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

Щепанський Павло Андрійович

УДК 535.323, 538.915, 535.5

ДИСЕРТАЦІЯ

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

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

_____П.А. Щепанський
(підпис)

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

Львів–2019

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. – Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата фізико-математичних наук (доктора філософії) за спеціальністю 01.04.10 «Фізика напівпровідників і діелектриків» (105 – Прикладна фізика та наноматеріали). – 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.

Кристали групи $ABSO_4$, де A і B – катіони лужних металів, або група NH_4, викликають значне зацікавлення через наявність різноманітних фазових переходів, своїм сегнетоелектричним, сегнетоеластичним, суперіонним, оптичним та іншим властивостям. Серед оптичних властивостей цікавою особливістю даних кристалів є можливе існування ізотропних точок, коли кристал переходить з оптично двовісного в оптично одновісний або з оптично одновісного в ізотропний. Такі кристали знаходять застосування як датчики температури та тиску.

Використовуючи метод випаровування з водного розчину вирощено монокристали $LiNaSO_4$ та $K_{1,75}(NH_4)_{0,25}SO_4$ хорошої оптичної якості. Структуру отриманих сполук досліджено методом Х-променевої дифракції. 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).

Наведено результати дослідження впливу температури та тиску на двопроменезаломлення кристалів. Виявлено дві нові ізотропні точки в $K_{1,75}(NH_4)_{0,25}SO_4$, які зміщені порівняно з відповідними для чистого сульфату калію в бік нижчих температур. Встановлено, що одновісні тиски призводять до різної за знаком зміни двопроменезаломлення. При цьому для $LiNaSO_4$ дисперсійний ефект двопроменезаломлення посилюється під впливом тиску прикладеного вздовж оптичної осі та послаблюється у випадку дії тиску направленого перпендикулярно до неї.

З використанням теорії функціоналу 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.

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 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, 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, ferroelastic, 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. Comparison of the

optical properties of isomorphic crystals showed, that the complete cation substitution $K^+ \rightarrow Na^+$ does not change the character of dispersion changes in crystals refraction indices, but leads to a significant increase in birefringence value. Partial isomorphic substitution $K^+ \rightarrow (NH_4)$ (12.5%) leads to the appearing of the new point of 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, 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 $LiNaSO_4$ under the influence of the pressure applied along the optical axis and weakens in a case of pressure directed perpendicularly to it.

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 performed 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.

СПИСОК ПУБЛІКАЦІЙ 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. В11.
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.

ЗМІСТ

стор.

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ СКОРОЧЕНЬ 12

ВСТУП 13

РОЗДІЛ 1. РЕФРАКТИВНІ ВЛАСТИВОСТІ КРИСТАЛІВ З ІЗОТРОПНОЮ ТОЧКОЮ. БУДОВА ТА ОПТИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ КРИСТАЛІВ ГРУПИ $ABSO_4$ (ЛІТЕРАТУРНИЙ ОГЛЯД) 19

1.1. Явище інверсії знаку двопроменезаломлення 19

1.1.1. Загальні положення 19

1.1.2. Ізотропна точка в напівпровідникових кристалах 24

1.1.3. Ізотропна точка та структурні особливості в діелектричних кристалах групи $ABSO_4$ 28

1.2. Структура та фізичні властивості вибраних кристалів групи $ABSO_4$ 38

1.2.1. Структура кристала $LiNaSO_4$ 38

1.2.2. Оптичні властивості кристала $LiNaSO_4$ 41

1.2.3. Структурні зміни в системі твердого розчину калій-амоній сульфату 43

Результати та висновки до розділу 1 47

РОЗДІЛ 2. МЕТОДИКА ДОСЛІДЖЕННЯ ОПТИКО-ЕЛЕКТРОННИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ КРИСТАЛІВ ГРУПИ $ABSO_4$ 48

2.1. Технологія вирощування кристалів 48

2.2. Приготування зразків та їх орієнтація 50

2.3. Вимірювання дисперсії показників заломлення імерсійним методом 51

2.4. Методика вимірювання двопроменезаломлення кристалів 53

2.5. Методика дослідження двопроменезаломлення кристалів під дією одновісних тисків 56

2.6. Методика дослідження п’єзооптичного ефекту 57

2.7. Метод розрахунку зонно-енергетичної структури та густини електронних станів 61

2.8. Дослідження кристалічної структури 67
Результати та висновки до розділу 2 69
РОЗДІЛ 3. РЕФРАКТИВНІ ПАРАМЕТРИ МЕХАНІЧНО ВІЛЬНИХ КРИСТАЛІВ ГРУПИ $ABSO_4$ 70
3.1. Дослідження структури та ідентифікація вирощених зразків $LiNaSO_4$, $K_{1,75}(NH_4)_{0,25}SO_4$ 70
3.1.1. Встановлення компонентного складу вирощеного кристала КАС та його структурний аналіз 70
3.1.2. Перевірка структури вирощених кристалів та структурний аналіз кристала $LiNaSO_4$ 73
3.2. Показники заломлення та двопроменезаломлення кристалів $K_{1,75}(NH_4)_{0,25}SO_4$ та $LiNaSO_4$ 77
3.2.1. Дисперсійні залежності показників заломлення кристала $K_{1,75}(NH_4)_{0,25}SO_4$ 77
3.2.2. Дисперсійні залежності показника заломлення кристала $LiNaSO_4$ 79
3.2.3. Двопроменезаломлюючі властивості кристала $K_{1,75}(NH_4)_{0,25}SO_4$ 81
3.2.4. Двопроменезаломлюючі властивості кристала $LiNaSO_4$ 84
3.2.5. Температурні зміни двопроменезаломлення кристала $K_{1,75}(NH_4)_{0,25}SO_4$ 86
3.2.6. Температурні зміни двопроменезаломлення кристала $LiNaSO_4$ 87
Результати та висновки до розділу 3 90
РОЗДІЛ 4. ВПЛИВ ОДНОВІСНИХ ТИСКІВ НА РЕФРАКТИВНІ ПАРАМЕТРИ КРИСТАЛІВ ГРУПИ $ABSO_4$ 91
4.1. Баричні зміни двопроменезаломлення кристала $K_{1,75}(NH_4)_{0,25}SO_4$ 91
4.2. Двопроменезаломлюючі властивості кристала $LiNaSO_4$ в умовах одновісних тисків 97
4.3. П’єзооптичні властивості кристала $K_{1,75}(NH_4)_{0,25}SO_4$ 99
4.4. П’єзооптичні властивості кристала $LiNaSO_4$ 101
4.5. Пристрій для дослідження оптичної якості монокристала 102
Результати і висновки до розділу 4 108

РОЗДІЛ 5. ЗОННО-ЕНЕРГЕТИЧНА СТРУКТУРА ТА ОПТИЧНІ СПЕКТРИ КРИСТАЛІВ ГРУПИ $ABSO_4$ 109

5.1. Зонно-енергетична структура кристала $K_{1,75}(NH_4)_{0,25}SO_4$ 109

5.2 Зонно-енергетична структура кристала $LiNaSO_4$ 114

5.3. Оптичні спектри кристала $K_{1,75}(NH_4)_{0,25}SO_4$ 118

5.4. Оптичні спектри кристала $LiNaSO_4$ 122

5.5. Кореляційний аналіз оптико-електронних параметрів кристалів групи $ABSO_4$ 126

Результати і висновки до розділу 5 134

ОСНОВНІ РЕЗУЛЬТАТИ ТА ВИСНОВКИ 135

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ 137

ДОДАТОК А. СПИСОК ПУБЛІКАЦІЙ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ ТА ВІДОМОСТІ ПРО АПРОБАЦІЮ РЕЗУЛЬТАТІВ ДИСЕРТАЦІЇ 154

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ СКОРОЧЕНЬ

ВЗ – валентна зона

ДКО – друге координаційне оточення

ЗБ – зона Бріллюена

ЗЗ – заборонена зона

ЗП – зона провідності

ІТ – ізотропна точка

ІЗД – інверсія знаку двопроменезаломлення

ІЧ – інфрачервоний

КАС – калій-амоній сульфат

ЛНС – літій-натрій сульфат

ПОК – п’єзооптичний коефіцієнт

УФ – ультрафіолетовий

ФП – фазовий перехід

DFT – теорія функціоналу густини

DOS – густина станів

GGA – узагальнене градієнтне наближення

LDA – наближення локальної густини

PDOS – парціальна густина станів

XRD – дифракція Х-променів

ВСТУП

Актуальність теми. 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 (ФП) 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, також 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 функціоналу 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 функціоналу 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 [120–122, 128, 141] дисертантом визначено спектральні залежності показників заломлення та двопроменезаломлення у видимій ділянці спектра. У працях [121, 132, 135] автор дослідив вплив температурних змін на двопроменезаломлення. Дисертант з'ясував вплив одновісних тисків на двопроменезаломлення [121, 134], а також дослідив п'єзооптичні властивості кристалів [134]. У працях [147–149, 152] 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 [158–160, 165] та зонно-енергетичну структуру [157] кристалів групи $ABSO_4$. В роботі [137] 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.

РОЗДІЛ 1

РЕФРАКТИВНІ ВЛАСТИВОСТІ КРИСТАЛІВ З ІЗОТРОПНОЮ ТОЧКОЮ. БУДОВА ТА ОПТИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ КРИСТАЛІВ ГРУПИ $ABSO_4$ (ЛІТЕРАТУРНИЙ ОГЛЯД)

1.1. Явище інверсії знаку двопроменезаломлення

1.1.1. Загальні положення

Явище перетину дисперсійних кривих показників заломлення кристалів почали вивчати на початку 60-х років XX ст. До найзнаковіших робіт можна віднести роботу Н. Хопфілда і Д. Томаса [1], які досліджували поглинання гексагональних кристалів ZnO і CdS (клас симетрії 6*mm*) в магнітному полі за різних поляризацій падаючого світла відносно оптичної осі кристала. Вони виявили аномальні лінії поглинання за певних напрямів поляризації вектора напруженості електричного поля світлової хвилі **E**, інтенсивність яких залежала від орієнтації магнітного поля **H** відносно хвильового вектора світлового променя. Під час інтерпретації отриманих результатів автори припустили, що істинно нормальними хвилями в кристалі є поляритони, тобто суміш екситонів і фотонів. Тому встановлені лінії було названо поляритонними і спостерігати їх можна було за частот, для яких виконується співвідношення $\varepsilon_{\perp}(\nu) = \varepsilon_{\parallel}(\nu)$, де $\varepsilon_{\perp}(\nu)$ і $\varepsilon_{\parallel}(\nu)$ – діелектричні проникності кристала для випромінювання, поляризованого перпендикулярно та паралельно до оптичної осі відповідно, тобто в точках перетину спектральних залежностей звичайного n_o та незвичайного n_e показників заломлення. Довжину хвилі λ_0, для якої $n_o = n_e$ називають ізотропною точкою (ІТ), оскільки анізотропний за своєю структурою і властивостями кристал поводиться як оптично ізотропний. Саме на довжинах λ_0 і були зафіксовані аномалії у спектрах поглинання кристалів ZnO і CdS.

Існування ІТ в кристалах CdS і CdSe пояснили дихроїзмом смуги поглинання та комбінованим впливом поглинання екситонної смуги і сильного основного поглинання в далекій ультрафіолетовій (УФ) ділянці спектра [2, 3].

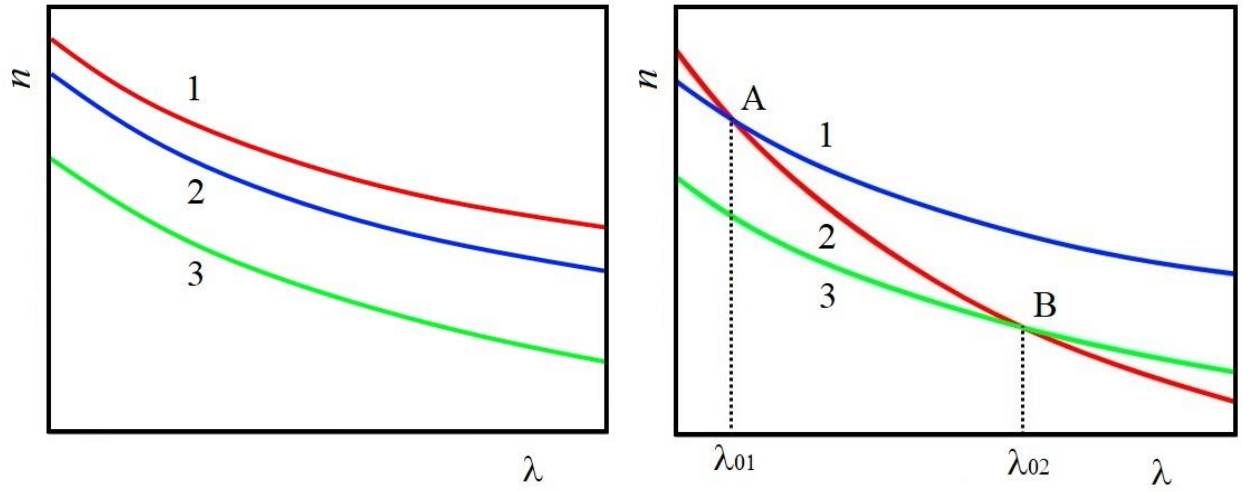
Кристали, які володіють ІТ, інколи називають ε-ізотропними [4] внаслідок рівності за довжин хвиль $\lambda = \lambda_0$ головних значень тензора діелектричної проникності. Перехід через ІТ супроводжується зміною знаку двопроменезаломлення кристала, тобто має місце його інверсія. Тому саме явище перетину дисперсійних кривих показників заломлення називають явищем інверсії знаку двопроменезаломлення (ІЗД).

ІЗД виникає як результат температурно-спектральних деформацій оптичної індикатриси низки кристалів і полягає в тому, що для кожної довжини хвилі лише за певної температури має місце перехід кристала з одновісного в ізотропний чи з двовісного в одновісний стан.

Розглянемо характерні випадки дисперсійних залежностей n_i. На рис. 1.1(а) показано типовий випадок для оптично двовісного кристала ($n_3 > n_2 > n_1$). Одновісному кристалу відповідають наступні випадки: $n_1 = n_2 > n_3$ або $n_1 > n_2 = n_3$; ізотропному: $n_1 = n_2 = n_3$. На рисунку 1.1(б) показано випадок, коли спостерігають дві точки перетину кривих $n_i(\lambda)$, і за відповідних довжин хвиль λ_{01} і λ_{02} кристал стає оптично одновісним. З даного рисунка видно, що за довжин хвиль $\lambda < \lambda_{01}$: $n_2 > n_1 > n_3$; а $\lambda_{01} < \lambda < \lambda_{02}$: $n_1 > n_2 > n_3$ і для $\lambda > \lambda_{02}$: $n_1 > n_3 > n_2$. В точці А спостерігається рівність показників заломлення $n_1 = n_2$, а в точці В – $n_2 = n_3$. Відповідно поблизу точки А відбувається зміну знаку двопроменезаломлення $\Delta n_3 = n_1 - n_2$ ($\Delta n_3 < 0$ при $\lambda < \lambda_{01}$ та $\Delta n_3 > 0$ при $\lambda > \lambda_{01}$), а в околі точки В – зміна знаку $\Delta n_2 = n_2 - n_3$ ($\Delta n_1 > 0$ при $\lambda < \lambda_{02}$ і $\Delta n_2 < 0$ при $\lambda > \lambda_{02}$).

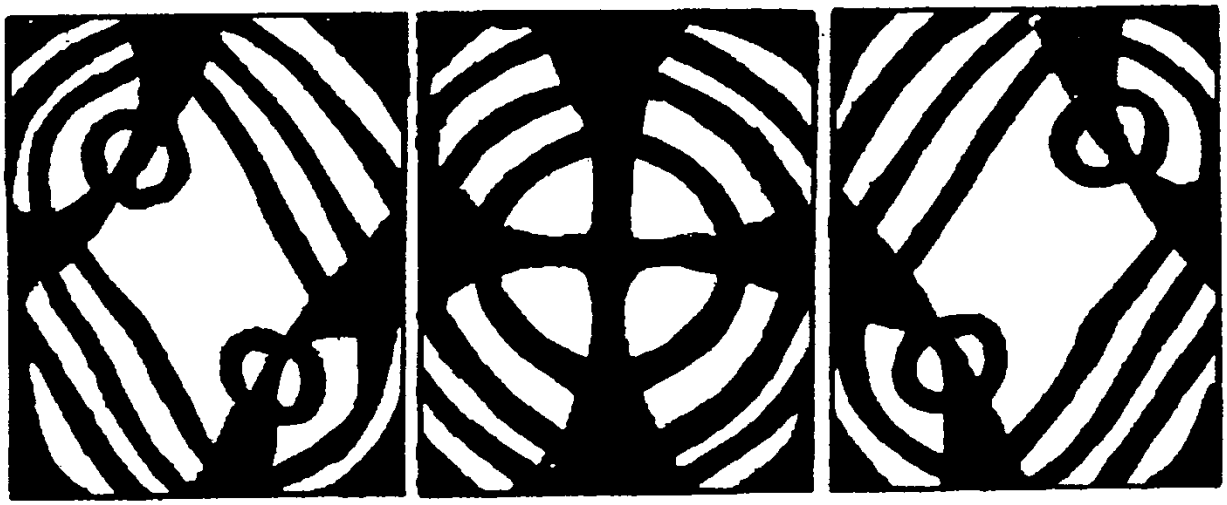
На рис. 1.2 показано зміну коноскопічної картини залежно від температури для сталої довжини хвилі. На цьому прикладі видно також зміну

площини оптичних осей в напрямку перпендикулярному до напряму серединного показника заломлення.



а) б)

Рис. 1.1. Характерні дисперсійні залежності показників заломлення n_i: а) типовий випадок для двовісного кристала; б) для кристала з ІЗД



T_1 T_0 T_2

а) б) в)

Рис. 1.2. Зміна коноскопічної картини двовісного кристала: а) у разі наближення до точки ІЗД, б) в околі цієї точки, в) у разі віддалення від неї ($T_2 > T_0 > T_1$)

В ділянці сильного поглинання перетин кривих дисперсії зустрічається частіше, в ділянці прозорості – рідше, однак сьогодні відомі уже десятки кристалів, у яких ІЗД виявлена в ділянці прозорості.

Наявність і температурну залежність ізотропного стану кристала природно зв’язувати з дисперсійними та температурними змінами показників заломлення, які, в свою чергу, пов’язані з відповідною зміною параметрів УФ- та інфрачервоних (ІЧ)-осциляторів [5].

Розглянемо зв’язок ізотропного перетворення оптичної індикатриси з параметрами УФ- та ІЧ-осциляторів, виходячи з дисперсійної формули Зельмейєра [5]:

$$n_i = \frac{B_{i1}\lambda_{0i1}^2\lambda^2}{\lambda^2 - \lambda_{0i1}^2} + \frac{B_{i2}\lambda_{0i2}^2\lambda^2}{\lambda^2 - \lambda_{0i2}^2}. \qquad (1.1)$$

Коефіцієнти B_1 і B_2 мають зміст поляризовності та зв’язані з силою осцилятора наступним чином:

$$B_1 = \frac{N_{01}e_1^2 f_1}{\pi c_0^2\, m_1^*}; \qquad B_2 = \frac{N_{02}e_2^2 f_2}{\pi c_0^2\, m_2^*}, \qquad (1.2)$$

де $N_{01,02}$ – кількість активних частинок в одиниці об’єму; $e_{1,2}$ і $m_{1,2}^*$ – заряди і ефективні маси осциляторів; c_0 – швидкість світла у вакуумі.

Виходячи із вказаних формул, у точці ІЗД ($n_i = n_j$), можна записати:

$$n_1 = n_2 = \frac{B_{i1}\lambda_{0i1}^2\lambda^2}{\lambda^2 - \lambda_{0i1}^2} + \frac{B_{i2}\lambda_{0i2}^2\lambda^2}{\lambda^2 - \lambda_{0i2}^2} = \frac{B_{j1}\lambda_{0j1}^2\lambda^2}{\lambda^2 - \lambda_{0j1}^2} + \frac{B_{j2}\lambda_{0j2}^2\lambda^2}{\lambda^2 - \lambda_{0j2}^2}, \qquad (1.3)$$

звідки отримують рівняння, з якого знаходять довжину хвилі λ_0, на якій має місце ІЗД:

$$\lambda^4 - \lambda^2\left[\frac{B_{i1}\lambda_{0i}^2 - B_{j1}\lambda_{0j}^2}{B_{i2} - B_{j2}} + \lambda_{0j}^2 + \lambda_{0i}^2\right] - \lambda_{0j}^2\lambda_{0i}^2\left[\frac{B_{j1} - B_{i1}}{B_{i2} - B_{j2}} - 1\right] = 0, \qquad (1.4)$$

(враховано, що для кристалів у ближній ІЧ ділянці спектра останній член дисперсійної формули можна подати у вигляді $B_2\lambda^2$).

Шукану довжину хвилі задають виразом:

$$\lambda_0 = \pm\sqrt{\frac{b \pm \sqrt{b^2 + 4c}}{2}}, \qquad (1.5)$$

де

$$b = \frac{B_{i1}\lambda_{0i}^2 - B_{j1}\lambda_{0j}^2}{B_{i2}B_{j2}} + \lambda_{0j}^2 + \lambda_{0i}^2 \quad c = \frac{B_{j1} - B_{i1}}{B_{i2} - B_{j2}} - 1. \qquad (1.6)$$

Рівняння (1.6) має наступні розв'язки:

1) за умови $b^2 + 4c > 0$ і $c < 0$ – існує два значення λ_0. У цьому випадку одна ІТ (λ_0) знаходиться в короткохвильовій ділянці спектра, а інша (λ_0') – в довгохвильовій;

2) за умови $c \geq 0$ існує один дійсний корінь рівняння (1.6) і, відповідно, одна ІТ, яка може знаходитись в будь-якій ділянці спектра і у разі зміни температури переміщатись в будь-якому напрямі.

Диференціюючи рівняння (1.6) за температурою, знаходять швидкість переміщення точки ІЗД по спектру:

$$\frac{d\lambda_0}{dT} = \frac{\lambda_0 \dfrac{db}{dT} + \dfrac{dc}{dT}}{2\lambda_0(2\lambda_0^2 - b)}. \qquad (1.7)$$

За умови $\lambda_0^2 \to b/2$ спектральна швидкість різко зростає і $d\lambda_0/dT \to \infty$, а за $\lambda_0^2 db/dT \approx -dc/dT$ положення ІТ майже не залежить від температури. З іншого боку, подібну залежність можна описати через величини, доступні з експерименту:

$$\frac{d\lambda_0}{dT} = \frac{\left(\dfrac{d(n_1 - n_{2)}}{dT}\right)}{\left(\dfrac{d(n_1 - n_2)}{d\lambda}\right)}. \qquad (1.8)$$

1.1.2. Ізотропна точка в напівпровідникових кристалах

Явище ІЗД реалізується доволі часто. ІТ виявлено в низці бінарних напівпровідникових сполук: CdS [6–10], CdSe [10, 11], ZnO [12, 13], MgF_2 [14], ZnS [15]. В роботах [16–18] проведено дослідження спектрального положення ІТ у змішаних кристалах. Точку ІЗД виявлено також в низці халькопіритних напівпровідникових сполук типу $A^IB^{III}C_2^{VI}$ та $A^{II}B^{IV}C_2^{V}$ [19–23]. В табл. 1.1 наведено перелік деяких з цих кристалів, що володіють точкою ІЗД. Значення λ_0 наведено за кімнатної температури, за винятком кристала CdSe.

Спектральне положення ІТ в кристалі залежить від технології отримання, стехіометрії складу, наявності домішок, зовнішніх полів, температури, тиску тощо, і тому може відрізнятись від зразка до зразка. Цей факт пояснює розбіжності порядку 1–5 нм у визначенні λ_0 того чи іншого кристала, які зустрічаються в літературі. Так, наприклад, в тіогалаті кадмію $CdGa_2S_4$, який отримано з газової фази, ІТ спостерігали за λ_0 = 488,2 нм [24–26], тоді як метод Бріджема-Стокбаргера зміщує її максимально до λ_0 = 491,6 нм.

Вивчення фізики явищ, які приводять до ІЗД, дозволяє прогнозувати шляхи індукування ІТ в різноманітних кристалах. Вихідним пунктом у випадку аналізу причин, які приводять до явища ІЗД є характер структурного впорядкування атомів в ґратці тієї чи іншої сполуки.

Так, для прикладу, для послідовності кристалів зі структурою халькопіриту ($AgGaS_2$, $CdGa_2S_4$, $CdGa_2Se_4$, $InPS_4$) перехід від одного кристала до іншого супроводжується виникненням упорядкованої послідовності катіонних вакансій, концентрація яких зростає від двох в елементарній комірці $CdGa_2S(Se)_4$ до чотирьох в $InPS_4$. Це дозволяє з’ясувати роль дефектності структури в загальній картині фізичних взаємодій, які визначають спектральну поведінку дисперсійних кривих кристалів.

Таблиця 1.1

Напівпровідникові матеріали, які володіють інверсією знаку двопроменезаломлення

Кристал	Довжина хвилі ІТ, λ_0, нм	Структурний тип
MgF_2	119,4	Рутил
Al_2O_3	142,6	Корунд
$BaLaGa_3O_7$	300	Халькопірит
ZnS	340	В’юрцит
ZnO	396	
$CdGa_2S_4$	487,2	Тіогалат
$CdGa_2S_4$	488,2	
$CdSiP_2$	514,5	Халькопірит
$AgGaS_2$	497,4	Халькопірит
CdS	523	В’юрцит
$CuAlSe_2$	530	Халькопірит
$CuGaS_2$	640	
CdSe	710 (77 К)	В’юрцит
$CdSiP_2$	730	
$AgGaSe_2$	810	
$LiNbO_3$	7500	Перовськіт

Дослідження спектральної залежності двопроменезаломлення $\Delta n(\lambda)$ кристалів $AgGaS_2$ і $CdGa_2S_4$ проводили методом інтерференції поляризованих променів [23, 24] на орієнтованих плоскопаралельних пластинках різної товщини. Отримана дисперсія $\Delta n(\lambda)$ є характерною для широкозонних анізотропних напівпровідників [22]: майже постійне значення в довгохвильовій ділянці та сильна дисперсія поблизу краю власного поглинання. Це дозволяє припустити, що дисперсію потрійних сполук зі

структурою халькопіриту, як і у випадку бінарних напівпровідників, можна якісно описувати на основі моделі, яка представляє собою внесок крайових оптичних переходів та високо енергетичних переходів в глибині власної смуги поглинання, причому перший внесок обумовлює дисперсію, а другий – величини n_o, n_e і Δn. Знак Δn в ділянці прозорості залежить від співвідношення даних внесків, оскільки перший майже завжди є від'ємним внаслідок його сильної дисперсії, а другий – в тетрагонально стиснутих кристалах завжди є додатнім [27]. Від'ємний знак Δn свідчить про переважання внесків крайових оптичних переходів. Крім того, авторами [27] показано, що у разі наближення до краю власного поглинання Δn зменшується, в ІТ перетворюється в нуль і дальше, змінюючи знак, зростає. Цей факт, а також існування ІТ, вказує на те, що в кристалах $AgGaS_2$ і $CdGa_2S_4$, як у всіх сполуках $A^{I}B^{III}C_2^{VI}$ і $A^{II}B^{IV}C_2^{V}$, додатна дисперсія $\frac{d\Delta n}{d\nu}$ зумовлена тетрагональним стисканням кристалічної ґратки [28, 29], яке викликає характерне розщеплення валентної зони (ВЗ).

Розрахунок енергетичного спектра кристалів тіогалату кадмію показує, що вершина валентної зони (ВЗ) і дно зони провідності (ЗП) локалізовані в точці Г, притому дно ЗП відповідає представленню Γ_1, а вершина ВЗ – Γ_3 [30]. Без врахування спін-орбітальної взаємодії вершина ВЗ складається з двох розщеплених внутрішньокристалічним полем рівнів Γ_3 і $\Gamma_2 + \Gamma_4$. Аналіз результатів розрахунку зонної структури [30–32] і спектрів відбивання в ділянці власного поглинання [33–35] показує, що мінімальну ширину забороненої зони (ЗЗ) $CdGa_2S_4$ визначають прямі переходи $\Gamma_3 \rightarrow \Gamma_1$ з енергією 3,43 еВ, які є дозволеними для поляризації $\mathbf{E} \parallel c$. Переходи $(\Gamma_2 + \Gamma_4) \rightarrow \Gamma_1$ є дозволеними для поляризації $\mathbf{E} \perp c$, з енергією – 3,67 еВ. Величина кристалічного розщеплення в $AgGaS_2$ і $CdGa_2S_4$ одного порядку ($\Delta \approx 0{,}24$ еВ) і корелює зі ступенем тетрагонального стискання цих кристалів. Дана обставина зумовлює різкіше зростання показника n_e порівняно з n_o у випадку

наближення до краю власного поглинання, що приводить до перетину дисперсійних кривих n_e і n_o та пояснює виявлену залежність $\Delta n(\lambda)$.

Близькі значення n_e і n_o в кристалі $CdGa_2S_4$ вказують на те, що в цьому кристалі високоенергетичні міжзонні переходи є дозволеними для поляризацій $\mathbf{E} \parallel c$ і $\mathbf{E} \perp c$ та мають місце за майже однакових енергій, що узгоджується з енергетичним положенням особливостей в спектрах відбивання $CdGa_2S_4$ для обох поляризацій [32, 34, 35]. В кристалах $AgGaS_2$, навпаки, сили осциляторів крайових переходів для поляризації $\mathbf{E} \parallel c$ суттєво переважають сили осциляторів крайових переходів для $\mathbf{E} \perp c$, що приводить до зростання Δn в ділянці прозорості $AgGaS_2$ порівняно з $CdGa_2S_4$.

Кристал $CdSiP_2$ є єдиним представником групи сполук $A^{II}B^{IV}C_2^V$, який є оптично від'ємним в ділянці прозорості і для якого виконується співвідношення $E_g(\mathbf{E} \parallel c) < E_g(\mathbf{E} \perp c)$ (E_g – ширина ЗЗ), а також характеризується ІТ при $\lambda_0 = 515{,}6$ нм [19]. Подібну ситуацію виявлено для деяких сполук типу $A^{I}B^{III}C_2^{VI}$, наприклад, $CuGaS_2$. І навпаки, кристал CdS, який є оптично додатнім в довгохвильовій ділянці спектра, змінює свій знак на протилежний під час переходу через точку $\lambda_0 = 523$ нм, оскільки для нього є справедливим співвідношення $E_g(\mathbf{E} \parallel c) > E_g(\mathbf{E} \perp c)$.

На основі цього зроблено висновок [26]: якщо двопроменезаломлення довільного кристала в ділянці прозорості має від'ємний (додатній) знак, а структура енергетичних зон є такою, що $E_g(\mathbf{E} \parallel c) < E_g(\mathbf{E} \perp c)$ або $E_g(\mathbf{E} \parallel c) > E_g(\mathbf{E} \perp c)$, то його обов'язково можна охарактеризувати довжиною хвилі λ_0 поблизу краю власного поглинання, для якої $\Delta n = n_e - n_o$.

Авторами [26] зроблено також висновок, що походження ІТ в напівпровідникових кристалах зумовлено особливостями будови енергетичних зон кристала та анізотропією міжзонних переходів, які визначають швидке зростання одного з показників заломлення у разі наближення до краю фундаментального поглинання та зміною знаку двопроменезаломлення. Тому ІТ в таких кристалах розташована поблизу краю власного поглинання з довгохвильової ділянки спектра.

Аналіз табл. 1.1 показує, що ІТ спостерігається переважно в кристалах зі симетрією вюрцита та халькопірита. Особливе зацікавлення викликають кристали, двопроменезаломлення яких змінює свій знак в ІЧ-ділянці спектра. На їх основі можливе створення селективних світлофільтрів ІЧ-діапазону. Серед кристалів, які володіють ІЗД в ІЧ-ділянці спектра можна виділити ніобіт літію (λ_0 = 7500 нм) [36].

1.1.3. Ізотропна точка та структурні особливості в діелектричних кристалах групи $ABSO_4$

Незважаючи на детальне вивчення діелектричних, пружних, термічних та інших властивостей кристалів групи $ABSO_4$ (де А, В – катіони лужних металів, або амонійна група NH_4), їхні оптичні властивості в широкому температурному діапазоні вивчені недостатньо. Розглянемо особливості рефракційних властивостей та структурних характеристик низки вивчених кристалів даної групи: K_2SO_4, $LiKSO_4$, $LiRbSO_4$, $RbKSO_4$, $RbNH_4SO_4$ і $(NH_4)_2SO_4$.

Структура кристалів групи $ABSO_4$ у вихідній фазі має головно ромбічну (псевдогексагональну) ґратку з просторовою групою $D_{2h}^{16} - Pmcn$ [5]. Їхня структура є такою, що одна з вершин кожної тетраедричної SO_4–групи (Т–група) напрямлена вздовж ±Z, а інші три вершини знаходяться в одній площині (001). Орієнтації основ Т–груп у площині (001) є однакові в кожному з шарів катіонних поліедрів і протилежні в сусідніх шарах, так що число формульних одиниць в елементарній комірці Z = 4. Водночас вершина одного з тетраедрів кожного шару напрямлена по +Z, а іншого – по –Z, і тому загальна кількість Т–груп, які повернуті вгору і вниз по осі Z, є однаковою.

Кристали сульфату калію K_2SO_4 є типовими представниками діелектриків–сегнетоеластиків. Високотемпературну фазу цього кристала характеризують просторовою групою симетрії $P6_3/mmc$ (6/*mmm*, α-K_2SO_4)

[37, 38]. Тетраедричний аніон SO_4^{2-} зручно описувати як сферу певного радіуса, а гексагональну елементарну комірку можна схематично зобразити як на рис. 1.3(а).

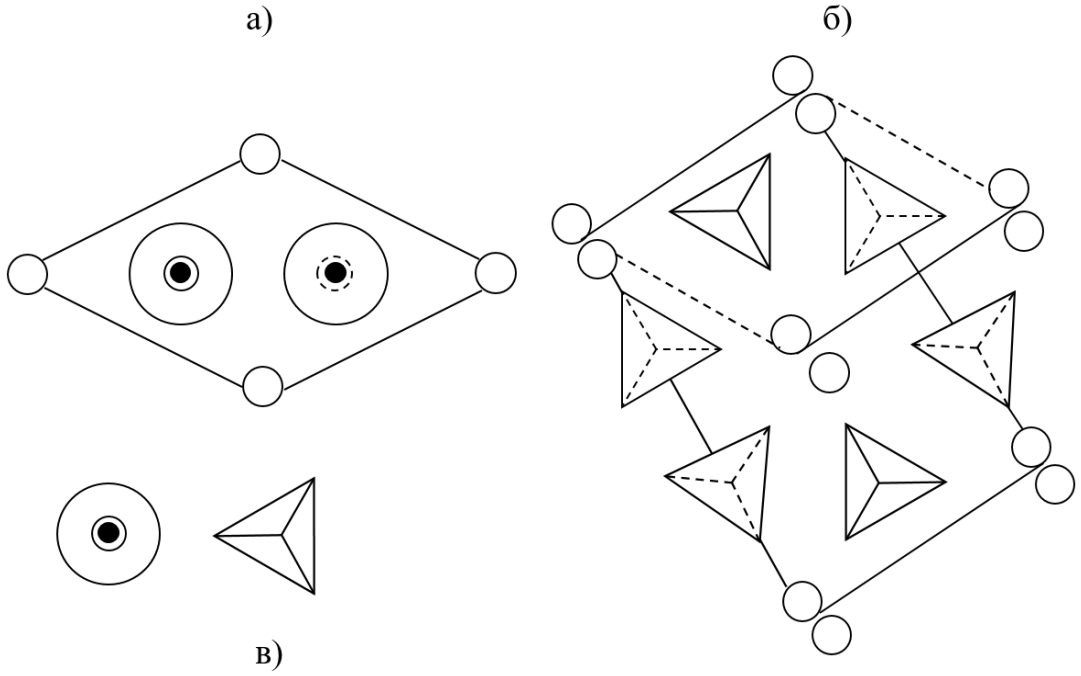


Рис. 1.3. Структури α- (а) і β-фази (б) кристала K_2SO_4; в) – схематичне зображення тетраедра SO_4 в обох фазах

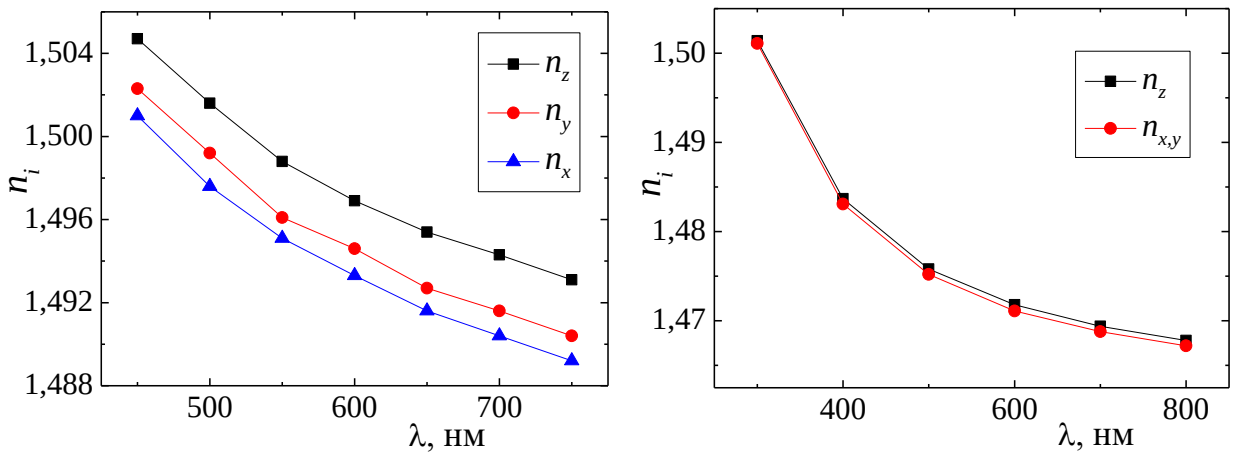
У разі пониження температури через зменшення орієнтаційної рухливості тетраедричних груп гексагональна фаза стає нестійкою і перетворюється в інший структурний тип. Структуру кристала K_2SO_4 в низькотемпературній фазі ($T < 860$ К, β-K_2SO_4) описують просторовою групою симетрії *Pnam* (точкова група симетрії *mmm*) [39, 40].

Упорядкування структури під час переходу з α- в β-фазу відбувається за рахунок переорієнтації та зміщення тетраедрів SO_4^{2-}. Серед найближчих сусідів одного тетраедра (Т–група) (рис. 1.3(б)) два напрямлені вгору, а чотири – вниз, а в іншого тетраедра з вершиною внизу чотири сусіди напрямлені вгору, а два – вниз. Ще більш віддалені сусіди тетраедра також різнонапрямлені вздовж осі Z. Зміни структури супроводжуються помітними, але дещо слабкими тепловими ефектами, засвідчуючи те, що ФП є переходом

першого роду, а також те, що процес упорядкування Т−груп не закінчується в точці переходу, а є розтягнутим на деякий температурний інтервал.

Кристали $LiKSO_4$ за кімнатної температури є неполярними і мають просторову групу симетрії $P6_3/mmm$ [41, 42]. У них виявлено незвичайну послідовність ФП, температура і характер яких точно не встановлені. За температури $T \sim 720$ К кристали $LiKSO_4$ зазнають ФП першого роду в сегнетоеластичну фазу з точковою групою $mm2$, а за температур $T \sim 941$–947 К – ФП першого роду в неполярну фазу з точковою групою симетрії $6mm$ [43]. За $T = 185$ К вони стають невласними сегнетоеластиками. Спонтанна деформація є ефектом другого або більш високого порядку, супроводжуючи складну зміну кристалічної структури речовини, що повністю описується властивостями симетрії внутрішньої деформації. В низькотемпературній фазі відбувається подвоєння об'єму елементарної комірки.

Дисперсійні залежності показників заломлення кристала K_2SO_4 представлено на рис. 1.4(а) [40]. Як видно з рисунка, дисперсія $n_i(\lambda)$ є нормальною і майже однаковою для трьох кристалофізичних напрямків кристала.



а) б)

Рис. 1.4. Дисперсія показників заломлення кристалів K_2SO_4 (а) і $LiKSO_4$ (б) за кімнатної температури

Встановлено, що температурні залежності $n_i(\lambda)$ в сегнетоеластичній фазі зменшуються зі збільшення температури, причому $|dn_z/dT| > |dn_x/dT| \approx \approx |dn_y/dT|$ (рис. 1.5) [39]. Таке співвідношення веде до перетину кривих $n_z(T)$ і $n_x(T)$ за температури $T_{01} \approx 617$ К та $n_z(T)$ і $n_y(T)$ за температури $T_{02} \approx 700$ К.

Цікавим є те, що для всіх довжин хвиль у спектральній ділянці 250–850 нм температури перетину T_{01} і T_{02} є майже однаковими, однак симетрія індикатриси не змінюється.

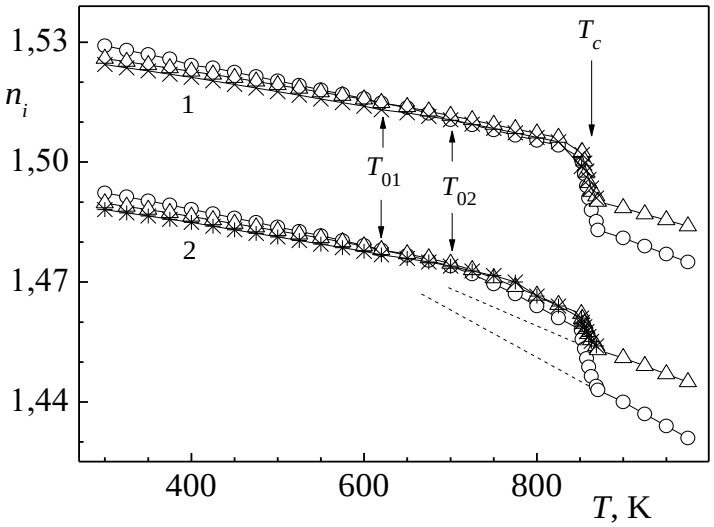


Рис. 1.5. Температурні залежності показників заломлення кристалів K_2SO_4 для довжин світлових хвиль $\lambda = 300$ нм (1) і 800 нм (2) (світлі точки – *z*, трикутники – *x*, зірки – *y*-напрямки)

Кристали $LiRbSO_4$ мають псевдогексагональну кристалічну структуру. Вони теж володіють незвичайною послідовністю ФП: параелектрична фаза (фаза I, симетрія *Pcmn*, $T_i = 477$ К) $\rightarrow$ несумірна (фаза II, $T_{c1} = 475$ К) $\rightarrow$ сумірна сегнетоеластична (фаза III, $P12_1/c1$, $T_{c2} = 458$ К) $\rightarrow$ сегнетоелектрична (фаза IV, $P11n$, $T_{c3} = 439$ К) $\rightarrow$ параелектрична (фаза V, $P112_1/n$) [44].

Дослідження дисперсійних залежностей показників заломлення кристалів $LiKSO_4$ (рис. 1.4(б)) [45] та $LiRbSO_4$ [46] за кімнатної температури засвідчило, що в ділянці 250–850 нм дисперсія $n_i(\lambda)$ є нормальною і при

наближенні до краю поглинання різко зростає. Показники заломлення $LiKSO_4$ для різних напрямків близькі між собою, що свідчить про низьку анізотропію кристала.

З температурної залежності дисперсії двопроменезаломлення кристала $LiKSO_4$ було встановлено поступове зникнення інтерференційних мінімумів з пониженням температури, що відповідає зміні знаку нахилу кривої дисперсії двопроменезаломлення Δn [47]. Точка екстремуму дисперсії Δn_i відповідає рівності $\Delta n_i/\Delta T = 0$. ІТ рухається в довгохвильову ділянку спектра. Наявність екстремуму на дисперсійних кривих $\Delta n(\lambda, T)$ свідчить про можливість існування другої ІТ в ІЧ-ділянці спектра, яка, з пониженням температури повинна рухатись в напрямку до видимого діапазону (рис. 1.6). Під час ФП першого роду при 185 К, виникає ізоспектральний стан кристала (двопроменезаломлення стає рівним нулю у дослідженій спектральній ділянці 250–850 нм) [47].

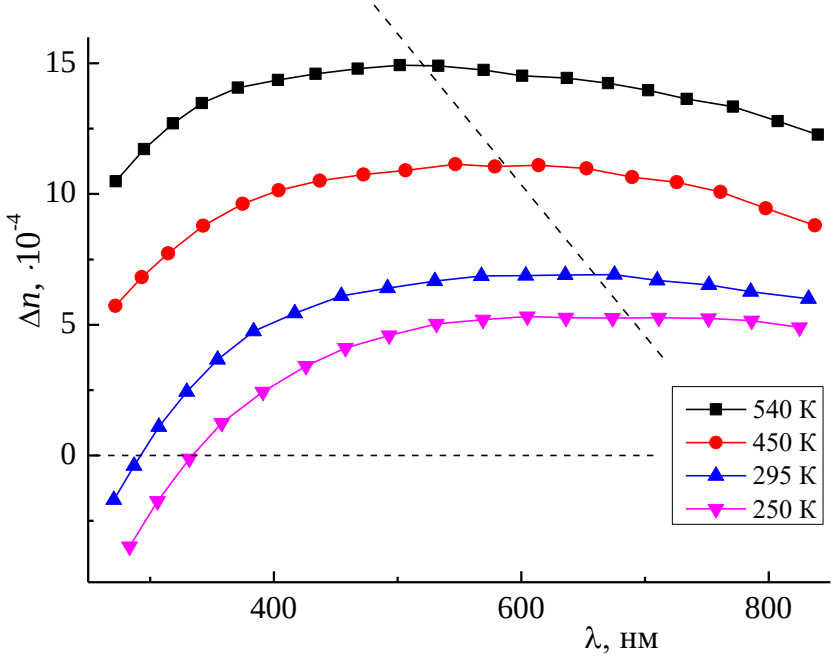


Рис. 1.6. Спектральні залежності двопроменезаломлення $\Delta n(\lambda)$ для кристала $LiKSO_4$, отримані для різних температур

Автори [47] відзначають значні аномалії показників заломлення та двопроменезаломлення в кристалах $LiKSO_4$. Ці аномалії проявляються як

незвичайна деформація оптичної індикатриси, за якої кристал змінює стани: одновісний–двовісний–одновісний–двовісний.

Для кристала рубідій-амоній сульфату $RbNH_4SO_4$ показники заломлення мають тенденцію до сходження в короткохвильовій ділянці спектра (рис. 1.7(а)), однак за кімнатної температури перетину дисперсійних кривих не виявлено [48]. Зі зниженням температури n_i збільшуються (рис. 1.8) і за температури $T = 195$ К і $\lambda = 500$ нм виникає ІТ, так що $n_x = n_z = 1{,}52471$ [49]. За температури $T = 120$ К змінюється нахил кривих $n_i(T)$: $dn_i/dT = -3{,}7\cdot10^{-5}$ К$^{-1}$, $-4{,}2\cdot10^{-5}$ К$^{-1}$ і $-2{,}4\cdot10^{-5}$ К$^{-1}$ для x, y, z-напрямків.

Для кристала рубідій-калій сульфату $RbKSO_4$ виявлено перетин дисперсійних кривих показників заломлення $n_x(\lambda) = n_z(\lambda)$ за кімнатної температури в короткохвильовій ділянці видимого діапазону спектра (рис. 1.7(б)) [50].

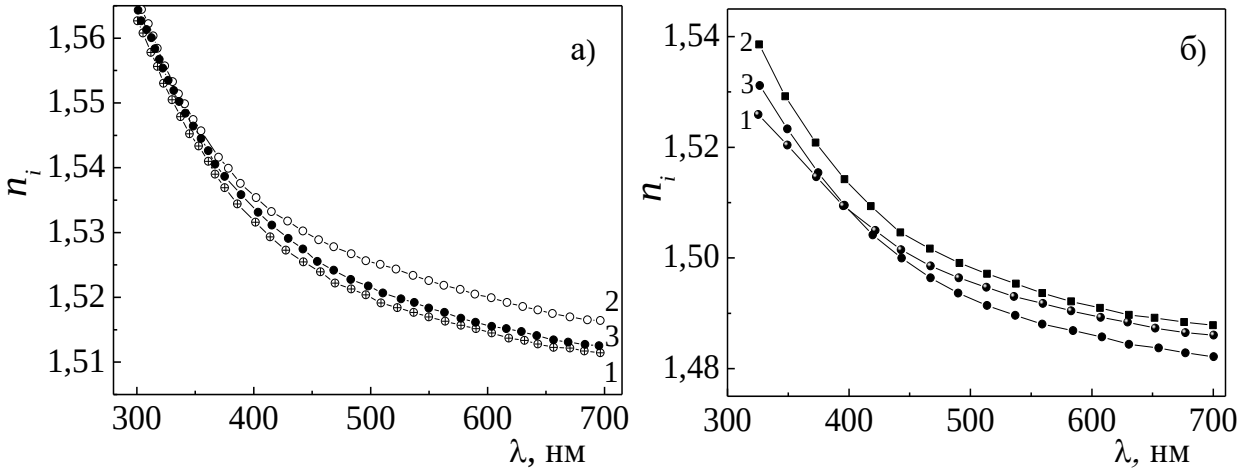


Рис. 1.7. Дисперсія показників заломлення кристалів $RbNH_4SO_4$ (а) і $RbKSO_4$ (б) за кімнатної температури: 1– n_x; 2 – n_y; 3 – n_z

Дисперсію $\Delta n_i(\lambda)$ кристалів $RbNH_4SO_4$ і $RbKSO_4$ за кімнатної температури зображено на рис. 1.9 [51]. Як видно з рисунків, дисперсія Δn_i в y-напрямку для обох кристалів додатна ($d\Delta n/d\lambda > 0$), що свідчить про наявність ІТ в цих кристалах у короткохвильовій ділянці спектра. Для $RbKSO_4$ ІТ встановлена за кімнатної температури на довжині хвилі $\lambda \approx 395$ нм.

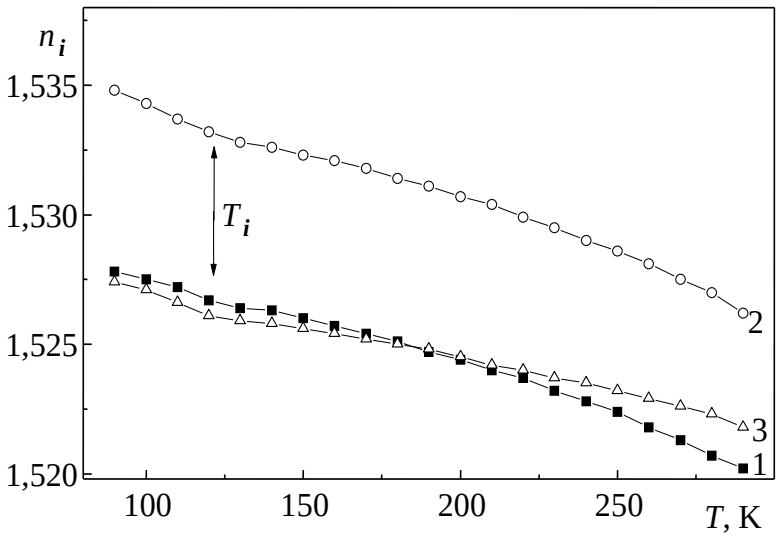


Рис. 1.8. Температурні залежності показників заломлення кристала $RbNH_4SO_4$ для довжини хвилі λ = 500 нм: 1 – n_x; 2 – n_y; 3 – n_z

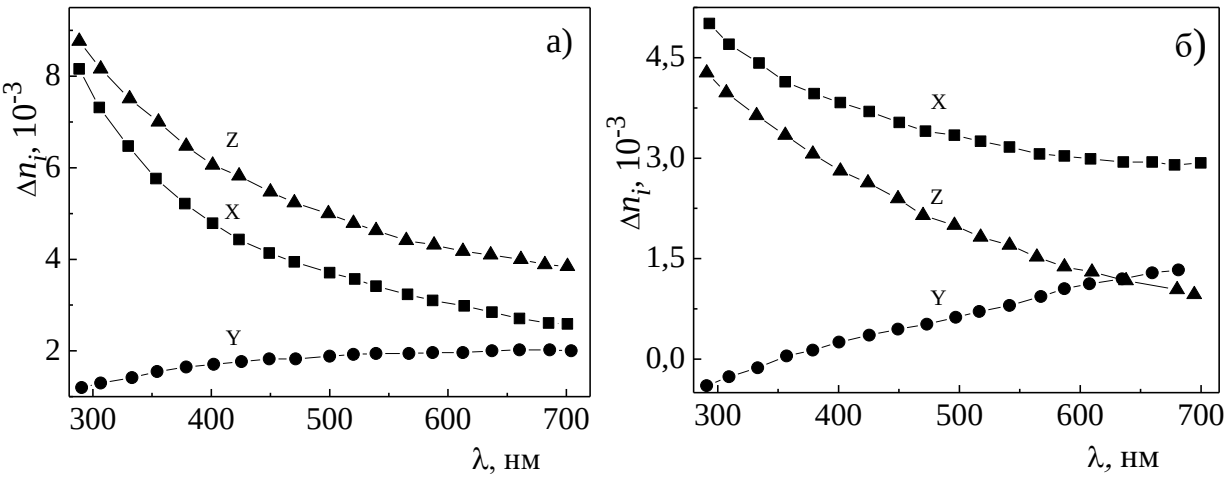


Рис. 1.9. Дисперсійні залежності двопроменезаломлення кристалів $RbNH_4SO_4$ (а) і $RbKSO_4$ (б) за кімнатної температури

Температурні дослідження Δn_i $RbKSO_4$ вказують на наявність точок ІЗД для всіх трьох кристалофізичних напрямків кристала [51]. Також встановлено, що в діапазоні температур 116–820 К залежність $\lambda_{0y}(T)$ близька до лінійної (рис. 1.10), $\partial\lambda_{0y}/\partial T$ = –0,07 Å/К, що значно менше, ніж у кристалах $LiKSO_4$.

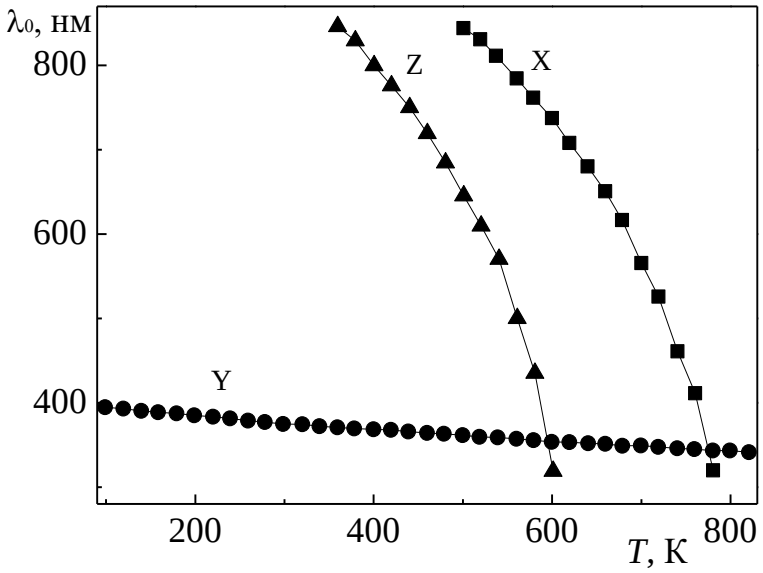


Рис. 1.10. Температурно-спектральна діаграма ізотропного стану кристала $RbKSO_4$

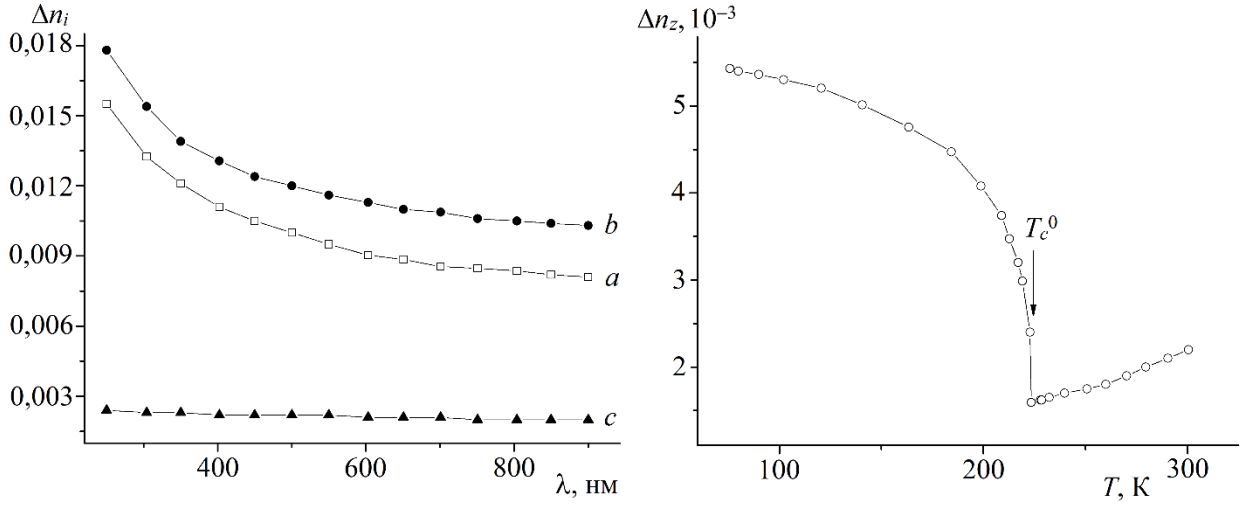
Для кристала літій-рубідій сульфату $LiRbSO_4$ виявлено [52], що дисперсія Δn_i в спектральному діапазоні 300–700 нм нормальна, причому $|d\Delta n_z/d\lambda| > |d\Delta n_x/d\lambda| > |d\Delta n_y/d\lambda|$. Характер поведінки $\Delta n_i(\lambda)$ свідчить про відсутність ІТ в цьому кристалі.

Температурні дослідження Δn_i кристала $LiRbSO_4$ засвідчили таке [53]: в високотемпературній фазі I залежності $\Delta n_i(T)$ майже лінійні в напрямках x і y: $d\Delta n_{x,y}/dT \sim 2{,}3\cdot10^{-6}$ К$^{-1}$. У z-напрямку зміна Δn_i є нелінійною: з підвищенням температури Δn_z виходить на насичення.

Двопроменезаломлення Δn_i кристала сульфату амонію $(NH_4)_2SO_4$ володіє значною анізотропією (рис. 1.11(а)) [54], що свідчить про відсутність ІТ в даному кристалі за нормальних умов. Крім того, видно, що дисперсія Δn_i кристала нормальна ($d\Delta n_i/d\lambda < 0$) і суттєво відмінна для різних осей.

З вигляду температурної залежності двопроменезаломлення кристала $(NH_4)_2SO_4$ у напрямку його найменшого абсолютного значення Δn_z для $\lambda = 500$ нм (рис. 1.11(б)) можна побачити, що при наближенні до точки ФП (223 К) зі сторони вищих температур Δn_z зменшується, притому $d\Delta n_z/dT = 7{,}66\cdot10^{-6}$ К$^{-1}$. ФП супроводжується стрибкоподібним зростанням

значення двопроменезаломлення $\delta\Delta n_z \sim 8{,}8\cdot10^{-4}$. Подальше пониження температури приводить до зростання двопроменезаломлення, притому Δn_z в ділянці 100 К виходить на насичення і в подальшому практично не змінюється з температурою. Таким чином, в даному кристалі ІТ не досягається навіть за температур далеких від кімнатної.



а) б)

Рис. 1.11. Дисперсія двопроменезаломлення $\Delta n_i(\lambda)$ за кімнатної температури (а) та температурна залежність двопроменезаломлення Δn_z кристалів K_2SO_4 для $\lambda = 500$ нм при різних значеннях одновісних тисків: 1 – σ_x, 2 – σ_y, 3 – $\sigma = 0$ (б)

За розрахованими рефрактивними параметрами кристалів групи $ABSO_4$ на основі експериментальних значень показників заломлення проведено аналіз впливу катіонного заміщення [5].

Заміщення в підґратці катіонів $Rb^+ \rightarrow K^+$ спричиняє зростання показників заломлення в середньому на 0,008–0,010, і свідчить про зміщення ефективного центру УФ смуги для $LiKSO_4$ в короткохвильову ділянку спектра на ~ 2–3 нм, незначно змінюючи $dn_i/d\lambda$ у видимому спектральному діапазоні.

Для кристалів $LiKSO_4$ електронні поляризовності та питомі рефракції менші, ніж для $LiRbSO_4$ і K_2SO_4. Зміну заломлюючих властивостей при

ізоморфному катіонному заміщенні $Li^+ \rightarrow K^+ \rightarrow Rb^+$ можна також пояснити відповідними змінами α_i і R_i.

Катіонне заміщення $K^+ \rightarrow Li^+$ веде до збільшення електронної поляризовності на 1,3–1,4·10^{-24} см^3, а $Rb^+ \rightarrow Li^+$ – на 0,3–0,5·10^{-24} см^3, тобто катіон Li^+ через мале значення іонного радіуса й атомної ваги несуттєво впливає на електронну підсистему кристалів.

Порівняння параметрів оптичної індикатриси кристалів $RbNH_4SO_4$ з ізоморфними кристалами Rb_2SO_4 і $(NH_4)_2SO_4$ засвідчило зміни при катіонному заміщенні. Так, заміна $(NH_4)^+ \rightarrow Rb^+$ зумовлює зростання показників заломлення в середньому на 3–5·10^{-3}, зміщення λ_{0x} приблизно на 7 нм у бік коротших довжин хвиль, а λ_{0z} – на 3 нм у довгохвильову ділянку спектра, причому електронна поляризовність зростає на 0,2–0,3·10^{-24} см^3, а питома рефракція – на 0,3–0,7 см^3. Заміна $Li^+ \rightarrow (NH_4)^+$ веде до зменшення n_i на 3–6·10^{-3}, а λ_{0i} зміщується в бік коротших довжин хвиль на 4–7 нм. Електронна поляризовність та питома рефракція дещо зменшуються на 0,03–0,07·10^{-24} см^3 і 0,005–0,01 см^3, відповідно.

Аналіз змін рефрактивних параметрів кристала $RbKSO_4$ у порівнянні з кристалами K_2SO_4 і Rb_2SO_4 дав змогу зробити такі висновки [5]. Заміна $Rb^+ \rightarrow K^+$ не веде до суттєвих змін n_i (зростання становить ~ 1·10^{-3}), причому центри смуг УФ-осциляторів залежать від поляризації та зміщуються як у довгохвильову, так і короткохвильову ділянки спектра. Зміщення λ_{0i} зумовлене різною зміною сил ефективних УФ-осциляторів – зменшення B_x на 20·10^{-6} нм^2 і зростання B_z на 22·10^{-6} нм^2.

Питома рефракція й електронна поляризовність кристала $RbKSO_4$ зростають порівняно з кристалом K_2SO_4 на 1,8 і 1,4·10^{-24} см^3, відповідно. Заміна $K^+ \rightarrow Rb^+$ спричиняє зменшення n_i на 4–7·10^{-3}, зміщення λ_{0x} у бік довших (~ 3 нм), а λ_{0z} – у бік коротких (~ 4 нм) довжин хвиль. Відповідно зменшується питома рефракція (~ 1–2 см^3) і електронна поляризовність (~ 0,1–0,2·10^{-24} см^3).

З параметрів оптичної індикатриси $RbNH_4SO_4$ і $RbKSO_4$ встановлено доволі значну відмінність між абсолютними значеннями показників заломлення (~ 18,7–22,0·10^{-3}) кристалів, що пов'язано з суттєвою відмінністю в питомих рефракціях (~ 2 $см^3$) і зміщенням центрів УФ-смуг поглинання по осях *x* (~ 10 нм) у бік довших і *z* (~ 13 нм) – у бік коротших довжин хвиль.

Порівняння параметрів оптичної індикатриси ізоморфних кристалів може стати обґрунтуванням критеріїв пошуку кристалів з ІЗД, якщо врахувати, що кристали K_2SO_4 і $LiKSO_4$ володіють ІЗД у широкому температурному і спектральному діапазонах.

Оскільки катіонна заміна зумовлює незначні зміни параметрів оптичної індикатриси, то слід очікувати, що вона приведе лише до зміни спектрального чи температурного діапазону ізотропного стану або його зміщення по шкалі довжин хвиль і температур залежно від відсоткового співвідношення заміщуваних компонентів.

1.2. Структура та фізичні властивості вибраних кристалів групи $ABSO_4$

1.2.1. Структура кристала $LiNaSO_4$

Структура кристала ЛНС $LiNaSO_4$ за кімнатної температури (β-модифікація) була вперше розшифрована в 1967 році Моросіним і Смітом [55]. За кімнатної температури кристалічна структура ЛНС тригональна зі симетрією просторової групи *P*31*c* і шістьма формульними одиницями на елементарну комірку. Параметри ґратки $a = 7{,}6310$ Å і $c = 9{,}8600$ Å [56]. Елементарна комірка має форму правої призми, вершини і центри ребер якої орієнтовані вздовж осей *c*, зайняті атомами сірки. Кожен іон S^{6+} оточений чотирма іонами O^{2-}, які утворюють правильні тетраедри. Середня відстань S – O у ЛНС дорівнює 1,469 Å. Проекції елементарної комірки ЛНС вздовж напрямків [100] і [001] представлені на рис. 1.12 [57].

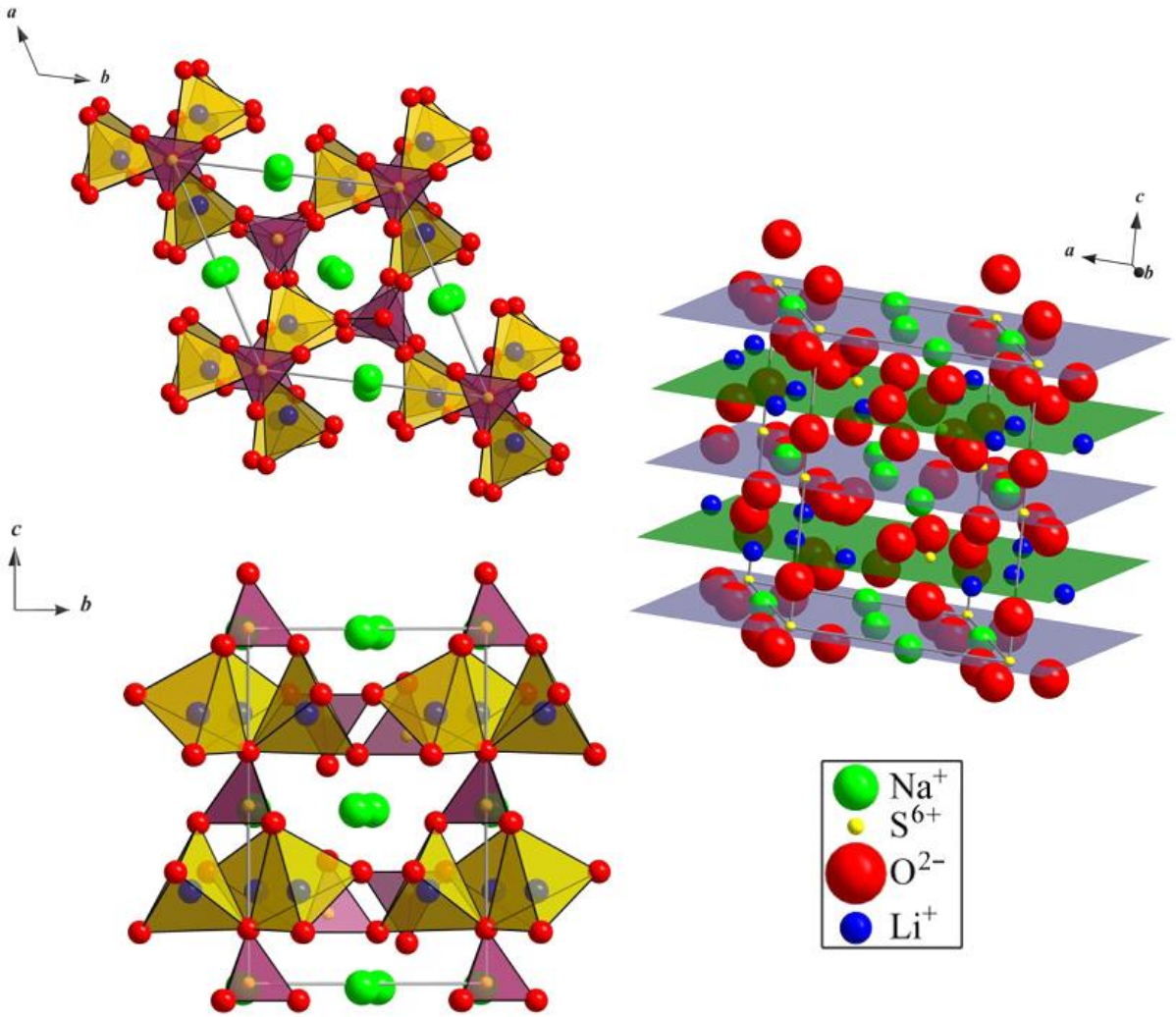


Рис. 1.12. Проекції структури β-$LiNaSO_4$ уздовж [100] і [001] (зліва) і 3D-структури β-$LiNaSO_4$, представленого як «сендвіч» (праворуч) [57]

Структура β-ЛНС побудована з тетраедрів SO_4 і LiO_4, які з'єднані вершинами (рис. 1.12). Три кристалографічно різних SO_4-групи розташовані на трикратних осях двома типами послідовностей. У першому типі вздовж (0, 0, *z*) всі тетраедри SO_4 орієнтовані вгору. У другому уздовж (1/3, 2/3, *z*) і (2/3, 1/3, *z*) тетраедри розташовані впорядковано вгору і вниз. Зв'язування тетраедрів SO_4 і LiO_4 призводить до каналоподібної структури. Іони Na^+ розташовані всередині цих каналів, оточених нерегулярно розташуваними восьма оксигенами, що утворюють спотворену антипризму [55, 56]. Структура β-ЛНС також може бути представлена як «сендвіч», тобто як почергове з'єднання площин двох типів. Шари першого типу зайняті іонами

Li^+ і S^{6+}, тоді як інші шари – іонами Na^+ і S^{6+} (рис. 1.12). Шари між ними займають атоми кисню, а також атоми сірки, які належать до груп SO_4, що розташовані уздовж (1/3, 2/3, *z*) і (2/3, 1/3, *z*). Таке представлення структури ЛНС може бути корисним при порівнянні кристалічної ґратки α- і β-модифікацій, оскільки орієнтація осі *c* збігається з напрямком [111] в ґратці α-ЛНС [56].

У 1958 році Ферланд і Крог-Мо [58, 59] розшифрували високотемпературну структуру ЛНС. Було показано, що вище 788 К [56] ЛНС має об'ємо-центровану кубічну структуру з високодинамічним розладом катіонних (Li^+, Na^+) і кисневих підґраток (α-модифікація). Іони Li^+, Na^+ і O^{2-} не мають фіксованих координат в структурі α-ЛНС, тому високотемпературна фаза ЛНС іноді розглядається як квазірідкий стан. Пізніше, за допомогою методу зворотного моделювання Монте-Карло було знайдено [60], що найвищий розподіл густини Na^+ знаходиться в шести октаедричних комірках (1/2, 0, 0), а розподіл густини Li^+ набагато більш невпорядкований: іони Li^+ зустрічаються всюди, крім комірок SO_4, навіть в тих розташуваннях іонів Na^+, в яких іони Na^+ відсутні. Дифузія атомів сірки, в свою чергу, дуже мала, і вони займають грані (0, 0, 0) і (1/2, 1/2, 1/2) в об'ємоцентрованій кубічній ґратці.

В α-модифікації, яка існує в діапазоні температур 788-888 К, ЛНС володіє дуже високою іонною провідністю (0,92 $Ом^{-1}$ $см^{-1}$ при 823 К [61]); трохи нижче точки плавлення (888 К) провідність становить 1,35 $Ом^{-1}\cdot см^{-1}$ і вона збільшується приблизно на 10%, коли сіль розплавляється [62]. Нижче ФП до β-модифікації іонна провідність різко зменшується щонайменше на два порядки: 0,0010 $Ом^{-1}$ $см^{-1}$ при 773 К [62].

В роботі [57] досліджено також криву нагрівання диференціальної скануючої калориметрії для кристала ЛНС. Спостерігається явний ендотермічний пік при 796,9 К. Початкова температура цього піку визначена як 791,2 К. Обчислена зміна ентальпії – $\triangle H$ = 94,8 Дж/г (11,94 кДж/моль) і відповідна зміна ентропії – $\triangle S$ = 14,98 Дж/К·моль.

1.2.2. Оптичні властивості кристала $LiNaSO_4$

Загалом, є багато даних про різні фізичні властивості кристалів ЛНС. Зокрема, велику увагу приділено їх структурі [55, 56, 63 ,64], електричним [65, 66], термічним [56, 67] та люмінесцентним [68, 69] властивостям. Досліджено ядерний магнітний резонанс [70, 71], інфрачервоні та раманівські спектри [61, 72], також піроелектричні властивості [73]. Деякі з останніх робіт, містять інформацію про можливості практичного застосування ЛНС у твердотільних паливних елементах [74] та дозиметрії [75].

Оптичні властивості ЛНС також були предметом досліджень кількох авторів. Встановлено, що $LiNaSO_4$ є оптично анізотропний, двопроменезаломлюючий одновісний кристал [64]. Показники заломлення кристала ЛНС наведено лише для довжини хвилі λ_{Na} = 589,29 нм, і при нормальному тиску та за кімнатної температури вони мають значення n_γ = 1,497 і n_α = 1,488 [76].

В роботі [64] змодельовано оптичну індикатрису ЛНС виходячи з квадрупольних електричних моментів кристала. Так, для ЛНС запропоновано наступну модель. Полярний вектор (**k**) світла взаємодіє з полярними електричними векторами ($\mathbf{e}_i$), пов'язаними з макроскопічним квадрупольним моментом в кристалі. Ця взаємодія може бути описана векторним добутком $\mathbf{k}\times\mathbf{e}_i$, що призводить до аксіальних векторів другого рангу з відповідним гвинтовим ротаційним характером. Коли світло поширюється в напрямку осі *b*, одна з аксіальних векторних компонент утвореного вектора, $k_b e_a \sin 90°$, де k_b – векторна складова світла, e_a – полярна векторна складова, що виникає з квадрупольного моменту в напрямку осі *a*, зорієнтована в головному напрямку осі *c* кристала. Друга аксіальна векторна складова $k_b e_c \sin 90°$, де e_c – полярна векторна складова квадрупольного моменту, що діє в напрямку осі *c*, ортогональна до головних осей кристала *b* та *c*.

На рис. 1.13 схематично представлені квадрупольні моменти, що виникають в іонах сульфату, асиметрично розташованих в комірці ЛНС.

Вони генерують макроскопічний квадрупольний момент у кристалі, який взаємодіє зі світлом, що проходить перпендикулярно до полярної осі *c*. Взаємодія утворює оптичну індикатрису, яку спостерігач може побачити через петрографічний мікроскоп. Правильність представленої моделі точкових зарядів оцінено враховуючи співвідношення двох утворених векторних добутків

$$\frac{k_b e_a \sin 90°}{k_b e_c \sin 90°} = 1,0061, \tag{1.9}$$

$$\frac{n_\gamma}{n_\alpha} = \frac{1,497}{1,488} = 1,006. \tag{1.10}$$

Отримане співвідношення (1.9) дуже добре узгоджується з відповідним співвідношенням для виміряних показників заломлення (1.10).

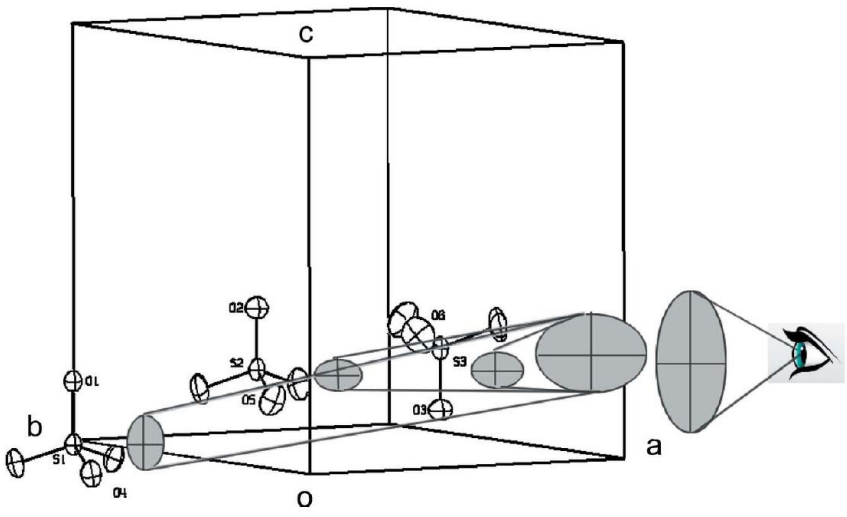


Рис. 1.13. Схематичне зображення квадрупольних моментів та спостереження оптичних індикатрис у асиметричному випадку кристала $LiNaSO_4$

Також проведено оптичне дослідження кристала під впливом нагрівання [64], з використанням поляризаційного мікроскопа, де відзначено, що кристалічна система перетворюється з оптично одновісної в ізотропну за температури близько 793 К. Цей результат узгоджується з даними про те, що кристалічна система трансформується з тригональної в кубічну [58, 59].

1.2.3. Структурні зміни в системі твердого розчину калій-амоній сульфату

Сульфат амонію та сульфат калію утворюють неперервний ряд твердих розчинів із загальною формулою $(K_x[NH_4]_{1-x})_2SO_4$, $(0 < x < 1)$. Для даної системи досліджено структурні зміни, електричні та теплові характеристики [77–79], час спін-ґраткової релаксації протонів [80] та FT-IR спектри [81]. Всі ці дослідження були головно спрямовані на дослідження ФП параелектрик-сегнетоелектрик в сульфаті амонію при 223 К, який зникає з підвищенням значення x.

Варто відзначити, що в літературі відсутні дані щодо будь-яких оптичних досліджень даної системи за винятком крайніх сполук $(NH_4)_2SO_4$ та K_2SO_4.

Сульфат амонію зазнає переходу з параелектричної фази (орторомбічна *Pnam* (D_{2h}^{16})) до сегнетоелектричної фази (орторомбічна *Pna*2$_1$ (C_{2v}^{9})) за 223 К [82], а сульфат калію перетворюється з орторомбічної *Pnam* (D_{2h}^{16}) за кімнатної температури до гексагональної *P*63/*mmc* при $T \approx 860$ К [83]. Для механізму цього ФП були запропоновані кілька моделей, а саме лад-безлад [84, 85], механізм за участю зміни водневих зв'язків у сегнетоелектричній фазі [86], зм'якшення нормальної моди ґраткової вібрації [87, 88], модель зв'язаних осциляторів [87], модель зв'язаних осцилятора та релаксатора [89] та сегнетоелектричну модель [90, 91]. Також раніше були вивчені леговані кристали сульфату амонію $((NH_4)_{1-x}M_x)_2SO_4$, де M = K, Rb, Cs,... [92–95], для яких виникали протиріччя в результатах та моделях, що описують походження ФП.

Авторами [96] було детально досліджено ФП в $(NH_4)_2SO_4$ і підтверджено температуру переходу 223 К. Елементарна комірка містить чотири формульні одиниці, якими є два нееквівалентні види іонів амонію, а саме: $(NH_4)^+$(I) та $(NH_4)^+$ (II), і один вид іона сульфату в обох фазах. Тетраедричні молекули $(NH_4)^+$ та $(SO_4)^+$ є деформованими, що призводить до

утворення постійних диполів, при цьому іони NH_4 в кристалі упаковані вздовж осі *a* щільніше, ніж уздовж двох інших осей.

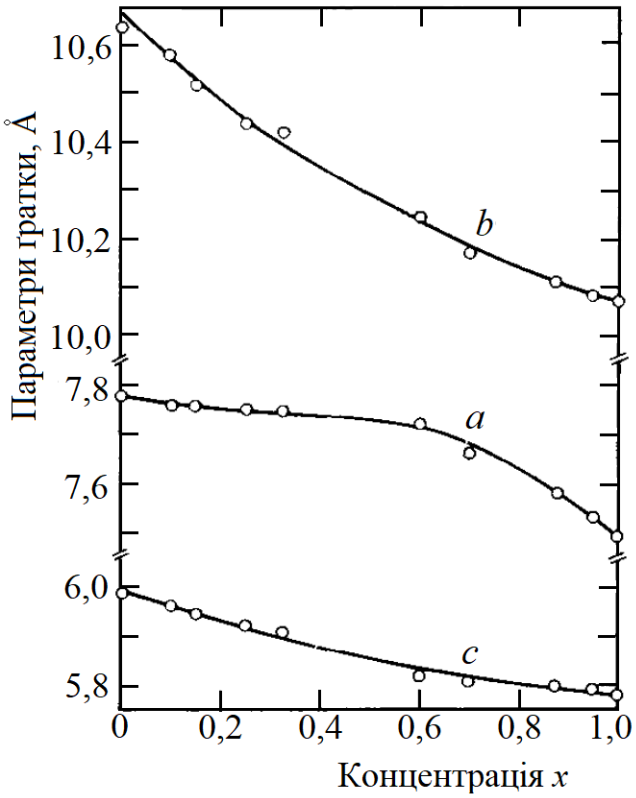


Рис. 1.14. Залежність сталих ґратки *a*, *b* та *c* кристалів $((NH_4)_{1-x}K_x)_2SO_4$ від *x* за кімнатної температури

У роботі [96] досліджено структурні зміни в системі $((NH_4)_{1-x}K_x)_2SO_4$ з різними концентраціями калію як функцію температури, використовуючи Х-променеву дифракцію. Параметри заміни *x* для отриманих порошкових зразків було визначено методом хімічного аналізу шляхом вимірювання ваги калію. Аналіз Х-променевих дифракційних картин для твердих розчинів $((NH_4)_{1-x}K_x)_2SO_4$ був проведений шляхом індексації брегівських піків, вимірюючи кути Брегга для визначення параметрів та об'єму елементарної комірки кожного зразка і за різних температур. Залежність сталих ґратки *a*, *b* та *c* кристалів $((NH_4)_{1-x}K_x)_2SO_4$ від *x* за кімнатної температури показано на рис. 1.14. Було виявлено систематичне зменшення сталих ґратки зі зростанням *x*. Залежність сталих ґратки для різних значень *x* від температури показана на рис. 1.15. Як видно, зміни *b* та *c* стають неперервними, при

наближенні x до 0,32. Зростання параметра a при охолодженні стає незначним для $x > 0{,}32$. Процес переходу повністю зникає, коли $x > 0{,}6$.

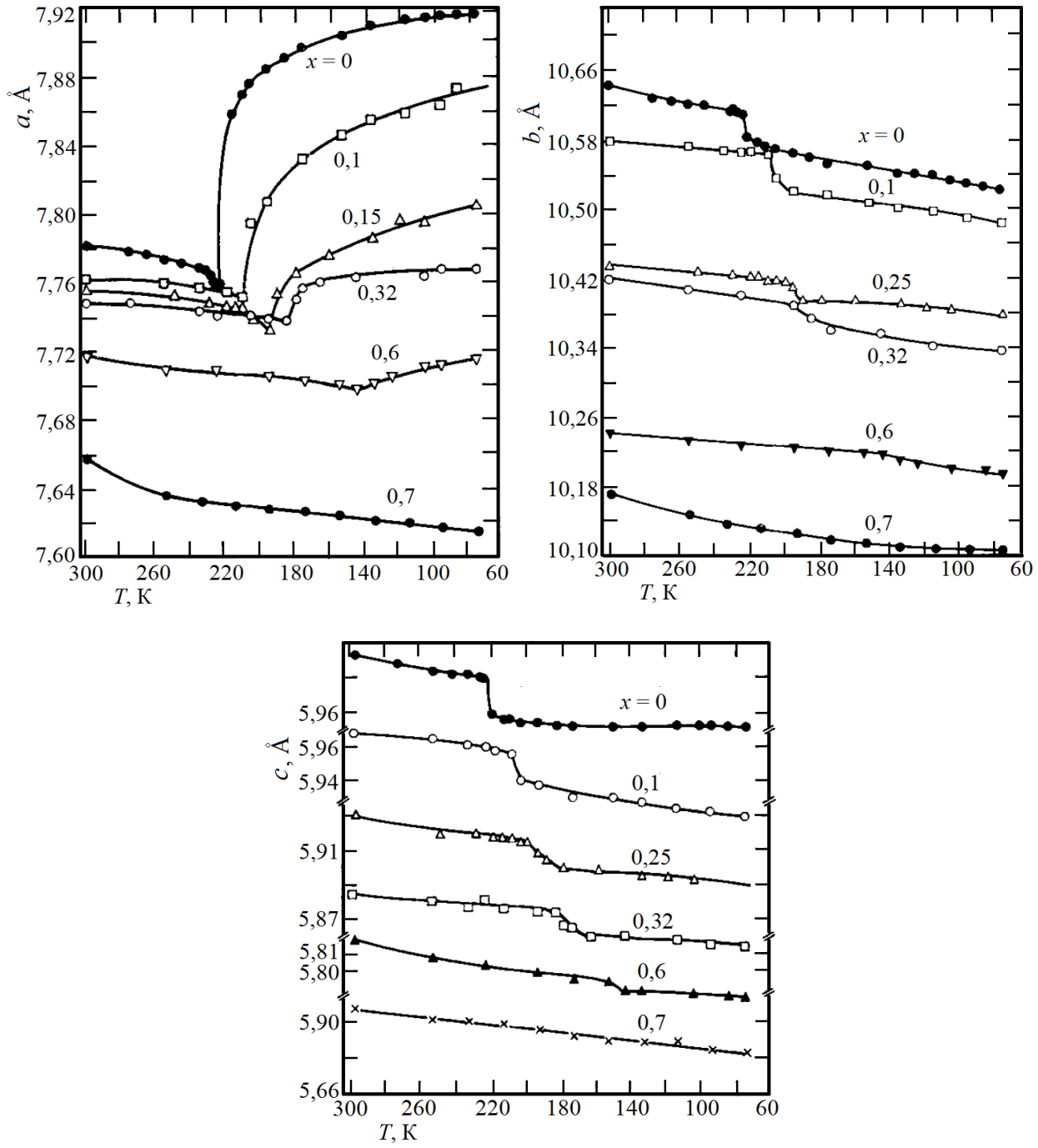


Рис. 1.15. Температурна залежність параметрів ґратки системи $((NH_4)_{1-x}K_x)_2SO_4$ для ряду концентрацій x

В роботі [96] встановлено, що наявність невеликої кількості домішок істотно змінює властивості $(NH_4)_2SO_4$, такі як параметри ґратки, що показано на рис.1.15. Зменшення параметрів ґратки можуть бути пов’язані з меншим, у

порівнянні з $(NH_4)^+$, іонним радіусом K^+ ($r(K^+) = 0{,}133$ нм та $r(NH_4)^+ = 0{,}143$ нм). Значна варіація сталої ґратки *a* в порівнянні з *b* та *c*, в діапазоні $x > 0{,}6$, дозволяє припустити, що тетраедричні іони $(NH_4)^+$ в кристалі пакуються по осі *a* більш щільно, ніж уздовж двох інших осей. На рис. 1.15 показано, що температура ФП зменшується зі збільшенням *x*, і ФП цілком зникає при $x > 0{,}6$. Автори припускають [96], що рух іонів $(NH_4)^+$(I) і $(NH_4)^+$(II) тісно пов'язаний з ФП, оскільки температура фазового переходу зменшується зі збільшенням кількості іонів K^+, і для кристалів, що мають $x > 0{,}6$, ФП не спостерігається.

Дані результати добре узгоджуються з раніше отриманими результатами [94]. З іншого боку, вони не узгоджується з даними роботи [91], де повідомляється, що температура ФП змішаної кристалічних систем $((NH_4)_{1-x}Rb_x)_2SO_4$, та $((NH_4)_{1-x}K_x)_2SO_4$ зростає зі збільшенням концентрації заміщених іонів.

Результати та висновки до розділу 1

1. Проведено літературний огляд досліджених кристалів з ізотропними точками. Проаналізовано загальні тенденції існування ізотропних точок в кристалах. Охарактеризовано особливості існування ізотропних точок в досліджених кристалах групи $ABSO_4$ та вплив катіонного заміщення на їх рефрактивні параметри.

2. Розглянуто особливості структурних та фізичних властивостей кристалів $LiNaSO_4$ та структурних трансформацій в системі твердих розчинів $((NH_4)_{1-x}K_x)_2SO_4$ та встановлено, що найкращим кандидатом для досліджень на наявність ізотропної точки є кристал з великою концентрацією x.

3. Виявлено, що для кристала $LiNaSO_4$ в літературі відомі лише значення показника заломлення для довжини хвилі $\lambda = 589{,}29$ нм, а для проміжних сполук системи твердих розчинів $((NH_4)_{1-x}K_x)_2SO_4$ відомості про рефрактивні параметри відсутні. Також відсутні дані про зонно-енергетичну структуру об’єктів дослідження.

РОЗДІЛ 2
МЕТОДИКА ДОСЛІДЖЕННЯ ОПТИКО-ЕЛЕКТРОННИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ КРИСТАЛІВ

2.1. Технологія вирощування кристалів

Об'єкти досліджень – кристали літій-натрій сульфату та твердого розчину калій-амоній сульфату – вирощено методом повільного випаровування з водного розчину за сталої температури t_p, пересичення δ та pH середовища [97]. Вихідними сполуками слугували хімічно чисті солі сульфату літію (Li_2SO_4), сульфату натрію (Na_2SO_4), сульфату калію (K_2SO_4) та сульфату амонію ($(NH_4)_2SO_4$).

Кристали $LiNaSO_4$ отримано при змішуванні солей-реагентів у еквімолярному співвідношенні за схемою:

$$Li_2SO_4 + Na_2SO_4 + H_2O \rightarrow 2LiNaSO_4 + H_2O. \quad (2.1)$$

Для забезпечення максимальної якості отриманих кристалів попередньо проведено кількаразову перекристалізацію сполук. Температура вирощування становила 323 К і контролювалась термостатом з точністю 0,5 К.

Установка, використана для вирощування кристалів зображена на рис. 2.1. Основою тут служить скляний корпус (посудина), 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 у гідроізольованому корпусі, який використовує інтерфейс 1 – Wire.

Оптично однорідні кристали ЛНС виростали у вигляді трикутних призм, об'ємом приблизно 1–3 $см^3$ упродовж 40–50 діб. Середня швидкість росту становила 0,1 ± 0,04 мм/добу.

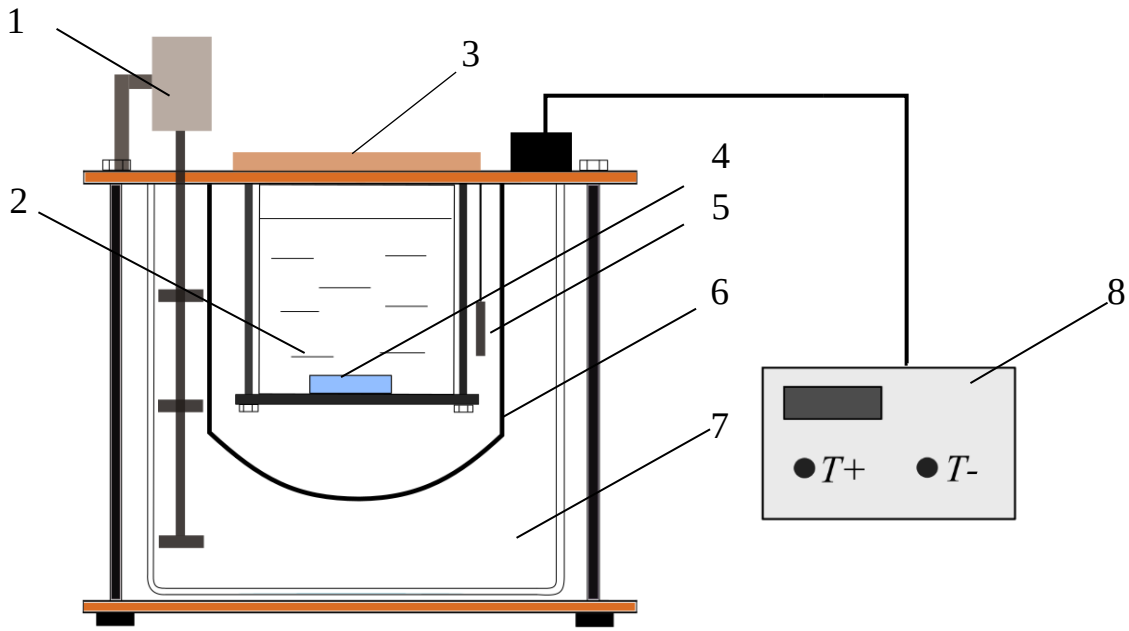


Рис. 2.1. Схема термостату для вирощування кристалів з водного розчину: 1 – електромішалка; 2 – соляний розчин; 3 – кришка з підігрівом та отвором для випаровування; 4 – кристал; 5 – датчик температури; 6 – ТЕН; 7 – теплоносій; 8 – блок регулювання і стабілізації температури

Кристали твердого розчину КАС ($K_{1,75}(NH_4)_{0,25}SO_4$), вирощено за аналогічною методикою, використовуючи дані структурного концентраційного аналізу системи $((NH_4)_{1-x}K_x)_2SO_4$ [96], з яких встановлено необхідну концентрацію вихідних сполук: 7,5 г (K_2SO_4)/100г насиченого розчину + 29,6 г $((NH_4)_2SO_4)$/100г насиченого розчину.

Кристали КАС вирощувались впродовж 30–40 діб. У результаті отримано оптично однорідні, прозорі кристали об’ємом 1–2,5 $см^3$. Вирощування проводилось зі спонтанно утворених зародків з псевдо-гексагональною морфологією. Отримані таким способом кристали володіли хорошою оптичною якістю, а також мали добре розвинену кристалографічну огранку у вигляді видовженої призми. Фотографія вирощеного кристала зображена на рис. 2.2.

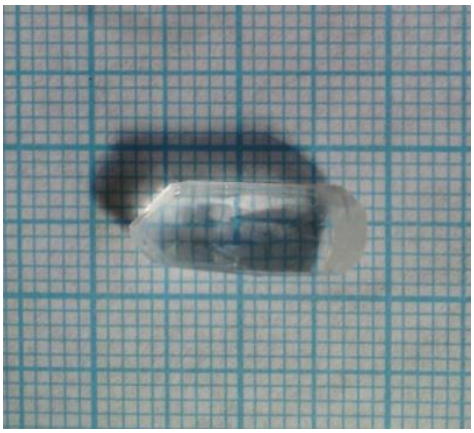
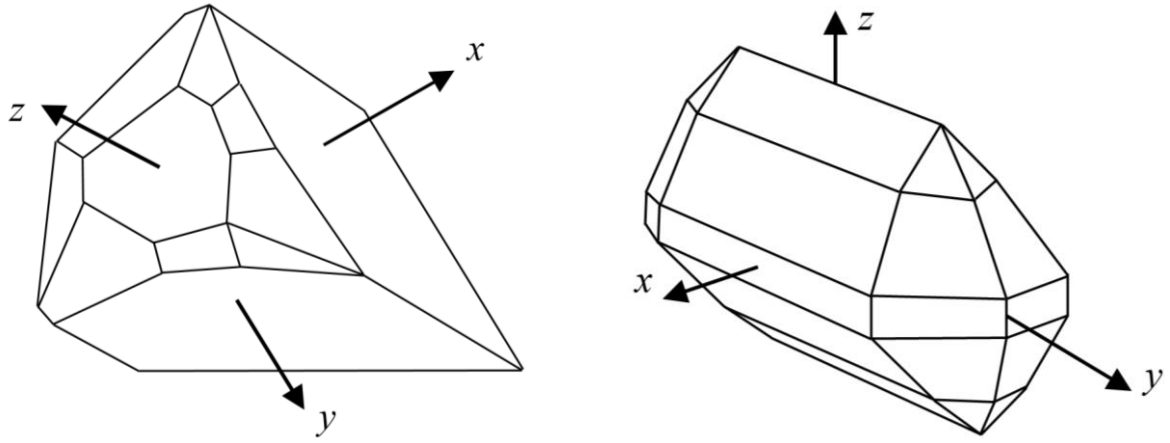


Рис. 2.2. Фотографія кристала $K_{1,75}(NH_4)_{0,25}SO_4$, вирощеного методом повільного випаровування

2.2. Приготування зразків та їх орієнтація

На рис. 2.3 зображено вигляд кристалів ЛНС та вказано розташування кристалофізичних осей. У кристалах тригональної сингонії (випадок β-$LiNaSO_4$) вибір напрямків x, y є довільним з умовою збереження ортогональності до осі z ($z = c$). Вісь z співпадає також з оптичною віссю кристала. Для ромбічної сингонії ($K_{1,75}(NH_4)_{0,25}SO_4$) кристалофізичні осі співпадають з осями симетрії оптичної індикатриси (N_g, N_m, N_p), а оптичні осі розташовуються, відповідно, під певними кутами, які визначаються температурою та довжиною світлової хвилі.



а) б)

Рис. 2.3. Вигляд і орієнтація кристалів β-$LiNaSO_4$ (а) та $K_{1,75}(NH_4)_{0,25}SO_4$ (б)

З отриманих кристалів необхідні зразки вирізались з допомогою алмазного різака й орієнтувались відносно кристалофізичних осей за допомогою поляризаційного мікроскопа та за видом коноскопічних картин. Найоднорідніші ділянки монокристала вибирались за допомогою удосконаленого методу дослідження оптичної якості монокристалів, описаного детально в Розділі 4.

Якість поверхонь зразків було оцінено за ступенем відбиття світлових хвиль. Для дослідження показників заломлення готувались тонкі зразки з лінійними розмірами порядку 0,4 см та товщиною 0,15–0,20 мм. Використання імерсійного методу для вимірювання показників заломлення дає можливість провести виміри для усіх трьох напрямків поляризації використовуючи два зразки, вирізані у площинах *xy* та *yz* (або *zx*). Для дослідження дисперсійних, температурних та баричних змін двопроменезаломлення було підготовлено паралелепіпедоподібні зразки з довжинами ребер 3–5 мм з високим ступенем паралельності граней.

2.3. Вимірювання дисперсії показників заломлення імерсійним методом

Для встановлення дисперсії показників заломлення використано імерсійний метод Обреїмова (рис. 2.4) [98], який ґрунтується на порівнянні показника заломлення досліджуваного матеріалу з показником заломлення рідини, який є відомим, або легко може бути отриманим шляхом порівняння з використанням набору еталонів [98–100]. Даний метод дає змогу виміряти значення показника заломлення в спектральному діапазоні 450–720 нм з точністю $\pm 2\cdot10^{-4}$.

Суть методу полягає в наступному. Підготовлений тонкий зразок з невідомим показником заломлення $n_{кр}$ поміщається у імерсійну рідину, показник якої рівний $n_{р}$ [101]. За певної довжини хвилі світла, що проходить через зразок, показники заломлення для кристала та рідини є рівними

$n_{\text{р}}(\lambda) = n_{\text{кр}}(\lambda)$ для певної поляризації світла. Рівність показників заломлення встановлюється візуально, спостерігаючи за зразком та змінюючи довжину хвилі світла. Так, коли досягається рівність $n_{\text{р}}(\lambda) = n_{\text{кр}}(\lambda)$ край кристала розмивається і зразок стає невидимим у рідині. Досягнення такого ефекту значно полегшує виникнення поблизу межі розподілу двох речовин з різними показниками заломлення смужки Бекке, яка при зміні довжини хвилі зміщується до краю кристала [102, 103].

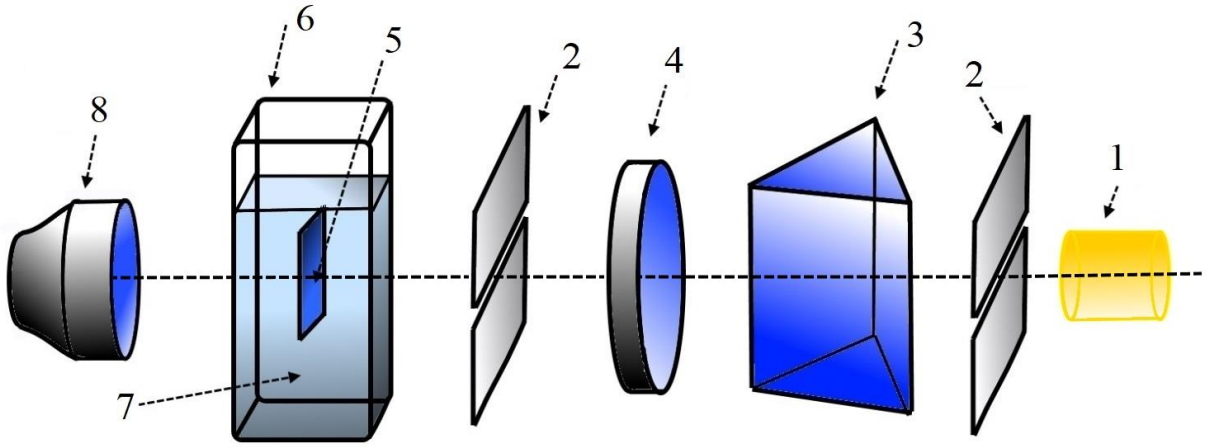


Рис. 2.4. Схема установки для встановлення рівності показників заломлення досліджуваного кристала та рідини у імерсійному методі Обреїмова: 1 – джерело світла; 2 – щілина; 3 – монохроматор; 4 – фокусуюча лінза; 5 – кристал; 6 – кювета; 7 – імерсійна рідина; 8 – окуляр з поляризатором

Після цього, за допомогою рефрактометра (ИРФ-23) проводяться вимірювання показника заломлення імерсійної рідини для довжини хвилі $\lambda_{\text{кр}}$, за якої спостерігається рівність $n_{\text{кр}}(\lambda_{\text{кр}}) = n_{\text{р}}(\lambda_{\text{кр}})$. За показами рефрактометра безпосередньо встановлюється граничне значення кута відхилення $\varphi(\lambda_{\text{кр}})$ променя світла з довжиною хвилі $\lambda_{\text{кр}}$. Показник заломлення $n_{\text{кр}}(\lambda_{\text{кр}}) = n_{\text{р}}(\lambda_{\text{кр}})$ отримується з наступного виразу:

$$n_{\text{кр}}(\lambda_{\text{кр}}) = \sqrt{N_{\lambda}^2 - \sin^2 \varphi(\lambda_{\text{кр}})}\,, \qquad (2.2)$$

де N_λ – значення показника заломлення вимірювальної призми рефрактометра за довжини хвилі $\lambda_{кр}$.

Змінюючи показник заломлення рідини шукаємо нове значення $\lambda_{кр}$, яке відповідає рівності показників заломлення імерсійної рідини та кристала, і повторюємо описану вище процедуру. У такий спосіб отримують набір експериментальних точок залежності $n(\lambda)$.

Варто відзначити, що перевагою використання даного методу є відсутність необхідності вимірювання товщини зразка або інших його геометричних характеристик.

Для встановлення дисперсії показників заломлення кристалів $LiNaSO_4$ та $K_{1,75}(NH_4)_{0,25}SO_4$ імерсійною рідиною слугувала суміш α-монобромнафталіна (n =1,66) та чистої нафти (n = 1,46).

2.4. Методика вимірювання двопроменезаломлення кристалів

Дослідження двопроменезаломлення зручно проводити, використовуючи спектральний метод, який вирізняється універсальністю та інформативністю серед інших відомих методів [98–100]. В його основі лежить система на базі схрещених поляризаторів, між якими розміщений зразок в діагональному положенні та нормально до падаючого паралельного пучка світла. Пропускання такої системи описується співвідношенням:

$$I = aI_0 \sin^2\left(\frac{\pi(n_i - n_j)d}{\lambda}\right), \qquad (2.3)$$

де I_0 і I – інтенсивності вхідного і вихідного пучків; λ – довжина хвилі; $n_i - n_j$ – величина двопроменезаломлення.

Описана система забезпечує виникнення у фокальній площині встановленого перед вхідною щілиною реєструючого пристрою – спектрографа – інтерференційної картини [102, 103], яка виникає внаслідок

розкладання в спектр білого світла вищого порядку. Екстремуми інтерференції задовільняють наступне співвідношення:

$$\Delta = \Delta n d = k\lambda, \tag{2.4}$$

де Δ – різниця ходу променів, Δn – двопроменезаломлення, k – порядок інтерференційного екстремуму, λ – довжина світлової хвилі, d – товщина зразка. Зі зміною температури положення інтерференційних укстремумів зміщується по спектру, а двопроменезаломлення кристала визначається виразом:

$$\Delta n(\lambda, T) = \frac{k\lambda}{d(T)}. \tag{2.5}$$

Схема установки для вимірювання двопроменезаломлення Δn_i та його температурних змін $\Delta n_i(T)$ зображена на рис. 2.5. Реєструючим пристроєм служить дифракційний спектрограф ДФС-8, який забезпечує просторове розділення екстремумів різних порядків, усуває їх розмиття і тим самим дає можливість незалежної їх реєстрації.

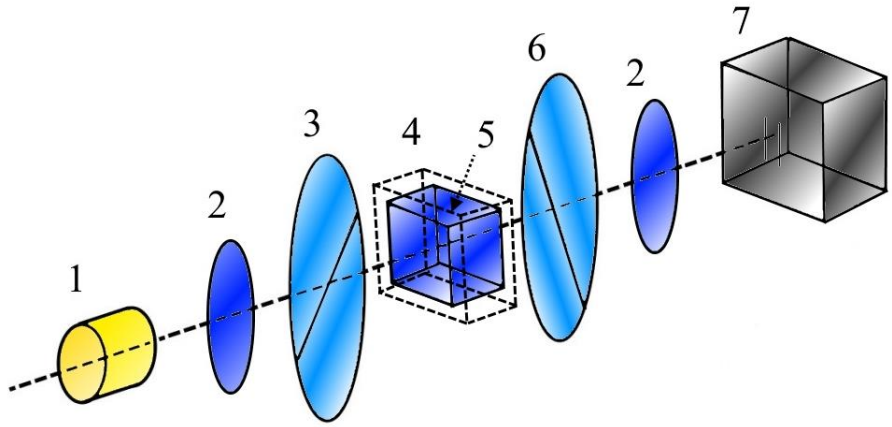


Рис. 2.5. Схематичне зображення установки для вимірювання дисперсії та температурних змін двопроменезаломлення: 1 – джерело світла (лампа ДКСШ-1000); 2 – лінза; 3 – поляризатор; 4 – електропіч; 5 – кристалічний зразок; 6 – аналізатор; 7 – дифракційний спектрограф ДФС-8

Для встановлення порядку інтерференційних екстремумів використовують реперні точки $\Delta n_i(\lambda)$ для кожного кристалофізичного напрямку, отримані з показників заломлення, визначених за допомогою інших експериментальних методів, наприклад, імерсійного методу Обреїмова. Знаючи лінійні розміри зразка d, двопроменезаломлення, визначене з експерименту як різниця показників заломлення ($\Delta n_i(\lambda) = n_i - n_j$), та довжину хвилі λ, що відповідає відповідному екстремуму, з виразу (2.4) можна легко визначити порядок інтерференції.

Дослідження температурних змін двопроменезаломлення кристалів зводиться до встановлення спектрального зсуву інтерференційних екстремумів під дією температури. Для цього визначені за кімнатної температури екстремуми відповідно нумерують і спостерігають за їх переміщенням по спектру. Для відповідних значень температури двопроменезаломлення перераховують за нових значень довжини хвилі та товщини зразка $d(T)$ для напрямку проходження світла, користуючись виразом (2.5).

Для встановлення порядку інтерференційних екстремумів поблизу точки інверсії знаку двопроменезаломлення ($\Delta n_i(\lambda) = 0$) проводять коноскопічні дослідження. Так, для отримання коноскопічної картини зразок встановлюють між схрещеними поляризаторами в діагональне положення. Центральну частину коноскопічної картини від лазера направляють в центр щілини спектрографа. Тоді, змінюючи температуру, визначають значення T_0, за якої оптичні осі кристала збігаються і він стає одновісним для досліджуваної довжини хвилі λ_0. Далі проводять дослідження звичною методикою, врахувавши, що за температури T_0 для довжини хвилі λ_0 $k = 0$.

Для дослідження температурно-спектральної залежності ізотропної точки необхідним є встановлення координат нульового екстремума (T_0, λ_0). Далі, змінюючи температуру, встановлюють нові спектральні положення даного екстремума. Отримана залежність $\lambda_0(T)$ відображає температурно-

спектральну поведінку точки інверсії знаку двопроменезаломлення досліджуваного кристала.

Точність вимірювань абсолютних величин двопроменезаломлення за вказаною методикою не перевищує $\delta\Delta n = \pm 2\cdot10^{-4}$, тоді як точність визначення температурних змін двопроменезаломлення становить $\delta\Delta n(T) = \pm 4\cdot10^{-6}$.

2.5. Методика дослідження двопроменезаломлення кристалів під дією одновісних тисків

Дослідження характеристик двопроменезаломлення при дії одновісного механічного тиску проводилось з використанням спеціальної приставки до кріостата, яка дає можливість стискати кристали за допомогою набору каліброваних вантажів (рис. 2.6).

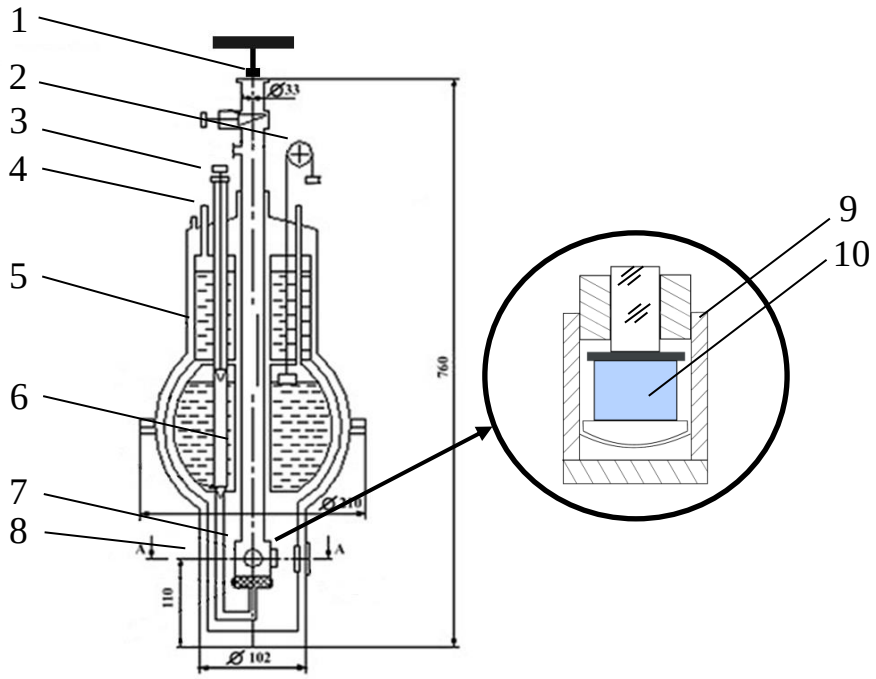


Рис. 2.6. Схема установки для індукування одновісного механічного тиску на базі азотного кріостата: 1 – вузол передачі одновісного тиску; 2 – покажчик рівня азоту; 3 – штуцер для подачі азоту; 4 – вакуумний вентиль; 5 – вакуумна сорочка; 6 – азотний бак; 7 – робоча шахта; 8 – зовнішні та внутрішні вікна;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

Двопроменезаломлення матеріалу у випадку дії механічного навантаження буде визначатись виразом:

$$\Delta n(\sigma) = k(\sigma)\cdot\lambda/d(\sigma), \quad (2.6)$$

де Δn – величина двопроменезаломлення, k – порядок інтерференційної картини, λ – довжина світлової хвилі, d – товщина кристала в напрямку просвічування. Встановлення дисперсійних характеристик двопроменезаломлення проводиться за описаною вище методикою з урахуванням зсуву екстремумів інтерференції внаслідок механічної деформації кристала.

Одновісні тиски дають можливість прослідкувати зміни оптичної індикатриси кристалів в полі зовнішніх сил, а також зробити порівняльний аналіз ефективності зміни оптичних властивостей під впливом механічних напружень. Вибрані методики дають можливість проаналізувати баричні зміни оптичних властивостей кристалів в широкому спектральному діапазоні, що дозволяє робити висновки про поведінку УФ і ІЧ осциляторів під впливом одновісних тисків.

2.6. Методика дослідження п’єзооптичного ефекту

Під дією механічної напруги σ_m поляризаційні константи a_{ij}^0 змінюються на величину Δa_{ij} [102]. Тоді можна записати нове значення у вигляді: $a_{ij} = a_{ij}^0 + \Delta a_{ij}$ або з використанням п’єзооптичних коефіцієнтів (ПОК) $a_i = a_{ij}^0 + \pi_{im}\sigma_m$. Оскільки для зміни двопроменезаломлення можна записати $\delta\Delta n_i = \delta n_j - \delta n_k$ то звідси отримаємо наступне рівняння:

$$\Delta a_i = a_i - a_{ij}^0 = \frac{1}{n_i^2} - \frac{1}{n_{0i}^2} = \frac{1}{(n_{0i} + \delta n_i)^2} - \frac{1}{n_{0i}^2} = \frac{n_{0i}^2 - n_{0i}^2 - 2n_{0i}\delta n_i - \delta n_i^2}{n_i^2 n_{0i}^2}.$$

Враховуючи, що $\delta n_i^2 << 2n_{0i}\delta n_i$ та $n_{0i} \sim n_i$, то можна записати:

$$\Delta a_i = \frac{2\delta n_i}{n_{0i}^3},$$

або для зміни показника заломлення:

$$\delta n_i = -\frac{\pi_{im}\sigma_m n_{0i}^3}{2}. \qquad (2.8)$$

З рівняння (2.8) для двопроменезаломлення індукованого тиском отримаємо наступний вираз

$$\delta\Delta n_i = \delta n_j - \delta n_k = \frac{1}{2}(\pi_{km} n_{0i}^3 - \pi_{jm} n_{0j}^3)\sigma_m. \qquad (2.9)$$

Ввівши наступне позначення

$$\pi_{im}^* = \pi_{km} n_{0k}^3 - \pi_{jm} n_{0j}^3, \qquad (2.10)$$

отримаємо кінцевий запис:

$$\delta\Delta n_i = \frac{\pi_{im}^* \sigma_m}{2}. \qquad (2.11)$$

де π_{im}^* називається індукованою різницею ПОК.

В загальному випадку індукована механічною напругою різниця ходу в кристалі визначається як індукованим двопроменезаломленням $\delta\Delta n_k$, так і індукованою деформацією зразка δd_k, у напрямку його просвічування:

$$\delta(\Delta n_k d_k) = \delta\Delta n_k d_k + \Delta n_k \delta d_k + \delta\Delta n_k \delta d_k, \qquad (2.12)$$

де Δn_k і d_k – двопроменезаломлення і товщина зразка у напрямку просвічування. Враховуючи, що $\delta d_k = d_k S_{km}\sigma_m$, а $\delta\Delta n_k d_k$ є достатньо мала величина (S_{km} – коефіцієнт пружної податливості), рівняння (2.12) запишемо:

$$\delta(\Delta n_k d_k) = \delta\Delta n_k d_k + \Delta n_k d_k S_{km}\sigma_m. \qquad (2.13)$$

Враховуючи зміну розмірів зразка $\delta\Delta n_k$, з (2.11) отримаємо:

$$\pi_{im}^{*} = 2\frac{\delta(\Delta n_i d_i)}{\sigma_m d_i} - 2\Delta n_i S_{im}. \qquad (2.14)$$

Введемо наступне позначення:

$$\pi_{im}^{0} = 2\frac{\delta(\Delta n_i d_i)}{\sigma_m d_i}. \qquad (2.15)$$

Саме цей ПОК вимірюється на практиці. Для визначення п'єзооптичного коефіцієнта π_{im}^{*}, що визначає індуковану зміну двопроменезаломлення, необхідно, згідно з (2.13), мати числові значення коефіцієнтів пружності S_{im}.

Для вимірювання ПОК використано поляризаційно-оптичний метод, який оснований на інтерференції променів світла, що пройшли через систему поляризатор-кристал-аналізатор [102]. При дії механічного навантаження σ_m відбувається зміщення інтерференційних екстремумів (рис. 2.7), яке спостерігають у фокальній площині спектрального приладу (спектрограф ДФС-8).

Для інтерференційних екстремумів справджується наступне співвідношення:

$$\Delta n_k d_k = k\lambda_0 = (k+1)\lambda_1 = (k+2)\lambda_2 = \ldots (k+n)\lambda_n, \qquad (2.16)$$

При досягненні зміщення максимуму на положення мінімуму, або навпаки, величину механічної напруги σ_m, яка причиняє таке зміщення, називають півхвильовою. При прикладанні півхвильової напруги вираз (2.16) набуде наступного вигляду:

$$\Delta n_k d_k = \left(k+\frac{1}{2}\right)\lambda_0' = \left(k+1+\frac{1}{2}\right)\lambda_1' = \left(k+2+\frac{1}{2}\right)\lambda_2' = \ldots \left(k+n+\frac{1}{2}\right)\lambda_n'. \qquad (2.17)$$

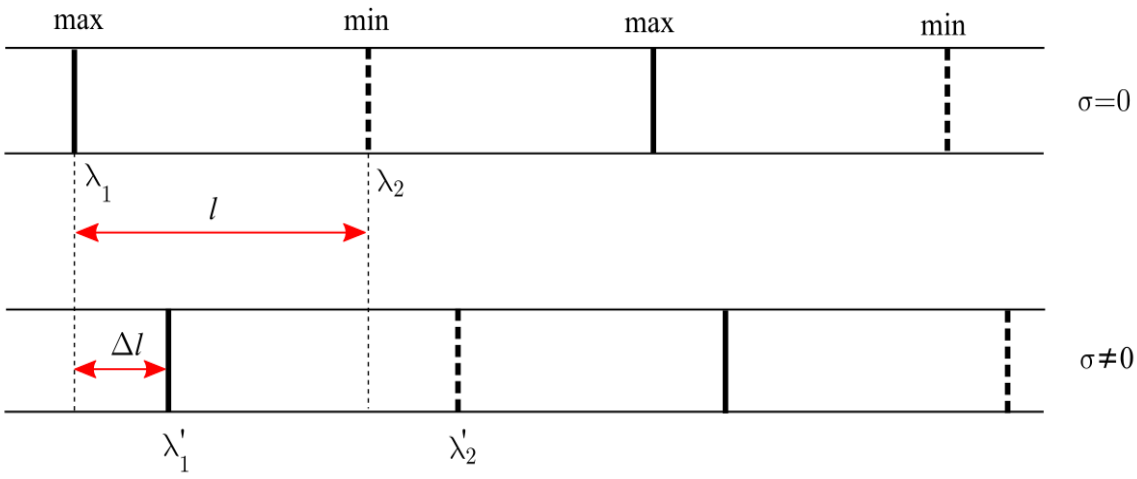


Рис. 2.7. Схематичне зображення баричного зміщення інтерференційних екстремумів

У такому випадку комбінований ПОК можна записати так:

$$\pi_{im}^{0} = 2\frac{\delta(\Delta n_i d_i)}{\sigma_m d_i} = 2\frac{\lambda/2}{\sigma_m d_i} = \frac{\lambda}{\sigma_{im}^{0}}, \qquad (2.18)$$

де $\sigma_{im}^{0} = \sigma_m d_i$ – керуюча напруга (півхвильова напруга зразка одиничних розмірів).

Якщо півхвильову напругу досягнути експериментально не вдається через обмежені механічні властивості кристала, то її визначають інтерполяційним методом. Для цього використовують наступний вираз:

$$\sigma_m = \frac{\sigma_m l}{\Delta l}\frac{\sigma_m(\lambda_1 - \lambda_2)}{\lambda_1 - \lambda_1'}, \qquad (2.19)$$

де Δl – величина зміщення інтерференційного мінімума під впливом прикладеної напруги σ_m, l – відстань між екстремумами, λ_1, λ_2 – довжини хвиль, що відповідають положенню сусідніх інтерференційних мінімума і максимума. За величиною та напрямком зміщення екстремумів однозначно встановлюють величину і знак індукованого двопроменезаломлення кристала.

2.7. Метод розрахунку зонно-енергетичної структури та густини електронних станів

Розрахунки зонно-енергетичної структури та пов'язаних з нею фізичних властивостей кристалів ЛНС та КАС проведено з використанням формалізму Кона-Шема в рамках теорії функціоналу електронної густини (density functional theory (DFT)) [104, 105].

Теорія функціоналу електронної густини дала змогу звести задачу з розв'язку $3N$-вимірного хвильового рівняння до N окремих тривимірних рівнянь, чим значно спрощує процедуру знаходження розв'язку та зменшує комп'ютерні затрати для розрахунків багатоелектронних систем (молекули, тверді тіла, матеріали з великою кількістю атомів) [106]. Дана теорія використовує ряд наближень, серед яких одним з основних є наближення Борна-Оппенгеймера. Його суть полягає у наступному. Оскільки маса ядер атомів є набагато більшою за масу електронів $m_{\text{nuclei}} >> m_{\text{electron}}$, частота коливання є обернено пропорційною до маси об'єкта, то динаміка атомних ядер і електронів може бути розділена на швидкі негативно заряджені електрони та повільні позитивно заряджені ядра.

В основі DFT лежить класична модель Томаса-Фермі, однак її теоретичне обґрунтування було розвинене з формулюванням теорем Хоенберга-Кона [106–108]:

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, який відповідає енергії основного стану.

Оперуючи вказаними положеннями, DFT дала змогу перейти від розгляду хвильової функції $\Psi(\mathbf{r})$ до розгляду електронної густини $n(\mathbf{r})$ [107].

Повна енергія системи у цьому разі описується функціоналом електронної густини $E[n(\mathbf{r})]$. Даний функціонал визначається сумою компонент: кінетичної енергії електронів, $T[n(\mathbf{r})]$, енергії електронів у зовнішньому полі $V[n(\mathbf{r})]$ та енергії електрон-електронної взаємодії $V_{ee}[n(\mathbf{r})]$:

$$E[n(\mathbf{r})] = T[n(\mathbf{r})] + V[n(\mathbf{r})] + V_{ee}[n(\mathbf{r})]. \qquad (2.20)$$

Кінетичну енергію електронів записують у вигляді:

$$T[n(\mathbf{r})] = -\sum_{i=1}^{N} \frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \Psi_i(\mathbf{r}), \qquad (2.21)$$

де $\hbar$ – приведена стала Планка, ∇ – оператор Гамільтона.

Енергія електронів у зовнішньому полі $V[n(\mathbf{r})]$ є точним функціоналом електронної густини і записується як

$$V[n(\mathbf{r})] = \int v(\mathbf{r}) n(\mathbf{r}) d\mathbf{r}, \qquad (2.22)$$

де $v(\mathbf{r})$ – мультиплікативний зовнішній потенціал, який діє на електрони. У випадку атомів, молекул та твердих тіл $v(\mathbf{r})$ є звичайним кулонівським потенціалом ядер зі зарядом Z_A, сконцентрованим у точці $\mathbf{R}_A$:

$$v(\mathbf{r}) = -\sum_A \frac{Z_A}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_A|}. \qquad (2.23)$$

З урахуванням виразів (2.22) та (2.23), функціонал повної енергії (2.20) можна подати у вигляді:

$$E[n(\mathbf{r})] = F[n(\mathbf{r})] + \int v(\mathbf{r}) n(\mathbf{r}) d\mathbf{r}, \qquad (2.24)$$

де $F[n(\mathbf{r})] = T[n(\mathbf{r})] + V_{ee}[n(\mathbf{r})]$.

Основу компоненти $V_{ee}[n(\mathbf{r})]$ складає кластичне кулонівське електрон-електронне відштовхування

$$J[n(\mathbf{r})] = \frac{1}{2} \int d\mathbf{r} \int \frac{n(\mathbf{r}) n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|}, \qquad (2.25)$$

а функціонал $F[n(\mathbf{r})]$ можна подати у вигляді:

$$F[n(\mathbf{r})] = T[n(\mathbf{r})] + J[n(\mathbf{r})] + \text{некласичний доданок}, \qquad (2.16)$$

де некласичний доданок описує квантовомеханічні ефекти електронного обміну та кореляції [109, 110] і утворений квантовомеханічними компонентами, вигляд яких невідомий. Для функціоналу $F[n(\mathbf{r})]$ характерною є універсальність, оскільки даний функціонал є однаковим для будь-якої хімічної системи. Така характеристика пов'язана з тим, що уся інформація, яка описує окрему систему міститься у зовнішньому потенціалі $v(\mathbf{r})$, забезпечуючи стале число електронів N.

Визначальною складовою функціоналу $F[n(\mathbf{r})]$ є енергія електрон-електронної взаємодії $V_{ee}[n(\mathbf{r})]$. Це можна прослідкувати на наступному прикладі. Розглянемо систему невзаємодіючих електронів, що рухаються в полі зовнішнього потенціалу $v(\mathbf{r})$, застосувавши до неї теорію Хохенберга-Кона. Для такої системи (позначається індексом s) можна отримати точний розв'язок багатоелектронного рівняння Шредінгера. Даний розв'язок є антисиметризованим добутком орбіталей ϕ_i, який отримується з одночастинкового рівняння Шредінгера

$$\left[\frac{1}{2}\nabla^2 + v(\mathbf{r})\right]\phi_i(\mathbf{r}) = \varepsilon_i\phi_i(\mathbf{r}). \qquad (2.27)$$

Умова невзаємодії електронів забезпечує зникнення доданку $V_{ee}[n(\mathbf{r})]$, а функціонал $F[n(\mathbf{r})]$ набуває простішої форми:

$$F[n(\mathbf{r})] = -\frac{1}{2}\sum_{i=1}^{N}\left\langle\phi_i\left|\nabla^2\right|\phi_i\right\rangle \equiv T_s[n(\mathbf{r})]. \qquad (2.28)$$

У теорії DFT закладено припущення, що електрони не взаємодіють між собою. Це дозволяє розглядати електронну густину як просту суму квадратів набору невзаємодіючих орбіталей ϕ_i:

$$n(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^{N} |\phi_i(\mathbf{r})|^2 . \qquad (2.29)$$

Як видно з (2.29), амплітуда кожної орбіталі, незалежно від знаку, перетворюється на додатну електронну густину. Сумування електронної густини по всьому просторі дає повне число усіх електронів n:

$$\int \rho(r) dr = n . \qquad (2.30)$$

Розвинувши дані міркування, Кон та Шем сформулювали теореми, які встановлюють взаємозв'язок між електронною густиною, зовнішньою енергією, Гамільтоніаном та хвильовою функцію ϕ_i.

Було показано, що для невзаємодіючих систем $T_s[n(\mathbf{r})] = F_s[n(\mathbf{r})]$, і, як наслідок, $T_s[n(\mathbf{r})]$ є універсальним функціоналом електронної густини $n(\mathbf{r})$, тоді як для взаємодіючої системи функціонал $T_s[n(\mathbf{r})]$ можна подати у вигляді:

$$F[n(\mathbf{r})] = T_s[n(\mathbf{r})] + J[n(\mathbf{r})] + E_{XC}[n(\mathbf{r})], \qquad (2.31)$$

де доданок $E_{XC}[n(\mathbf{r})]$ відповідає за обмінну та кореляційну взаємодію. Математична інтерпретація функціоналу $E_{XC}[n(\mathbf{r})]$ є невідомою, однак формально його можна визначити з (2.21):

$$E_{XC}[n(\mathbf{r})] = F[n(\mathbf{r})] - T_s[n(\mathbf{r})] + J[n(\mathbf{r})]. \qquad (2.32)$$

Проведення мінімізації функціоналу повної енергії

$$E[n(\mathbf{r})] = T_s[n(\mathbf{r})] + \int v(\mathbf{r}) n(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + \frac{1}{2}\int d\mathbf{r} \int \frac{n(\mathbf{r}) n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + E_{XC}[n(\mathbf{r})] , \qquad (2.33)$$

відносно густини $n(\mathbf{r})$ дає змогу отримати набір одноелектронних рівнянь, відомих як рівняння Кона-Шема [106, 107]

$$\left[\frac{1}{2}\nabla^2 + v_{KS}(\mathbf{r})\right]\phi_i(\mathbf{r}) = \varepsilon_i \phi_i(\mathbf{r}) , \qquad (2.34)$$

де потенціал Кона-Шема $v_{KS}(\mathbf{r})$ – ефективний оператор потенціальної енергії, що визначається функціональною похідною функціоналу $E[n(\mathbf{r})] - T_s[n(\mathbf{r})]$:

$$\frac{\delta E}{\delta n} = \frac{\delta T_s}{\delta n} + \frac{\delta J}{\delta n} + \frac{\delta U_H}{\delta n} + \frac{\delta E_{XC}}{\delta n} = \frac{\delta T_s}{\delta n} + v + v_H + v_{XC}\,, \tag{2.35}$$

$$v_{KS}(\mathbf{r}) = v(\mathbf{r}) + v_{HXC}(\mathbf{r}), \tag{2.36}$$

де $v(\mathbf{r})$ – потенціал ядер, а $v_{HXC}(\mathbf{r})$ – ефективний потенціал, який підсумовує всі електрон-електронні взаємодії реальних систем і може бути розділений на складові:

$$v_{HXC}(\mathbf{r}) = v_H(\mathbf{r}) + v_{XC}(\mathbf{r}), \tag{2.37}$$

де v_H – потенціал Хартрі, визначений як функціональна похідна функціоналу електростатичного відштовхування $J[n(\mathbf{r})]$:

$$v_H(\mathbf{r}) = \int \frac{n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}' - \mathbf{r}|} d\mathbf{r}', \tag{2.38}$$

а v_{XC} – обмінно-кореляційний потенціал, який є функціональною похідною обмінно-кореляційного функціоналу $E_{XC}[n(\mathbf{r})]$:

$$v_{XC}(\mathbf{r}) = \frac{\delta E_{XC}[n(\mathbf{r})]}{\delta n(\mathbf{r})}\,. \tag{2.39}$$

Для обрахунку внеску v_{XC} запропоновано велику кількість обмінно-кореляційних функціоналів. Найчастіше використовуваними серед них є наближення локальної густини (local density approximation – LDA [111]) та узагальнене градієнтне наближення (generalized gradient approximation – GGA [112]).

У функціоналі LDA електронна густина розглядається злокалізованою в точці, а сам функціонал записується як:

$$E_{XC}^{LDA}[n(\mathbf{r})] = \int \varepsilon_{XC}[n(\mathbf{r})] n(\mathbf{r}) d\mathbf{r}\,, \tag{2.40}$$

де ε_{XC} – обмінно-кореляційна енергія однорідного електронного газу з густиною n. Густина енергії визначається параметризацією моделювання електронного газу квантовим методом Монте-Карло. Незважаючи на свою

простоту, наближення LDA дає хороші результати, хоча і володіє такими недоліками як заниження довжини зв'язків, недооцінка ширини забороненої зони та непридатне для систем з сильною електрон-електронною взаємодією.

Функціонал GGA враховує не тільки локальну електронну густину, а й її просторовий розподіл у вигляді градієнту:

$$E_{XC}^{GGA}[n(\mathbf{r})] = \int \varepsilon_{XC}[n(\mathbf{r}), \nabla n(\mathbf{r})] n(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \,. \qquad (2.41)$$

Даний підхід дає змогу отримати ближчі до експериментальних параметри, такі як довжина зв'язків, ширина забороненої щілини, тощо, у порівнянні з параметрами, отриманими з LDA.

Використовують також так звані гібридні функціонали [113], які часто дають найближчі до експериментальних результати, однак потребують значно більших комп'ютерних ресурсів, що ускладнює можливість їх застосування до багаточастинкових систем.

Використовуючи теоретичні основи, Кон та Шем запропонували алгоритм самоузгодженого знаходження електронної густини $n(\mathbf{r})$ основного стану системи, який можна представити блок-схемою (рис. 2.8).

Поетапно таку процедуру можна представити наступним чином:

- задають початкову (пробну) електронну густину $n_0(\mathbf{r})$ та будують v_{KS};
- густину $n_0(\mathbf{r})$ підставляють в гамільтоніан та знаходять розв'язки рівняння (2.34) – одноелектронні функції ϕ_i;
- з встановлених хвильових функцій ϕ_i будують нову електронну густину $n_1(\mathbf{r})$;
- перевіряють умову $|n_0(\mathbf{r}) - n_1(\mathbf{r})| < \varepsilon$, де ε – критерій збіжності процесу самоузгодження;
- у разі виконання критерію збіжності встановлена густина $n_1(\mathbf{r})$ є електронною густиною основного стану і цикл завершується;
- якщо умова не виконується, цикл повторюють для встановленої електронної густини $n_1(\mathbf{r})$.

Знаходження густини основного стану електронної системи дає змогу розрахувати сили, що діють на іони, електронну структуру, оптичні, термодинамічні та інші властивості системи.

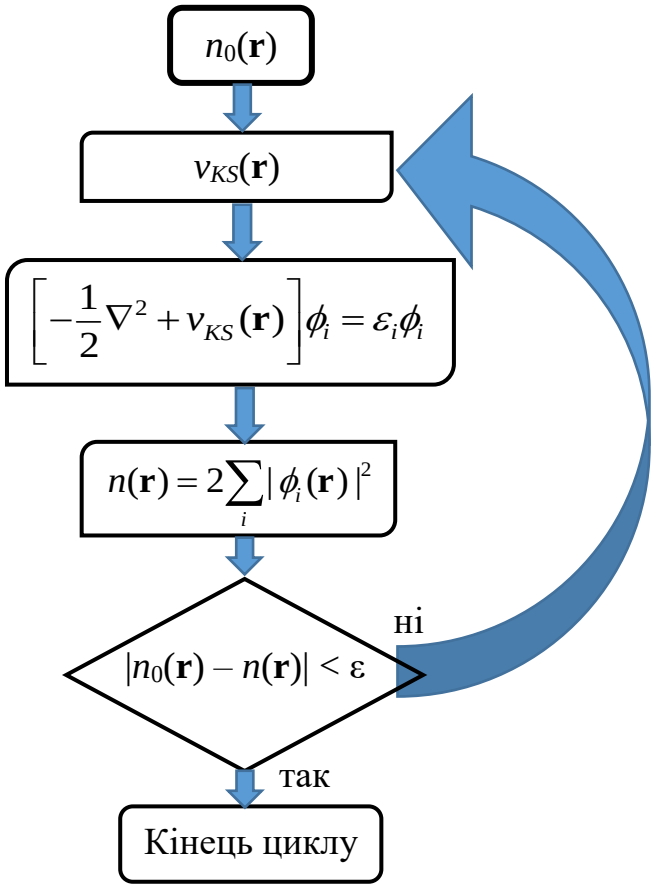


Рис. 2.8. Блок-схема самоузгодженої процедури знаходження електронної густини основного стану в рамках DFT з використанням формалізму Кона-Шема

2.8. Дослідження кристалічної структури

Стуктурні характеристики кристалів досліджено методом Х-променевої порошкової дифракції. Для цього монокристалічні зразки розтерто в агатовій ступці у дрібний порошок, який потім було нанесено рівномірним шаром на полімерну плівку і зафіксували іншою плівкою.

Експериментальну залежність інтенсивностей та кутів відбивання від досліджуваних зразків отримано з використанням автоматичного дифрактометра STOE STADI P (виробник фірма STOE & Cie GmbH,

Німеччина) з лінійним позиційно-прецизійним детектором (PSD) за схемою модифікованої геометрії Гіньє, у режимі «на проходження» (джерело – Cu $K\alpha_1$-випромінювання; детектор – увігнутий Ge-монохроматор (111) типу Іоганна; сканування – 2θ/ω; інтервал кутів 2θ: 10,000 ≤ 2θ ≤ 110,305 °2θ з кроком 0,015 °2θ; крок детектора 0,480 °2θ; час сканування в кроці 275–350 с; температура під час сканування T = 23,0±0,5 °C; U = 40 кВ; I = 37 мА). Первинну обробку експериментальних дифракційних масивів, розрахунок теоретичних дифрактограм та індексування параметрів елементарних комірок здійснено за допомогою пакету програм STOE WinXPOW [114] та PowderCell [115] шляхом порівняння рентгенівських профілів, одержаних з експериментальних дифрактограм між собою та з теоретичними або наявними експериментальними дифрактограмами можливих фаз досліджуваної системи.

Кристалічну структуру в ізотропному наближенні для параметрів зміщення атомів уточнено методом Рітвельда [116] з використанням функції профілю *pseudoVoigt* за допомогою програми Win CSD [117].

Результати та висновки до розділу 2

1. Освоєно методику вирощування кристалів із розчину солей методом повільного випаровування розчинника за кімнатної та вищих температур. Вирощено оптично однорідні, прозорі монокристали $LiNaSO_4$ та $K_{1,75}(NH_4)_{0,25}SO_4$.
2. Описано експериментальні методи дослідження спектральних залежностей показників заломлення та двопроменезаломлення, змін двопромнезаломлення з температурою та при дії одновісних тисків, метод дослідження п’єзооптичних властивостей кристалів та їх кристалічної структури.
3. Освоєно методику розрахунків зонно-енергетичної структури кристалів у рамках теорії функціоналу електронної густини, а також методику розрахунку повної та парціальної густини електронних станів та оптичних спектрів кристалів.

РОЗДІЛ 3
РЕФРАКТИВНІ ПАРАМЕТРИ МЕХАНІЧНО ВІЛЬНИХ КРИСТАЛІВ ГРУПИ $ABSO_4$

3.1. Дослідження структури та ідентифікація вирощених зразків $LiNaSO_4$, $K_{1,75}(NH_4)_{0,25}SO_4$

3.1.1. Встановлення компонентного складу вирощеного кристала КАС та його структурний аналіз.

Експериментальна дифрактограма, отримана для порошку вперше отриманого кристала $K_{1,75}(NH_4)_{0,25}SO_4$, представлена на рис. 3.1. Для ідентифікації структури, як вихідну модель, використано результати структурних досліджень [79], а досліджувану сполуку розглядали у рамках просторової групи *Pnma* (№ 62). Структура досліджуваних кристалів КАС була уточнена за допомогою методу Рітвельда та програмного пакету WinCSD [117]. Структурні параметри вказані для умови, що вісь текстури є паралельною до напряму [2 1 2], а структурний фактор дорівнює 0,31(2), причому відповідні структурно-різницеві коефіцієнти дорівнюють R_I = 0,0887 і R_P = 0,2142. У таблиці 3.1 наведено позиції за Викофом, зведені координати атомів *x*/*a*, *y*/*b* і *z*/*c* та параметри ізотропного теплового зміщення *B*, отримані для кристалів $K_{1,75}(NH_4)_{0,25}SO_4$ за температури 294 К. Отримані параметри ґратки рівні *a* = 7,5562(3) Å, *b* = 5,7917(2) Å та *c* = 10,1016(4) Å.

Компонентний склад отриманих кристалів КАС визначено з використанням експериментально встановлених параметрів ґратки та «концентраційних» залежностей *a*(*x*), *b*(*x*) і *c*(*x*), визначених у роботі [96]. Відповідні результати було уточнено методом Рітвельда з використанням параметрів заповнення G-позицій атомів калію та азоту. З отриманих даних встановлено, що досліджувана сполука має склад $K_{1,75}(NH_4)_{0,25}SO_4$. Хоча описана методика безпосередньо не опирається на дані хімічного аналізу, все

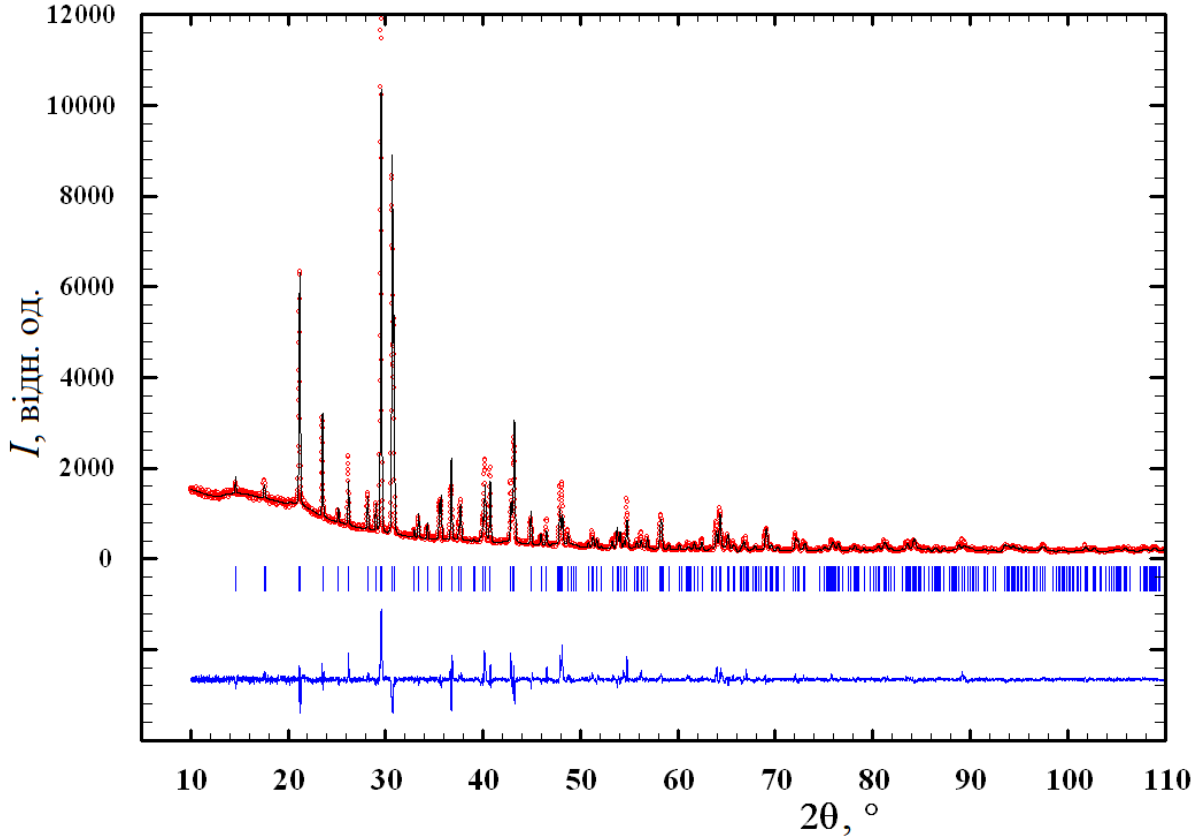


Рис. 3.1. Експериментальна (кільця), теоретична (суцільна лінія) та різницева (внизу) дифрактограми разом з позначеннями брегівських рефлексів для фази уточненого складу $K_{1,75}(NH_4)_{0,25}SO_4$

Таблиця 3.1

Координати атомів та параметри ізотропного теплового зміщення B(Å^2) (точкова група *Pnma* (№ 62)) кристала $K_{1,75}(NH_4)_{0,25}SO_4$. Цифри в дужках представляють стандартні відхилення

Атом	Позиція за Викофом	*x/a*	*y/b*	*z/c*	*B*, Å^2
S1	4*c*	0,2352(5)	1/4	0,0784(6)	0,60(13)
O1	8*d*	0,3001(9)	0,0405(8)	0,1445(7)	0,4(2)
O2	4*c*	0,050(2)	1/4	0,089(1)	1,8(4)
O3	4*c*	0,790(2)	1/4	0,5567(9)	1,1(4)
M*=0,75K+0,25[NH_4]	4*c*	0,1800(5)	1/4	0,4087(5)	1,14(14)
K	4*c*	0,4869(5)	1/4	0,7029(4)	1,13(11)

ж вона забезпечує достатньо високу точність визначення параметра заміщення ($x \approx 1{,}75 \pm 0{,}02$).

Кристалічну структуру сполуки $K_{1,75}(NH_4)_{0,25}SO_4$ можна представити як укладання тетраедрів $[SO_4]^{2-}$, які знаходяться у вузлах аніонної підґратки, де атоми катіонів знаходяться в порожнинах між атомами аніонів. З метою детального аналізу структурних особливостей використано підхід другого координаційного оточення (ДКО) [118, 119]. Для сполуки $K_{1,75}(NH_4)_{0,25}SO_4$ ДКО аніонів має форму гексагонального аналога кубооктаедра (рис. 3.2).

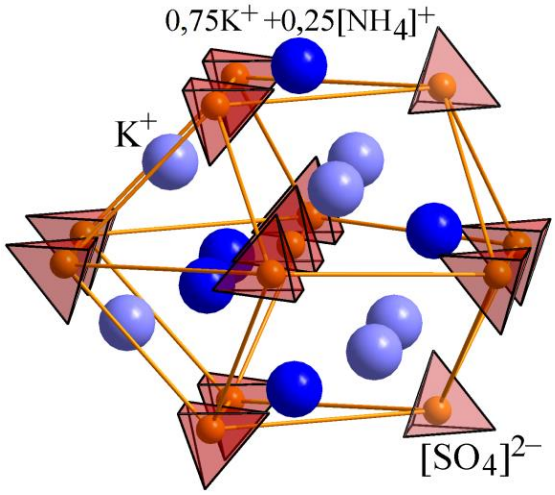
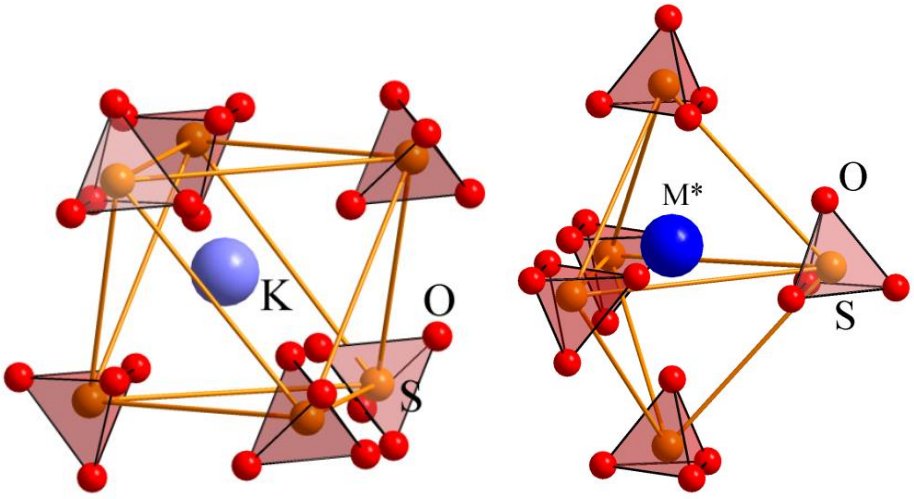


Рис. 3.2. Друге координаційне оточення атомів аніонів в структурі сполуки $K_{1,75}(NH_4)_{0,25}SO_4$



а) б)

Рис. 3.3. Координаційне оточення атомів K (а) та атомів «статистичної суміші» M* = 0,75K + 0,25[NH_4] (б) в структурі сполуки $K_{1,75}(NH_4)_{0,25}SO_4$

В межах ДКО атоми K займають октаедричні, а атоми «статистичної суміші» M* (0,75K + 0,25[NH_4]) – спарені тетраедричні порожнини (рис. 3.3) [120]. Як видно з рис. 3.2 та рис. 3.3 найбільшу здатність до генерування різних оптичних властивостей мають атоми «статистичної суміші» M* завдяки асиметричному розташуванню в межах тригональних дипірамід з атомів аніонів.

3.1.2. Перевірка структури вирощених кристалів та структурний аналіз кристала $LiNaSO_4$

Експериментальна та теоретична дифрактограми для кристала $LiNaSO_4$ показані на рис. 3.4. Структуру кристалів ЛНС в наближенні просторової групи *P*31*c* (Z = 6) було уточнено за допомогою методу Рітвельда [117] та програмного забезпечення WinCSD [118].

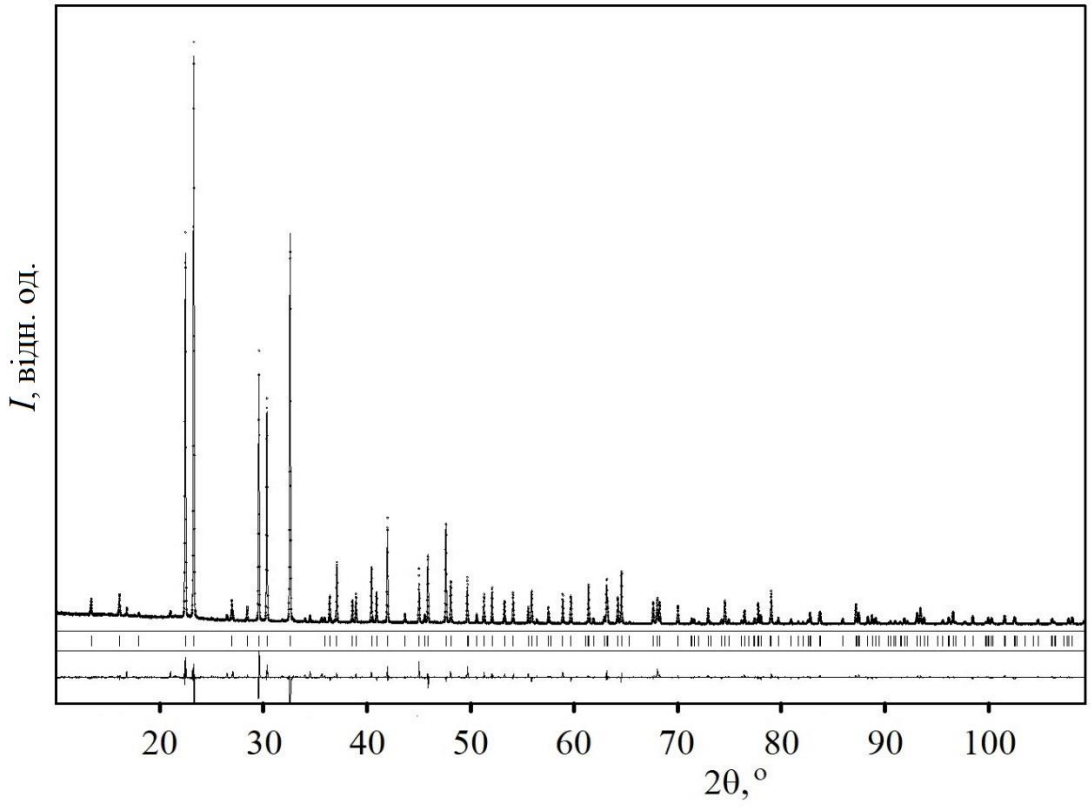


Рис. 3.4. Експериментальна (кільця), теоретична (суцільна лінія) та різницева (унизу) дифрактограма зразка $LiNaSO_4$ разом із відмітками брегівських рефлексів

Уточнені структурні параметри кристала ЛАС наведено в табл. 3.2. Об'єм елементарної комірки дорівнює 497,09 (5) $Å^3$. Отримані параметри комірки дорівнюють a = 7,6299(2) Å і c = 9,8597(2) Å. Стандартні структурно-різницеві коефіцієнти дорівнюють відповідно R_I = 0,0424, R_P = 0,0674, R_{WP} = 0,0924 і R_{exp} = 0,0461, тоді як параметр накладання GoF = 2.0. Отримані нами результати добре узгоджуються з параметрами ґратки a = 7,6270 Å, c = 9,8579 Å, наведеними в [55].

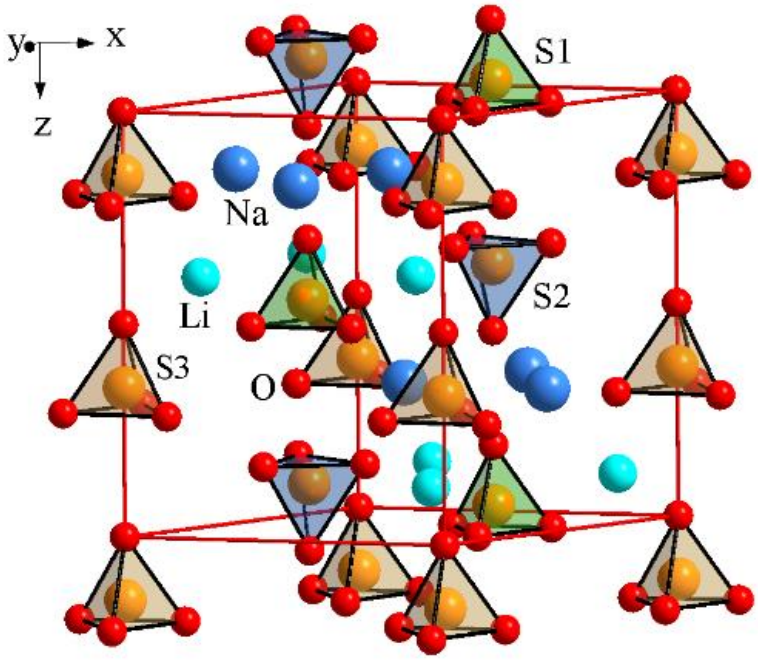
Таблиця 3.2

Позиції за Викофом, зведені координати атомів *x*/*a*, *y*/*b* і *z*/*c*, та параметри ізотропного теплового зміщення *B* отримані для кристалів $LiNaSO_4$ за температури 294 К. Цифри в дужках представляють стандартні відхилення

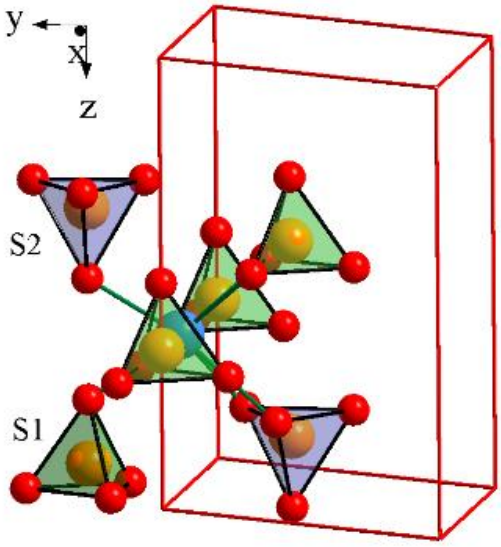
Атом	Позиція за Викофом	*x/a*	*y/b*	*z/c*	*B*, $Å^2$
Li	6*c*	0,0250(1)	0,2490(1)	0,3860(9)	2,50(2)
Na	6*c*	0,0242(2)	0,5486(2)	0,1659(5)	1,22(4)
S1	2*b*	1/3	2/3	0,4591(5)	0,69(4)
S2	2*b*	1/3	2/3	0,8915(5)	0,41(4)
S3	2*a*	0	0	0,1490(4)	0,53(3)
O1	6*c*	0,1170(5)	0,2189(3)	0,2045(4)	0,58
O2	6*c*	0,4591(4)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

Кристалічна структура кристалів ЛНС може розглядатись як укладання аніонних тетраедрів $[SO_4]^{2-}$ та атомів катіонів (рис. 3.5) [122]. На рис. 3.6 (а, б, в) представлено ДКО аніонів, утворених навколо трьох різних атомів сірки (позначення S1, S2 і S3) у структурі ЛНС. Для аніонів, пов’язаних з атомами S1 і S2, ДКО має вигляд дефектних гексагональних аналогів куботаедрів, тоді як для аніонів, які відповідають атомам S3 – деформованої

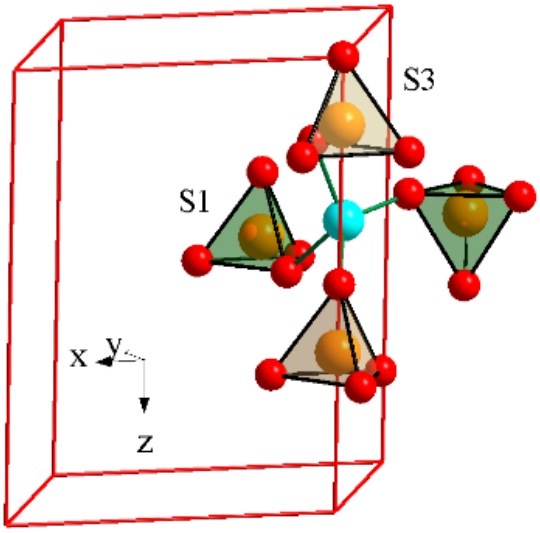
гексагональної призми з додатковими аніонами, розташованими проти базисних граней. Атоми Li та Na займають відповідно тетраедричні та октаедричні порожнини в межах оточення.



а)



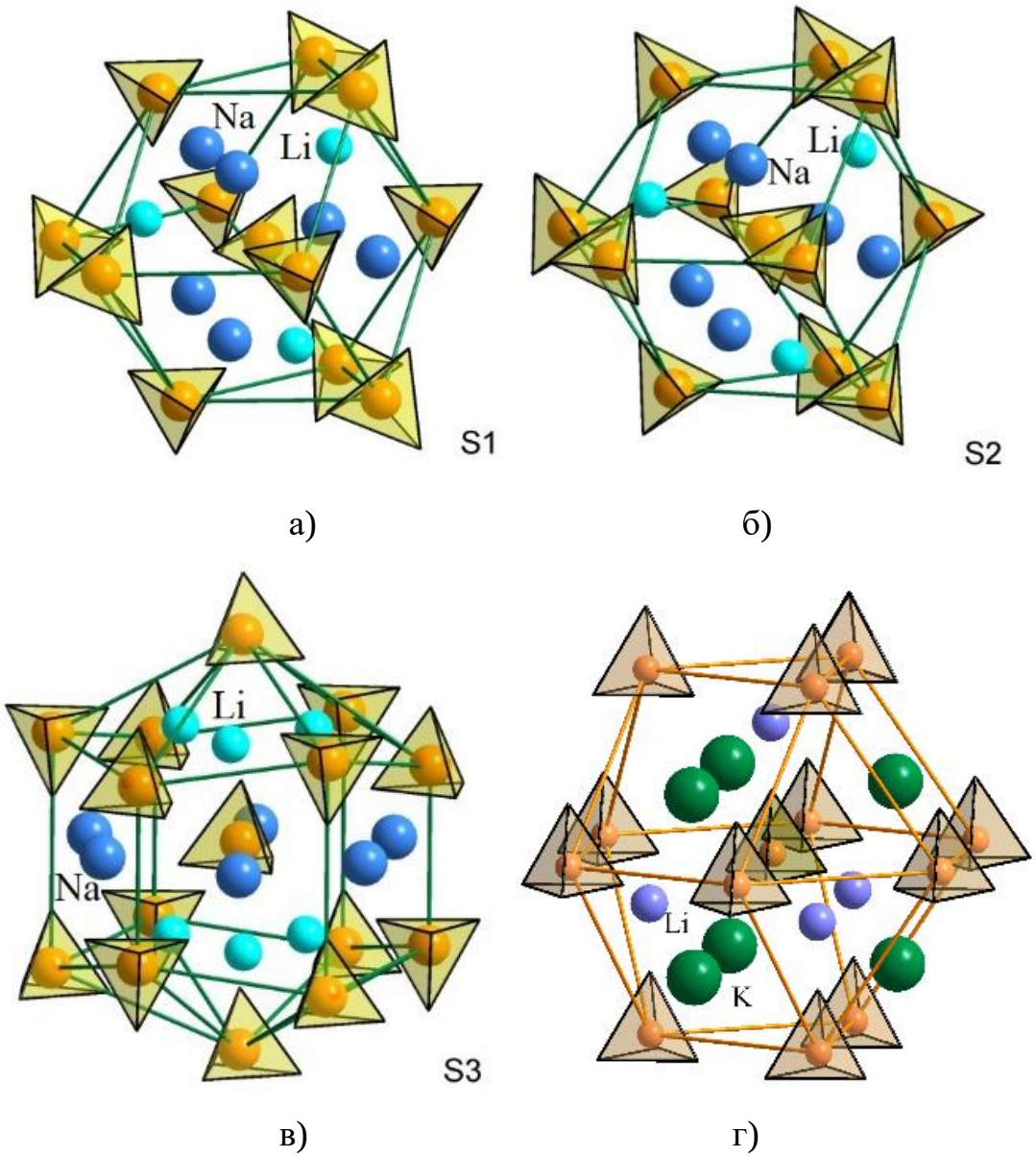
б)



в)

Рис. 3.5. Загальне розташування структурних фрагментів (а) та оточення іонів Na^+ (б) та Li^+ (в) у структурі кристалів $LiNaSO_4$. S1, S2 та S3 – структурно різні атоми сірки. Лінії позначають елементарну комірку

Подібно до вищенаведених даних для кристалів $K_{1,75}(NH_4)_{0,25}SO_4$ [120], структурні одиниці ЛНС розташовані щільно, що є особливістю іонного типу зв'язку. Інша особливість переважання іонності зв'язків у цих кристалах – це високосиметричний характер ДКО аніонів у вигляді гексагонального аналога кубооктаедра (рис.3.6).



а) б)

в) г)

Рис. 3.6. Друге координаційне оточення іонів $[SO_4]^{2-}$(жовті тетраедри в центрі) для атомів сірки S1 (а), S2 (б) та S3 (в) (див. табл. 3.2) в кристалах $LiNaSO_4$. Друге координаційне оточення іонів $[SO_4]^{2-}$ в структурі ізоморфного кристала $LiKSO_4$ наведено для порівняння на панелі (г)

Незважаючи на загальні ознаки іонності, у зв'язках ЛНС можна помітити більш виражену ковалентну складову, порівняно зі структурою $K_{1,75}(NH_4)_{0,25}SO_4$ [120]. Це пов'язано з недосконалостями, які наявні в другому аніонному оточенні ЛНС. Ці недосконалості, які передбачають нижчу симетрію локального оточення аніонів у ЛНС, значно легше виявити, якщо порівнювати ДКО аніонів $(SO_4)^{2-}$ з відповідним для $LiKSO_4$ (рис. 3.6 (г)). Більше того, всі атоми сірки в $LiKSO_4$ структурно еквівалентні і мають таке ж координаційне оточення. Інша відмінність ДКО $LiKSO_4$ полягає в визначеній орієнтації тетраедрів $(SO_4)^{2-}$, яка відсутня в ЛНС. Ми передбачаємо, що ці істотні структурні відмінності та, зокрема, зниження локальної симетрії і більша структурна анізотропія ЛНС, порівняно з $LiKSO_4$, повинні призводити до істотних відмінностей у оптичних властивостях цих кристалів.

3.2. Показники заломлення та двопроменезаломлення кристалів $K_{1,75}(NH_4)_{0,25}SO_4$ та $LiNaSO_4$

3.2.1. Дисперсійні залежності показників заломлення кристала $K_{1,75}(NH_4)_{0,25}SO_4$

Спектральні залежності показників заломлення кристалів $K_{1,75}(NH_4)_{0,25}SO_4$ за кімнатної температури представлені на рис. 3.7 [122]. Очікувано, дисперсія $n_i(\lambda)$ є нормальною ($dn_i/d\lambda < 0$) для всіх поляризацій світлової хвилі і зростає з наближенням до краю фундаментального поглинання кристала. Показник заломлення для поляризації вздовж осі *y*, яка є перпендикулярною до площини оптичних осей *xz*, набуває середнього значення, тоді як показник для поляризації *z*, паралельної до гострої бісектриси кута між оптичними осями є найбільшим, тобто $n_z > n_y > n_x$. Ці нерівності означають, що кристали КАС є оптично додатними. Крім того, як

видно з рис. 3.7, спектральні зміни показників заломлення задовільняють співвідношенню $\left|\partial n_y/\partial\lambda\right| > \left|\partial n_{x,z}/\partial\lambda\right|$.

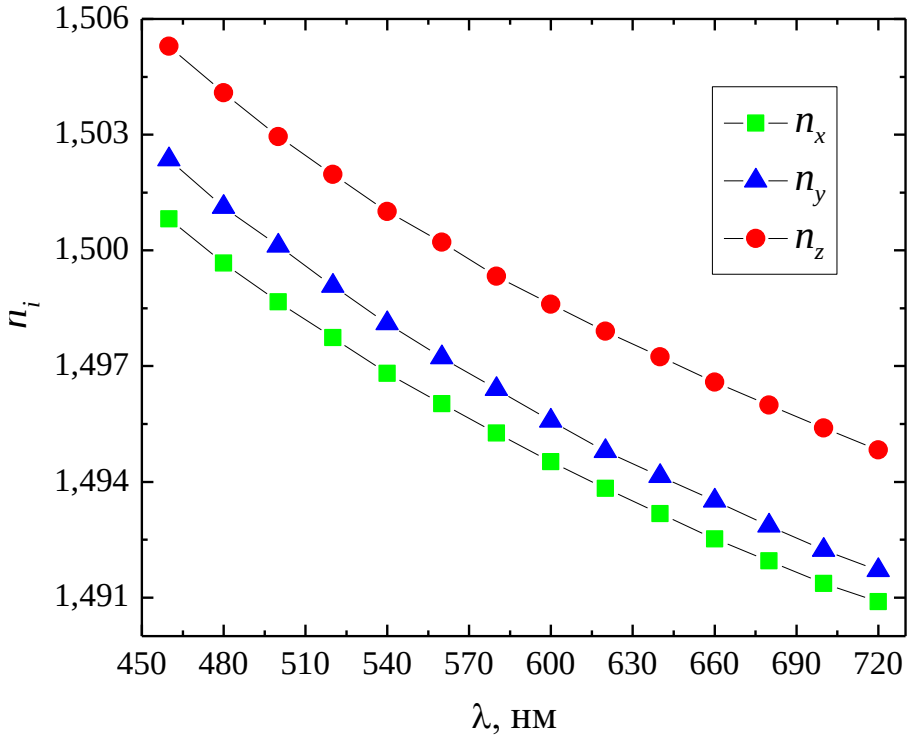


Рис. 3.7. Дисперсія показників заломлення кристала $K_{1,75}(NH_4)_{0,25}SO_4$ за кімнатної температури

Поведінку показників заломлення можна інтерпретувати, використовуючи відому формулу Лоренца-Лоренца

$$\frac{n_i^2-1}{n_i^2+2}=\frac{4}{3}\pi N_0\alpha_i=\frac{\rho}{\mu}R_i, \qquad (3.1)$$

де ρ – густина кристала, μ – його молярна маса, N_0 – густина атомів, α_i та R_i – електронні поляризовності та молярні рефракції світлових хвиль, поляризованих вздовж різних головних кристалофізичних осей i, відповідно. Більш глибоке уявлення про рефракційну дисперсію у видимій ділянці можна отримати, використовуючи загальновідому двоосцилляторну формулу Зельмейєра

$$n_i^2(\lambda)=1+\frac{B_i\lambda_{\text{УФ},i}^2\lambda_i^2}{\lambda_{\text{УФ},i}^2-\lambda_i^2}+\frac{B_i'\lambda_{\text{ІЧ},i}^2\lambda_i^2}{\lambda_{\text{ІЧ},i}^2-\lambda_i^2}\approx 1+\frac{B_i\lambda_{\text{УФ},i}^2\lambda_i^2}{\lambda_{\text{УФ},i}^2-\lambda_i^2}-B_i'\lambda_i^2, \qquad (3.2)$$

де B_i та B_i' – параметри, пов'язані з силою, ефективною масою, і зарядом УФ та ІЧ осциляторів відповідно, а $\lambda_{УФ,i}$ та $\lambda_{ІЧ,i}$ – положення центрів зон ефективного ультрафіолетового та інфрачервоного поглинання. Відповідні рефрактивні параметри для кристала $K_{1,75}(NH_4)_{0,25}SO_4$ наведено в табл. 3.3.

Таблиця 3.3

Рефрактивні параметри кристалів $K_{1,75}(NH_4)_{0,25}SO_4$ за кімнатної температури

Вісь i	$\lambda_{УФ,i}$, нм	B_i, 10^{-6} нм$^{-2}$	B_i', 10^{-9} нм$^{-2}$	α_i, 10^{-24} см^3, (λ = 500 нм)	R_i, см^3/моль, (λ = 500 нм)
x	76,09	211,48	30,09	7,737	19,517
y	80,09	190,99	29,85	7,756	19,564
z	78,97	197,96	29,14	7,795	19,663

Порівняно з відповідними даними для кристала K_2SO_4 [123], спектральні залежності показників заломлення для напрямів x та y є подібними, тоді як дисперсія для поляризації в напрямку z є дещо більшою для кристала $K_{1,75}(NH_4)_{0,25}SO_4$. При переході від K_2SO_4 до $K_{1,75}(NH_4)_{0,25}SO_4$ виявлено також зростання значень показників заломлення, яке, в середньому, складає $1{,}2\cdot10^{-3}$. Параметр B зростає на $50\cdot10^{-6}$ нм$^{-2}$, параметр $\lambda_{УФ}$ зменшується на ~ 12 нм, дещо зростає поляризовність α_i і рефракція R_i.

3.2.2. Дисперсійні залежності показника заломлення кристала $LiNaSO_4$

Дисперсія показників заломлення для кристалів ЛНС показана на рис. 3.8. Відношення $n_x = n_y \neq n_z$ і $n_z > n_{x,y}$ справедливі для показників заломлення у всій досліджуваній ділянці спектра (450–750 нм). Це підтверджує дані, що ЛНС є одновісним та оптично додатним [64].

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. Результати інтерполяції кривих $n_i(\lambda)$ з використанням формул Лоренца-Лоренца та двоосциляторної формули Зельмейєра наведені в табл. 3.4. На основі загальноприйнятого припущення про адитивність часткових молярних рефракцій іонів [124] можна отримати

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

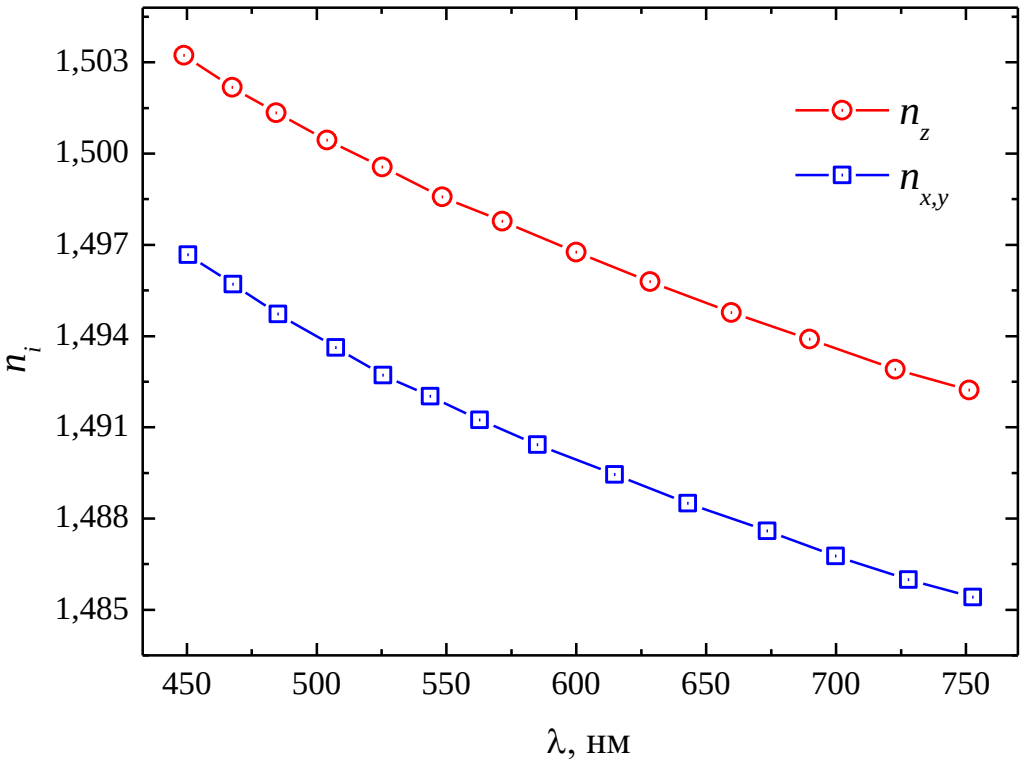


Рис. 3.8. Спектральна залежність показників заломлення для кристалів $LiNaSO_4$

Таблиця 3.4

Параметри дисперсії показників заломлення для кристалів $LiNaSO_4$ за 294 К

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

Це значення на 5% перевищує експериментальну рефракцію, отриману для λ = 500 нм, та усереднену за поляризацією світла (див. табл. 3.4). Порівняння

рефрактивних параметрів ЛНС з властивостями $LiKSO_4$ [125, 126] показує, що катіонна заміна $K^+ \rightarrow Na^+$ призводить до збільшення електронної поляризовності (~7%) та молярної рефракції (~13%), зміщення позиції УФ осцилятора у бік коротших довжин хвиль (~26 нм) та збільшення параметра *B*, пов'язаного зі 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 [52, 127]. Крім того, катіонне заміщення $K^+ \rightarrow Na^+$ призводить до майже вдвічі більшого зростання показників заломлення, порівняно зі замінами $K^+ \rightarrow Rb^+$ і $K^+ \rightarrow (NH_4)^+$.

3.2.3. Двопроменезаломлюючі властивості кристала $K_{1,75}(NH_4)_{0,25}SO_4$

Дослідження двопроменезаломлення Δn_i (рис. 3.9) дало змогу виявити, що дисперсія $\Delta n_i(\lambda)$ є від'ємною для напрямів поширення світла *y* та *z* (середнє значення $\partial\Delta n_z/\partial\lambda = -1{,}6\cdot10^{-6}$ нм$^{-1}$, $\partial\Delta n_y/\partial\lambda = -1{,}0\cdot10^{-6}$ нм$^{-1}$), тоді як дисперсія $\Delta n_x(\lambda)$ є додатною (середнє значення $\partial\Delta n_x/\partial\lambda = 0{,}9\cdot10^{-6}$ нм$^{-1}$), що свідчить про можливе існування ІТ в кристалі $K_{1,75}(NH_4)_{0,25}SO_4$ за кімнатної температури в близькій ІЧ ділянці спектра [128].

Порівняння дисперсії двопроменезаломлення кристала $K_{1,75}(NH_4)_{0,25}SO_4$ з результатами, отриманими для K_2SO_4 [123], виявляє такі особливості. Середня дисперсія двопроменезаломлення Δn у напрямку *y* є трохи вищою для сульфату калію ($\partial\Delta n_y/\partial\lambda = -2{,}6\cdot10^{-6}$ нм$^{-1}$); в напрямку *z* дисперсія Δn є нижчою для K_2SO_4 ($\partial\Delta n_z/\partial\lambda = -0{,}4\cdot10^{-6}$ нм$^{-1}$). Найбільш принципове розходження спостерігається для дисперсії двопроменезаломлення в напрямку *x*. Вона змінюється від типової від'ємної для K_2SO_4 ($\partial\Delta n_x/\partial\lambda = -1{,}9\cdot10^{-6}$ нм$^{-1}$) на додатну ($\partial\Delta n_x/\partial\lambda = 0{,}9\cdot10^{-6}$ нм$^{-1}$) для $K_{1,75}(NH_4)_{0,25}SO_4$.

Якщо розглянути можливість існування ІТ в отриманих кристалах за кімнатної температури, то слід звернути увагу на наступне. Використовуючи стандартне правило сумування для двопроменезаломлень, які відносяться до

різних напрямків поширення $\sum_i \Delta n_i = 0$, ($i = x, y, z$), де визначення включають кругові перестановки $\Delta n_x = n_z - n_y$, $\Delta n_y = n_x - n_z$ і $\Delta n_z = n_y - n_x$, а також відношення для показників заломлення $n_z > n_y > n_x$, справедливе для $K_{1,75}(NH_4)_{0,25}SO_4$, нами встановлено, що двопроменезаломлення вздовж осей x і z є додатним, а вздовж осі y – від'ємним. Звичайно, навряд чи всі показники заломлення можуть випадково бути рівними один одному ($n_x = n_z = n_y$) на певній довжині хвилі. Проте можливий випадок рівності двох показників заломлення. Тоді існування ІТ у близькій ІЧ ділянці визначається співвідношеннями $\Delta n_z(\lambda_{IT}) = 0$ або $-\Delta n_y(\lambda_{IT}) = \Delta n_x(\lambda_{IT})$, які є теоретично еквівалентними, але незалежними по відношенню до експериментальних даних.

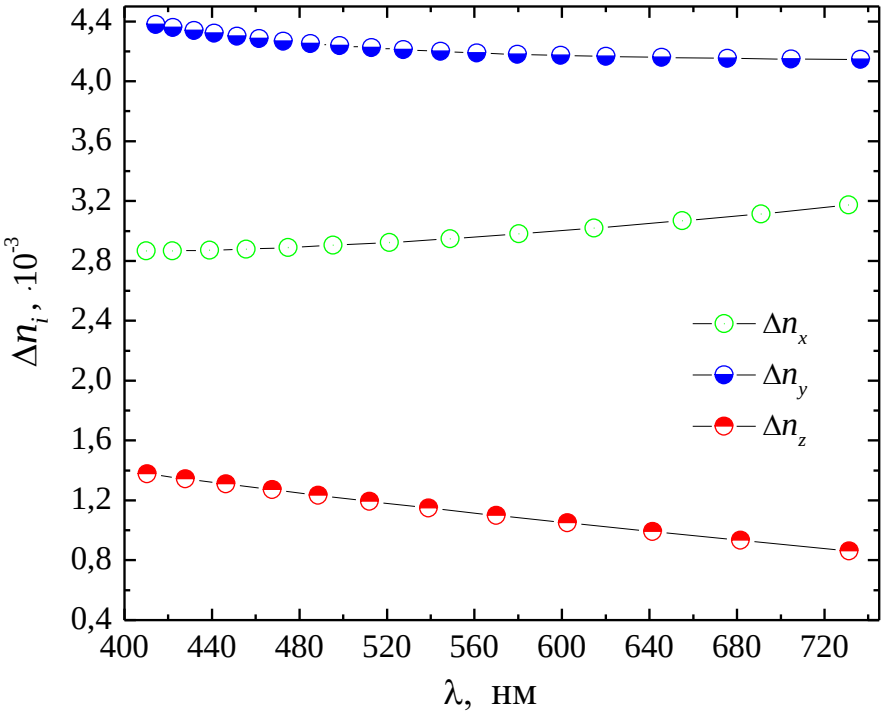


Рис. 3.9. Дисперсія двопроменезаломлення для кристала $K_{1,75}(NH_4)_{0,25}SO_4$ за кімнатної температури

Оскільки немає прямих феноменологічних співвідношень, що описують дисперсію двопроменезаломлення, ми використали формулу Зельмейєра для показників заломлення, виразивши при цьому двопроменезаломлення

$\Delta n_i = n_j - n_k$ через n_j та n_k. На основі отриманих параметричних залежностей було підібрано параметри для екстраполяції експериментальних кривих в ближню інфрачервону область та знайдено спектральну позицію λ_{IT} у досліджуваних кристалах КАС (рис. 3.10). Шуканий параметр λ_{IT} = 1350 ± 60 нм. Точність оцінювалася шляхом варіації, в межах стандартних відхилень, найбільш значущих параметрів у рівнянні 3.2, включаючи ефективні довжини хвиль $\lambda_{УФ,i}$.

Варто відзначити, що рівність $n_y(\lambda_{IT}) = n_x(\lambda_{IT})$ була також підтверджена за допомогою прямої екстраполяції кривих $n_x(\lambda)$ та $n_y(\lambda)$, однак з істотно нижчою точністю (λ_{IT} ~ 1400 ± 200 нм).

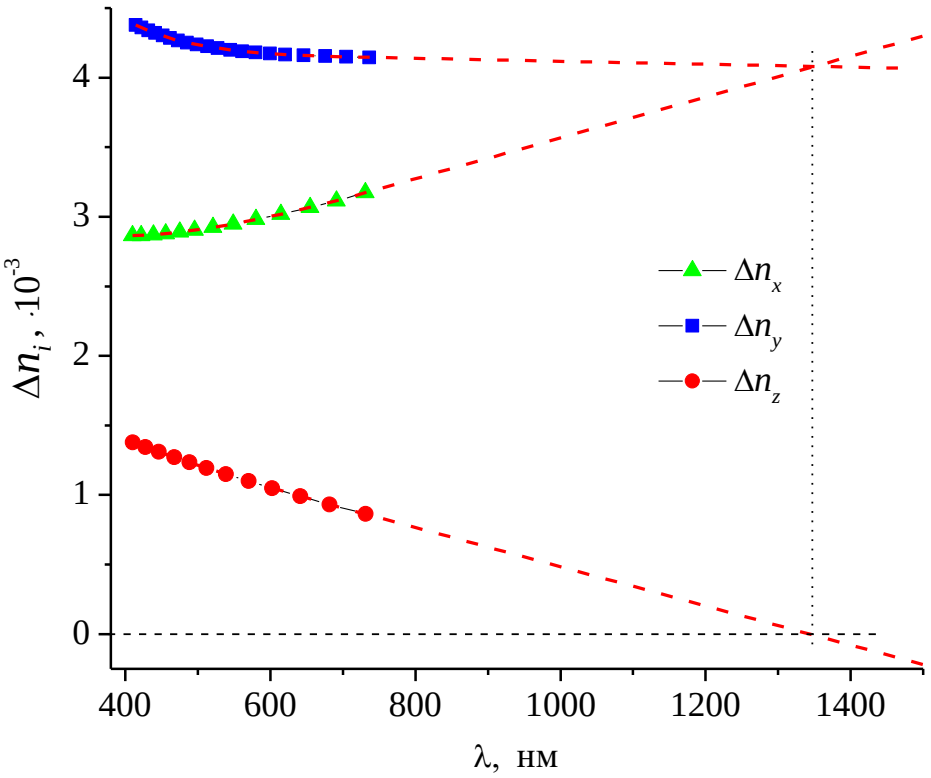


Рис. 3.10. Екстраполяція дисперсії двопроменезаломлення для кристалів $K_{1,75}(NH_4)_{0,25}SO_4$ в довгохвильову ділянку спектра

Таким чином, оптична індикатриса двовісного кристала КАС, яка має форму еліпсоїда ($n_z \neq n_y \neq n_x$), в ІТ набуває форму еліпсоїда обертання ($n_z \neq n_y = n_x$).

Зі симуляції можна побачити, що ІТ є наслідком конкуренції між внесками короткохвильового та довгохвильового осциляторів до показників заломлення. Варто відзначити, що обидві граничні сполуки з $x = 0$ і $x = 2$ у системі КАС не виявляють ІТ за кімнатної температури, як наслідок ІТ виникає лише через помірну (12,5 %) ізоморфну заміну K^+ на $(NH_4)^+$. У цьому відношенні, система КАС є подібною до $LiNb_{1-x}Ta_xO_3$, де невелике додавання ніобату літію до танталату також призводить до виникнення ІТ за кімнатної температури [129]. Нарешті, термостабільність та відсутність ФП у широкому інтервалі температур, включаючи кімнатну, роблять кристал $K_{1,75}(NH_4)_{0,25}SO_4$ хорошим 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.

3.2.4. Двопроменезаломлюючі властивості кристала $LiNaSO_4$

На рис. 3.11 показано спектральну залежність двопроменезаломлення, виміряну для кристала ЛНС за кімнатної температури. Подібно до $LiKSO_4$, дисперсія $\Delta n(\lambda)$ в ЛНС є додатною ($d(\Delta n)/d\lambda > 0$). Вона змінюється незначно в видимому діапазоні ($d(\Delta n)/d\lambda = 1{,}9\cdot10^{-6}$ для 400 нм, $1{,}2\cdot10^{-6}$ для 750 нм і $1{,}3\cdot10^{-6}$ в середньому). Варто зазначити, що ЛНС виявляє доволі високу оптичну анізотропію як для кристалів групи $ABSO_4$, лише $(NH_4)_2SO_4$ та β-$LiNH_4SO_4$ володіють ще більшою анізотропією [54, 130].

З метою порівняння загальних анізотропних характеристик кристалів обчислено середнє двопроменезаломлення $\overline{\Delta n} = (|\Delta n_x| + |\Delta n_y| + |\Delta n_z|)/3$ для ЛНС, $K_{1,75}(NH_4)_{0,25}SO_4$ та $LiKSO_4$ при 500 нм (див. дані [121, 120, 131]). Параметр $\overline{\Delta n}$ для ЛНС ($4{,}3\cdot10^{-3}$) лише трохи більший, ніж для $K_{1,75}(NH_4)_{0,25}SO_4$ ($2{,}8\cdot10^{-3}$) і більш ніж на порядок більший, ніж для $LiKSO_4$ ($0{,}4\cdot10^{-3}$). Ми вважаємо, що велика різниця в оптичному двопроменезаломленні структурно дуже близьких $LiNaSO_4$ та $LiKSO_4$ є

наслідком різних структурних анізотропій, зокрема їх істотно відмінних ДКО аніона.

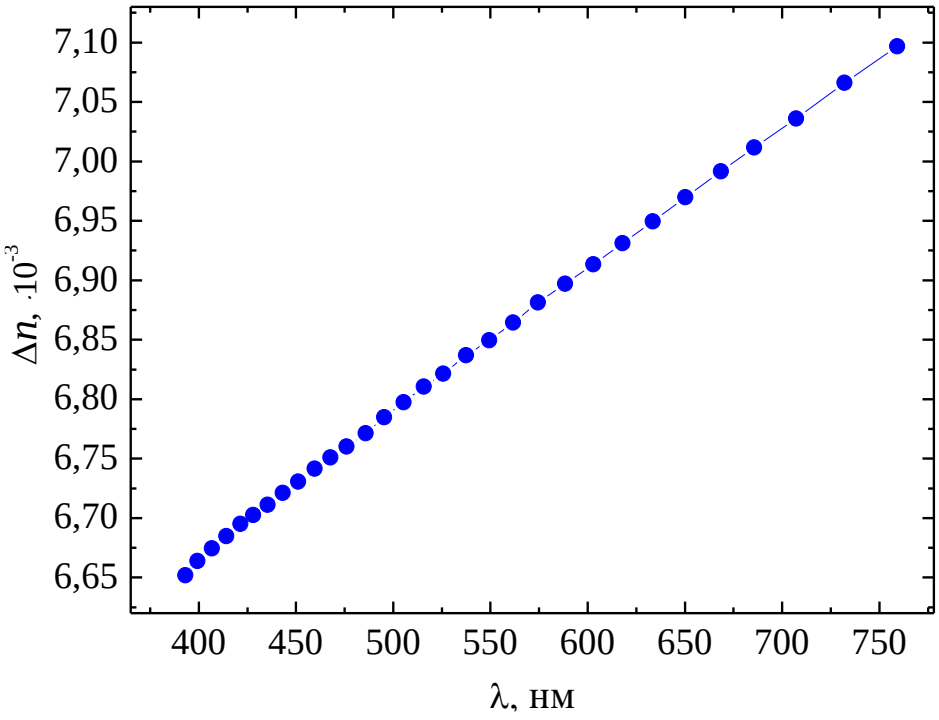


Рис. 3.11. Дисперсія двопроменезаломлення для кристала $LiNaSO_4$ за кімнатної температури

З іншого боку, відмінність двопроменезаломлення $LiNaSO_4$, $K_{1,75}(NH_4)_{0,25}SO_4$ та $LiKSO_4$ не може бути напряму пов'язана з анізотропіями в їх параметрах ґратки. Встановлено, що середні анізотропні відмінності Δa ($\Delta a = (|a-b|+|a-c|+|b-c|)/3$) параметрів ґратки для трьох кристалів взагалі не корелюють з відповідними значеннями $\overline{\Delta n}$. Важливим також є те, що припущення, яке співвідносить оптичну анізотропію та анізотропію ширини забороненої зони, також не справджується, про що можна судити з встановленої антикореляції параметрів $\overline{\Delta n}$ та параметрів ΔE_g.

З аналізу анізотропії кристала ЛНС можна відзначити, що внаслідок доволі великого абсолютного значення двопроменезаломлення, ймовірність існування оптично ізотропного стану в кристалі є дуже низькою, принаймні за нормальних умов.

3.2.5. Температурні зміни двопроменезаломлення кристала $K_{1,75}(NH_4)_{0,25}SO_4$

На рис. 3.12 наведено температурні залежності двопроменезаломлення для кристалів $K_{1,75}(NH_4)_{0,25}SO_4$ при довжині хвилі 500 нм. В напрямку z 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 напрямках x та y ($\partial\Delta n_x/\partial T \sim -1{,}2\cdot10^{-5}$ К$^{-1}$ і $\partial\Delta n_y/\partial T \sim -1{,}4\cdot10^{-5}$ К$^{-1}$). У цих напрямках зміни двопроменезаломлення виявляють нелінійний характер [132].

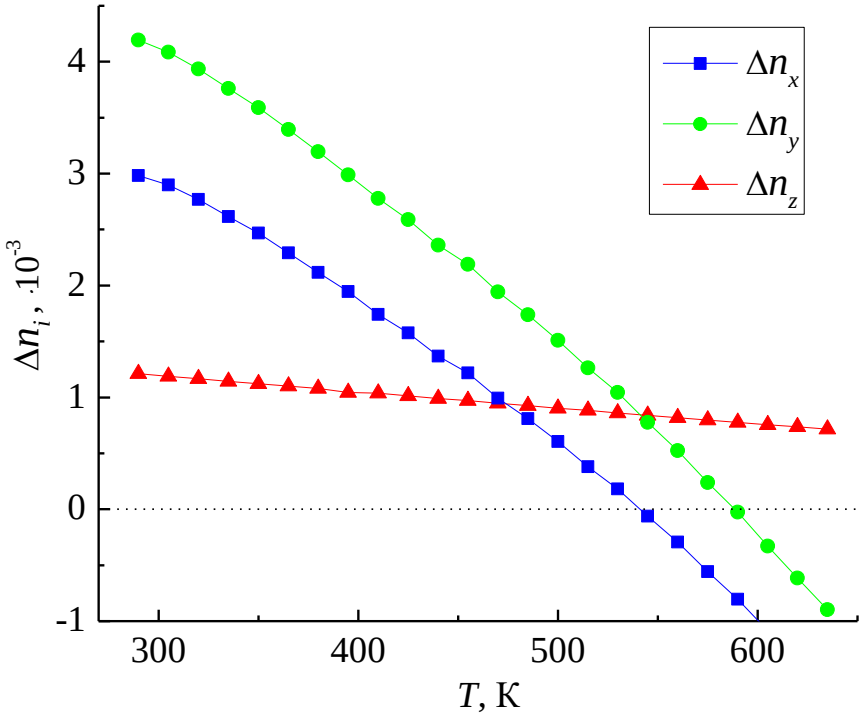


Рис. 3.12. Температурна залежність двопроменезаломлення для кристала $K_{1,75}(NH_4)_{0,25}SO_4$ для довжини хвилі 500 нм

Як видно з рис. 3.12, криві $\Delta n_{x,y}(T)$ проходять позначку «0» величини двопроменезаломлення, що свідчить про існування двох ізотропних точок у видимій ділянці спектра в кристалі $K_{1,75}(NH_4)_{0,25}SO_4$ в інтервалі температур 290–650 К. Ці ІТ спостерігаються за температур $T_{01} \approx 541$ К (ІТ І) і $T_{02} \approx 589$ К (ІТ ІІ) і відповідають значенням $\Delta n_x = 0$ ($n_z = n_y$) і $\Delta n_y = 0$ ($n_z = n_x$), відповідно.

Важливо відзначити, що проходження другої точки ІЗД означає, що кристал зазнає перехід від оптично додатного до оптично від'ємного.

Подібний характер температурної зміни двопроменезаломлення раніше отримано для ізоморфного кристала K_2SO_4 [133]. Хід кривої $\Delta n_z(T)$ практично збігається для обох кристалів, тоді як спадання кривих $\Delta n_x(T)$ і $\Delta n_y(T)$ для K_2SO_4 відбувається дещо повільніше ($\partial \Delta n_{x,y}/\partial T \sim -0{,}9 \cdot 10^{-5}\,К^{-1}$). Це означає, що ізотропні точки в кристалі $K_{1,75}(NH_4)_{0,25}SO_4$ виникають за нижчих температур, ніж в K_2SO_4: перша ІТ є зміщена в бік нижчих температур на ~ 76 К; друга ІТ – зміщена на ~ 117 К.

3.2.6. Температурні зміни двопроменезаломлення кристала $LiNaSO_4$

На рис. 3.13 зображено температурно-спектральні залежності $\Delta n(\lambda, T)$ для кристалів ЛНС [121]. Бачимо, що оптична анізотропія зменшується зі зростанням температури. Усереднення даних, доступних для різних довжин хвиль (див. табл. 3.5), свідчить про те, що дисперсійні зміни $\Delta n(\lambda, T)$ також зменшуються з підвищенням температури.

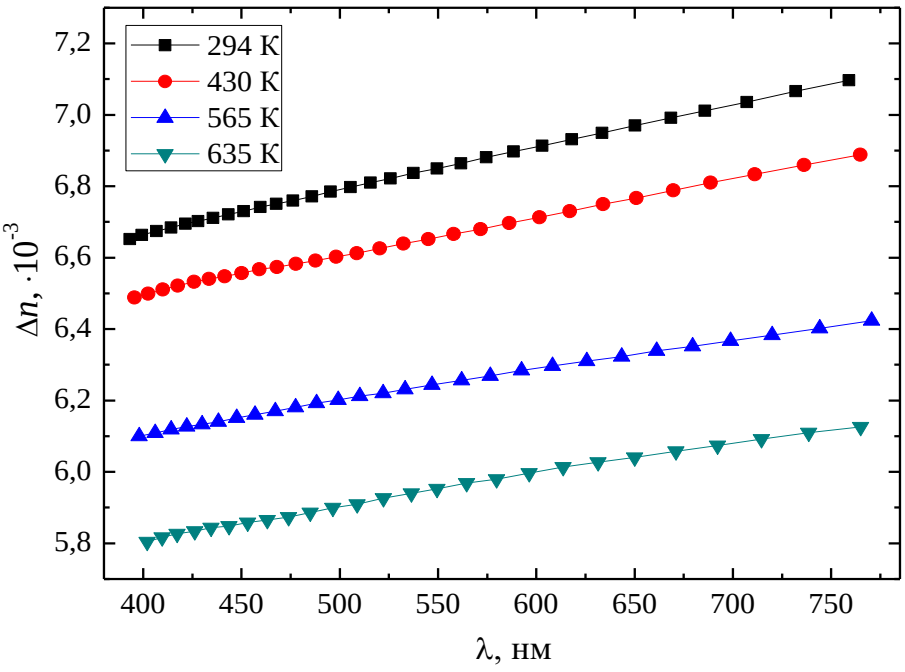


Рис. 3.13. Спектральні залежності двопроменезаломлення $\Delta n(\lambda)$ для кристала $LiNaSO_4$, отримані для різних температур: 294, 430, 565 і 635 К

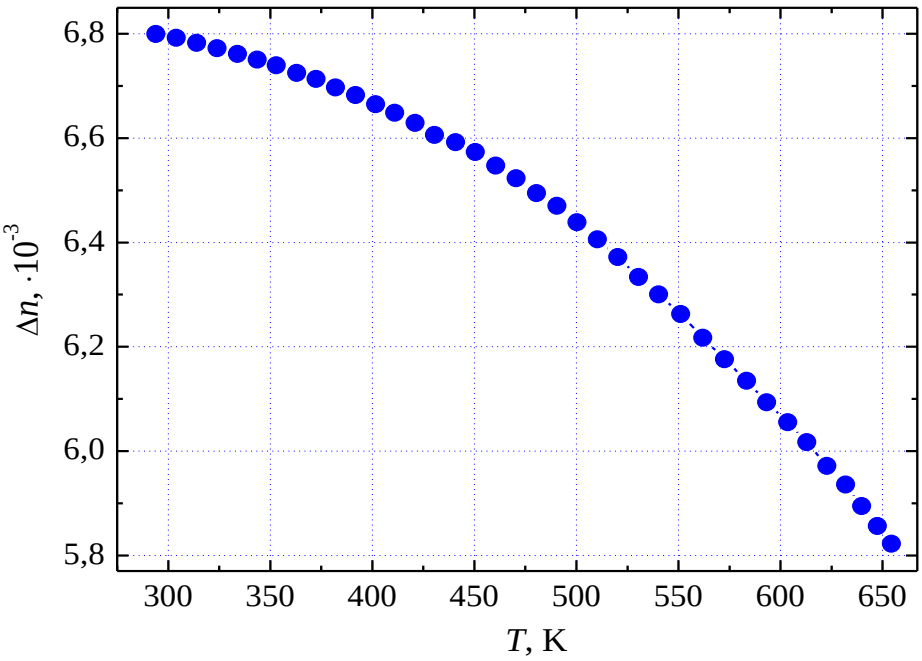


Рис. 3.14. Температурна залежність двопроменезаломлення $\Delta n(T)$ для кристала $LiNaSO_4$ для довжини хвилі 500 нм

Як видно з рис. 3.13, температурна залежність $\Delta n(\lambda, T)$, отримана за фіксованої довжини хвилі ($\lambda = 500$ нм), є нелінійною. ЇЇ кількісні характеристики також наведені в табл. 3.5. Варто відзначити те, що Δn_i ізоморфного до ЛНС кристала $LiKSO_4$, зростає зі зростанням температури [131], тоді як поведінка ЛНС є протилежною. Природньо припустити, що зменшення оптичної анізотропії за вищих температур є загальною тенденцією, зумовленою тим, що структура ЛНС поступово перетворюється в кубічну, характерну для високотемпературної α-фази. У зв'язку з цим варто відмітити, що ізотропна точка, яка спостерігається в $LiKSO_4$, зміщується від 240 до 360 нм у широкому температурному інтервалі (180–420 К [131]). Таким чином, можна зробити висновок, що ізотропний стан в ЛНС, якщо такий існує, слід шукати за істотно вищих температур у короткохвильовій ділянці спектра. Очевидно, що ця гіпотетична ІТ не має практичного значення за таких умов. Більше того, явище взагалі може бути відсутнє через наявність фазового переходу $\beta \rightarrow \alpha$ за температури ~ 788 К [56].

Таблиця 3.5

Характеристики температурної та спектральної залежностей двопроменезаломлення $\Delta n(\lambda, T)$ для кристалів $LiNaSO_4$

Температура, К	$d(\Delta n)/dT$, 10^{-5} К$^{-1}$ (при λ = 500 нм)	$d(\Delta n)/d\lambda$, 10^{-6} нм$^{-1}$		
		λ = 400 нм	λ = 550 нм	λ = 750 нм
294	–0,7	1,70	1,12	1,14
430	–1,9	1,53	1,06	1,01
565	–3,9	1,13	0,87	0,81
635	–4,8	1,70	1,01	0,66

Результати та висновки до розділу 3

1. Вирощено кристали $K_{1,75}(NH_4)_{0,25}SO_4$ та $LiNaSO_4$. Визначено кристалічну структуру сполуки $K_{1,75}(NH_4)_{0,25}SO_4$ як укладання тетраедрів $[SO_4]^{2-}$, що знаходяться у вузлах аніонної підґратки, де атоми катіонів знаходяться в пустотах між атомами аніонів.

2. Встановлено, що ДКО аніонів сполуки $K_{1,75}(NH_4)_{0,25}SO_4$ має форму гексагонального аналога кубооктаедра, а для аніонів кристала $LiNaSO_4$, пов'язаних з атомами S1 і S2 ДКО має вигляд дефектних гексагональних аналогів куботаедрів, тоді як для аніонів, що відповідають атомам S3 – деформованої гексагональної призми з додатковими аніонами, розташованими навпроти базисних граней. Атоми Li та Na займають відповідно тетраедричні та октаедричні порожнини в межах оточення.

3. Проведено спектральні та температурні дослідження показників заломлення n_i і двопроменезаломлення Δn_i кристалів $LiNaSO_4$ та $K_{1,75}(NH_4)_{0,25}SO_4$. Встановлено, що монокристали $K_{1,75}(NH_4)_{0,25}SO_4$ оптично додатні та володіють нормальною дисперсією показників заломлення. Заміна $K \rightarrow NH_4$ збільшує абсолютне значення та дисперсію n_y. Виявлено зміщення положень ефективних УФ осциляторів у короткохвильову ділянку спектра та збільшення сили цих осциляторів.

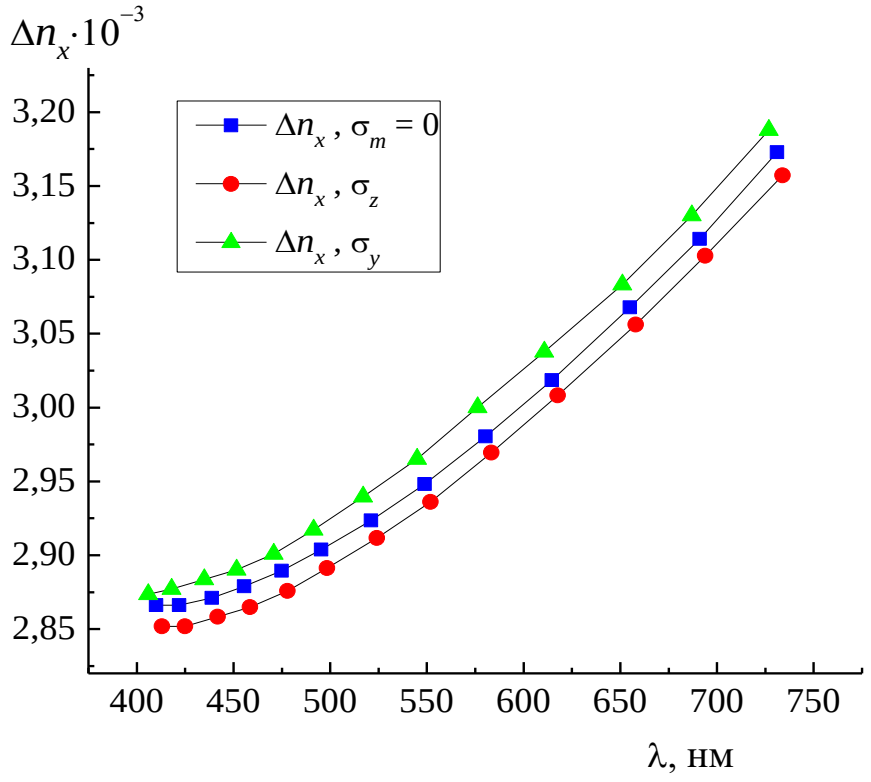
4. Встановлено, що для кристала $K_{1,75}(NH_4)_{0,25}SO_4$ дисперсія двопроменезаломлення $\Delta n_{y,z}$ є від'ємною, а Δn_x – додатною, що призводить до існування ізотропної точки на довжині хвилі $\lambda_{IT} = 1350 \pm 60$ нм за кімнатної температури, що відповідає рівності $n_x = n_y$ або $\Delta n_z = 0$.

5. З'ясовано, що катіонна заміна $K^+ \rightarrow Na^+$ ($LiKSO_4 \rightarrow LiNaSO_4$) в системі $ABSO_4$ значно збільшує показники заломлення та Δn_i (більше ніж на порядок) порівняно зі замінами $K^+ \rightarrow Rb^+$ і $K^+ \rightarrow (NH_4)^+$. Показано, що висока оптична анізотропія кристала ЛНС може бути пов'язана з асиметрією, виявленою у ДКО його структури.

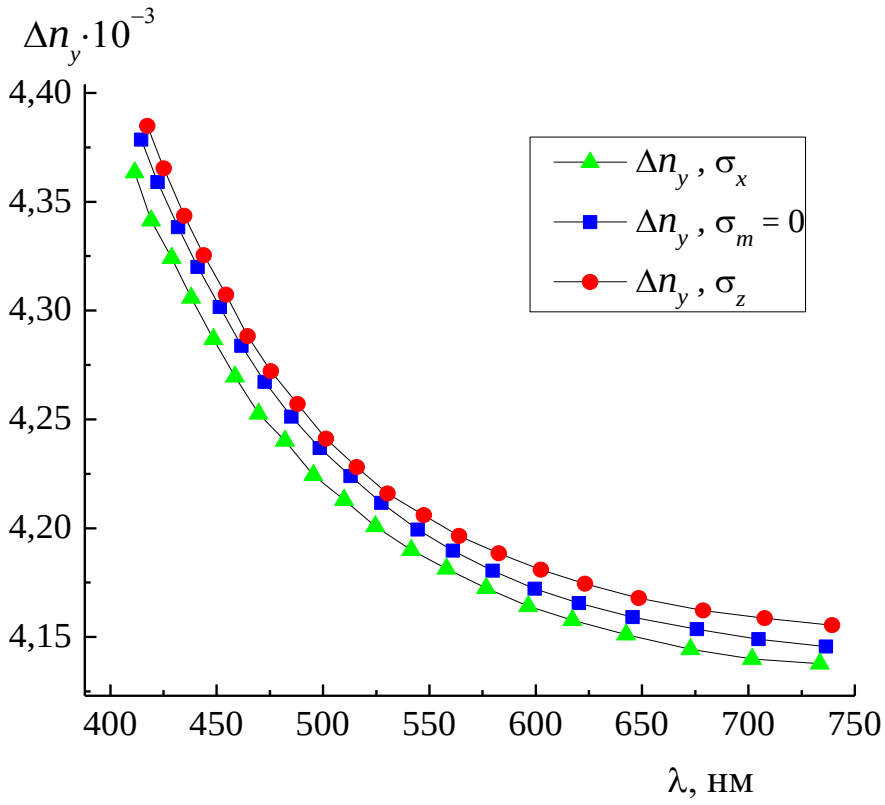
РОЗДІЛ 4
ВПЛИВ ОДНОВІСНИХ ТИСКІВ НА РЕФРАКТИВНІ ПАРАМЕТРИ КРИСТАЛІВ ГРУПИ $ABSO_4$

4.1. Баричні зміни двопроменезаломлення кристала $K_{1,75}(NH_4)_{0,25}SO_4$

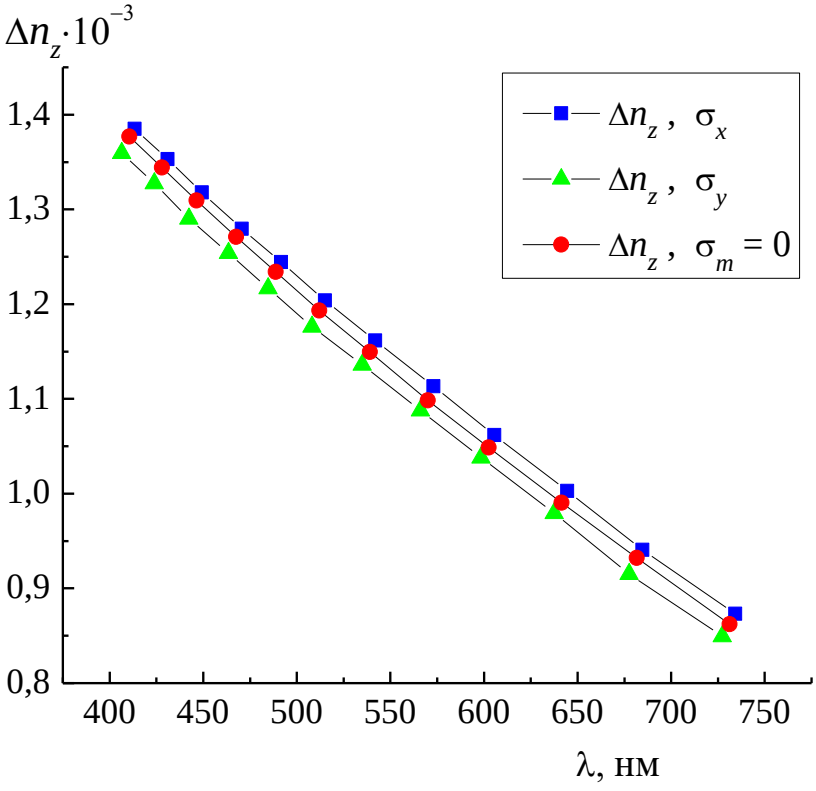
Дисперсію двопроменезаломлення для кристалів $K_{1,75}(NH_4)_{0,25}SO_4$ під дією одновісних тисків показано на рис. 4.1 [134]. Видно, що дані кристали чутливі до прикладених напружень: $\delta(\Delta n_x) = 1{,}3\cdot10^{-5}$ і $-1{,}5\cdot10^{-5}$ для 450 нм і $\delta(\Delta n_x) = 3{,}4\cdot10^{-5}$ і $-1{,}6\cdot10^{-5}$ для 700 нм (для σ_z = 150 бар і σ_y = 150 бар, відповідно); $\delta(\Delta n_z) = 1{,}5\cdot10^{-5}$ і $-2{,}4\cdot10^{-5}$ для 450 нм і $\delta(\Delta n_z) = 1{,}3\cdot10^{-5}$ і $-2{,}0\cdot10^{-5}$ для 700 нм (σ_x = 150 бар і σ_y = 150 бар, відповідно); $\delta(\Delta n_y) = 1{,}0\cdot10^{-5}$ і $-2{,}4\cdot10^{-5}$ для 450 нм і $\delta(\Delta n_y) = 1{,}0\cdot10^{-5}$ і $-0{,}9\cdot10^{-5}$ для 700 нм (σ_z = 150 бар і σ_x = 150 бар, відповідно). Зміни дисперсії Δn_i наведено в табл. 4.1. За нашими розрахунками зміщення ізотропної точки при дії тиску повинно відбуватися зі швидкістю $d\lambda_0/d\sigma \approx 0{,}2$ нм·бар$^{-1}$.



а)



б)



в)

Рис. 4.1. Дисперсія двопроменезаломлення кристала $K_{1,75}(NH_4)_{0,25}SO_4$ для напрямків поширення світла *x* (а), *y* (б) та *z* (в) за кімнатної температури для різних напрямків стискання (150 бар)

Таблиця 4.1

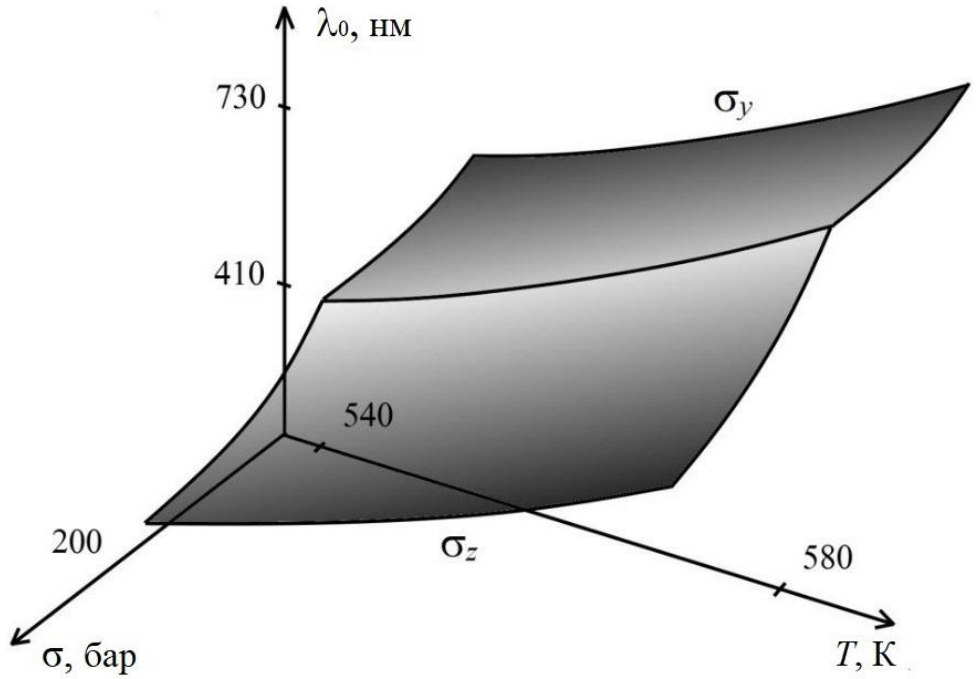
Дисперсійні зміни двопроменезаломлення кристалів $K_{1,75}(NH_4)_{0,25}SO_4$ за кімнатної температури для різних напрямків стиснення

Довжина хвилі λ, нм	Напрям поширення світла	$-d\Delta n_i/d\lambda, \cdot 10^{-6}$ нм$^{-1}$, σ_i = 150 бар			
		$\sigma_m = 0$	σ_x	σ_y	σ_z
400	*x*	–0,15	–	–0,12	–0,35
	y	2,40	2,26	–	2,46
	z	1,89	1,76	1,90	–
700	*x*	–1,35	–	–1,35	–1,44
	y	0,10	0,11	–	0,12
	z	1,47	1,46	1,40	–

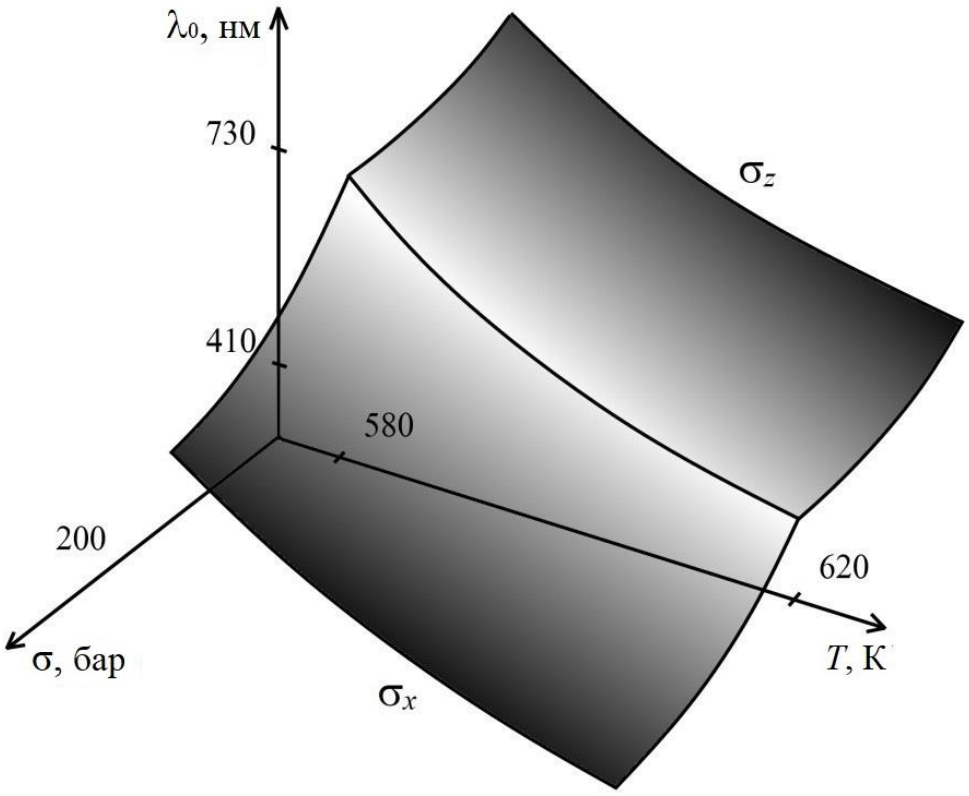
Для кристала $K_{1,75}(NH_4)_{0,25}SO_4$ виявлено характерну для багатьох монокристалів типу A_2BX_4 [133] властивість: дія одновісних напружень уздовж взаємно перпендикулярних напрямків призводить до різних значень і знаків зміни двопроменезаломлення. У випадку кристала $K_{1,75}(NH_4)_{0,25}SO_4$ одновісний тиск уздовж осі *x* спричиняє збільшення Δn_z і зменшення Δn_y, тиск вздовж осі *z* – до збільшення Δn_y і зменшення Δn_x, а тиск уздовж осі *y* – до збільшення Δn_x і зменшення Δn_z.

З аналізу температурних, спектральних і баричних залежностей Δn_i можна зробити висновок, що при одновісному стисканні кристала уздовж осі *z* ІТ I зсувається в короткохвильову ділянку спектра. Одновісний тиск уздовж осі *y* зміщує її в довгохвильову ділянку спектра. Аналогічно ІТ II зміщається в короткохвильову ділянку спектра при дії тиску.

На рис. 4.2 наведені температурно-спектрально-баричні діаграми ізотропного стану кристала $K_{1,75}(NH_4)_{0,25}SO_4$. Дані діаграми дають можливість знайти співвідношення між деформаціями оптичної індикатриси,



а)



б)

Рис. 4.2. Температурно-спектрально-баричні діаграми ізотропних точок ІТ I (а) та ІТ II (б) кристала $K_{1,75}(NH_4)_{0,25}SO_4$

обумовленими змінами температури при сталому тиску σ_m та довжині хвилі λ_{0i}, змінами одновісного тиску за сталої температури T та довжині хвилі λ, а також деформаціями, зумовленими змінами довжини хвилі за сталої температури T і одновісному тиску σ_m [5]:

$$\int_{\sigma_1}^{\sigma_2} \frac{\partial\left[d(\sigma,T)\cdot\Delta n_x(\sigma,\lambda_{01},T_1)\right]}{\partial\sigma}d\sigma = \int_{\lambda_{02}}^{\lambda_{01}} \frac{\partial\left[d(\sigma,T)\cdot\Delta n_x(\sigma_2,T_1,\lambda_{02})\right]}{\partial\lambda}d\lambda = \int_{T_1}^{T_2} \frac{\partial\left[d(\sigma,T)\cdot\Delta n_x(\sigma_2,T_2,\lambda_{02})\right]}{\partial T}dT, \quad (4.6)$$

де точки (T_1, λ_{01}, σ_1) і (T_2, λ_{02}, σ_2) відповідають двом довільним точкам узагальненої температурно-спектрально-баричної діаграми ізотропних точок досліджуваного кристала. З допомогою цих діаграм можна однозначно визначити положення ІТ кристала $K_{1,75}(NH_4)_{0,25}SO_4$ в певних температурному, спектральному і баричному діапазонах, що може мати практичне значення у випадку використання даного кристала як кристалооптичного сенсора температури або тиску.

Барична залежність двопроменезаломлення (рис. 4.3) для $K_{1,75}(NH_4)_{0,25}SO_4$ має майже лінійний характер. Як видно з рисунка, стискання σ_x призводить до зменшення Δn_z. Шляхом екстраполяції встановлено, що $\Delta n_z = 0$ буде спостерігатись при тиску $\sigma_x \approx 8{,}3$ кбар. Тобто при такому напруженні, в кристалі буде виникати нова псевдо-ІТ. Крім того, видно, що одночасне прикладання одновісних тисків σ_x і σ_y може привести до рівності $\Delta n_y = \Delta n_x$. Оскільки для досліджуваних кристалів справедливим є співвідношення між показниками заломлення $n_z > n_y > n_x$, то з рівності $\Delta n_y = \Delta n_x$ можна записати

$$n_z - n_x, = n_z - n_y, \text{ або } n_x = n_y \text{ чи } \Delta n_z = 0.$$

Останній вираз відповідає виникненню ІТ. Шляхом екстраполяції кривих $\Delta n_z\,(\lambda, \sigma)$ встановлено, що така рівність буде спостерігатись при тисках $\sigma_x = \sigma_y \approx 7{,}5$ кбар. Аналогічно, одночасна дія одновісних тисків

$\sigma_x = \sigma_z \approx 10{,}5$ кбар може привести до появи ще однієї псевдоізотропної точки $\Delta n_x = \Delta n_z$ або $\Delta n_y = 0$ [135].

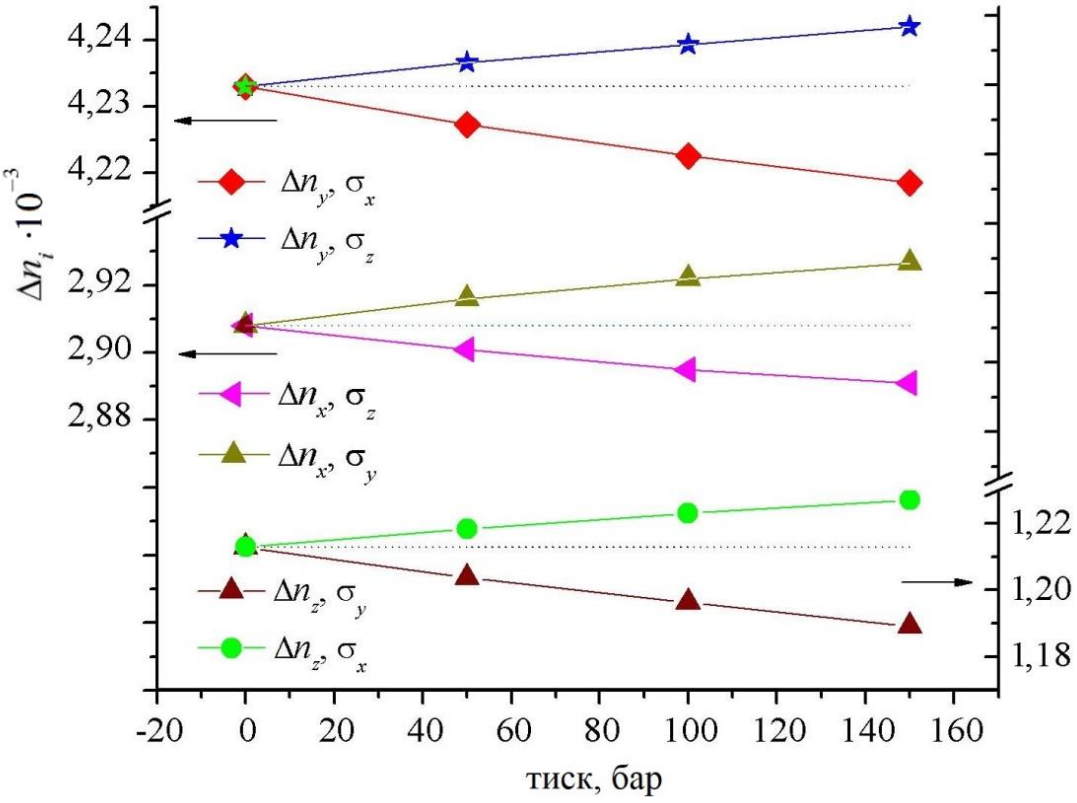


Рис. 4.3. Барична залежність двопроменезаломлення в кристалі $K_{1,75}(NH_4)_{0,25}SO_4$ для $\lambda = 500$ нм за кімнатної температури

Ці значення можуть бути також отримані шляхом розв'язання рівнянь

$$\Delta n_x\,(\sigma_x = 0) + b_1\sigma_x = \Delta n_y\,(\sigma_y = 0) - b_2\sigma_y\,,$$

$$\Delta n_y\,(\sigma_y = 0) - b_1\sigma_y = \Delta n_x\,(\sigma_x = 0) + b_2\sigma_x\,. \qquad (4.7)$$

Варто зазначити, що подібна ситуація була виявлена для ізоморфних кристалів $(NH_4)_2SO_4$. Для останніх рівність $\Delta n_x = \Delta n_y \approx 1{,}076\cdot10^{-2}$, яка відповідає ізотропній точці в кристалі ($\Delta n_z = 0$), досягається при тисках $\sigma_y = \sigma_x \approx 560$ бар [54].

4.2. Двопроменезаломлюючі властивості кристала $LiNaSO_4$ в умовах одновісних тисків

На рис. 4.4 показані спектральні залежності двопроменезаломлення, виміряні для кристала ЛНС за кімнатної температури. Тут центральна лінія відображає механічно вільний зразок, а верхня та нижня – зразки, навантажені одновісними тисками паралельно і перпендикулярно до оптичної осі.

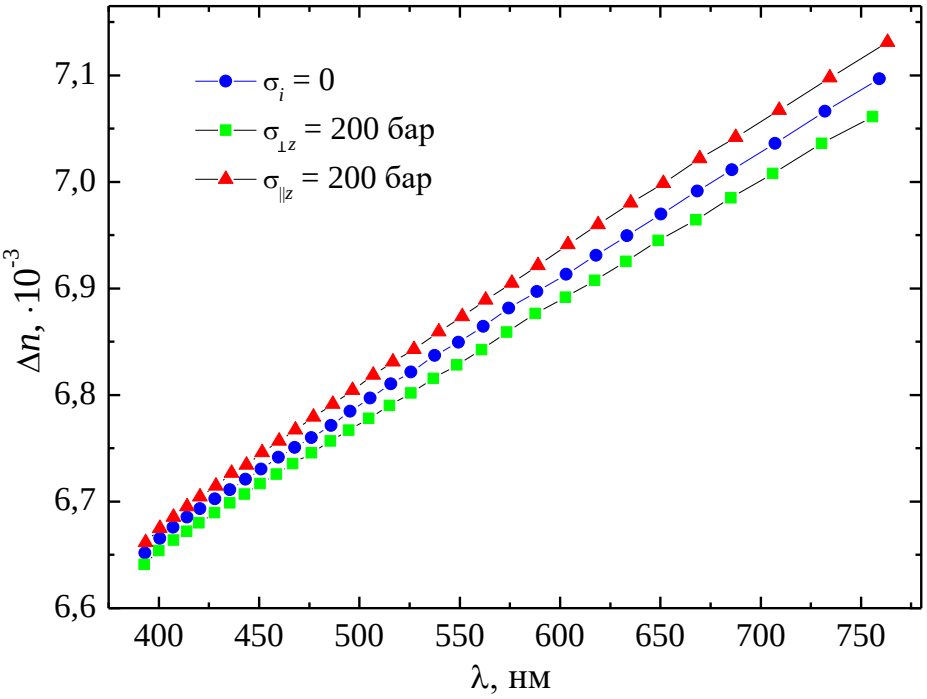


Рис. 4.4. Дисперсії двопроменезаломлення $\Delta n(\lambda)$, отримані при різних одновісних напруженнях для кристала $LiNaSO_4$ за кімнатної температури

Як видно з рис. 4.4, одновісні тиски, спрямовані паралельно та перпендикулярно до осі z кристала ЛНС, приводять до змін двопроменезаломлення, які практично однакові за величиною, але протилежні за знаками [121]. Варто відзначити, що збільшення (або зменшення) оптичної анізотропії, що спостерігається під дією механічного тиску, прикладеному паралельно (або перпендикулярно) до оптичної осі, також є характерним для одновісних кристалів $LiKSO_4$ [125]. Дисперсійний

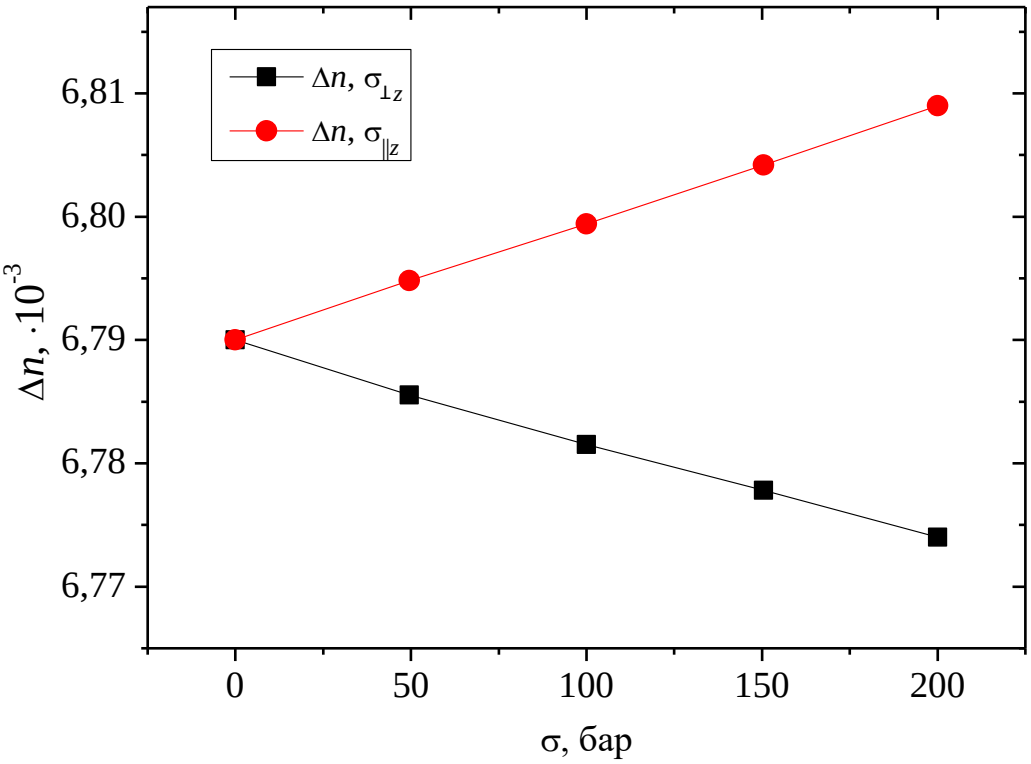


Рис. 4.5. Барична залежність двопроменезаломлення $LiNaSO_4$ $\Delta n(\sigma)$ для різних напрямків тиску, встановлена для довжині хвилі λ = 500 нм за кімнатної температури (T = 294 К)

Таблиця 4.2

Характеристики баричних змін дисперсії двопроменезаломлення $\Delta n(\lambda)$ для кристала $LiNaSO_4$ за температури T = 294 К

Довжина хвилі λ, нм	Напрям поширення Світла i	$-d(\Delta n)/d\lambda$, 10^{-6} нм$^{-1}$ (σ_i = 200 бар)			
		$\sigma_m = 0$	σ_x	σ_y	σ_z
400	x	1,70	–	1,56	1,72
	y		1,56	–	
550	x	1,12	–	1,11	1,27
	y		1,11	–	
750	x	1,14	–	1,02	1,16
	y		1,02	–	

ефект у відповідній кривій $\Delta n(\lambda)$ для ЛНС послаблюється під впливом напруження $\sigma \perp z$ та посилюється в протилежному випадку $\sigma \parallel z$ (див. табл. 4.2). З рис. 4.5 бачимо, що баричні залежності двопроменезаломлення $\Delta n(\sigma)$ практично лінійні. Порівняння з кристалами $(NH_4)_2SO_4$ [54] та $RbKSO_4$ [50] показує, що двопроменезаломлення ЛНС майже на порядок менш чутливі до механічних тисків.

4.3. П'єзооптичні властивості кристала $K_{1,75}(NH_4)_{0,25}SO_4$

Використовуючи індуковані одновісними тисками зміни двопроменезаломлення та застосовуючи відомі формули

$$\pi_{im}^0 = \frac{2\delta\Delta n_i}{\sigma_m} - 2\Delta n_i s_{im}, \qquad (4.8)$$

і відому методику [102], розраховано дисперсійні залежності ПОК досліджуваного кристала (рис. 4.6). Тут $\delta\Delta n_i$ – індукована зміна двопроменезаломлення для напрямку поширення світла вздовж кристалографічної осі i та тиску на зразок вздовж осі m. Другий доданок враховує зміну розмірів зразка вздовж осі i, s_{im} – коефіцієнт пружної піддатливості.

З рис. 4.6 видно, що за кімнатної температури коефіцієнти π_{im}^0 володіють незначною дисперсійною залежністю, при цьому характер дисперсії $d\pi_{im}^0 / d\lambda < 0$ відповідає дисперсії показників заломлення $dn_i/d\lambda < 0$ (табл. 4.3). Найбільш спектрально залежною є константа π_{21}^0, тоді як константи π_{12}^0 і π_{13}^0 дуже слабо змінюються в досліджуваному спектральному діапазоні. Різні знаки і спектральні зміни π_{im}^0 вказують на те, що вплив одновісного механічного тиску уздовж кристалофізичних осей x, y і z призводить до різного характеру зміни індукованого двопроменезаломлення кристала $K_{1,75}(NH_4)_{0,25}SO_4$. Значення ПОК дуже важливе при аналізі баричних зміщень ізотропних точок в кристалі.

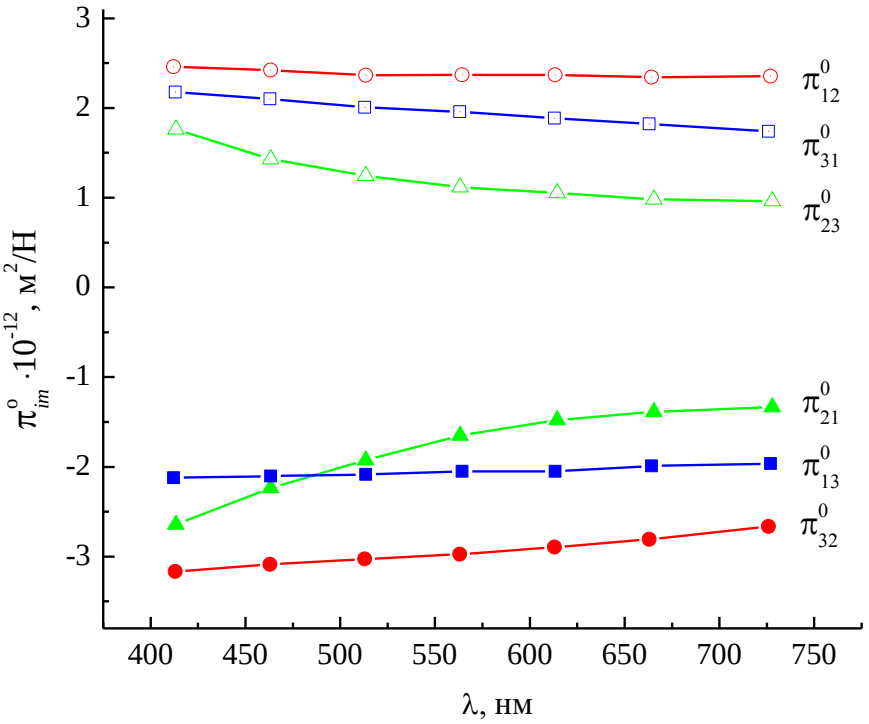


Рис. 4.6. Спектральні залежності комбінованих п'єзооптичних коефіцієнтів кристалів $K_{1,75}(NH_4)_{0,25}SO_4$ за кімнатної температури

Так для ІТ І при стисненні вздовж напрямку z можна записати:

$$\frac{d\Delta n_x}{d\sigma_z} = \pi^0_{13} = \frac{1}{2}(n_z^3\pi_{33} - n_y^3\pi_{23}) + s_{13}(n_y - n_z), \qquad (4.9)$$

а при стисненні вздовж напрямку y:

$$\frac{d\Delta n_x}{d\sigma_y} = \pi^0_{12} = \frac{1}{2}(n_y^3\pi_{22} - n_z^3\pi_{32}) + s_{12}(n_z - n_y). \qquad (4.10)$$

Таблиця 4.3

Дисперсійні зміни комбінованих п'єзооптичних коефіцієнтів $\left(\frac{d\pi^0_{im}}{d\lambda},\ 10^{-16}\ \frac{\text{м}^2}{\text{Н}\cdot\text{нм}}\right)$ кристала $K_{1,75}(NH_4)_{0,25}SO_4$ за кімнатної температури

Довжина хвилі λ, нм	$\frac{d\pi^0_{12}}{d\lambda}$	$\frac{d\pi^0_{13}}{d\lambda}$	$\frac{d\pi^0_{21}}{d\lambda}$	$\frac{d\pi^0_{23}}{d\lambda}$	$\frac{d\pi^0_{31}}{d\lambda}$	$\frac{d\pi^0_{32}}{d\lambda}$
450	–8,7	3,6	74	–55,2	–16,2	14,3
700	0,6	5,8	11,2	–5,6	–13,2	21,6

Відповідні міркування вірні й для ІТ II, яка виникає вздовж напрямку *y*. При одновісному стисненні вздовж осі *x* зміщення ІТ II в короткохвильову ділянку спектра визначатиметься великими змінами показників заломлення n_y під дією σ_x, тоді як при одновісному стисненні вздовж осі *z* зміщення ІТ в довгохвильову ділянку спектра визначатиметься великими змінами показників заломлення n_y під впливом σ_z.

4.4. П'єзооптичні властивості кристала $LiNaSO_4$

На рис. 4.7 наведено дисперсію ПОК для кристала ЛНС.

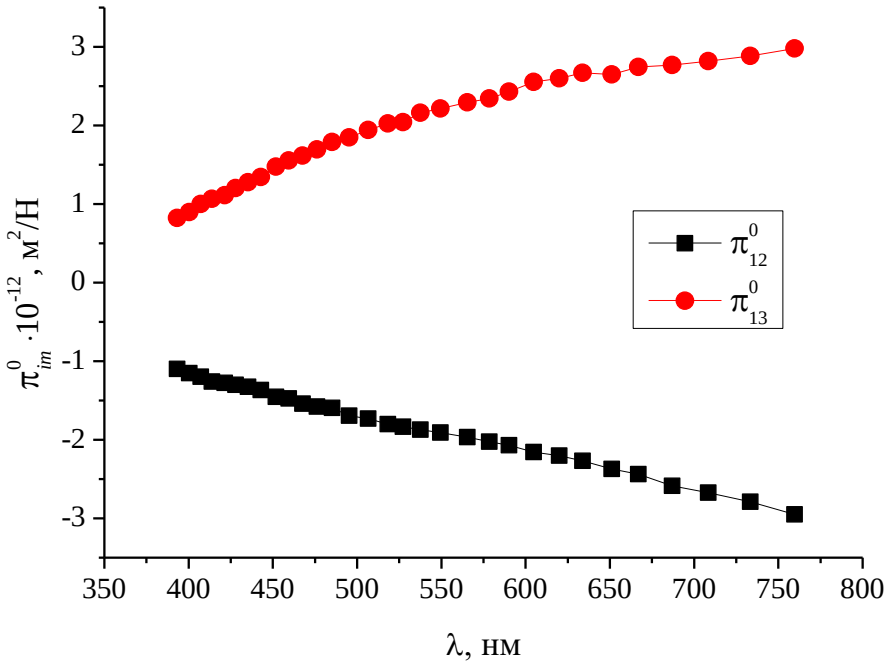


Рис. 4.7. Спектральні залежності комбінованих п'єзооптичних коефіцієнтів кристалів ЛНС за кімнатної температури

Бачимо, що за кімнатної температури коефіцієнти π^0_{im} характеризуються незначною дисперсійною залежністю, при цьому дисперсія π^0_{13} є від'ємною, а π^0_{12} – додатною. Дисперсійна зміна комбінованої ПОК π^0_{13} становить $12{,}9\cdot10^{-15}$ для 400 нм та $2{,}2\cdot10^{-15}$ для 700, а π^0_{12} – $-7{,}1\cdot10^{-15}$ та $-4{,}8\cdot10^{-15}$ для 400 і 700 нм, відповідно.

Різні знаки і спектральні зміни π_{im}^0 вказують на те, що вплив одновісного механічного тиску вздовж кристалофізичних осей $x = y$ і z призводить до різного характеру змін індукованого двопроменезаломлення кристала.

За своїм характером дисперсійні зміни ПОК π_{12}^0 і π_{13}^0 кристала ЛНС є подібними до відповідних для кристала α-$LiNH_4SO_4$ [136], однак самі коефіцієнти сильно різняться за значенням: усереднене значення $\pi_{12}^0 = 5{,}6$ Бр для α-$LiNH_4SO_4$, тоді як для ЛНС $\pi_{12}^0 = -2{,}1$ Бр, $\pi_{13}^0 = -5{,}8$ Бр для α-$LiNH_4SO_4$ і $\pi_{13}^0 = 2{,}2$ Бр для ЛНС.

4.5. Пристрій для дослідження оптичної якості монокристала

Під час приготування зразків для вимірювань потрібно було вирішувати завдання встановлення найоднорідніших ділянок кристалічних зразків, яка є надважливою для високоточних вимірювань двопроменезаломлення. Для цього було розроблено корисну модель пристрою для дослідження оптичної якості монокристала [137].

Раніше запропоновано пристрій для вимірювання неоднорідностей двопроменезаломлення, що містить джерело монохроматичного світла, поляризатор, компенсатор, аналізатор і реєстратор [138]. Недоліком цього пристрою є низька точність вимірювань, зумовлена використанням компенсатора, а також складність налаштування пристрою.

Найближчим за технічною сутністю до запропонованого є пристрій для вимірювання неоднорідностей двопроменезаломлення у кристалах, що містить оптично зв’язані джерело монохроматичного світла, поляризатор, оптичний клин, аналізатор і реєстратор [139]. Оптичний клин виготовлено з оптично неактивного одновісного кристала з оптичною віссю, орієнтованою під кутом до грані клину. Величину Δn_i вимірюють за величиною вигинів інтерференційних смуг, які утворюються під час проходження монохроматичного світла через таку систему.

Недоліком вказаного пристрою є те, що за його допомогою вимірюють лише величини відносних змін Δn_i. Крім того, суттєвим недоліком є складність юстування та необхідність спеціальної обробки поверхні досліджуваного кристала і, як наслідок, неможливість використання такого пристрою у промислових умовах для швидкого та точного визначення ступеня досконалості кристала.

Завдянням було удосконалення пристрою для вимірювання неоднорідностей Δn_i у кристалах шляхом уведення додаткових елементів, що дасть змогу визначати абсолютні значення оптичної неоднорідності, підвищити інформативність щодо якості кристала, а також спростити роботу пристрою.

Поставлене завдання досягається тим, що у пристрій 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.

Суттєвими відмінностями від прототипу є:

1) використання лазера як джерела світла;
2) використання розсіювальної пластинки, що дає змогу визначати розподіл оптичної неоднорідності за коноскопічними фігурами, а також спростити роботу пристрою;
3) використання скануючого столика, що дає змогу підвищити інформативність щодо оптичної якості кристала та виміряти неоднорідності двопроменезаломлення в будь-якій точці кристала.

Конструкція пристрою забезпечує можливість визначення кількісних значень оптичної неоднорідності в одиницях розмірностей показників заломлення, підвищення інформативності та спрощення роботи пристрою.

Площини поляризації поляризатора й аналізатора є взаємно перпендикулярними. Оптична вісь досліджуваного зразка орієнтована

паралельно до оптичної осі системи. Розсіювальна пластинка впритул прикладена до досліджуваного зразка.

Пристрій складається з послідовно розташованих на оптичній осі лазера 1, поляризатора 2, розсіювальної пластинки 3, досліджуваного зразка 4, розташованого на скануючому столику 5, аналізатора 6 та екрану з відліковою міліметровою шкалою як реєстратора (рис. 4.8).

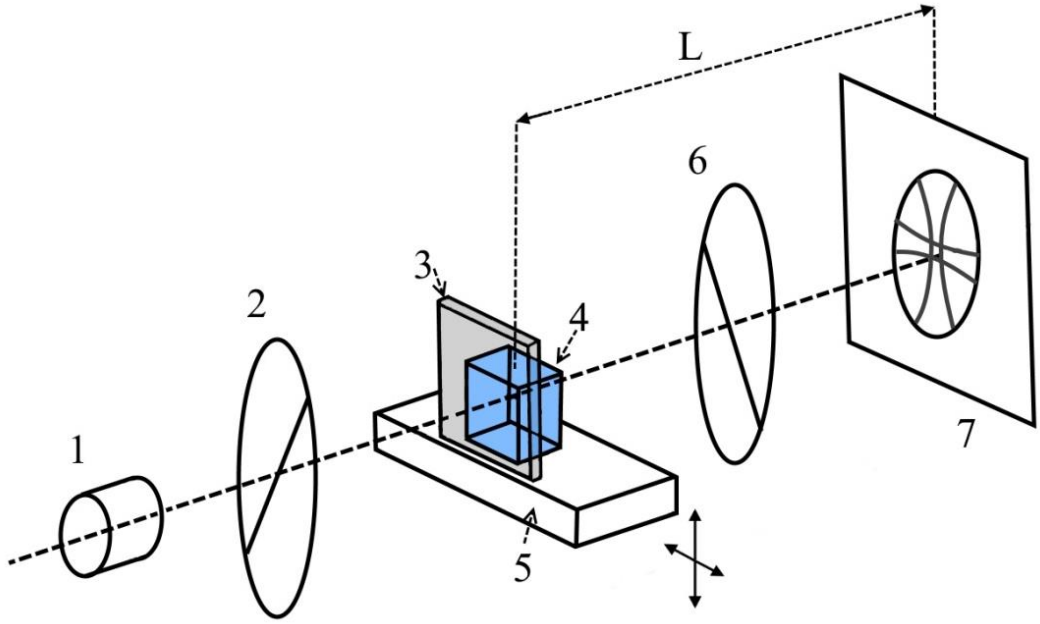
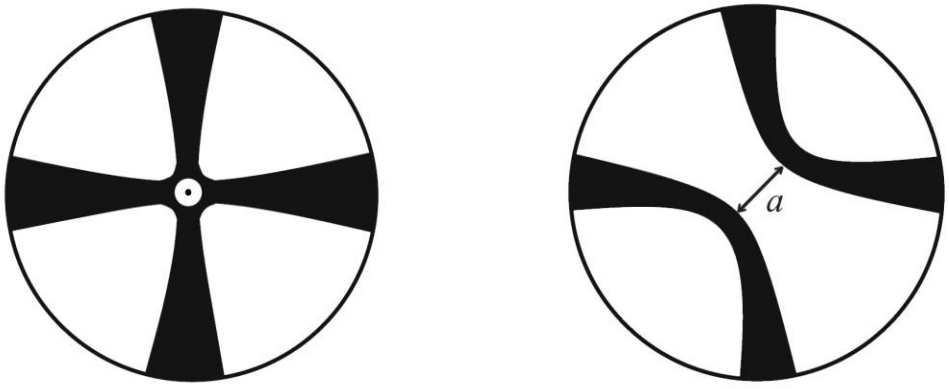


Рис. 4.8. Оптична схема пристрою, де 1 – лазер, 2 – поляризатор, 3 – розсіювальна пластинка, 4 – досліджуваний зразок, 5 – скануючий столик, 6 – аналізатор, 7 – екран з відліковою міліметровою шкалою як реєстратор

Монохроматичний промінь світла проходить через поляризатор, зорієнтований так, що їхні площини поляризації співпадають, і набуває високого ступеня лінійної поляризації. Потім лінійно поляризований монохроматичний промінь попадає на розсіювальну пластинку, яка контактує зі зразком. Завдяки цьому в досліджуваному кристалі вздовж довільного напрямку в межах певного незначного кута збіжності проходитиме промінь світла. Уздовж головної оптичної осі проходить центральний промінь світла, а інші будуть нахилені до цієї осі під кутами тим більшими, чим далі від центра виходить цей промінь. Кожний такий промінь розділяється у кристалі на два промені, які поляризовані у взаємно

перпендикулярних напрямках і мають різні швидкості. У кожному промені світла, що пройшов через кристал, аналізатор виділяє компоненти променів з коливаннями, які знаходяться у площині його поляризації. Вони сходяться у деякій точці на екрані та інтерферують. Інтенсивність інтерференції відповідає різниці ходу променів в заданому напрямку. Сукупність таких точок утворює на екрані коноскопічну інтерференційну картину, вигляд якої визначається різницями ходу і напрямками коливань у світлових променях, які пройшли через досліджуваний кристал. Вигляд коноскопічної картини, яку спостерігають у розсіяному поляризованому лазерному випромінюванні на екрані-реєстратора, показано на рис. 4.9.

У випадку ідеального оптично однорідного кристала спостережувана картина відповідає рис. 4.9 (а). У випадку появи незначних відхилень від оптичної однорідності в центрі коноскопічної картини виникає світла ділянка. При тому відстань a (рис. 4.9 (б)) між ізогирами безпосередньо пов’язана з аномальним кутом між оптичними осями V_a і є пропорційною до величини оптичної неоднорідності, яка залежить від різниці фаз променів, яку вони набувають на оптичному дефекті. Напрям розходження ізогир вказує на орієнтацію оптичної неоднорідності відносно кристалофізичних осей x і y. Реєстрована неоднорідність пов’язана з флуктуаціями показника заломлення за рахунок різних величин і орієнтації електронної поляризовності, зумовленої дефектами молекулярної структури.



а) б)

Рис. 4.9. Зображення коноскопічної фігури оптично однорідної (а) та оптично неоднорідної ділянки (б)

Аномальний кут між оптичними осями V_a, який відповідає неоднорідностям Δn_a визначають за формулою:

$$\sin V_a = \frac{1}{n_o} \sin\left[\operatorname{arctg} \frac{a}{2L} \right]. \qquad (4.12)$$

Принцип роботи пристрою можна проілюструвати конкретним прикладом дослідження оптичної якості пластинки кристала ніобату літію діаметром 80 мм і товщиною 20 мм. Її вирізають з булі монокристала у площині, яка є перпендикулярною до оптичної осі кристала, і співпадає з кристалофізичною віссю *z*. Попередньо пластинку монокристала орієнтують за допомогою рентгенівського дифрактометра, а вихід осей *x* і *y* позначають точками. Пластинку монокристала встановлюють на скануючому столику перпендикулярно до лазерного променя, а потім упритул до досліджуваного зразка встановлюють розсіювальну пластину. На екрані реєстратора виникне коноскопічна картина. Переміщення столика забезпечує сканування лазерним пучком поверхні пластинки. За величиною відстані *a* між ізогирами у кожній точці кристала визначають величини V_a або Δn_a, а за напрямом розходження ізогир – кут повороту індикатрис відносно осей *x* і *y*. Скануванням поверхні пластини отримують топограму досліджуваної величини. Приклад топограми Δn_a, за якою обирають оптично найякісніші ділянки монокристала зображено на рис. 4.10.

Використання лазерного випромінювання, розсіювальної пластинки, скануючого столика та іншої, порівняно з прототипом, орієнтації зразка дає можливість 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 використання пристрою у промислових умовах.

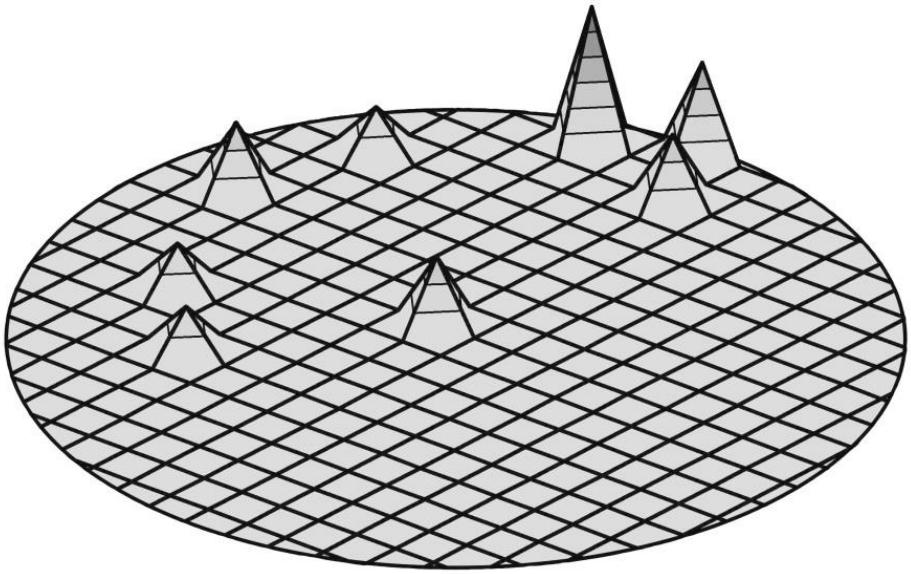


Рис. 4.10. Топограма оптичної неоднорідності в одиницях показників заломлення монокристала ніобату літію товщиною 20 мм і діаметром 80 мм

Результати і висновки до розділу 4

1. Досліджено поведінку оптичного двопроменезаломлення кристалів $LiNaSO_4$ та $K_{1,75}(NH_4)_{0,25}SO_4$ в умовах одновісних тисків вздовж головних кристалофізичних напрямків та встановлено, що одновісний тиск уздовж взаємно перпендикулярних напрямків призводить до змін двопроменезаломлення, різних за величиною і знаком. Для $LiNaSO_4$ дисперсійний ефект двопроменезаломлення послаблюється під впливом напруження $\sigma \perp z$ та посилюється в протилежному випадку $\sigma \parallel z$.

2. Проаналізовано зміщення ІТ та можливість індукування псевдо-ІТ в кристалі $K_{1,75}(NH_4)_{0,25}SO_4$ шляхом прикладання одновісних тисків, які для довжини хвилі $\lambda = 500$ нм дорівнюють $\sigma_x \approx 8{,}3$ кбар, а також $\sigma_x = \sigma_y \approx 7{,}5$ кбар і $\sigma_x = \sigma_z \approx 10{,}5$ кбар. Досліджено спектральні залежності комбінованих п’єзооптичних коефіцієнтів π_{im}^0 кристалів.

3. Побудовано температурно-спектрально-баричні діаграми ізотропного стану кристала $K_{1,75}(NH_4)_{0,25}SO_4$, які дають можливість знайти співвідношення між деформаціями оптичної індикатриси, обумовленими змінами температури, одновісного тиску або довжини хвилі.

4. 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.

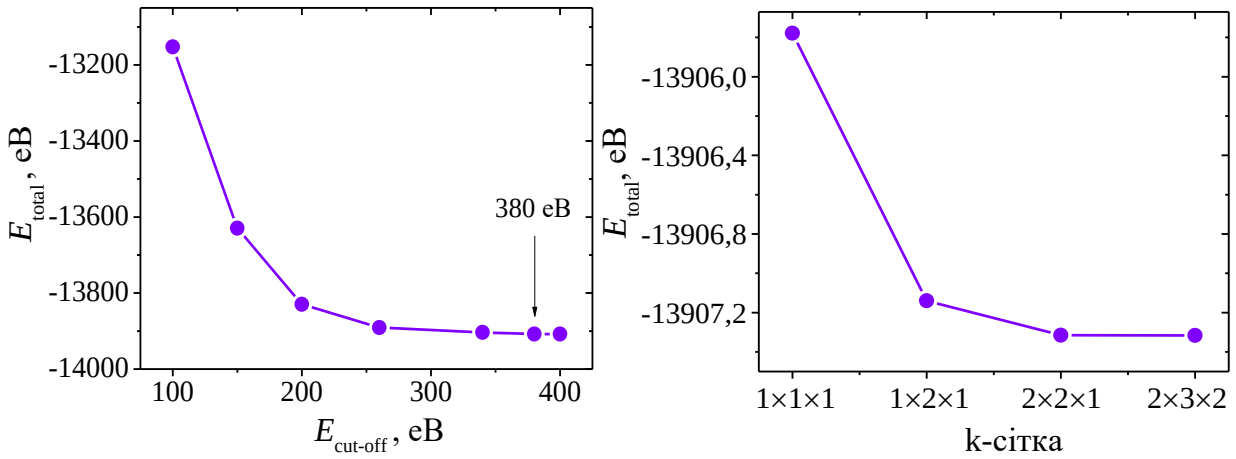
РОЗДІЛ 5
ЗОННО-ЕНЕРГЕТИЧНА СТРУКТУРА ТА ОПТИЧНІ СПЕКТРИ КРИСТАЛІВ ГРУПИ $ABSO_4$

5.1. Зонно-енергетична структура кристала $K_{1,75}(NH_4)_{0,25}SO_4$

Розрахунки зонно-енергетичної структури проведено самоузгоджено, з використанням формалізму Кона-Шема в рамках теорії функціоналу густини (DFT). Вхідними параметрами були дані рентгеноструктурного аналізу [120]. Як базис використано плоскі хвилі. Для опису обмінно-кореляційної взаємодії використано обмінно-кореляційні функціонали GGA та LDA. Остовні електрони включено до ультрамягкого псевдопотенціалу Вандербільта. Електронна конфігурація $K_{1,75}(NH_4)_{0,25}SO_4$ має вигляд H [$1s^1$]; N [$2s^2\ 2p^3$]; O [$2s^2\ 2p^4$] ; S [$3s^2\ 3p^4$]; K [$3s^2\ 3p^6\ 4s^1$].

З метою знаходження оптимальних параметрів розрахунку, проведено дослідження збіжності повної енергії результати якого представлено на рис. 5.1. Оскільки енергія для двох сусідніх точок збіжності за енергією відсікання не відрізняється E_{total}(380 еВ) = E_{total}(400 еВ) = –13908,09 еВ, то максимальна кінетична енергія плоских хвиль була обмежена значенням 380 еВ. Аналогічним чином нами обрано сітку Монкхроста-Пека 2×2×1 для інтегрування за k-точками зони Бріллюена (ЗБ) (E_{total}(2×2×1) = E_{total}(2×3×2) = –13907,31 еВ).

Елементарна комірка та положення атомів оптимізовано перед розрахунками за допомогою алгоритму Бройдена-Флетчера-Голдфарба-Шенно (BFGS) [140]. Параметри використані для обрахунків вибирались наступним чином. Критерієм зупинки самоузгодженого циклу було досягнення збіжності енергії системи з точністю $E = 5{,}0\cdot10^{-7}$ еВ/атом. Критерієм отримання геометрії структури хорошої якості були наступні параметри: збіжність енергії рівна $5{,}0\cdot10^{-6}$ еВ/атом; максимальна сила – 0,01 еВ/Å; максимальний тиск – 0,02 ГПа; максимальне зміщення – $5{,}0\cdot10^{-4}$ Å.



а) б)

Рис. 5.1. Збіжності енергії відсікання (а) та k-сітки (б) для кристала $K_{1,75}(NH_4)_{0,25}SO_4$

Структура зони Бріллюена, яку використано для побудови зонно-енергетичної діаграми містить спеціальні точки з наступними координатами: 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 ; (0,5; 0; 0,5), R (0,5; 0,5; 0,5) (рис. 5.2).

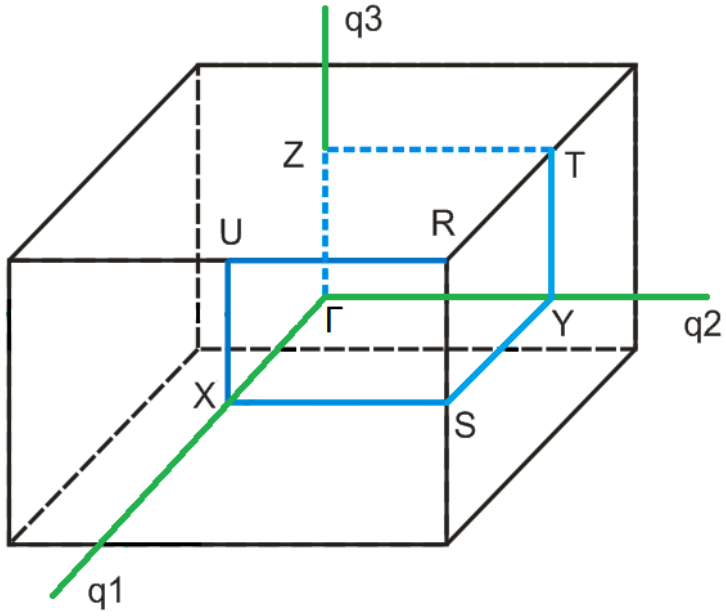


Рис. 5.2. Зона Бріллюена для кристала $K_{1,75}(NH_4)_{0,25}SO_4$

Розраховані та отримані експериментально параметри елементарної комірки наведено в табл. 5.1. Видно, що розрахункові значення для

функціоналу GGA є трохи більшими (Δa ~ 5,4%; Δb ~ 0,7%; Δc ~ 3,5%), але близькими до експериментальних. Використання функціоналу LDA дає краще узгодження з експериментом (Δa ~ 3,3%; Δb ~ 1,7%; Δc ~ 1,4%). Оптимізований об'єм елементарної комірки є більшим порівняно з експериментальним на ~ 7,3% для GGA та ~ 6,6% для LDA.

Розраховані зонно-енергетичні діаграми для кристала $K_{1,75}(NH_4)_{0,25}SO_4$ з використанням функціоналів GGA та LDA наведено на рис. 5.3 [141]. Значних розбіжностей між отриманими залежностями не виявлено.

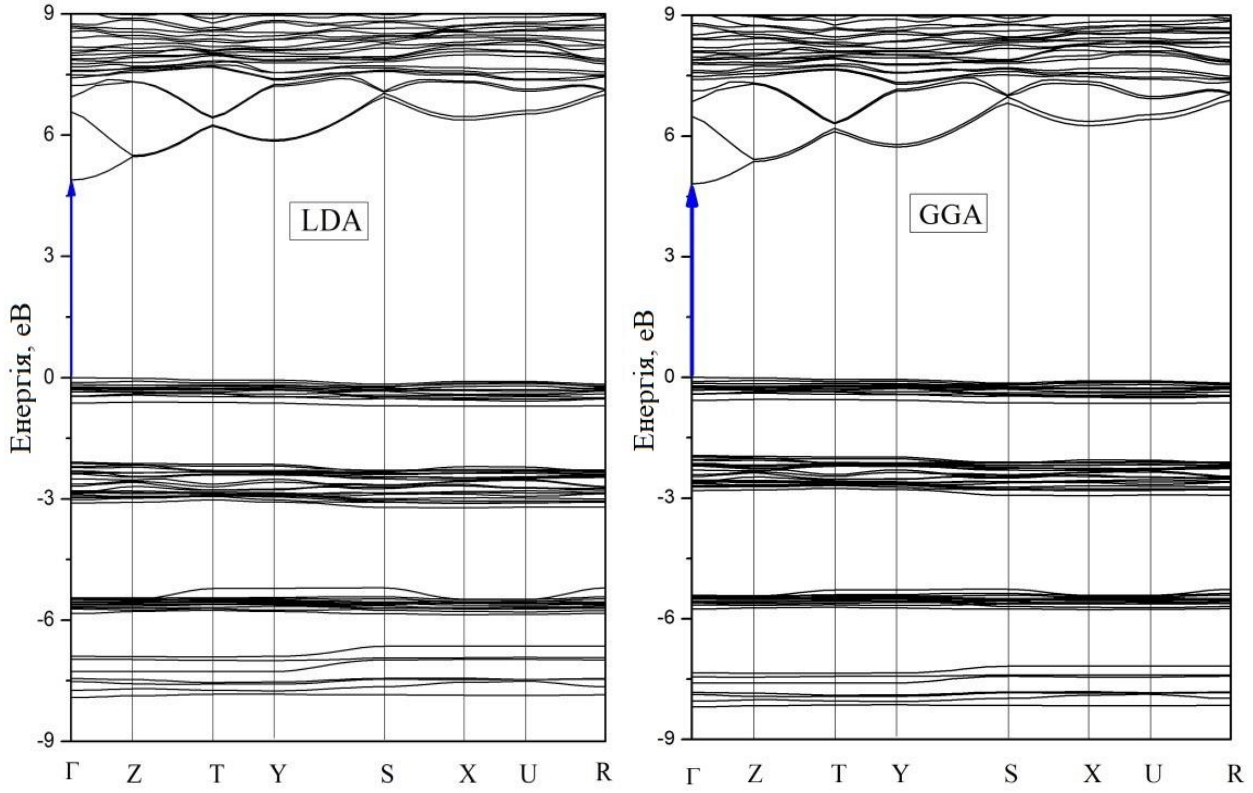
З рисунків видно, що майже всі енергетичні рівні характеризуються низькою дисперсією. Винятком є найнижчі рівні ЗП ділянок ЗБ Г–Z та Г–F, де дисперсійна залежність $E(\mathbf{k})$ є максимальною. Дана особливість виявлена також для таких кристалів, як K_2SO_4 [142], $RbNH_4SO_4$ [143], $LiRbSO_4$ [144], α-$LiNH_4SO_4$ [127] і β-$LiNH_4SO_4$ [130], і, таким чином, її можна кваліфікувати як типову для кристалів типу $ABSO_4$. Цікавою рисою зонної структури кристалів $K_{1,75}(NH_4)_{0,25}SO_4$ є видиме «розщеплення» найнижчих рівнів ЗП, яке не спостерігається для K_2SO_4 або будь-яких вивчених кристалів з цієї групи.

Таблиця 5.1

Параметри ґратки *a, b, c* та об'єм елементарної комірки *V* кристала $K_{1,75}(NH_4)_{0,25}SO_4$, отримані експериментально та розраховані з перших принципів для просторової групи *Pnma* (№ 62), $Z = 4$

Параметри елементарної комірки	Експеримент	Розрахунок	
		GGA	LDA
a, Å	7,5562(3)	7,9850	7,8085
b, Å	5,7917(2)	5,8303	5,6950
c, Å	10,1016(4)	10,4729	10,2442
c/*a*	1,33686	1,3116	1,3119
c/*b*	1,74415	1,7963	1,7988
Об'єм *V*, Å^3	442,08(5)	487,5569	455,5535

Вершина ВЗ, позначена як 0 еВ, вибрана за рівнем Фермі E_F. ЗЗ кристала $K_{1,75}(NH_4)_{0,25}SO_4$ є прямого типу і відповідає оптичним переходам у точці Г ЗБ (рис. 5.3). Отримані значення E_g = 4,80 еВ (GGA) і E_g = 4,89 еВ (LDA) для кристала є очікувано нижчими, ніж розраховані для K_2SO_4 [142] (E_g = 5,2 еВ) і знаходяться між енергією 4,5 еВ краю оптичного поглинання кристала $(NH_4)_2SO_4$ [145] та енергією 7,2 еВ відповідного для кристала K_2SO_4 [146]. Проте ці значення є приблизно на 2 еВ меншими через відомі особливості методу DFT. Отримані результати дозволяють припустити, що край фундаментального поглинання пов'язаний з прямими переходами між вершиною ВЗ і дном ЗП в точці Г, центрі ЗБ.



а) б)

Рис. 5.3. Розраховані зонно-енергетичні діаграми для кристала $K_{1,75}(NH_4)_{0,25}SO_4$ для функціоналів LDA (E_g = 4,89 еВ) (а) та GGA (E_g = 4,80 еВ) (б)

Густину станів з вкладами окремих атомів для зонно-енергетичної діаграми кристала $K_{1,75}(NH_4)_{0,25}SO_4$ представлено на рис. 5.4 [147].

Характерною особливістю даного розподілу є те, що дві верхні ділянки ВЗ (від –3,1 до –1,3 і від –1,2 до 0 еВ) майже повністю утворені *p*-електронами кисню аніонних комплексів $(SO_4)^{2-}$. Незначний внесок у ці рівні дають *p*-стани калію та сірки і *s*-електрони водню. Глибше розташовані рівні ВЗ в діапазоні від –4,8 до –8 еВ мають змішане походження і утворені *p*- та *s*-станами кисню та сірки, а також *s*-станами водню, гібридизованими з *p*-станами азоту. Також тут присутні слабо виражені *p*-стани калію.

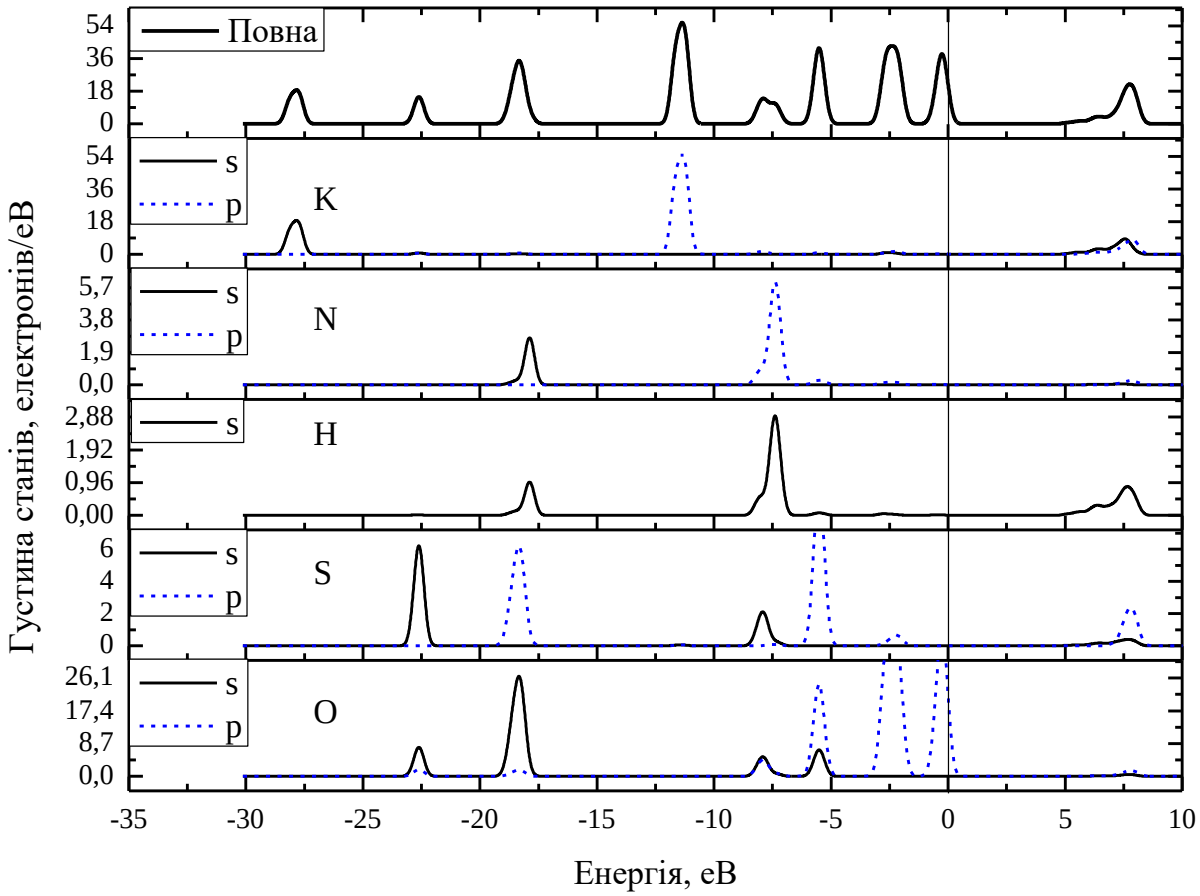


Рис. 5.4. Повна і парціальна густини електронних станів для зонно-енергетичної діаграми $E(\mathbf{k})$ кристала $K_{1,75}(NH_4)_{0,25}SO_4$

Валентні зони від –17,5 до –19 еВ містять дві підзони, одна з яких утворена головно аніонними комплексами $(SO_4)^{2-}$ (*s*-станами кисню гібридизованими з *p*-станами сірки), а інша – групою NH_4 (*s*-стани азоту та водню). Рівень енергії поблизу –22,5 еВ формується головно за рахунок *s*-

станів сірки та кисню. Індивідуальні внески електронів атомів калію проявляються в ВЗ при –11,5 еВ (*p*-стани) та –28 еВ (*s*-стани).

Дно ЗП кристала сформоване головно *s*-станами калію, а вищі ділянки цієї зони при $E > 6{,}1$ еВ – змішаним набором хімічних елементів і орбітальних моментів.

Отримана зонно-енергетична структура кристала $K_{1,75}(NH_4)_{0,25}SO_4$ загалом доволі схожа до розрахованої для K_2SO_4 [142]. Винятком є те, що в $K_{1,75}(NH_4)_{0,25}SO_4$ дно ЗП зміщене на $\approx 0{,}4$ еВ. Така особливість може бути зумовлена присутністю тут станів водню.

5.2. Зонно-енергетична структура кристала $LiNaSO_4$

Подібно до кристала КАС розрахунки зонної структури ЛНС проведено в рамках DFT за допомогою програми CASTEP. Вхідними параметрами були дані рентгеноструктурного аналізу кристалів [121]. Як базис використано плоскі хвилі, а для опису обмінно-кореляційної взаємодії – обмінно-кореляційний функціонал GGA з параметризацією Пердью-Бурке-Ернзенгофа та LDA. Остовні електрони враховано у вигляді ультрам’якого псевдопотенціалу Вандербільта. Електронна конфігурація для кристала має вигляд: O [$2s^2$ $2p^4$]; S [$3s^2$ $3p^4$]; Li [$1s^2$ $2s^1$] Na[$2s^2$ $2p^6$ $3s^1$]. Гранична кінетична енергія плоских хвиль обмежувалась в розрахунках значенням 370 еВ. Інтегрування по k-точках ЗБ проведено по сітці Монхроста-Пека 2×2×2.

Використані для розрахунків параметри вибрано так. Критерієм зупинки самоузгодженого циклу було досягнення збіжності енергії системи з точністю $E = 1 \cdot 10^{-6}$ еВ/атом; критерієм отримання геометрії структури хорошої якості були наступні параметри: збіжність енергії рівна $1 \cdot 10^{-5}$ еВ/атом; максимальна сила – 0,03 еВ/Å; максимальний тиск – 0,05 ГПа; максимальне зміщення – $1 \cdot 10^{-3}$ Å.

Структуру ЗБ, яку використано для побудови діаграми енергетичних зон, показано на рис. 5.5.

Експериментально отримані параметри елементарної комірки та оптимізовані методом BFGS наведено в табл. 5.2. Видно, що оптимізовані значення з використанням функціоналу LDA є дещо меншими (максимальне відхилення координат 0,183 Å), тоді як GGA дає значення дуже близькі до експериментальних.

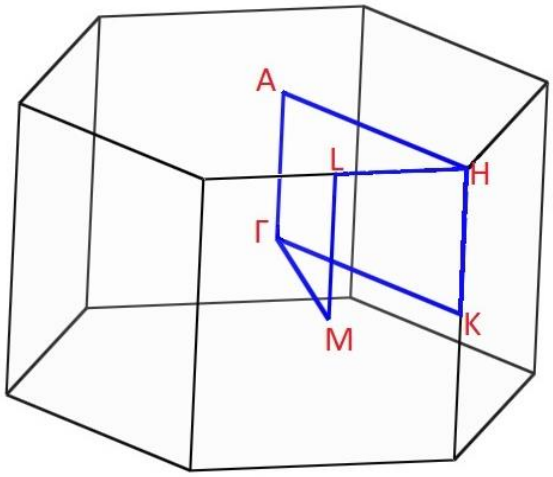


Рис. 5.5. Зона Бріллюена для кристала $LiNaSO_4$. Координати спеціальних точок: Г (0; 0; 0); A (0; 0; 0,5), H (–0,33; 0,667; 0,5), K (–0,33; 0,667; 0), M (0; 0,5; 0) L (0; 0,5; 0,5)

Таблиця 5.2

Параметри ґратки та об’єм елементарної комірки кристала $LiNaSO_4$, отримані експериментально та обраховані з перших принципів для просторової групи $P31c$, $Z = 6$

Параметри елементарної комірки	Експеримент	Розрахунок		Відхилення від експериментальних даних	
		GGA	LDA	GGA	LDA
$a = b$, Å	7,6299(2)	7,6190	7,4459	–0,1%	–2,4%
c, Å	9,8597(2)	9,8490	9,7027	–0,1%	–1,6%
c/a	1,2922	1,3116	1,3031	–1,5%	–0,9%
Об’єм V, Å^3	497,09(3)	495,1294	465,8624	–0,4%	–6,3%

Розрахована зонно-енергетична діаграма для кристала ЛНС представлена на рис. 5.6. Як видно з рисунка, енергетичні рівні вершини ВЗ характеризуються низькою дисперсією, типовою для кристалів групи $ABSO_4$, що вказує на відносно сильний хімічний зв'язок між групами атомів, що її формують. Максимальна дисперсія $E(\mathbf{k})$ спостерігається для найнижчих рівнів ЗП ділянок ЗБ Г–А, К–Г та Г–М [148].

Вершина ВЗ, позначена як 0 еВ, збігається з рівнем Фермі E_F. ЗЗ кристала ЛНС є прямого типу, що передбачає прямі оптичні переходи у точці Г ЗБ (рис. 5.6). Однак, внаслідок низької дисперсності енергетичних зон, можливими є також непрямі переходи, за участю фононів, які в даних розрахунках не враховуються. Отримані значення ширини ЗЗ E_g = 5,49 еВ (GGA) та E_g = 5,89 еВ (LDA) для кристала є близькими до оціненої за піком фотолюмінесценції E_g = 5,1 еВ [75]. Варто однак відзначити, що завищення значення ширини забороненої зони є нетиповим для розрахунків на базі DFT.

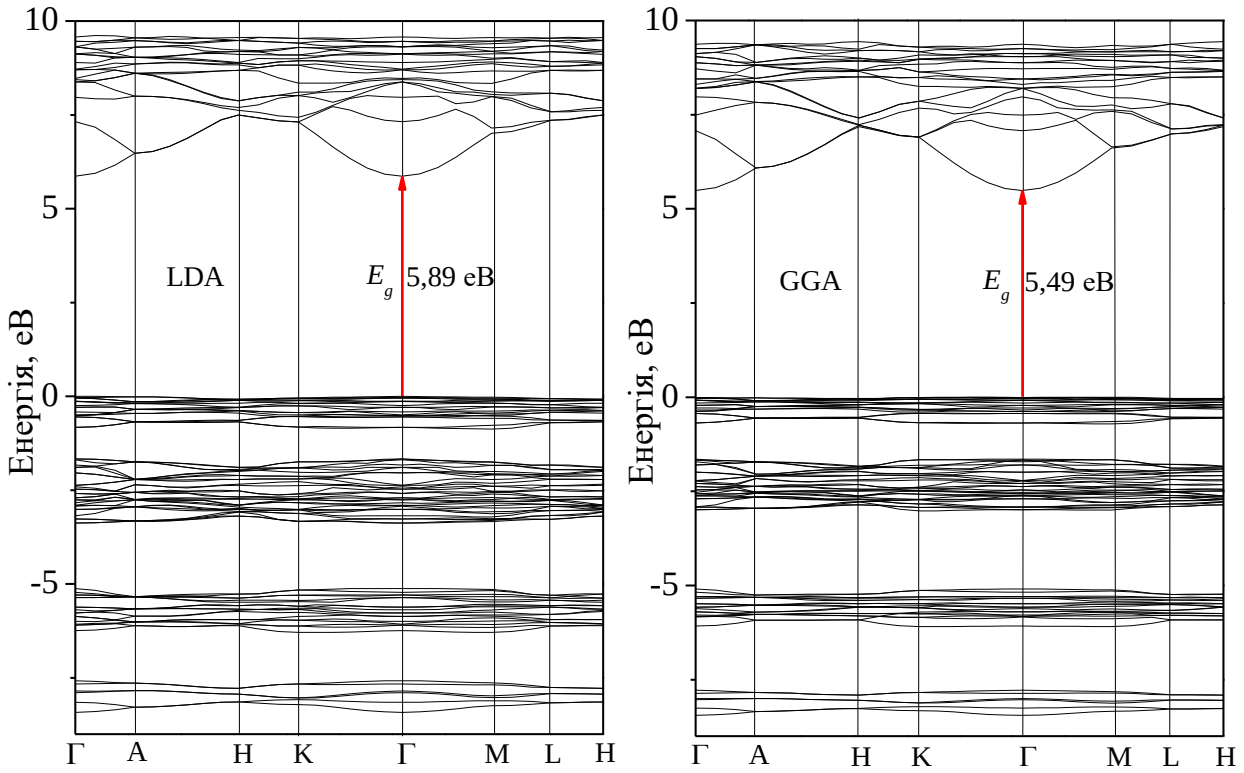


Рис. 5.6. Розрахована зонно-енергетична діаграма для кристала $LiNaSO_4$ з використанням функціоналів LDA (а) та GGA (б)

Можна припустити, що нижче E_g в реальному кристалі спричинене додатковими рівнями поблизу дна ЗП [149].

Порівняння отриманих результатів з даними розрахунків для кристалів $LiKSO_4$ (E_g = 5,8 еВ) [150], $LiRbSO_4$ (E_g = 5,16 еВ) [144] та $LiNH_4SO_4$ (E_g = 5,32 еВ) [130, 151] показує, що ширина ЗЗ кристала $LiNaSO_4$ є меншою, ніж у $LiKSO_4$ і більшою, ніж у $LiNH_4SO_4$. 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 [152].

Спектральні залежності повної електронної густини станів і парціальні густини станів для атомів з відповідними орбітальними моментами для кристала $LiNaSO_4$ представлено на рис. 5.7.

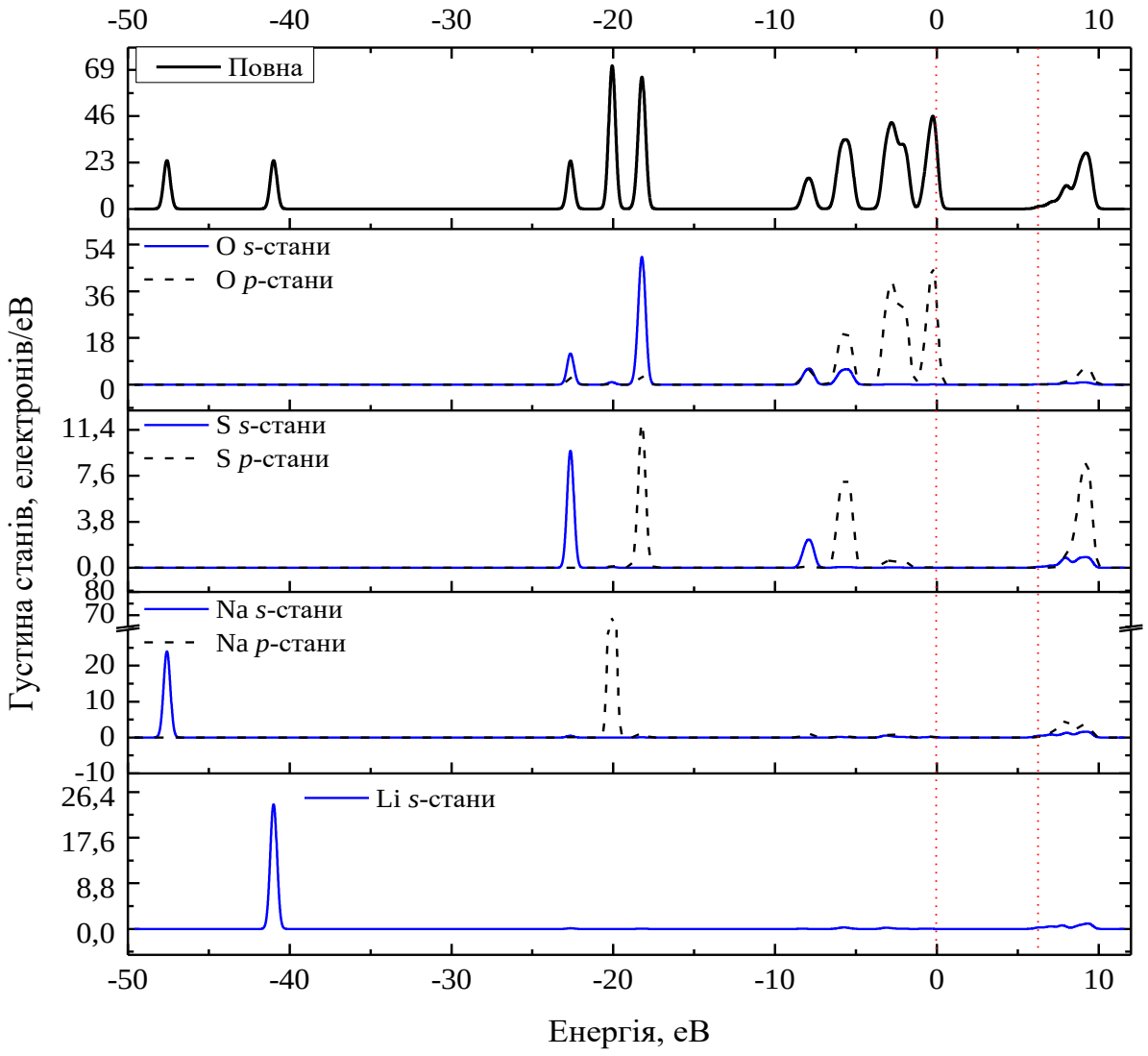


Рис. 5.7. Розподіл густини електронних станів для кристалів $LiNaSO_4$

Характерною особливістю даного розподілу є те, що верхні валентні рівні (від –3,8 до 0 еВ) майже повністю утворені *p*-електронами кисню аніонних комплексів $(SO_4)^{2-}$. У глибше розташованих рівнях валентної зони, в діапазоні від –8,5 до –5 еВ, окрім *p*-станів кисню значні внески дають *s*-стани кисню та *s*- і *p*-стани сірки.

Валентні зони від –17,5 до –20,5 еВ містять дві підзони, одна з яких утворена, передусім, катіонними комплексами $(SO_4)^{2-}$ (*s*-станами кисню гібридизованими з *p*-станами сірки), а інша – *p*-станами натрію. Рівень енергії поблизу –22,5 еВ формується, передусім, *s*-станами сірки та кисню, а *s*-стани літію і натрію проявляються в ВЗ при енергіях –41 еВ та –47,5 еВ, відповідно.

Дно ЗП кристала сформоване, головно, *s*-станами літію та натрію. За енергій вищих $E > 6$ еВ яскраво вираженими є *p*-стани сірки, кисню та натрію.

5.3. Оптичні спектри кристала $K_{1,75}(NH_4)_{0,25}SO_4$

Оптичні властивості матеріалів тісно пов’язані зі зонно-енергетичною структурою і, загалом, можуть бути вивчені шляхом дослідження комплексної діелектричної функції ε(ω). Внески в ε(ω) дають як прямі, так і непрямі переходи. Однак, непрямі переходи дають менший внесок в ε(ω) у порівнянні з прямими.

Уявну частину діелектричної функції $\varepsilon_2(\omega)$ можна розраховувати зі суми усіх можливих прямих переходів на незайняті стани ЗБ [153]:

$$\varepsilon_2(\omega) = \frac{2\pi e^2}{\Omega \varepsilon_0} \sum_{k,v,c} \left| \left\langle \Psi_k^c \left| \mathbf{ur} \right| \Psi_k^v \right\rangle \right|^2 \delta\left(E_k^c - E_k^v - E \right), \qquad (5.1)$$

де **u** – вектор поляризації падаючого фотона; Ψ_k^c та Ψ_k^v – хвильові функції ЗП та ВЗ в **k**-просторі, Ω – об’єм елементарної комірки; **r** – оператор положення електрона.

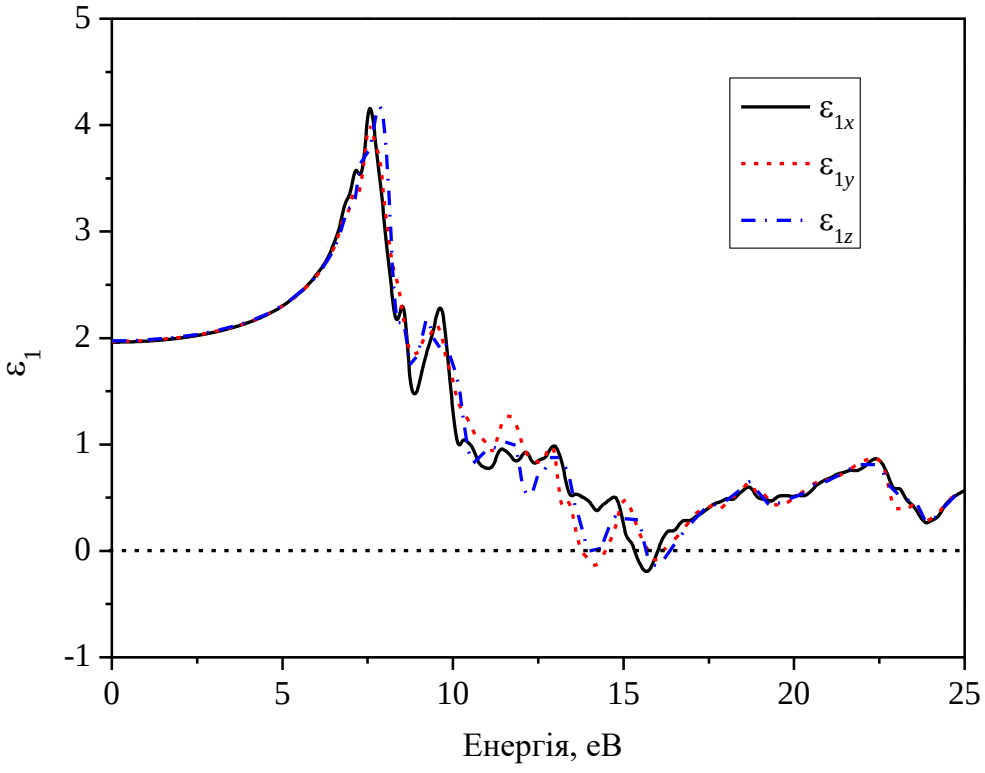
Дійсну частину $\varepsilon_1(\omega)$ діелектричної функції можна отримати з уявної частини $\varepsilon_2(\omega)$ за допомогою співвідношення Крамерса-Кроніга [154]:

$$\varepsilon_1(\omega) = 1 + \frac{2}{\pi}\int_0^{\infty} \frac{\varepsilon_2(\omega')\omega' d\omega'}{\omega'^2 - \omega^2} \qquad (5.2)$$

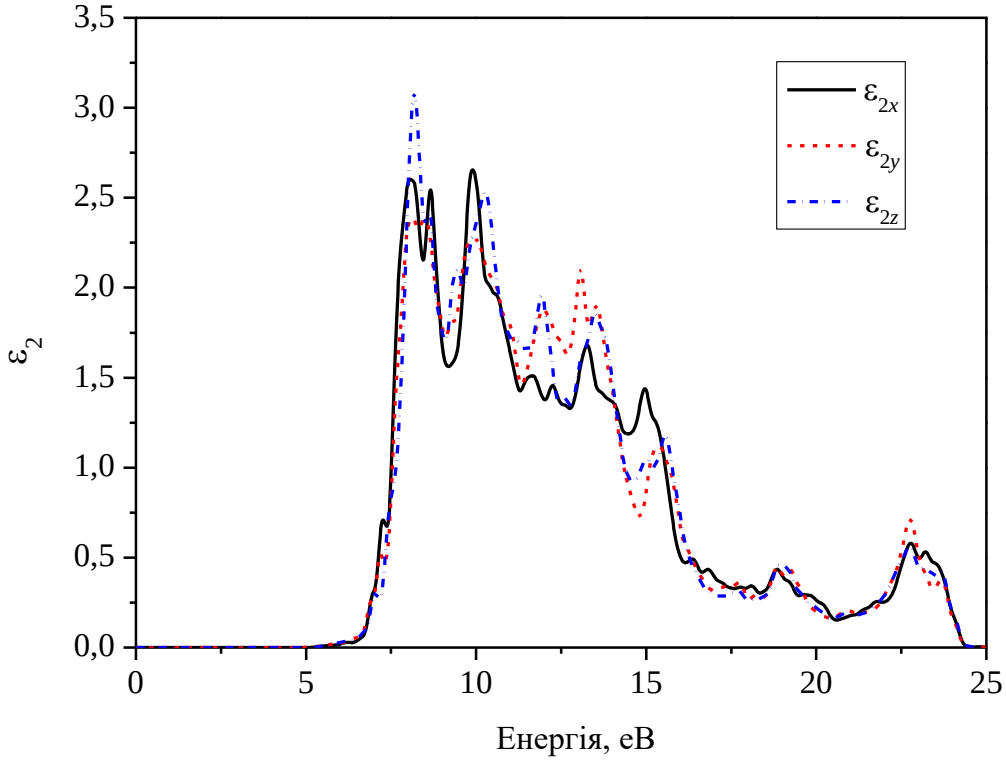
Розраховані дійсна та уявна частини діелектричної функції для кристала $K_{1,75}(NH_4)_{0,25}SO_4$ з функціоналом GGA для енергії до 25,0 еВ наведені на рис. 5.8. З кривої уявної частини діелектричної функції можна побачити, що перша оптична критична точка діелектричної функції, якою є край фундаментального поглинання, виникає за енергії ~ 4,9 еВ. Анізотропія діелектричної функції [155] рівна $\delta\varepsilon = 0{,}0043$.

З розрахованих спектрів дійсної та уявної частин діелектричної функції можна отримати спектральну залежність показників заломлення $n(\omega)$ та коефіцієнта екстинкції $k(\omega)$, використовуючи співвідношення [156]:

$$n = \sqrt{\frac{(\varepsilon_1^2 + \varepsilon_2^2)^{1/2} + \varepsilon_1}{2}}\ ,\ k = \sqrt{\frac{(\varepsilon_1^2 + \varepsilon_2^2)^{1/2} - \varepsilon_1}{2}}. \qquad (5.3)$$



а)

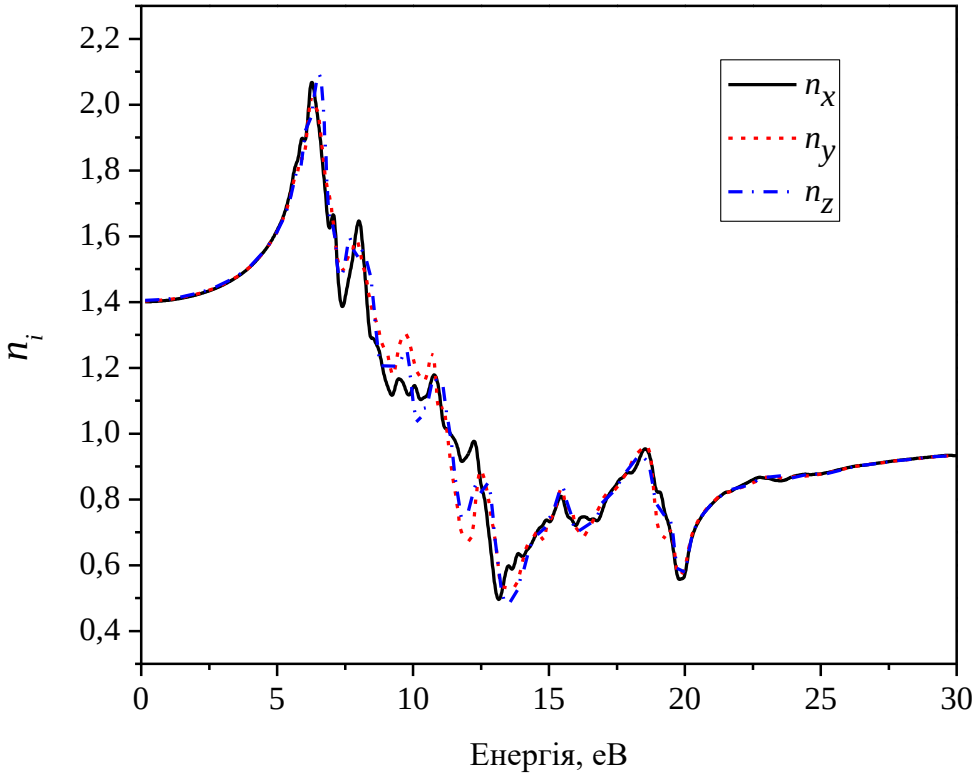


б)

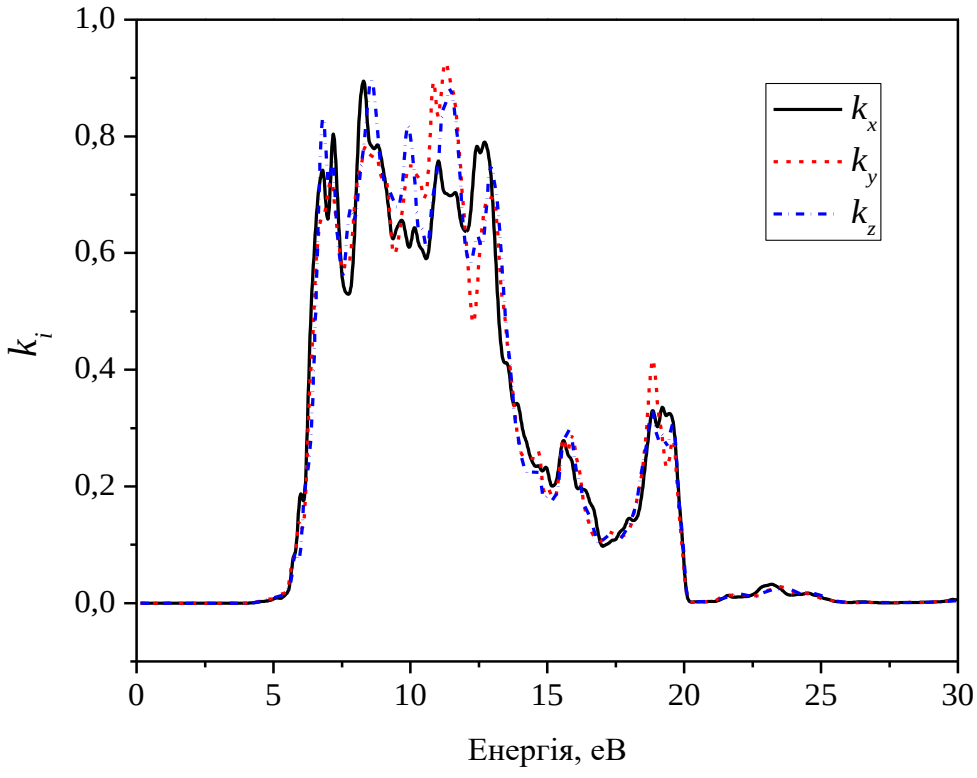
Рис 5.8. Спектри дійсної (а) та уявної (б) частини діелектричної функції розраховані для трьох головних кристалооптичних напрямків $K_{1,75}(NH_4)_{0,25}SO_4$ з використанням GGA

Розраховані дисперсії показників заломлення $n_i(E)$ та коефіцієнтів екстинкції $k_i(E)$ для $K_{1,75}(NH_4)_{0,25}SO_4$ представлено на рис. 5.9 [157]. Для видимої та ближньої ІЧ-ділянки спектра показники заломлення задовольняють співвідношенню $n_z > n_x > n_y$ (рис. 5.10). Порядок отриманих кривих збігається з експериментально визначеним [120].

Теоретично отримані значення показників заломлення є дещо нижчими (в межах 5%) від експериментальних. Також можна помітити, що дисперсія розрахованих кривих є приблизно однаковою для трьох кристалооптичних напрямків КАС, тоді як експериментально виміряні дисперсії дещо відрізняються, що призводить до перетину $n_x = n_y$ в ближній ІЧ ділянці спектра. Така розбіжність між отриманими з розрахунків та експериментальними даними може бути пов’язана з нехтуванням ІЧ поглинанням кристала при розрахунку та наявністю домішок у реальному кристалі.



а)



б)

Рис. 5.9. Спектри показника заломлення (а) та коефіцієнта екстинкції (б) кристала $K_{1,75}(NH_4)_{0,25}SO_4$ для трьох головних кристалооптичних напрямків розраховані за допомогою GGA

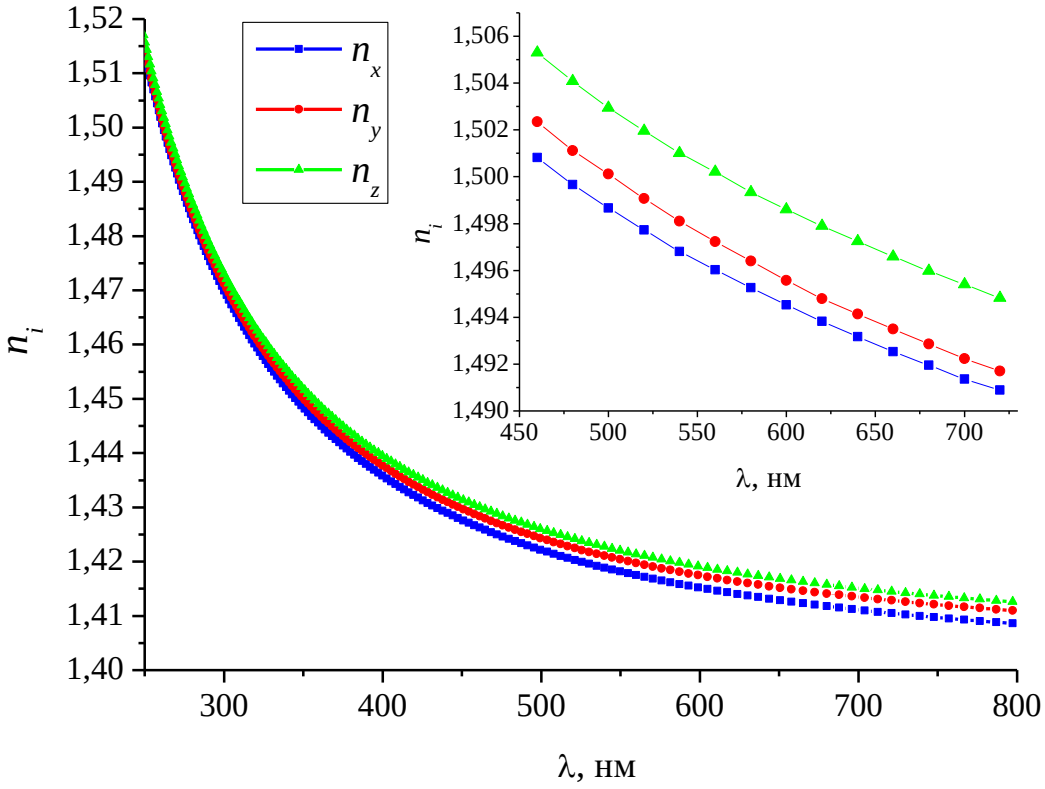
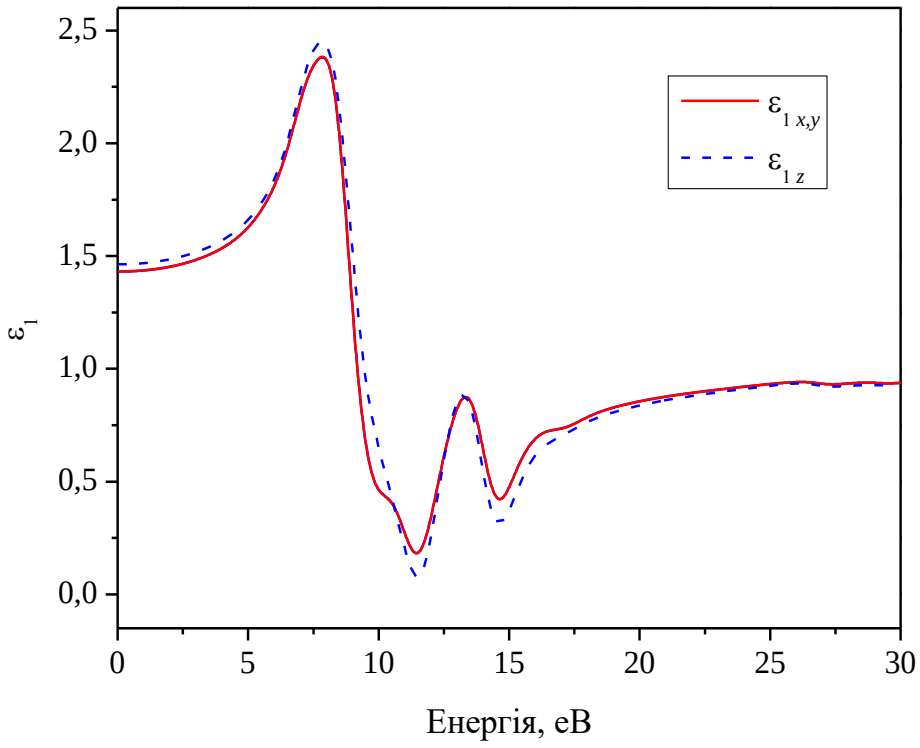


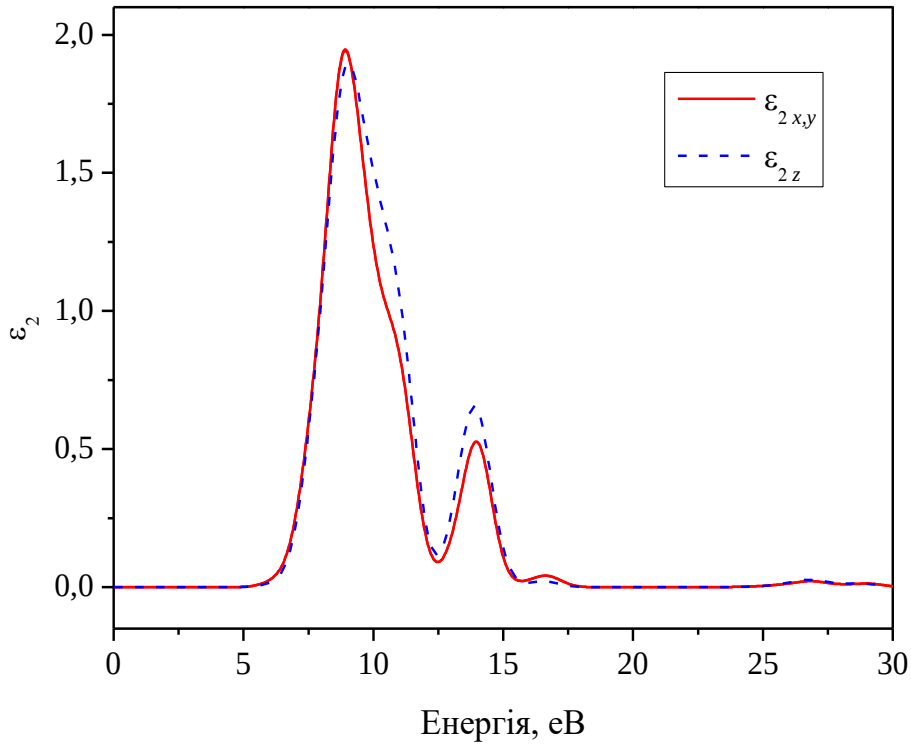
Рис. 5.10. Дисперсія показників заломлення обрахована для трьох кристалооптичних напрямків $K_{1,75}(NH_4)_{0,25}SO_4$ та встановлена експериментально (вставка)

5.4. Оптичні спектри кристала $LiNaSO_4$

Розраховану з елементів матриці імпульсів між зайнятими та незайнятими хвильовими функціями уявну частину діелектричної функції $\varepsilon_2(\omega)$ (5.1) і отриману з неї за допомогою співвідношення Крамерса-Кроніга [154] дійсну частину $\varepsilon_1(\omega)$ (5.2) для монокристала $LiNaSO_4$ для енергій до 30 еВ представлено на рис. 5.11. З кривої уявної частини діелектричної функції можна побачити, що перша оптична критична точка діелектричної функції, якою є край фундаментального поглинання, виникає за енергії ~ 6 еВ. Зі зростанням енергії спостерігається типовий швидкий ріст $\varepsilon_2(\omega)$. Анізотропія діелектричної функції дорівнює $\delta\varepsilon = 0{,}022$. З розрахованих спектрів дійсної та уявної частин діелектричної функції отримано спектральну залежність показників заломлення та коефіцієнта екстинкції (рис. 5.12).

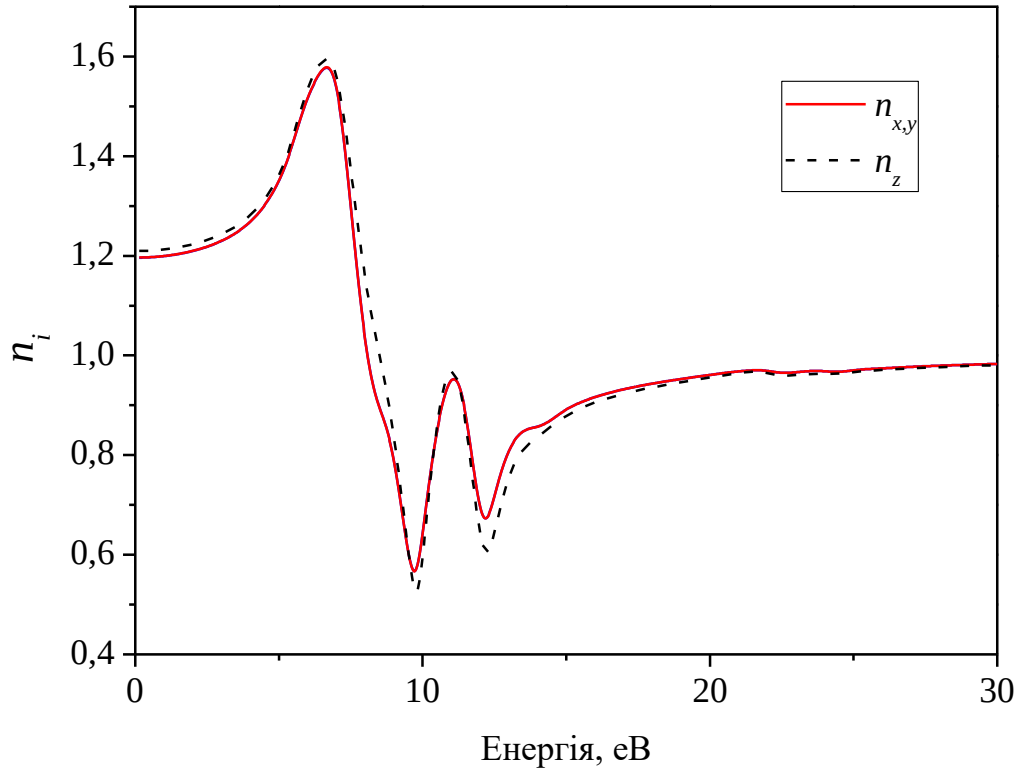


а)

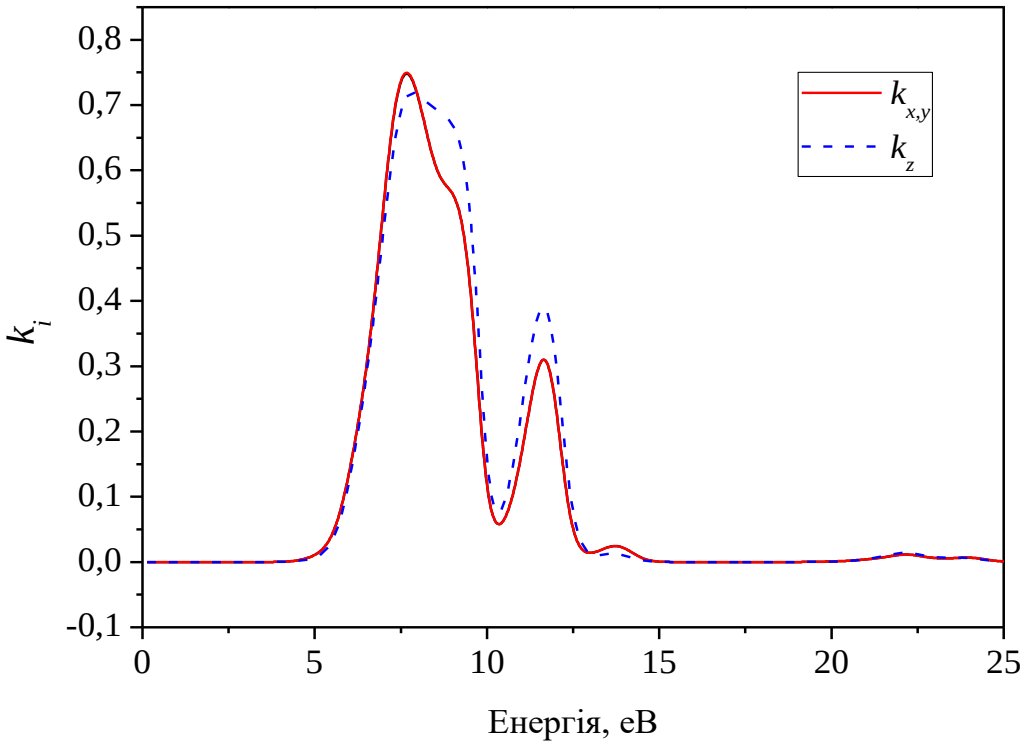


б)

Рис. 5.11. Дійсна (а) та уявна (б) частини спектрів діелектричних функцій розраховані для трьох головних кристалооптичних напрямків кристала $LiNaSO_4$ за допомогою GGA



а)



б)

Рис. 5.12. Дисперсія показника заломлення (а) та коефіцієнта екстинкції (б) для трьох головних кристалооптичних напрямків $LiNaSO_4$ розраховані за допомогою GGA

Розраховані дисперсії показників заломлення кристала $LiNaSO_4$ для видимої ділянки спектра представлені на рис. 5.13. Бачимо, що показники заломлення задовольняють співвідношенню $n_z > n_{x,y}$ для усього наведеного діапазону довжин хвиль. Порядок отриманих кривих збігається з визначеними експериментально [121].

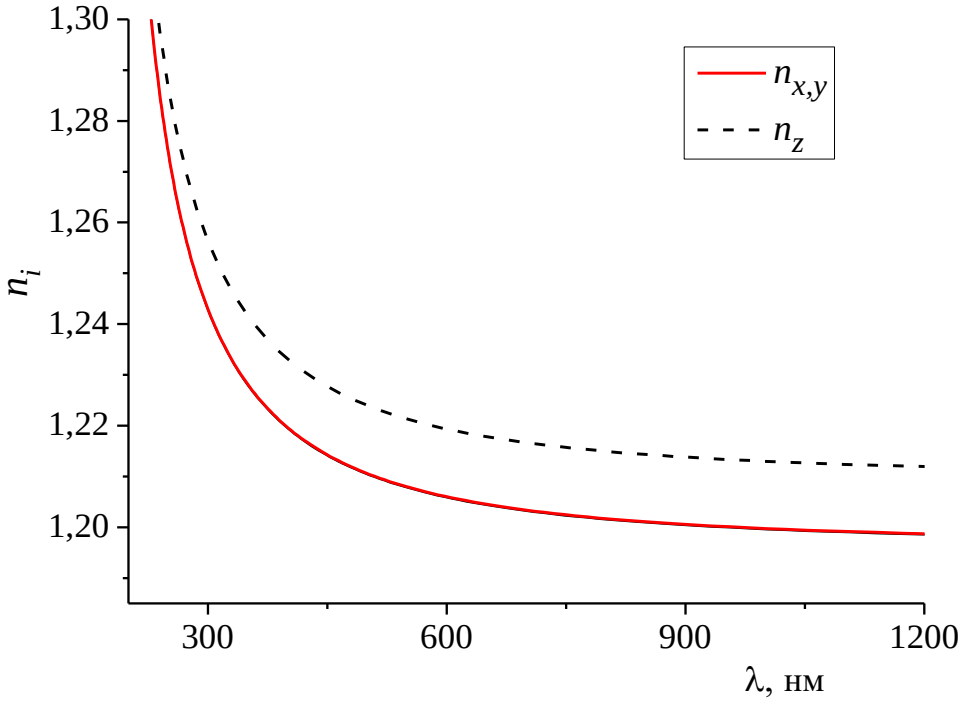


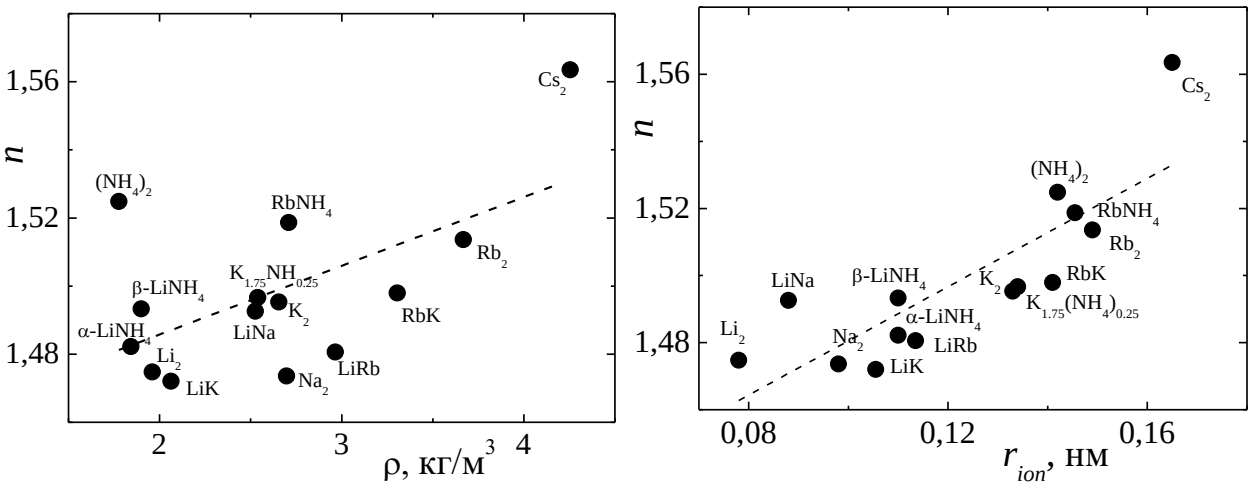
Рис. 5.13. Дисперсія показників заломлення кристала $LiNaSO_4$

Теоретично отримані значення показників заломлення є нижчими (в межах 8%) від експериментальних. Таке відхилення може бути спричинене від'ємним внеском інфрачервоного поглинання в кристалі, яке не враховується в програмі CASTEP.

Варто відзначити однак, що з розрахунків отримано дуже хороше відтворення дисперсійних змін показників заломлення. Так для залежностей $n_{x,y}(\lambda)$ та $n_z(\lambda)$ величини $d(\Delta n_i)/d\lambda$ є практично однаковими і становлять $-8{,}8\cdot10^{-5}$ нм$^{-1}$ (450 нм) і $-1{,}7\cdot10^{-5}$ нм$^{-1}$ (750 нм) для розрахованих кривих та $-5{,}5\cdot10^{-5}$ нм$^{-1}$ (450 нм) і $-2{,}5\cdot10^{-5}$ нм$^{-1}$ (750 нм) для визначених експериментально.

5.5. Кореляційний аналіз оптико-електронних параметрів кристалів групи $ABSO_4$

Використовуючи отримані нами, а також раніше опубліковані результати щодо оптико-електронних параметрів, проведено їх кореляційний аналіз з метою встановлення взаємозв'язку між значеннями показників заломлення та двопроменезаломлення, значенням ширини ЗЗ та положенням ІТ для низки кристалів групи $ABSO_4$ (рис. 5.14) [157–160]. У табл. 5.3 наведено значення усередненого параметра ґратки $\bar{a} = (a+b+c)/3$, густини кристала ρ (г/см^3), розрахованої ширини ЗЗ E_g^{calc} (еВ), усереднених значень показників заломлення, двопроменезаломлення Δn (10^{-4}) та молярної рефракції R (см^3/моль) (λ = 589 нм), а також можливість спонтанного збільшення симетрії оптичної індикатриси або появи ізотропного стану. У табл. 5.4 наведено кореляції між оптичними параметрами і параметрами структури та зонно-енергетичної структури кристалів групи $ABSO_4$.



а) б)

Рис. 5.14. Графіки кореляційного аналізу для залежностей показників заломлення від густини (а) та радіуса іонів (б) для кристалів групи $ABSO_4$. Позначення кристалів групи $ABSO_4$ містить лише замінні катіони, а не хімічну формулу

Таблиця 5.3

Структурні та оптичні параметри кристалів групи $ABSO_4$ за кімнатної температури

Кристал $ABSO_4$ (точкова група симетрії)	Усереднений параметр ґратки a, Å	Розрахована густина кристала ρ, г/см^3	Розрахована ширина ЗЗ E_g^{calc}, еВ	Усереднений показник заломлення n (λ=589 нм)	Усереднене двопроменезаломлення Δn, 10^{-4} (λ=589 нм)	Усереднена молярна рефракція R, см^3/моль (λ=589 нм)	Можливість спонтанного підвищення симетрії оптичної індикатриси або появи ізотропного стану
$LiNaSO_4$ (3*m*)	8,371	2,525	5,50	1,4926	46,0	14,48	–
$LiKSO_4$ (6)	6,291	2,064	5,79	1,4720	5,0	19,28	360–240 нм, 180–420 К
α-$LiNH_4SO_4$ (*mm*2)	10,772	1,843	5,30	1,4822	7,3	18,72	$\Delta n_y = 0$, 683 нм, 300 К
β-$LiNH_4SO_4$ (*mm*2)	7,735	1,900	5,32	1,4933	58,7	18,56	$\Delta n_z = 0$, 190 нм, 300 К
$LiRbSO_4$ (2/*m*)	7,718	2,965	5,16	1,4806	14,7	18,07	–
K_2SO_4 (*mmm*)	7,779	2,655	5,20	1,4953	24,0	19,07	$\Delta n_x = 0$, 250–800 нм, 617 К $\Delta n_y = 0$, 250–800 нм, 700 К
$K_{1,75}(NH_4)_{0,25}SO_4$ (*mmm*)	7,817	2,539	4,81	1,4966	27,3	19,46	$\Delta n_z = 0$, 1350 нм, 300 К * $\Delta n_x = 0$, 500 нм, 541 К $\Delta n_y = 0$, 589 К, 500 нм
$RbKSO_4$ (*mmm*)	7,824	3,305	5,79	1,4979	26,0	19,56	$\Delta n_y = 0$, 395 нм, 300 К $\Delta n_x = 0$, 500 нм, 650 К $\Delta n_z = 0$, 500 нм, 540 К
$(NH_4)_2SO_4$ (*mmm*)	8,137	1,777	4,55	1,5248	76,7	22,87	–
$RbNH_4SO_4$ (*mmm*)	8,092	2,710	5,33	1,5187	37,3	22,37	$\Delta n_y = 0$, 633 нм, 189 К $\Delta n_x = 0$, 500 нм, 730 К $\Delta n_z = 0$, 500 нм, 600 К
Rb_2SO_4 (*mmm*)	8,054	3,668	5,02	1,5136	8,7	21,89	$\Delta n_z = 0$, 1100–250 нм, 72–160 К $\Delta n_y = 0$, 1100–300 нм, 270–350 К

Таблиця 5.4

Кореляції між оптичними, структурними параметрами та зонно-енергетичною структурою кристалів сімейства $ABSO_4$

Номер залежності	Залежність	Кількість точок даних (кількість проаналізованих кристалів*)	Коефіцієнт кореляції Пірсона *r*
1	$n(\bar{a})$	14 (**13** #, **10** # §)	0,31 (**0,72** #, **0,93** # §)
2	$n(V_S)$	**14** (**11** §)	**0,70** (**0,93** §)
3	$n(\rho)$	14	0,59
4	$[(n-1)/\rho](M)$	**14 (13)**	**–0,96**
5	$[(n^2-1)/\rho](M)$	**14**	**–0,96**
6	$(n^2-1)/[(n^2+2)\rho](M)$	**14**	**–0,96**
7	$n(E_g^{exp})$	5	–0,54
8	$n(E_g^{calc})$	**14**	**–0,64**
9	$n(\bar{E}_g^{calc})$	13	–0,44
10	$n(\lambda_0)$	11	0,05
11	$n(B)$	11	~ 0
12	$n(R)$, $n(\alpha)$	**14** (**12** †)	**0,87** (**0,97** †)
13	$\Delta n(\Delta a)$	15	–0,30
14	$\Delta n(V_S)$	**15**	**–0,65**
15	$\Delta n(\Delta E_g^{calc})$	**13**	**–0,60**
16	$\Delta n(\Delta\lambda_0)$	11	0,013
17	$\Delta n(n)$	14	–0,13
18	$\Delta n(\Delta R)$	**14**	**0,99**
19	$n(r_{ion})$	**14** (**11** §)	**0,82** (**0,89** §)
20	$\bar{a}$ (r_{ion})	14 (11 §)	0,30 (**0,92** §)

* Числа без дужок, менші 15, означають відсутність відповідних даних для деяких кристалів у літературі

Кристали α-$LiNH_4SO_4$ не взято до уваги

§ Кристали $Li_2SO_4 \cdot H_2O$, $LiNaSO_4$ та $LiKSO_4$ не взято до уваги

† Кристали $LiNaSO_4$ та $LiKSO_4$ не взято до уваги

З рис. 5.14 можна побачити, що показник заломлення немонотонно зростає від 1,4720 для $LiKSO_4$ до 1,5248 для $(NH_4)_2SO_4$. Така зміна зумовлена, на нашу думку, поляризаційною дією катіонів. Так, у результаті поляризуючої дії іонів натрію на електронні оболонки цезію, рубідію та калію підвищується концентрація електронів у міжатомному просторі й підвищується показник заломлення. Відповідні міркування вірні щодо поляризуючої дії іонів амонійної групи на електронні оболонки цезію, рубідію і калію.

Спостережувані зміни показників заломлення кристалів спричинені багатьма факторами: зміною молекулярної маси і густини речовини (рис. 5.14(а)) або зміною міжатомних відстаней, а отже, і міцністю хімічного зв'язку.

З рис. 5.14 видно, що зі зростанням значення густини кристала усереднене значення показника заломлення головно зростає. Зростання густини можна пов'язати зі зростанням іонного радіуса катіонів. Ці міркування підтверджуються кореляційним аналізом залежностей показників заломлення від радіуса іонів (рис. 5.14(б)). Так, у випадку зростання радіуса катіона показник заломлення кристала майже лінійно збільшується.

Аналіз зв'язку структури та рефракційних параметрів можна проводити виходячи також з наступних міркувань. Відомо [161–163], що густина ρ багатьох мінералів, що містять як аніон кисень, та усереднена атомна маса *M* (молекулярна маса речовини поділена на кількість атомів у хімічній формулі) лінійно пов'язана з їх усередненим показником заломлення *n*. Це співвідношення означає, що густина визначає значення показника заломлення незалежно від складу, фази і кристалічної симетрії. У літературі запропоновано кілька залежностей для опису зв'язку між показником заломлення та густиною. Найбільш відомими є закони Гладстона-Дейла, Лоренца, Друде та Аллена. Придатність цих законів до тлумачення даних про залежність показника заломлення від густини розглянуто в роботі [161]. У роботі [163] показано, що з формули дисперсії для показника заломлення

можна вивести співвідношення, які можна розглядати як закони Гладстона-Дейла і Друде.

У роботі [164] було встановлено, що експериментальні дані для більшості простих неорганічних сполук, за винятком галогенідів лужних металів, можуть бути представлені залежностями (n – l), (n^2– 1) та (n^2– l)/(n^2+2) від ρ/M:

$$n-1 \propto C_1 \rho M^{-u_1}, \tag{5.4}$$

$$n^2-1 \propto C_2 \rho M^{-u_2}, \tag{5.5}$$

$$(n^2-1)/(n^2+2) \propto C_3 \rho M^{-u_3}, \tag{5.6}$$

де C_i – константи, а показники u_i мають значення ≈ 0,4. Експериментальні дані для галогенідів лужних металів також можуть бути описані вищезазначеними рівняннями, але тоді константи C_i мають різні значення.

З метою вивчення взаємозалежності між показником заломлення та густиною кристалів групи $ABSO_4$ нами було здійснено побудову вказаних залежностей. Встановлені значення коефіцієнтів кореляції 0,96 (див. табл. 5.4) для залежностей (4), (5) і (6) вказують на тісний зв'язок між n та ρ для кристалів групи $ABSO_4$ (див. рис. 5.15(а)). Однак, значення питомої рефракції також залежать від середньої атомної маси M.

Параметри u_i та C_i для кристалів досліджуваної групи наведено в табл. 5.5. Видно, що у порівнянні зі встановленим для великої кількості неорганічних сполук, показники u_i є більшими для кристалів групи $ABSO_4$, що вказує на сильнішу степеневу залежність між густиною та показником заломлення. Також коефіцієнти C_i, як і для галогенідів лужних металів [22] відрізняються від середньостатистичних, набуваючи значно більших значень. Найближчими за параметрами C_i до кристалів групи $ABSO_4$ є броміди лужних металів (C_1 = 0,991, C_3 = 0,547).

На рис. 5.15(б) наведено залежність показника заломлення від об'єму елементарної комірки, що припадає на один аніон. Такий розгляд дозволяє оцінити вплив переважання іонності чи ковалентності зв'язків на рефракцію

кристалів, так як щільна симетрична укладка іонів є ознакою переважання іонної складової. Видно доволі чітке зростання показника заломлення кристалів групи $ABSO_4$ зі зростанням об'му V_S. Це свідчить про те, що показник заломлення кристалів зростає зі зростанням ковалентної складової у зв'язку.

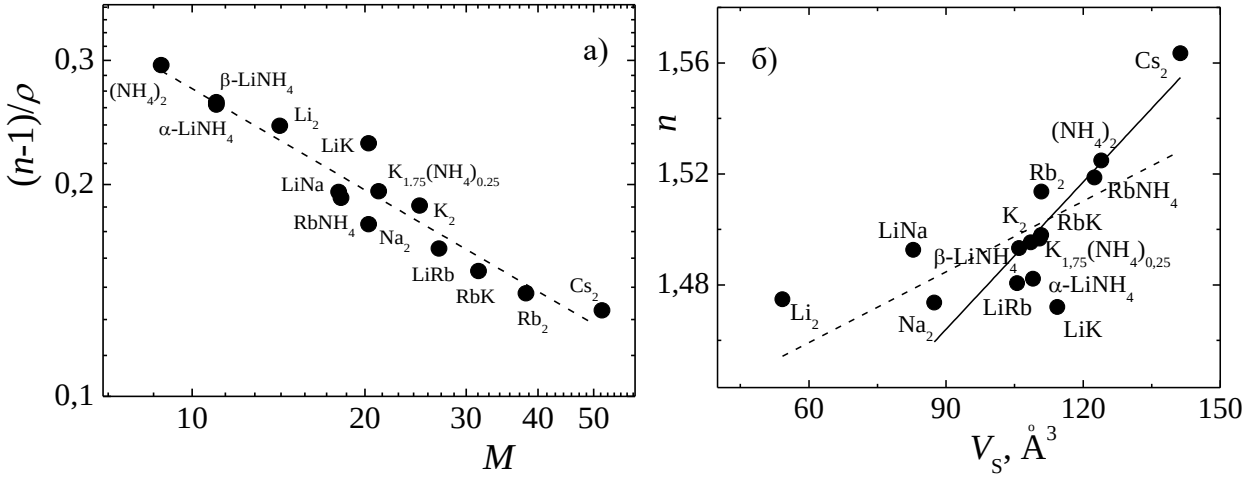


Рис. 5.15. Графіки співвідношення Гладстон-Дейла (а) та кореляції показників заломлення та об'єму, що припадає на один катіон у елементарній комірці (б) для кристалів групи $ABSO_4$. Позначення кристалів групи $ABSO_4$ містить лише замінні катіони, а не хімічну формулу

Таблиця 5.5

Параметри співвідношень Гладстон-Дейла, Лоренца та Лоренца-Лоренца для кристалів групи $ABSO_4$ та для простих неорганічних сполук [164]

i	Співвідношення	u_i	u_i [164]	C_i, см^3/г	C_i, см^3/г [164]
1	$(n-1)/\rho \sim M$	0,48±0,04	≈ 0,4	0,823±0,105	0,45–1,30; $\overline{C}_1 \approx 0{,}65$
2	$(n^2-1)/\rho \sim M$	0,47±0,04	–	1,987±0,209	–
3	$(n^2-1)/[(n^2+2)\rho] \sim M$	0,48±0,04	≈ 0,4	0,493±0,063	0,25–0,75; $\overline{C}_3 \approx 0{,}38$

Зміна показника заломлення також може бути зумовлена зміною координаційного числа, і цей ефект тим сильніший, чим більшою є зміна в координації атомів. Показники заломлення кристалів збільшуються разом з

координаційними числами, валентністю аніонів, оточуючих при однакових координаційних числах катіон, та концентрацією зв'язуючих електронів.

Зміна показників заломлення може бути зумовлена не лише зміною молярного об'єму чи характером хімічного зв'язку між атомами, але й можливим впливом хімічного складу. Практично найважливішим є вплив кристалізаційної води на показник заломлення. Як відомо, майже усі кристали групи сульфатів ростуть з водного розчину і тому в них присутня кристалізаційна вода, яка змінює об'єм елементарної комірки. Тому зневоднення речовини (видалення з формульної одиниці речовини найлегшої, найменш заломлюючої частини) призводить до зростання густини та показника заломлення.

Кореляційний аналіз показав (рис. 5.16), що зростання показників заломлення призводить до зменшення розрахованого значення ширини забороненої зони кристалів групи сульфатів. Особливо це проявляється для кристалів, де ІТ існує в широкому температурному та спектральному діапазонах ($LiKSO_4$, K_2SO_4, $LiNH_4SO_4$, Rb_2SO_4).

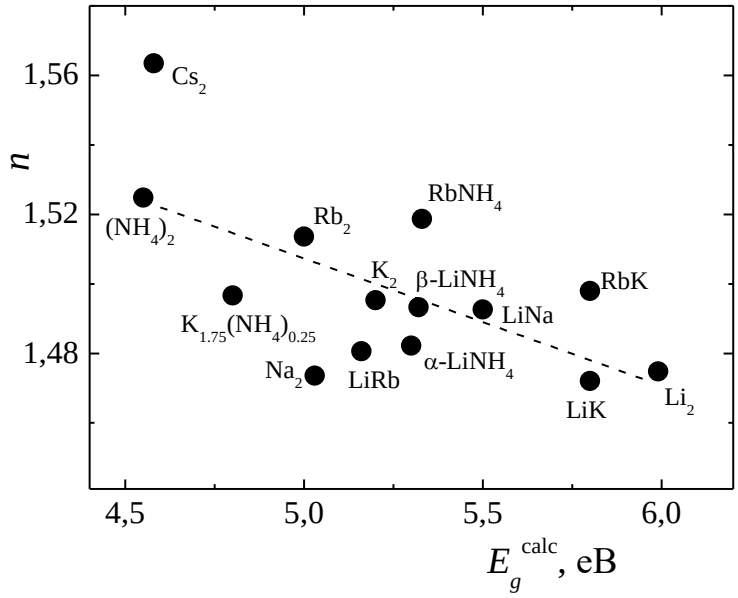


Рис. 5.16. Графік кореляційного аналізу для залежностей показників заломлення від ширини забороненої зони $n(E_g^{calc})$. Позначення кристалів групи $ABSO_4$ містить лише замінні катіони, а не хімічну формулу

Окрім того, з рис. 5.16 можна побачити наскільки істотно впливає на зонну структуру часткове ізоморфне заміщення $K^+ \rightarrow (NH_4)^+$ (12,5%), привносячи електронні *s*-стани водню в зону провідності, що призводить до зменшення значення ширини забороненої зони приблизно на 0,4 еВ. Як наслідок ширина забороненої зони кристала $K_{1,75}(NH_4)_{0,25}SO_4$ стає близькою за значенням до відповідних для $LiKSO_4$ і $LiNH_4SO_4$.

Варто відзначити однак, що спостерігається доволі великий розкид даних. Це зумовлено використанням дещо різних параметрів і наближень при розрахунку значень ширини забороненої зони для різних кристалів. Тому ми вважаємо, що для детальнішого дослідження вказаної залежності необхідним є встановлення уніфікованого методу розрахунків для усіх кристалів групи.

Результати і висновки до розділу 5

1. Проведено оптимізацію кристалічних структур та розрахунок зонно-енергетичних структур досліджуваних кристалів. Встановлено, що ЗЗ кристалів є прямого типу і відповідає оптичним переходам у точці Г, центрі ЗБ.

2. Встановлено, що 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. 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.

3. Проведено першопринципні розрахунки електронних та 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), і, у випадку ЛНС, 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.

4. 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. Така зміна пояснюється зростанням поляризаційної дії катіонів.

5. Показано, 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 ЗЗ приблизно на 0,4 еВ. Установлено, 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.

ОСНОВНІ РЕЗУЛЬТАТИ І 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_{im}^0 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 ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Hopfield J. J. Polariton absorption lines / J. J. Hopfield, D. G. Thomas // Phys. Rev. Lett. – 1965. – V.15, №1. – P. 22-24.
2. Бродин М.С. Оптические свойства монокристаллов CdS / М. С. Бродин // ФТТ. – 1960. – Т.11, №9. – С. 2052-2057.
3. Бродин М. С. Дисперсионные свойства системы CdS_x–$CdSe_{1-x}$ и их зависимость от способа получения кристаллов / М. С. Бродин, М. И. Страшникова // ФТТ. – 1966. – Т.8, №7. – С. 2231-2233.
4. Бокуть Б. В. Основы теоретической кристаллоптики / Б. В. Бокуть А. Н. Сердуков. – Учеб.пособие. – Гомель. – 1977. – Ч.I. – 94 с. – Ч.II. – 60 с.
5. Стадник В. Й. Електронна поляризовність фероїків / В.Й. Стадник, М.О. Романюк , Р.С. Брезвін. – Львів: ЛНУ ім. І. Франка, 2013. –305 с.
6. Czyzak S. J. Dichroism in essentially pure and activated cadmium sulfide crystals / S. J. Czyzak, R. C. Crane, T. M. Bienewski // J. Opt. Soc. Amer. – 1959. – V.49, № 5. – P. 485-488.
7. Czyzak S. J. Refractive indices of single synthetic zinc sulfide and cadmium sulfide crystals / S. J. Czyzak, W. M. Baker, R. C. Crane, J. B. Howe // J. Opt. Soc. Amer. – 1963. – V.53, № 4. – P. 240-243.
8. Bienewski T. M. Refractive indices of single hexagonal ZnS and CdS crystals / T. M. Bienewski, S. J. Czyzak // J. Opt. Soc. Amer. – 1963. – V. 53, № 4. – P. 496-497.
9. Langer D. W. Temperature and pressure dependences of the index of refraction of CdS / D. W. Langer // J. Appl. Phys. – 1966. – V. 37, № 9. – P. 3530-3532.
10. Соловьев Л. Е. Явление псевдопересечения дисперсионных кривых / Л. Е. Соловьев, В. С. Рудаков // Вестник ЛГУ. – 1968. – № 4. – С. 23-26.
11. Parsons R. B. Temperatures optocal properties of single crystal of cadmium selenide / R. B. Parsons, W. Wardzinski, A. D. Yoffe // Proc. Roy. Soc. A. – 1961. – V.262, № 1308. – P.120-131.

12. Bond W.L. Measurement of the refractive indices of several crystals / W. L. Bond // J. Appl. Phys. – 1965. – V.36, № 5. – P.1674-1677.
13. Park Y. S. Index of refraction of ZnO / Y. S. Park, J. R. Scheider // J. Appl. Phys. – 1968. – V. 39, № 7. – P. 3049-3052.
14. Chandrasekharan V. Anomalous dispersion of birefringence of sapphire and magnesium fluoride in the vacuum ultraviolet / V. Chandrasekharan, H. Damany // Appl. Opt. – 1969. – V. 8, № 3. – P. 671-675.
15. Balkanski M. Internal photoeffect and extion diffusion in cadmium and zinc sulfides / M. Balkanski, R. D. Waldron // Phys Rev. – 1958. – V. 112, № 1. – P. 123-135.
16. Laurenty J. P. Optical filters using coupled light waves in mixed crystals / J. P. Laurenty, K. G. Rustagi, M. Rouzeyere // J. Appl. Phys. Lett. – 1976. – V. 28, № 4. – P. 212-213.
17. Laurenty J. P. Graded-composition semiconductors as tunable narrow-band optical filters / J. P. Laurenty, K. G. Rustagi, M. Rouzeyere // J. Appl. Phys. Lett. – 1977. – V. 48, № 1. – P. 203-204.
18. Марісова С. В. Про характер двозаломлення та деякі деталі структури енергетичних зон кристалів CdS та CdS_x–$CdSe_{1-x}$ / С. В. Марісова // УФЖ. – 1964. – Т. 9, № 10. – С.1084-1088.
19. Амбразявичус Г. А. Двойное лучепреломление псевдопрямозонных полупроводников $A^{II}B^{IV}C_2^{V}$ / Г. А. Амбразявичус, Г. А. Бабонас, А. Ю. Шилейка // Литов. Физ. Сб. – 1977. – Т.17, № 2. – С. 205-211.
20. Hobben M. A., Optical activity in an non-enantiomorphous crystal $AgGaS_2$ / M. A. Hobben // Acta Cryst. – 1968. – V. A24, № 3. – P. 676-680.
21. Hobben M. A., Optical activity in an non-enantiomorphous silver gallium sulphide / M. A. Hobben // Nature. – 1967. – V. 216, № 11. – P. 678.
22. Dhay J. L. Ternary chalcopyrite semiconductors: Growth, electronic properties and application / J. L. Dhay, J. H. Wernick. – Oxford: Pergamon Press, 1975. – 245 p.

23. Schwartz C. Direct measurement of the birefringence of $AgGaS_2$ / C. Schwartz, D.S. Chemla, B. Ayrault, R.C Smith // Opt. Commun. – 1975. – V. 5, № 4. – P. 244-247.

24. Сусликов Л.М. Двупреломление кристаллов $CdGa_2S_4$ / Л.М. Сусликов, З.П. Гальдмаши, И.Ф. Копинец [и др.] // Опт. и спектр. – 1980. – Т.49, № 1. – С. 97-99.

25. Сусликов Л.М. Дисперсия показателей преломления и двупреломления тиогаллата кадмия / Л.М. Сусликов, З.П. Гальдмаши, Д.Ш. Ковач [и др.] // Опт. и спектр. – 1982. – Т. 53, № 3. – С. 480-488.

26. Сусликов Л.М., Сливка В.Ю., Лисица М.П. Твердотельные оптические фильтры на гиротропных кристаллах. – Киев «Интерпрес ЛТД». – 1998. – 294 с.

27. Bhar G.C. Refractive index dispersion of chalcopyrite crystals / G.C. Bhar // J. Phys. D.: Appl. Phys. – 1980. – V. 13, № 3. – P. 455-460.

28. Abrahams S.C. Crystal structure of luminescent $ZnSiP_2$ / S.C. Abrahams, J.L. Bernstein // J. Chem. Phys. – 1970. – V. 52, № 11. – P. 5607-5613.

29. Abrahams S.C. Piezoelectric nonlinear optic $CuGaS_2$ and $CuInS_2$ crystal structure / S.C. Abrahams, J.L. Bernstein // J. Chem. Phys. – 1973. – V. 59, № 10. – P. 5415-5422.

30. Панютин В.И. Зонная структура полупроводников с решеткой тиогаллата кадмия / В.И. Панютин, Б.Э. Понедельников, А.Э. Розенсон, В.И. Чижиков // Из. Вузов. Физика. – 1979. - №8. – С.57-64.

31. Радауцан С.И. Структура энергетических зон и двухфотонное поглощение в кристаллах $CdGa_2S_4$ и $CdGa_2Se_4$ / С.И. Радауцан, Н.Н. Сырбу, И.И Небола // ФТП. – 1977. – Т.11, №1. – С.69-74.

32. Гусейнова Д.А. Оптические спектры и зонная структура монокристаллов $CdGa_2S_4$ и $CdGa_2Se_4$ / Д.А. Гусейнова, Т.Г. Керимова, Р.Х Нани // ФТП. – 1977. – Т.11, № 6. – С. 1135-1142.

33. Арешкин А.Г. Прямые экситоны в тиогаллате кадмия / А.Г. Арешкин, В.Ф. Житарь, С.И. Радауцан // ФТП. – 1979. – Т.13, № 2. – С. 337-340.

34. Abdullaev G.B. Reflection spectra of $CdGa_2S_4$ and $CdGa_2Se_4$ in polarized light / G.B. Abdullaev, D.A. Guseinova, T.G. Kerimova, R.Kh. Nani // Phys. Stat. Sol. (b). – 1972. – V. 54, № 2. – P. K115-K117.

35. Житярь В.Ф. Оптическое отражение и поглощение тиогаллата кадмия / В.Ф. Житярь, В.А. Райлян // Полупроводниковые материалы и их применение. – Кишинев, 1976. – С. 206-209.

36. Barker A.S. Dielectric properties and optical phonons in $LiNbO_3$ / A.S. Barker, R. London // Phys. Rev. – 1965. – V. 158, № 2. – P. 433-445.

37. Александров К.С. Структурные фазовые переходы в кристаллах (семейство сульфата калия) / К.С. Александров, Б.В. Безносиков. – Новосибирск: Наука, 1993. − 260с.

38. Berg A.I. The space group and structure of α-K_2SO_4 / A.I. Berg, H. Tuinstra // Acta Crys. – 1978. – Vol. B34. – P. 3177−3181.

39. Желудев И.С. Изменение показателей преломления K_2SO_4 при сегнетоэластическом фазовом переходе / И.С. Желудев, В.М. Габа, Н.А. Романюк [и др.] // Изв. АН СССР. Сер. физ. – 1986. – Т. 7, № 2. – С. 386−390.

40. Романюк Н.А. Спектральные изменения оптических индикатрис кристаллов сульфата калия в диапазоне 300−1100 К / Н.А. Романюк, В.М. Габа, З.М. Урсул [и др.] // Оптика и спектроскопия. – 1987. – Т. 62, вып. 1. – С. 94−100.

41. Fujimoto S. Ferroelectricity in lithium potassium sulphate / S. Fujimoto, N. Yasuda, H. Hibino [et al.] // J. Phys. D. Appl. Phys. – 1984. – Vol. 17. – P. L35−L37.

42. Tomaczewski P.E. X-ray scattering study of the low−temperature phase transitions in $LiKSO_4$ / P.E. Tomaczewski, K. Lukaczewicz // Phase transitions. – 1983. –Vol. A4. –P.37–46.

43. Kleeman W. Crystallooptic study of the phase transition on $LiKSO_4$ / W. Kleeman, F.Schäfer, A. Chaves // Solid State Commun. – 1986. – Vol.64, №7. – P.1001–1004.

44. Steurer W. Phase transitions in $LiRbSO_4$ / W. Steurer, H. Wittmann, H. Jagodzinski // Acta Cryst. – 1986. – Vol. B-42. – P. 11–16.

45. Романюк М.О. Вплив тиску на оптичні властивості кристалів $LiKSO_4$ / М.О. Романюк, В.Й. Стадник, Р.С. Брезвін // УФЖ. – 1995. – Т. 40, № 10. – С. 1068−1070.

46. Романюк Н.А. Электронная поляризуемость кристаллов $LiKSO_4$ и $LiRbSO_4$ / Н.А. Романюк, В.И. Стадник, В.Ф. Вахулович // Изв. РАН. – 1992. – Т. 56, № 10. – С. 56−60.

47. Стадник В.И. Об изотропной точке в кристаллах $LiKSO_4$ / В.И. Стадник, В.М. Габа, Н.А. Романюк // Оптика и спектроскопия. – 1990. – Т. 68, № 3. – С. 701−703.

48. Стадник В.И. Показатели преломления механически деформированных кристаллов $RbNH_4SO_4$ / В.И. Стадник // Кристаллография. – 1999. – Т. 44, № 6. – С. 1−5.

49. Стадник В.И. $RbNH_4SO_4$– новый кристалл с инверсией двупреломления / В.Й. Стадник, Н.А. Романюк, Р.С. Брезвин [и др.] // Оптика и спектроскопия. – 1994. – Т.77, № 5. – С. 830−832.

50. Стадник В.И. Рефрактометрия механически зажатых кристаллов $RbKSO_4$ / В.Й. Стадник, Н.А. Романюк, Р.С. Брезвин // Кристаллография. –2005. – Т. 50, № 6. – С. 1038−1042.

51. Романюк Н.А. Инверсия двупреломления в кристаллах $RbNH_4SO_4$ и $RbKSO_4$ / М.О. Романюк, В.Й. Стадник, Р.С. Брезвін [и др.] // Кристаллография. – 1996. – Т. 41, № 5. – С. 882−886.

52. Стадник В.И. Преломляющие свойства кристаллов $LiRbSO_4$ / В.И. Стадник, Н.А. Романюк, В.Ф. Вахулович // Оптика и спектроскопия. – 1993. – Т. 75, № 4. – С. 800−804.

53. Стадник В.Й. Рефрактометрія кристалів $LiRbSO_4$ / В.Й. Стадник, М.О. Романюк, Л.Т. Карплюк // УФЖ. – 2004. – Т. 49, № 8. – С. 808−814.

54. Stadnyk V.Y. Birefringence of $(NH_4)_2SO_4$ crystals under the action of uniaxial pressures / V.Y. Stadnyk, M. O. Romanyuk, M. R. Tuzyak, V. Y. Kurlyak, V. M. Gaba // Crystallography Reports. – 2008. –Vol. 53. –P. 1039–1043.
55. Morosin B. The crystal structure of lithium sodium sulfate / B. Morosin, D.L. Smith // Acta Crystallographica. – 1967. – Vol. 22. – P. 906 – 910.
56. Freiheit H. C. The trigonal-to-cubic phase transition in $LiNaSO_4$: An X-ray and calorimetric study / H. C. Freiheit, H. Kroll, A. Putnis // J. Kristallogr. – 1998. – Vol. 213. – P. 575.
57. Shakhovoy R. Propriétés structurales et dynamiques des sulfates d'alcalins / R. Shakhovoy // Université d'Orléans. – 2015. – Vol. 4. – P. 186.
58. Forland T. The Structure of the High Temperature Modification of Lithium Sulfate / T. Forland, J. Krogh-Moe // Acta Chemica Scandinavica. – 1957. – Vol. 11. – P. 565.
59. Forland T. The Structure of the High Temperature Modification of Lithium Sulfate / T. Forland, J. Krogh-Moe // Acta Chemica Scandinavica. – 1958. – Vol. 11. – P. 224.
60. Karlsson L. Mechanisms of ionic conduction in Li_2SO_4 and $LiNaSO_4$: Paddle wheel or percolation? / L. Karlsson, R.L. McGreevy // Solid State Ionics. – 1995. – Vol. 76. – P. 301-308.
61. Polishcuk A. F. Nuclear magnetic resonance study of sulfate reorientations in $LiNaSO_4$ / A.F. Polishcuk, T.M. Shurzhal // Electrokhimiya. – 1979. – Vol. 9. – P. 838.
62. Singh K. Electrical conductivity of binary sulphates of lithium sulphate / K. Singh, V. K. Deshpande // Solid State Ionics. – 1984. – Vol. 13. – P. 157-164.
63. Pina C. M. Hartman–Perdok analysis of crystal morphology and interface topology of β-$LiNaSO_4$ / C. M. Pina, C. F. Woensdregt // J. Cryst. – 2001. – Vol. 233. – P. 355–366.

64. Karppinen M. Crystal structure, atomic net charges and electric moments in pyroelectric $LiNaSO_4$ at 296 K / M. Karppinen // Acta Cryst. – 2015. – B. 71. – P. 334–341.

65. Gundusharma U. M. Rotating sulfate ion contribution to electrical conductivity in Li_2SO_4 and $LiNaSO_4$ / U. M. Gundusharma, C. MacLean, E. A. Secco // Solid State Commun. – 1986. – Vol. 57. – P. 479–481.

66. Chen R. H. Ionic conductivity and dielectric relaxation studies of $LiNaSO_4$ single crystal / R. H. Chen, Tseng Chaw-Ming, C. S. Shern, T. Fukami // Solid State Ionics. – 2010. – Vol. 181. – P. 877–882.

67. Schroeder K. The phase diagrams of the binary systems Li_2SO_4–Na_2SO_4, Li_2SO_4–Rb_2SO_4, and Li_2SO_4–Cs_2SO_4 / K. Schroeder, A. Kvist, H. Ljungmark // Zeit. Naturforsch. – 1972. – A. 27. – P. 1252–1256.

68. Sahare P. D. Thermoluminescence in $LiNaSO_4$ / P. D. Sahare, S. V. Moharil // Radiation Effects and Defects in Solids. – 1990. – Vol. 114. – P. 167–172.

69. Gupta K. K. On the study of C^{6+} ion beam and γ-ray induced effect on structural and luminescence properties of Eu doped $LiNaSO_4$: explanation of TSL mechanism by using PL, TL and EPR study / K. K. Gupta, R. M. Kadam, N. S. Dhoble, S. P. Lochab, S. Dhobl // Phys. Chem. Chem. Phys. – 2018. – Vol. 20. – P. 1540–1559.

70. Junke K-D. NMR evidence for modification of the crystal structure of β-$LiNaSO_4$ / K-D. Junke, M. Mali, J. Roos, D. Brinkmann // Solid State Ionics. – 1988. – Vol. 28–30. – P. 1329–1331.

71. Shakhovoy R.A. Nuclear magnetic resonance study of sulfate reorientations in $LiNaSO_4$ / R.A. Shakhovoy, A. Rakhmatullin, M. Deschamps, V. Sarou-Kanian, C. Bessada // J. Phys.: Condens. Matter. – 2016. – Vol. 28. – P. 176003 (7 pp).

72. Teeters D. Raman and infrared reflectivity spectra of $6LiNaSO_4$ and $7LiNaSO_4$ / D. Teeters, R. J. Frech // Chem. Phys. – 1982. – Vol. 76. – P. 799–804.

73. Chen R.H. Ionic conductivity and dielectric relaxation studies of $LiNaSO_4$ single crystal / R. H. Chen, Tseng Chaw-Ming, C. S. Shern, T. Fukami // Solid State Ionics. – 2010. – Vol. 181. – P. 877–882.

74. Lv W. Novel nano-composites SDC–$LiNaSO_4$ as functional layer for ITSOFC / W. Lv, Z. Tong, Y-M. Yin, J. Yin, Z-F. Ma // Nano-Micro Lett. – 2015. – Vol. 7. – P. 268–275.

75. Puppalwar S. P. Development of high sensitive $LiNaSO_4$: Cu, Mg phosphor for TL dosimetry / S. P. Puppalwar, S. J. Dhoble // J. Lumin. – 2013. – Vol. 137. – P. 245–251.

76. Gmelin L. Gmelins handbuch der Anorganischen Chemie: Kalium. Die Salze ozeanischen Ablagerungen und ihre losungen / Leopold Gmelin. – Weinheim: Verlag Chemie, 1970. – 166 c. – (8).

77. Katsuhiko F. Phase transition in $(NH_4)_2SO_4$–K_2SO_4 mixed crystals / F. Katsuhiko, H. Mori, T. Matsubara // J. Phys. Soc. Jpn. – 1990. – Vol. 59, №12. – P. 4488–4493.

78. Ahmed S. Electrical and Thermal Studies of $[(NH_4)_{1-x}K_x]SO_4$ Crystals at High Temperature / S. Ahmed, A. M. Shamah, H. A. Khalik [et al.] / Phys. stat. sol. (a). – 1990. – Vol. 117. – P. 163-167.

79. González-Silgo C. Study on the mixed crystals $[NH_4]_{2-x}K_xSO_4$ / C. Gonz´alez-Silgoy, X. Solansz, C. Ruiz-P´erezy, M. L. Mart´ınez-Sarri´onx, L. Mestresx and E. Bocanegrak // J. Phys.: Condens. Matter. – 1997. – Vol. 9. – P. 2657–2669.

80. Kasahara M. Spin-Lattice Relaxation Time of Proton in $(NH_4)_2SO_4$–K_2SO_4 Mixed Crystals / M. Kasahara, K. Sasakawa, I. Tatsuzaki // J. Physical Society of Japan. – 1975. – Vol. 39. – P. 1022-1025.

81. Petrugevskii V. M. On the non-statistical substitution of potassium with ammonium in the K_2SO_4–$(NH_4)_2SO_4$ system / V.M. Petrugevskii, W.F. Sherman // Journal of Molecular Structure – 1993. – Vol. 294. – P. 171-174.

82. Matthias B.T. Ferroelectricity in Ammonium Sulfate / B.T. Matthias, J.P. Remeika // Phys. Rev. – 1956. – Vol. 103. – P. 262.

83. Arnold H. The Phase Transition of K_2SO_4 at about 850 K / H. Arnold, W. Kurtz, A. Richter-Zlnnius, J. Bethke and G. Heger // Acta Cryst. – 1981. - Vol. B37. – P. 1643-1651.

84. O'Reilly D. E. Magnetic Resonance Studies of Ferroelectric Methylammonium Alum / D. E. O'Reilly, T. Tsang // J. Chem. Phys. – 1967. – Vol. 46. – P. 1291.

85. Dahlborg U. Rotational motions in solids: The ferroelectric transition in $(NH_4)_2SO_4$, studied by cold neutrons / U. Dahlborg, K. E. Larsson, E. Pirkmajer // Physica. – 1970. – Vol. 49. – P. 1-25.

86. Schlemper E. O. Neutron-Diffraction Study of the Structures of Ferroelectric and Paraelectric Ammonium Sulfate / Elmer O. Schlemper, Walter C. Hamilton // J. Chem. Phys. – 1966. – Vol. 44. – P. 4498.

87. Sawada A. The Origin of the Ferroelectric Phase Transition in Ammonium Sulfate / A. Sawada, Y. Takagi, Y. Ishibashi // J. Physical Society of Japan. – 1973. – Vol. 34. – P. 748-754.

88. Hasebe K. X-Ray Diffuse Scattering of Paraelectric Ammonium Sulfate / K. Hasebe, S. Tanisaki // J. Physical Society of Japan. – 1977. – Vol. 42. – P. 568-573.

89. Petzelt J. Far infrared properties of the pseudoproper ferroelectric ammonium sulfate / J. Petzelt, J. Grigas, I. Mayerova // J. Ferroelectrics. – 1973. – Vol. 6. – P. 225.

90. Unruh G. The spontaneous polarization of $(NH_4)_2SO_4$ / G.Unruh // Solid State Communications. – 1970. – Vol. 8. – P. 1951-1954.

91. Sawada A. Ferroelectric Phase Transition in $(NH_4)_2SO_4$–K_2SO_4 Mixed Crystals / A. Sawada, S. Ohya, Y. Ishibashi, Y. Takagi // J. Physical Society of Japan. – 1975. – Vol. 38. – P. 1408-1414.

92. Shibata N. Study of NH^{+3} and SeO^{-3} Radicals in $(NH_4)_2SO_4$ / Noriyoshi Shibata, Ryuji Abe, Ikuo Suzuki // J. Physical Society of Japan. – 1976. – Vol. 41. – P. 2011-2019.

93. Shiozaki Y. Crystal Structure of $(NH_4)_2SO_4$–K_2SO_4 Mixed Crystal / Y. Shiozaki, S. Koh, E. Sawaguchi // J. Physical Society of Japan. – 1977. – Vol. 43. – P. 721-722.

94. Ohi K. Ferroelectric Phase Transition in Rb_2SO_4–$(NH_4)_2SO_4$ and Cs_2SO_4–$(NH_4)_2SO_4$ Mixed Crystals / Kikuo Ohi, Jiro Osaka, Hiroshi Uno // J. Physical Society of Japan. – 1978. – Vol. 44. – P. 529-536.

95. Hirabayashi K. Study of NH^{3+} and SeO^{3-} Radicals in the Mixed Crystals $[(NH_4)_{1-x}R_x]_2SO_4$ (R = Rb, Cs) / K. Hirabayashi, R. Abe // J. Physical Society of Japan. – 1980. – Vol. 48. – P. 520-526.

96. Shaman A.M. Structural Changes of $((NH_4)_{1-x})_2SO_4$ Crystals / A.M. Shaman, S. Ahmed, L. Kamel, Y.A. Badr // Phys. stat. sol. (a). –1987. – Vol. 100. – P. 115-119.

97. Цедрик М.С. Физические свойства кристаллов семейства триглицин-сульфата в зависимости от условий выращивания / М.С. Цедрик. – Минск: Наука и техника, 1986. – 215 с.

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

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

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

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

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

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

104. 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.

105. 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.

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

107. 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.

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

109. 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.

110. 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.

111. 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.

112. 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.

113. 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.

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

115. 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.

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

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

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

119. Fedorchuk A. Crystal Structure and Chemical Bonding in Gallides of Rare-Earth Metal / A. Fedorchuk, Y. Grin // Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths. – 2018. – Vol. 53, – P. 81-143.

120. Shchepanskyi P.A. 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 [et al.] // Ukr. J. Phys. Opt. – 2017. – Vol. 18, № 4. – P. 187–196.

121. Shchepanskyi P.A. Structure and refractive properties of $LiNaSO_4$ single crystals / P. A. Shchepanskyi, O. S. Kushnir, V. Yo. Stadnyk [et al.] // Ukr. J. Phys. Opt. – 2018. – Vol. 19, № 3. – P. 141–149.

122. Щепанський П. 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.

123. Stadnyk V.Yo. The baric changes of the refractive properties of K_2SO_4 crystals / V.Yo. Stadnyk, M.O. Romanyuk, O.Z. Chyzh, V.F. Vachulovych // Condens. Matter Phys. – 2007. – Vol. 10. – P. 45–50.

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

125. Stadnyk V.I. Temperature and baric changes in the refractive indices of $LiKSO_4$ crystals / V.I Stadnyk, O.S. Kushnir, R.S. Brezvin, V.M. Gaba // Optics and Spectroscopy. – 2009. – Vol. 106. – P. 614–620.

126. Stadnyk V.I. Temperature and spectral changes in the refractive indices of $LiKSO_4$ crystals under uniaxial pressures / V.I. Stadnyk M.O Romanyuk, O.S. Kushnir [et al.] // Int. J. Mod. Phys. B. **24**: 6219‑6233.

127. Rudysh M.Y. Ionicity and birefringence of α-$LiNH_4SO_4$ crystals: ab-initio DFT study and X-ray spectroscopy measurements / M.Y. Rudysh, M.G. Brik, O.Y. Khyzhun [et al.] // RSC Advances. – 2017. – Vol. 7, – P. 6889-6901.

128. 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.

129. Wood I.G. Optical birefringence study of the ferroelectric phase transition in lithium niobate tantalate mixed crystals: $LiNb_{1-x}Ta_xO_3$ / I.G. Wood, P. Daniels, R.H. Brown, A.M. Glazer // J. Phys.: Condens. Matter. – 2008. – Vol. 20. – P. 235237.

130. Rudysh M.Ya. Ab initio calculations of the electronic structure and specific optical features of β-$LiNH_4SO_4$ single crystals / M.Ya. Rudysh, M.G. Brik, V.Yo. Stadnyk, [et al.] // Physica B: Physics of Condensed Matter. – 2018. – Vol. 528. – P. 37–46.

131. Stadnyk V.Yo. Behaviour of isotropic point in $LiKSO_4$ / V.Yo. Stadnyk, N.A Romanyuk, V.F. Vachulovych // Acta Polonica Physica. – 1993. – Vol. 83. – P. 469–475.

132. 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. В11.

133. Stadnyk V.Yo. Birefringence Properties of Uniaxially Compressed K_2SO_4 Crystals / V.Yo. Stadnyk, O.Z. Kashuba, R.S. Brezvin [et al.] // Ukr. J. Phys. – 2013. – Vol. 58. – P. 853-856.

134. Shchepanskyi P.A., Rudysh M.Ya., Stadnyk V.Yo. [et al.]. 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.

135. 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.

136. Stadnyk V.Yo. Piezooptic properties of $LiNH_4SO_4$ crystals / V.Yo. Stadnyk, R.S. Brezvin, M.Ya. Rudish, [et al.] // Crystallography Reports. – 2015. – Vol. 60, № 3. – P. 388–392.

137. 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.

138. Александров А.Я. Поляризационно-оптические методы механики недеформированного тела / А.Я. Александров, М.Х. Ахметзянов. – М.: Наука, 1973. – С. 138.

139. Кузнецов С.П. Устройство для измерения неоднородностей двулучепреломления в кристаллах. А.с. СССР № 830198, 1981, МПК: G01N 21/23.

140. 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, № 1. – P. 233–240.

141. Зонна структура та рефрактивні властивості кристала твердого розчину калій-амоній сульфату / В. Стадник, П. Щепанський, М. Рудиш, [et al.] // Електроніка та інформаційні технології. – 2017. – Вип. 8. – С. 143–152.

142. Andriyevsky B. Electronic band structure and influence of uniaxial stresses on the properties of K_2SO_4 crystal: Ab initio study / B. Andriyevsky, M. Jaskolski, V.Y. Stadnyk, [et al.] //Computational Materials Science. – 2013. –Vol. 79. – P. 442–447.

143. Andriyevsky B. Band structure and optical spectra of $RbNH_4SO_4$ crystals / B. Andriyevsky, W. Ciepluch-Trojanek, V. Stadnyk [et al.] / J. of Physics and Chemistry of Solids. – 2007. –Vol. 68. – P. 1892-1896.

144. Bovgyra O.V. Energy band structure and refractive properties of $LiRbSO_4$ crystals / O.V. Bovgyra, V.Y. Stadnyk, O.Z. Chyzh // Phys. Solid State. – 2006. –Vol. 48. – P. 1268-1272.

145. Abu-El-Fadl A. Optical properties of pure and metal ions doped ammonium sulfate single crystals / A. Abu-El-Fadl, S. Bin Anooz // Cryst. Res. Technol. – 2006. –Vol. 41. – P. 487-493.

146. Андриевский Б.В. Спектры отражения и оптические постоянные сульфата калия в области 4-22 эВ / Б.В. Андриевский, В.Ю. Курляк, Н.А. Романюк, З.М. Урсул // Оптика и спектроскопия. – 1989. – Т.66, b.3. – С. 623-628.

147. 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.

148. Energy band structure and optical properties of $LiNaSO_4$ crystals / P. A. Shchepanskyi, V. Yo. Stadnyk, M. Ya. Rudysh [et al.] // Optics and Spectroscopy. – 2018. – Vol. 125, № 3. – P. 353–357.

149. 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.

150. Clark S. J. First principles methods using CASTEP / S.J. Clark, M.D. Segall, C.J. Pickard // Zeit. Krist. – 2005. – Vol. 220, №5-6. – P. 567-570

151. Rudysh M.Ya. Energy band structure of $LiNH_4SO_4$ crystals / M.Ya. Rudysh, V.Yo. Stadnyk, R.S. Brezvin, P.A. Shchepanskyi // Physics of the solid state. – 2015. – Vol. 57, № 1. – C. 53-58.

152. 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.

153. Guo X.G. Optical properties of Nb doped SrTiO3 from first principles study / X.G. Guo, X.S. Chen, W. Lu // Solid State Comm. – 2003. – Vol. 126, №8. – P. 441-446.

154. Tributsch H. Z. Solar Energy – Assisted Electrochemical Splitting of Water / H. Z. Tributsch // Naturforsch. – 1977. – Vol. 32A. – P. 972–985.

155. Reshak A. H. Density functional calculation for the first and second harmonic generation of the chalcopyrite Ga_2AsSb / A. H. Reshak, T. Ouahrani, R. Khenata [et al.] // Comput. Phys. Commun. – 2011. – Vol. 50. – P. 886–892.

156. Saha Sonali. Electronic structure, chemical bonding, and optical properties of paraelectric $BaTiO_3$ / Sonali Saha, T.P. Sinha and Abhijiti Mookerjee // Phys. Rev. – 2000. – Vol. 62. – P. 8828.

157. Shchepanskyi P.A. The influence of partial isomorphic substitution on electronic and optical parameters of $ABSO_4$ group crystals / P.A. Shchepanskyi, V.M. Gaba, V.Yo. Stadnyk [et al.] // Acta Phys. Pol. A. – 2018. – Vol. 133, № 4. – P. 819–823.

158. 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.

159. 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.
160. 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.
161. Anderson O.L. The relation between refractive index and density of minerals related to the Earth's mantle / O.L. Anderson, E. Schreiber // J Geophys Res. – 1965. – Vol. 70. – P. 1463-1471.
162. Adamowska D. Dichte und Lichtbrechung der Moldavite von Něchov / D. Adamowska // Journal Contrib. Miner. Petrol. – 1967. – Vol. 16, № 3. – P. 204-209.
163. Maj S. On the relationship between refractive index and density for SiO_2 polymorphs / S. Maj // Phys. Chem. Miner. – 1984. – Vol. 10. – P. 133–136.
164. Sangwal K. Relationship between density and refractive index of inorganic solids / K. Sangwal, W. Kucharczyk // J. Phys. D: Appl. Phys. – 1987. – Vol. 20. – P. 522–525.
165. 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

.

Додаток А

СПИСОК ПУБЛІКАЦІЙ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ ТА ВІДОМОСТІ ПРО АПРОБАЦІЮ РЕЗУЛЬТАТІВ 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.

АПРОБАЦІЯ РЕЗУЛЬТАТІВ ДИСЕРТАЦІЇ

1. 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.
2. 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.
3. 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.
4. 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. В11.
5. 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.
6. 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.

7. 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.
8. 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.
9. 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.
10. 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.
11. 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.