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

Кваліфікаційна наукова

праця на правах рукопису

Рудиш Мирон Ярославович

УДК 535.323, 538.915, 535.5

ДИСЕРТАЦІЯ

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

01.04.10 – фізика напівпровідників і діелектриків

10 Природничі науки

Подається на здобуття наукового ступеня кандидата фізико-математичних наук

Дисертація містить результати власних досліджень. Використання ідей, результатів і текстів інших авторів мають посилання на відповідне джерело

_____М.Я. Рудиш

(підпис)

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

АНОТАЦІЯ

Рудиш М.Я. Оптико-електронні параметри кристалів літій-амоній сульфату під дією одновісних тисків. – Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата фізикоматематичних наук (доктора філософії) за спеціальністю 01.04.10 «Фізика напівпровідників і діелектриків» (105 – Прикладна фізика та наноматеріали). – Львівський національний університет імені Івана Франка, Львів, 2018.

Робота присвячена з'ясуванню закономірностей електронної структури, температурних і баричних змін оптичних властивостей діелектричних кристалів.

Кристали літій-амоній сульфату є типовими представниками групи АВСХ₄ і можуть перебувати в одній з двох поліморфних модифікацій. Кристали літій-амоній сульфату є діелектриками, прозорими у видимій ділянці Зі зміною температури вони зазнають змін симетрії спектра. низки елементарної комірки, що супроводжується появою цікавих фізичних властивостей. Цi володіють кристали сегнетоелектричними, сегнетоеластичними та іншими фізичними властивостями. Сукупність характеристик кристала разом з простотою технології вирощування роблять його перспективним об'єктом дослідження.

У роботі методом повільного випаровування з водного розчину синтезовано монокристали LiNH₄SO₄ хорошої оптичної якості α- та βполіморфних модифікацій. Досліджено структуру отриманих кристалів методом дифракції Х-променів.

Вперше проведено дослідження дисперсії показників заломлення $n(\lambda)$ методом Обреїмова кристалів LiNH₄SO₄ двох модифікацій в оптичній ділянці спектра для трьох кристалофізичних напрямків. Показники заломлення досліджуваних кристалів володіють значною анізотропією. Виявлено наявність ізотропних точок.

Досліджено двопроменезаломлюючі властивості кристалів в оптичній ділянці спектра, які підтверджують результати досліджень показників заломлення. Виявлено наявність точок інверсії знаку двопроменезаломлення: для α-модифікації – у довгохвильовій ділянці спектра, для β- модифікації – у короткохвильовій. Наведено результати дослідження впливу температури та тиску на двопроменезаломлення кристалів. Виявлено значне температурие та баричне зміщення положення ізотропної точки. Встановлено, що одновісні тиски призводять до різної за знаком зміни двопроменезаломлення.

Досліджено температурну зміну кутів між оптичними осями кристалів. Виявлено добре узгодження значень, отриманих з прямих вимірювань, з розрахованими зі значень показників заломлення. Дослідження температурної поведінки кута між оптичними осями підтвердили наявність ізотропної точки.

Наведено результати дослідження спектральних і температурних залежностей комбінованих п'єзооптичних конфіцієнтів π_{im}^0 . Виявлено, що коефіцієнти π_{im}^0 мають різні знаки, володіють значною дисперсією і слабо змінюються з температурою. Виявлені незначні аномалії в поведінці $\pi_{im}^0(T)$.

Наведено результати дослідження інфрачервоних спектрів відбивання в діапазоні хвильових чисел 700-1700 см⁻¹. Отримано частоти смут відбивання кристалу LiNH₄SO₄ за кімнатної температури. Досліджено вплив одновісних тисків на положення та інтенсивність смуг інфрачервоних спектрів відбивання. Оцінено та обговорено частоти повздовжніх v_{LO} і поперечних v_{TO} коливань, константи затухання γ і сили осцилятора *f* механічно вільного і затиснутого одновісним тиском кристала LiNH₄SO₄. За допомогою дисперсійних співвідношень Крамерса-Кроніга та спектрами відбивання отримано й проаналізовано баричні зміни спектральних залежностей оптичних сталих.

Проведено розрахунки зонно-енергетичної структури кристалів LiNH₄SO₄ двох модифікацій, використовуючи теорію функціонала густини. Побудовано дисперсію електронних рівнів E(k) для точок високої симетрії зони Бріллюена з використанням різних функціоналів для опису обмінно-кореляційної взаємодії

електронів. Встановлено низьку дисперсію енергетичних рівнів та порівняно з іншими ізоморфними кристалами групи ABCX₄. Оцінено ширину забороненої зони та порівняно з літературними даними.

Розраховано повну та парціальну густини станів. Встановлено походження енергетичних рівнів валентної та зони провідності. Для досліджених кристалів вершина валентної зони утворена 2р-станами кисню, тоді як дно зони провідності – 1s-станами водню (α-ЛАС), та 1s-станами водню й 2s-станами літію (β-ЛАС). Вершина валентної зони та дно зони провідності знаходяться в центрі зони Бриллюена (точка Г). Представлено перерізи розподілу електронної густини у площинах, які проходять через атоми.

Проаналізовано характер хімічного зв'язку і показано, що у тетраедричних комплексах N-H та S-O зв'язки є ковалентними. Взаємодія між комплексами та іонами літію носить іонний характер.

Розраховано спектри дійсної ε_1 та уявної ε_2 частин діелектричної функції, з яких отримано спектральну залежність показника заломлення $n(\lambda)$ та двопроменезаломлення $\Delta n(\lambda)$. 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 для двох модифікацій кристала LiNH₄SO₄. Досліджено вплив бомбардування поверхні кристалів іонами Ar⁺ на електронну структуру кристала.

Визначено енергії зв'язку остовних електронів складових елементів. Виявлено, що значення енергії зв'язку остовних електронів атомів літію, сірки та кисню не змінюються в результаті опромінення поверхні кристала α-LiNH₄SO₄ іонами Ar⁺ для двох модифікацій кристала. Подібність енергій зв'язку електронів у кристалах α- та β-модифікацій свідчить про близькість характеру хімічного зв'язку у двох модифікаціях. Х-променеві фотоелектронні та Х-променеві емісійні спектри кристалів підтвердили теоретично розраховані дані зонно-енергетичної структури кристалів. Ключові слова: дисперсія, показник заломлення, двопроменезаломлення, ізотропна точка, ІЧ-спектри відбивання, одновісні тиски, п'єзооптичні коефіцієнти, зонна структура, густина станів, Х-променеві фотоелектронні та емісійні спектри, енергія зв'язку.

ABSTRACT

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

Thesis for the Candidate of Physics and Mathematical Sciences Degree (Doctor of Philosophy), specialty 01.04.10 – physics of semiconductors and dielectrics (105 – Applied Physics and Nanomaterials). – 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.

Crystals of lithium-ammonium sulfate are typical representatives of the ABCX₄ group and may be in one of two polymorphic modifications. Crystals of lithium ammonium sulfate are dielectrics transparent in the visible region of the spectrum. With the changes in temperature, they undergo a series of changes in the symmetry of the elementary cell, which are accompanied by the appearance of interesting physical properties. These crystals reveal ferroelectric, ferroelastic and other interesting properties. The complex of crystals characteristics along with the ease of growing technology make it an interesting subject of research.

LiNH₄SO₄ 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 LiNH₄SO₄ crystals in two modifications is investigated for the first time 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 indexes. 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 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^0_{im} are presented. It was found that π^0_{im} coefficients have different signs, reveal a significant dispersion and vary slightly with temperature. Minor anomalies in $\pi^0_{im}(T)$ 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 LiNH₄SO₄ 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 v_{LO} and transverse v_{TO} oscillations, damping constant γ and force of oscillator *f* of mechanically free and clamped by the uniaxial pressure LiNH₄SO₄ 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 ABCX₄ 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 dependence of the refractive index and birefringence was 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 -LiNH₄SO₄ 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.

Keywords: dispersion, refractive index, birefringence, isotropic point, infrared reflection spectra, uniaxial pressures, piezooptic coefficient, band structure, density of states, X-ray photoelectron spectra, X-ray emission spectra, bonding energy.

СПИСОК ПУБЛІКАЦІЙ 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 -LiNH₄SO₄ 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, No 5. – P. 756-758.

3. Energy band structure of LiNH₄SO₄ 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 LiNH₄SO₄ 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-LiNH₄SO₄ crystals: ab-initio DFT study, Xray 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 кристалу 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-LiNH₄SO₄ 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 LiNH₄SO₄ 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. – C. 216-220.

9. Савчак М., Стадник В., Брезвін Р., Курляк В., Рудиш М. LiNH₄SO₄ – 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 LiNH₄SO₄. Міжнародна конференція студентів і молодих науковців з теоретичної та експериментальної фізики «Еврика», Львів, 2013: с. А 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-LiNH₄SO₄. Міжнародна конференція молодих учених і аспірантів Інститут електронної фізики НАН України, «IEΦ-2015», Ужгород, 2015: с. 204.

14. Рудиш М. Розрахунок електронної структури і оптичних властивостей кристалів LiNH₄SO₄ 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 ABSO₄ – 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. Abinitio 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-LiNH₄SO₄ 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 -LINH₄SO₄ crystals. Second international workshop «Actual problems of fundamental science» proceedings, Lutsk-Lake Svityaz', 2017: p 121.

2MICT	
JULL	

ΠΕΡΕ ΠΙΚ ΥΜΟΒΗΝΥ ΟΚΟΡΟUΕΗΚ	стор.			
	14			
	15			
РОЗДІЛ 1. БУДОВА ТА ФІЗИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ КРИСТАЛІВ	21			
LiNH4SO4 α-ТА β-МОДИФІКАЦІЙ (ЛІТЕРАТУРНИЙ ОГЛЯД)	21			
1.1. Структура кристалів літій-амоній сульфату	21			
1.1.1. Структура кристалів LiNH4SO4 α-модифікації	21			
1.1.2. Структура кристалів LiNH ₄ SO ₄ β-модифікації	23			
1.2. Утворення кристалів α- та β-модифікації та α→β перетворення	26			
1.2.1. Вплив умов вирощування на кристали LiNH ₄ SO ₄	26			
 1.2.2. Кінетика α→β фазового переходу 	28			
1.3. Фізичні властивості кристалів літій-амоній сульфату	31			
1.3.1. Фізичні властивості кристалів літій-амоній сульфату α-модифікації	31			
1.3.2. Фізичні властивості кристалів LiNH ₄ SO ₄ β-модифікації	34			
1.4. Оптичні властивості кристалів LiNH ₄ SO ₄				
1.4.1. Оптичні властивості кристалів LiNH ₄ SO ₄ β-модифікації				
1.5. Інфрачервоні спектри кристалів літій амоній сульфату	47			
Результати та висновки до розділу 1	50			
РОЗДІЛ 2. МЕТОДИКА ДОСЛІДЖЕННЯ ОПТИКО-ЕЛЕКТРОННИХ				
ВЛАСТИВОСТЕЙ КРИСТАЛІВ LiNH4SO4	51			
2.1. Технологія вирощування кристалів LiNH ₄ SO ₄ α- та β-модифікацій	51			
2.2. Приготування зразків та їх орієнтація	53			
2.3. Вимірювання дисперсії та температурних змін показника заломлення	54			
2.3.1. Вимірювання дисперсії показників заломлення імерсійним методом	54			
2.3.2. Методика вимірювання двопроменезаломлення кристалів	56			
2.4. Дослідження температурної залежності кута між оптичними осями	60			
2.5. Інтерференційний метод дослідження п'єзооптичного ефекту	61			
2.6. Метод розрахунку електронної структури і густини станів	62			
2.7. Дослідження кристалічної структури кристалів LiNH ₄ SO ₄	70			

	12		
2.8. Методика дослідження XPS та XES спектрів кристалів LiNH ₄ SO ₄	70		
Результати та висновки до розділу 2	73		
РОЗДІЛ З. РЕФРАКТИВНІ ПАРАМЕТРИ МЕХАНІЧНО ВІЛЬНИХ			
КРИСТАЛІВ Linh4SO4 α-ТА β-МОДИФІКАЦІЇ	74		
3.1. Дослідження структури та ідентифікація вирощених зразків LiNH ₄ SO ₄	74		
3.1.1. Перевірка структури вирощених кристалів α- та β-LiNH ₄ SO ₄ .	74		
3.1.2. Аналіз структури кристалів α- LiNH ₄ SO ₄ .	78		
3.1.3. Аналіз структури кристалів β- LiNH ₄ SO ₄ .	80		
3.2. Дисперсійні залежності показника заломлення кристалів LiNH ₄ SO ₄	81		
3.3. Двопроменезаломлюючі властивості кристалів LiNH ₄ SO ₄	87		
3.4. Температурні зміни двопроменезаломлення кристалів LiNH ₄ SO ₄	90		
3.5. Дослідження кута між оптичними осями кристалів LiNH ₄ SO ₄	92		
3.6. Температурно-спектральна діаграма ізотропного стану			
кристала LiNH4SO4 α-модифікації	94		
Результати та висновки до розділу 3	97		
РОЗДІЛ 4. ВПЛИВ ОДНОВІСНИХ ТИСКІВ НА РЕФРАКТИВНІ			
ПАРАМЕТРИ КРИСТАЛІВ Linh4SO4	98		
4.1. Баричні зміни двопроменезаломлення кристалів α-LiNH ₄ SO ₄	98		
4.2. Двопроменезаломлюючі властивості кристалів β-LiNH ₄ SO ₄ в умовах			
одновісних тисків	102		
4.3. П'єзооптичні властивості кристалу LiNH ₄ SO ₄	105		
4.4. П'єзооптичні властивості кристалу β-LiNH ₄ SO ₄	112		
4.5. Вплив одновісних тисків на інфрачервоні спектри кристалів α-			
LiNH ₄ SO ₄	114		
Результати і висновки до розділу 4	124		
РОЗДІЛ 5. ДОСЛІДЖЕННЯ ЗОННО-ЕНЕРГЕТИЧНОЇ СТРУКТУРИ			
ТА ОПТИЧНИХ ФУНКЦІЙ КРИСТАЛІВ LiNH4SO4 α- ТА β-	126		
МОДИФІКАЦІЇ			
5.1. Зонно-енергетична структура та оптичні властивості кристалів			
α -LiNH ₄ SO ₄	126		

	13
5.1.1. Зонно-енергетична структура кристалів α-LiNH ₄ SO ₄	126
5.1.2. Оптичні властивості кристалів α-LiNH ₄ SO ₄	135
5.2. Зонно-енергетична структура та оптичні властивості кристалів β-LiNH ₄ SO ₄	141
5.2.1. Зонно-енергетична структура кристалів β-LiNH ₄ SO ₄	141
5.2.2. Розрахунок оптичних властивостей кристалів β-LiNH ₄ SO ₄	146
5.3. Х-променеві фотоелектронні та Х-променеві емісійні спектри кристалів LiNH ₄ SO ₄ α-модифікації	149
5.4. Х-променеві фотоелектронні та Х-променеві емісійні спектри кристалів LiNH ₄ SO ₄ β-модифікації	154
Результати і висновки до розділу 5	158
ОСНОВНІ РЕЗУЛЬТАТИ ТА ВИСНОВКИ	159
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ	161
ДОДАТОК А. СПИСОК ПУБЛІКАЦІЙ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ ТА ВІДОМОСТІ ПРО АПРОБАЦІЮ РЕЗУЛЬТАТІВ ДИСЕРТАЦІЇ	176

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ СКОРОЧЕНЬ

B3 - валентна зона -друге координаційне оточення ДКО - зона Бріллюена ЗБ 33 - заборонена зона - зона провідності ЗП IT - ізотропна точка ΙЧ -інфрачервоний - інверсія знаку двопроменезаломлення IЗД ΙЧ - інфрачервоний ЛАС – літій-амоній сульфат ЛРС – літій-рубідій сульфат ПОК – п'єзооптичний коефіцієнт – рубідій-амоній сульфат PAC СК - сульфат калію - тригліцин сульфат ТГС $\Phi\Pi$ - фазовий перехід – теорія функціонала густини DFT DOS – густина станів LDA – наближення локальної густини GGA – наближення узагальненого градієнта PDOS – парціальна густина станів XES - Х-променева емісійна спектроскопія XPS - Х-променева фотоелектронна спектроскопія XRD – дифракція Х-променів

вступ

Актуальність теми. Львівська школа кристалооптики має багаторічні традиції і вирізняється серед інших шкіл тим, що пропонує системні дослідження кристаооптичних параметрів, починаючи віл розвитку визначення рефрактивних методів експериментальних параметрів, ïx 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 матеріалів також пошук нових лля використання € V приладобудуванні. Для цього використовують різноманітні технологічні методи синтезу та вирощування (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 кристалооптичній сенсориці їхнього можливого застосування В € перспективним напрямом досліджень.

Дана робота присвячена експериментальному та теоретичному, з використанням теорії функціоналу густини, дослідженню температурних та баричних змін оптичних властивостей та електронної структури кристалу літійамоній сульфату. 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 властивостями. Сукупність характеристик кристала разом з простотою технології вирощування роблять його цікавим об'єктом дослідження.

роботи з науковими Зв'язок 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 A₄BX₆ та A₂BX₄» (номер державної реєстрації 0117U001231), "Синтез нового класу кристалічних матеріалів групи A2BX4 та дослідження ïχ ефективного застосування управління перспектив У приладах 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 βмодифікаціях хорошої оптичної якості.

2. Провести вимірювання спектральної залежності показників заломлення та двопроменезаломлення кристалів LiNH₄SO₄ 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 функціоналу густини 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 LiNH₄SO₄.

7. Дослідити вплив одновісних тисків на інфрачервоні спектри кристалів LiNH₄SO₄ α-модифікації.

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

Об'єктом дослідження є діелектричні кристали LiNH₄SO₄.

Предметом дослідження є зонно-енергетична структура, особливості формування електронних станів та оптико-електронні параметри діелектричних кристалів LiNH₄SO₄ двох модифікацій за умов одновісних тисків.

У роботі використано такі методи дослідження: вирощування кристалів методом повільного випаровування розчинника сталої температури; за імерсійний метод Обреїмова для визначення показників заломлення; спектральний метод визначення двопроменезаломлення; коноскопічний метод дослідження кута між оптичними осями; інфрачервона спектрофотометрія; Хпроменева 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:

- З'ясовано спектральні, температурні та баричні залежності рефрактивних параметрів (показник заломлення, двопроменезаломлення) кристалів LiNH₄SO₄ α- та β-модифікацій;
- 2. Виявлено значні баричні зміни інтенсивностей і частот головних коливних смуг тетраедричних груп NH₄⁺ та SO₄²⁻ в 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 LiNH₄SO₄. З'ясовано, що вершина валентної зони утворена 2р-станами кисню, а дно зони провідності – 1s-станами водню для кристалів α-ЛАС, а для β-ЛАС – 1sстанами водню та 2s-станами літію. Результати розрахунку підтверджено експериментальними дослідженнями X-променевих фотоелектронних та Xпроменевих емісійних спектрів;
- 4. З перших принципів розраховано комплекс оптичних параметрів та їхні спектральні залежності. Незначні відмінності у порівнянні з експериментальними результатами зумовлені нехтуванням теплових коливань атомів та наявністю дефектів у реальних кристалах.

Практичне значення одержаних результатів:

- Виявлення ізотропної точки, за довжини хвилі λ₀ ≈ 683 нм для кристалів αмодифікації, 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 кристалів таких 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.
- Залежність двопроменезаломлення досліджуваних кристалів від одновісного тиску може бути використана як елементи 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 [87, 89, 91, 93-95] автором проведено вимірювання спектральної залежності показників заломлення та двопроменезаломлення у видимій ділянці спектру. У працях [96, 97] досліджено температурні зміни двопроменезаломлення. Досліджено вплив одновісних тисків на двопроменезаломлення [100-102] та інфрачервоні спектри [106], а також вивчено п'єзооптичні властивості [102-103] кристалів. У працях [116, 123, 130, 131-135] 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 у співпраці з проф. О.Ю. Хижуном.

Авторові належить формулювання основних висновків статей, на яких грунтуються 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: Міжнародна конференція студентів і молодих науковців з теоретичної та експериментальної фізики "Еврика" (м. Львів, Україна, 2012, 2013, 2014, 2015), 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, 92 рисунків, 26 таблиць, 135 бібліографічних посилань.

РОЗДІЛ 1

БУДОВА ТА ФІЗИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ КРИСТАЛІВ LiNH4SO4 α-ТА β-МОДИФІКАЦІЙ (ЛІТЕРАТУРНИЙ ОГЛЯД)

1.1. Структура кристалів літій-амоній сульфату

1.1.1. Структура кристалів LiNH4SO4 α-модифікації

Діелектричні кристали літій-амоній сульфату LiNH₄SO₄ (ЛАС) є типовими представниками групи ABCX₄ (A = Li, Na, K, Rb, NH₄, B = Li, Na, K, Rb, NH₄, CX₄ = NH₄, SO₄, SeO₄, BeF₄). Кристали цієї групи володіють різноманіттям фізичних властивостей цікавих як з фундаментальної так і з прикладної точки зору. Кристали ЛАС £ фероїками і володіють поліморфізмом. Залежно від технології вирощування їх можна отримати у двох поліморфних модифікаціях відомих як α- та β-модифікація. За αмодифікацію приймають низькотемпературну, метастабільну фазу кристала, тоді як високотемпературну фазу позначають як β-модифікація. Про існування кристалів ЛАС у двох модифікаціях відомо з 1867 р. [1]. Кристалічну структуру кристалів α-ЛАС досліджували у роботах [1-3].

Першу інформацію про параметри гратки та можливий політипізм α поліморфної модифікації кристалів ЛАС дано Хільдманом (1980) [4]. Автори [1] провели Х-променевий дифракційний (XRD) аналіз і встановили наявність різних політипів у кристалі. Встановлено, що всі отримані Х-променеві дифракційні картини утворені кристалом ЛАС α -модифікації [5]. Авторами вибрано основний політип з найменшим *c*-періодом орторомбічної симетрії з просторовою групою *Pca*2₁ та параметрами ґратки *a* = 10,196 Å, *b* = 4,96 Å та *c* = 17,100 Å. Показано, що політипні структури утворюються шляхом укладання одного або кількох шарів, які існують у кристалічній структурі [1], вздовж осі, що призводить до множення (мультиплікації) параметра ґратки *a*. Дослідження показали, що у α-модифікації кристали ЛАС можуть перебувати у трьох політипних модифікаціях. Ці політипи за Рамсделом позначають як 20r, 4M, та 60r [1].

Показано [6], що у зразку може співіснувати декілька політипів, які відрізняються величиною параметра $c: c_1 = c, c_2 = 2c$ і $c_3 = 3c$. Також проведено дослідження кристалічної структури α -ЛАС кристалу в базовому політипі [1, 2]. Параметри елементарної комірки кристала ЛАС α -модифікації отримані різними авторами подано у таблиці. 1.1.

Таблиця 1.1.

Кристал	Просторова група	a, Å	b, Å	c, Å	<i>V</i> , Å ³	Література
А-ЛАС	<i>P</i> 2 ₁ <i>ca</i> (№ 29)	10,196	4,960	17,100	864,783	[2]
А-ЛАС	<i>P</i> 2 ₁ <i>ca</i> (№ 29)	10,196	4,991	17,010	865,608	[4]
В-ЛАС	<i>P</i> 12 ₁ / <i>c</i> 1 (№ 14)	10,196	4,960	34,200	1729,56	[2]
С-ЛАС	<i>Pcca</i> (№ 54)	10,196	4,960	51,300	2594,35	[2]

Параметри гратки кристала LiNH₄SO₄ α-модифікації для політипів A, B та C

На рисунку 1.1 наведено проекцію кристалічної гратки кристала ЛАС αмодифікації основного А-політипу [2]. Структура побудована з шарів тетраедрів SO₄ і LiO₄, з'єднаних спільними гранями та вершинами, розташованими перпендикулярно до напрямку [001]. Сусідні шари пов'язані слабкими водневими зв'язками з N атомами NH₄ груп. Проте, на відміну від βмодифікації, ці структурні елементи в шарі, перпендикулярному до напрямку [001], можуть мати не тільки спільні вершини, але й ребра.



Рис. 1.1. Проекція структури кристалу LiNH₄SO₄ α-модифікації в площині *ас*.

1.1.2. Структура кристалів LiNH4SO4 β-модифікації

На відміну від α-модифікації, яка кристалізується за температури T = 293 К, βмодифікація ЛАС кристалізується за вищих температур. Кристали β-ЛАС належать до кристалічної групи зі загальною формулою LiM^ISO₄, де M = Rb, Cs, K, Na, NH₄. Кристалічна структура представників цієї групи характеризується рамкою шестиланкових кілець які складаються з тетраедрів SO₄ та LiO₄. На рис. 1.2. схематично показано послідовність структурних фазових переходів у β-ЛАС, LiRbSO₄ [6], LiKSO₄ [7] і LiCsSO₄ [8] за атмосферного тиску. Варто зазначити, що зміна катіона в кристалі викликає різкі зміни в послідовності фазових переходів. Механізм фазового переходу цих кристалів пов'язаний з динамікою та орієнтацією тетраедрів SO₄, а Me^I визначає характер фазового переходу.

β-поліморфна модифікація кристала ЛАС зазнає послідовності фазових переходів: з параелектричної фази І в сегнетоелектричну фазу II та в сегнетоеластичні фази III і IV.



Рис. 1.2. Послідовність фазових переходів у кристалах групи ABSO₄.



Параелектрична фаза I, яка існує вище 462 К, характеризується орторомбічною симетрією з просторовою групою *Ртсп* [9] і є прототипною фазою для сегнетоелектричної (II) та сенгетоеластичної (III) фаз. Структура є тридимітоподібного типу: кожен тетраедр SO₄ з'єднаний усіма своїми вершинами з тетраедрами LiO₄ (і навпаки), утворюючи псевдогексагональні кільця перпендикулярні до напрямку с. Половина тетраедрів повернуті вершинами вгору вздовж осі с, тоді як інші три, які утворюють другу половину кільця, повернута вершинами донизу. Окремі шари з'єднуються між собою паралельно до осі с, шляхом з'єднання тетраедрів одного шару, які повернуті вершинами тетраедрами повернутими донизу, 3 вершинами вгору. розташованими в наступному шарі, і так далі. Групи NH₄ розташовані приблизно центрах міжшарових y великих порожнин, утворених

шестиланковими кільцями (рис. 1.3.) [10]. У параелектричній фазі I [11] тетраедр SO₄ статистично займає дві еквівалентні рівноймовірні позиції, пов'язані між собою дією оператора дзеркального відбивання. У параелектричній конфігурації SO_4 повернуті фазі лві навколо псевдогексагональної осі на 22°. При перетворенні параелектричної фази у сегнетоелектричну, групи SO₄ стають упорядкованими в одній з цих конфігурацій з ймовірністю 0,9 (операція дзеркальної симетрії зникає). Виявлено, що значення потенційного бар'єра між двома конфігураціями тетраедрів SO₄ становить 1,2 $k_B T_c$ [11]. Це вказує на те, що $\Phi\Pi$ типу лад-безлад, пов'язаний із конфігурацією тетраедрів SO₄.



Рис. 1.3. Проекція структури кристала β-ЛАС у сегнетоелектричній фазі II вздовж осі *a*.

Кристал β-ЛАС за кімнатної температури має орторомбічну симетрію з просторовою групою $Pc2_1n$ [12, 13]. Параметри гратки кристала β-ЛАС становлять: a = 9,140 Å, b = 5,280 Å i c = 8,786 Å. Кристал проявляє сегнетоелектричні властивості вздовж осі b. Тетраедричні групи SO₄ мають симетрію C_{2h} з двома довгими та двома короткими зв'язками S-O [14]. Водневі зв'язки беруть участь у двох слабких (N···O довжина 0,321 нм при 298 K) та двох міцних зв'язках (N···O довжина 0,2884 нм) з атомами кисню. Слабкі водневі зв'язки також відповідають коротким довжинам Li-O. За температури T = 283 K у кристалі відбувається структурний ФП у фазу з моноклінною симетрію з просторовою групою $P2_{1/c}$. При цьому перетворенні відбувається подвоєння елементарної комірки вздовж орторомбічної осі c [13, 15, 16]. Атомні конфігурації у верхній частині подвоєної елементної комірки, при $\frac{1}{2} < c < 1$, дзеркально відображені площиною в нижній частині, перпендикулярною до осі b.

ХRD дослідження структури кристалів дозволило виявити перехід за температури від 27 К до 28 К до фази IV з симетрією C1c1 та чотирикутною основною ґраткою [16]. Дослідження термічного розширення [17] виявило незвичну температурну залежність параметра ґратки c (зменшується з плоского максимуму від 393 К до точки Кюрі, а потім спостерігається розрив). Параметри гратки a і b збільшуються з температурою, а потім зазнають різкого стрибка за температури T_1 . Також виявлена аномальна поведінка коефіцієнта $\eta = (c / b) - \sqrt{3}$, який описує орторомбічне відхилення від псевдогексагональної структури в сегнетоелектрично-параелектричному діапазоні ФП. Коефіцієнт $\eta = 0$ за температури T = 3,8 К, нижче T_1 є від'ємним, а вище T_1 – додатнім.

Встановлено кореляцію між наявністю політипів у кристалі α-ЛАС і температурами ФП [18]. Х-променеві дослідження монокристалічних пластинок (001) показали наявність великої кількості рефлексів.

1.2. Утворення кристалів α- та β-модифікації та α→β перетворення

1.2.1. Вплив умов вирощування на кристали LiNH4SO4

Дослідження кристалізації в системі (NH₄)₂SO₄ – Li₂SO₄ – H₂O нееквімолярних розчинів, коли початкове співвідношення [(NH₄)₂SO₄]/

[Li₂SO₄] розчину вище за 1, але нижче, ніж у евтектичній точці *b* потрійної діаграми [19] показало, що спочатку кристалізується β-LiNH₄SO₄, а згодом (NH₄)₂SO₄. На рис. 1.4 зображена ізотерма розчинності потрійної системи Li₂SO₄ – (NH₄)₂SO₄ – H₂O за температури T = 30°C з утворенням конгруентно розчинної хімічної сполуки (насичений розчин має таке ж співвідношення іонів як і вихідна речовина) [20, 21].



Рис. 1.4. Система Li_2SO_4 - (NH₄)₂SO₄ - H₂O за температури $T = 30^{\circ}C$.

Дослідження умов росту кристала β-модифікації за температури 50°C показало, що при стехіометричному співвідношенні 1:1 солей амоніюсульфату та літію-сульфату утворюються кристали β-ЛАС [19].

Для визначення умов утворення монокристалів ЛАС різних модифікацій проведено п'ять кристалізацій з розчину за різних умов та температур: 281, 283, 293 та 303 К [18]. За температур 281 та 283 К кристалізація відбувалась шляхом спонтанного росту без перемішування розчину (кристалізації 1 та 2). За температур 293 і 303 К (кристалізації 3–5) відбувався повільний ріст з перемішуванням розчину. Встановлено, що кристали, які виросли в різних модифікаціях легко можна розрізнити за габітусом. Виявлено, що для α-модифікації характерними є прямокутні пластинки з ідеальною площиною

спайності (001), які в процесі подальшого росту перетворюються в шестигранники з кутом рівним 90°. Кристали β-модифікації мають вигляд шестигранних призм (рис. 1.5).



Рис. 1.5. Габітус кристалів LiNH₄SO₄: а) – α-модифікація; б) – β-модифікація.

За температур 281 та 283 К утворюються лише кристали α-модифікації, тоді як за температури 293 К отримання зразків у тій чи іншій модифікації є рівноймовірним. Під час росту за температури 303 К утворюються кристали ЛАС тільки у β-модифікації. На рис. 1.5. вказане розташування осей відповідно до граней росту.

1.2.2. Кінетика α→β фазового переходу

Структура α -ЛАС є нестійкою і при нагріванні вона переходить у β модифікацію [18]. Виявлено, що кристали, отримані шляхом спонтанної кристалізації без перемішування розчину за температур 281 та 293 К і поміщені в суху атмосферу кімнати зазнають $\alpha \rightarrow \beta$ ФП. Для кристалів, отриманих шляхом повільної кристалізації з перемішуванням розчину, такі перетворення не спостерігаються. Також $\alpha \rightarrow \beta$ ФП не спостерігається для кристалів, вирощених за будь-яких умов, якщо після росту їх помістити у герметичну посудину і витримати протягом певного часу. Такі кристали не тільки не зазнають ФП за кімнатної температури, але і добре зберігаються в сухій атмосфері.



Рис. 1.6. Дослідження зрізу α -ЛАС в поляризованому світлі. а) – T = 293 К, зразок добре погасає; б) – T = 446 К, погасання немає; в) – T = 446 К, витримка 35 хв, утворилась область β -фази.

На рис. 1.6 зображені результати спостереження тонкого зрізу (001) кристала α -ЛАС за допомогою поляризаційного мікроскопа в режимі нагрівання. За кімнатної температури зразок прозорий і добре погасає (рис. 1.6., а). Близько 440 К його погасання стає нерівномірним, а за температури 446 К – зникає, і зразок набуває строкато-сірого забарвлення, що створює враження оптичної ізотропності. Строкатість зумовлена існуванням в зразку малих областей з розмірами порядку декількох мікрон, які погасають за різних кутів повороту пластинки (рис.1.6, б). Після витримки близько 30 хв в ізотермічному режимі деякі з них починають швидко розростатись (рис. 1.6, в), і перетворюються в прозорі, добре погасаючі області β -ЛАС. Розташування оптичних індикатрис вказує на те, що орієнтація кристалографічних напрямків в них ніяк не пов'язана з попередніми напрямками α -фази.

На рис. 1.7. зображені температурні залежності двопроменезаломлення ($\Delta n_c = (n_a - n_b)$) кристала ЛАС для різних модифікацій. Двопроменезаломлення вимірювалось на сколах кристала (001), які відповідають параметру ґратки c = 17,01 Å методом компенсатора Берека з точністю 10⁻⁵ і компенсатора Сенармона з чутливістю не нижче 10⁻⁷. Крива 1 наведена для порівняння і показує залежність $\Delta n_c(T)$ для кристалу β-ЛАС [18, 22]. Результати вимірювань $\Delta n_c(T)$ на двох зразках α -ЛАС зображені кривою 2. Можна помітити, що $\Delta n_c(T)$ для різних модифікацій в напрямках [001] має різні знаки. Для β -ЛАС $n_a > n_b$ [23], тоді як для α -ЛАС $n_a < n_b$. $\Delta n_c(T)$ для α -ЛАС має лінійну температурну залежність в області 250 – 440 К.



Рис. 1.7. Температурна залежність двопроменезаломлення $\Delta n_c(T)$ кристала LiNH₄SO₄: 1 – β -модифікація, 2 – α -модифікація.

Нижче 250 К пряма плавно переходить в криву, не виявляючи особливої точки, яку можна було б прийняти за точку фазового переходу. Так зазвичай виглядають «хвости» двопроменезаломлення, пов'язані з передперехідними явищами (наприклад, в CsLiSO₄ [24]). Причиною відхилення $\Delta n_c(T)$ від лінійності може бути заморожування невеликої кількості міжшарової води, що призводить до макроскопічної деформації зразка.

Дослідження термодинамічних властивостей [18, 25] в діапазоні температур 150–370 К (низькотемпературний блок) та 340–550 К (високотемпературний блок) показали відсутність аномалій теплоємності за температур 250 К та 289 К, які відповідають температурам оборотних фазових переходів в α -ЛАС і β -ЛАС ($G_1 \rightarrow G_2$). Водночас виявлено аномалію теплоємності з максимумом за температури 341±2 К, зміна якої становить $\Delta H_{\alpha \to \beta} = 2400 \pm 300 \ Дж/моль.$

1.3. Фізичні властивості кристалів літій-амоній сульфату

1.3.1. Фізичні властивості кристалів літій-амоній сульфату α-модифікації

Раніше [26] проведено дослідження умов синтезу, структури і термічної стабільності політипів кристалів α -ЛАС, легованих рідкоземельними елементами (Ег³⁺ та Yb³⁺). Показано, що зі зменшенням іонного радіуса рідкоземельного елемента, який замінює іони амонію, утворюється більш шарувата структура. Встановлено, що часткове заміщення іонами Yb³⁺ призводить до виникнення двох нових кристалічних структур: α_1 - і α_2 - ЛАС, які належать до просторової групи *P*2₁/с (табл. 1.2) [27]. Леговані зразки α -політипу залишаються стабільними між 200 і 500 К.

Таблиця 1.2.

Параметри кристалічної структури α₁- і α₂-політипів кристала ЛАС, легованих іонами Yb³⁺ з концентраціями 2 та 4 мол.%.

Параметр	α ₁ -ЛАС + Yb 2 мол.%	α ₂ -ЛАС + Yb 4 мол.%		
Емпірична формула	$H_{3,940}LiN_{0,984}O_4SYb_{0,005}$	$H_{3,8430}LiN_{0,961}O_4SYb_{0,013}$		
Просторова група	$P2_{1}/c$	$P2_{1}/c$		
Температура, К	293	293		
<i>a</i> , <i>b</i> , <i>c</i> , Å	17,856, 5,005, 10,264	10,177, 5,106, 34,234		
β, °	106,46	90,20		
<i>V</i> , Å	880,2	1779		
Z	8	16		
ρ, г/см ⁻³	1,836	1,831		



Рис. 1.8. Зразки кристалів LiNH₄SO₄ з різною кристалічною формою: (а) та (б) – β-модифікація; (в) – α-модифікація кристала легованого Yb³⁺.

Для дослідження термічної стабільності легованих кристалів ЛАС проведено дослідження диференціальної скануючої калориметрії (DSC) монокристалів [26] (рис. 1.9). Виявлено, що у кристалі α -ЛАС з 0,7 мол.% Yb³⁺ ϵ аномалія, яка в режимі нагрівання знаходиться за температури 484,4 К. Цій особливості відповіда ϵ більш складний ФП, приріст ентальпії якого ($\Delta H = 59,9$ Дж/г) майже на порядок більший порівняно з ФП сегнетоелектрикпараелектрик у β-модифікації. Результати свідчать про відсутність ФП за низьких температур. З термічного аналізу встановлено, що



Рис. 1.9. Криві DSC отримані для монокристала: α-ЛАС Yb³⁺ 0,7 мол.%.

 $\alpha \to \beta \ \Phi \Pi \ \epsilon$ реконструктивним і незворотнім та має місце за високих температур [27].

Використовуючи XRD в температурних циклах 298 \rightarrow 548 \rightarrow 298 K, проведено глибший аналіз легованих кристалів α-ЛАС з Yb³⁺ 1,4 мол.%, Yb³⁺ 0,7 мол.% та Er³⁺ 0,6 мол.% (номінальна концентрація) [26]. Авторам не вдалось виявити структур, які відповідають α_1 - та α_2 -кристалам ЛАС.



Рис. 1.10. Температурна залежність параметрів гратки *a*, *b*, *c*, кута β, об'єму і концентраційного відсотка Yb 1,4 мол.% в α-ЛАС: в діапазоні 200–298 К (порожні символи), в діапазоні 298–548 К (замальовані символи для α-фази і наполовину замальовані для β-фази). Вертикальна штрихова лінія вказує сегнето-параелектричний ФП.

На рис. 1.10 зображено температурну залежність параметрів ґратки та концентрації розчину α- та β-політипів. При нагріванні кристала α-ЛАС з 0,6 мол.% домішки Er³⁺ спостерігається співіснування політипів (~38%) з сегнетоелектричним β-ЛАС до температури 448 К. Температурна залежність параметрів ґратки остаточно підтверджує ФП з α-ЛАС до параелектричного β-ЛАС.

1.3.2. Фізичні властивості кристалів LiNH4SO4 β-модифікації

Дослідження ядерного магнітного резонансу β-фази кристала ЛАС за високих тисків [28] виявило спотворення тетраедричних груп та структури фаз, яке не можна пояснити лише обертанням тетраедричних груп, яке має місце при ФП параелектрик-сегнетоелектрик. Тому ФП, напевно, є типу



Рис. 1.11. Доменна структура ЛАС у площині (101): а) E = 0; б) E = -2кВ см⁻¹ вздовж осі c; в) E = 0.

зміщення зі значною структурною деформацією, на відміну від сегнетоелектричного переходу [29, 30].

Виявлено утворення монодоменного стану піл лією електричного поля Е та після його зняття. Цікавим для кристала ЛАС є різке збільшення густини доменів після вимкнення поля Е за кімнатної температури протягом короткого часу (рис. 1.13 в). Це зумовлено тим, що кристал ЛАС "жорстким" € сегнетоелектриком кімнатної за температури з коерцетивним полем 51 кВ·см⁻¹ при 303 К [31].

Встановлено [32], що кристали ЛАС та дейтерованого ЛАС (ДЛАС) володіють смугоподібною доменною структурою з доменними стінками паралельними до орторомбічної осі *b*. Доменну структуру спостерігали за кімнатної температури за допомогою поляризаційного мікроскопа (рис. 1.12).

Доменну структуру у ЛАС та ДЛАС спостерігали лише на поверхні перпендикулярній до полярної осі *a*, а доменні смуги були паралельні до орторомбічної осі *b*.



Рис. 1.12. Доменна структура кристала ЛАС а) – без поля; б) – під дією поля; в) – доменна структура кристала ДЛАС при дією електричного поля 20 кВ/см та 20 Гц.

Для кристала ЛАС розраховані параметри твердості n, K_1, K_2 , в'язкість руйнування (K_c), індекс крихкості (B) та межа текучості (σ_v) [33-35] (табл. 1.3), а також пружні константи C_{ij} (табл. 1.4).

Таблиця 1.3.

Параметр	Значення				
N	1,93				
<i>К</i> ₁ , кг/мм	46,01				
<i>К</i> ₂ , кг/мм	33,35				
Твердість H_p , кг/мм ²	42,57				
Твердість H_p , кг/мм ²	29,77				
P_m	25				
P _s	50				
K_c , MHm ^{-3/2}	0,0655				
<i>B</i> , M ^{-1/2}	5,37.108				
σ _v , МПа	110,10				

Деякі фундаментальні параметри кристала LiNH₄SO₄ β-модифікації

Таблиця 1.4.

Джерело	C ₁₁	C ₂₂	C ₃₃	C ₄₄	C ₅₅	C ₆₆	C ₁₂	C ₁₃	C ₂₃
[36]	4,167	4,416	4,978	1,541	0,989	1,580	1,97	2,61	2,28
[37]	4,45	4,62	4,45	—	_	—	_	_	—
[38]	_	_	_	1,61	1,060	1,64	_	_	_
[39]	5,52	5,22	4,38	1,51	1,08	1,31	3,41	2,77	2,36

Модулі пружності C_{ij} (*i*, *j* = 1,2...6) кристала LiNH₄SO₄ β-модифікації

На рисунку 1.13 зображене лінійне термічне розширення кристала β-ЛАС [38]. Для напрямків *a* та *b* розширення є додатнім, тоді як для напрямку *c* – від'ємним.



Рис. 1.13. Лінійне термічне розширення $\Delta l/l$ кристала β -LiNH₄SO₄.

1.4. Оптичні властивості кристалів LiNH4SO4

1.4.1. Оптичні властивості кристалів LiNH4SO4 β-модифікації

Раніше головно для кристалів β-ЛАС досліджували вплив температури та легуючих домішок на оптичні властивості [37, 40, 41]. Так у роботі [40] у
неполяризованому світлі досліджено спектри пропускання кристалів ЛАС βмодифікації у спектральному (190–400 нм) та температурному (274 до 320 К) діапазонах. Встановлено, що коефіцієнт поглинання α задовільно описується наступним співвідношенням [42]:

$$\alpha \hbar \omega = B(\hbar \omega - E_{o}^{\text{OIT.}}), \qquad (1.1)$$

де *B* – параметр розупорядкування, що майже не залежить від енергії фотона [43], $E_g^{\text{опт.}}$ – ширина оптичної забороненої зони, $\hbar \omega$ – енергія фотона, $\omega = 2\pi v$ – циклічна частота, $\hbar = h/2\pi$ – приведена стала Планка, *n* показник, який характеризує процес оптичного поглинання. Для прямого дозволеного переходу n = 1/2, тоді як для прямого забороненого переходу n = 3/2; для непрямого дозволеного переходу n = 2 і, для непрямого забороненого переходу n = 3. Коефіцієнт поглинання α розраховано за формулою:

$$\alpha = -1 / d \ln(1/T), \qquad (1.2)$$

де d – товщина зразка, T – коефіцієнт пропускання. Залежність коефіцієнта поглинання від енергії фотона $\hbar \omega$ для чистого кристала β -ЛАС, уздовж полярної осі за різних температур наведена на рис. 1.14. Бачимо, що а збільшується зі зростанням енергії фотона $\hbar \omega$, і з наближенням до краю поглинання а швидко зростає.



Рис. 1.14. Залежність коефіцієнта поглинання α від енергії фотона для β-LiNH₄SO₄.

Відомо, що коефіцієнт поглинання α зв'язаний з енергією фотонів *ħ*ω за різних температур [44] так:

$$\alpha = \alpha_0 \exp\left\{\frac{\sigma(T)}{kT}(\hbar\omega - E_0)\right\},\tag{1.3}$$

де E_0 – параметр, що характеризує енергетичну щілину; α_0 – константа; $\sigma(T)$ – параметр крутизни, що характеризує розширення краю поглинання і залежить від температури. Співвідношення між ln(α) і $\hbar \omega$ за деякої постійної температури повинно утворювати пряму лінію. За різних температур між 274 і 320 К зі значень експоненціальної залежності α від $\hbar \omega$ в області 3,5 – 6,5 eB відповідно до правила Урбаха отримано сімейство прямих (рис. 1.15). Прямі лінії сходяться до точки з координатами α_0 і E_0 . Таблиця 1.5 містить значення α_0 і E_0 для чистих і легованих кристалів β-ЛАС. З таблиці бачимо, що легування кристалів ЛАС однаковою концентрацією Cu²⁺ або Co²⁺ призводить до зменшення α_0 і E_0 . Вплив є значним у випадку легування Co²⁺.



Рис. 1.15. Залежність ln(α) від енергії фотона для чистого кристала β-LiNH₄SO₄.

Відповідно до рівняння 1.3. [45] σ(T) залежить від температури і енергії фотона:

39

$$\sigma(T) = \sigma_0 \frac{2kT}{\hbar\omega_0} \operatorname{tgh}\left(\frac{\hbar\omega_0}{2kT}\right),\tag{1.4}$$

де – константа електрон-фононної взаємодії, $\hbar\omega_0$ – енергія оптичного фонона найбільш сильно зв'язаного з електроном (екситоном). Якщо розкласти tgh $\left(\frac{\hbar\omega_0}{2kT}\right)$ в степеневий ряд і взяти перші два доданки то отримуємо:

$$\sigma(T) = \sigma_0 \left(1 - \frac{1}{3} \left(\frac{\hbar \omega_0}{2kT} \right)^2 \right).$$
(1.5)

З графіка залежності $\sigma_0(T)$ від $1/T^2$ можна отримати значення σ_0 і $\hbar\omega_0$ (рис. 1.16). Видно, що кардинальні зміни в значеннях за температури ФП існують у випадку чистих і легованих Cu²⁺ кристалів. У разі легування Co²⁺ зміна при наближенні до T_c не така різка, як в двох інших випадках. До переходу залежність $\sigma \sim f(1/T^2)$ є прямою, з якої отримано значення і $\hbar\omega_0$ для трьох випадків (табл. 1.5).

Таблиця 1.5.

Кристал	α_0, cm^{-1}	E_0 , eB	σ_0	ћω₀, меВ
Чистий ЛАС	44,7	12	6,98·10 ⁻³	47,6
ЛАС + Cu^{2+}	24,5	9	17,59·10 ⁻³	36,3
ЛАС + Co ²⁺	13,5	7,2	16,58·10 ⁻³	49,9

Значення α_0 , E_0 , та $\hbar\omega_0$ для чистого та легованого кристалу β -LiNH₄SO₄

Проведено аналіз поглинання для визначення характеру оптичного переходу. Відповідно до степеневого рівняння (1.2), на рис. 1.17 показано залежності між $(\alpha\hbar\omega)^{1/2}$ і $\hbar\omega$, які мають вигляд прямих ліній. Визначено значення *n*, яке дорівнює 2, і підтверджує, що перехід є непрямим дозволеним.





Рис. 1.17. Відношення між $(\alpha h)^{1/2}$ та енергією фотона поблизу краю фундаментального поглинання для кристала β -ЛАС: а) – чистого; б) – з домішкою 5% Cu²⁺; в) – з домішкою 5% Co²⁺.

Значення ширини оптичної забороненої зони ($E_g^{\text{опт.}}$) і постійної *В* визначені з рис. 1.17 для чистих кристалів ЛАС β-модифікації та легованих Cu²⁺ або Co²⁺ за різних температур наведено на рис. 1.18. Значення E_g становлять 1,32, 1,29 і 0,87 еВ для чистого та легованих іонами Cu²⁺ і Co²⁺ кристалів відповідно, і вони різко змінюються під час ФП.

За температури переходу відбувається зміна в кристалічній ґратці, що призводить до деформації енергетичних смуг, які формують густину станів хвостів. Останні, водночас, змінюють спектри екситонів і процес поглинання.



Рис. 1.18. Температурна залежність ширини забороненої зони кристала β-ЛАС: а) – без домішок; б) – з домішкою 5% Co²⁺; в) – з домішкою 5% Co²⁺.

Окрім того, кристали β-ЛАС, леговані Cu²⁺ або Co²⁺, характеризуються великою концентрацією дефектів кристалічної гратки – вакансій, які хаотично розташовані в катіонній підґратці. Експоненціальну поведінку краю поглинання можна пояснити випадковими тепловими флуктуаціями енергії забороненої зони [46]. У цій моделі параметр крутизни пов'язаний з температурною залежністю енергетичної щілини співвідношенням

$$-\frac{dE_g}{dT} = \frac{3k}{\sigma}.$$
 (1.6)

Отримані результати наведено в таблиці 1.6.

Таблиця 1.6. Розраховані значення dE_g/dT для чистого та легованого кристалу β-LiNH₄SO₄

Кристал	На основі р-ня (1.7), eB К ⁻¹	На основі рис. 1.7, eB К ⁻¹		
		До ФП	Після ФП	
Чистий ЛАС	3,7.10-2	6,7.10-2	1,6.10-2	
ЛАС+Cu ²⁺	1,5.10-2	7,9.10-2	1,7.10-3	
ЛАС+Со ²⁺	1,6.10-2	11.10-2	1,2.10-2	

Для перевірки отриманих значень E_0 побудовано криві ізопоглинання (рис. 1.19). Бачимо, що всі лінії сходяться в одній точці, яка співпадає з величиною, отриманою з рис. 1.17. Таку ж поведінку виявлено для зразків з домішкою Cu²⁺ і Co²⁺.



Рис. 1.19. Температурна залежність параметра розупорядкування *B*: 1 – легованого Cu²⁺; 2 – легованого Co²⁺; 3 – чистого кристала β-LiNH₄SO₄.

У роботі [41] проведено спекроскопічний аналіз оптичного поглинання кристала β -ЛАС легованого іонами Cr³⁺ за кімнатної температури в ультрафіолетовій-видимій та ближній інфрачервоній ділянках спектра. На рисунку 1.20 наведено спектри поглинання кристала β -ЛАС, легованого іонами Cr³⁺. Спектри показують наявність двох інтенсивних смуг, розташованих при 19736 та 30630 см⁻¹ та сім слабо інтенсивних зон розташованих при 16,524, 18,386, 23,810, 25,000, 26,667, 33,003 та 38,139 см⁻¹. Дві інтенсивні смуги згадані вище, відповідають переходам ⁴A_{2g}(F) \rightarrow ⁴T_{2g}(F) та ⁴A_{2g}(F) \rightarrow ⁴T_{1g}(F), відповідно. Чотири слабкі смуги розташовані при 16,558, 18,374, 33,570 та 38,109 см⁻¹ призначені для спін-заборонених переходів з ⁴A_{2g}(F) на ²E_g(G), ²T^{1g}(G), ²A_{1g}(G) та ²T_{2g}(H) [47-49].



Рис. 1.20. Спектр оптичного поглинання літію-амонію сульфату, легованого іонами Cr³⁺ в діапазоні частот (а) – 195–325 нм та (б) – 325–925 нм за кімнатної температури.

Інтенсивні смуги v_1 при 19,736 см⁻¹ відповідають переходу ${}^{4}A_{2g}(F) \rightarrow {}^{4}T_{2g}(F)$, а смуги v_2 при 30,630 см⁻¹ відповідають переходу ${}^{4}A_{2g}(F) \rightarrow {}^{4}T_{1g}(F)$. Використовуючи співвідношення для параметра міжелектронного відштовхування *B* [50]

$$B = (2v_1^2 + v_2^2 - 3v_1v_2) / (15v_2 - 27v_1), \qquad (1.7)$$

встановлено, що $B = 908 \text{ см}^{-1} \epsilon$ дещо меншими за значення для вільного іона $\text{Cr}^{3+} (B_{\text{free}} = 918 \text{ см}^{-1})$ [51]. Порівняння двох значень показує, що *B* зменшене на 1,02% від B_{free} . Це зменшення є пов'язане з ковалентністю зв'язку. Отримані та розраховані позиції смуг наведені в таблиці 1.7.

Таблиця 1.7.

Експериментальні дані та аналіз спектра поглинання кристалів β-LiNH₄SO₄ легованих іонами Cr³⁺

Перехід з ⁴ A _{2g} (F)	Спостережуване положення смуг, нм	Спостережуване хвильове число, см ⁻¹	Розраховане хвильове число, см ⁻¹
$^{2}E_{g}(G)$	605,2	16,524	16,558
$^{2}T_{1g}(G)$	543,9	18,386	18,374
${}^{4}T_{2g}(F)$	506,7	19,736	19,736
_	420,0	23,810	_
_	400,0	25,000	_
_	375,0	26,667	_
${}^{4}T_{1g}(F)$	343,6	29,104	30,630
$^{2}A_{1g}(G)$	303,0	33,003	33,570
$^{2}T_{2g}(H)$	262,2	38,139	38,109

Методом призми отримано значення показника заломлення кристала β -ЛАС для довжини хвилі $\lambda = 632,8$ нм за кімнатної температури (T = 293 K): $n_x = 1,5024, n_y = 1,4937, n_z = 1,4947$ [37]. Дослідження показників заломлення для інших довжин хвиль є невідомими.

У температурному діапазоні 0 – 250 °С проведено дослідження зміни показників заломлення n_a та n_c кристалів β-ЛАС зі зміною температури [38]. Встановлено, що $n_a(T)$ та $n_c(T)$ в досліджуваному діапазоні температур монотонно зменшуються (рис. 1.21.). За температури приблизно 175 °С спостерігається аномалія показників заломлення, яка відповідає ФП з сегнетоелектричної в параелектричну фазу.



Рис. 1.21. Температурна залежність показника заломлення кристала β -LiNH₄SO₄: n_a (a) та n_c (б) для довжини хвилі $\lambda = 632,8$ нм.

Проведено вимірювання температурної залежності двопроменезаломлення $\Delta n_c = n_a - n_b$ для твердих розчинів Cs_x(NH₄)_{1-x}LiSO₄ з різною концентрацією цезію (рис. 1.22) [22]. Встановлено, що температури високотемпературного і низькотемпературного ФП суттєво знижуються зі збільшенням концентрації цезію [22].

Варто зазначити, що високотемпературний фазовий перехід не змінює характеру, а лише поступово знижується аномальна компонента Δn_c , що узгоджується з поведінкою ентальпії [22]. Вплив заміщення на температуру фазового переходу T_{02} є більш відчутний. Збільшення концентрації x призводить до збільшення стрибка двопроменезаломлення δn та температурного гістерезису ΔT_{02} : $\delta n \approx 10 \cdot 10^{-4}$ та $\Delta T_{02} = 2$ К при $x = 0, \delta n \approx 12 \cdot 10^{-4}$ та $\Delta T_{02} = 8,5$ К при x = 0,065, та $\delta n \approx 15 \cdot 10^{-4}$ і $\Delta T_{02} = 18$ К при x = 0,15. Нижче

температури T_{02} характерним є двійникування моноклінної фази $P2_1/c11$ [52] у площині (100) (a > 5,2 Å).



Рис. 1.22. Температурна залежність двопроменезаломлення Δn_c при нагріванні (світлі кільця та квадрати) та при охолодженні (темні кільця і квадрати) для зразків з різною концентрацією цезію x: 1 – 0, 2 – 0,065, 3 – 0,09, 4 – 0,35.

На рис. 1.23 показана температурна залежність аномальної компоненти двопроменезаломлення в діапазоні нижче температури T_{01} . Вона отримана шляхом віднімання лінійної залежності двопроменезаломлення (екстрапольованої з вихідної фази) з залежності, зображеної на рисунку 1.22.



Рис. 1.23. Температурна залежність аномальної компоненти $\delta(n_a - n_b)$ двопроменезаломлення у сегнетоелектричній фазі твердого розчину $Cs_x(NH_4)_{1-x}LiSO_4$ за різних концентрацій *x*: 1 – 0; 2 – 0,065; 3 – 0,09; 4 – 0,35.

Видно, що в діапазоні температур вище ФП на 5-10 К спостерігаються передперехідні ефекти [53], а також аномалія двопроменезаломлення, що супроводжує фазовий перехід, поступово зменшується зі збільшенням *x*.

1.5. Інфрачервоні спектри кристалів літій амоній сульфату

Результати інфрачервоної (ІЧ) та раманівської спектроскопії ЛАС [54, 55] припускають вільне обертання тетраедрів NH₄ в параелектричній фазі, тоді як за температури нижче *T*_c скелет Li – O – S відіграє основну роль.

Дослідження кристалу в далекій ІЧ ділянці спектру проводили за кімнатної температури на тонких плівках, що містять мікрокристалічний α- і β-ЛАС.



Рис. 1.24. Спектри пропускання в далекій інфрачервоній ділянці спектру за кімнатної температури: 1 – α-ЛАС; 2 – β-ЛАС.

IЧ спектр кристалів ЛАС зображено на рис. 1.24 [21]. Під час факторгрупового аналізу динаміки ґратки β -ЛАС кристалів виявлено, що вона має 4 формульні одиниці в елементарній комірці, які характеризуються 96 ІЧ активними модами: $32A_1+32B_1+32B_2$. Тетраедричні групи сульфату та амонію можна розглядати як молекулярні одиниці, які порівняно слабо зв'язані з граткою. Зі загальної кількості центральних мод, 54 є внутрішніми модами, що природно належать іонам сульфату і амонію, а решта – зовнішні обертові та трансляційні оптичні моди. Динаміка α -ЛАС з 8 формульними одиницями, які утворюють елементарну комірку, формується 192 ІЧ активними модами, 108 з яких внутрішні. Дві низькочастотні зовнішні моди при 95 та 125 см⁻¹ в α -ЛАС можна віднести до лібраційного та трансляційного рухів груп SO²⁻₄. У кристалі β -ЛАС спостерігається лише одна мода при 135 см⁻¹, яку також відносять до лібраційних коливань груп SO²⁻₄. Подібну картину виявлено для лібраційних та трансляційних рухів груп NH⁴₄ кристалів ЛАС α - та β -модифікацій: присутні дві моди коливань при 185 та 235 см⁻¹ в α -модифікації, і одна мода при 200 см⁻¹ в β -модифікації. Дві лібраційні і трансляційні моди обох SO²⁻₄ та NH⁴₄ груп в α -ЛАС обумовлені існуванням двох нееквівалентних позицій груп в ґратці α -модифікації.

Трансляційні моди іонів Li⁺ проявляються при 370, 430 та 455 см⁻¹ в α -ЛАС та при 395 та 420 см⁻¹ у β -ЛАС. Частоти зовнішніх фононних мод α та β -ЛАС отримані за кімнатної температури наведено в таблиці 1.9.



Рис. 1.25. IЧ спектри пропускання α-LiNH₄SO₄ за різних значень температури.

Температурну зміну IЧ спектрів α -ЛАС наведено на рис. 1.25. Бачимо, що зі зростанням температури спостерігається протяжне зникнення зовнішніх мод, які характеризують коливні рухи груп SO₄²⁻ та NH₄⁺ у кристалі α -ЛАС. Вище 350 К можна побачити лише зовнішні моди β -ЛАС. Це однозначно підтверджує той факт, що за температури 350 К має місце $\alpha \rightarrow \beta$ поліморфне перетворення.

Таблиці 1.9.

α-ЛАС	β-ЛАС	Тип коливань	
<i>v</i> , cm ⁻¹	v, cm^{-1}		
95	135	Пібрації та трансцяції SO^{2-}	
125	155	люраци та трансляци 504	
485	200		
235	200	люраци та трансляци тчи ₄	
370	395		
430	420	Трансляції Li+	
455	420		

Частоти (у см-1) зовнішніх фононних мод в α-ЛАС та β-ЛАС при 293 К

49

Результати та висновки до розділу 1

1. Проведено літературний огляд щодо фізичних властивостей та структури кристалів літій-амоній сульфату і показано, що вони можуть існувати у двох модифікаціях.

 Проаналізовано вплив умов вирощування на утворення кристалів αта β-модифікації та α→β перетворення. Розглянуто кінетику фазового переходу з α- в β-модифікацію.

3. Показано, що в літературі відомі лише значення показника заломлення кристала β -ЛАС для довжини хвилі $\lambda = 632,8$ нм. Відомості про спектральні залежності цих кристалів відсутні. Температурні дослідження показників заломлення кристалів β -ЛАС проводились для напрямків n_a та n_c в температурному діапазоні 0 – 250 °C.

4. Розглянуто ІЧ-спектри кристалу в далекій ІЧ ділянці спектру на тонких плівках, що містять мікрокристалічний α-ЛАС і β-ЛАС. Показано, що згідно фактор-групового аналізу, гратка кристалів β-ЛАС має 4 формульні одиниці в елементарній комірці, які характеризуються 96 ІЧ активними модами.

РОЗДІЛ 2

МЕТОДИКА ДОСЛІДЖЕННЯ ОПТИКО-ЕЛЕКТРОННИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ КРИСТАЛІВ Linh4SO4

2.1. Технологія вирощування кристалів LiNH4SO4 α- та β-модифікацій

Досліджувані у роботі кристали літій-амоній сульфату α -модифікації отримувались шляхом вирощування з водного розчину методом повільного випаровування розчинника при заданих умовах (сталої температури росту t_p , пересичення δ , pH середовища та гідростатичних умовах) [56]. В якості вихідних реагентів використано хімічно чисті солі сульфату літію (Li₂SO₄, CЛ) та сульфату-амонію ((NH₄)₂SO₄, CA) у молярному співвідношенні:

$$Li_2SO_4 + (NH_4)_2SO_4 + H_2O \rightarrow 2LiNH_4SO_4 + H_2O.$$

$$(2.1)$$

Вказані компоненти попередньо неодноразово перекристалізовували. Середня швидкість росту становила 0,1 ± 0,5 мм/добу. Впродовж 30-40 діб виростали оптично однорідні кристали α-ЛАС у вигляді пластинок, об'ємом приблизно 2-5 см³. Фотографія вирощеного кристала зображена на рис. 2.1, а.

Кристали ЛАС β-модифікації вирощували за температури 318 К. Температура контролювалась термостатом з точністю 0,5 К.

Для вирощування кристалів за температури вищої, ніж кімнатна використано установку, зображену на рис. 2.2. Вона складається зі скляного корпусу (посудини), на який монтовані інші елементи, а також системи керування і стабілізації температури. Цей корпус заповнений теплоносієм, який нагрівається за допомогою трубчастого електронагрівника (ТЕН).

Система керування і стабілізації температури у кристалізаторі побудована на базі мікроконтролерної схеми Atmega 8 на апаратній обчислювальній платформі для конструювання «Arduino UNO». Вимірювання температури здійснювалось цифровим датчиком DS18B20, який використовує інтерфейс «1 – Wire».

Для наших цілей використовувався датчик у гідро ізольованому корпусі, що дозволило безпосередньо вимірювати температуру теплоносія поблизу кювети з розчином солей, у якому відбувався ріст кристалів. Цей датчик дозволяє виміряти температуру в діапазоні від –55 до +125 °C.









Рис. 2.1. Фотографія кристала β-LiNH₄SO₄, вирощеного методом випаровування.



Рис. 2.2. Схема термостату для вирощування кристалів з водного розчину: 1 – двигун, 2 – соляний розчин; 3 – мішалка; 4 – кристал; 5 – датчик температури; 6 – ТЕН; 7 – теплоносій; 8 – блок регулювання і стабілізації температури.

Кристали β-ЛАС вирощувались впродовж 30-40 діб. У результаті отримано оптично однорідні, прозорі кристали об'ємом 2-2,5 см³. Вирощування проводилось зі спонтанно утворених зародків з псевдогексагональною морфологією. Отримані таким шляхом кристали мали відносно великі розміри та хорошу оптичну якість а також добре розвинену кристалографічну огранку. Фотографія вирощеного кристала ЛАС βмодифікації зображені на рис. 2.1 б.

2.2. Приготування зразків та їх орієнтація

На рис. 2.3 зображено вигляд кристалів α - та β -ЛАС та вказано розташування кристалографічних і кристалофізичних осей. У кристалах ромбічної сингонії кристалофізичні осі співпадають з осями симетрії оптичної індикатриси (N_g , N_m , N_p), а оптичні ж осі розташовуються, відповідно, під певними кутами, які визначаються температурою та довжиною світлової хвилі.



Рис. 2.3. Вигляд кристалів LiNH₄SO₄ α- та β-модифікації.

Зразки вирізались з великих монокристалів і орієнтувались відносно кристалофізичних осей за допомогою поляризаційного мікроскопа та за видом коноскопічних картин.

Чистоту поверхні і кількість створених під час обробки пошкоджень ми оцінювали за ступенем відбиття світлових хвиль. Для дослідження показників заломлення готувались тонкі зразки, товщиною 0,2 мм. У випадку вимірювання показників заломлення імерсійним методом на одному зразку можна провести вимір для двох перпендикулярних напрямків поляризації світла. Тому для двовісних кристалів необхідно вирізати два зразки у площині XY та XZ (або YZ). Для дослідження двопроменезаломлення необхідні зразки у вигляді паралелепіпеда з довжинами ребер приблизно 2-5 мм з високим ступенем паралельності граней. Для досліджень впливу зовнішніх тисків характерні розміри зразків становили 3-5 мм. Коноскопічні дослідження кристала, зокрема дослідження кута між оптичними осями потребують проходження через кристал розсіяного світла, тому грань в яку входить світловий пучок роблять матовою.

2.3. Вимірювання дисперсії та температурних змін показника заломлення

2.3.1. Вимірювання дисперсії показників заломлення імерсійним методом

Для спектральних та температурних досліджень дисперсії показника заломлення нами використано фотографічний та імерсійний методи Обреїмова [57], які дозволяють отримати значення показника заломлення в спектральному діапазоні 460-670 нм з точністю $\pm 2.10^{-4}$. Імерсійний метод Обреїмова грунтується на порівнянні показника заломлення досліджуваного матеріалу з показником заломлення рідини який є відомим, або легко може бути отриманим шляхом порівняння з використанням набору еталонів [57-59].

Вимірювання показників заломлення імерсійним методом проводились за допомогою приставки Обреїмова [60]. Досліджуваний кристал у вигляді підготовленого зразка з невідомим показником заломлення $n_{\kappa p}$ поміщається у імерсійну рідину, показник якої дорівнює n_p . За певної довжини хвилі світла, котре проходить через зразок, показники заломлення для кристала та рідини є рівними $n_p(\lambda) = n_{\kappa p}(\lambda)$ для певної поляризації світла. Критерієм рівності показників заломлення є наявність смужки Бекке [61, 62]. Показник заломлення імерсійної рідини вимірюють за допомогою рефрактометра ИРФ-23 (рис. 2.4), який дозволяє знайти граничне значення кута відхилення $\phi(\lambda_{\kappa p})$ променя світла за $\lambda_{\kappa p}$.



Рис. 2.4. Схема установки для вимірювання показників заломлення імерсійним методом Обреїмова: 1 – джерело світла; 2 – лінза; 3 – монохроматор; 4 – напівпрозоре дзеркало; 5 – рефрактометр; 6 – кювета; 7 – зразок; 8 – імерсійна рідина; 9 – окуляр.

У якості імерсійної рідини для визначення дисперсії показників заломлення кристала ЛАС використовувалась суміш α-монобромнафталіна (*n* =1,66) та чистої нафти (*n* = 1,46).

Фотографічний метод Обреїмова є ще одним методом вимірювання дисперсії показника заломлення у широкому температурно-спектральному діапазоні [60, 61]. Цей метод базується на вимірюванні різниці ходу променів. Експериментальна установка побудована на базі спектрографа ДФС-8 з дифракційною ґраткою 1200 штр/мм та роздільною здатністю ~0,2 нм/мм.

2.3.2. Методика вимірювання двопроменезаломлення кристалів

За великих різниць ходу використовують спектральний метод вимірювання двопроменезаломлення анізотропних матеріалів [57-59]. В основі методу лежить факт, що при проходженні світла через систему яка складається з поляризаторів, розташованого між ними кристала у положенні, встановленого діагональному перед вхідною шілиною спектрального приладу, у його фокальній площині буде спостерігатись інтерференційна картина [61, 62]. Для інтерференції можна записати наступне співвідношення яке визначає екстремуми:

$$\Delta = \Delta n d = k \lambda, \tag{2.2}$$

де Δ – різниця ходу променів, Δn – двопроменезаломлення, k – порядок інтерференційного екстремуму, λ – довжина світлової хвилі, d – товщина зразка. Зі зміною температури двопроменезаломлення кристала змінюється, тоді вираз (2.2) можна переписати наступним чином:

$$\Delta n(\lambda, T) = \frac{k\lambda}{d(T)}.$$
(2.3)

Експериментальна установка для вимірювання двоппроменезаломлення Δn_i та його температурних змін $\Delta n_i(\lambda, T)$ побудована на базі спектрографі ДФС-8 (2.5).



Рис. 2.5. Схема установки для виімрювання температурних змін двопроменезаломлення: 1 – джерело світла (лампа ДКСШ-1000); 2 – трьохлінзова система освітлення; 3 – поляризатори; 4 – електропіч; 5 – кристалічний зразок; 6 – аналізатор; 7 – спектральний прилад (дифракційний спектрограф ДФС-8).

інтерференційних Для встановлення порядку екстремумів використовують реперні точки $\Delta n_i(\lambda)$ отримані з показників заломлення визначених за допомогою інших експериментальних методів, наприклад імерсійного методу Обреїмова. Тоді знаючи лінійні розміри зразка d, визначене 3 експерименту різниця показників ЯК заломлення двопроменезаломлення ($\Delta n_i(\lambda) = n_i - n_i$) та довжину хвилі λ , що відповідає відповідному екстремуму, з виразу (2.2) можна легко визначити порядок інтерференції.

У випадку дослідження температурних змін двопроменезаломлення кристалів, спочатку нумерують інтерференційні екстремуми використовуючи методику описану вище для кімнатної температури. Нумерація екстремумів зберігається при зміні температури зразка. У відповідності з вищесказаним, знаючи порядок інтерференційного екстремуму а також зміни лінійних розмірів зразка з температурою $d_i(T)$ для напрямку проходження світла, користуючись виразом (2.10) можна отримати температурні зміни двопроменезаломлення $\Delta n(\lambda, T)$ кристала для усіх довжин хвилі.

У випадку існування в кристалі інверсії знаку двопроменезаломлення ($\Delta n_i(\lambda) = 0$), з метою встановлення порядку екстремумів інтерференційної картини проводять дослідження коноскопічної картини. Для цього кристал встановлюють між схрещеними поляризаторами в діагональне положення так, щоб коноскопічна картина від лазера знаходилась в центрі щілини спектрографа. Тоді змінюючи температуру визначаємо значення температури T_0 , за якого кристал стає одновісним для досліджуваної довжини λ_0 хвилі (у нашому випадку для 632,8 нм). Далі проводять дослідження за вказаною вище методикою з врахуванням того, що за температури T_0 для довжини хвилі λ_0 мінімум буде нульовим.

У випадку дослідження температурно-спектральної залежності ізотропної точки (яка відповідає нульовому екстремуму), на сам перед визначають координати (T_0 , λ_0). Тоді змінюючи температуру відстежують рух нульового екстремуму по спектру. Отримана таким чином залежність $\lambda_0(T)$ описуватиме температурно-спектральну залежність точки інверсії знаку двопроменезаломлення (ізотропної точки).

Для дослідження впливу механічного тиску на двопроменезаломення виготовлена спеціальна приставка до кріостата, що дозволяє стискати кристали за допомогою набору каліброваних вантажів (рис. 2.6). Вимірювання проводилось за зміною інтерференційної картини, реєстрованої описаним вище методом. Навантаження на кристал створювали за допомогою каліброваних вантажів, розміщених на площадці.

Під час дії механічного поля зміна двопроменезаломлення буде визначатись виразом:

$$\Delta n(\sigma) = k(\sigma) \cdot \lambda / d(\sigma), \qquad (2.4)$$

 Δn – величина двопроменезаломлення, k – порядок інтерференційної картини, λ – довжина світлової хвилі, d – товщина кристала в напрямі просвічування. При одночасній дії теплового і механічного полів двопроменезаломлення виражається співвідношенням:

$$\Delta n(T, \sigma) = k(T, \sigma) \cdot \lambda / d(T, \sigma).$$
(2.5)

59

Змінюючи один із параметрів T або σ при фіксованому іншому, по зміщенню порядків інтерференційної картини можна однозначно визначити температурну чи баричну залежність Δn .



Рис. 2.6. Схема установки для вимірювання впливу одновісного механічного тиску на двопроменезаломлюючі властивості кристалів на базі азотного кріостата: 1 – вузол передачі одновісного тиску, 2 – покажчик рівня азоту, 3 – штуцер для подачі азоту, 4 – вакуумний вентиль, 5 – вакуумна сорочка, 6 – азотний бак, 7 – робоча шахта, 8 – зовнішні та внутрішні вікна, 9 – кристалотримач, 10 – зразок.

2.4. Дослідження температурної залежності кута між оптичними осями

Для дослідження кута між оптичними осями, кристал попередньо орієнтують за допомогою поляризаційного мікроскопа так, щоб в полі зору був зріз, перпендикулярний до бісектриси гострого кута між оптичними осями. Кристал встановлюють у термостат між схрещеними ніколями в діагональне положення. При цьому на екрані отримуємо коноскопічну картину і орієнтуємо її так, щоб було видно вихід двох оптичних осей (рис. 2.7). Виміряємо лінійну відстань між оптичними осями 21 на екрані, змінюємо температуру зразка і фіксуємо зміну положення виходів оптичних осей. Температурну або спектральну залежність кута між оптичними осями визначають за наступним співвідношенням:

$$2V(T) = 2 \arcsin\frac{\sin E}{n_m(T)} = 2 \arcsin\left(\frac{l/L}{n_m(T)\sqrt{1+(l/L)^2}}\right),$$
(2.6)

де введено позначення, зрозумілі з рис.2.7, *n* (λ, *T*) – показник заломлення для променя, що поширюється вздовж оптичної осі.



Рис. 2.7. Схема для вимірювання спектральних та температурних залежностей кута між оптичними осями анізотропних кристалів.

Виходячи з аналізу вимірювання кута між оптичними осями можна відзначити наступне:

- точність вимірювання кута 2V становить 30';
- точність вимірювання $\Delta l_i / l_i$ (*T*) з використанням кварцового дилатометр $\pm 1.10^{-4}$.

2.5. Інтерференційний метод дослідження п'єзооптичного ефекту

Для вимірювання п'єзооптичних коефіцієнтів (ПОК) широко використовують інтерференцію променів світла, що пройшли систему поляризатор-кристал-аналізатор [63]. Для вимірювання використовують джерело світла неперервного спектру, (ксенонова лампа ДКСШ-1000), а для реєстрації положення інтерференційних мінімумів застосовують спектральний прилад (спектрограф ДФС-8).

Положення екстремумів інтерференційної картини у фокальній площині спектрального приладу змінюються під дією механічної напруги σ_m (рис. 2.8).



Рис. 2.8. Визначення різниці ходу за баричним зміщенням інтерференційних мінімумів.

Якщо прийняти до уваги, що різниця ходу променів задовольняє наступній умові:

$$\Delta n_k d_k = k \lambda_0 = (k+1)\lambda_1 = (k+2)\lambda_2 = \dots (k+n)\lambda_n, \qquad (2.7)$$

то при прикладанні до зразка одновісної напруги, яка дорівнює півхвильовій, то тоді вираз (2.7) набуде наступного вигляду:

$$\Delta n_k d_k = \left(k + \frac{1}{2}\right) \lambda_0' = \left(k + 1 + \frac{1}{2}\right) \lambda_1' = \left(k + 2 + \frac{1}{2}\right) \lambda_2' = \dots \left(k + n + \frac{1}{2}\right) \lambda_n'. \quad (2.8)$$

Також використання співвідношень (2.24) та (2.25) дозволяють виміряти дисперсію ПОК у широкій ділянці спектру.

У випадку коли півхвильову напругу не можна досягнути експериментально через низьку механічну міцність зразка, то її можна знайти інтерполяційним методом. Для цього використовують наступний вираз:

$$\sigma_m = \frac{\sigma_m l}{\Delta l} \frac{\sigma_m (\lambda_1 - \lambda_2)}{\lambda_1 - \lambda_1}, \qquad (2.9)$$

де Δl – величина зміщення інтерференційного екстремуму при σ_m , l – відстань між екстремумами, λ_1 – довжина хвилі, що відповідає інтерференційному максимуму, відповідно, λ_2 – довжина хвилі, що відповідає інтерференційному максимуму навантаженого зразка. Визначивши величини і напрямок зміщення інтерференційної картини (мінімумів) можна однозначно оцінити величину і знак індукованого двопроменезаломлення кристала.

2.6. Метод розрахунку електронної структури і густини станів

Розрахунки дисперсії енергетичних рівнів та пов'язаних з нею фізичних та хімічних характеристик кристалів ЛАС у цій роботі проведено в рамках теорії функціонала електронної густини (Density functional theory – DFT) [64, 65].

Теорія функціонала електронної густини стала вагомим кроком в напрямку розв'язання проблеми знаходження розв'язків ХВИЛЬОВОГО рівняння. Цей підхід дозволив звести задачу з розв'язку 3*N*-вимірного рівняння (до прикладу, опис 10 електронів вимагає 30 вимірів) до *N* окремих тривимірних рівнянь. Це дозволяє суттєво зменшити комп'ютерні затрати для практичного застосування методу до молекул, твердих тіл та матеріалів з кількістю атомів [67]. великою Для спрощення розв'язку задачі використовують ряд наближень. Одним з них є наближення Борна-Оппенгеймера. Розглядаючи структуру атомів можна легко зауважити, що маса ядр атомів є набагато більшою за масу електронів $m_{\text{nuclea}} >> m_{\text{electron}}$. Відомо, що частота коливання є обернено пропорційна до маси об'єкта, тому динаміка атомних ядр і електронів може бути розділена на швидкі негативно заряджені електрони та повільні позитивно заряджені ядра.

Незважаючи на те, що теорія функціоналу густини базується на класичній моделі Томаса-Фермі, її теоретичне обґрунтування було розвинене з формулюванням теорем Хоенберга-Кона [67-69]:

Теорема 1. Властивості основного стану багатоелектронної системи визначаються тільки електронною густиною, яка залежить від трьох координат. Ця теорема зводить задачу про опис багатоелектронної системи з N – електронів, яка має 3N – просторові координати до опису функціоналу електронної густини з трьома координатами n(x, y, z);

Теорема 2. Енергія електронної підсистеми записана як функціонал електронної густини має мінімум рівний енергії основного стану.

Друга теорема це варіаційний принцип квантової механіки, сформульований для функціонала густини (рис. 2.9).



Рис. 2.9. Схематичне зображення залежності енергії основного стану від електронної густини.

Основна ідея DFT полягає у заміні хвильової функції $\Psi(\mathbf{r})$ на електронну густину $n(\mathbf{r})$ [68]. Відтак, практична реалізація розрахунків стає значно простішою, що дозволяє проводити розрахунки для молекул та кристалів з великою кількістю атомів.

У DFT повна енергія системи виражається як функціонал електронної густини $E[n(\mathbf{r})]$. Цей функціонал може бути записаний як сума кількох

доданків: кінетична енергія електронів, $T[n(\mathbf{r})]$, енергія електронів у зовнішньому полі $V[n(\mathbf{r})]$ та енергія електрон-електронної взаємодії $V_{ee}[n(\mathbf{r})]$:

$$E[n(\mathbf{r})] = T[n(\mathbf{r})] + V[n(\mathbf{r})] + V_{ee}[n(\mathbf{r})]. \qquad (2.10)$$

Кінетична енергія може бути записана наступним чином:

$$T[n(\mathbf{r})] = -\sum_{i=1}^{N} \frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \Psi_i(\mathbf{r}), \qquad (2.11)$$

де \hbar – приведена стала Планка, ∇ – оператор Гамільтона. Серед цих доданків лише $V[n(\mathbf{r})]$ є відомим як точний функціонал електронної густини,

$$V[n(\mathbf{r})] = \int v(\mathbf{r})n(\mathbf{r})d\mathbf{r}, \qquad (2.12)$$

де $v(\mathbf{r})$ є мультиплікативний зовнішній потенціал, який діє на електрони. Для атомів, молекул та твердих тіл $v(\mathbf{r})$ є просто кулонівським потенціалом ядер з зарядом Z_A розташованим у точці \mathbf{R}_A :

$$v(\mathbf{r}) = -\sum_{A} \frac{Z_{A}}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_{A}|}.$$
(2.13)

Використовуючи рівняння (2.12), функціонал повної енергії (2.10) можна записати так:

$$E[n(\mathbf{r})] = F[n(\mathbf{r})] + \int v(\mathbf{r})n(\mathbf{r})d\mathbf{r}, \qquad (2.14)$$

де $F[n(\mathbf{r})] = T[n(\mathbf{r})] + V_{ee}[n(\mathbf{r})]$. Основний внесок у доданок $V_{ee}[n(\mathbf{r})]$ дає кластичне кулонівське електрон-електронне відштовхування

$$J[n(\mathbf{r})] = \frac{1}{2} \int d\mathbf{r} \int \frac{n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|}.$$
 (2.15)

Використовуючи рівняння (2.15), функціонал $F[n(\mathbf{r})]$ можна записати так:

$$F[n(\mathbf{r})] = T[n(\mathbf{r})] + J[n(\mathbf{r})]$$
 + не класичний доданк, (2.16)

де некласичний доданок описує квантовомеханічні ефекти електронного обміну та кореляції [70, 71]. Його вигляд є невідомим і він містить усі квантовомеханічні доданки. Функціонал $F[n(\mathbf{r})]$ є універсальним функціоналом, бо є однаковим для будь-якої хімічної системи. Вся інформація яка характеризує окрему систему міститься у зовнішньому потенціалі $v(\mathbf{r})$ забезпечуючи що число електронів N є сталим.

Вирішальна частина функціоналу $F[n(\mathbf{r})]$ є енергією електронелектронної взаємодії $V_{ee}[n(\mathbf{r})]$. Припустимо, що ми хочемо застосувати теорію Хохенберга-Кона до системи невзаємодіючих електронів, що рухаються в полі зовнішнього потенціалу $v(\mathbf{r})$. Для цієї системи (позначається індексом «s») багатоелектронне рівняння Шредінгера може бути точно розв'язане. Розв'язком є антисиметризований добуток орбіталей ϕ_i , який визначається з одночастинкового рівняння Шредінгера

$$\left[\frac{1}{2}\nabla^2 + v(\mathbf{r})\right]\phi_i(\mathbf{r}) = \varepsilon_i\phi_i(\mathbf{r}).$$
(2.17)

Оскільки електрони у цій фіктивній системі не взаємодіють, то доданок $V_{ee}[n(\mathbf{r})]$ зникає. Таким чином функціонал $F[n(\mathbf{r})]$ стає простішим:

$$F[n(\mathbf{r})] = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^{N} \left\langle \phi_i \left| \nabla^2 \right| \phi_i \right\rangle \equiv T_s[n(\mathbf{r})].$$
(2.18)

У теорії DFT припускають, що електрони не взаємодіють один з одним. У цій невзаємодіючій системі електронну густину записують як просту суму по набору квадратів невзаємодіючих орбіталей ϕ_i :

$$n(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^{N} |\phi_i(\mathbf{r})|^2 .$$
 (2.19)

У рівнянні (2.19) амплітуда (додатна чи від'ємна) кожної орбіталі є перетворена на додатну електронну густину. Якщо просумувати електронні густини по всьому простору, то отримують повне число усіх електронів *n*:

$$\int \rho(r)dr = n. \tag{2.20}$$

На основі цих міркувань Коном та Шемом сформульовано теореми, які повністю пов'язують електронну густину, зовнішню енергію, Гамільтоніан та хвильову функцію ϕ_i .

Формально, $T_s[n(\mathbf{r})]$ є функціоналом орбіталей ϕ_i . Однак, для невзаємодіючих систем $T_s[n(\mathbf{r})] = F_s[n(\mathbf{r})]$, що означає, що $T_s[n(\mathbf{r})]$ є універсальним функціоналом електронної густини $n(\mathbf{r})$. Для реальної (взаємодіючої) системи функціонал $T_s[n(\mathbf{r})]$ можна записати так:

$$F[n(\mathbf{r})] = T_s[n(\mathbf{r})] + J[n(\mathbf{r})] + E_{XC}[n(\mathbf{r})], \qquad (2.21)$$

де доданок $E_{XC}[n(\mathbf{r})]$ включає обмінну та кореляційну взаємодію. Функціонал $E_{XC}[n(\mathbf{r})]$ є невідомим. Формально цей доданок визначається виразом:

$$E_{XC}[n(\mathbf{r})] = F[n(\mathbf{r})] - T_s[n(\mathbf{r})] + J[n(\mathbf{r})]. \qquad (2.22)$$

Мінімілізація функціоналу повної енергії

$$E[n(\mathbf{r})] = T_s[n(\mathbf{r})] + \int v(\mathbf{r})n(\mathbf{r})d\mathbf{r} + \frac{1}{2}\int d\mathbf{r}\int \frac{n(\mathbf{r})n(\mathbf{r'})}{|\mathbf{r} - \mathbf{r'}|}d\mathbf{r'} + E_{xc}[n(\mathbf{r})], \quad (2.23)$$

по відношенню до $n(\mathbf{r})$ породжує набір одноелектронних рівнянь, відомих як рівняння Кона-Шема [67,68]

$$\left[\frac{1}{2}\nabla^2 + v_{KS}(\mathbf{r})\right]\phi_i(\mathbf{r}) = \varepsilon_i\phi_i(\mathbf{r}). \qquad (2.24)$$

Потенціал Кона-Шема $v_{\rm KS}(\mathbf{r})$ це ефективний оператор потенціальної енергії, визначений як функціональна похідна функціонала $E[n(\mathbf{r})] - T_s[n(\mathbf{r})]$. Це можна записати так:

$$\frac{\delta E}{\delta n} = \frac{\delta T_s}{\delta n} + \frac{\delta J}{\delta n} + \frac{\delta U_H}{\delta n} + \frac{\delta E_{XC}}{\delta n} = \frac{\delta T_s}{\delta n} + v + v_H + v_{XC}, \quad (2.25)$$

$$v_{KS}(\mathbf{r}) = v(\mathbf{r}) + v_{HXC}(\mathbf{r}), \qquad (2.26)$$

де $v(\mathbf{r})$ – потенціал ядер, а $v_{\text{HXC}}(\mathbf{r})$ – ефективний електронний Хартрі та обмінно-кореляційний потенціал. Параметр $v_{\text{HXC}}(\mathbf{r})$ підсумовує всі електронелектронні взаємодії реальних систем і може бути розділений на складові:

$$v_{\text{HXC}}(\mathbf{r}) = v_H(\mathbf{r}) + v_{\text{XC}}(\mathbf{r}), \qquad (2.27)$$

де потенціал Хартрі v_H є функціональною похідною функціоналу електростатичного відштовхування $J[n(\mathbf{r})]$:

$$v_H(\mathbf{r}) = \int \frac{n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}' - \mathbf{r}|} d\mathbf{r}', \qquad (2.28)$$

і обмінно-кореляційний потенціал v_{XC} є функціональною похідною обміннокореляційного функціоналу $E_{XC}[n(\mathbf{r})]$

$$v_{XC}(\mathbf{r}) = \frac{\delta E_{XC}[n(\mathbf{r})]}{\delta n(\mathbf{r})}.$$
(2.29)

Існує велика кількість обмінно-кореляційних функціоналів, розроблених різними вторами з метою якнайкраще узгодити результати розрахунків з наявними експериментальними даними. До найпоширеніших функціоналів відносять наближення локальної густини (local density approximation – LDA [72]) та узагальнене градієнтне наближення (generalized gradient approximation – GGA [73]). LDA функціонал бере до уваги лише електронну густину в точці, і записується так:

$$E_{XC}^{LDA}[n(\mathbf{r})] = \int \mathcal{E}_{XC}[n(\mathbf{r})]n(\mathbf{r})d\mathbf{r}, \qquad (2.30)$$

де ε_{xc} – відповідна обмінно-кореляційна густина енергії однорідного електронного газу для густини *n*. Густина енергії визначається параметризацією моделювання електронного газу методом квантового Монте-Карло. Це наближення дає хороші результати, але має низку недоліків, такі як заниження довжини зв'язків та енергії когезії, недооцінка ширини забороненої зони тощо.

Іншим найпростішим наближенням для опису обмінно-кореляційної взаємодії електронів є метод GGA. У цьому наближенні обмінно-кореляційний функціонал залежить не тільки від густини, а й від її першої просторової похідної:

$$E_{XC}^{GGA}[n(\mathbf{r})] = \int \mathcal{E}_{XC}[n(\mathbf{r}), \nabla n(\mathbf{r})]n(\mathbf{r})d\mathbf{r}.$$
(2.31)

Таким чином, GGA функціонал враховує не лише густину в точці (є локальним як і LDA), але бере до уваги поведінку цієї густини в точці.

Наближення GGA часто виправляє більшість недоліків LDA, наприклад таких як заниження довжин зв'язків, недооцінка ширини забороненої щілини, тощо.

Часто, для розрахунків використовують і інший клас функціоналів, які називаються гібридними [74]. Для прикладу, популярний обміннокореляційний функціонал B3LYP (Becke, three-parameter, Lee-Yang-Parr) виглядає наступним чином [65, 75]:

$$E_{XC}^{B3LYP}[n(\mathbf{r})] = E_X^{LDA} + a_0(E_X^{HF} - E_X^{LDA}) + a_X(E_X^{GGA} - E_X^{LDA}) + E_C^{LDA} + a_C(E_C^{GGA} - E_C^{LDA}), \qquad (2.32)$$

де $a_0 = 0,20, a_X = 0,72$ та $a_C = 0,81, E_X^{GGA} E_C^{GGA}$ – узагальнене градієнтне наближення: обмінний функціонал Беке 88 [70] та кореляційний функціонал Лі, Янга та Парра [74] для B3LYP, E_X^{LDA}, E_C^{LDA} – наближення локальної густини Воско-Вілк-Нузера (VWN) для опису кореляцій [71]. Гібридні функціонали часто вирішують проблеми недооцінки ширини забороненої щілини, але потребують значно більших ресурсів, що призводить до важкості застосування цього функціоналу до системи з багатьма частинками.

Кон та Шем знайшли спосіб як можна практично отримати електронну густин $n(\mathbf{r})$ основного стану системи і розробили схему. Суть цього методу полягає на самоузгодженому знаходженні електронної густини основного стану шляхом розв'язання системи рівнянь Кона-Шема (блок-схема представлена на рис. 2.10).

Самоузгоджену процедуру можна описати наступним чином. На першому кроці задають стартову (пробну) електронну густину $n_0(\mathbf{r})$ та будують $v_{\rm KS}$. На другому кроці підставляють густину в гамільтоніан та розв'язують рівняння (2.24). Розв'язання рівняння дає нові одноелектронні функції ϕ_i , з яких на третьому кроці шукають нову електронну густину. На четвертому кроці перевіряють чи електронна густина не відрізняється від початкової ($|n_0(\mathbf{r}) - n(\mathbf{r})| < \varepsilon$, де ε – критерій збіжності процесу самоузгодження), чи електронна густина відповідає основному стану. У випадку, коли критерій циклу не виконується, отриману електронну густину підставляють у другий крок циклу і процес повторюють доки не буде виконуватись умова. Якщо є основний стан електронної системи, то легко можна розрахувати сили, що діють на іони, електронну структуру, оптичні, термодинамічні та інші властивості системи.



Рис. 2.10. Блок-схема перебігу типового обрахунку в рамках DFT з використанням формалізму Кона-Шема.

2.7. Дослідження кристалічної структури кристалів LiNH4SO4

Для Х-променевих порошкових дифрактометричних досліджень монокристал обережно розтирали в агатовій ступці у порошок, який потім наносили рівномірним шаром на полімерну плівку, поміщали у кювету та фіксували іншою плівкою.

Масиви експериментальних інтенсивностей та кутів відбивання від досліджуваних зразків отримано на автоматичному дифрактометрі STOE STADI Р (виробник фірма "STOE & Cie GmbH", Німеччина) з лінійним позиційно-прецизійним детектором PSD за схемою модифікованої геометрії Гіньє. Використано метод проходження (джерело – Си $K\alpha_1$ на випромінювання; детектор – увігнутий Ge-монохроматор (111) типу Іоганна; сканування – $2\theta/\omega$; інтервал кутів 2θ 10,000 $\leq 2\theta \leq 110,305$ °2 θ з кроком 0,015 °20; крок детектора 0,480 °20; час сканування в кроці 275-350 с; температура під час сканування $T = 23.0\pm0.5$ °C; U = 40 кВ; I = 37 мА). Первинну обробку експериментальних дифракційних масивів, розрахунок теоретичних дифрактограм, індексування параметрів елементарних комірок проводили за допомогою пакету програм STOE WinXPOW [76] та PowderCell порівняння рентгенівських профілів, [77] методом одержаних 3 експериментальних дифрактограм, між собою та з теоретичними або експериментальними дифрактограмами наявними фаз можливих досліджуваної системи.

Кристалічну структуру в ізотропному наближенні для параметрів зміщення атомів уточнено методом Рітвельда [78] з використанням функції профілю *pseudoVoigt* за допомогою програми Win CSD [79].

2.8. Методика дослідження XPS та XES спектрів кристалів LiNH4SO4

За допомогою Х-променевої фотоелектронної спектроскопії (XPS) записували спектри внутрішніх (остовних) та зовнішніх валентних рівнів кристалів ЛАС. Також для досліджуваного кристала додатково проведено вимірювання Х-променевих емісійних спектрів (XES) О Ка та N Ка смуги (K \rightarrow L_{II, III} переходи), що характеризують енергетичний розподіл О 2р та N 2р станів, відповідно. Спектри валентних та остовних рівнів кристала ЛАС отримані з використанням приладу UHV-Analysis-System (рис. 2.11.), який був розроблений та сконструйований компанією SPECS Surface Nano Analysis, (Берлін, Німеччина). Ця система обладнана напівсферичним аналізатором PHOIBOS 150.



Рис. 2.11. Вигляд установки UHV-Analysis-System для дослідження XPS та XES спектрів.

Залишковий тиск у операційній камері системи під час запису XPS спектрів $7 \cdot 10^{-10}$ меншим мбар. XPS спектри збуджували джерелом був за випромінювання Mg K α (*E* = 1253,6 eB). Спектри збудження записували за сталої енергії проходження, яка дорівнювала 30 еВ. Енергетичну шкалу спектрометра калібрували за смугами Au 4f_{7/2} та Cu 2p_{3/2} чистих еталонних зразків золота та міді, енергії зв'язку яких дорівнювали 84,00±0,05 eB та 932,66±0,05 eB, відповідно, по відношенню до енергії Фермі, E_F. Зарядові ефекти враховували встановленням енергії зв'язку для С 1s ліній XPS спектрів адсорбованих на поверхні кристала гідрокарбонатів, яка дорівнює 284,6 еВ, подібно для напівпровідникових та діелектричних матеріалів, які містять кисень [80-82]. Точність визначення енергії зв'язку становила $\pm 0,05$ eB, а спектральна роздільна здатність ~0,4 eB. Для очищення поверхні від адсорбованих гідрокарбонатів та дослідження впливу бомбардування

поверхні іонами Ar⁺ середньої енергії на XPS спектри валентних та остовних рівнів кристалів ЛАС, їх поверхню бомбардували пучком іонів Ar⁺ (E = 3,0 кеВ, впродовж ~5 хв., за фіксованої густини іонного струму 14 мкА/см²). Аналогічну методику використано раніше для подібних досліджень багатьох кисневмісних кристалів [83-85].

Методика запису XES спектрів О Ка та N Ка смуг (К \rightarrow L_{II,III} перехід), які містять інформацію про енергетичний розподілу О 2р та N 2р станів, відповідно, була подібною до раніше детально описаної у [86]. Отож, XES O(N) Ка смуги були записані з використанням RSM-500 спектрометра, який обладнаний дифракційною ґраткою (600 штрихів/мм, радіус кривизни R = 6026 мм). У якості детектора використано вторинний електронний помножувач VEU-6 з CsI фотокатодом. Для збудження XES O (N) Ка смуг кристалів ЛАС α - та β -модифікацій використано електронну гармату спектрометра ($U_a = 5,0$ кВ та $I_a = 1,5$ мА). Енергетичні розраховані розділення ΔE_{min} спектрометра RSM-500 при вимірюванні XES N Ка та O Ка смуг, дорівнювали 0,2 та 0,25 еВ, відповідно.
Результати та висновки до розділу 2

1. Змонтовано установку для вирощування кристалів із розчину солей методом повільного випаровування розчинника за кімнатної та вищих за кімнатну температур. Вирощено оптично-якісні, прозорі монокристали LiNH₄SO₄ α- та β-модифікації.

2. Освоєно методику дослідження електронної структури кристалів у рамках теорії функціоналу електронної густини, розрахунку оптичних спектрів та густини станів, та розподілу електронної густини.

3. Наведено основні аспекти експериментального вивчення рентгенівських фотоелектронних, рентгенівських емісійних спектрів кристалів.

4. Описано методи дослідження температурно-спектральних залежностей показників заломлення, двопроменезаломлення, кута між оптичними осями коноскопічним методом, п'єзооптичних властивостей, дослідження кристалічної структури кристалів ЛАС та вплив на них одновісних механічних тисків.

РОЗДІЛ З

РЕФРАКТИВНІ ПАРАМЕТРИ МЕХАНІЧНО ВІЛЬНИХ КРИСТАЛІВ LiNH4SO4 α-TA β-MOДИΦІКАЦІЇ

3.1. Дослідження структури та ідентифікація вирощених зразків LiNH4SO4

3.1.1. Перевірка структури вирощених кристалів α- та β-LiNH4SO4

З метою ідентифікації вирощених кристалів проведено дослідження дифракції Х-променів. Зразки підготовлені у вигляді білого порошку. Отримані дифрактограми мали наступні параметри. Вимірювання проводили в діапазоні кутів від 5,0° до 103,865° з кроком 0,015°. Запис дифрактограми проводився зі швидкістю 400 с/крок. У випадку кристала α-модифікації нами отримано $I_{\text{max}} = 36326$ рефлексів, тоді як для β-модифікації $I_{\text{max}} = 66537$. У якості джерела випромінювання використано Cu Kα-перехід з $\lambda = 1,54060$ Å за напруги 40 кВ та струмі 35 мА. Вимірювання проведено за температури 23,8 °C для кристала α-ЛАС та 24,0 °C для кристала β-ЛАС.

На рис. 3.1 показано дифрактограму кристала ЛАС α-модифікації. З рисунку видно, що отримана дифрактограма є хорошої якості.



Рис. 3.1. Дифрактограма кристала літій-амоній сульфату α-модифікації.

3 отриманих дифрактограм експериментально використовуючи програму Win CSD [77], уточнено параметри кристалічної структури: параметри гратки та координати атомів. Уточнення здійснювалось методом Рітвельда. Під час уточнення враховано такі параметри як асиметрія піків, поглинання, текстура, зсув тощо. Встановлено, що вирощений кристал належить до орторомбічної сингонії з просторовою групою Pca2₁ (№29) з чотирма операторами симетрії: (+x, +y, +z); (1/2 - x, +y, 1/2 + z); (1/2 + x, -y, -y, -y); (1/2 + x, -y); (-x, -y, 1/2 + z). З рисунку видно, що на експериментальній дифрактограмі відсутні будь-які додаткові піки, які не співпадають з теоретичними розрахунками. Це свідчить про те, що у даному кристалі відсутні домішки інших елементів, а також інших кристалічних фаз. Параметри гратки уточненої структури дорівнюють: a = 10,2050(3) Å, b =4,9958(2) Å, c = 17,1073(7) Å, об'єм V = 872,17(8) Å³, Z = 8. Розрахована густина кристала становить $\rho = 1,8436(2)$ г/см³. Елементарна комірка містить 88 атомів. Виявлено, що отриманий порошкоподібний зразок має переважаючий напрямок орієнтації мікрокристаликів. Встановлено, що вісь текстури є [001] і параметр текстури становить 1,58 (2). Таким чином, у кристалі α-ЛАС текстура відповідає площинам, які співпадають з шарами у кристалі. Відносні координати атомів та теплові параметри кристала α-ЛАС наведено у таблиці 3.1.

На рис. 3.2 наведено дифрактограму для кристала β-ЛАС. Як видно з рисунку отримана дифрактограма також хорошої якості. Використовуючи програму Win CSD, проведено уточнення кристалічної структури. З дифрактограми видно, що для кристала β-ЛАС, які у випадку кристала α-ЛАС, також відсутні експериментальні піки, які не відповідають теоретичним положенням рефлексів, отриманих за допомогою програми.

Встановлено, що досліджувані зразки належать до орторомбічної сингонії та мають просторову групу симетрії *Pna*2₁ (№ 33).

Координати атомів та температурні параметри для уточненої структури кристала α-ЛАС

Атом	x/a	y/b	z/c	B(is/eq)
S 1	0,2289(2)	-0,0114(5)	0,0987(2)	1,12(8)
S2	0,4777(2)	0,5101(6)	0,3997(2)	1,09(8)
01	0,2354(6)	-0,3266(10)	0,0838(4)	2,5(3)
O2	0,2902(6)	0,0606(11)	0,0367(4)	1,8(3)
O3	0,2818(6)	0,0129(13)	0,1719(4)	1,4(3)
O4	0,0960(5)	0,0163(11)	0,0878(4)	1,4(2)
O5	0,4923(6)	0,8186(10)	0,4107(4)	2,5(3)
O6	0,5462(6)	0,4527(13)	0,4637(4)	1,7(3)
07	0,5270(6)	0,5021(15)	0,3226(3)	1,5(2)
08	0,3450(5)	0,4978(12)	0,4042(4)	1,4(2)
Li1	0,4933(15)	0,008(5)	0,0046(10)	1,3(6)
Li2	0,2304(15)	0,491(4)	0,4948(10)	1,1(6)
N1	0,2241(7)	0,0112(11)	0,3285(4)	0,9(3)
N2	0,4757(7)	0,511(3)	0,1749(4)	1,0(3)
H1	0,263(8)	-0,175(11)	0,359(4)	1,000
H2	0,262(8)	0,072(10)	0,356(4)	1,000
H3	0,147(6)	-0,029(12)	0,357(4)	1,000
H4	0,195(7)	0,033(12)	0,290(4)	1,000
H5	0,510(7)	0,428(14)	0,126(4)	1,000
H6	0,492(8)	0,555(16)	0,149(4)	1,000
H7	0,410(6)	0,481(19)	0,147(4)	1,000
H8	0,482(7)	0,536(16)	0,219(4)	1,000

Ця просторова група має наступні елементи симетрії: (+*x*, +*y*, +*z*); (1/2 – *x*, 1/2 + *y*, 1/2 + *z*); (1/2 + *x*, 1/2 – *y*, + *z*); (-*x*, -*y*, 1/2 + *z*); Отримані параметри гратки є наступними: a = 8,7739(3) Å, b = 9,1286(4) Å, c = 5,2788(2) Å, V = 422,80(5) Å³. Розрахована густина кристала становить $\rho = 1,8389(2)$ г/см³. Для кристала β-ЛАС присутня текстура з віссю [221] та параметром 0,40(3).



Рис. 3.2. Дифрактограма кристала літій-амоній сульфату β-модифікації.

Додатково визначено зайнятість положень атомів літію та азоту. Виявлено, що зайнятість N дорівнює 1,005 (5) а Li – 1,00 (2). Це свідчить про стехіометричність співвідношення літію та азоту в даному зразку.

Таблиця 3.2.

Координати атомів та температурні параметри для уточненої структури кристала β-LiNH₄SO₄

Атом	x/a	y/b	z/c	B(is/eq)
N1	0,0023(6)	0,2831(5)	0,481(3)	0,7(2)
Li1	0,3272(11)	0,394(2)	-0,043(4)	0,8(6)
S1	0,2027(2)	0,0855(3)	-0,0066(11)	0,94(7)
01	0,0445(4)	0,0979(7)	0,022(2)	1,2(2)
O2	0,2278(6)	0,7079(6)	0,3848(12)	1,8(3)
03	0,2469(5)	0,4747(6)	0,3273(11)	1,5(2)
O4	0,2607(5)	0,0516(6)	0,2636(10)	1,5(2)
H1	0,102(11)	0,344(9)	0,451(6)	1,000
H2	-0,021(12)	0,275(6)	0,672(4)	1,000
H3	0,015(16)	0,180(11)	0,400(7)	1,000
H4	-0,089(15)	0,339(10)	0,392(8)	1,000

3.1.2. Аналіз структури кристалів α-LiNH4SO4

Кристалічну структуру сполуки LiNH₄SO₄ можна представити як укладання окремих атомів чи поліедрів з атомів (рис. 3.3). Сині тетраедри складаються з атомів гідрогену, розташованих навколо атомів нітрогену, а червоні – з атомів оксигену, розташованих навколо атомів сірки. Міжатомні віддалі в межах вказаних поліедрів представлено на рис. 3.3. Друге координаційне оточення (ДКО) [86] для обох аніонів, навколо атомів S 1 і S 2, у вигляді дещо деформованого кубооктаедра показано на рис. 3.4. Бачимо, що атоми катіонної групи NH₄⁺ (сині тетраедри) займають октаедричні порожнини між атомами аніонів, а катіони Li⁺ – тетраедричні порожнини. На рис.3.5 наведено найкоротші віддалі катіон–аніон в межах займаних порожнин в структурі сполуки α-LiNH₄SO₄.



Рис. 3.3. Укладання тетраедрів NH₄⁺ (сині) та SO₄²⁻ (червоні) в структурі сполуки LiNH₄SO₄.



Рис. 3.4. Друге координаційне оточення атомів аніонів (SO_4^{2-}) в структурі сполуки α -LiNH₄SO₄.



Рис. 3.5. Найкоротші віддалі катіон–аніон в структурі сполуки α-LiNH₄SO₄.

3.1.3. Аналіз структури кристалів β-LiNH4SO4

Для сполуки β-LiNH₄SO₄ раніше встановлено структуру [12] та визначено положення атомів гідрогену [13]. На рис. 3.6 показано 3D розташування іонів в структурі сполуки β-ЛАС згідно [13]. Подібно до α-ЛАС [87] в β-модифікації проходить щільне укладання іонів, про що свідчить ДКО [86] атомів аніонів $[SO_4]^{2-}$ (рис. 3.7), які мають вигляд гексагонального кубооктаедра. Слід відмітити, що під час переходу від α-ЛАС до β-ЛАС проходить зміна типу аніонної підгратки від сфалеритного (ДКО – кубооктаедр) до вюрцитного (ДКО у вигляді гексагонального аналога кубооктаедра) типу. З рис.3.7 видно, що в ДКО β-ЛАС, подібно до α-ЛАС [87], атоми катіонної групи NH₄⁺ (сині тетраедри) займають октаедричні порожнини між атомами аніонів, а катіони Li⁺ тетраедричні порожнини. На рис.3.8. представлено найкоротші віддалі катіон-аніон в межах займаних порожнин в структурі сполуки β-ЛАС. З рис.3.8 видно, що у випадку зміни типу аніонної підгратки під час переходу від α- до β-модифікації, віддалі катіон-аніон мало змінюються, на відміну від нахилу поліедрів, які відповідають іонам.



Рис. 3.6. 3D укладання тетраедрів NH_4^+ (сині) та SO_4^{2-} (червоні) та міжатомні віддалі в межах поліедрів в структурі сполуки β-LiNH₄SO₄.



Рис. 3.7. Друге координаційне оточення атомів аніонів (SO₄²⁻) в структурі сполуки β-LiNH₄SO₄



Рис. 3.8. Найкоротші віддалі катіон - аніон в структурі сполуки β-LiNH₄SO₄

3.2. Дисперсійні залежності показника заломлення кристалів LiNH4SO4

Відомості про показники заломлення кристала ЛАС α-модифікації на момент дослідження були відсутні. Для вимірювання вирізали тонкі пластинки товщиною приблизно 0,2 мм, орієнтовані вздовж

кристалофізичних напрямків. Спектральну залежність показника заломлення $n(\lambda)$ виміряно за кімнатної температури в діапазоні довжин хвилі від 300 до 700 нм для трьох поляризацій світла $E \parallel X$, $E \parallel Y$ та $E \parallel Z$ [88, 89]. Нами вибрано наступне позначення напрямків у кристалі: $N_g = Z$, $N_m = X$ та $N_p = Y$.

На рис. 3.9 показано дисперсію показників заломлення $n(\lambda)$ кристала ЛАС α -модифікації. З рисунку бачимо, що дисперсія показників заломлення $n_i(\lambda)$ досліджуваного кристала є нормальною ($\partial n/\partial \lambda < 0$). З наближенням до краю фундаментального поглинання показник заломлення $n(\lambda)$ для трьох напрямків поляризації електромагнітної хвилі стрімко зростає. Виявлено наступні співвідношення між показниками заломлення та їх дисперсією: $n_z \ge n_x > n_y$ та $dn/d\lambda > dn/d\lambda$.

Оскільки для показників заломлення кристала α -ЛАС виконується наступна нерівність: $N_g - N_m > N_m - N_p$, то це означає, що даний кристал є оптично від'ємним, а бісектриса гострого кута між оптичними осями співпадає з кристалофізичним напрямком *Y*.

Дисперсія показників заломлення *n*(λ) задовільно описується двоосциляторною формулою Зельмейєра, яка враховує інфрачервоний (IЧ) та ультрафіолетовий (УФ) осцилятор:

$$n_i^2 = 1 + \frac{B_1 \lambda_{01}^2 \lambda^2}{\lambda^2 - \lambda_{01}^2} - \frac{B_2 \lambda_{02}^2 \lambda^2}{\lambda^2 - \lambda_{02}^2} \approx 1 + \frac{B_1 \lambda_{01}^2 \lambda^2}{\lambda^2 - \lambda_{01}^2} - B_i' \lambda^2, \qquad (3.1)$$

де λ_{01} і λ_{02} – положення ефективних центрів УФ і ІЧ смуг поглинання, B_1 і B_2 – величини, пов'язані з ефективними силами УФ і ІЧ осциляторів. Коефіцієнти B_1 та B_2 мають зміст поляризовностей і зв'язані з силою осцилятора наступним чином: $B_1 = \frac{N_{01}e_1^2f_1}{\pi c_0^2 m_1^*}$ та $B_2 = \frac{N_{02}e_2^2f_2}{\pi c_0^2 m_2^*}$, де $N_{01,2}$ число активних частинок в одиниці об'єму, $e_{1,2}$ і $m_{1,2}^*$ – заряди і ефективні маси осциляторів, c_0 швидкість світла у вакуумі. Коефіцієнти λ_{01} , λ_{02} , B_1 та B_2 рівняння (3.1) отримані з апроксимації а також параметри оптичної індикатриси кристала α-ЛАС наведені у таблиці 3.3.

Таблиця 3.3.

Коефіцієнти формули (3.1) та параметри оптичної індикатриси кристалів α-LiNH₄SO₄ за кімнатної температури

2 - 500	$\partial n_i / \partial \lambda, 10^{-5} \mathrm{Hm}^{-1}$					
$\lambda = 500$	X		Y		Z	
HM	-5,2		-4,6		-5,4	
Вісь	$\lambda_{01},$ HM	λ ₀₂ , нм		$B_1, 10^{-6} \mathrm{mm}^{-2}$		$B_2, 10^{-9} \mathrm{mm}^{-2}$
X	105,4	1020,21 10		104,1		1,46
Y	108,7	8413,9		97,5		3,56
Ζ	109,3	3636,57		96,7		2,41
	$\alpha_i, 10^{-24} \text{ cm}^3$		R_i , см ³ /моль			
X	8,41			26,12		
Y	8,52		26,23			
Z	8,48			26,14		



Рис. 3.9. Дисперсія показників заломлення $n_i(\lambda)$ кристалів LiNH₄SO₄ α -модифікації за кімнатної температури: 1 - X; 2 - Y; 3 - Z.

Як видно з рис. 3.9, показники заломлення володіють значною анізотропією. Для характеристики ступеня анізотропії показника заломлення кристала (*n* – 1) вводять кількісний коефіцієнт *A*_{*n*-1}, який характеризує анізотропію електронної підсистеми кристала [90].

$$A_{n-1} = \sum_{\substack{i,j=1\\i\neq j}}^{3} \frac{|(n_i-1) - (n_j-1)|}{(n_i-1) + (n_j-1)}.$$
(3.2)

Тут індекси *i* та *j* циклічно змінюються: $i = 2 \rightarrow 3 \rightarrow 1$ та $j = 1 \rightarrow 2 \rightarrow 3$. Для довжини хвилі $\lambda = 500$ нм параметр анізотропії A_{n-1} рівний 2,6·10⁻³.

Показники заломлення у напрямках X і Z є близькими між собою і мають тенденцію до сходження в ближній IЧ ділянці спектру. Виявлено, що за довжини хвилі $\lambda = \lambda_0 = 683$ нм спостерігається перетин дисперсійних кривих, які відповідають рівності показників заломлення $n_x = n_z$ [91]. Це свідчить про те, що за довжини λ_0 у кристалі α -ЛАС виникає ізотропна точка.

З експериментальних значень показників заломлення *n_i*(λ), користуючись відомим співвідношення Лорентц-Лоренца:

$$\frac{n_i^2 - 1}{n_i^2 + 2} = \frac{4}{3}\pi N_0 \alpha_i = \frac{\rho}{\mu} R_i, \qquad (3.3)$$

розраховано електронні поляризовності α_i і повні рефракції *R_i* досліджуваного кристала (табл. 3.3). Розраховані з показників заломлення повні рефракції добре узгоджуються зі сумою рефракцій окремих елементів структури [92]

$$R_{\text{LiNH}_4\text{SO}_4} = R_{\text{Li}^+} + R_{\text{NH}_4^+} + R_{\text{SO}_4^{2-}} = 0,2 + 11,96 + 14,5 = 26,66 \text{ см}^3/\text{моль}_4$$

і свідчать про те, що катіони NH_4^+ дають значний внесок (~ 45 %) в загальну рефракцію досліджуваних кристалів. Порівняння параметрів оптичної індикатриси кристалів LiNH₄SO₄ з ізоморфними кристалами K₂SO₄, Rb₂SO₄, (NH₄)₂SO₄ і RbNH₄SO₄ показали наступні зміни унаслідок катіонного заміщення. Заміщення Li⁺ \rightarrow Rb⁺ приводить до збільшення показників

заломлення в середньому на 3-5·10⁻³, зміщенню λ_{ox} приблизно на 7 нм в сторону менших, а у випадку λ_{oz} – на 3 нм в сторону більших довжин хвиль. Загалом встановлено, що заміщення Li⁺ \rightarrow K⁺ \rightarrow NH₄ \rightarrow Rb⁺ приводять до зменшення n_i в середньому на 0,02 і 0,03 і незначних змін λ_{01} , λ_{02} , B_1 і B_2 .

Кристали ЛАС β -модифікації також є двовісними та оптично додатними, оскільки виконується наступна нерівність: $N_g - N_m > N_m - N_p$. Бісектриса гострого кута між оптичними осями співпадає з кристалофізичним напрямком Z. Нами вибрано наступну систему позначень напрямків: $N_g = Z$, $N_m = Y$, та $N_p = X$.

На рисунку 3.10 зображено дисперсію показника заломлення для трьох кристалооптичних напрямків (x, y та z) за кімнатної температури в оптичній ділянці спектру 300-700 нм. За кімнатної температури дисперсія показника заломлення є нормальною для трьох кристалофізичних напрямків ($dn/d\lambda < 0$). Отримані нами результати добре узгоджуються з експериментальними результатами отриманими авторами роботи [37] методом призми для довжини світлової хвилі $\lambda = 514,5$ нм. Значення показників заломлення n_i для трьох кристалофізичних напрямків кристалів ЛАС α - та β -модифікацій, отримані нами, а також авторами [37], приведено у таблиці 3.4. Бачимо, що показники заломлення кристала α -модифікації є дещо меншими, ніж за β модифікації.

Таблиця 3.4

n_i	α -LiNH ₄ SO ₄	β-LiNH ₄ SO ₄ [37]	β-LiNH ₄ SO ₄
X	1,4864	1,5024	1,5024
Y	1,4855	1,4937	1,4936
Z	1,4868	1,4947	1,4946

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



Рис. 3.10. Дисперсія показника заломлення кристала β -LiNH₄SO₄ за кімнатної температури для трьох кристалографічних напрямків: 1 - X, 2 - Y, та 3 - Z.

Експериментальні криві дисперсії показника заломлення β -ЛАС також можна добре описати двоосциляторною моделлю Зельмеєра. Коефіцієнти формули (3.1) отримані шляхом апроксимації експериментальних даних $n_i(\lambda)$ для трьох напрямків (i = X, Y та Z) наведено у таблиці 3.5 [93, 94].

Таблиця 3.5.

Розраховані параметри формули Зельмейєра для трьох напрямків кристала β-LiNH₄SO₄

Напрямок	$\lambda_{01},$ HM	λ ₀₂ , нм	<i>B</i> ₂ , 10 ⁻⁶ нм ⁻²	<i>B</i> ₂ , 10 ⁻⁹ нм ⁻²
X	90,0	970,7	147,7	9,6
Y	88,9	937,9	151,6	8,3
Ζ	89,1	913,2	152,1	8,1

Для показників заломлення виконується наступне співвідношення: $n_z > n_y > n_x$. Беручи до уваги рівняння (3.2), видно, що коефіцієнт A_{n-1} , який характеризує анізотропію електронної підсистеми для кристала β-ЛАС є дещо більшим і становить $17 \cdot 10^{-3}$. Видно, що показники у напрямках X та Y, $n(\lambda)$ є близькими у всій досліджуваній ділянці спектру. Для цих напрямків спостерігається зближення показників заломлення зі зменшенням довжини хвилі. Така поведінка може свідчити про можливе існування IT у короткохвильовій ділянці спектра.

З експериментально отриманих значень показників заломлення, електронні поляризовності α та повні рефракції *R_i* кристала β-ЛАС розраховані для трьох напрямків за допомогою рівняння (3.2) подано у таблиці 3.6.

Таблиця 3.6.

Електронні поляризовності α_i та повні рефракції R_i кристала β -LiNH₄SO₄ для $\lambda = 500$ нм

Вісь	$\alpha_i, 10^{-24} \text{ cm}^3$	R_i , cm ³
X	0,66	18,60
Y	0,67	18,63
Z	0,68	18,88

3.3. Двопроменезаломлюючі властивості кристалів LiNH4SO4

Дослідження двопроменезаломлюючих властивостей кристалів ЛАС проводили спектральним методом Обреїмова. У якості реперних точок використовували результати дослідження показників заломлення імерсійним методом. Дослідження проводили у діапазоні довжин хвиль від 300 до 700 нм за кімнатної температури [95, 96]. На рисунку 3.11 зображено



Рис. 3.11. Дисперсія двопроменезаломлення $\Delta n_i(\lambda)$ кристалів LiNH₄SO₄ амодифікації за кімнатної температури (T = 298 K): 1 - X; 2 - Y, 3 - Z.

Встановлено, ШО дисперсія двопроменезаломлення Δn_i ЛЛЯ кристалофізичних напрямів X і Z є нормальною ($\partial \Delta n_x / \partial \lambda = -4,78 \cdot 10^{-6}$ нм⁻¹, $\partial \Delta n_z / \partial \lambda = -7,12 \cdot 10^{-6}$ нм⁻¹), тоді як в напрямі Y – вона є аномальною, що свідчить про існування точки інверсії знаку двопроменезаломлення (ІЗД) в даному напрямі (рис. 3.11). З рисунка бачимо, за довжини хвилі λ = 683 нм спостерігається перетин кривих двопроменезаломлення у напрямку Х та Z $(\Delta n_x = \Delta n_z)$, тоді як для напрямку у двопроменезаломлення проходить через точку $\Delta n_y = 0$. Беручи до уваги, що $\Delta n_x = n_z - n_y$ та $\Delta n_z = n_x - n_y$, отримуємо, що $n_z = n_x$ для довжини хвилі $\lambda = 683$ нм. Дані значення довжин хвиль добре співпадають з результатами, отриманими з дисперсійних залежностей показників заломлення.

На рис. 3.12 показано спектральну залежність двопроменезаломлення для β -ЛАС. Бачимо, що двопроменезаломлення для X та Y напрямків є нормальним ($d\Delta n_{x,y}/d\lambda < 0$), в той час як для Z напрямку $d\Delta n_z/d\lambda > 0$.



Рис. 3.12. Спектральна залежність двопроменезаломлення Δn_i (i = X, Y та Z) кристала LiNH₄SO₄ β -модифікації для температури T = 294 K: 1 - X, 2 - Y, 3 - Z.



Рис. 3.13. Дисперсія двопроменезаломлення для трьох кристалооптчних напрямків *X*, *Y* та *Z* :точки – експеримент; суцільна лінія – екстраполяція для кристала β-ЛАС за кімнатної температури: 1 – *X*, 2 – *Y*, 3 – *Z*.

Для двопроменезаломлення у напрямках X та Y спостерігається сходження у короткохвильовій області спектра, тоді як для напрямку Z – прямує до нуля $\Delta n_z \rightarrow 0$.

Така поведінка приводить до існування IT у короткохвильовій ділянці спектра. Екстраполяція двопроменезаломлення до 100 нм показує перетин Δn_i у напрямках X та Y ($\Delta n_x = \Delta n_y$) за довжини хвилі 190 нм тоді як $\Delta n_z = 0$.

3.4. Температурні зміни двопроменезаломлення кристалів LiNH4SO4

На рис. 3.14 наведено температурні залежності двопроменезаломлення кристалів α -ЛАС при поширенні світла вздовж напрямків X, Y та Z для різних довжин хвилі [91]. Бачимо, що $\Delta n_i \in$ чутливим до зміни температури. Виявлено, що нагрівання кристала призводить до зменшення Δn_i , що свідчить про зміщення IT у короткохвильову ділянку спектра. При тому швидкість зміщення IT для напрямку y становить в середньому $d\lambda_0/dT = 1,9$ нмК⁻¹.



Рис. 3.14. Дисперсія двопроменезаломлення кристалів LiNH₄SO₄ αмодифікації для різних температур: 1 – 293 К, 2 – 322 К, 3 – 350 К.

Подібні дослідження для кристала β-ЛАС показали, що $\Delta n_y(\lambda, T)$ також чутливе до зміни температури (рис. 3.15). Зі збільшенням температури Δn_x та Δn_y зменшується зі швидкістю $d\Delta n_x/dT = -0,221 \cdot 10^{-4} \text{ K}^{-1}$ та $d\Delta n_y/dT = -0,124 \cdot 10^{-4} \text{ K}^{-1}$ відповідно, тоді як Δn_z монотонно зростає зі швидкістю $d\Delta n_z/dT = 0,099 \cdot 10^{-4} \text{ K}^{-1}$. За температури приблизно $T_c = 461$ К має місце ФП II – роду. За температури вище 461 К двопроменезаломлення для трьох напрямків дещо змінює хід кривої. Після ФП швидкість зміни двопроменезаломлення становить $d\Delta n_x/dT = -0,135 \cdot 10^{-4} \text{ K}^{-1}$; $d\Delta n_y/dT = -0,048 \cdot 10^{-4} \text{ K}^{-1}$; $d\Delta n_z/dT = 0,083 \cdot 10^{-4} \text{ K}^{-1}$ [99].



Рис. 3.15. Температурна зміна двопроменезаломлення кристала β -LiNH₄SO₄ для довжини хвилі $\lambda = 500$ нм: 1 - X, 2 - Y, 3 - Z.

За температури T = 489 К відбувається перетин кривих Δn_x та Δn_z . Беручи до уваги, що $\Delta n_x = n_z - n_y$ та $\Delta n_z = n_y - n_x$ та рівність $\Delta n_x = \Delta n_z$ отримуємо, що двопроменезаломлення у напрямку $Y \in$ в двічі більшим ніж у X та Z.

3.5. Дослідження кута між оптичними осями кристалів LiNH4SO4

З метою додаткової перевірки існування ізотропного стану в кристалі α-ЛАС проведено незалежні дослідження температурної залежності кута між оптичними осями 2V. Кристал попередньо орієнтують за допомогою поляризаційного мікроскопа так, щоб в полі зору був зріз, перпендикулярний до гострої бісектриси кута між оптичними осями (в нашому випадку це Узріз). Кристал встановлюють між схрещеними поляризаторами в діагональне положення, забезпечує максимальне просвітлення шо поля зору. Встановлено, що за кімнатної температури (T = 293 K) $2V = 36^{\circ}$ ДЛЯ $\lambda = 632,8$ нм і з підвищенням температури він зменшується так, що за температури 300 К кут $2V = 0^{\circ}$, 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 (рис. 3.16). Температурний гістерезис під час зміни кута між оптичними осями 2V у межах точності експерименту відсутній.

Кут між оптичними осями отриманий безпосередньо з експерименту для кімнатної температури для довжини хвилі $\lambda = 632,8$ нм становить $2V = 36^{\circ}$. Додатково кут між оцінити оптичними осями можна 3 експериментальних використовуючи значень показника заломлення співвідношення:

$$tgV = \sqrt{\frac{N_p^{-2} - N_m^{-2}}{N_m^{-2} - N_g^{-2}}} a fos \sin V = \frac{N_g}{N_m} \sqrt{\frac{N_m^2 - N_p^2}{N_g^3 - N_m^2}},$$
(3.4)

де N_g , N_m та N_p – найбільший, середній та найменший показники заломлення кристала відповідно. Розраховане значення кута між оптичними осями рівне $2V = 36,8^{\circ}$. Отже, результати розрахунку з використання формули 3.4 добре узгоджуються з прямими вимірюваннями кута між оптичними осями.



Рис. 3.16. Температурна залежність кута між оптичними осями кристала α -LiNH₄SO₄ для λ = 633 нм.

Для кристала β-ЛАС кут між оптичними осями у напрямку бісектриси гострого кута отриманий безпосередньо з експерименту для довжини хвилі падаючого світла $\lambda = 632,8$ нм становить $2V = 44,2^{\circ}$. Температурні дослідження показали, що під час охолодження кут між оптичними осями зменшується зі швидкістю $\frac{\partial 2V}{\partial T} = 0,93$ град/К до температури фазового переходу ($T_c = 12$ °C). Експериментальні точки можна екстраполювати поліномом другого степеня. В результаті ми отримаємо функцію що описує нашу залежність: $2V(T) = -0,0365 T^2 + 2,0975 T + 14,825$ (величина вірогідності апроксимації $R^2 = 0,998$). З екстраполяції можемо припустити, що за температури приблизно –6 °C повинна спостерігатись ізотропна точка у кристалі β-ЛАС у сегнетоелектричній фазі.



Рис. 3.17. Температурна залежність кута між оптичними осями кристала β -LiNH₄SO₄ для λ = 632,8 нм.

Розрахунки кута між оптичними осями з експериментальних показників заломлення за допомогою рівняння (3.4) дають значення рівне 2V = 43,5° [98]. Встановлено, що отримане з експерименту значення кута між оптичними осями є близьким до розрахованого значення з показників заломлення. Незначна різниця зумовлена похибкою вимірювання кутів та показників заломлення.

3.6. Температурно-спектральна діаграма ізотропного стану кристала LiNH4SO4 α-модифікації

Використовуючи експериментальні залежності $\Delta n_y(\lambda, T)$ побудовано температурно-спектральну діаграму ізотропного стану кристалів α -ЛАС (рис. 3.18). Видно, що вона охоплює доступний спектральний (550 – 700 нм) і

температурний (280 – 350 К) діапазони. Нагрівання вище температур 350 К приводить до метастабільного переходу кристала з α - в β -модифікацію, при цьому суттєво змінюються оптичні властивості кристала та ізотропна точка. Поведінка IT в кристалі α -ЛАС подібно до поведінки IT кристала сингеніту. Точки кривої рис. 3.18 відповідають одновісному стану кристала. В областях I і II цього рисунка кристали α -ЛАС є оптично двовісними з наступною орієнтацією осей індикатриси: оптичні осі знаходяться в площині *XOZ* (область I) і в площині *XOY* (область II). Спектрально-температурна залежність ізотропного стану $\frac{\partial \lambda_0}{\partial T}$ кристала ЛАС нелінійна: швидкість зміщення по спектру з температурою становить 0,68 і 0,5 нм/К за кімнатної температури 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.

Залежність $\lambda_0(T)$ кристала α -ЛАС досліджували як в режимі нагрівання так і охолодження. При цьому виявлено хорошу відтворюваність результатів.



Рис. 3.18. Температурно-спектральна діаграма ізотропного стану кристалів LiNH₄SO₄ α-модифікації.

Порівняння параметрів оптичної індикатриси ізоморфних кристалів групи A_2BX_4 може виступати обґрунтуванням критеріїв пошуку кристалів з IT, якщо прийняти до уваги, що кристали K_2SO_4 , RbKSO₄, Rb₂SO₄, LiKSO₄, RbNH₄SO₄ і (NH₄)₂BeF₄ володіють ізотропною точкою в широкому температурному і спектральному діапазонах. Оскільки катіонне заміщення призводить до незначних змін параметрів оптичної індикатриси, то можна очікувати, воно приведе до зміни спектрального або температурного діапазону існування ізотропного стану залежно від процентного співвідношення змішуваних речовин.

Результати та висновки до розділу 3

1. Проведено спектральні та температурні дослідження рефрактивних параметрів (показник заломлення, двопроменезаломлння та кут між оптичними осями) кристалів LiNH₄SO₄ α- та β-модифікації.

2. Виявлено, що показники заломлення кристалів ЛАС в діапазоні 300-700 нм мають нормальну дисперсію для трьох кристалофізичних напрямків. Для кристалів α -модифікації виявлено перетин кривих $n_x(\lambda)$ і $n_z(\lambda)$ у довгохвильовій ділянці спектру при $\lambda_0 \approx 683$ нм, відповідно. Для кристалів β модифікації виявлено рівність показників заломлення $n_x(\lambda)$ і $n_y(\lambda)$ у короткохвильовій ділянці спектра. Це свідчить про існування ізотропних точок в даних кристалах.

3. Встановлено, що дисперсія Δn_i кристала α -ЛАС у напрямку $Y \in$ аномальною і зменшується зі зростанням довжини хвилі, і за довжини хвилі 683 нм змінює свій знак. Нагрівання кристала зміщує ізотропну точку в короткохвильову ділянку спектру.

4. Виявлено, що для кристала β -ЛАС Δn_i у напрямку Z прямує до нуля зі зменшенням довжини світлової хвилі. Екстраполяція дисперсійних залежностей $\Delta n_i(\lambda)$ показала, що за довжини хвилі $\lambda = 190$ нм має місце перетин кривих $\Delta n_x(\lambda)$ і $\Delta n_y(\lambda)$.

5. Проведено температурні вимірювання кута між оптичними осями, які підтвердили наявність ізотропних точок і виявили зміну площини оптичних осей під час переходу через ізотропний стан.

РОЗДІЛ 4

ВПЛИВ ОДНОВІСНИХ ТИСКІВ НА РЕФРАКТИВНІ ПАРАМЕТРИ КРИСТАЛІВ Linh4SO4

4.1. Баричні зміни двопроменезаломлення кристалів α-LiNH4SO4

На рис. 4.1 та 4.2 представлена дисперсія двопроменезаломлення $\Delta n_i(\lambda)$ кристала α -ЛАС за кімнатної температури під дією одновісних тисків вздовж головних кристалофізичних напрямків. Видно, що Δn_i достатньо чутливе до дії одновісних напружень: $d\Delta n_i/d\sigma_m \sim 0,5 \cdot 10^{-6}$ бар⁻¹. Підтверджена виявлена раніше закономірність [99]: одновісне напруження вздовж взаємноперпендикулярних напрямків приводить до різних за знаком змін Δn_i . До прикладу, Δn_x збільшується під дією напруження вздовж осі *Y* і зменшується під дією напруження вздовж осі *Z*.

Розглянемо спектрально-баричну поведінку Δn_y , оскільки в даному напрямку в кристалі виникає ізотропна точка (для механічно вільного кристала при $\lambda_0 \approx 683$ нм). Одновісне напруження $\sigma_z = 200$ бар збільшує Δn_y в середньому на $1,05 \cdot 10^{-4}$, при цьому характер кривої $d\Delta n_i/d\lambda$ практично не змінюється ($d\Delta n_i/d\lambda = 2,22 \cdot 10^{-6}$ нм⁻¹ і $2,25 \cdot 10^{-6}$ нм⁻¹ для механічно вільного і затиснутого кристала, відповідно). Однак, при цьому точка $\Delta n_y = 0$ буде мати місце за $\lambda_0 \approx 737$ нм. Таким чином, одновісне напруження σ_z зміщує ізотропну точку в довгохвильову ділянку спектра.

Одновісне напруження $\sigma_x = 200$ бар зменшує Δn_i в середньому на 0,97·10⁻⁴. Характер кривої $d\Delta n_i/d\lambda$ також практично не змінюється, а точка $\Delta n_y = 0$ виникатиме при $\lambda_0 \approx 655$ нм. Тобто одновісне навантаження σ_x зміщує ізотропну точку в короткохвильову ділянку спектра [100, 101].

Використовуючи експериментально отримані температурні і спектральні залежності Δn_i для різних значень одновісного стискання, побудована узагальнена температурно-спектрально-барична діаграма ізотропного стану кристалів літій-амоній сульфату (рис. 4.3).



Рис. 4.1. Дисперсія двопроменезаломлення Δn_y кристалів α -LiNH₄SO₄ за кімнатної температури. Світлі точки — механічно вільний кристал, темні точки — одновісно затиснутий напруженнями: 1 — $\sigma_x = 200$ бар, 3 — $\sigma_z = 200$ бар.



Рис. 4.2. Дисперсія двопроменезаломлення $\Delta n_{x,z}$ кристалів α -LiNH₄SO₄ за кімнатної температури. Світлі точки — механічно вільний кристал, темні точки — одновісно затиснутий напруженнями: 1 — $\sigma_x = 200$ бар, 2 — $\sigma_y = 200$ бар, 3 — $\sigma_z = 200$ бар.

Дана діаграма дає можливість знайти співвідношення між деформаціями оптичної індикатриси, обумовленої змінами температури при постійному напруженні σ_m і довжині хвилі λ_{0i} , змінами одновісного напруження при постійній температурі T і довжині хвилі λ , а також деформаціями, обумовленими змінами довжини хвилі при постійній температурі T і одновісному напруженні σ_m :

$$\int_{\sigma_{1}}^{\sigma_{2}} \frac{\partial \left[d(\sigma, T) \cdot \Delta n_{x}(\sigma, \lambda_{01}, T_{1}) \right]}{\partial \sigma} d\sigma = \int_{\lambda_{02}}^{\lambda_{01}} \frac{\partial \left[d(\sigma, T) \cdot \Delta n_{x}(\sigma_{2}, T_{1}, \lambda_{02}) \right]}{\partial \lambda} d\lambda =$$

$$= \int_{T_{1}}^{T_{2}} \frac{\partial \left[d(\sigma, T) \cdot \Delta n_{x}(\sigma_{2}, T_{2}, \lambda_{02}) \right]}{\partial T} dT,$$

$$(4.1)$$

де точки (*T*₁, λ₀₁, σ₁) і (*T*₂, λ₀₂, σ₂) відповідають двом довільним точкам узагальненої температурно-спектрально-баричної діаграмі ізотропного стану кристала ЛАС α-модифікації [95].



Рис. 4.3. Температурно-спектрально-барична діаграма ізотропного стану кристалів α-LiNH₄SO₄.

За допомогою цієї діаграми можна визначити ізотропний стан кристалів α-ЛАС в певному температурному, спектральному і баричному діапазонах, що може мати практичне значення при використанні даного кристала в якості кристалооптичних датчиків вимірювання температури і тиску.

Під впливом напруження ізотропна точка буде зміщуватись по спектру і цю залежність легко можна визначити за формою коноскопічної фігури або за мінімумом фотоструму.



Рис. 4.4. Барична залежність двопроменезаломлення кристалів α -LiNH₄SO₄ за кімнатної температури: $1 - \sigma_x$; $2 - \sigma_y$; $3 - \sigma_z$.

На рис. 4.4 показана барична залежність Δn_i кристалів ЛАС за кімнатної температури. Видно, що в області тисків до 200 бар величина Δn_i практично лінійно змінюється при дії одновісних напружень. Варто відзначити цікаву деталь. При прикладанні до кристалу напруження σ_z величина Δn_y збільшується, а Δn_x зменшується. І при цьому за величини $\sigma_z \sim 202$ бар має місце рівність $\Delta n_x = \Delta n_y = 6,76 \cdot 10^{-4}$. Оскільки для кристалу ЛАС виконується умова $n_z > n_x > n_y$, то $\Delta n_x = n_z - n_y$ і $\Delta n_y = n_z - n_x$. Тоді із рівності $\Delta n_x = \Delta n_y$ випливає, що $n_x = n_y$. Таким чином в кристалі ЛАС за кімнатної температури при дії одновісного напруження $\sigma_z \sim 202$ бар виникає нова «псевдоізотропна» точка, для якої справедливим буде співвідношення $n_x = n_y$.

Крім цього видно, що за одночасного прикладання одновісних напружень $\sigma_x = \sigma_z \sim 70$ бар в кристалі буде спостерігатись рівність $\Delta n_x = \Delta n_z = 11,50 \cdot 10^{-4}$, що відповідає рівності $n_x = n_z$. Тобто одновісне напруження σ_x і σ_z величиною 70 бар також буде індукувати в кристалі нову ізотропну точку.

4.2. Двопроменезаломлюючі властивості кристалів β-LiNH4SO4 в умовах одновісних тисків

Двопроменезаломлення кристалів β -ЛАС для трьох кристалофізичних напрямків X, Y та Z в умовах одновісних тисків зображені на рис. 4.5-4.7. Бачимо, що Δn_i кристалу є чутливим до дії одновісних тисків, а дисперсія Δn_i дещо змінюється.

Подібно до кристалу α-ЛАС для β-модифікації одновісний тиск, прикладений у взаємно перпендикулярних напрямках, призводить до протилежних за знаком змін Δn_i . Така поведінка підтверджує встановлену для кристалу α-ЛАС та інших ізоморфних кристалів закономірність впливу одновісних тисків на Δn_i . Двопроменезаломлення Δn у напрямку *Y* зростає під дією одновісного напруження $\sigma_x = 150$ бар на $-6,06 \cdot 10^{-5}$ а під дією $\sigma_z = 150$ бар –зменшуэться на $3,6 \cdot 10^{-5}$. Двопроменезаломлення у напрямку *X* зростає в середньому на $7,695 \cdot 10^{-5}$ для дії тиску вздовж напрямку *Y* (σ_y), а під дією σ_z –зменшується на $-1,515 \cdot 10^{-5}$. Тиск σ_x збільшує Δn_z на $8,1 \cdot 10^{-6}$ а σ_y – його зменшує на $-8,82 \cdot 10^{-6}$. Одновісний тиск σ_y зсуває ізотропну точку в довгохвильову ділянку спектра тоді як σ_x – в короткохвильову.



Рис. 4.5. Дисперсія двопроменезаломлення Δn_x кристала β -LiNH₄SO₄ за кімнатної температури під дією одновісних тисків.



Рис. 4.6. Дисперсія двопроменезаломлення Δn_z кристала β -LiNH₄SO₄ за кімнатної температури під дією одновісних тисків.



Рис. 4.7. Дисперсія двопроменезаломлення Δn_y кристала β -LiNH₄SO₄ за кімнатної температури під дією одновісних тисків.



Рис. 4.8. Барична діаграма двопроменезаломлення Δn_i кристала β -LiNH₄SO₄ за кімнатної температури для довжини хвилі $\lambda = 500$ нм: $1 - \sigma_{x,i}$; $2 - \sigma_{y,i}$; $3 - \sigma_z$.

За результатами вимірювань побудовано баричну діаграму двопроменезаломлення кристала β -ЛАС за кімнатної температури під дією одновісних тисків в діапазоні $\sigma_i = 0.150$ бар (рис. 4.8). Як видно з діаграми, одновісний тиск призводить до майже лінійної зміни двопроменезаломлення кристала. Для різних напрямків дії одновісного навантаження кристалів спостерігається різні за знаком та величиною зміни двопроменезаломлення. Слід зазначити, що порівняно з кристалом α -модифікації у β -ЛАС не виявлено ізотропних точок, індукованих одновісним тиском в діапазоні 0-150 бар.

4.3. П'єзооптичні властивості кристала LiNH4SO4

Ha рис. 4.9-4.11 наведені температурні залежності $\Delta n_i(T)$ для одновісних напружень вздовж головних кристалофізичних напрямків [104, 105]. Видно, що з пониженням температури Δn_i кристала α-ЛАС майже лінійно збільшуються ($d\Delta n_i/dT \sim -3.31 \cdot 10^{-6}$, $-2.96 \cdot 10^{-6}$ i $-0.38 \cdot 10^{-6}$ К⁻¹, для X, Y і Z напрямків, відповідно). Потім в області 220 К спостерігається перегин кривих $\Delta n_x(T)$ та $\Delta n_v(T)$, крива $\Delta n_z(T)$ виходить на насичення $(d\Delta n_z/dT \sim 0)$. Подальше зниження температури приводить до зменшення швидкості збільшення $\Delta n_x(T)$ і $\Delta n_v(T)$ ($d\Delta n_i/dT \sim -0.38 \cdot 10^{-6}$ і $-1.13 \cdot 10^{-6}$ К⁻¹, для X і Y, майже лінійного відповідно) i $(d\Delta n_z/dT =$ зменшення Δn_{τ} $+3.25 \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$).

Дані результати відносно аномалій в температурних залежностях Δn_i частково співпадають з результатами калориметричних досліджень зразків αмодифікації [18, 21]. Авторами виявлена аномалія за температури 255±2 К, яка відтворюється тільки в тому випадку, коли зразок не був до цього нагрітий до температури вище 350 К, коли він втрачає більше 2 % своєї маси. Ці результати свідчать про відсутність структурного фазового переходу в α-ЛАС за температури 250 К; наявність аномалій теплоємності в цій області температур можна пов'язувати з проникненням в зразок великої кількості води.



Рис. 4.9. Температурна залежність двопроменезаломлення Δn_x кристалів α -LiNH₄SO₄ для $\lambda = 500$ нм. Світлі точки – механічно вільний кристал, темні точки – одновісно затиснутий напруженнями: 2 – $\sigma_y = 200$ бар, 3 – $\sigma_z = 200$ бар.



Рис. 4.10. Температурна залежність двопроменезаломлення Δn_y кристалів α -LiNH₄SO₄ для $\lambda = 500$ нм. Світлі точки – механічно вільний кристал, темні точки – одновісно затиснутий напруженнями: 1 – $\sigma_x = 200$ бар, 3 – $\sigma_z = 200$ бар.



Рис. 4.11. Температурна залежність двопроменезаломлення Δn_z кристалів α-LiNH₄SO₄ для $\lambda = 500$ нм. Світлі точки — механічно вільний кристал, темні точки — одновісно затиснутий напруженнями: 1 — $\sigma_x = 200$ бар, 2 — $\sigma_y = 200$ бар.

Точку $T_i \sim 220$ К, для якої виявлені аномалії Δn_i , можна було б приймати за точку фазового переходу, але для цього потрібні додаткові структурні дослідження. Так зазвичай виглядають «хвости» двопроменезаломлення, пов'язані з передперехідними явищами (наприклад, в CsLiSO₄ [25]). В такому випадку можна очікувати фазовий перехід нижче 100 К. В нашому випадку ніяких аномалій в діапазоні температур 77 – 100 К не виявлено.

Однак можлива і інша причина аномалій на залежностях $\Delta n_i(T)$. Наприклад, вони можуть бути зумовлені замерзанням невеликої кількості міжшарової води, що може привести до макроскопічної деформації зразка. Тому, напевно, отримані нами температурні залежності двопроменезаломлення відрізняються від результатів роботи [18], де не було встановлено особливої точки, яку можна було б прийняти за фазовий перехід. Крім того, нами виявлено, що положення точки аномалій на залежностях $\Delta n_i(T)$ залежить від величини і напрямку одновісного стискання кристала. Так, одновісне напруження $\sigma_Z = 200$ бар зміщує точку аномалій у бік вищих температур $T^{Z}_{anom} \sim 224$ K, тоді як напруження $\sigma_{X,Y} = 200$ бар – в бік нижчих температур $T^{X,Y}_{ahom} \sim 216$ K. Такі зміщення точки аномалій на залежностях $\Delta n_i(T)$ від напрямку одновісного стиску наводять на думку, що ці аномалії можуть бути пов'язані зі структурними переходами в кристалі. Характер цих зміщень дуже схожий на характер баричних зміщень точок фазових переходів в кристалах групи A_2BX_4 [99, 104]. Для великої кількості кристалів встановлено, що точки фазових переходів під дією одновісних напружень вздовж різних кристалофізичних осей зміщуються як у бік вищих так і нижчих температур, що обумовлено впливом одновісних напружень на обертання тетраедричних груп BX_4 , котрі відповідальні за фазові переходи в кристалах групи A_2BX_4 .



Рис. 4.12. Дисперсійна залежність п'єзооптичних коефіцієнтів кристалів α -LiNH₄SO₄ при кімнатній температурі: $1 - \pi_{23}^0$; $2 - \pi_{12}^0$; $3 - \pi_{31}^0$; $4 - \pi_{32}^0$; $5 - \pi_{21}^0$; $6 - \pi_{13}^0$.
Використовуючи отримані спектральні і температурні залежності $\Delta n_i(\lambda, T)$ для різних напрямків одновісного стискання розраховані комбіновані п'єзооптичні коефіцієнти (ПОК) π^0_{im} . На рис. 4.12 показана дисперсійна залежність п'єзооптичних коефіцієнтів кристалів LiNH₄SO₄ за кімнатної температури. Різні знаки ПОК підтверджують різний за знаком характер змін двопроменезаломлення кристала α -ЛАС.

Встановлено, що коефіцієнти π^0_{im} та π^0_{mi} мають різні знаки і володіють значною дисперсією (табл. 4.1). Дисперсійна залежність п'єзооптичних коефіцієнтів кристала α-ЛАС подібна до поведінки цих коефіцієнтів в ізоморфних кристалах типу A₂BX₄ (LiKSO₄, K₂SO₄, LiRbSO₄ та ін.), а саме – незначна спектральна залежність і відмінність у знаках [102, 104].

Температурні залежності $\pi_{im}^0(T)$ показані на рис. 4.13. Видно, що коефіцієнти π_{im}^0 слабо змінюються з температурою $(d\pi_{im}^0/dT = ~1...2\cdot 10^{-2}$ Бр/К). За температури ~220 К виявлені незначні аномалії в поведінці $\pi_{im}^0(T)$.

Таблиця 4.1.

λ, нм	π^0_{12}	π^0_{13}	π^0_{21}	π^0_{23}	π^0_{31}	π^0_{32}
400	0,58	-0,64	-0,47	0,66	0,37	-0,23
500	0,54	-0,59	-0,46	0,61	0,31	-0,19
700	0,43	-0,52	-0,43	0,49	0,26	-0,15

Комбіновані п'єзооптичні кефіцієнти кристала α -LiNH₄SO₄ π^0_{ij} (Бр.)

Цікавою є поведінка комбінованих п'єзооптичних коефіцієнтів в околі ізотропної точки даного кристала. Раніше встановлено, що для механічно вільного кристала для $\lambda_0 \approx 683$ нм має місце $\Delta n_y = 0$, що означає виникнення ізотропної точки. Нами встановлено, що одновісне напруження $\sigma_z = 200$ бар збільшує Δn_y так, що точка $\Delta n_y = 0$ виникатиме при $\lambda_0 \approx 737$ нм. Тобто, одновісне напруження σ_z зміщує ізотропну точку в довгохвильову ділянку спектра. Одновісне напруження $\sigma_x = 200$ бар зменшує двопроменезаломлення, і точка $\Delta n_y = 0$ буде знаходитись при $\lambda_0 \approx 655$ нм. Тобто, одновісне напруження σ_x зміщує ізотропну точку в короткохвильову область спектра [102, 103].

Таблиця 4.2.

Дисперсія комбінованих п'єзооптичних коефіцієнтів кристалів α-LiNH₄SO₄ за кімнатної температури

Im	$\frac{d\pi_{im}^0}{d\lambda}, 10^{-3}\frac{bp}{m}$	im	$\frac{d\pi_{im}^0}{d\lambda}, 10^{-3}\frac{bp}{m}$
23	-4,6	32	2,6
12	-2,6	21	3,6
31	-3,6	13	4,0



Рис. 4.13. Температурна залежність комбінованих п'єзооптичних коефіцієнтів кристалів α -LiNH₄SO₄: $1 - \pi_{23}^0$; $2 - \pi_{12}^0$; $3 - \pi_{31}^0$; $4 - \pi_{32}^0$; $5 - \pi_{21}^0$; $6 - \pi_{13}^0$.

Для ізотропної точки умова $\Delta n_y = 0$ буде виконуватись для фіксованої довжини хвилі або температури залежно від напруження. Величину цих змін можна записати так:

$$\frac{d\Delta n_{y}}{d\sigma_{m}} \cdot \Delta \sigma_{m} = \left[\frac{dn_{x}}{d\sigma_{m}} - \frac{dn_{z}}{d\sigma_{m}} \right] \cdot \Delta \sigma_{m} = \left[\frac{1}{2} \left(\pi_{3m} n_{30}^{3} - \pi_{1m} n_{10}^{3} \right) \cdot \Delta \sigma_{m} \right]_{\lambda_{0} + \Delta \lambda} = \left[\left(\frac{\partial \Delta n}{\partial \lambda} \right) \cdot \Delta \lambda \right]_{\lambda_{0} + \Delta \lambda}$$

$$= \left[\left(\frac{\partial \Delta n}{\partial \lambda} \right) \cdot \Delta \lambda \right]_{\lambda_{0} + \Delta \lambda}$$

$$, (4.2)$$

Під час одновісного стискання вздовж осі *X* зміну поляризаційних констант можна записати так

$$a_{11} - a_{10}^{0} = \pi_{11}\sigma_1 \ i \ a_{33} - a_{30}^{0} = \pi_{31}\sigma_1,$$
 (4.3)

а зміну двопроменезаломлення:

$$\frac{d\Delta n_{y}}{d\sigma_{x}} = \frac{1}{2} \left(\pi_{31} n_{3}^{3} - \pi_{11} n_{1}^{3} \right) .$$
(4.4)

Можна сказати, що величину зміщень точок на температурно-спектральних залежностях $\Delta n_i(\lambda, T)$ під час одновісного стискання σ_x будуть, насамперед, визначати комбіновані ПОК π_{21}^0 і абсолютні π_{11} та π_{31} .

Під час одновісного стискання вздовж осі Z отримаємо:

$$\frac{d\Delta n_{y}}{d\sigma_{z}} = \frac{1}{2} \left(\pi_{33} n_{3}^{3} - \pi_{13} n_{1}^{3} \right) .$$
(4.5)

Тут величину зміщень точок на температурно-спектральних залежностях $\Delta n_i(\lambda, T)$ під час одновісного стискання σ_z будуть, насамперед, визначати комбіновані п'єзооптичні коефіцієнти π_{23}^0 і абсолютні π_{33} та π_{13} .

Як видно з рис. 4.12 в околі ізотропної точки комбіновані п'єзооптичні коефіцієнти $\pi_{23}^0 \sim |\pi_{21}^0|$ рівні за абсолютною величиною.

Виходячи з формул (4.4) і (4.5), можна записати, що в околі ізотропної точки:

$$\left(\pi_{31}n_{3}^{3}-\pi_{11}n_{1}^{3}\right)=-\left(\pi_{33}n_{3}^{3}-\pi_{13}n_{1}^{3}\right),$$
(4.6)

112

а також, враховуючи, що для ізотропної точки $\Delta n_y = n_x - n_z = 0$, тобто $n_x = n_z$ або $n_1 = n_3$, то отримаємо

$$\pi_{31} - \pi_{11} = \pi_{13} - \pi_{33}. \tag{4.7}$$

Використовуючи отримані спектральні і дисперсійні залежності комбінованих ПОК π^0_{im} , а також відомі співвідношення Поккельса [105], які пов'язують індуковані одновісними напруженнями зміни двопроменезаломлення $\delta \Delta n_i^m$, абсолютні показники заломлення n_i і абсолютні п'єзооптичні коефіцієнти π_{im} :

$$\delta \Delta n_i^m = \frac{1}{2} \Big(n_m^3 \pi_{mm} - n_j^3 \pi_{jm} \Big) + s_{im} \Big(n_j - n_m \Big), \tag{4.8}$$

(тут s_{im} – коефіцієнти пружної податливості) оцінено величини абсолютних п'єзооптичних коефіцієнтів π_{11} , π_{31} , π_{33} і π_{13} .

Отримані наступні результати $\pi_{11} \sim 1,8$ Бр, $\pi_{21} \sim 2,5$ Бр, $\pi_{33} \sim 4,7$ Бр і $\pi_{13} \sim 5,4$ Бр. Звідси виходить, що $\pi_{31} - \pi_{11} = \pi_{13} - \pi_{33} \sim 0,7$ Бр. Таким чином, в околі ізотропної точки має місце рівність за абсолютної величини комбінованних п'єзооптичних коефіцієнтів. Це вказує на той факт, що в околі ізотропної точки має місце не тільки температурна, но і механічна деформація оптичної індикатриси, при якій показники заломлення будуть рівні між собою, що свідчить про підвищення її симетрії.

4.4. П'єзооптичні властивості кристалу β-LiNH4SO4

Використовуючи спектрально-баричні залежності $\Delta n(\lambda, \sigma)$ нами розраховано комбіновані п'єзооптичні константи π_{ij}^0 для кристалу β-ЛАС (рис. 4.14). Тут також різний знак п'єзооптичних коефіцієнтів відповідає



Рис. 4.14. Дисперсійна залежність п'єзооптичних коефіцієнтів кристалів β -LiNH₄SO₄ при кімнатній температурі: $1 - \pi_{21}^0$; $2 - \pi_{13}^0$; $3 - \pi_{32}^0$; $4 - \pi_{31}^0$; $5 - \pi_{23}^0$; $6 - \pi_{12}^0$.

Таблиця 4.3.

λ, нм	π^0_{12}	π^0_{13}	π^0_{21}	π^0_{23}	π^0_{31}	π^0_{32}
400	-5,99	1,98	4,15	-2,75	-0,59	0,79
500	-6,18	2,31	4,34	-3,02	-0,74	0,96
700	-6,18	2,605	4,70	-3,38	-0,96	1,02

Комбіновані п'єзооптичні константи кристала β -LiNH₄SO₄ π^0_{ij} (Бр.)

У таблиці 4.3 наведено числові значення п'єзооптичних коефіцієнтів для кількох довжин хвилі.

4.5. Вплив одновісних тисків на інфрачервоні спектри кристалів α-LiNH4SO4

дослідження інфрачервоних (IY) Експериментальне спектрів дзеркального відбивання кристалів α-ЛАС в умовах одновісних тисків проводилось за допомогою IU-спектрофотометр UR-20. Для вимірювання спектрів відбивання використано приставку ATR-2, яка побудована на основі повного дзеркально-лінзової оптики. Замість призми внутрішнього відбивання у приставці встановлено тримач в якому розміщувався досліджуваний зразок. Для індукування одновісних тисків вздовж вибраних напрямків використано спеціальний кристалотримач. У якості диспергуючого елемента використані призми виготовлені з KBr, NaCl і LiF. Комбінування цих призм дозволяє працювати у діапазоні хвильових чисел 400 – 5000 см⁻¹ (25 – 2 мкм). Для запису спектрів використано саморобний узгоджувальний пристрій, який дозволяв виводити результати вимірювань одразу на комп'ютер.

Вимірювання проведено в ділянці спектра яка відповідає хвильовим числам 700 – 1700 см⁻¹. Для цього використано призми з LiF i NaCl.

Перевірку градуювання відлікового пристрою хвильових чисел (см⁻¹) здійснювали за спектрами поглинання відомого матеріалу. Для цього записували спектр поглинання плівки полістиролу і порівнювали його з літературними даними. Перевірка показала зміщення усього спектру в бік зростання хвильового числа на 14 см⁻¹. Зміщення, отримане в результаті такої перевірки, враховано під час дослідження спектрів відбивання кристалів ЛАС α-модифікації.

На рис. 4.15 наведено ІЧ-спектри кристалів LiNH₄SO₄ α-модифікації за кімнатної температури в спектральному діапазоні 600-2000 см⁻¹ для трьох напрямків відбивання світла. У даному діапазоні виявлено дві чіткі смуги з

максимумами за 1210-1214 см⁻¹ і 1455-1476 см⁻¹, які володіють значною дисперсією (табл. 4.4) [106].

Згідно з теорією груп вільний радикал тетраедричної структури має симетрію T_d і 9 внутрішніх мод: одну повздовжню (v₁), подвійну поперечну (v₂), потрійну повздовжню (v₃) і потрійну поперечну (v₄), серед яких тільки v₃ і v₄ є активними в IЧ області [107]. Моди v₁ і v₂ в кристалі розщеплюються на невироджені моди і стають також активними в IЧ спектрах поглинання. Мода v₃ = 1210-1214 см⁻¹ відповідає коливанням тетраедра SO₄, а мода v₄ = 1455-1476 см⁻¹ – коливанням тетраедра NH₄.

Досліджено ІЧ спектри відбивання кристала α-ЛАС за кімнатної температури при різних значеннях одновісного стискання (рис. 4.16-4.18).



Рис. 4.15. ІЧ-спектри відбивання кристала LiNH₄SO₄ за кімнатної температури для *X*-, *Y*- і *Z*-напрямків.

116

Баричні зміни положення смуг відбивання (см⁻¹) кристала LiNH₄SO₄ αмодифікації за кімнатної температури

Кристалофізичний	v ₃ ,	cm ⁻¹	v_4, cm^{-1}		
напрямок	$\sigma = 0$	$\sigma = \sigma_m$	$\sigma = 0$	$\sigma = \sigma_m$	
X	1214	1200	1476	1479	
Y	1210	1187	1455	1454	
Z	1213	1196	1456	1462	



Рис. 4.16. ІЧ спектри відбивання в *X*-напрямку кристалу LiNH₄SO₄ за кімнатної температури для різних значень одновісного стиску вздовж *Z*-осі.



Рис. 4.17. IЧ спектри відбивання в *Y*-напрямку кристала α-LiNH₄SO₄ за кімнатної температури для різних значень одновісного стиску вздовж *X*-осі.



Рис. 4.18. ІЧ спектри відбивання в Z-напрямку кристала α-LiNH₄SO₄ за кімнатної температури для різних значень одновісного стискання вздовж *Y*-осі.

Виявлено, що одновісне стискання вздовж основних кристалофізичних напрямків призводить до значної зміни ІЧ-спектрів відбивання кристала ЛАС α-модифікації.

Так, для спектрів відбивання в *X*-напрямку кристала ЛАС за кімнатної температури спостерігається зміщення смуги v_3 на 14 см⁻¹ в сторону менших значень енергії, а смуги v_4 — на 3 см⁻¹ в сторону більших енергій при одновісному стиску вздовж осі *Z*. Для спектрів відбивання в *Y*-напрямку смуги зміщаються в низькоенергетичну сторону: v_3 на 23 см⁻¹, а смуга v_4 — на 1 см⁻¹.

Для спектрів відбивання в Z-напрямку смуга v_3 зміщується на 17 см⁻¹ в низькоенергетичну, а смуга v_4 — на 6 см⁻¹ у високоенергетичну сторону за кімнатної температури для різних значень одновісного стиску вздовж осі Y.

Якщо порівняти отримані результати для кристала ЛАС з результатами, отриманими для ізоморфного кристала (NH₄)₂SO₄ [108], то очевидним є зміщення максимумів у сторону більших енергій. Так, для спектрів відбивання в *X*-напрямку кристала ЛАС за кімнатної температури спостерігається зміщення смуги v_3 на 50 см⁻¹, а смуги v_4 — на 15 см⁻¹ в бік великих енергій порівняно з аналогічними значеннями для кристала (NH₄)₂SO₄. Для спектрів відбивання в *Y*-напрямку смуга v_3 зміщується на 50 см⁻¹, а смуга v_4 — на 9 см⁻¹ в бік великих енергій. Для спектрів відбивання в *Y*-напрямку смуга v_3 зміщується на 50 см⁻¹, а смуга v_4 — на 11 см⁻¹ також в бік великих енергій.

Виявлено значну відмінність в зміщенні максимумів IЧ спектрів відбивання кристалів (NH₄)₂SO₄ і LiNH₄SO₄ при одновісному стисканні. Положення максимумів смуг відбивання v_3 і v_4 в *X*-напрямку кристала (NH₄)₂SO₄ зміщуються на 5 см⁻¹ і 4 см⁻¹ в довгохвильову ділянку спектра, відповідно. Для кристала LiNH₄SO₄ положення смуги v_3 зміщується на 14 см⁻¹ в довгохвильову, а положення смуги v_4 на 3 см⁻¹ в короткохвильову ділянку спектра. Положення максимумів смуг відбивання v_3 і v_4 в *Y*-напрямку кристала (NH₄)₂SO₄ зміщуються на 4 см⁻¹ і 3 см⁻¹ в короткохвильову ділянку, відповідно, тоді як для кристала ЛАС положення смуги v₃ зміщується на 23 см⁻¹ і 1 см⁻¹ в довгохвильову, відповідно. У *Z*-напрямку кристала (NH₄)₂SO₄ смуги v₃ і v₄ зміщуються на 3 см⁻¹ і 4 см⁻¹ в короткохвильову ділянку, відповідно, а для кристала ЛАС смуга v₃ зміщується на 17 см⁻¹ в довгохвильову, а смуга v₄ — на 6 см⁻¹ в короткохвильову ділянку спектра, відповідно.

Крім зміни положення максимумів при одновісному стиску кристала α -ЛАС виявлено також зміну інтенсивності відбитих променів. Так, для спектрів відбивання в X-напрямку інтенсивність збільшувалась для значення одноосного стискання 16 бар вздовж Z-осі, а потім при збільшенні від 32 до 80 бар інтенсивність різко зменшувалась відносно вільного кристала. Інтенсивність смуги v_3 в Y-напрямку кристала ЛАС за кімнатної температури для значень одновісного стискання вздовж осі X 42 бар збільшувалась порівняно до вільного кристала, а для значень 63 та 84 бар різко зменшувалась, тоді як інтенсивність смуги v_4 збільшувалась для всіх значень одновісного стискання. Для Z-напрямку кристала ЛАС за кімнатної температури при одновісному стисканні вздовж осі Y до 34 бар інтенсивність відбитих променів збільшилась порівняно з інтенсивністю відбивання вільного зразка, дальше вона зменшувалась, а при $\sigma \sim 84$ бар — знову збільшувалась.

Загалом спостерігається неоднозначна поведінка коефіцієнта поглинання кристала ЛАС для різних значень одновісного стискання.

За допомогою дисперсійних співвідношень Крамерса-Кроніга за спектрами відбивання отримано баричні зміни спектральних залежностей оптичних сталих: показника заломлення n, дійсної ε_1 і уявної ε_2 частин діелектричної проникності кристала ЛАС вздовж трьох кристалофізичних осей. Виявлено різке збільшення показника заломлення в області смуг поглинання, а саме $\partial n/\partial \lambda \sim 4,52$ (смуга v_3) і 2,47 мкм⁻¹ (смуга v_4) (рис. 4.19).

Зміна показника заломлення далеко від смуг поглинання відповідає нормальній дисперсії $\partial n/\partial \lambda < 0$. Порівняння величини нормальної дисперсії в даних областях з дисперсією у видимій частині спектра свідчать про їх приблизну рівність. Так, наприклад, $\partial n/\partial \lambda \sim 0,012$ мкм⁻¹ в спектральній ділянці 1100...1200 см⁻¹, тоді як $\partial n/\partial \lambda \sim 0,010$ мкм⁻¹ в видимій частині спектра (останнє значення отримане в результаті вимірювання показника заломлення інтерференційним методом Обреїмова).



Рис. 4.19. Спектральна залежність показника заломлення n_i кристала LiNH₄SO₄ за кімнатної температури для різних поляризацій і різних напрямків тиску $\sigma_m = 100$ бар, суцільна лінія – механічно вільний, штрихова – затиснутий зразок.

Як видно з рисунка 4.19, в напрямках X і Y показник заломлення суттєво збільшується $\delta n \sim 0.55 - 0.78$, тоді як в напрямку Z він зменшується. Характер зміни показників заломлення в ІЧ ділянці відтворює характер поведінки *п* у видимій частині спектра. Раніше [109-111] для більшості A_2BX_4 (LiKSO₄, LiRbSO₄, RbNH₄SO₄, кристалів типу $(NH_4)_2BeF_4$ встановлено баричне збільшення показників заломлення $\delta n \sim 10^{-2} - 10^{-3}$, що зумовлене збільшенням, насамперед, густини частинок кристала. Якщо виходити з відомої формули Лорентц-Лоренца (3.3), то видно, що збільшення показника заломлення, обумовлене одновісним стисканням, призводить до збільшення α_i кристала. З графіка також видно незначне баричне зміщення піків, що відповідає баричному зміщенню максимумів смуг в ІЧ – спектрах відбивання.

Виходячи з розрахованих дисперсійних кривих дійсної ε_1 частини діелектричних проникностей, визначено частоти поздовжніх коливань v_{LO} , як мінімуми функції ε_1 , і частоти поперечних коливань v_{TO} як максимуми функції ε_2 для механічно вільних і одновісно затиснутих кристалів (табл. 4.5).

Константа затухання γ визначалась як півширина відповідного максимуму кривої ε₂, а сила осцилятора визначалась як величина

$$f \sim n^2 (v_{\rm LO} - v_{\rm TO}),$$
 (4.9)

де *n* – показник заломлення з високочастотної сторони відповідної смуги.

Як видно з таблиці 4.5, одновісні тиски σ_x і σ_y призводять до зменшення частот повздовжніх і поперечних коливань в обох смугах відбивання, тоді як тиски σ_z зміщують ці частоти в сторону вищих енергій. Крім цього, одновісні тиски вздовж трьох кристалофізичних напрямків зменшують константу затухання і силу осцилятора смуги III і збільшують силу осцилятора смуги II.

Отримані результати зумовлені впливом одновісних напружень на структуру даного кристала. За кімнатної температури вона є неупорядкованою відносно до орієнтації тетраедричних Т-груп, які здійснюють лібраційні коливання великої амплітуди навколо псевдогексагональної осі Z і осі Y.

Таблиця 4.5

Частоти повздовжніх v_{LO} і поперечних v_{TO} (см⁻¹) коливань, константа затухання γ і сила осцилятора f механічно вільного і затиснутого ($\sigma_m = 100$ бар) кристала LiNH₄SO₄

Напрямок	ν_{LO}		v_{TO}		γ		f	
	σ=0	σ	$\sigma = 0$	σ	$\sigma = 0$	σ	$\sigma = 0$	σ
$\mathbf{E} \parallel \mathbf{V}$	1214	1201	1184	1172	42	34	118	115
$\mathbf{E} \parallel \mathbf{\Lambda}$	1476	1479	1454	1449	66	67	65	51
$\mathbf{E} \parallel \mathbf{V}$	1210	1187	1192	1170	25	21	114	115
$\mathbf{E} \parallel \mathbf{I}$	1455	1454	1430	1428	79	71	79	69
	1213	1216	1184	1187	38	33	101	104
$\mathbf{E} \parallel \mathbf{Z}$	1456	1460	1428	1434	62	59	75	69

Базова комірка кристала ЛАС містить два псевдо гексагональні каркаси з тетраедрами SO₄ і NH₄, які повернуті вздовж різних кристалофізичних осей. Прикладання одновісних тисків вздовж різних осей сповільнює або пришвидшує обертання Т-груп, тим самим дещо деформує елементарну комірку. Це проявляється в зменшенні або збільшенні частот повздовжніх і поперечних коливань під час дії даних тисків. Спостережуване баричне зменшення сил осцилятора відповідних смуг свідчить про зменшення лібраційних коливань великої амплітуди як тетраедрів SO₄ так і NH₄.

Оскільки великі баричні зміни як по інтенсивності так і по частоті виявлені для смуги v₃, яка відповідальна за коливання тетраедра SO₄, то

можна припустити, що ці коливання є визначальними за фізичні властивості даного кристала. Хоча не можна зменшити роль коливань тетраедричних груп NH₄.

Результати і висновки до розділу 4

1. Досліджено вплив одновісних тисків вздовж головних кристалофізичних напрямків на спектральні та температурні залежності двопроменезаломлення $\Delta n_i(\lambda, T)$ кристалів LiNH₄SO₄ і показано, що тиск не змінює характер $\Delta n_i(\lambda, T)$, а лише величини $d\Delta n_i/dT$ і $d\Delta n_i/d\lambda$.

2. 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, яка дозволяє визначити ізотропний стан кристалів α -ЛАС у визначених температурному, спектральному і баричному діапазонах, що може мати практичне значення при використанні даного кристала 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).

3. 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 ці 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 .

4. Досліджено спектральні і температурні залежності комбінованих п'єзооптичних конфіцієнтів π_{im}^0 і встановлено, що коефіцієнти π_{im}^0 мають різні знаки, володіють значною дисперсією і слабо змінюються з температурою. За температури ~220 К виявлені незначні аномалії в поведінці $\pi_{im}^0(T)$. Встановлено, в околі ізотропної точки має місце рівність за абсолютної 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.

5. Досліджено ІЧ-спектри відбивання механічно вільного та затиснутого одновісними тисками кристала α -ЛАС в спектральній ділянці 800...1700 см⁻¹ вздовж трьох кристалофізичних напрямків. За допомогою дисперсійних співвідношень Крамерса-Кроніга отримані 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 LiNH₄SO₄. 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 NH₄ і SO₄.

РОЗДІЛ 5

ДОСЛІДЖЕННЯ ЗОННО-ЕНЕРГЕТИЧНОЇ СТРУКТУРИ ТА ОПТИЧНИХ ФУНКЦІЙ КРИСТАЛІВ Linh4SO4 α- ТА β-МОДИФІКАЦІЇ

5.1. Зонно-енергетична структура та оптичні властивості кристалів α-LiNH4SO4

5.1.1. Зонно-енергетична структура кристалів α-LiNH4SO4

Розрахунки електронної структури та фізичних властивостей кристалів α-ЛАС проведено за допомогою методу псевдопотенціалу, реалізованого у програмі CAmbridge Total Serial Package (CASTEP) яка є модулем пакету програм Materials Studio 8.0 [112]. Для розрахунків використано дані експериментальних досліджень структури кристалів [27], а також: обміннокореляційний функціонал у вигляді узагальненого градієнтного наближення (GGA) з параметризацією Пердю-Бурке-Ернзергофа (PBE) [73]; наближення густини (LDA) у представленні Цаперлі-Альдера локальної [72] i параметризацією Пердю-Зунгера (CA-PZ) для обмінно-кореляційної частини гамільтоніана та гібридного функціоналу ВЗLYР. До переваг використання функціоналу GGA порівняно з LDA можна віднести те, що він добре працює майже з усіма системами та забезпечує отримання структурних параметрів в межах 1-5% похибки. Електрон-іонну взаємодія було враховано за допомогою ультрам'якого псевдопотенціалу Вандербільта [113] з наступною конфігурацією валентних електронів: Н [1s¹], Li [1s², 2s¹], N [2s², 2p³], O [2s², $2p^{4}$], S $[3s^2, 3p^4]$ та нормозберігаючим псевдопотенціалом. Перед розрахунком діаграми $E(\mathbf{k})$ та повної енергії кристалічної ґратки проведено повну оптимізацію (релаксацію) елементарної комірки зі збереженням симетрії, яка включає оптимізацію параметрів ґратки та положень атомів. Для оптимізації геометрії використано алгоритм Бройдена-Флетчера-

Голдфарба-Шенно [114]. Інтегрування по зоні Бріллюена (ЗБ) проведено використовуючи k-сітку Монкхроста-Пака розміром 1×3×1 [17]. Під час розрахунків використано наступні параметри збіжності: критерій збіжності $E < 2 \cdot 10^{-6} \, \mathrm{eB};$ процесу самоузгодження: збіжність повної енергії: 1.10⁻⁵ еВ/атом; збіжність самоузгодженого поля: 1.10⁻⁵ еВ/Атом; максимальна сила, яка діє на іон 3·10⁻² eB/Å; максимальний тиск 5·10⁻³ ГПа та максимальне зміщення іонів 1·10⁻⁴ Å. Енергія відсікання плоских хвиль (максимальна кінетична енергія) становила $E_{\text{cut-off}} = G^2_{\text{max}}/2 = 380 \text{ eB}$ Перед розрахунками проведено дослідження процесу збіжності повної енергії системи *E*_{total} досліджуваної моделі відносно енергії відсікання плоских хвиль E_{cut-off}, а також k-сітки. Зонну діаграму побудовано в точках та вздовж ліній які з'єднують наступні точки високої симетрії ЗБ (в одиницях векторів оберненої гратки): Г (0, 0, 0); Z (0; 0; 0,5); Т (0; 0,5; 0,5); Y (0; 0,5; 0); S (0,5; 0,5; 0); X (0,5; 0; 0); U (0; 0,5; 0,5), R (-0,5; 0,5; 0,5). Структура ЗБ з позначенням точок високої симетрії зображена на рисунку 5.1.



Рис. 5.1. Структура зони Бріллюена кристала α-LiNH₄SO₄: а) загальний вигляд; б) вигляд зверху. Координати особливих точок ЗБ подані у тексті.

У результаті проведення процесу оптимізації моделі кристала отримано оптимізовані параметри гратки a, b та c, які відповідають мінімуму повної енергії кристала. З таблиці 5.1 видно, що параметри ґратки, отримані для методу LDA функціонала є меншими від експериментальних, тоді як GGA функціонал дає завищені значення параметрів a, b та c. Оптимізовані параметри гратки відрізняються від експериментальних менше ніж на 5%, що свідчить про те, що оптимізована структура є близькою до реальної.

Таблиця 5.1.

Експериментальні та розраховані параметри ґратки *a*, *b*, *c* і об'єму *V* кристала α-LiNH₄SO₄.

Кристал α-LiNH ₄ SO ₄	Експеримент	LDA	GGA
Просторова група	$Pca2_1$	$Pca2_1$	$Pca2_1$
Параметри ґратки: <i>а</i> (Å)	10,1930	10,0289	10,5085
<i>b</i> (Å)	4,9967	4,7422	5,0526
<i>c</i> (Å)	17,1270	16,4394	17,2237
c/a	1,68027	1,6392	1,63902
c/b	3,42766	3,4666	3,4088
Об'єм комірки (Å ³)	872,3	781,9	914,5
Z	8	8	8
Густина (г/см ³)	1,8427	2,0558	1,7576
Кількість атомів у комірці	88,0	88,0	88,0

В якості параметра для оцінки відхилення оптимізованої структури від експериментальної можна використати відносну зміну об'єму елементарної комірки.

$$d_r = \frac{V_c^{(opt)1/3} - V_c^{(exp)1/3}}{V_c^{(exp)1/3}}.$$
(5.1)

Встановлено, що відхилення структури дорівнюють: $d_r = -0,036$ і 0,016 для LDA і GGA функціоналів, відповідно.

Результати розрахунку зонної структури кристала α-LiNH₄SO₄ з використанням LDA/CA-PZ, GGA/PBE та B3LYP показано на рис. 5.2.





Рис. 5.2. Розрахована зонна структура кристала α -LiNH₄SO₄: a) GGA/PBE функцiонал ($E_g = 5,30$ eB); б) LDA/CA-PZ функцiонал ($E_g = 5,11$ eB); в) B3LYP функцiонал ($E_g = 7,33$ eB).

Видно, що дисперсія у k-просторі є незначною [87]. Це узгоджується з тим, що рухливість дірок є відносно низькою через велике значення

величини забороненої зони. Плоскість енергетичних рівнів вказує на ізольованість структурних елементів які формують кристал. Водночас дисперсія зони провідності показує високу анізотропію дисперсії зонної структури.

У напрямках Г-Z-Т-Ү ЗБ дисперсія енергетичних рівнів є значною, тоді як в інших напрямках – незначною. Для оцінки дисперсії енергетичних рівнів розраховано ефективну масу носіїв заряду шляхом апроксимації відповідного рівня параболічним рівнянням:

$$\frac{1}{m^*} = \frac{1}{\hbar^2} \frac{d^2 E}{dk^2}.$$
(5.2)

де E(k) – енергія електрона при хвильовому векторі k, \hbar – приведена стала Планка. Дисперсії зони провідності відповідає ефективна маса $m^* \approx 0,62 m_e$, де $m_e = 9,1 \cdot 10^{-31}$ кг є масою електрона. Загалом, відносно мала ефективна маса $m^* \leq 1,0 m_e$ є характерною для станів дна зони провідності. Для вершини валентної зони найменша ефективна маса дорівнює $m^* \approx 5,1 m_e$ (відрізок Г-Z).

Це може відображати анізотропію внаслідок співіснування хімічних зв'язків іонного та ковалентного типів, які сприятимуть певній анізотропії дисперсії показників заломлення *n_i*(λ).

Видно, що верхня частина валентної зони (ВЗ), прийнята як 0 еВ співпадає з рівнем Фермі E_F (рис. 5.2). Валентні рівні утворюються набором вузьких підзон, розділених забороненими енергетичними щілинами. Всі рівні мають низьку дисперсію. Ця особливість була раніше виявлена для інших ізоморфних кристалів: сульфат калію K₂SO₄ [117], рубідій-амоній сульфату RbNH₄SO₄ [118] Rb₂ZnCl₄ [119], K₂ZnCl₄ [120] і кристалів боратів [121]. Низька дисперсія енергетичних рівнів, що утворює вершину ВЗ, може бути пов'язана з великою компонентою іонних хімічних зв'язків та специфічними особливостями зв'язуванняантизв'язування рO-pS орбіталей. Катіонна підсистема індукує різні поляризовності аніонних кластерів.

результатів, ΜИ Виходячи 3 отриманих припускаємо, ЩО фундаментальний край поглинання пов'язаний з прямими переходами між вершиною валентної зони (ВЗ) і дном зони провідності (ЗП) в точці Г ЗБ. Слід також зазначити, що через відомі обмеження ТФГ, розрахунки недооцінюють величину забороненої зони порівняно з (E_g^{theor}) E_g^{exper}) експериментальними значеннями <i. згідно подібних матеріалів літературними даними, для ЦЯ недооцінка становить порядку 2 еВ.



Рис. 5.3. Розрахована за допомогою GGA функціоналу електронна PDOS для кристала α-LiNH₄SO₄ (орторомбічна просторова група № 29, проекція на s- та р-стани і складові атоми).

Розрахована для зонної діаграми парціальна густина електронних станів (PDOS) з внесками окремих атомів кристала α -ЛАС зображена на рисунку 5.3. Видно, що характерною особливістю PDOS є те, що дві верхні смуги ВЗ (від –3 до –1,5 і від –0,77 до 0 еВ) майже повністю утворені 2р-електронами атомів кисню, які відповідають аніонним комплексам SO_4^{2-} . Незначний вклад у ці дві смуги дають 3р-стани сірки, 2р-стани азоту, а також 1s-електрони водню. Глибші рівні валентної

зони в діапазоні від – 4,2 до –8,7 eB є змішаного походження і утворені 3s- і 3p-станами сірки, 2s і 2p станами кисню, а також 1s-станами водню, гібридизованими з 2p-станами азоту. Тут також присутні піки літію низької інтенсивності.

ВЗ в діапазоні від 0 до -5,5 еВ переважно утворена станами комплексів SO₄, тоді як діапазон від -8,5 до -4,5 еВ, зазвичай, станами NH⁺₄ груп. Однак спостережувані міжіонні (SO₄ і NH₄) внески також присутні в цих двох областях.

Валентні смуги від -17 до -18,3 eВ містять дві однакові підгрупи, одна з яких утворена NH₄ групою (2s-стани азоту і 1s водню), а інша – допомогою SO_4 аніонних комплексів (2s-станів за кисню, гібридизованими з 3р-станами сірки). Рівні енергії біля –22,3 eB утворені головно 3s-станами сірки і 2s станами кисню. Внесок електронних станів атомів літію, головно для ВЗ, спостерігаються при – 42,3 еВ. Характеристика цих зон корисна для аналізу взаємодії комплексів в кристалі. Дно зони провідності формується, насамперед, атомами водню (s-стани), а вищі ділянки цієї зони при E > 5,8 eB змішаним набором хімічних елементів та орбітальних моментів.

Отримана зонна структура і густина станів кристала α -ЛАС дуже подібні до інших ізоморфних кристалів типу ABCX₄ (LiRbSO₄, ЛРС [122] і RbNH₄SO₄, PAC) [118]), а також отриманих з використанням формалізму DFT. Виявлено різницю, за якою вершина B3 кристала ЛРС утворюється станами атомів сірки, тоді як для кристалів ЛАС і РАС, головно, р-станами атомів кисню. Важливо також зазначити, що кристал α -ЛАС має зонну структуру дуже схожу до кристалів β -ЛАС, розрахованих раніше [123]. Видно, що значення забороненої зони для α -ЛАС є близьким до раніше розрахованого для β -ЛАС. Видно, що верхня частина B3 для α -ЛАС є трохи зміщеною у бік вищих, а нижня частина ЗП – нижчих енергій. Аналіз заселеності по Міллікену кристала α-ЛАС є ефективним інструментом для розрахунку часткових атомних зарядів, який базується на методі лінійної комбінації атомних орбіталей (ЛКАО). Для визначення природи хімічного зв'язку проведено розрахунок розподілу густини електронів та зарядів Міллікена методом Санчеза-Портала, який поєднує методи ЛКАО та плоских хвиль [124] (рис. 5.4).

На рисунку показано розподіл електронної густини кристала α-ЛАС у площині, яка проходить через атоми Li, N, H, S та O. Видно, що розподіл електронної густини навколо літію є сферичним, і це свідчить про іонність зв'язку між літієм та сусідніми атомами O і H. Отже, атоми Li утворюють майже чистий іонний зв'язок. Для інших атомів просторовий розподіл електронної густини навколо атомів S та N не є сферичним, є перекриття електронних хмар з сусідніми атомами H і O, що вказує на сильне ковалентне зв'язування між відповідними атомами.



Рис. 5.4. Перетин електронної густини кристала α-LiNH₄SO₄ представленої від синього (0,0 e/Å³) до червоного (2,5 e/Å³) кольорів, відповідно.

Відповідні характеристики атомного заселення компонентів атомів та зв'язків, що перекриваються для s- і p-орбіталей, а також атомні заряди для всіх атомів кристала α-ЛАС наведено в таблицях 5.2 і 5.3.

Встановлено, що абсолютні величини зарядів Міллікена для сірки дорівнюють 2,48, кисню – від 0,98 до 1,13, а середні відстані S-O (1,47615 – 1,50429 Å) є дещо більшими порівняно з аналогічними значеннями для РАС та СК. Це вказує на більшу іонність зв'язку S–O у кристалах α-ЛАС, ніж у СК та РАС. Для подальшого аналізу зв'язку нами розраховано іонність зв'язку з використанням наступного рівняння [125].

$$f_h = 1 - e^{-|Pc - P|/P}, \tag{5.3}$$

де P – заселеність перекриття зв'язків, а P_c – заселеність перекриття зв'язків чисто ковалентного кристала і яке дорівнює 1. Одиничне значення параметра f_h вказує на іонний, тоді як нуль – на чистий ковалентний тип зв'язку. Аналізуючи результати отримані з рівняння 5.3 бачимо, що для N-H зв'язку, який формує катіонні комплекси NH₄, а також для S-O, який формує аніонні комплекси SO₄, спостерігається ковалентний тип хімічного зв'язку, тоді як для інших атомів – чисто іонний тип зв'язку.

Таблиця 5.2.

134

Атомна заселеність (в одиницях заряду протона) складових атомів у кристалі α-ЛАС (GGA функціонал)

Атом	s-орбіталі	р-орбіталі	Повна	Заряд (е)
S	1,10	2,42	3,52	2,48
0	1,88-1,89	5,11-5,24	6,99-7,13	-0,98 1,13
Li	1,99	0,00	1,99	1,10
Ν	1,63	4,35	5,98	-0,98
Н	0,58	0,00	0,58	0,42

Таблиця 5.3.

Довжини і ступінь перекривання заселеності найкоротших атомних зв'язків у кристалі α-ЛАС

Зв'язок	Заселеність	Довжина зв'язку (Å)	f_h
N-H	0,62-0,65	1,03995-1,05491	0,4
S-O	0,53-0,60	1,47615-1,50429	0,5
H-H	-0,07 до -0,06	1,68995-1,72330	1
O-H	-0,08-0,09	1,73365-2,89074	0,99
0-0	-0,18 до -0,17	2,43400-2,45140	0,99
S-H	-0,04 до -0,02	2,79973-2,99626	1
N-O	-0,08 до -0,11	2,89036-2,95628	0,99
Li-O	-0,07-0,03	1,95405-2,02007	1
Li-H	-0,01 до -0,02	2,93900-2,97394	1

Максимальна заселеність S-O зв'язків групи SO₄ для кристала α -ЛАС (0,53) є нижчою, ніж для РАС (0,67) та ТГС (0,58) [126]. Цей факт підтверджує припущення щодо високої ковалентності зв'язків SO₄ і узгоджується з тим, що негативний заряд комплексів SO₄ у кристалі ЛАС більший, ніж у ТГС. Довжини зв'язків S-O (табл. 5.3) відрізняються порівняно з відповідним кристалом ТГС [126].

5.1.2. Оптичні властивості кристалів α-LiNH4SO4

Відомо, що оптичні властивості кристала визначаються комплексною діелектричною функціє $\varepsilon(\omega) = \varepsilon_1(\omega) + i\varepsilon_2(\omega)$ [127]. Уявна частина діелектричної функції $\varepsilon_2(\omega)$ зв'язана зі спектром поглинання, тоді як її дійсна частина $\varepsilon_1(\omega) - 3$ показником заломлення. Спектр уявної частини діелектричної проникності $\varepsilon_2(\omega)$ можна отримати шляхом чисельного інтегрування в *k*-просторі елементів дипольного матричного оператора між заповненими станами Ψ_k^v у ВЗ та порожніми рівнями Ψ_k^c у ЗП:

$$\varepsilon_{2}(\omega) = \frac{2\pi e^{2}}{\Omega \varepsilon_{0}} \sum_{k,\nu,c} \left| \left\langle \Psi_{k}^{c} \right| \mathbf{ur} \left| \Psi_{k}^{\nu} \right\rangle \right|^{2} \delta \left(E_{k}^{c} - E_{k}^{\nu} - E \right), \qquad (5.4)$$

де $E = \hbar \omega$ – енергія фотона; **u** – вектор поляризації падаючої хвилі; Ψ_k^c та Ψ_k^v – хвильові функції валентної та зони провідності у **k**-точці ЗБ, відповідно; Ω – об'єм елементарної комірки; *e* – заряд електрона; ε_0 – діелектрична проникність вакууму; **r** – оператор положення електрона.

Дійсну частину ε₁(ω) діелектричної проникності можна отримати зі спектра її уявної частини ε₂(ω), використовуючи відоме співвідношення Крамерса-Кроніга [130]:

$$\varepsilon_1(\omega) = 1 + \frac{2}{\pi} \int_0^\infty \frac{\varepsilon_2(\omega')\omega' d\omega'}{\omega'^2 - \omega^2}.$$
(5.5)

Спектри дійсної $\varepsilon_1(E)$ та уявної $\varepsilon_2(E)$ частини комплексної діелектричної проникності $\varepsilon(E)$ в області власного поглинання кристалів α -ЛАС показано на рис. 5.5. Видно, що діелектрична функція $\varepsilon(E)$ має значну анізотропію, що узгоджується з відносно великим двопроменезаломленням в області прозорості кристала. Зі спектрів дійсної $\varepsilon_1(\omega)$ та уявної $\varepsilon_2(\omega)$ частини діелектричної проникності можна визначити інші оптичні властивості: показник заломлення $n(\omega)$ та показник поглинання $k(\omega)$ (n = n + ik) [133]:

$$n(\omega) = \sqrt{\frac{(\varepsilon_1^2(\omega) + \varepsilon_2^2(\omega))^{1/2} + \varepsilon_1(\omega)}{2}}, \ k(\omega) = \sqrt{\frac{(\varepsilon_1^2(\omega) + \varepsilon_2^2(\omega))^{1/2} - \varepsilon_1(\omega)}{2}}.$$
 (5.6)

Частотну залежність показника заломлення $n_i(E)$ та коефіцієнта поглинання $k_i(E)$ кристала α -ЛАС для трьох кристалофізичних напрямків зображено на рис. 5.6 та 5.7. Видно, що тут виконується наступне співвідношення $n_z > n_y > n_x$.

Встановлено, що в спектральній ділянці 450-850 нм криві дисперсії $n(\lambda)$ не перетинаються [130-132]. Тенденції до зближення у інфрачервоній ближній ділянці спектра, ЩО виявлено експериментально, не спостерігається. Ця невідповідність ймовірно виникає через не врахування інфрачервоного поглинання кристала (E < 0.4 eB), яке теж володіє анізотропією відповідно до симетрії кристала α-ЛАС а також через присутність дефектів у кристалі. Необхідно зазначити, що дані обрахунки корисні для отримання дисперсії двопроменезаломлення. Визначення абсолютних значень показників заломлення в рамках теорії DFT є неточним через ймовірну важливу роль багатоелектронних ефектів, які не коректно включені в такому підході. Показники заломлення відрізняться для різних поляризацій, отримати спектральну залежність ЩО дозволяє двопроменезаломлення $\Delta n_i = (n_i - n_k), (i, j, k = X, j)$ Y та Z – кристалографічні осі) (рис. 5.8). Як видно, залежності $\Delta n_i(\lambda)$ практично однакові у випадку розрахунків з використанням LDA та GGA функціоналів. Спектральна залежність двопроменезаломлення,

LDA та GGA функціоналами, дуже повільно розрахованих 3 зменшується зі зростанням довжини хвилі у досліджуваній ділянці відміну спектру на від експериментальних результатів. Для найкоротших розраховані довжин хвиль значення двопроменезаломлення узгоджуються з експериментом.



Рис. 5.5. Спектри дійсної (а) та уявної (б) частини діелектричної функціїкристала α-LiNH₄SO₄ розраховані для трьох принципових кристалографічнихнапрямків *X*, *Y* та *Z* (GGA-PBE функціонал).



Рис. 5.6. Спектри показника заломлення (а) та поглинання (б) для кристала α -LiNH₄SO₄, розрахованого для трьох напрямків *X*, *Y* та *Z* з використанням GGA-PBE функціоналу.



Рис. 5.7. Дисперсія показника заломлення розраховані для трьох напрямків X, Y та Z кристала α -LiNH₄SO₄, розрахованих за допомогою GGA (а) та LDA (б) функціоналів.



Рис. 5.8. Дисперсія двопроменезаломлення $\Delta n_i = (n_j - n_k)$, (i, j, k = X, Y та Z) кристала α -ЛАС, розрахована за допомогою GGA (a) та LDA(б) функціоналів.

Отож, можна зробити висновок, що отримана теоретично спектральна залежність двопроменезаломлення задовільно корелює з експериментальними результатами.

5.2. Зонно-енергетична структура та оптичні властивості кристалів β-LiNH4SO4

5.2.1. Зонно-енергетична структура кристалів β-LiNH4SO4

На рис. 5.9 показано зонно-енергетичну структуру кристала β-ЛАС, розраховану з використанням LDA, GGA та B3LYP обмінно-кореляційних функціоналів, розраховану з подібними до описаних у параграфі 5.1 параметрами [94, 123, 133-135]. Зонна діаграма розрахована і побудована вздовж ліній ЗБ, які зєднюють наступні високосиметричні точками (Г[0; 0; 0]; Z[0; 0; 0,5]; T[0; 0,5; 0,5]; Y[0; 0,5; 0]; S[0,5; 0,5; 0]; X[0,5; 0; 0]; U[0; 0,5; 0,5]; R[0,5; 0,5; 0,5]). Кристали β -ЛАС ϵ діелектриками з широкою забороненою зоною, розраховані значення якої становлять 5,271 і 5,500 еВ для GGA та LDA функціоналів, відповідно (рис. 5.9 а, б). Ці значення є меншими за експериментальне $E_g = 6,5$ eB, яке отримано з експериментальних спектрів поглинання кристала [40] та за $E_g = 6,02$ еВ [41]. З літератури відомо, що така недооцінка є типовою при використанні DFT методів у поєднанні з LDA та GGA функціоналів та можуть досягати аж до 50% експериментального значення ширини забороненої зони. Зазвичай цю проблему можна вирішити з використанням іншого типу функціоналів. До прикладу, щоб отримати правильне значення забороненої щілини ми провели розрахунки з B3LYP функціоналу проте застосування гібридного функціоналу дає значення рівне 7,2 еВ (рис. 5.9. в), яке є дещо більше за експериментальне. Відхилення пояснюється розширенням краю власного поглинання через дефекти, які завжди присутні у реальних кристалах. Також зменшення значення

забороненої зони може бути спричинене присутністю додаткових екситонних рівнів поблизу дна зони провідності.



Рис. 5.9. Розрахована за допомогою (a) LDA, (б) GGA та (в) B3LYP функціоналів зонна структура кристала β-ЛАС.

З рис. 5.9 видно, що кристали β -ЛАС мають заборонену зону прямого типу. Дно зони провідності та вершина валентної зони знаходяться у точці Г ЗБ. Валентна зона складається з вузьких в'язок рівнів, розділених забороненими проміжками. Найвищі рівні практично плоскі, що вказує на велику ефективну масу m^* носіїв заряду. Ці рівні мають слабку **k** дисперсію. Максимальна дисперсія спостерігається у точці Г. Стани зони провідності володіють більшою дисперсією і максимальна дисперсія спостерігається для його найнижчих рівнів [94].

Як і у випадку α -ЛАС для β -модифікації ми також оцінили значення ефективної маси носіїв заряду. Для зони провідності ефективна маса становить $m^* \approx 0.57 m_e$. Вершина валентної зони має низьку дисперсію, а ефективна маса дорівнює $m^* \approx 4.4 m_e$.

Розрахунки показали, що для використання різних функціоналів – LDA, GGA чи B3LYP – ми отримуємо подібні зонні діаграми. Це вказує, що вибрані функціонали коректно описують досліджувану систему.

Подібна ситуація спостерігалась для деяких інших кристалів групи ABCX₄: таких як RbNH₄SO₄ [118], LiRbSO₄ [122] та кристали борати [121]. Дані результати є дуже подібні до отриманих для кристала α-модифікації. У кристалі α-ЛАС значення забороненої зони розраховане з використанням GGA функціоналу є близьким ($E_g = 5,27$ еВ) порівняно з відповідним значенням для β-ЛАС, тоді як для LDA функціоналу значення забороненої зони є менше ($E_g = 5,5$ еВ). Крім того, значення забороненої щілини добре узгоджується з результатами розрахунків для кристала β-ЛАС [123].

Для того щоб встановити походження енергетичних зон розраховано густину станів (DOS) та їх проекцію на окремі орбітальні густина станів (PDOS) для кожного атома кристала β-ЛАС (рис. 5.6.)

Стани Li 2s головно формують дно зони провідності. Можна відзначити малий внесок Li 2s станів, які формують стани з нижчою енергією від –9 до 0 еВ (через гібридизацію з сусідніми іонами). Глибші остовні 1s стани Li локалізовані при енергії приблизно –18 еВ. Стани азоту формують два піки: при приблизно -27 еВ (2s стани) та між -12,5 еВ та -10 еВ (2р стани). 1s стани водню розташовані в основному між -9 еВ та -5 еВ. 3s стани сірки розташовані при -22,5 еВ, тоді як 3р стани сірки при -18 еВ. Малий внесок з S 3s, 3p станів при -9 еВ та -6 еВ, відповідно, виникають через гібридизацію зі станами кисню. Основний піки іонів кисню знаходяться при -18 еВ (2s стани) та між -6 еВ та 0 еВ (валентна зона сформована О 2p станами кисню). Піки низької інтенсивності при -22,5 еВ та між -9 - -6 еВ в РDOS кисню через гібридизацію з атомами станів сірки. Можна відмітити, що валентна зона сформована в основному 2p станами кисню, що складається з двох вузьких під зон розділених вузькою забороненою зоною між -1 та -3 еВ.



Рис. 5.10. Парціальна та повна густина стану для кристала β-ЛАС (GGA результати представлені для стислості).

На рисунку 5.11 представлено перетин електронної густини кристала β-ЛАС у площині, яка проходить через Li та атоми, які утворюють NH₄ та SO₄
тетраедри. З рисунку чітко видно, що тип хімічного зв'язку у NH₄ та SO₄ тетраедрах є ковалентним. Для атомів літію кристала β -ЛАС також спостерігається майже сферичний розподіл електронної густини з незначним відхиленням поблизу тетраедрів SO₄. Це свідчить про те, що атоми літію взаємодіють з іншими атомами за допомогою іонного зв'язку. У табл. 5.4 і 5.5 наведено атомну заселеність, заряд і довжини зв'язків кристала β -ЛАС. Як видно з табл. 5.5, у тетраедрах NH₄ і SO₄ зв'язки N-H та S-O є ковалентними, тоді як між іншими атомами, які утворюють кристал ЛАС взаємодія носить іонний характер. Результати наведені у табл. 5.5.



Рис. 5.11. Перетин електронної густини кристала β-LiNH₄SO₄ представленої від синього (0,0 e/Å³) до червоного (2,5 e/Å³) кольорів, відповідно.

Таблиця 5.4

Атомна заселеність (в одиницях заряду протона) складових атомів у кристалі β-ЛАС (GGA функціонал)

Атом	s-орбіталі	р-орбіталі	Повна	Заряд (е)
S	1,12	2,47	3,58	2,42
0	1,89	5,15	7,04	-1,04
Li	1,99	0,00	1,99	1,01
N	1,66	4,33	5,99	-0,99
Н	0,58	0,00	0,58	0,42

З попередніх досліджень α-ЛАС видно, що загалом, два кристали мають дуже подібні електронні структури. До характерних відмінностей можна віднести той факт, що у β-ЛАС спостерігається зсув енергетичних рівнів в сторону нижчих енергій 2s та 2p станів атомів азоту катіонних комплексів NH_4^+ порівняно з α-ЛАС. Це може свідчити про більшу стійкість NH_4^+ катіонів і сильніший хімічний зв'язок.

Таблиця 5.5

Довжини і ступінь перекривання заселеності найкоротших атомних зв'язків у кристалі β-ЛАС

Зв'язок	Заселеність	Довжина зв'язку (Å)	f_h
N-H	0,66	1,03612	0,4
S-O	0,58	1,47886	0,5
H-H	-0,07	1,69837	1
O-H	0,01	2,72211	1
0-0	-0,17	2,43526	0,99
S-H	-0,04	2,75831	1
N-O	-0,11	2,77924	0,99
Li-O	0,03	1,98507	1
Li-H	-0,03	2,84854	1

5.2.2. Розрахунок оптичних властивостей кристалів β-LiNH4SO4

На рис. 5.12 наведено дійсну $\varepsilon_1(\omega)$ та уявну $\varepsilon_2(\omega)$ частини комплексної діелектричної функції $\varepsilon(\omega)$ в спектральному діапазоні 0 - 35 еВ. Видно, що діелектрична функція має велику анізотропію у трьох кристалофізичних напрямках, а у низькоенергетичній ділянці спектру (E < 10 еВ) задовольняє наступну умову: $\varepsilon_z > \varepsilon_y > \varepsilon_x$ [94]. Статична діелектрична функція $\varepsilon_1(\omega)$ ($\omega = 0$) дорівнює $\varepsilon_x = 2,17$; $\varepsilon_y = 2,19$; $\varepsilon_z = 2,26$.

На рисунку 5.13, а показана дисперсія показника заломлення кристала ЛАС β -модифікації. Видно, що показник заломлення у досліджуваній ділянці має нормальну дисперсію для усіх напрямків та задовольняє наступну нерівність: $n_z > n_y > n_x$.



Рис. 5.12. Дійсна (а) та уявна (б) частини діелектричної функції для кристала β-ЛАС, розрахована з використанням GGA функціонала.



Рис. 5.13. Дисперсія показника заломлення (а) та двопроменезаломлення (б) кристала β-ЛАС розрахована з використанням GGA функціоналу.

У ділянці спектру 300-800 нм криві показників заломлення не зазнають перетину. Як видно з рисунку, показники заломлення для трьох напрямків є різними, що підтверджує анізотропію оптичних властивостей кристала ЛАС. Дисперсія показників заломлення вздовж x та y напрямку близькі між собою і майже збігаються у короткохвильовій ділянці спектру. Це може вказувати на присутність ізотропної точки у цьому кристалі у короткохвильовій ділянці спектру.

Показники заломлення є різними для різних напрямків і це дає змогу нам побудувати спектральну залежність двопроменезаломлення Δn_i (i = X, Yта Z). Спектральну залежність Δn_i , розраховану з використанням GGA функціоналу зображено на рисунку 5.13 (б).

5.3. Х-променеві фотоелектронні та Х-променеві емісійні спектри кристалів LiNH4SO4 α-модифікації

Наведені вище теоретичні розрахунки зонної структури експериментально підтверджені за допомогою X-променевих спектроскопічних вимірювань кристала α-LiNH₄SO₄.

На рис. 5.14 представлені особливості тонкої структури Х-променевих фотоелектронних спектрів (XPS), а також спектру С 1s остовного рівня та С KLL Оже лінії. Присутність XPS C 1s лінії для поверхні α -LiNH₄SO₄ можна пояснити присутністю вуглеводнів, адсорбованих з лабораторного повітря. Відносна інтенсивність C 1s лінії суттєво зменшується в результаті бомбардування поверхні кристала α -LiNH₄SO₄ іонами Ar⁺ (рис. 5.14). Основний остовний XPS спектр пов'язаний з атомами літію, азоту, сірки та кисню записаний як для чистої поверхні кристала α -LiNH₄SO₄ так і для опроміненої іонами Ar⁺ (рис. 5.15). У таблиці 5.6 наведено значення енергії зв'язку остовних електронів складових елементів та особливості тонкої структури, спостережувані в області валентної зони поверхні кристала α -LiNH₄SO₄ до та після бомбардування іонами Ar⁺. Отримані нами результати XPS дозволяють зробити висновок, що значення енергії зв'язку остовних електронів атомів літію, сірки та кисню не змінюються в результаті опроміненням поверхні кристала α -LiNH₄SO₄ іонами Ar⁺ впродовж 5 хв з енергією іонів 3,0 кеВ та густиною струму 14 мкA/см² в межах наявної експериментальної точності (±0,1 еВ). Тим не менш, представлені XPS дані вказують, що відносна інтенсивність спектру N 1s остовних рівнів різко зменшується та спостерігається значне розширення лінії в результаті бомбардування поверхні кристала α -LiNH₄SO₄ іонами Ar⁺.



Рис. 5.14. XPS спектр, отриманий для (1) чистої та (2) опромененої іонами Ar⁺ поверхонь кристала α-LiNH₄SO₄.

Цей факт може бути пояснений вибиванням атомів водню з октаедрів NH₄ та в такому випадку можливою аморфізацією найвищих шарів в результаті бомбардування поверхні кристала α-LiNH₄SO₄ іонами Ar⁺.

Останній ефект спостерігався раніше для ряду кисневмісних кристалів при подібних обробках поверхні Ar^+ іонним опроміненням [82-85]. Встановлено, що у багатьох випадках оксигеновмісних кристалів, бомбардування іонами Ar^+ індукує втрату дальнього порядку верхнього шару, руйнуючи деякі хімічні зв'язки та утворює атоми у хімічному стані M^0 . Встановлено, що така обробка поверхні призводить до значних змін в розподілі електронних станів в області валентної зони [82-85].



Рис. 5.15. Детальні XPS спектри остовних рівнів, отримані для (1) чистих та (2) бомбардованих іонами Ar⁺ поверхонь кристала α -LiNH₄SO₄: (a) O 1s, (б) N 1s, (в) S 2p i (г) Li 1s.

На рис. 5.16 наведено XPS спектри валентної зони кристала α -LiNH₄SO₄, виміряних для чистої поверхні та після бомбардуванням іонами Ar⁺. Видно, що валентна зона кристала α -LiNH₄SO₄ має чотири особливості тонкої структури, позначених від A до D. Бачимо, що опромінення поверхні кристала α -LiNH₄SO₄ іонами Ar⁺ протягом 5 хв при енергії іонів 3,0 кеВ та густини струму 14 мкA/см² не викликає змін у енергетичних положеннях цих особливостей тонкої структури; проте істотно знижує відносну інтенсивність особливості *B*.

Таблиця 5.6.

Енергії зв'язування (±0,1 eB) складових елементів остовних електронів та особливості валентної зони чистої та бомбардованої іонами Ar+ поверхні кристалів α-LiNH₄SO₄

Остов / Валентна зона	α-LiNH4SO4 / чиста поверхня	α-LiNH ₄ SO ₄ / Опромінена іонами Ar ⁺ поверхня	
Валентна зона (особливості A, B, C та D)	3,7, 5,8, 9,4, 12,6	3,8, 5,9, 9,6, 12,5	
O 2s	23,4	23,3	
Li 1s	54,1	54,2	
S 2p	167,8	167,7	
S 2s	531,6	531,5	
N 1s	400,4	399,8	
O 1s	530,4	530,5	



Рис. 5.16. Детальні XPS спектри валентної зони, отримані для (1) чистих та (2) бомбардованих іонами Ar⁺ поверхонь кристала α-LiNH₄SO₄.

На рис. 5.17 наведено XPS спектр валентних рівнів та XPS спектр O Ka та N Ka смуги кристала α -LiNH₄SO₄ зі застосуванням загальної енергетичної шкали. Використано метод зіставлення спектрів рентгенівської спектроскопії [134], який зазвичай використовують в XES [135]. З рисунку 5.17 видно, що основний внесок станів O 2p є у вершині валентної зони α -LiNH₄SO₄. Енергетичні позиції особливостей *a*, *b* та *c* РЕС O Ka смуги відповідають характеристикам особливостей *A*, *B* та *C* спектру XPS валентної зони, відповідно. Наведені дані ідеально узгоджуються з результатами розрахунків зонної структури, повної DOS та парціальної густини станів O 2p електронів α -LiNH₄SO₄ (див. Рис.5.7). Окрім того, з теоретичних розрахунків випливає, що основний внесок станів N 2p є в нижній частині валентної зони α -LiNH₄SO₄ (рис. 5.7 і 5.17).



Рис. 5.17. Порівняння на загальній енергетичній шкалі XPS спектру валентної зони та XES O Kα та N Kα смуги кристала α-LiNH₄SO₄.

5.4. Х-променеві фотоелектронні та Х-променеві емісійні спектри кристалів LiNH4SO4 β-модифікації

З метою підтвердження вище наведених результатів розрахунків зонної структури проведено XPS та XES дослідження електронної структури кристала β-ЛАС (рис. 5.18). Видно, що відносна інтенсивність лінії C 1s істотно зменшується в результаті бомбардування іонами Ar⁺ поверхні досліджуваного кристала.

На рис. 5.19 наведено результати детальних вимірювань характерних XPS спектрів остовних рівнів, утворених атомами кисню, сірки, азоту та

літію для свіжо вирощеного та опроміненого іонами Ar⁺ кристала β-ЛАС, а у табл. 5.7 –значення енергії зв'язку електронів остовних рівнів атомів. Тут також наведено значення енергії зв'язку особливостей тонкої структури, які виявлені у межах області валентної зони кристала β-ЛАС до та після бомбардування його поверхні іонами Ar⁺.



Рис. 5.18. XPS спектри для (1) свіжо вирощеного (2) та бомбардованого іонами Ar⁺ поверхні кристала β-ЛАС.





Рис. 5.19. XPS спектри остовних рівнів для (1) свіжо вирощеного (2) та опроміненого іонами Ar⁺ поверхонь кристала β -ЛАС: (a) O 1s, (б) N 1s, (в) S 2p, i (г) Li 1s.

Таблиця 5.7

Енергії зв'язку (±0,08 eB) для остовних рівнів складових елементів та особливостей тонкої структури XPS спектрів валентної зони для свіжо отриманого та опроміненого іонами Ar⁺ кристала β-ЛАС.

Остовні рівні / Валентна зона	β-LiNH4SO4 /свіжоотриманої поверхні	β-LiNH4SO4 / поверхня бомбардована іонами Ar ⁺	α-LiNH4SO4 / свіжоотриманої поверхні
Валентна зона (особливості <i>A</i> , <i>B</i> , <i>C</i> , та <i>D</i>)	3,74, 5,75, 9,50, 12,55	3,76, 5,82, 9,57, 12,48	3,7, 5,8, 9,4, 12,6
O 2s	23,40	23,38	23,4
Li 1s	54,06	54,14	54,1
S 2p	167,71	167,78	167,8
S 2s	231,65	531,61	231,6
N 1s	400,49	399,54	400,4
O 1s	530,53	530,66	530,4

Дані результати XPS вказують, що ефективні зарядові стани атомів, які формують сполуку ЛАС не змінюються у випадку $\alpha \rightarrow \beta \Phi \Pi$. Тому можна

156

очікувати, що особливості хімічного зв'язку у кристалах β-ЛАС та α-ЛАС повинні бути подібними.

Наведені XPS вимірювання вказують, що значення енергії зв'язку остовних елетронів атомів кисню, сірки, азоту та літію не змінюються у випадку бомбардування поверхні кристала β -ЛАС іонами Ar⁺ впродовж 5 хв з енергією та густиною струму 14 мкА/см². Однак відносна інтенсивність N 1s спектра остовних рівнів дещо зменшується. Подібно до кристалів α -ЛАС [87], це можна пояснити частковим зміщенням атомів водню та азоту, які належать до NH₄ тетраедрів. Варто відмітити, що у випадку кристала α -ЛАС ми також реєструємо значне розширення N 1s XPS спектру остовних рівнів після бомбардування іонами Ar⁺, що може бути умовлене можливою аморфізацією верхніх шарів кристала α -ЛАС [87].

Результати та висновки до розділу 5

1. Проведено першопринципні розрахунки зонно-енергетичної структури, густини електронних станів та оптичних властивостей кристалів LiNH₄SO₄.

2. Встановлено, що найбільшою дисперсією зонної структури E(k) володіють найнижчі рівнів зони провідності у напрямку до центру зони Бріллюена. 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 2р-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 Γ 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 зарядів Міллікена вказують на сильне ковалентне зв'язування з перекриттям електронних хмар в комплексах SO₄ і NH₄.

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

4. Виявлено хороше узгодження 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 враховуються у розрахунки ТФГ.

ОСНОВНІ РЕЗУЛЬТАТИ І ВИСНОВКИ

1. Синтезовано кристали LiNH₄SO₄ 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. Для кристалів β -модифікації виявлено рівність $n_x(\lambda)$ і $n_y(\lambda)$ у короткохвильовій ділянці спектра. Це свідчить про існування ізотропних точок в даних кристалах.

2. Встановлено, що дисперсія двопроменезаломлення Δn_y кристала α -ЛАС є аномальною, і за довжини хвилі $\lambda = 683$ нм 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 $\Delta n_y(\lambda)$. Температурні дослідження кута між оптичними осями підтвердили наявність ізотропної точки у α -ЛАС 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 ділянку 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 не 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 α -ЛАС в спектральній ділянці 800...1700 см⁻¹. За допомогою дисперсійних співвідношень Крамерса-Кроніга отримані 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 LiNH₄SO₄. Виявлені значні баричні зміни інтенсивностей і частот головних смуг відбивання, що зумовлено впливом одновісних тисків на структуру кристала (тетраедричні остови NH₄ і SO₄).

6. З перших принципів проведено розрахунки зонно-енергетичної структури, густини електронних станів та оптичних властивостей кристалів LiNH₄SO₄. 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 зона 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 SO₄ i NH₄.

8. Виявлено хороше узгодження розрахованої спектральної залежності показників заломлення двопроменезаломлення та 3 експериментально отриманими. Незначні відмінності пояснено нехтуванням теплових коливань атомів і наявністю дефектів у реальних кристалах.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

Tomaszewski P. Polytypism of alpha-LiNH₄SO₄ crystals / P. Tomaszewski
 // Solid State Communications. –1992. – Vol. 81, №. 4. – P. 333-335.

2. Pietraszko A. Crystal struture of α -LiNH₄SO₄ in the basic polytypic modification / A. Pietraszko, K. Łukaszewicz // Polish journal of chemistry. –1992. Nº66. –P. 2057-2061.

3. Verma A.R. Polymorpism and polytypism in crystals / A.R. Verma,P. Krishna. – Wiley & Sons: 1966. – 362c.

4. Hildmann B.O. Ferroelektrische-ferroelastische eigenschaften, phasenumwandlungen und kristallstrukturen von NH₄LiSO₄ / Hildmann B.O. Doctor Thesis. –1980.

Sosnowska I. Polymorphism of LiNH₄SO₄ single crystals / I. Sosnowska,
 B. Hilczer, P. Piskunowlcz // Soid State Commun. –1990. –Vol. 74, №12. –P.
 1249–1251.

6. Steuer W. Phase transitions in RbLiSO₄. / W. Steuer, H. Witman,
H. Jagodzinski, A. Pietraszko // Acta Cryst. –1986. –Vol. B42, –P. 11-16.

7. Piskunowicz P. Thermal conductivity of LiKSO₄ between 10 and 250K. /
P. Piskunowicz, Z. Tylczyński, S. Mielcarek, B. Mróz, M. Bromberek // Phys. Stat.
Sol. (a), -1999. –Vol. 170, –P. 83-89.

8. Abello L. Low-temperature thermodynamic studies on LiRbSO₄ and LiCsSO₄ crystals. / L. Abello, K. Chhor, C. Pommier // J. Chem. Thermodynamics. –1987. –Vol. 19, №8. –P. 797-808.

9. Itoh K. Disordered structure of ferroelectric ammonium lithium sulphate in the high-temperature phase. / K. Itoh, H. Ishikura, E. Nakamura // Acta Cryst. – 1981. –Vol. B37. –P. 664-666.

10. Mashiyama H. Refined Crystal Structure of LiNH₄SO₄ Including Hydrogen Atoms in Phases II and III / H. Mashiyama, H. Kasano // J. Phys. Soc. Jpn. –1993. –Vol. 62. –P. 155-162.

11. Hasebe K. Double - well potential of SO₄ in NH₄LiSO₄, LiRbSO₄, and mixed crystal LiRb_{1-x}Cs_xSO₄ (x = 0.097) studied by X-ray diffraction. / K. Hasebe, T. Asahi // Phys. Rev., B. –1990. –Vol.41. –P. 6794-6800.

12. Dollase W. A. LiNH₄SO₄: A variant of the general tridymite structure. /
W. A. Dollase // Acta Cryst. –1969. –Vol. B25.–P. 2298-2302.

13. Mashiyama H. Refined Crystal Structure of LiNH₄SO₄ Including Hydrogen Atoms in Phases II and III. / H. Mashiyama, H. Kasano // J. Phys. Soc. Jpn. –1993. –Vol. 62, №1. –P. 155-162.

14. Solans X. X-ray structural characterization, Raman and thermal analysis of LiNH4SO₄ above room temperature. / X. Solans, J. Mata, M.T. Calvet, M. Font-Bardia // J. Phys: Condens. Matter. –1999. –Vol. 11, №46. –P. 8995-9007.

15. Круглик А.И. Кристаллическая структура низкотемпературной фазы
Ш сульфата лития аммония. / А.И. Круглик, М.А. Симонов,
К. С. Александров // Кристаллография. –1978. –Т. 23, №3. –С. 494-499.

16. Simonson T. A new phase transition in LiNH₄SO₄: an X-ray study. /
T. Simonson, F. Denoyer, R. Moret // J. Physique. –1984. –Vol. 45, №7. –P. 12571261.

17. Tomaszewski P.E. Thermal expansion of lithium ammonium sulphate. / P.E. Tomaszewski, A. Pietraszko // Phys. Stat. Sol. (a), -1979. -Vol. 56. -P. 467-472.

18. Мельникова С. В. Исследование реконструктивного фазового перехода между метестабільной (α) и стабильной (β) модификациями кристалла NH₄LiSO₄ / C.B. Мельникова, А.B. Карташев, В.А. Гранкина, И.Н. Флёров // ФТТ. – 2003. –Т.45, №8. –С. 1497–1502.

19. Pina C.M. Crystallization of β"-LiNH₄SO₄ and (NH₄)₂SO₄ in gels: growth morphology and epitaxy phenomena. / C.M. Pina, L. Fernandez-Diaz, M. Prieto // Journal of Crystal Growth. –1997. –Vol. 177, №1–2. –P. 102–110.

20. Мазунин С.А. Физико-химический анализ в химии и химической технологии. / С.А. Мазунин. – Пермь: Перм. у-нт., 2012. – 500 с.

21. Połomska M. FIR studies of α and β polymorphs of LiNH₄SO₄ single crystals. / M. Połomska, B. Hilczer, J. Baran // J. Mol. Structure. –1994. –Vol. 325. –P. 105-110.

22. Mel'nikova S.V. A study of the effect of gradual substitution $NH_4 \rightarrow Cs$ on phase transitions in NH_4LiSO_4 crystals. / S.V. Mel'nikova, V.A. Grankina, A.V. Kartashev // Physics of the Solid State. -2002. -Vol. 44, No2. -P. 379-385.

23. Анистратов А.Т. Оптические и электрооптические свойства кристаллов группы Me⁺NH₄ReO₄ nH₂O. / А.Т. Анистратов, С.В. Мельникова // Изв. АН СССР. Сер. Физ. –1975. –Т.39, №4. –С. 808-815.

24. Melnikova S.V. Optical and X-ray studies of mixed crystals Cs_xRb₁-xLiSO₄. / S.V. Melnikova, A.D. Vasisiev, V.A. Grankina, V.N. Voronov, K.S. Aleksandrov // Ferroelectrics. –1995. –Vol. 170. –P. 139-143.

25. Мельникова С.В. Исследование влияния постепенного замещения NH₄→Cs на фазовые переходы в кристалле NH₄LiSO₄. / С.В. Мельникова, А.В. Карташев, В.А. Гранкина. // ФТТ, -2002. –Том. 44, №2. –Р. 365-370.

26. Sabalisck N.P. Structures and thermal stability of the α -LiNH₄SO₄ polytypes doped with Er³⁺ and Yb³⁺ / N.P. Sabalisck, C.Guzman-Afonso, C.Gonzalez-Silgo, M.E. Torres, J. Pasan, J. del-Castillo, D. Ramos-Hernandez, A. Hernandez-Suarez, L. Mestres // Acta Cryst. –2017. –Vol. B73. –P. 122–133.

Komornicka D. Polymorphism and Polytypism of α-LiNH₄SO₄ Crystals.
 Monte Carlo modeling based on X-ray diffuse scattering / D. Komornicka,
 M. Wołcyrz, A. Pietraszko // Cryst. Growth Des. –2014. –Vol. 14, –P.5784–5793.

28. Chekmasova T.I. NMR Investigation of the high-pressure phase in LiNH₄SO₄. / T.I. Chekmasova, I.P. Aleksandrova // Phys. Stat. Sol. (a) –1978. – Vol.49, –P. 185-188.

29. Aleksandrov K.S. Studies of phase transitions and physical properties of LINH₄SO₄ / K.S. Aleksandrov, I.P. Aleksandrova, A.T. Anistratov, V.F. Shabanov // Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. fiz. –1977. –Vol. 3, –P.599.

30. Sebastian M.T. X-ray diffraction study of lithium hydrazinium sulfate and lithium ammonium sulfate crystals under a static electric field / M.T. Sebastian, R.A. Becker, H. Klapper // J. Appl. Cryst. –1991. –Vol.24, –P.1015-1022.

31. Mitsui T. Ferroelectricity in NH₄LiSO₄ / T. Mitsui, T. Oka, Y. Shiroshi, M. Takashigi, K. Ito, S. Sawada, // J. Phys. Soc. Jpn. –1975. –Vol. 39, –P. 845-846.

32. Połomska M. Domain structure of LiN/H,D/₄SO₄ revealed by liquid crystal decoration. / M. Połomska, N.A. Tikhomirova // Ferroelectrics Letters. – 1982. –Vol. 44, –P. 205-211.

33. Krishnan S. Mechanical, theoretical and dielectric studies on ferroelectric lithium ammonium sulphate (LAS) single crystals / S. Krishnan, R. Raj J. Robert, S. Ramanand A. Jerome Das // Solid-State Electronics. –2008. –Vol.52. –P.1157–1161.

34. Senthil M. Studies on conventional and Sankaranarayanan–Ramasamy (SR) method grown ferroelectric glycine phosphite (GPI) single crystals / M. Senthil Pandian, N. Pattanaboonmee, P. Ramasamy, P. Manyum. // Journal of Crystal Growth. –2011. –Vol. 314. –P.207–212.

35. Александров К.С. Литий аммоний сульфат: первый пироэлектриксегнетоэластик / К.С. Александров, И.П. Александрова, Л.И. Жеребцова, А.И. Круглик, А.И. Крупный, С.В. Мельникова, В.Е. Шнейдер // Изв. Акад. Наук СССР, Сер. Физ. –1975. –Т. 39 –С. 943.

36. Hirotsu S. Brillouin scattering study of ferroelectric NH₄LiSO₄: relaxation time and anomalous temperature dependence of elastic constants. / S. Hirotsu // Ferroelectrics. –1983. –Vol. 52. –P. 25-33.

37. Luspin Y. Brillouin scattering by transverse acoustic waves in NH₄LiSO₄ near the ferroelectric transition. / Y. Luspin, G. Hauret, A.M. Gillet // Ferroelectrics. –1985. –Vol. 65, –P. 1-10.

38. Hirotsu S. Brillouin scattering study of the ferroelectric phase transition in NH₄LiSO₄. / S. Hirotsu, Y. Kunii, I. Yamamoto, M. Miyamoto, T. Mitsui // J. Phys. Soc. Jpn. –1981. –Vol. 50. –P. 3392-3397.

39. Mroz B. On the ferroelastic phase transition of LiNH₄SO₄: a Brillouin scattering study and theoretical Modelling. / B. Mroz, J.A. Tuszynski, H. Kiefte, M.J. Clouter // J. Phys.: Condens. Matter. –1989. –Vol. 1. –P.783-796.

40. Gaffar M.A. Electric, dielectric and optical studies of the lower phase transition of lithium ammonium sulphate single crystals / M.A. Gaffar, A.Abu El-Fadl // Physica B. – 1999. –Vol. 262, № 1-2. – P. 159–169.

41. Kripal R. EPR and optical absorption study of Cr³⁺-doped ammonium lithium sulphate single crystals. / R. Kripal, H. Govind // Physica B. –2008. –Vol. 403, № 19. –P.3345– 3350.

42. Hasegawa H. Effects of annealing on gap states in amorphous Si films /
H. Hasegawa, S. Yazaki, T. Shimizu // Solid State Commun. – 1978. – Vol. 26. №
7. – P. 407-410.

43. Watanbe I. Annealing Behavior of Amorphous C:H Films Prepared by Glow Discharge Decomposition of CH_4 and H_2 / I. Watanbe, T. Okumura // Jpn. J. Appl. Phys. – 1986. – Vol. 25, No 12. – P. 1851-1854.

44. Martienssen W. Über die excitonen banden der alkalihalogenid kristalle /
W. Martienssen // J. Phys. Chem. Solids. – 1957. – Vol.2, № 4. – P. 257-262.

45. Mahr H. Ultraviolet Absorption of KI Diluted in KCl Crystals / H. Mahr // Phys. Rev. – 1962. –Vol. 125, № 5. – P. 1510-1516.

46. Skettrup T. Urbach's rule derived from thermal fluctuations in the bandgap energy / T. Skettrup // Phys. Rev.B. – 1978. – Vol.18, № 6. – P. 2622-2631.

47. Perumareddy R.J. Electronic spectra of quadrate chromium(III) complexes / R.J. Perumareddy // Coord. Chem. Rev. – 1969. – Vol. 4, № 1. – P. 73-105.

48. Tanabe Y. On the absorption spectra of complex ions. / Y. Tanabe,
S. Sugano // J. Phys. Soc. Jpn. – 1954. – Vol. 9, – P. 753-766.

49. Ravi Kumar R.V.S.S.N. Orthorhombic site symmetry of Cr^{3+} in ZnNH₄ PO₄ 6H₂O crystals / R.V.S.S.N. Ravi Kumar, A.V. Chandrasekhar, S.N. Rao, N. Madhu, B.J. Reddy // Cryst. Res. Technol. – 1999. – Vol. 34, No 7. – P. 911-914.

50. Rasheed F. Disorder and the optical spectroscopy of Cr³⁺-doped glasses: I. Silicate glasses / F. Rasheed, K.P. O'Donnel, B.B. Henderson, D.B. Hollis // J. Phys.: Condens. Matter. – 1991. – Vol. 3, – P. 1915-1930.

51. Moore C.E. Atomic energy levels (chromium through niobium), National Bureau of Standard Circular No. 467 / C.E. Moore. – Washington, DC: Government Printing Office, 1948. – 1952 p.

52. Ivanov N.R. Character of dielectric and optical anomalies at ferroelectric and ferroelastic phase transitions of LiNH₄SO₄. / N.R. Ivanov, L.F. Kirpichnikova // Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Fiz. – 1987. – Vol. 51. № 12. – P. 2216-2221.

53. Anisimova V.N. Ferroelectric phase transition in LiNH₄SO₄ /
V.N. Anisimova, N.R. Ivanov // Kristallografiya. – 1986. – Vol.31, № 5. – P. 1018.

54. Alam S An i.r. study of the phases of lithium ammonium sulphate / S. Alam, J.P. Srivastava // Spectrochim. Acta A – 1981. – Vol. 37, № 3. – P. 183-187.

55. Torgashev V.I. Raman spectra of a LiN(H_xD_{1-x})SO₄ mixed crystal. / V.I. Torgashev, Yu.I. Yuzyuk, F. Smutny, M. Polomska // Phys. Status Solidi b. – 1986. – Vol. 135. – P. 93-104.

56. Цедрик М.С. Физические свойства кристаллов семейства триглицинсульфата в зависимости от условий віращивания / М.С. Цедрик. – Минск: Наука и техника, 1986. – 215 с.

57. Обреимов И.В. О применении Френелевой дифракции для физических и технических измерений / И.В. Обреимов. – М.-Л.: Изд-во АН СССР, 1945. – 81 с.

58. Стройбер Р. Определенее кристаллов под микроскопом / Р. Стройбер, С. Морзе. –М.: Мир, 1974. – 281 с.

59. Романюк Н.А. Кристаллооптика / Н.А. Романюк. – Львов: Изд-во Львовского госуниверситета, 1971. – 117 с.

60. Романюк М.О. Оптика / М.О. Романюк, А.С. Крочук, І.П. Пашук. – Львів: ЛНУ імені Івана Франка, 2012. – 564 с.

61. Романюк М.О. Практикум з кристалооптики і кристалофізики / М.О. Романюк. – Львів: ЛНУ імені Івана Франка, 2012. – 362 с.

62. Меланхолин Н.М. Методы исследования оптических свойств кристаллов / Н.М. Меланхолин. – М.: Наука, 1970. – 155 с.

63. Стадник В. Рефрактометрія діелектричних кристалів з неспівмірними фазами / В. Стадник, В. Габа. – Львів: Ліга-Прес, 2010. – 352 с.

64. Burke K. Time-dependent density functional theory: Past, present, and future / K. Burke, J. Werschnik, E.K.U Gross // J. Chem. Phys. – 2005. – Vol. 123. – P. 062206-062215.

65. Kim K. Comparison of Density Functional and MP2 Calculations on the Water Monomer and Dimer. / K. Kim; K. D. Jordan // J. Phys. Chem. –1994. – Vol. 98, №40. – P. 10089–10094.

66. Schroedinger E. Quantisierung als Eigenwertproblem / E. Schroedinger // Am. Physik. – 1926.– Vol. 79, – P. 361-376.

67. Lee J.G. Computational Materials Science: An Introduction / J.G. Lee. CRC Press: 2012. – 269 p.

68. Kohn W. Density functional theory of electronic structure / W. Kohn, A.D. Becke, R.G. Parr // J. Phys. Chem. – 1996. – Vol. 100, №1. – P. 12974-12980.

69. Hohenberg P. Inhomogeneous electron gas / P. Hohenberg, W. Kohn // Phys. Rev. – 1964. – Vol. 136, № 3B. – P. B864–B871.

70. Becke A.D. Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior / A.D. Becke // Phys. Rev. A. – 1988. – Vol. 38, №. 6. – P. 3098-3100.

71. Vosko S.H. Accurate spin-dependent electron liquid correlation energies for local spin density calculations: a critical analysis. / S.H. Vosko, L. Wilk, M. Nusair // Can. J. Phys. – 1980. – Vol.58, №. 8. – P. 1200–1211.

72. Ceperley D. M. Ground state of the electron gas by a stochastic method /D. M. Ceperley, B. Alder // Phys. Rev. Lett. –1980. –Vol.45, –P.566-569.

73. Perdew J.P. Atoms, molecules, solids, and surfaces: Applications of the generalized gradient approximation for exchange and correlation / J.P. Perdew, J.A. Chevary, S.H. Vosko, K. Jackson, M.R. Pederson, D.J. Singh, C. Fiolhais // Phys. Rev. B.– 1992. – Vol. 46, – P.6671-6687.

74. Lee C. Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density / C. Lee; W. Yang; R. G. Parr // Phys. Rev. B. – 1988. – Vol. 37, № 2. – P. 785–789.

75. Stephens P.J. Ab initio calculation of vibrational absorption and circular dichroism spectra using density functional force fields / P. J. Stephens; F.J. Devlin; C.F. Chabalowski; M.J. Frisch // J. Phys. Chem. – 1994. – Val. 98, № 45. – P. 11623–11627.

76. STOE & Cie GmbH, WinXPOW 3.03, Powder Diffraction Software Package, Darmstadt, Germany, –2010.

77. Kraus W. POWDER CELL – a program for the representation and manipulation of crystal structures and calculation of the resulting X-ray powder patterns / W. Kraus, G. Nolze // J. Appl. Cryst. – 1996. – Vol. 29, – P. 301-303.

78. Young R.A. The Rietveld method / R.A. Young. IUCr Monographs of Crystallography: Oxford University Press, 1993. – 298 p.

79. Akselrud L. WinCSD: software package for crystallographic calculations (Version 4) / L. Akselrud, Y. Grin // J. Appl. Cryst. – 2014. – Vol. 47, – P. 803-805.

80. Henrich V. E. The surface science of metal oxides / V.E. Henrich,P.A. Cox. –Cambridge: Cambridge University Press, 1994. – 464 p.

81. Khyzhun O.Y. Electronic properties of ZnWO₄ based on ab initio FP-LAPW band-structure calculations and X-ray spectroscopy data / O.Y. Khyzhun, V.L. Bekenev, V.V. Atuchin, E.N. Galashov, V.N. Shlegel // Mater. Chem. Phys. – 2013. – Vol. 140, – P. 588-595.

82. Atuchin V.V. Electronic structure of RbNd(MoO₄)₂ by XPS and XES / V.V. Atuchin, O.Y. Khyzhun, O.D. Chimitova, B.G. Bazarov, J.G. Bazarova,

M.S. Molokeev, T.A. Gavrilova // Journal of Physics and Chemistry of Solids. – 2015. – Vol. 77, – P. 101-108.

83. Atuchin V.V. Surface crystallography and electronic structure of potassium yttrium tungstate / V.V. Atuchin, L.D. Pokrovsky, O.Y. Khyzhun, A.K. Sinelnichenko, C.V. Ramana // J. Appl. Phys. – 2008. – Vol. 104, – P. 033518-033524.

84. Ramana C.V Low-energy Ar⁺ ion-beam-induced amorphization and chemical modification of potassium titanyl arsenate (001) crystal surfaces / C.V. Ramana, V.V. Atuchin, U.Becker, R.C. Ewing, L.I. Isaenko, O.Y. Khyzhun, A.A. Merkulov, L.D. Pokrovsky, A.K. Sinelnichenko, S.A. Zhurkov / J. Phys. Chem. C. – 2007. – Vol. 111, – P. 2702–2708.

85. Khyzhun O.Y. Electronic structure of KTiOAsO₄: A comparative study by the full potential linearized augmented plane wave method, X-ray emission spectroscopy and X-ray photoelectron spectroscopy / O.Y. Khyzhun, V.L. Bekenev, V.V. Atuchin, A.K. Sinelnichenko, L.I. Isaenko // J. Alloys Compd. – 2009, –Vol. 477, – P. 768–775.

86. Fedorchuk A.O. Second coordination surrounding of anion atoms in wurtzite and sphalerite chalcogenide derivatives as a tool to determine the anion sub-lattice / A.O. Fedorchuk, O.V. Parasyuk, I.V. Kityk // Mater. Chem. Phys. – 2013. – Vol. 139, – P. 92-99.

87. Rudysh M.Y. Ionicity and birefringence of α-LiNH₄SO₄ crystals: ab-initio
DFT study and X-ray spectroscopy measurements / M.Y. Rudysh, M.G. Brik,
O.Y. Khyzhun, A.O. Fedorchuk, I.V. Kityk, P.A. Shchepanskyi, V.Y. Stadnyk,
G. Lakshminarayana, R.S. Brezvin, Z. Bak, M. Piasecki // RSC Advances. – 2017.
– Vol. 7, – P. 6889-6901.

Стадник В. 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.

89. Савчак М., Стадник В., Брезвін Р., Курляк В., Рудиш М. LiNH₄SO₄ – новий кристал з ізотропною точкою. Міжнародна конференція студентів і

молодих науковців з теоретичної та експериментальної фізики "Еврика", Львів, 2012: с. D 81.

92. Стадник В.И. Влияние примеси на температурные изменения показателей преломления и толщины кристаллов ТГС / В.И. Стадник, Б.В. Андриевский, В.М. Габа, З.А. Когут // Оптика и спектроскопия. – 2014, – Т. 120, №6. – С. 1017-1023.

91. 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.

92. Бацанов С. Структурная рефрактометрия / С. Бацанов. – М.: Высш. школа., 1976. – 193 с.

93. Rudysh M., Stadnyk V., Shchepanskyi P., Brezvin R., Kityk I., Piasecki M. Optical study of β -LINH₄SO₄ crystals. Second international workshop "Actual problems of fundamental science" proceedings, Lutsk-Lake Svityaz', 2017: p 121.

94. Rudysh M.Ya. Ab initio calculations of the electronic structure and specific optical features of β -LiNH₄SO₄ 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.

95. Stadnyk V.I. On isotropic states in α -LiNH₄SO₄ crystals / V.I Stadnyk, R.S. Brezvin, M.Ya. Rudish, P.A. Shchepanskii, V.M. Gaba, Z.A. Kogut // Optics and Spectroscopy. – 2014, – T. 117, No 5. – C. 756-758.

96. Рудиш М. Я., Курляк В. Ю., Стадник В. Й., Брезвін Р.С., Щепанський П. А. Спектрально-барична залежність двопроменезаломлення кристалів з ізотропною точкою α-LiNH₄SO₄. Міжнародна конференція молодих учених і аспірантів Інститут електронної фізики НАН України, "IEΦ-2015", Ужгород, 2015: с. 204.

97. 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.

98. Vlokh R. Optical, ultrasonic and thermal expansion properties of LiKB₄O₇ crystals. Structural phase transition / R. Vlokh, O. Mys, M. Romanyuk, I. Girnyk, I. Martunyuk-Lototska, V. Adamiv, Ya. Burak // Ukr. J. Phys. Opt. – 2005. – Vol. 6, № 4. – P. 136–141.

99. Стадник В. Й. Електронна поляризовність фероїнів / В.Й. Стадник, М.О. Романюк, Р.С. Брезвін. – Львів: ЛНУ ім. І. Франка, 2013. –305 с.

100. 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.

101. Rudysh M. Ya., Shchepanskyi P. A., Kurlyak V. Yu., Stadnyk V. Yo., Brezvin R. S. Pressure change of birefringence in ABSO₄ - type crystals. XV-th international young scientists' conference on applied physics, Kyiv, 2015: p. 100.

102. Stadnyk V.Yo. Piezooptic properties of LiNH₄SO₄ crystals /
V.Yo. Stadnyk, R.S. Brezvin, M.Ya. Rudish, P.A. Shchepanskii, V.Yu. Kurlyak //
Crystallography Reports. – 2015. – Vol. 60, № 3. – P. 388–392.

103. Рудиш М. Я., Брезвін Р. С., Стадник В. Й. П'єзооптичні властивості кристалів LiNH₄SO₄. Міжнародна конференція студентів і молодих науковців з теоретичної та експериментальної фізики "Еврика", Львів, 2013: с. А 24.

104. Стадник В., Габа В. Рефрактометрія діелектричних кристалів з неспівмірними фазами. Львов: Ліга-Пресс, 2010. 350 с.

105. Нарасимхамурти Т. Фотоупругие и єлектрооптические свойства кристаллов / Т. Нарасимхамурти. – М.: Мир, 1984. – 621 с.

106. StadnykV.Yo. The effect of uniaxial pressures on the infrared spectra of LiNH₄SO₄ single crystals / V.Yo. Stadnyk, M.Ya. Rudysh, P.A. Shchepanskyi, I.M. Mtviishyn, V.M. Gaba, O.M. Gorina // Optics and Spectroscopy. – 2018. – Vol. 124. – No 2. – P. 216-220.

107. Стадник В.И Двулучепреломляющие свойства механически зажатых кристаллов K₂ZnCl₄ / В.И. Стадник, В.М. Габа, Б.В. Андриевский, З.О. Когут // Физика твердого тела. – 2011. – Т. 53, № 1. – С. 125-130.

108. Stadnyk V.Yo. Effect of uniaxial pressure on the infrared spectra of $(NH_4)_2SO_4$ crystals / V.Yo. Stadnyk, M.O. Romanyuk, N.R. Tuzyak // Phys. Sol. State. – 2007. – Vol. 49, No 4. – P. 696-700.

109. Stadnyk V.Yo. Birefringence properties of mechanically clamped K₂ ZnCl₄ crystals / V.Yo. Stadnyk, V.M. Gaba, B.V. Andrievski, Z.O. Kohut // Phys.of the Solid States. –2011. –Vol. 53, №1. –P. 131-137.

110. Stadnyk V.J. Piezooptic properties of $(NH_4)_2BeF_4$ crystals / V.J. Stadnyk, M.O. Romanyuk // Physica Status Solidi (A). – 1996. – Vol. 158, No1. – P. 289-296.

111. Andriyevsky B. Simulation of elasto optical properties of K_2SO_4 crystals / B. Andriyevsky, M. Romanyuk, V. Stadnyk // Journal of Physics and Chemistry of Solids. – 2009. – Vol. 70, No 7. – P. 1109-1112.

112. Segall M. First-principles simulation: ideas, illustrations and the CASTEP code / M. Segall, P.J. Lindan, M.A. Probert, C. Pickard, P. Hasnip, S. Clark, M.J. Payne // Phys. Condens. Matter. –2 002. – Vol. 14, – P. 2717-2744.

113. Vanderbilt D. Soft self-consistent pseudopotentials in a generalized eigenvalue formalism / D. Vanderbilt // Phys. Rev. B. – 1990. – Vol. 41, № 11. – P. 7892-7895.

114. Pfrommer B.G. Relaxation of crystals with the quasi-Newton method / B.G. Pfrommer, M. Cote, S.G. Louie, M.L. Cohen // J. Comput. Phys. – 1997. — Vol. 131, N_{2} 1. – P. 233–240.

115. Monkhorst H.J. Special points for Brillonin-zone integrations /
H.J. Monkhorst, J.D. Pack // Phys. Rev. B: Solid State. – 1976. – Vol. 13, № 12. –
P. 5188-5192.

116. Рудиш М. Розрахунок електронної структури і оптичних властивостей кристалів LiNH₄SO₄ з перших принципів. XIII Міжнародна наукова конференція студентів, аспірантів та молодих вчених "Шевченківська весна 2015: Радіофізика. Електроніка. Комп'ютерні системи", Київ, 2015: с. 27.

117. Andriyevsky B. Influence of uniaxial stresses on electronic and optical properties of β -K₂SO₄ crystal / B. Andriyevsky, M. Jaskolski, V.Y. Stadnyk, M.O. Romanyuk, Z.O. Kashuba, M.M. Romanyuk // Mater. Sci.-Pol. – 2015. – Vol. 33, No 1. – P. 11–17.

118. Andriyevsky B. Band structure and optical spectra of RbNH₄SO₄ crystals
/ B. Andriyevsky, W. Ciepluch-Trojanek, V. Stadnyk, M. Tuzyak, M. Romanyuk,
V. Kurlyak // J. Phys. Chem. Solids. – 2007. – Vol. 68, № 10. – P. 1892–1896.

119. Andriyevsky B. Electronic band structure and related properties of Rb₂ZnCl₄ crystals at different hydrostatic pressures / B. Andriyevsky, V. Kurlyak, V. Stadnyk, M. Romanyuk, V. Stakhura, M. Piasecki // Computational Materials Science. – 2016. – Vol. 111, – P. 257-262.

120. Andriyevsky B. Band structure and optical functions of K₂ZnCl₄ crystals in ferroelectric phase / B. Andriyevsky, V. Stadnyk, Z. Kohut, M. Romanyuk, M. Jaskólski // Materials Chemistry and Physics. – 2010. – Vol. 124, № 1. – P. 845-850.

121. Smok P. Band structure and optical properties of highly anisotropic $LiBa_2[B_{10}O_{16}(OH)_3]$ decaborate crystal / P. Smok, I.V. Kityk, J. Berdowski // Phys. B. – 2003. – Vol. 328, No 3-4. – P. 163–172.

122. Bovgyra O.V. Energy band structure and refractive properties of LiRbSO₄ crystals / O.V. Bovgyra, V.Y. Stadnyk, O.Z. Chyzh // Phys. Solid State. – 2006. – Vol. 48, № 7. – P. 1268–1272.

123. Rudysh M.Ya. Energy band structure of LiNH₄SO₄ crystals / M.Ya. Rudysh, V.Yo. Stadnyk, R.S. Brezvin, P.A. Shchepanskyi // Physics of the solid state. -2015. - Vol. 57, No 1. - C. 53-58.

124. Sanchez-Portal D. Projection of plane-wave calculations into atomic orbitals / D. Sanchez-Portal, E. Artacho, J.M. Soler // Solid State Commun. –1995. –Vol. 95, №10. –P. 685–690.

125. Wenyan T. Insight into the mechanical, thermodynamics and superconductor properties of NbRuB via first-principles calculation. / T. Wenyan, H. Chen. // Scientific reports. – 2016. – Vol. 6. – P. 19055-19061.

126. Andriyevsky B Band structure and UV optical spectra of TGS crystals in the range of 4-10 eV / B. Andriyevsky, N. Esser, A. Patryn, C. Cobet, W. Ciepluch-Trojanek, M. Romanyuk // Phys. B. – 2006. – Vol. 373, № 2. – P. 328–333.

127. Fox M. Optical Properties of Solids / M. Fox – Oxford: Oxford University Press, 2001. – 305 p.

128. Dressel M. Kramers-Kronig-consistent optical functions of anisotropic crystals: generalized spectroscopic ellipsometry on pentacene / M. Dressel,
B. Gompf, D. Faltermeier, A.K. Tripathi, J. Pflaum, M. Schubert // Opt. Express. – 2008. –Vol. 16, –P. 19770-19778.

129. Saha S. Electronic structure, chemical bonding, and optical properties of paraelectric BaTiO₃ / S. Saha, T.P. Sinha, A. Mookerjee // Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys. – 2000. – Vol. 62, № 13. – P. 8828–8834.

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

131. Rudysh M. Ya., Shchepanskyi P. A., Stadnyk V.Yo., Brezvin R. S. Abinitio 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.

132. 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-LiNH₄SO₄ crystals. XII International Scientific Conference "Electronics and Applied Physics", Kyiv, 2016: p. 135.

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

134. Khyzhun O.Y. Electronic structure of face-centred cubic MoO₂: A comparative study by the full potential linearized augmented plane wave method, X-ray emission spectroscopy and X-ray photoelectron spectroscopy / O.Y. Khyzhun, V.L. Bekenev, Y.M Solonin // J. Alloys Compd. – 2008. – Vol. 459, No 1-2. – P. 22–28.

135. Meisel A. X-Ray Spectra and Chemical Binding / A. Meisel,G. Leonhardt, R. Szargan. – Berlin: Springer-Verlag, Heidelberg, 1989. – 486 p.

Додаток А

СПИСОК ПУБЛІКАЦІЙ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ ТА ВІДОМОСТІ ПРО АПРОБАЦІЮ РЕЗУЛЬТАТІВ ДИСЕРТАЦІЇ

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

On isotropic states in α-LiNH₄SO₄ 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.

Energy band structure of LiNH₄SO₄ 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 LiNH₄SO₄ 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-LiNH₄SO₄ 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.

 Електронна структура та оптичні властивості кристала літійамоній 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 -LiNH₄SO₄ 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 LiNH₄SO₄ single crystals / V.Yo. Stadnyk, M.Ya. Rudish, P.A. Shchepansky, I.M. Mtviishyn,

V.M. Gaba, O.M. Gorina // Optics and spectroscopy. – 2018. – Vol. 124. – № 2. – P. 216-220.

АПРОБАЦІЯ РЕЗУЛЬТАТІВ ДИСЕРТАЦІЇ

1. Савчак М., Стадник В., Брезвін Р., Курляк В., Рудиш М. LiNH₄SO₄ – новий кристал з ізотропною точкою. Міжнародна конференція студентів і молодих науковців з теоретичної та експериментальної фізики "Еврика", Львів, 2012: с. D 81.– усна доповідь.

2. Рудиш М. Я., Брезвін Р. С., Стадник В. Й. П'єзооптичні властивості кристалів LiNH₄SO₄. Міжнародна конференція студентів і молодих науковців з теоретичної та експериментальної фізики "Еврика", Львів, 2013: с. А 24. – усна доповідь.

3. 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: с. 155. – усна доповідь.

4. 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. – усна доповідь.

5. Рудиш М. Я., Курляк В. Ю., Стадник В. Й., Брезвін Р.С., Щепанський П. А. Спектрально-барична залежність двопроменезаломлення кристалів з ізотропною точкою α-LiNH₄SO₄. Міжнародна конференція молодих учених і аспірантів Інститут електронної фізики НАН України, "IEΦ-2015", Ужгород, 2015: с. 204. – стендова доповідь.

6. Рудиш М. Розрахунок електронної структури і оптичних властивостей кристалів LiNH₄SO₄ з перших принципів. XIII Міжнародна наукова конференція студентів, аспірантів та молодих вчених "Шевченківська весна 2015: Радіофізика. Електроніка. Комп'ютерні системи", Київ, 2015: с. 27. – заочна участь.

7. 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. – усна доповідь.

8. Rudysh M. Ya., Shchepanskyi P. A., Kurlyak V. Yu., Stadnyk V. Yo., Brezvin R. S. Pressure change of birefringence in ABSO₄ - type crystals. XV-th international young scientists' conference on applied physics, Kyiv, 2015: p. 100. – усна доповідь.

9. 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. – стендова доповідь.

10. Rudysh M. Ya., Shchepanskyi P. A., Stadnyk V.Yo., Brezvin R. S. Ab-initio study of electron band structure and optical properties of lithiumammonium sulfate. International conference "Relaxed, nonlinear and acoustic optical processes and materials", Lutsk-Lake "Svityaz", 2016: р. 67. – усна доповідь.

11. 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-LiNH₄SO₄ crystals. XII International Scientific Conference "Electronics and Applied Physics", Kyiv, 2016: р. 135. – усна доповідь.

Rudysh M., Stadnyk V., Shchepanskyi P., Brezvin R., Kityk I.,
 Piasecki M. Optical study of β-LINH₄SO₄ crystals. Second international workshop
 "Actual problems of fundamental science" proceedings, Lutsk-Lake Svityaz',
 2017: p 121. – усна доповідь.