S., Kurlyak V. Yu., Matviishyn I. M., Rudysh M. Ya., Shchepanskyi P. A. The influence of uniaxial stresses on the physical properties of the crystals. XI International scientific conference «Physical phenomena in solids», Kharkiv, 2013: c. 155.

12. Щепанський П. А., Рудиш М. Я., Стадник В. Й. Про нові кристали з ізотропною точкою. Міжнародна конференція студентів і молодих науковців з теоретичної та експериментальної фізики «Еврика», 2014, Львів: с. 80.

13. Рудиш М. Я., Курляк В. Ю., Стадник В. Й., Брезвін Р.С., Щепанський П. А. Спектрально-барична залежність двопроменезаломлення кристалів з ізотропною точкою α-$LiNH_4SO_4$. Міжнародна конференція молодих учених і аспірантів, Інститут електронної фізики НАН України, «ІЕФ-2015», Ужгород, 2015: с. 204.

14. Рудиш М. Розрахунок електронної структури і оптичних властивостей кристалів $LiNH_4SO_4$ з перших принципів. XIII Міжнародна наукова конференція студентів, аспірантів та молодих вчених «Шевченківська весна 2015: Радіофізика. Електроніка. Комп'ютерні системи», Київ, 2015: с. 27.

15. Shchepanskyi P., Rudysh M., Stadnyk V., Brezvin R., Kohut Z. Temperature–spectral–baric study of the isotropic state of α-LAS crystals. International conference of students and young researchers in theoretical and experimental physics «Heureka», Lviv, 2015: p. C20.

16. Rudysh M. Ya., Shchepanskyi P. A., Kurlyak V. Yu., Stadnyk V. Yo., Brezvin R. S. Pressure change of birefringence in $ABSO_4$ – type crystals. XV-th international young scientists' conference on applied physics, Kyiv, 2015: p. 100.

17. Rudysh M., Kurlyak V., Stadnyk V., Brezvin R., Shchepanskyi P. DFT Study of electronic and optical properties of litium ammonium sulphate single crystal. XXth International seminar on physics and chemistry of solids, Lviv, 2015: p.87.

18. Rudysh M. Ya., Shchepanskyi P. A., Stadnyk V.Yo., Brezvin R. S. Ab-initio study of electron band structure and optical properties of lithium-ammonium sulfate. International conference «Relaxed, nonlinear and acoustic optical processes and materials», Lutsk-Lake «Svityaz», 2016: p. 67.

19. Rudysh M. Ya., Khyzhun O. Y., Shchepanskyi P. A., Stadnyk V. Yo., Brezvin R. S. First principle calculations and X-ray spectroscopy study of α-$LiNH_4SO_4$ crystals. XII International Scientific Conference «Electronics and Applied Physics», Kyiv, 2016: p. 135.

20. Rudysh M., Stadnyk V., Shchepanskyi P., Brezvin R., Kityk I., Piasecki M. Optical study of β-$LINH_4SO_4$ crystals. Second international workshop «Actual problems of fundamental science», proceedings, Lutsk-Lake Svityaz', 2017: p. 121.

АНОТАЦІЯ

Рудиш М.Я., Оптико-електронні параметри кристалів літій-амоній сульфату під дією одновісних тисків. – Рукопис.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата фізико-математичних наук за спеціальністю 01.04.10 – фізика напівпровідників і діелектриків, – Львівський національний університет імені Івана Франка, Львів, 2018.

Робота присвячена експериментальному та теоретичному дослідженню температурних та баричних змін оптичних властивостей та електронної структури кристалів літій-амоній сульфату, які можуть перебувати в одній з двох

поліморфних модифікацій. У роботі методом повільного випаровування з водного розчину синтезовано монокристали $LiNH_4SO_4$ хорошої оптичної якості та досліджено їх структуру за допомогою дифракції Х-променів.

Вперше проведено дослідження дисперсії показників заломлення $n(\lambda)$ кристалів $LiNH_4SO_4$ двох модифікацій у видимій ділянці спектра для трьох кристалофізичних напрямків і встановлено, що вони володіють значною анізотропією. Досліджено двопроменезаломлюючі властивості кристалів і виявлено наявність ізотропних точок: для α-модифікації – у довгохвильовій ділянці спектра, для β – у короткохвильовій. Виявлено значне температурне та баричне зміщення положень ізотропних точок.

Досліджено температурну зміну кутів між оптичними осями кристалів, які підтвердили наявність ізотропної точки.

Наведено результати дослідження інфрачервоних спектрів відбивання в діапазоні хвильових чисел 700-1700 $см^{-1}$ механічно вільного та одновісно затиснутого кристала $LiNH_4SO_4$. Отримано частоти смуг відбивання, повздовжніх ν_{LO} і поперечних ν_{TO} коливань, константи затухання γ і сили осцилятора *f*. За допомогою дисперсійних співвідношень Крамерса-Кроніга та спектрів відбивання отримано й проаналізовано баричні зміни спектральних залежностей оптичних сталих.

Проведено розрахунки зонно-енергетичної структури кристалів $LiNH_4SO_4$ з використанням теорії функціонала густини. Встановлено низьку дисперсію енергетичних рівнів $E(k)$ для точок високої симетрії зони Бріллюена з використанням різних функціоналів. Оцінено ширину забороненої зони. Встановлено походження енергетичних рівнів валентної зони та зони провідності. Проаналізовано характер хімічного зв'язку і показано, що у тетраедричних комплексах N-H та S-O зв'язки є ковалентними.

Розраховано спектри дійсної ε_1 та уявної ε_2 частин діелектричної функції, з яких отримано спектральну залежність $n(\lambda)$ та $\Delta n(\lambda)$. Виявлено хороше узгодження розрахованих спектральних залежностей $n(\lambda)$ і $\Delta n(\lambda)$ з експериментально отриманими даними.

Представлено результати дослідження Х-променевих фотоелектронних та Х-променевих емісійних спектрів, які підтвердили теоретично розраховані дані зонно-енергетичної структури кристалів. Визначено енергії зв'язку остовних електронів складових елементів.

Ключові слова: дисперсія, показник заломлення, двопроменезаломлення, ізотропна точка, ІЧ-спектри відбивання, одновісні тиски, п'єзооптичні коефіцієнти, зонно-енергетична структура, густина станів, Х-променеві фотоелектронні та емісійні спектри, енергія зв'язку.

АННОТАЦИЯ

Рудиш М.Я., Оптико-электронные параметры кристаллов литий-аммоний сульфата под действием одноосных давлений. – Рукопись.

Диссертация на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.10 – физика полупроводников и

диэлектриков, – Львовский национальный университет имени Ивана Франко, Львов, 2018.

Работа посвящена экспериментальному и теоретическому исследованию температурных и барических изменений оптических свойств и электронной структуры кристаллов литий-аммоний сульфата, которые могут находиться в одной из двух полиморфных модификациях. В работе методом медленного испарения из водного раствора синтезированы монокристаллы $LiNH_4SO_4$ хорошего оптического качества и исследовано их структуру с помощью дифракции Х-лучей.

Впервые проведено исследование дисперсии показателей преломления $n(\lambda)$ кристаллов $LiNH_4SO_4$ двух модификаций в видимой области спектра для трех кристаллофизических направлений и установлено, что они обладают значительной анизотропией. Исследованы двупреломляющие свойства кристаллов и обнаружено наличие изотропных точек: для α-модификации – в длинноволновой области спектра, для β – в коротковолновой. Обнаружено значительное температурное и барическое смещение положения изотропных точек.

Исследована температурная зависимость углов между оптическими осями кристаллов, которые подтвердили наличие изотропной точки.

Приведены результаты исследования инфракрасных спектров отражения в диапазоне волновых чисел 700-1700 $см^{-1}$ механически свободного и одноосные зажатого кристалла $LiNH_4SO_4$. Получены частоты полос отражения, продольных ν_{LO} и поперечных ν_{TO} колебаний, константы затухания γ и силы осциллятора *f*. С помощью дисперсионных соотношений Крамерса-Кронига и спектров отражения получены и проанализированы барические изменения спектральных зависимостей оптических постоянных.

Проведены расчеты зонно-энергетической структуры кристаллов $LiNH_4SO_4$ двух модификаций с использованием теории функционала плотности. Установлена низкая дисперсия энергетических уровней $E(k)$ для точек высокой симметрии зоны Бриллюэна с использованием различных функционалов. Оценена ширина запрещенной зоны. Установлено происхождение энергетических уровней валентной зоны и зоны проводимости. Проанализирован характер химической связи и показано, что в тетраэдрических комплексах N-H и S-O существует ковалентная связь. Взаимодействие между комплексами и ионами лития носит ионный характер.

Рассчитаны спектры действительной ε_1 и мнимой ε_2 частей диэлектрической функции, из которых получены спектральные зависимости $n(\lambda)$ и $\Delta n(\lambda)$. Обнаружено хорошее согласование рассчитанных спектральных зависимостей $n(\lambda)$ и $\Delta n(\lambda)$ с экспериментально полученными данными.

Представлены результаты исследования Х-лучевых фотоэлектронных и Х-лучевых эмиссионных спектров, которые подтвердили теоретически рассчитанные данные зонно-энергетической структуры кристаллов. Определены энергии связи остовных электронов составляющих элементов.

Ключевые слова: дисперсия, показатель преломления, двулучепреломление, изотропная точка, ИК-спектры отражения, одноосные давления, пьезооптические коэффициенты, зонно-энергетическая структура, плотность состояний, Х-лучевые фотоэлектронные и эмиссионные спектры, энергия связи.

ABSTRACT

Rudysh M.Ya. Optical-electronic parameters of lithium ammonium sulfate crystals under the action of uniaxial pressures. – Manuscript.

Thesis for degree of Candidate of Physical and Mathematical Sciences by speciality 01.04.10 – Physics of semiconductors and dielectrics. – Ivan Franko National University of Lviv, Lviv, 2018.

The work is devoted to the ascertainment of the regularities of the electronic structure, temperature and baric changes in optical properties of dielectric crystals. These are typical representatives of the $ABCX_4$ group and may be in one of two polymorphic modifications.

$LiNH_4SO_4$ single crystals of good optical quality in two (α and β) polymorphic modifications were synthesized from aqueous solution by the method of slow evaporation. The structure of the obtained crystals is investigated by X-ray diffraction method.

The dispersion of refractive indices $n(\lambda)$ of $LiNH_4SO_4$ crystals in two modifications is investigated using Obreimov method for the three crystal-physical directions in the optical spectral region. The refractive indices of the studied crystals are of a significant anisotropy. The presence of isotropic points is revealed.

Investigated birefringence properties of the crystals in the optical region of the spectrum confirm the investigations results for the refractive indices. The presence of birefringence-sign-inversion points for α-modification is found in the long-wavelength region of the spectrum, for β – in the short-wavelength region. Given are results of study of the influence of temperature and pressure on the birefringence of the crystals. A significant temperature and baric displacement of isotropic point is established. Uniaxial pressures are established to lead to a different in sign birefringence change.

Temperature change of the angles between optical axes is investigated. Good correlation between values obtained from direct measurements and calculated from refractive indices was found. From the study of temperature behavior of the angle between optical axes the presence of the isotropic point was confirmed.

The results of investigation of spectral and temperature dependences of combined piezooptical coefficients π_{im}^0 are presented. It was found that π_{im}^0 coefficients have different signs, reveal a significant dispersion and vary slightly with temperature. Minor anomalies in $\pi_{im}^0(T)$ behavior are detected.

Results of the investigation of infrared reflection spectra in the range of 700-1700 cm^{-1} wave numbers are presented. Frequencies of reflection bands of $LiNH_4SO_4$ crystal at room temperature are obtained. Influence of uniaxial pressures on the position and intensity of the infrared reflection spectra bands was investigated. Evaluated and discussed are frequencies of longitudinal ν_{LO} and transverse ν_{TO}

oscillations, damping constant γ and oscillator strength *f* of mechanically free and clamped by the uniaxial pressure $LiNH_4SO_4$ crystal. Using the Kramers-Kronig dispersion relations for reflection spectra, baric changes in spectral dependences of optical constants were obtained and analyzed.

Calculations of the band-energy structure of $LiNH_4SO_4$ crystals of two modifications were performed using density functional theory. Dispersion of electronic levels *E*(k) for the points of high symmetry of the Brillouin zone was constructed using various functionals for describing the exchange-correlation interaction of electrons. A low dispersion of energy levels in comparison with other isomorphic crystals of the $ABCX_4$ group was established. Width of the bandgap is estimated and compared with literary data.

Full and partial states densities are calculated. Origin of the energy levels of valence and conduction band is established. For the investigated crystals, the top of valence band is formed by 2p-states of oxygen, while the bottom of conduction band – by 1s-states of hydrogen (α-LAS) and 2s-states of lithium (β-LAS). The top of valence band and the bottom of conduction band are located in the center of the Brillouin zone (Γ point). The sections of distribution of the electronic density in planes passing through atoms are presented.

The character of the chemical bonding is analyzed and it is shown that bonds in tetrahedral N-H and S-O complexes are covalent. Interaction between complexes and lithium ions is ionic in nature.

The spectra of the real ε_1 and imaginary ε_2 parts of the dielectric function were calculated, from which the spectral dependences of the refractive index and birefringence were obtained. Good agreement between calculated spectral dependences $n(\lambda)$ and $\Delta n(\lambda)$ and experimentally obtained data is revealed.

Results of the study of X-ray photoelectron and X-ray emission spectra for two $LiNH_4SO_4$ crystals modifications are presented. The effect of bombarding the surface of crystals with Ar^+ ions on the electronic structure of the crystals has been investigated.

Bonding energies of the core electrons of constituent elements are determined. It is found that the values of binding energy of core electrons of lithium, sulfur and oxygen atoms do not change in a result of irradiation of the surface of α-$LiNH_4SO_4$ crystal with Ar^+ ions for two crystal modifications. The similarity of electron bonding energies in α- and β-modification crystals testifies to the proximity of the nature of chemical bonding in two modifications. X-ray photoelectronic and X-ray emission spectra of crystals have confirmed theoretically calculated data of the band-energy structure of crystals.

Key words: refractive index, isotropic point, optical spectra, birefringence, infrared reflection spectra, uniaxial pressures, band structure, density of states, X-ray photoelectron spectra, X-ray emission spectra, bonding energy.

Підписано до друку17.09.2018
Формат 60х84/16. Папір офсетний.
Друк на різографі. Зам. №17/09-2
Ум. друк. арк. 0,9
Наклад 100 прим.

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