МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
ЛЬВІВСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ ІМЕНІ ІВАНА ФРАНКА

Щепанський Павло Андрійович

УДК 535.323, 538.915, 535.5

ОСОБЛИВОСТІ ЗОННОЇ СТРУКТУРИ ТА ОПТИЧНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ КРИСТАЛІВ ГРУПИ $ABSO_4$ (ДЕ A, B = Li, Na, K, NH_4) З ІЗОТРОПНОЮ ТОЧКОЮ

01.04.10 – Фізика напівпровідників і діелектриків

Автореферат
дисертації на здобуття наукового ступеня
кандидата фізико-математичних наук

Львів – 2019

Дисертацією є рукопис.

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

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

Офіційні опоненти: доктор фізико-математичних наук, професор
Різак Василь Михайлович,
Ужгородський національний університет, завідувач кафедри твердотільної електроніки та інформаційної безпеки;

доктор фізико-математичних наук, професор
Столярчук Ігор Дмитрович,
Дрогобицький державний педагогічний університет імені Івана Франка, професор кафедри фізики.

Захист відбудеться «14» травня 2019 р. о 15 год. 00 хв. на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 35.051.09 при Львівському національному університеті імені Івана Франка за адресою: 79005 Львів, вул. Кирила і Мефодія, 8 фізичний факультет, Велика фізична аудиторія.

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

Автореферат розісланий «__» квітня 2019 р.

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

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Обґрунтування вибору теми дослідження. Інверсія знаку двопроменезаломлення (ізотропна точка (ІТ)) є результатом підвищення симетрії оптичної індикатриси у випадку зміни температури чи спектрального діапазону. Дослідження кристалів з ІТ мотивовані можливістю їх використання як робочих елементів у кристалооптичних датчиках для вимірювання температури та тиску. Вони створюють кращі можливості для вимірювання температури в жорстких умовах (високі електричні і магнітні поля, рухомі деталі) та можуть забезпечувати чутливість до 10^{-3} К.

Раніше ІТ, які охоплюють широкі температурні та спектральні діапазони існування, виявлено в низці діелектричних кристалів-фероїків групи $ABSO_4$ ($LiKSO_4$, K_2SO_4, $RbNH_4SO_4$, $RbKSO_4$, $LiNH_4SO_4$). Незважаючи на значну кількість кристалів, практична цінність пошуку нових кристалів з ІТ є актуальною, оскільки багато з відомих виявляють ІТ у незручній для практичного застосування ділянці спектра, і майже всі зазнають фазових переходів за певних температур, що обмежує їх технічні характеристики. З іншого боку, фундаментальний аспект дослідження також є значним, оскільки умови прояву явища ізотропності в діелектричних кристалах вивчено недостатньо, зокрема структурні особливості чи об’єднувальний механізм появи ІТ в кристалах поки що не з’ясовані.

Аналіз впливу катіонного заміщення на властивості кристалів є ефективним інструментом для побудови моделей прогнозування матеріалів із наперед заданими характеристиками, тому актуальним є розгляд базових співвідношень між структурою та рефракційними властивостями кристалів.

Дана робота присвячена першопринципним розрахункам зонно-енергетичної структури та густини електронних станів, а також експериментальному та теоретичному дослідженню дисперсійних залежностей рефрактивних параметрів діелектричних кристалів літій-натрій сульфату (ЛНС) $LiNaSO_4$ та твердого розчину калій-амоній сульфату (КАС) $K_{1,75}(NH_4)_{0,25}SO_4$, їх змінам під впливом зовнішніх полів і внаслідок часткового та повного катіонного заміщення.

Кристал $LiNaSO_4$ є оптично одновісним, його структура є близькою до структури відомого кристала з ІТ $LiKSO_4$. Оскільки катіони K^+ та Na^+ незначно відрізняються за величиною іонного радіуса, то вивчення рефракційних властивостей монокристала $LiNaSO_4$ дозволить встановити вплив катіонної заміни на явище інверсії знаку двопроменезаломлення. Другим об’єктом є кристал $K_{1,75}(NH_4)_{0,25}SO_4$ – представник системи калій-амоній сульфату K_2SO_4–$(NH_4)_2SO_4$, яка утворює неперервний ряд ізоморфних твердих розчинів із загальною формулою $K_x(NH_4)_{2-x}SO_4$ ($0 < x < 2$). Вивчення проміжних сполук системи з невеликим вмістом іонів $(NH_4)^+$ дасть змогу прослідкувати закономірності змін характеристик ІТ кристала K_2SO_4 під час часткового ізоморфного катіонного заміщення.

Зв’язок роботи з науковими програмами, планами, темами. Дисертаційна робота виконана на кафедрі загальної фізики Львівського

національного університету імені Івана Франка. Основні результати були отримані автором в процесі виконання держбюджетних тем: «Нові матеріали функціональної електроніки на основі напівпровідникових та діелектричних кристалів груп A_4BX_6 та A_2BX_4» (номер державної реєстрації 0117U001231), «Синтез нового класу кристалічних матеріалів групи A_2BX_4 та дослідження перспектив їх ефективного застосування у приладах управління електромагнітним випромінюванням» (номер державної реєстрації 0117U007199).

Мета і завдання дослідження: з'ясування впливу заміщення структурних елементів на оптичні та електронні властивості кристалів групи $ABSO_4$ (де A, B = Li, Na, K, NH_4) з інверсією знаку двопроменезаломлення.

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

1. Синтезувати кристали ЛНС та КАС хорошої оптичної якості.
2. Визначити спектральні залежності показників заломлення та двопроменезаломлення кристалів ЛНС та КАС за кімнатної температури.
3. З'ясувати вплив катіонного заміщення на оптичну анізотропію та можливість існування ізотропних точок в кристалах групи $ABSO_4$.
4. Дослідити зміни оптичних характеристик досліджуваних кристалів під час дії одновісних тисків, прикладених уздовж різних кристалофізичних напрямків. Встановити спектральну залежність комбінованих п'єзооптичних коефіцієнтів кристалів ЛНС та КАС.
5. Провести першопринципні розрахунки зонно-енергетичної структури, густини електронних станів та оптичних спектрів досліджуваних кристалів. З'ясувати вплив катіонного заміщення на електронні властивості кристалів групи $ABSO_4$.
6. Здійснити кореляційний аналіз між структурою, рефрактивними параметрами та зонно-енергетичною структурою кристалів групи $ABSO_4$.

Об'єктом дослідження є діелектричні кристали $LiNaSO_4$ та $K_{1,75}(NH_4)_{0,25}SO_4$.

Предметом дослідження є вплив катіонного заміщення та зовнішніх полів на оптико-електронні параметри кристалів групи $ABSO_4$ з ізотропною точкою.

У роботі використано такі **методи дослідження**: вирощування кристалів з водного розчину методом повільного випаровування розчинника за сталої температури; Х-променева порошкова дифракція для структурних досліджень; дилатометрія; імерсійний метод Обреїмова для визначення дисперсійних залежностей показників заломлення; спектральний метод визначення температурних та баричних змін двопроменезаломлення; теорія функціонала густини, узагальнене градієнтне наближення та наближення локальної густини для розрахунків зонно-енергетичної структури, густини електронних станів та оптичних спектрів кристалів.

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

1. Отримано кристали $K_{1,75}(NH_4)_{0,25}SO_4$, визначено структурні параметри та проаналізовано особливості структури з використанням підходу другого

координаційного оточення аніона. Показано, що висока оптична анізотропія кристалів $LiNaSO_4$ може бути зумовлена асиметрією, виявленою у другому координаційному оточенні їх структури.

2. З'ясовано спектральні, температурні та баричні залежності рефрактивних параметрів (показник заломлення, двопроменезаломлення) кристалів ЛНС та КАС.
3. З використанням теорії функціонала густини розраховано зонно-енергетичну структуру та густину електронних станів ЛНС та КАС. З'ясовано, що вершина валентної зони (ВЗ) кристалів утворена *p*-станами кисню аніонних комплексів, а дно зони провідності (ЗП) – *s*-станами катіонів лужних металів. Виявлено, що часткове ізоморфне заміщення $K^+ \rightarrow (NH_4)^+$ (12,5%) впливає на зонну структуру появою електронних *s*-станів водню в ЗП, що призводить до зменшення значення ширини забороненої зони (ЗЗ) E_g приблизно на 0,4 еВ. Загалом встановлено, що E_g зростає при катіонному заміщенні $Rb^+ \rightarrow (NH_4)^+ \rightarrow Na^+ \rightarrow K^+$ на 0,16; 0,17 і 0,31 еВ, відповідно.
4. Проведено першопринципні розрахунки оптичних властивостей кристалів ЛНС та КАС та виявлено, що теоретичні значення показників заломлення добре узгоджуються з отриманими експериментально.

Практичне значення одержаних результатів:

1. Виявленння ІТ в кристалі $K_{1,75}(NH_4)_{0,25}SO_4$ в ближній інфрачервоній (ІЧ) ділянці спектра дозволяє створювати датчики для вимірювання температури та тиску з використанням світлодіодів як джерела світла.
2. Виявлені закономірності зміни рефрактивних параметрів кристалів групи $ABSO_4$ залежно від величини іонного радіуса катіонів та ширини ЗЗ можуть слугувати критерієм пошуку кристалів з наперед заданими оптичними властивостями.
3. Запропоновано пристрій для дослідження оптичної якості монокристалів, який, на противагу існуючим аналогам, дозволяє проводити абсолютні вимірювання оптичної неоднорідності в одиницях аномального кута між оптичними осями або за величиною аномального двопроменезаломлення, що підвищує інформативність, а також спрощує процедуру дослідження.

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

Автор самостійно виростив кристали і підготував зразки до вимірювань. У працях [1–3, 5, 8] дисертантом визначено спектральні залежності показників заломлення та двопроменезаломлення у видимій ділянці спектра. У працях [5, 10, 11] автор дослідив вплив температурних змін на двопроменезаломлення. Дисертант з'ясував вплив одновісних тисків на двопроменезаломлення [5, 9], а також дослідив п'єзооптичні властивості кристалів [9]. У працях [6, 12–14] автором розраховано зонно-енергетичну структуру, повну та парціальну густини електронних станів та оптичні спектри досліджуваних кристалів. Автор

також дослідив вплив катіонного заміщення на оптичні параметри [15–18] та зонно-енергетичну структуру [4] кристалів групи $ABSO_4$. В роботі [7] автор обґрунтував можливість удосконалення пристрою для дослідження оптичної якості монокристалів.

Структурні дослідження кристалів проведено у співпраці з проф. Федорчуком А. О. Активну участь в обговоренні низки результатів приймав проф. Кушнір О. С.

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

Апробація результатів дисертації. Основні результати досліджень, подані в дисертаційній роботі, доповідались та обговорювались на таких міжнародних наукових конференціях: International Workshop Relaxed, nonlinear and acoustic optical processes and materials «RNAOPM» (м. Луцьк, Україна, 2016, 2018), 6th seminar «Properties of ferroelectric and superionic systems» (м. Ужгород, Україна, 2016), XII International scientific conference «Electronics and Applied Physics» (м. Київ, Україна, 2016), Міжнародна конференція студентів і молодих науковців з теоретичної та експериментальної фізики «Еврика» (м. Львів, Україна, 2017, 2018), Second international workshop «Actual problems of fundamental science» proceedings (м. Луцьк, Україна, 2017), International Conference on Oxide Materials for Electronic Engineering – fabrication, properties and applications «OMEE-2017» (м. Львів, Україна, 2017), Joint conferences on advanced materials «Functional and Nanonstructured Materials (FNMA’2017) and Physics of Disordered Systems (PDS’2017)» (м. Львів, Україна, 2017), International workshop for young scientists «Functional materials for technical and biomedical applications» (м. Харків, Україна, 2018), V Ukrainian-Polish-Lithuanian Meeting on Physics of Ferroelectrics (м. Ужгород, Україна, 2018).

Публікації. Основні результати дисертаційної роботи опубліковані у 18 наукових працях. Цей список налічує 6 статей у провідних фахових журналах (з них 4 статті, включені у наукометричні бази даних Scopus та Web of Science, 2 статті у фахових виданнях України), 11 тез доповідей на міжнародних наукових конференціях та семінарах та 1 патент України на корисну модель.

Структура та обсяг роботи. Дисертація складається зі вступу, п’яти розділів, висновків, переліку літературних джерел і додатка. Загальний обсяг дисертаційної роботи становить 156 сторінок, 63 рисунки, 14 таблиць, 165 бібліографічних посилань.

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ ДИСЕРТАЦІЇ

У **вступі** обґрунтовано актуальність теми дисертаційної роботи, сформульовано мету та поставлено завдання дослідження, наведено об’єкт, предмет та методи досліджень, висвітлено наукову новизну та практичну значимість отриманих результатів. Наведено публікації на тему дисертації, відомості про апробацію результатів роботи, особистий внесок здобувача, описано структуру та обсяг дисертації.

У **першому** розділі наведено основні відомості про явище інверсії знаку двопроменезаломлення, розглянуто літературні дані щодо особливостей його існування у напівпровідниках та діелектричних кристалах групи $ABSO_4$. Описано оптичні характеристики кристалів $LiKSO_4$, K_2SO_4 та $(NH_4)_2SO_4$ структурно близьких до об'єктів дослідження, зокрема їх оптичну анізотропію та явище ІТ.

Розглянуто структуру та основні фізичні властивості об'єктів дослідження, діелектричних кристалів $LiNaSO_4$ та твердого розчину $K_{1,75}(NH_4)_{0,25}SO_4$. Наведено особливості структурних трансформацій в системі $((NH_4)_{1-x}K_x)_2SO_4$.

Показано, що з досліджень рефрактивних властивостей вибраних об'єктів, в літературі відомі лише значення показника заломлення кристала ЛНС для довжини хвилі $\lambda = 589{,}29$ нм, а для проміжних сполук системи твердих розчинів КАС будь-які рефрактивні дані відсутні.

На основі аналізу літературних даних охарактеризовано доцільність вибору об'єктів дослідження для вивчення впливу часткового та повного катіонного заміщення на рефрактивні та електронні властивості кристалів групи $ABSO_4$.

У **другому** розділі описано методику вирощування кристалів $LiNaSO_4$ та $K_{1,75}(NH_4)_{0,25}SO_4$ з водного розчину методом повільного випаровування розчинника, дослідження їх кристалічної структури методом дифракції Х-променів з використанням дифрактометра STOE STADI P. Наведено методику орієнтації зразків та їх підготовки до проведення вимірювань.

Описано експериментальні методики дослідження дисперсії показників заломлення (імерсійний метод) та двопроменезаломлення (спектроскопічний метод), а також впливу температурних змін та прикладання одновісних тисків на оптичну анізотропію кристалів. Наведено методику отримання комбінованих п'єзооптичних коефіцієнтів за індукованими змінами двопроменезаломлення. Розглянуто основні параметри та характеристики експериментального обладнання.

Наведено основні принципи проведення розрахунків зонно-енергетичної структури та густини електронних станів в рамках теорії функціонала електронної густини та формалізму Кона–Шема. Проаналізовано функціонали наближення локальної густини та узагальненого градієнтного наближення для опису обмінно-кореляційної взаємодії.

У **третьому розділі** наведено результати визначення кристалічної структури та експериментальних досліджень дисперсії показників заломлення та двопроменезаломлення кристалів ЛНС та КАС. Кристал ЛНС ідентифіковано з параметрами комірки $a = 7{,}6299(2)$ Å і $c = 9{,}8597(2)$ Å та об'ємом 497,09 (5) Å^3, що добре узгоджується з літературними даними. Хімічний склад отриманих кристалів КАС визначено з використанням експериментально встановлених параметрів ґратки та концентраційних залежностей $a(x)$, $b(x)$ і $c(x)$, приведених в літературі. Відповідні результати було уточнено методом Рітвельда з використанням параметрів заповнення G-позицій атомів калію та азоту.

Структурний аналіз досліджуваних кристалів здійснено з використанням підходу другого координаційного оточення (ДКО). В межах такого розгляду кристалічну структуру сполук $LiNaSO_4$ та $K_{1,75}(NH_4)_{0,25}SO_4$ можна представити як укладання тетраедрів $[SO_4]^{2-}$ що знаходяться у вузлах аніонної підґратки, де атоми катіонів розміщені в порожнинах між атомами аніонів. Для сполуки $K_{1,75}(NH_4)_{0,25}SO_4$ ДКО аніонів має форму гексагонального аналога кубооктаедра, де атоми K займають октаедричні, а атоми «статистичної суміші» (0,75K + 0,25[NH_4]) – спарені тетраедричні порожнини. Шляхом порівняння з ДКО кристала K_2SO_4 встановлено, що часткове ізоморфне заміщення $K^+ \rightarrow (NH_4)^+$ призводить до появи асиметрії розміщення катіонів в межах тетраедричних порожнин. Проведений аналогічний аналіз для повної катіонної заміни $K^+ \rightarrow Na^+$ ($LiKSO_4 \rightarrow LiNaSO_4$) дав змогу виявити значну розорієнтацію тетраедрів $[SO_4]^{2-}$ та виникнення недосконалостей в ДКО, які передбачають нижчу симетрію локального оточення аніонів.

З отриманої дисперсії показників заломлення для кристалів ЛНС встановлено співвідношення $n_x = n_y \neq n_z$ і $n_z > n_{x,y}$, які справедливі для усієї дослідженої ділянки спектра (450–750 нм). Це підтверджує дані про те, що ЛНС є одновісним та оптично додатнім. Спектральні зміни звичайного та незвичайного показників заломлення є майже однаковими і дорівнюють $-5{,}5\cdot10^{-5}$ і $-2{,}5\cdot10^{-5}$ для 450 і 750 нм, відповідно.

З метою отримання параметрів дисперсійних залежностей проведено інтерполяцію кривих $n_i(\lambda)$ з використанням формул Лоренца-Лоренца та двоосциляторної формули Зельмейєра. Порівняння рефрактивних параметрів ЛНС з властивостями $LiKSO_4$ показує, що катіонна заміна $K^+ \rightarrow Na^+$ призводить до збільшення електронної поляризовності (~7%) та молярної рефракції (~13%), зміщення позиції ультрафіолетового (УФ) осцилятора у бік короткохвильової ділянки спектра (~26 нм) та збільшення параметра B, пов'язаного з силою осцилятора (~10% та ~25% для осей x і z, відповідно). Варто відзначити також те, що параметри рефракції R для $LiRbSO_4$ і, особливо, α-$LiNH_4SO_4$ є істотно (~50%) більшими, ніж ЛНС. Проте, катіонне заміщення $K^+ \rightarrow Na^+$ призводить до значного збільшення показників заломлення, порівняно зі замінами $K^+ \rightarrow Rb^+$ і $K^+ \rightarrow (NH_4)^+$.

Спектральні зміни показників заломлення кристалів $K_{1,75}(NH_4)_{0,25}SO_4$ задовільняють співвідношенню $|\partial n_y/\partial\lambda| > |\partial n_{x,z}/\partial\lambda|$ (рис. 1). Порівняно з відповідними даними для кристала K_2SO_4, спектральні залежності показників заломлення для x- та y-напрямів є подібними, тоді як дисперсія для поляризації в z-напрямку є дещо більшою для кристала КАС. При переході від K_2SO_4 до $K_{1,75}(NH_4)_{0,25}SO_4$ виявлено також зростання абсолютних значень показників заломлення, яке складає, в середньому, $1{,}2\cdot10^{-3}$. Положення ефективних УФ осциляторів зміщується у короткохвильову ділянку спектра ($\delta\lambda_0 = -12$ нм), а також зростають сили цих осциляторів ($\delta B = +50\cdot10^{-6}$ нм$^{-2}$) та поляризовності α_i і рефракції R_i.

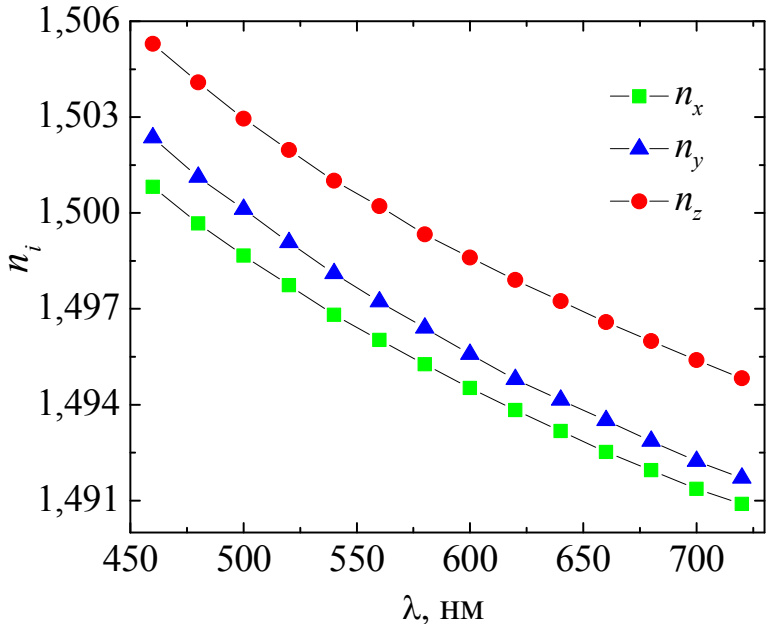


Рис. 1. Дисперсія показників заломлення кристалів $K_{1,75}(NH_4)_{0,25}SO_4$ за кімнатної температури.

Детальніші дослідження дисперсії двопроменезаломлення дали змогу встановити, що в усій дослідженій ділянці спектра ЛНС виявляє досить високу оптичну анізотропію як для кристалів групи $ABSO_4$, лише $(NH_4)_2SO_4$ та β-$LiNH_4SO_4$ володіють ще більшою анізотропією. Подібно до $LiKSO_4$, дисперсія $\Delta n(\lambda)$ в ЛНС є додатною ($d(\Delta n)/d\lambda > 0$). Вона змінюється незначно у видимому діапазоні ($d(\Delta n)/d\lambda = 1{,}9\cdot10^{-6}$ для 400 нм та $1{,}2\cdot10^{-6}$ для 750 нм).

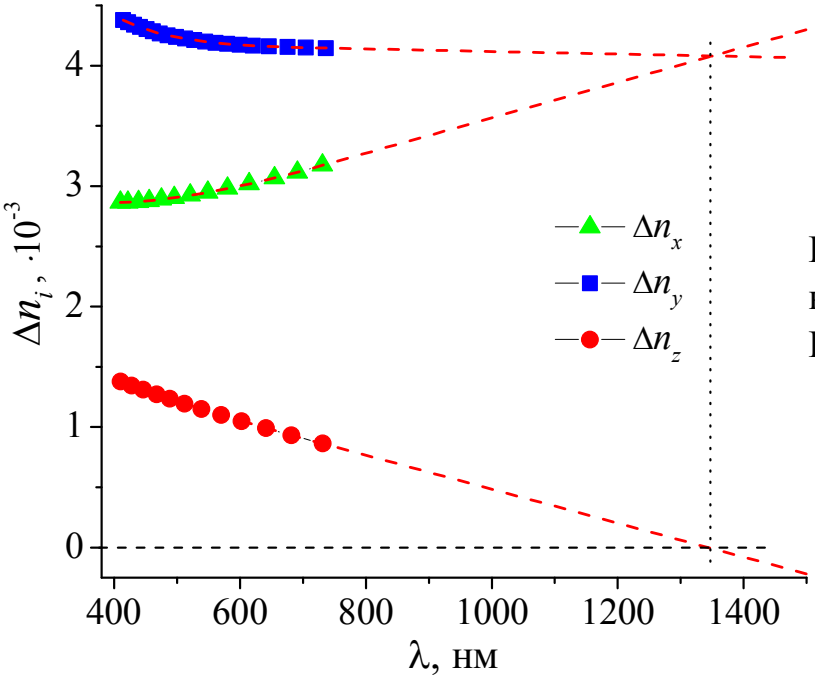


Рис. 2. Дисперсія двопроменезаломлення кристалів $K_{1,75}(NH_4)_{0,25}SO_4$.

Дисперсія $\Delta n_i(\lambda)$ КАС є від'ємною в y- та z-напрямках поширення світла (середнє $\partial\Delta n_z/\partial\lambda = -1{,}6\cdot10^{-6}$ нм$^{-1}$, $\partial\Delta n_y/\partial\lambda = -1{,}0\cdot10^{-6}$ нм$^{-1}$), тоді як дисперсія $\Delta n_x(\lambda)$ є додатною (середнє $\partial\Delta n_x/\partial\lambda = 0{,}9\cdot10^{-6}$ нм$^{-1}$) (рис. 2), що свідчить про існування ІТ в кристалі $K_{1,75}(NH_4)_{0,25}SO_4$ за кімнатної температури в близькій ІЧ ділянці спектра, яка не спостерігається ні у K_2SO_4, ні у $(NH_4)_2SO_4$. За допомогою екстраполяції в довгохвильову ділянку спектра на базі формули Зельмейєра, встановлено нульове значення двопроменезаломлення Δn_z та одночасний перетин кривих Δn_x та Δn_y на довжині хвилі $\lambda_{IT} = 1350 \pm 60$ нм.

Таким чином, часткова катіонна заміна $K^+ \rightarrow (NH_4)^+$ призводить до зміни дисперсії Δn_x від від'ємної для K_2SO_4 ($\partial\Delta n_x/\partial\lambda = -1{,}9\cdot10^{-6}$ нм$^{-1}$) до додатної ($\partial\Delta n_x/\partial\lambda = 0{,}9\cdot10^{-6}$ нм$^{-1}$) для $K_{1,75}(NH_4)_{0,25}SO_4$, що спричиняє виникнення ІТ.

Термостабільність та відсутність фазових переходів у широкому діапазоні, включаючи кімнатну температуру, роблять кристал $K_{1,75}(NH_4)_{0,25}SO_4$ перспективним кандидатом для різних застосувань у ділянках кристалічного оптичного зондування. Іншою сприятливою обставиною є те, що ІТ при $\lambda_{IT} = 1350$ нм потрапляє в спектральну ділянку, де працюють стандартні напівпровідникові світлодіоди.

З дослідження температурних змін двопроменезаломлення з'ясовано, що оптична анізотропія та дисперсія двопроменезаломлення (рис. 3) кристалів ЛНС зменшуються зі зростанням температури. Зменшення оптичної анізотропії за вищих температур може бути загальною тенденцією, зумовленою тим, що структура ЛНС поступово перетворюється в його кубічну версію, характерну для високотемпературної α-фази.

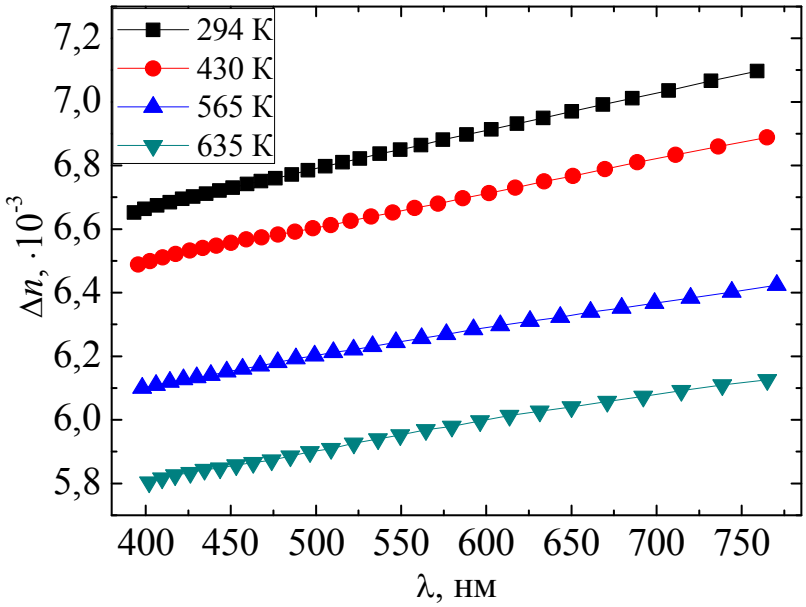


Рис. 3. Спектральні залежності двопроменезаломлення $\Delta n(\lambda)$ для кристала $LiNaSO_4$, отримані для різних температур: 294, 430, 565 і 635 К.

З досліджених температурних залежностей двопроменезаломлення для кристалів КАС при довжині хвилі $\lambda = 500$ нм (рис. 4) встановлено, що в z-напрямку Δn зменшується майже лінійно зі швидкістю $\partial\Delta n_z/\partial T \sim -0{,}14\cdot10^{-5}$ К$^{-1}$. Набагато стрімкіше спадання Δn_i спостерігається в x- та y-напрямках ($\partial\Delta n_x/\partial T \sim -1{,}2\cdot10^{-5}$ К$^{-1}$ і $\partial\Delta n_y/\partial T \sim -1{,}4\cdot10^{-5}$ К$^{-1}$). У цих напрямках зміни двопроменезаломлення виявляють нелінійний характер. Криві $\Delta n_{x,y}(T)$ проходять значення «0», що свідчить про існування двох ІТ у видимій ділянці спектра в кристалі КАС в діапазоні температур 290–650 К. Ці ІТ спостерігаються за температур $T_{01} \approx 541$ К (ІТ 1) і $T_{02} \approx 589$ К (ІТ 2) і відповідають значенням $\Delta n_x = 0$ ($n_z = n_y$) та $\Delta n_y = 0$ ($n_z = n_x$), відповідно. Важливо відзначити, що проходження другої точки інверсії знаку двопроменезаломлення означає, що кристал зазнає переходу від оптично додатного до оптично від'ємного.

Подібний характер температурної зміни двопроменезаломлення раніше виявлено для ізоморфного кристала K_2SO_4. Хід кривої $\Delta n_z(T)$ для обох кристалів

практично збігається, тоді як спадання кривих $\Delta n_x(T)$ і $\Delta n_y(T)$ для K_2SO_4 відбувається дещо повільніше ($\partial\Delta n_{x,y}/\partial T \sim -0{,}9\cdot10^{-5}$ K^{-1}). Це означає, що ІТ в кристалі КАС виникають за нижчих температур, ніж в K_2SO_4: перша ІТ є зміщена в бік нижчих температур на ~76 К, а друга ІТ – на ~117 К.

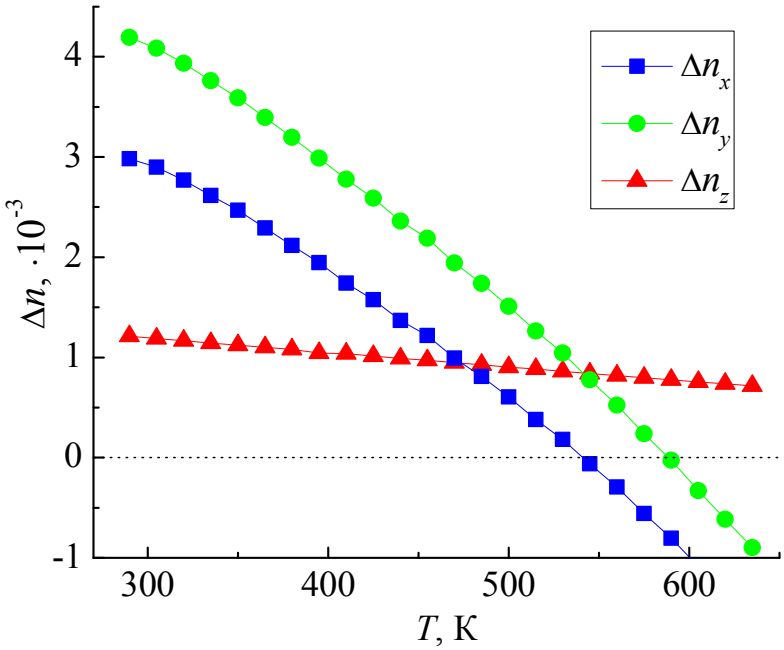


Рис. 4. Температурна залежність двопроменезаломлення кристала $K_{1,75}(NH_4)_{0,25}SO_4$ для довжини хвилі λ = 500 нм.

У **четвертому розділі** досліджено зміни оптичної анізотропії кристалів ЛНС та КАС при дії одновісних тисків вздовж головних кристалофізичних напрямків. Одновісні тиски, спрямовані паралельно та перпендикулярно до осі *z* кристалів ЛНС, ведуть до змін двопроменезаломлення, які практично однакові за величиною, але протилежні за знаками (рис. 5).

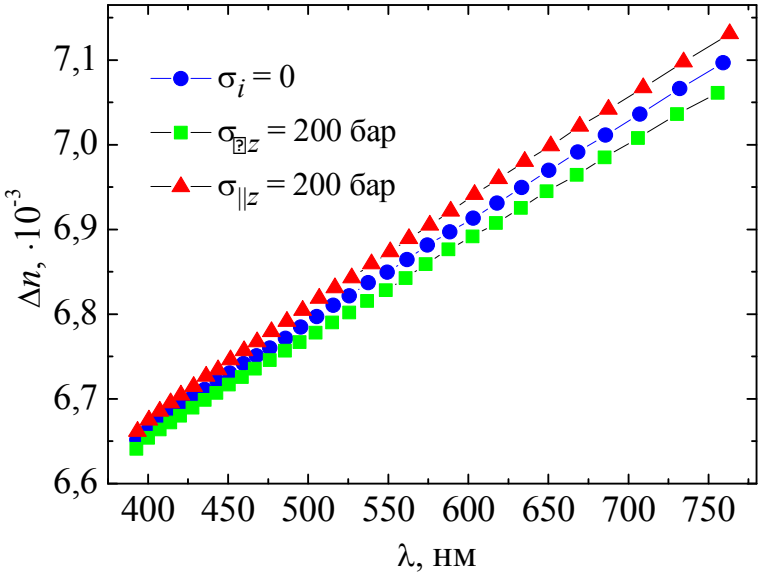
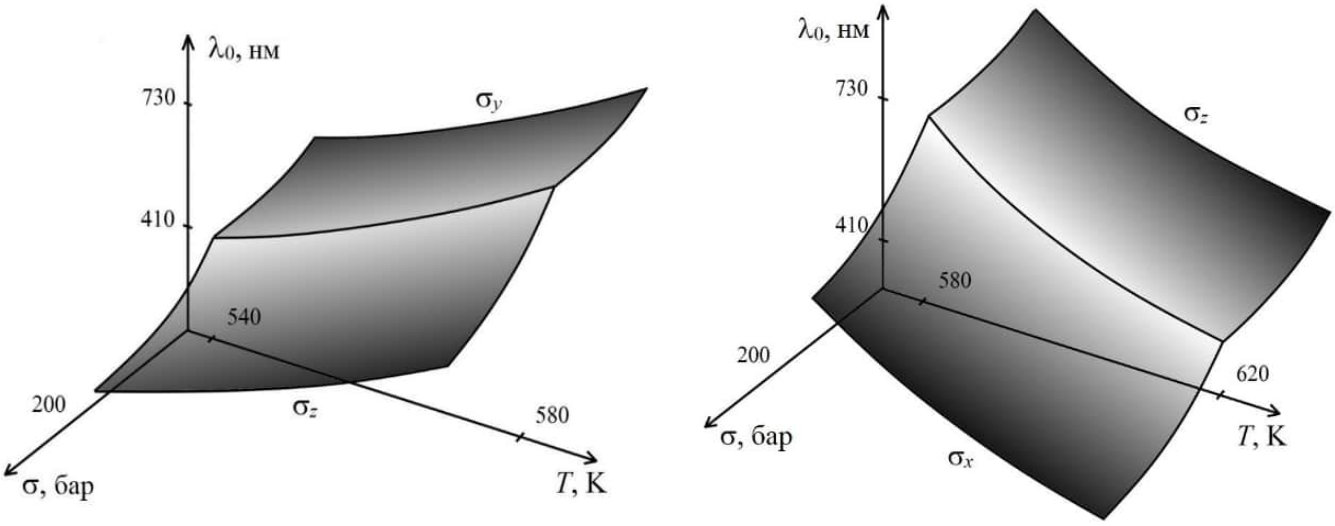


Рис. 5. Дисперсія двопроменезаломлення $\Delta n(\lambda)$, отримана при різних одновісних напруженнях для кристала $LiNaSO_4$ за кімнатної температури.

Подібну поведінку виявлено для усіх трьох кристалофізичних напрямків двовісних кристалів КАС: одновісний тиск уздовж осі *x* призводить до збільшення Δn_z і зменшення Δn_y, тиск уздовж осі *z* – до збільшення Δn_y і зменшення Δn_x, а тиск уздовж осі *y* – до збільшення Δn_x і зменшення Δn_z. Така характеристика допускає можливість індукування за допомогою одновісних

тисків так званих «псевдоізотропних точок». Шляхом екстраполяції встановлено, що $\Delta n_z = 0$ має спостерігатись при тиску $\sigma_x \approx 8{,}3$ кбар, а одночасна дія тисків $\sigma_x \sim \sigma_y \approx 7{,}5$ кбар та $\sigma_x \sim \sigma_z \approx 10{,}5$ кбар повинна приводити до рівностей $\Delta n_z = 0$ та $\Delta n_y = 0$, відповідно. Також встановлено, що при дії тиску зміщення ІТ, що виникає за кімнатної температури ($\lambda_{IT} = 1350$ нм) повинно відбуватися зі швидкістю $d\lambda_0/d\sigma \approx 0{,}2$ нм бар$^{-1}$.

Використовуючи дані дисперсійних, температурних і баричних досліджень двопроменезаломлення, побудовано температурно-спектрально-баричні діаграми ІТ кристала КАС (рис. 6), які дозволяють знайти співвідношення між деформаціями оптичної індикатриси, обумовленими змінами температури при сталому тиску і довжині хвилі, змінами одновісного тиску за сталої температури і довжині хвилі, а також деформаціями, зумовленими змінами довжини хвилі за сталої температури і одновісному напруженні. Дані діаграми дають можливість однозначно визначити одновісний стан кристала $K_{1,75}(NH_4)_{0,25}SO_4$ в певних температурному, спектральному і баричному діапазонах, що може мати практичне значення в разі використання даного кристала як кристалооптичного сенсора температури або тиску.



а) б)

Рис. 6. Температурно-спектрально-баричні діаграми ізотропних точок кристала $K_{1,75}(NH_4)_{0,25}SO_4$: ІТ І (а) та ІТ ІІ (б).

Використовуючи індуковані одновісними тисками зміни двопроменезаломлення розраховано спектральні залежності комбінованих п'єзооптичних коефіцієнтів π^0_{im}.

У цьому розділі приведено також опис пристрою для дослідження оптичної якості монокристалів, який було удосконалено для встановлення найоднорідніших ділянок вирощених кристалів, що є дуже важливим для високоточних оптичних досліджень.

Удосконалення було досягнуто тим, що у пристрої для дослідження оптичної якості монокристала, що містить джерело монохроматичного світла, поляризатор, аналізатор і реєстратор, додатково уведено розсіювальну

пластинку, розташовану впритул до зразка, та скануючий столик, на якому вони розміщені, а як джерело світла використано лазер.

Оптична схема удосконаленого пристрою показана на рис. 7. Використання лазерного випромінювання, розсіювальної пластинки, скануючого столика та іншої, порівняно з прототипом, орієнтації зразка дає змогу на відміну від прототипу:

1) отримати на екрані-реєстраторі коноскопічну картину;

2) проводити абсолютні вимірювання оптичної неоднорідності в одиницях аномального кута між оптичними осями V_a або аномального двопроменезаломлення Δn_a;

3) підвищити інформативність, оскільки пристрій дає змогу визначити за допомогою оптичних кристалофізичних осей x і y орієнтацію деформованої оптичної індикатриси, а за допомогою скануючого столика визначити розподіл неоднорідностей по усій площі кристала з кроком, що дорівнює діаметру лазерного променя;

4) полегшити роботу пристрою за рахунок використання збіжних світлових променів. Немає необхідності використовувати досліджуваний зразок з якісно обробленою поверхнею. Не потрібно прецизійно юстувати елементи пристрою, що розширює його використання у промислових умовах.

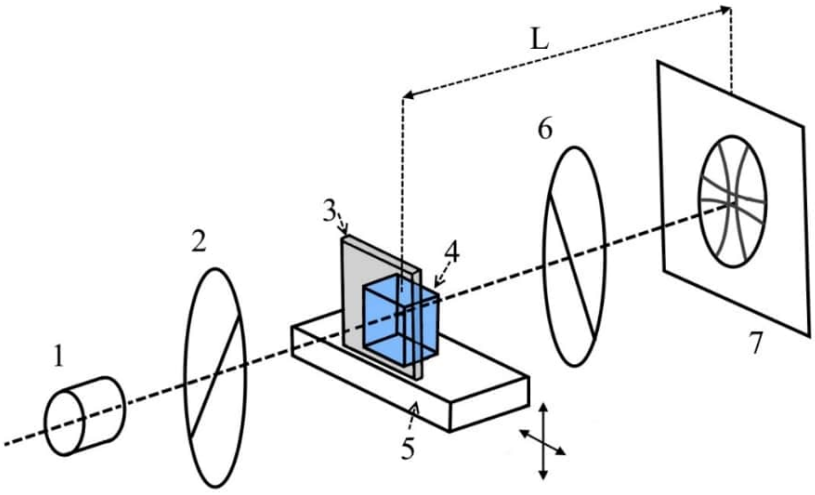


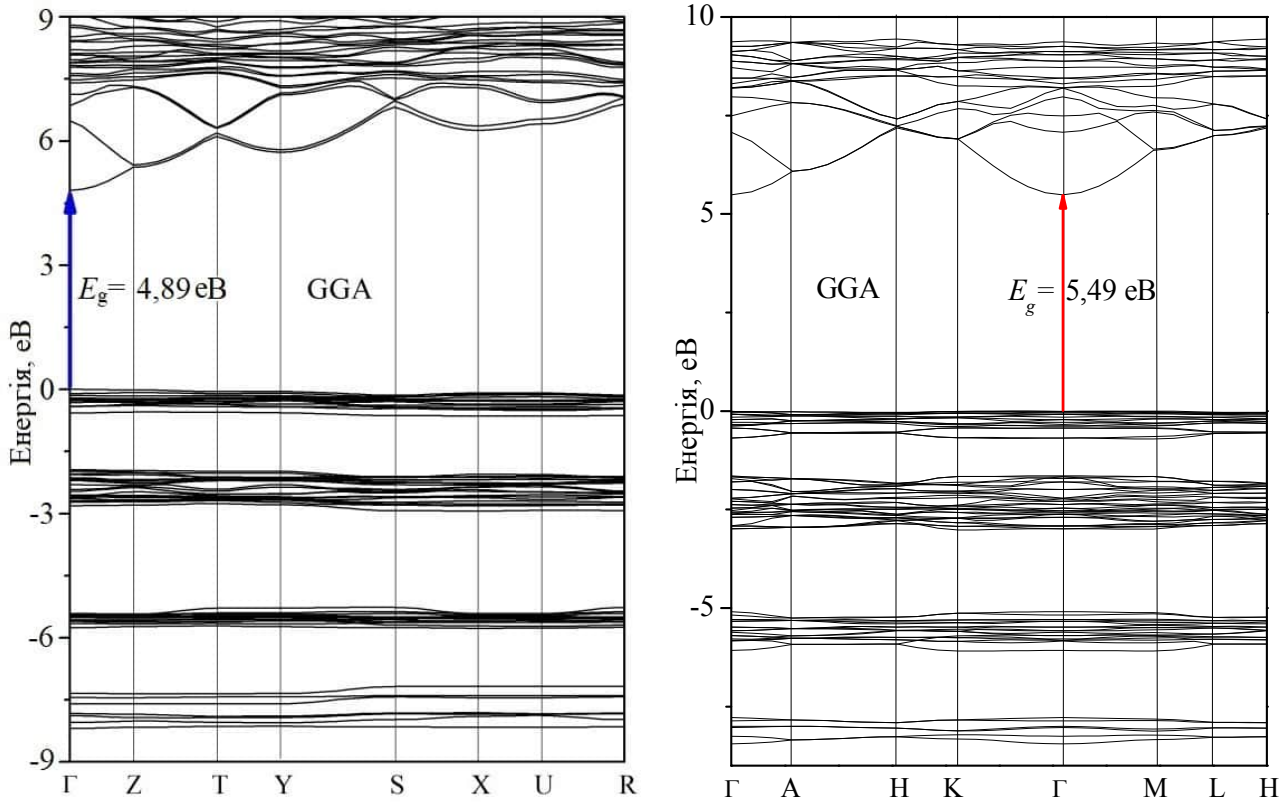
Рис. 7. Оптична схема пристрою, де 1 – лазер, 2 – поляризатор, 3 – розсіювальна пластинка, 4 – досліджуваний зразок, 5 – скануючий столик, 6 – аналізатор, 7 – екран з відліковою міліметровою шкалою як реєстратор.

П'ятий розділ присвячений розрахункам зонно-енергетичної структури, густини електронних станів та оптичних спектрів кристалів ЛНС та КАС, а також кореляційному аналізу структура – рефрактивні параметри – зонно-енергетична структура кристалів групи $ABSO_4$.

Перед проведенням першопринципних розрахунків електронних та оптичних параметрів досліджуваних кристалів проведено оптимізацію їх структури.

Розраховано зонно-енергетичні діаграми для кристалів КАС та ЛНС з використанням функціоналів наближення локальної густини (LDA) та узагальненого градієнтного наближення (GGA) (рис. 8). Майже всі енергетичні рівні для обох кристалів характеризуються низькою дисперсією. Винятком є найнижчі рівні зони провідності (ЗП), де дисперсійна залежність $E(\mathbf{k})$ є максимальною. Вказані особливості виявлені також для таких кристалів, як

K_2SO_4, $RbNH_4SO_4$, $LiRbSO_4$, α-$LiNH_4SO_4$ і β-$LiNH_4SO_4$, і, таким чином, їх можна кваліфікувати як типові для кристалів типу $ABSO_4$.



а) б)

Рис. 8. Розрахована зонна структура для кристалів $K_{1,75}(NH_4)_{0,25}SO_4$ (а) та $LiNaSO_4$ (б) з використанням функціонала GGA.

Розраховано повну та парціальну густини електронних станів. З'ясовано походження енергетичних рівнів ВЗ та ЗП. Для кристала $K_{1,75}(NH_4)_{0,25}SO_4$ ширина ЗЗ дорівнює E_g = 4,89 еВ (GGA) і E_g = 4,80 еВ (LDA). Верхня частина ВЗ утворена *p*-електронами кисню, а дно ЗП утворене, головно, *s*-станами калію. Часткове ізоморфне заміщення $K^+ \rightarrow (NH_4)^+$ (12,5%) впливає на зонну структуру появою електронних *s*-станів водню в ЗП, що призводить до зменшення значення ширини ЗЗ приблизно на 0,4 еВ. Для кристала $LiNaSO_4$ ширина ЗЗ становить E_g = 5,49 еВ (GGA). У формуванні вершини ВЗ головну роль відіграють *p*-електрони кисню, а дна ЗП – *s*-стани літію та натрію. Вершина ВЗ та дно ЗП знаходяться в центрі зони Бріллюена (точці Г). Загалом E_g зростає при катіонному заміщенні $Rb^+ \rightarrow (NH_4)^+ \rightarrow Na^+ \rightarrow K^+$ на 0,16; 0,17 і 0,31 еВ відповідно.

Розраховано теоретичні оптичні спектри та встановлено, що значення показників заломлення відрізняються від експериментальних середніх значень n_i у межах 5% (КАС) та 8% (ЛНС) і добре відтворюють характер їх дисперсійних змін. Розрахунок не виявив перетину кривих n_i в ближній ІЧ-ділянці спектра для кристалів КАС, що спостерігається на експерименті. Передбачається, що така невідповідність спричинена нехтуванням

ІЧ-поглинанням кристала у розрахунках та наявністю дефектів у реальних кристалах.

З проведеного кореляційного аналізу встановлено, що для кристалів групи $ABSO_4$ найсильніші залежності проявляються у відношеннях: показник заломлення – іонний радіус, об'єм комірки, що припадає на один аніон, ширина ЗЗ. Виявлено зростання показника заломлення кристалів групи сульфатів у міру зростання їхнього середнього іонного радіуса. На нашу думку, така зміна зумовлена зростанням поляризаційної дії катіонів. Встановлено, що зростання показників заломлення призводить до зменшення значення ширини ЗЗ кристалів групи сульфатів.

Для групи кристалів типу $ABSO_4$ встановлено дуже хорошу кореляцію співвідношень Гладстона-Дейла (рис. 9(а)), Лоренца та Лоренца-Лоренца, які пов'язують показники заломлення, густину та усереднену атомну масу кристалів. Проаналізовано також залежність показника заломлення від об'єму елементарної комірки, що припадає на один аніон V_S. Такий розгляд дозволяє оцінити вплив переважання іонності чи ковалентності зв'язків на рефракцію кристалів, оскільки щільне симетричне укладання іонів є ознакою переважання іонної складової. Видно доволі чітке зростання показника заломлення кристалів групи $ABSO_4$ зі зростанням об'єму V_S. Це свідчить про те, що показник заломлення кристалів зростає зі зростанням ковалентної складової у зв'язку.

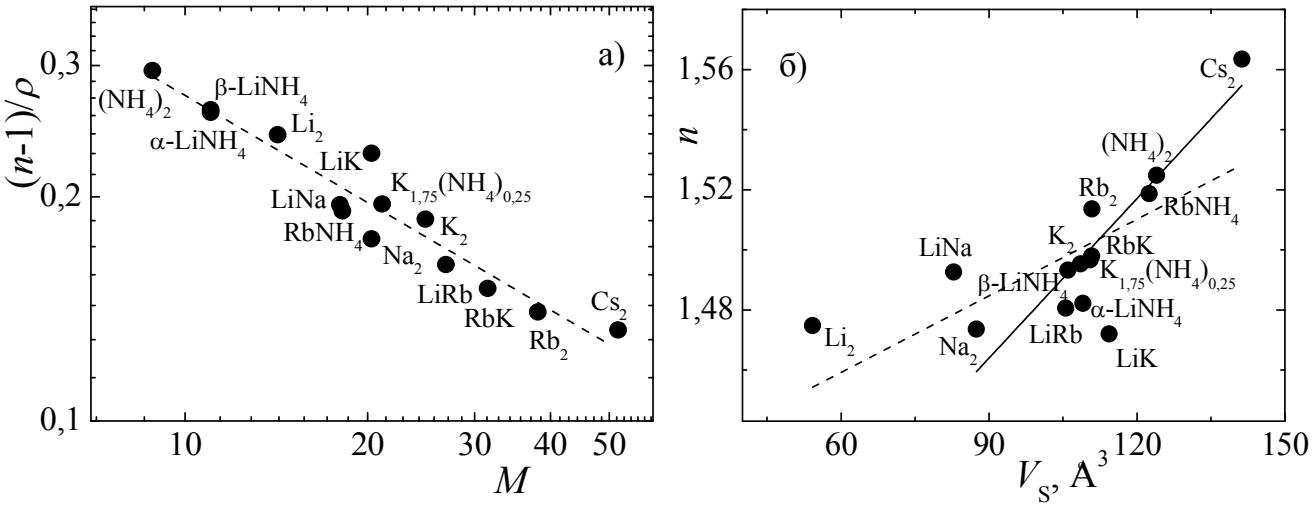


Рис. 9. Графіки співвідношення Гладстон-Дейла (а) та кореляції показників заломлення та об'єму, що припадає на один катіон у елементарній комірці (б) для кристалів групи $ABSO_4$.

ОСНОВНІ РЕЗУЛЬТАТИ ТА ВИСНОВКИ

1. Отримано кристали $LiNaSO_4$ та $K_{1,75}(NH_4)_{0,25}SO_4$, визначено їх структурні параметри та проаналізовано структурні особливості з використанням підходу другого координаційного оточення аніона. Показано, що висока оптична анізотропія кристалів ЛНС може бути пов'язана з асиметрією, виявленою у другому координаційному оточенні їх структури.

2. Проведено спектральні та температурні дослідження показників заломлення n_i і двопроменезаломлення Δn_i кристалів ЛНС та КАС. Виявлено додатну дисперсію $\Delta n_i(\lambda)$ для кристала КАС у випадку поширення світла

вздовж x-осі, що спричиняє виникнення ІТ за кімнатної температури на довжині хвилі $\lambda_{IT} = 1350 \pm 60$ нм, яка відповідає рівності $n_x = n_y$ або $\Delta n_z = 0$. Встановлено, що катіонна заміна $K^+ \rightarrow Na^+$ ($LiKSO_4 \rightarrow LiNaSO_4$) в системі $ABSO_4$ призводить до значного зростання n та Δn, порівняно зі замінами $K^+ \rightarrow Rb^+$ і $K^+ \rightarrow (NH_4)^+$.

3. Встановлено, що одновісний тиск уздовж взаємно перпендикулярних напрямків призводить до змін двопроменезаломлення, різних за величиною і знаком. Виявлено, що для ЛНС дисперсійний ефект двопроменезаломлення послаблюється під впливом напруження $\sigma \perp z$ та посилюється у випадку $\sigma \parallel z$.

4. Побудовано температурно-спектрально-баричні діаграми ІТ кристала КАС, які дають можливість знайти співвідношення між деформаціями оптичної індикатриси, обумовленими змінами температури, одновісного тиску або довжини хвилі. Досліджено спектральні залежності комбінованих п'єзооптичних коефіцієнтів π^0_{im} кристалів.

5. Проведено оптимізацію кристалічних структур та розрахунки зонно-енергетичних діаграм. З'ясовано, що ЗЗ досліджуваних кристалів є прямого типу та відповідає оптичним переходам у точці Г зони Бріллюена. Встановлено, що для кристала КАС ширина ЗЗ дорівнює $E_g = 4{,}89$ еВ (GGA). Верхня частина ВЗ утворена p-електронами кисню, а дно ЗП утворене головно s-станами калію. Для кристала ЛНС ширина ЗЗ становить $E_g = 5{,}49$ еВ (GGA). У формуванні вершини ВЗ головну роль відіграють p-електрони кисню, а дна ЗП – s-стани літію та натрію. Виявлено, що часткове ізоморфне заміщення $K^+ \rightarrow (NH_4)^+$ (12,5%) спричиняє появу електронних s-станів водню в ЗП, що призводить до зменшення значення ширини ЗЗ приблизно на 0,4 еВ. Загалом встановлено, що E_g зростає при катіонному заміщенні $Rb^+ \rightarrow (NH_4)^+ \rightarrow Na^+ \rightarrow K^+$ на 0,16; 0,17 і 0,31 еВ, відповідно.

6. Проведено розрахунки з перших принципів оптичних властивостей кристалів $LiNaSO_4$ та $K_{1,75}(NH_4)_{0,25}SO_4$. Встановлено, що теоретично розраховані значення показників заломлення відрізняються від експериментальних середніх значень n_i у межах 5% (КАС) та 8% (ЛНС) та добре відтворюють характер їх дисперсійних змін.

7. Проведено кореляційний аналіз рефрактивних, структурних та електронних параметрів кристалів групи $ABSO_4$. Виявлено зростання показника заломлення кристалів групи сульфатів у міру зростання їхнього середнього іонного радіуса, що пояснюється зростанням поляризаційної дії катіонів. Найсильніші кореляції проявляються у відношеннях: показник заломлення – іонний радіус, об'єм комірки, що припадає на один аніон, ширина ЗЗ, а також у співвідношеннях типу Гладстона-Дейла, Лоренца та Лоренца-Лоренца, які поєднують показники заломлення, густину та усереднену атомну масу кристалів.

8. Запропоновано пристрій для дослідження оптичної якості монокристала, який на противагу існуючим аналогам дозволяє проводити абсолютні вимірювання оптичної неоднорідності в одиницях аномального кута між

оптичними осями або аномального двопроменезаломлення, підвищує інформативність, а також спрощує процедуру дослідження.

СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

1. Рефрактивні параметри кристалів $K_{1,75}(NH_4)_{0,25}SO_4$ / П. Щепанський, В. Стадник, Р. Брезвін, М. Рудиш // Вісн. Львів. ун-ту. Сер. фіз. – 2016. – Вип. 52. – С. 108–115.
2. Structure and optical anisotropy of $K_{1.75}(NH_4)_{0.25}SO_4$ solid solution / P. A. Shchepanskyi, O. S. Kushnir, V. Yo. Stadnyk, A. O. Fedorchuk, M. Ya. Rudysh, R. S. Brezvin, P. Yu. Demchenko, A. S. Krymus // Ukr. J. Phys. Opt. – 2017. – Vol. 18, № 4. – P. 187–196.
3. Зонна структура та рефрактивні властивості кристала твердого розчину калій-амоній сульфату / В. Стадник, П. Щепанський, М. Рудиш, Р. Брезвін, І. Матвіїшин, Л. Карплюк, З. Когут // Електроніка та інформаційні технології. – 2017. – Вип. 8. – С. 143–152.
4. The influence of partial isomorphic substitution on electronic and optical parameters of $ABSO_4$ group crystals / P. A. Shchepanskyi, V. M. Gaba, V. Yo. Stadnyk, M. Ya. Rudysh, R. S. Brezvin, M. Piasecki // Acta Phys. Pol. A. – 2018. – Vol. 133, № 4. – P. 819–823.
5. Structure and refractive properties of $LiNaSO_4$ single crystals / P. A. Shchepanskyi, O. S. Kushnir, V. Yo. Stadnyk, R. S. Brezvin, A. O. Fedorchuk // Ukr. J. Phys. Opt. – 2018. – Vol. 19, № 3. – P. 141–149.
6. Energy band structure and optical properties of $LiNaSO_4$ crystals / P. A. Shchepanskyi, V. Yo. Stadnyk, M. Ya. Rudysh, R. S. Brezvin, B. V. Andrievskii // Optics and Spectroscopy. – 2018. – Vol. 125, № 3. – P. 353–357.
7. Патент 128162 України (на корисну модель), МПК G01N 21/39 (2006.01). Пристрій для дослідження оптичної якості монокристала / Стадник В. Й., Габа В. М., Сугак Д. Ю., Брезвін Р. С., Рудиш М. Я., Щепанський П. А.; заявники та власники Львівський національний університет імені Івана Франка, Національний університет “Львівська політехніка”. – №u201801973 ; заявл. 26.02.2018 ; опубл. 10.09.2018, бюл. № 17.
8. Shchepanskyi P. A., Rudysh M. Ya., Stadnyk V. Yo., Brezvin R. S. Refractive index dispersion and optical birefringence study of $K_{1.75}(NH_4)_{0.25}SO_4$ single crystal. VIII International Workshop Relaxed, nonlinear and acoustic optical processes and materials «RNAOPM’2016», Lutsk-Lake «Svityaz», 2016: p. 55.
9. Shchepanskyi P. A., Rudysh M. Ya., Stadnyk V. Yo., Brezvin R. S., Piasecki M. Birefringence study of $K_{1.75}(NH_4)_{0.25}SO_4$ single crystal under the influence of uniaxial stresses. 6th Seminar «Properties of ferroelectric and superionic systems», Uzhhorod, 2016: p. 31.
10. Shchepanskyi P. A., Rudysh M. Ya., Stadnyk V. Yo., Brezvin R. S. Birefringence study of isotropic point in $K_{1.75}(NH_4)_{0.25}SO_4$ single crystal. XII International Scientific Conference «Electronics and Applied Physics», Kyiv, 2016: p. 137-138.

11. Shchepanskyi P., Rudysh M., Stadnyk V., Brezvin R., Pankevych O. Temperature study of birefringence in $K_{1.75}(NH_4)_{0.25}SO_4$ single crystal. Міжнародна конференція студентів і молодих науковців з теоретичної та експериментальної фізики «Еврика», Львів, 2017: с. B11.

12. Shchepanskyi P., Rudysh M., Stadnyk V., Brezvin R., Kityk I., Piasecki M. Electronic and optical properties simulation of $K_{1.75}(NH_4)_{0.25}SO_4$ crystals. Second International Workshop «Actual Problems of Fundamental Science», Lutsk-Lake Svityaz', 2017: p. 172.

13. Shchepanskyi P. A., Gaba V. M., Stadnyk V. Yo., Rudysh M. Ya. The influence of partial isomorphic substitution on band structure and optical parameters of $ABSO_4$ group crystals. International Conference on Oxide Materials for Electronic Engineering – fabrication, properties and applications «OMEE-2017», Lviv, 2017: p. 71.

14. Shchepanskyi P. A., Stadnyk V. Yo., Rudysh M. Ya., Brezvin R. S., Piasecki M. Electronic and refractive properties of $LiNaSO_4$ crystals. Joint conferences on advanced materials «Functional and Nanonstructured Materials (FNMA'2017) and Physics of Disordered Systems (PDS'2017)», Lviv-Yaremche, 2017: p. 140.

15. Shchepanskyi P., Stadnyk V., Brezvin R., Rudysh M. Influence of the cation substitution on the refractive properties of $ABSO_4$-group crystals. Міжнародна конференція студентів і молодих науковців з теоретичної та експериментальної фізики «Еврика», Львів, 2018: с. B23.

16. Shchepanskyi P. A., Stadnyk V. Yo., Kushnir O. S., Fedorchuk A. O., Brezvin R. S., Rudysh M. Ya., Piasecki M. Refractive properties of $ABSO_4$-group crystals. IX International scientific conference Relaxed, nonlinear and acoustic optical processes and materials «RNAOPM'2018», Lutsk-Lake "Svityaz", 2018: p. 36.

17. Shchepanskyi P. A., Stadnyk V. Yo., Rudysh M. Ya., Fedorchuk A. O., Kushnir O.S., Brezvin R.S. The influence of cation substitution on refractive properties of $ABSO_4$-group crystals. International workshop for young scientists «Functional materials for technical and biomedical applications», Kharkiv, 2018: p. 25.

18. Shchepanskyi P. A., Stadnyk V. Yo., Kushnir O. S., Fedorchuk A.O, Rudysh M. Ya., Brezvin R. S. Optical anisotropy of $ABSO_4$-family sulphates. V Ukrainian-Polish-Lithuanian Meeting on Physics of Ferroelectrics, Uzhhorod, 2018: p. 37.

АНОТАЦІЯ

Щепанський П. А., Особливості зонної структури та оптичні характеристики кристалів групи $ABSO_4$ (де A, B = Li, Na, K, NH_4) з ізотропною точкою. – Рукопис.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата фізико-математичних наук за спеціальністю 01.04.10 – фізика напівпровідників і діелектриків – Львівський національний університет імені Івана Франка, Львів, 2019.

Робота присвячена першопринципним розрахункам зонно-енергетичної структури та густини електронних станів, а також експериментальному та теоретичному дослідженню дисперсійних залежностей рефрактивних параметрів діелектричних кристалів літій-натрій сульфату та твердого розчину калій-амоній сульфату, їх змінам під впливом зовнішніх полів і внаслідок часткового та повного катіонного заміщення.

Синтезовано та досліджено методом Х-променевої дифракції структуру кристалів $LiNaSO_4$ та $K_{1,75}(NH_4)_{0,25}SO_4$. Проведено аналіз структурних даних в рамках наближення другого координаційного оточення та встановлено особливості впливу часткового та повного катіонного заміщення на координаційне оточення аніонів.

Вперше досліджено дисперсійні залежності показників заломлення $n(\lambda)$ кристалів $LiNaSO_4$ та $K_{1,75}(NH_4)_{0,25}SO_4$. Порівняння оптичних властивостей ізоморфних кристалів показало, що повне катіонне заміщення $K^+ \rightarrow Na^+$ не змінює характеру дисперсійних залежностей показників заломлення кристалів, а тільки призводить до значного зростання двопроменезаломлення. Часткове ізоморфне заміщення $K^+ \rightarrow (NH_4)^+$ (12,5%) спричиняє появу в $K_{1,75}[NH_4]_{0,25}SO_4$ нової ізотропної точки за кімнатної температури у близькій ІЧ ділянці спектра ($\lambda_{IT} \approx 1350$ нм). Досліджено вплив температури та тиску на двопроменезаломлення кристалів. Виявлено дві нові ІТ в $K_{1,75}(NH_4)_{0,25}SO_4$, які зміщені порівняно з відповідними для чистого сульфату калію в бік нижчих температур.

З використанням теорії функціонала густини проведено розрахунки зонно-енергетичної структури кристалів $LiNaSO_4$ та $K_{1,75}(NH_4)_{0,25}SO_4$ та визначено повну та парціальну густини електронних станів. Досліджено вплив катіонного заміщення на електронні параметри кристалів групи $ABSO_4$. Розраховано теоретичні спектри показників заломлення та коефіцієнтів екстинкції кристалів $LiNaSO_4$ та $K_{1,75}(NH_4)_{0,25}SO_4$ та проведено їх порівняння з експериментально отриманими параметрами кристалів. Проведено кореляційний аналіз рефрактивних, електронних та структурних параметрів кристалів групи $ABSO_4$. З'ясовано, що зі зростанням значення густини кристала усереднене значення показника заломлення головно зростає, що зумовлено збільшенням іонного радіуса катіона заміщення.

Ключові слова: дисперсія, показник заломлення, двопроменезаломлення, ізотропна точка, одновісні тиски, п'єзооптичні коефіцієнти, теорія функціоналу густини, зонно-енергетична структура, густина станів, діелектрична функція.

АННОТАЦИЯ

Щепанский П.А., Особенности зонной структуры и оптические характеристики кристаллов группы $ABSO_4$ (где A, B = Li, Na, K, NH_4) с изотропной точкой. – Рукопись.

Диссертация на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.10 – физика полупроводников и диэлектриков – Львовский национальный университет имени Ивана Франко, Львов, 2019.

Работа посвящена первопринципным расчетам зонно-энергетической структуры и плотности электронных состояний, а также экспериментальному и теоретическому исследованию дисперсионных зависимостей рефрактивных параметров диэлектрических кристаллов литий-натрий сульфата и твердого раствора калий-аммоний сульфата, их изменениям под воздействием внешних полей, а также частичного и полного катионного замещения.

Синтезировано и методом Х-лучевой дифракции исследовано структуру монокристаллов $LiNaSO_4$ и $K_{1,75}(NH_4)_{0,25}SO_4$. Проведен анализ структурных данных в рамках приближения второго координационного окружения и установлены особенности влияния частичного и полного катионного замещения на координационное окружение анионов.

Впервые исследованы дисперсионные зависимости показателей преломления $n(\lambda)$ кристаллов $LiNaSO_4$ и $K_{1,75}(NH_4)_{0,25}SO_4$. Сравнение оптических свойств изоморфных кристаллов показало, что полное катионное замещение $K^+ \rightarrow Na^+$ не меняет характера дисперсионных зависимостей показателей преломления кристаллов, но приводит к значительному увеличению двулучепреломления. Частичное изоморфное замещение $K^+ \rightarrow (NH_4)^+$ (12,5%) приводит к появлению в $K_{1,75}(NH_4)_{0,25}SO_4$ новой изотропной точки при комнатной температуре в близкой ИК-области спектра ($\lambda_{IT} \approx 1350$ нм). Приведены результаты исследования влияния температуры и давления на двулучепреломление кристаллов. Обнаружены две новые изотропные точки в $K_{1,75}(NH_4)_{0,25}SO_4$, которые смещены по сравнению с соответствующими для чистого сульфата калия в сторону низких температур.

С использованием теории функционала плотности проведены расчеты зонно-энергетической структуры кристаллов $LiNaSO_4$ и $K_{1,75}(NH_4)_{0,25}SO_4$ и определены полные и парциальные плотности электронных состояний. Исследовано влияние катионного замещения на электронные параметры кристаллов группы $ABSO_4$. Рассчитаны теоретические спектры показателей преломления и коэффициентов экстинкции кристаллов $LiNaSO_4$ и $K_{1,75}(NH_4)_{0,25}SO_4$ и проведено их сравнение с экспериментально полученными параметрами кристаллов. Проведен корреляционный анализ рефрактивных, электронных и структурных параметров кристаллов группы $ABSO_4$. Выяснено, что с ростом значения плотности кристалла усредненное значение показателя преломления в основном растет, что обусловлено увеличением ионного радиуса катиона замещения.

Ключевые слова: дисперсия, показатель преломления, двулучепреломление, изотропная точка, одноосные давления, пьезооптические коэффициенты, теория функционала плотности, зонно-энергетическая структура, плотность состояний, диэлектрическая функция.

ABSTRACT

Shchepanskyi P. A. Band structure peculiarities and optical characteristics of the $ABSO_4$-group crystals (where A, B = Li, Na, K, NH_4) with an isotropic point. – Manuscript.

Thesis for degree of Candidate of Physical and Mathematical Sciences by speciality 01.04.10 – Physics of semiconductors and dielectrics. – Ivan Franko National University of Lviv, Lviv, 2019.

The work is devoted to the first-principle calculations of the band-energy structure and the density of electronic states, as well as to the experimental and theoretical study of the dispersion dependences of refractive parameters of lithium-sodium sulfate dielectric crystals and potassium ammonium sulfate solid solution; to the changes of the refractive parameters under the influence of external fields and due to partial and complete cation substitution.

Crystals of the $ABSO_4$ group, where A and B are alkaline metal cations, or the NH_4 group, are of considerable interest due to the ability to undergo various phase transitions, their ferroelectric, ferroelectric, superionic, optical and other properties. Among the optical properties, an interesting feature of these crystals is the possible existence of isotropic points, when crystal undergo transition from a biaxial to a uniaxial or from an optically uniaxial to isotropic one. Such crystals can be used as temperature and pressure sensors.

Using the method of evaporation from aqueous solution, single crystals of $LiNaSO_4$ and a $K_{1.75}(NH_4)_{0.25}SO_4$ of good optical quality have been grown. The structure of the obtained compounds was investigated by X-ray diffraction. The analysis of structural data in the framework of the second coordination environment approximation was carried out and the peculiarities of the influence of partial and complete cation substitution on the coordination environment of the anions was determined.

The dispersion dependences of the refractive indices $n(\lambda)$ of $LiNaSO_4$ and $K_{1.75}(NH_4)_{0.25}SO_4$ crystals are established for the first time. On the basis of available literature data on the optical properties of isomorphic crystals, it was found that the complete cation substitution $K^+ \rightarrow Na^+$ ($LiKSO_4 \rightarrow LiNaSO_4$) does not change the character of dispersion changes in crystals refraction indices, but leads to a significant increase in birefringence value; partial isomorphic substitution (12.5%) $K^+ \rightarrow (NH_4)$ ($K_2SO_4 \rightarrow K_{1.75}(NH_4)_{0.25}SO_4$) leads to the appearing of the point of the birefringence sign inversion at room temperature in $K_{1.75}(NH_4)_{0.25}SO_4$ for the near-infrared spectrum region ($\lambda_{IP} \approx 1350$ nm).

The results of the study of temperature and pressure influence on the birefringence of crystals are given. Two new isotropic points in $K_{1,75}(NH_4)_{0,25}SO_4$ are found at temperatures $T_{01} \approx 541$ K and $T_{02} \approx 589$ K, which are shifted in comparison with the corresponding ones for pure potassium sulfate towards lower temperatures. It is established that uniaxial pressures cause a different in sign birefringence changes. Herewith, the dispersion effect of birefringence increases for the LSS under the influence of the stress applied along the optical axis and weakens in a case of stress directed perpendicularly to it.

Based on the birefringence changes under the action of uniaxial pressures the piezooptical coefficients dispersion is obtained.

The temperature-spectral-baric diagrams of isotropic points in $K_{1.75}(NH_4)_{0.25}SO_4$, which determine the uniaxial state of the crystal under different temperature, pressure and spectral conditions, are constructed.

Using the density functional theory, calculations of the band-energy structure of $LiNaSO_4$ and $K_{1.75}(NH_4)_{0.25}SO_4$ crystals are calculated and the total and partial densities of electronic states are determined. The influence of cation substitution on electronic parameters of crystals of $ABSO_4$ group is investigated.

Theoretical spectra of refractive indices and extinction coefficients for $LiNaSO_4$ and $K_{1.75}(NH_4)_{0.25}SO_4$ crystals are calculated and compared with experimentally obtained parameters of the crystals.

A correlation analysis of the refractive, electronic and structural parameters of crystals of $ABSO_4$ group was carried out. It has been found that the average value of the refractive index mainly increases with increase of crystal density, what is caused by the corresponding increase in the ionic radius of the substitutional cation.

Key words: dispersion, refractive index, birefringence, isotropic point, uniaxial pressures, piezooptical coefficients, density function theory, band-energy structure, density of states, dielectric function.

Підписано до друку 09.04.19
Формат 60х84/16. Папір офсетний.
Друк на різографі. Зам. №09/04-1
Ум. друк. арк. 0,9
Наклад 100 прим.

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