

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
ЛЬВІВСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ ІМЕНІ ІВАНА ФРАНКА

КАШУБА Оксана Зеновіївна

УДК 535.323, 535.35, 537.226, 548.0

**ВПЛИВ ОДНОВІСНИХ ТИСКІВ НА ОПТИКО-
ЕЛЕКТРОННІ ВЛАСТИВОСТІ КРИСТАЛІВ ТИПУ $ABSO_4$**

01.04.10 – Фізика напівпровідників і діелектриків

Автореферат

дисертації на здобуття наукового ступеня
кандидата фізико-математичних наук

Львів – 2015

Дисертацією є рукопис.

Робота виконана на кафедрах експериментальної фізики та фізики твердого тіла

Львівського національного університету імені Івана Франка
Міністерства освіти і науки України

Науковий керівник: доктор фізико-математичних наук, професор Стадник Василь Йосифович, професор кафедри фізики твердого тіла Львівського національного університету імені Івана Франка.

Офіційні опоненти: доктор фізико-математичних наук, професор Грабар Олександр Олексійович, професор кафедри фізики напівпровідників Ужгородського національного університету;

доктор фізико-математичних наук Гомоннай Олександр Васильович, Інститут електронної фізики НАН України, м. Ужгород, старший науковий співробітник, завідувач відділу матеріалів функціональної електроніки.

Захист відбудеться „__” 2015 року о 15 год. 30 хв. на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 35.051.09 при Львівському національному університеті імені Івана Франка за адресою: 79005, м. Львів, вул. Кирила і Мефодія, 8, Велика фізична аудиторія.

З дисертацією можна ознайомитись у бібліотеці Львівського національного університету імені Івана Франка: вул. Драгоманова, 5, м. Львів 79005.

Автореферат розіслано „__” 2015 року.

Вчений секретар спеціалізованої вченої ради
Д 35.051.09, професор

Павлик Б. В.

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність теми. Нелінійні діелектричні кристали останнім часом широко застосовують як елементи нелінійної оптики; для запису, відтворення та опрацювання інформації; як індикатори фізичних полів та генератори ультразвуку тощо. Використання цих кристалів ґрунтується передусім на їхній анізотропії і пов'язаних з нею низкою властивостей, що не виявляються в ізотропних кристалічних чи аморфних середовищах. На цих матеріалах недавно відкрито нові явища, зокрема на них досліджують фазові переходи (ФП) оптичними методами.

У цій дисертаційній роботі поставлено питання дослідити зміни оптико-електронних параметрів кристалів типу $ABSO_4$, а саме сульфат літій-рубідію $LiRbSO_4$, сульфат рубідій-калію $RbKSO_4$ та сульфат калію K_2SO_4 у широкому спектральному і температурному діапазоні, а також внаслідок дії одновісного тиску. Відомо, що електронна підсистема кристалів є визначальною за низку їхніх фізичних властивостей – надпровідність, магнетизм, хімічний зв'язок тощо. Вплив зовнішніх чинників на електронну підсистему кристалів та її реакції досліджені однобоко, що зумовлено її інтегральною залежністю від багатьох чинників (осциляторів).

Останнім часом активно досліджують параметричні ефекти та вплив зовнішніх чинників (електромагнітні поля, гідростатичні тиски, радіаційне та ультрафіолетове опромінення) на фізичні властивості кристалів з інверсією знаку двоприменезаломлення (ІЗД). Температурно-спектральні діаграми ІЗД було запропоновано використати для задавання і вимірювання температури та створення реперних температурних точок. Поряд з пошуком нових кристалів досліджувались відомі кристали на стійкість точки ІЗД щодо відпалу зразків, термоциклювання, впливу домішок, дефектів і зовнішніх полів. Ці роботи започатковані у Львівському національному університеті імені Івана Франка. Важливим є пошук нових кристалів, які б охоплювали ще не освоєні діапазони температур, широкі ділянки спектру, були дешевими та зручними технологічно.

Кристали типу $\beta-K_2SO_4$ відкривають широкий клас кристалів з надзвичайно важливими характеристиками.

Відомі оптико-спектральні дослідження цих кристалів стосуються лише вивчення двоприменезаломлення та показників заломлення механічно вільного кристалу. Відомості про вплив одновісного механічного тиску на спектральні залежності показників заломлення, двоприменезаломлення та поведінку ФП відсутні.

Важливо встановити: вплив одновісних тисків уздовж різних кристаліфізичних осей на рефрактивні параметри (двоприменезаломлення і

показники заломлення) кристалів; вигляд спектральної залежності змін показників заломлення і двопротенезаломлення під час наближення до смуг поглинання; змога індукування ізотропного стану; особливості поведінки точок фазових переходів за умов одновісних тисків, а саме зміщення по температурній шкалі, а також величину зміни похідних вимірюваних величин у точці ФП; характер поведінки п'єзооптичних коефіцієнтів в околі фазових переходів та ізотропних точок.

Виходячи з вище описаного, завданням цієї роботи було дослідження впливу одновісних механічних тисків на оптико-спектральні властивості в видимій та ІЧ ділянках спектру; поведінки точок фазових переходів; впливу ізоморфного заміщення на характер рефрактивних параметрів; змога індукування ізотропного стану та перехресні температурно-баричні зміни властивостей кристалів типу $ABSO_4$.

Зв'язок з науковими програмами, планами, темами. Дисертаційна робота безпосередньо пов'язана з держбюджетними фундаментальними дослідженнями, які проводили у лабораторіях кристалооптики та вакуумного ультрафіолету Львівського національного університету імені Івана Франка за проектами Міністерства освіти і науки України:

- “Рефрактивні параметри монокристалічних і нанорозмірних фероїків під впливом зовнішніх полів” (2010–2012);
- “Опто-електронні параметри фероїків з ізотропною точкою та об'ємних і нанорозмірних кристалів” (2008–2009);
- “Механізми трансформації оптичної індикатриси в кристалічних фероїках та напівпровідникових кристалах типу A_2BX_6 ”.

Мета та основні завдання дослідження. Вивчення параметричних ефектів та зонної структури діелектричних кристалів $LiRbSO_4$, $RbKSO_4$ та K_2SO_4 .

Об'єкт досліджень: діелектричні кристали $LiRbSO_4$, $RbKSO_4$ та K_2SO_4 .

Предмет досліджень: електронна поляризованість, п'єзооптичні коефіцієнти, перехресні температурно-баричні ефекти у діелектричних кристалів $LiRbSO_4$, $RbKSO_4$ та K_2SO_4 .

Кристали вирощені з водного розчину методом пониження температури. Застосовувались такі **методи дослідження:** дилатометрія; методи Обреїмова (імерсійний, інтерференційний та фотографічний) визначення показників заломлення та двопротенезаломлення; методи поляризаційно-оптичний півхвильових напружень визначення п'єзооптичних

констант; комп'ютерні методи розрахунку фізичних параметрів (зонної структури, параметрів формули Зельмейера, оптичних констант). Низку результатів вдалось отримати завдяки автоматизації експерименту та комп'ютерного керування вимірювань.

Наукова новизна одержаних результатів визначається тим, що у роботі вперше:

- експериментально досліджено вплив одновісних механічних тисків на спектральні (300 ... 800 нм) і температурні зміни (77 ... 700 К) показників заломлення і двопроменезаломлення кристалів K_2SO_4 , виявлено аномальну поведінку комбінованих п'єзооптичних коефіцієнтів досліджуваних кристалів в околі фазових переходів;
- розраховано компоненти матриці абсолютних п'єзооптичних констант та баричні зміни параметрів формули Зельмейера, електронної поляризованості та рефракцій кристалів K_2SO_4 ; розраховано зонно-енергетичну структуру, густину станів та визначено ширину забороненої зони кристалів $RbKSO_4$ та K_2SO_4 ;
- досліджено вплив одновісного механічного тиску на температури фазових переходів кристалів $LiRbSO_4$, $RbKSO_4$ та K_2SO_4 .

Практичне значення одержаних результатів:

- удосконалено методику дослідження впливу одновісних механічних тисків на двопроменезаломлювальні властивості кристалів у широкому температурному та спектральному діапазонах;
- встановлено змогу індукованого існування ІЗД кристалів у разі прикладання одновісних тисків уздовж різних кристалофізичних напрямків;
- запропоновано використання досліджуваних кристалів як кристалооптичні сенсори температури з внутрішнім репером та датчиків тиску.

Особистий унесок здобувача

Дисертаційна робота є результатом понад десятирічних досліджень, які автор проводила на кафедрах експериментальної та фізики твердого тіла Львівського національного університету імені Івана Франка.

За участю професора Стадника В. Й. автор вибрала напрям досліджень, постановку ключових завдань, а також проводила обговорення отриманих результатів. Активну участь в інтерпретації експериментальних результатів

брав професор кафедри експериментальної фізики Львівського національного університету імені Івана Франка Романюк М. О.

Особистий внесок здобувача у працях [1–20] полягає в аргументації актуальності напряму наукових досліджень, постановці експериментів та безпосередній участі в проведенні досліджень, поясненні експериментальних результатів з позицій запропонованих науковим керівником моделей, проведенні числових розрахунків.

Зокрема, у працях [2, 5, 12, 14, 18] автор реалізувала методику та дослідила впливи одновісних механічних тисків на температурні та спектральні залежності двоприменезаломлення Δn_i кристалів LiRbSO_4 та K_2SO_4 у широкому температурному та спектральному діапазоні.

У працях [3, 7, 9, 11, 13, 17, 19] автор дослідила вплив одновісного навантаження на температурні та спектральні залежності n_i кристалів кристалів RbKSO_4 та K_2SO_4 і показала, що n_i , переважно, зростають під впливом одновісних напружень; виявила, що одновісні тиски збільшують електронну поляризованість, ведуть до зменшення ефективної сили УФ-осцилятора і зміщення ефективного центра УФ-смуги поглинання в довгохвильову ділянку спектру.

У працях [6, 10] досліджено спектральні й температурні залежності комбінованих п'єзооптичних коефіцієнтів π_m^0 , розраховано абсолютні п'єзооптичні коефіцієнти π_m . Виявлено перетин кривих $\pi_m(T)$, що свідчить про підвищення симетрії тензора п'єзооптичних констант.

У працях [1, 4, 8, 15, 16, 20] автор розраховувала зонно-енергетичні спектри $E(\mathbf{k})$, повну енергію, рівноважні структурні параметри та атомні характеристики досліджуваних кристалів.

Апробація результатів дисертації. Про результати досліджень, що подано подано в роботі, доповідали й обговорювали на: Міжнародній науковій конференції з фізики сегнетоелектриків «III East-European Meeting on Ferroelectrics Physics» (Львів, Україна, 04–07 вересня 2006); Міжнародних наукових конференціях RNAOPM – 2005 (Луцьк-Шацькі озера, Україна, 01–05 червня, 2005) і RNAOPM – 2006 (Луцьк-Шацькі озера, Україна, 06–10 вересня, 2006); V Міжнародній конференції “Актуальні проблеми фізики напівпровідників” (Дрогобич, Україна, 27–30 червня 2005); Міжнародній науковій конференції з прикладної фізики “Electronics and Applied Physics” (Київ, Україна, 23–26 жовтня 2013); 37-й Міжнародній науковій конференції IMAPS-CPMT (Польща, Краків, 22–25 вересня, 2014); щорічних звітних наукових конференціях Львівського національного університету імені Івана Франка (2005 – 2013).

Публікації. За матеріалами дисертаційної роботи опубліковано 20 праць, з них 10 статей у реферованих виданнях та 10 тез доповідей на конференціях та семінарах.

Структура та об'єм дисертації. Дисертаційна робота містить вступ, п'ять розділів, висновок і список цитованої літератури. Вона містить 163 сторінки, 62 рисунка, 13 таблиць, 148 бібліографічних посилань.

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ ДИСЕРТАЦІЇ

У **вступі** обґрунтовано актуальність проведених у дисертаційній роботі досліджень. Сформульовано мету, визначено новизну і практичну цінність роботи, окреслено її зв'язок з науково-дослідними роботами кафедри, визначено особистий внесок автора у спільних публікаціях.

У **першому розділі** на підставі літературних даних проаналізовано зміни показників заломлення та двопроменезаломлення механічного вільного кристалу K_2SO_4 . Встановлено, що температурні залежності $n_i(\lambda)$ у сегнетофазі зменшуються під час нагрівання зразка. У кристалі сульфату калію існують дві ізотропні точки, положення яких не залежить від спектрального діапазону, що дає підстави казати про "ізоспектральний" характер ізотропних точок у K_2SO_4 , або точок з дуже великим значенням $d\lambda_0/dT \rightarrow \infty$.

Показано, що кристал K_2SO_4 зазнає цікавої деформації оптичної індикатриси: за температури 540 К кристал змінює свій оптичний знак з додатного на від'ємний; за температури 617 К його оптична індикатриса перетворюється в еліпсоїд обертання і він стає оптично одновісним, від'ємним з оптичною віссю, яка напрямлена вздовж осі Y; за температури 700 К кристал K_2SO_4 знову стає оптично одновісним, однак його оптична вісь є напрямленою вздовж осі X.

На підставі літературних даних показано наявність ізотропної точки за коефіцієнтами поглинання на краю ділянки прозорості у випадку дослідження довгохвильового краю власного поглинання в кристалі K_2SO_4 у поляризованому світлі.

У **другому розділі** описано методики дослідження температурно-спектральних залежностей показників заломлення та двопроменезаломлення інтерференційним та фотографічним методами Обреїмова, які використовувались під час дослідження оптичних властивостей механічно вільних кристалів K_2SO_4 , $RbKSO_4$, $LiRbSO_4$.

Описано методику впливу одновісного навантаження вздовж головних кристалофізичних напрямків на двопроменезаломлювальні властивості досліджуваних кристалів.

У третьому розділі показано, що дисперсія двопронезаломлення $\Delta n_i(\lambda)$ кристалу K_2SO_4 є класичною і з наближенням до краю поглинання різко зростає. Встановлено, що одинісний тиск не змінює характеру залежностей $\Delta n_i(\lambda)$ і $\Delta n_i(T)$, а лише величину $d\Delta n_i/d\lambda$, а також $d\Delta n_i/dT$.

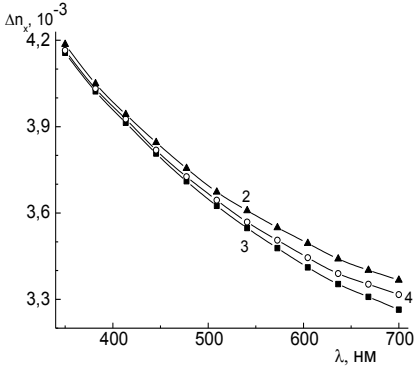


Рис. 1. Дисперсія двопронезаломлення однісних кристалів K_2SO_4 за кімнатної температури: 1 – $\sigma_x = 200$ бар; 2 – $\sigma_y = 200$ бар; 3 – $\sigma_z = 200$ бар

Виявлено, що одночасне прикладання тисків σ_x і σ_z , а також σ_y і σ_z приводить до виникнення нових ізотропних станів у кристалі K_2SO_4 для довжини світлової хвилі $\lambda = 500$ нм та тисках $\sigma_z \sim \sigma_x \sim 1,66$ кбар і $\sigma_z \sim \sigma_y \sim 293$ бар, що виявляється у рівності двопронезаломлень $\Delta n_z \sim \Delta n_x$ і $\Delta n_z \sim \Delta n_y$, відповідно.

Виявлено, що тиски σ_y приводять до рівності Δn_x і Δn_z у кристалі $RbKSO_4$ в околі $\lambda = 348$ нм ($\Delta n_x = \Delta n_z = 3,35 \cdot 10^{-3}$), що відповідає точці ІЗД (умова $n_x = n_z$).

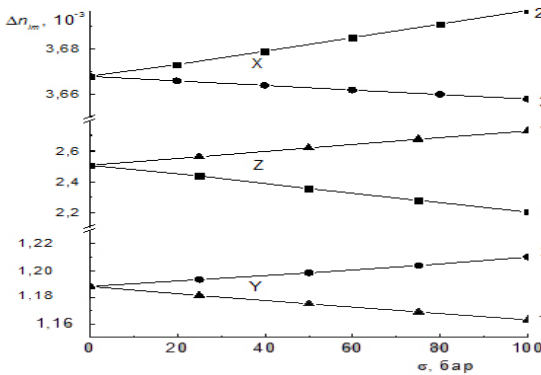


Рис. 2. Барична залежність двопронезаломлення кристалів K_2SO_4 за кімнатної температури для $\lambda = 500$ нм: 1 – σ_x , 2 – σ_y , 3 – σ_z

Виявлено значне баричне зміщення точки сегнетоеластичного ФП і у бік вищих температур (σ_x), і нижчих температур (σ_y , σ_z), а сумарний коефіцієнт баричного

зміщення точки ФП становить $-0,003$ К/бар. Виявлено баричне зміщення температурного інтервалу проміжної фази поблизу ФП. Така поведінка зумовлена впливом одновісних напружень на структуру кристала, а саме на повертання і впорядкування тетраедрів SO_4^{2-} , які є домінуючим механізмом фазового переходу в цьому кристалі.

Досліджено спектральні й температурні залежності комбінованих п'єзооптичних коефіцієнтів π_{im}^0 . Під час сегнетоеластичного фазового переходу виявлені значні аномалії π_{im}^0 , які зумовлені зміною індукованого двопронезаломлення завдяки виникненню спонтанної деформації. Проведено розділення внесків від спонтанної поляризації (електрооптичного ефекту) і спонтанної деформації (пружнооптичного ефекту) п'єзоконстанти π_{31}^0 .

Розраховано спектральні й температурні (рис. 3) зміни абсолютних п'єзоконстант кристалів K_2SO_4 і виявлено перетин кривих $\pi_{13}(T)$ і $\pi_{31}(T)$, а також $\pi_{21}(T)$ і $\pi_{32}(T)$ за температур, які відповідають положенню їхніх ізотропних точок.

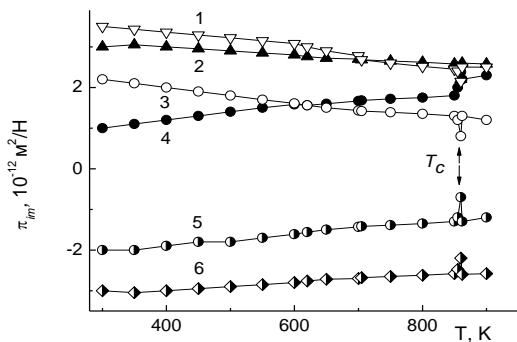


Рис. 3. Температурні залежності абсолютних п'єзооптичних констант кристалів K_2SO_4 для довжини світлової хвилі $\lambda = 500$ нм: 1 – π_{32} ; 2 – π_{21} ; 3 – π_{31} ; 4 – π_{13} ; 5 – π_{23} ; 6 – π_{21}

Запропоновано, що в ділянці ізотропної точки наявне підвищення симетрії не лише оптичної індикатриси (тензор 2-го рангу), а й симетрії тензора п'єзооптичних констант (4-й ранг).

У **четвертому розділі** розглянуто рефрактивні параметри механічно-затиснутих кристалів K_2SO_4 і LiRbSO_4 та особливості їхньої поведінки в околі фазового переходу. Показано, що одновісний тиск не змінює характеру, а лише величину дисперсії $dn_i/d\lambda$ досліджуваних кристалів. Встановлено, що

збільшення показника заломлення під впливом одновісного тиску, переважно, зумовлено зміною параметрів осциляторів (~74 %) завдяки зміні ширини забороненої зони E_g і довгохвильового зміщення максимуму смуги УФ поглинання та густини ефективних осциляторів (~26 %) кристалів.

Показано, що результати, одержані для показників заломлення кристалів K_2SO_4 у широких температурних діапазонах, а також ділянки ФП, задовільно можна описати у межах феноменологічного підходу першої флуктуаційної поправки до теорії Ландау. До того ж принциповим є врахування впливу точкових структурних дефектів на поведінку $n_i(T)$ в околі порівняно малих відносних температур, а також дефектів типу “випадкове поле” S-типу.

Оцінено внески УФ і ІЧ осциляторів у дисперсійні, температурні та баричні зміни показників заломлення. Внески від УФ осциляторів з підвищенням температури зростають, до того ж в ділянці 300 нм вони є домінуючими у всьому температурному діапазоні. Встановлено, що прикладання одновісних тисків приводить до зміни внесків у дисперсійні і температурні залежності $n_i(\lambda, T)$: за низьких температур спостерігається зростання внесків від ІЧ осциляторів, з підвищенням температури – воно незначне.

Виявлено значне баричне зміщення точки сегнетоеластичного ФП кристалів сульфату калію і в бік вищих температур (σ_x), так і нижчих температур (σ_y , σ_z). Така поведінка зумовлена впливом одновісних напружень на повертання та впорядкування тетраедрів SO_4^{2-} , які є визначальними за механізм фазових переходів у цих кристалах.

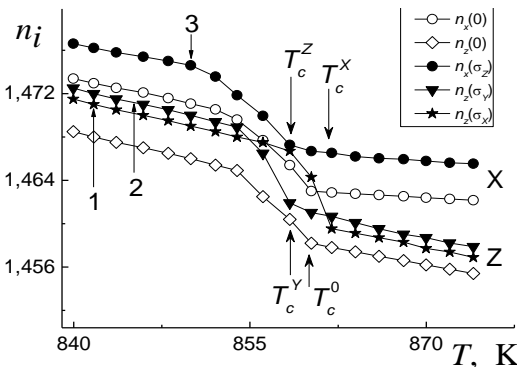


Рис. 4. Температурні залежності показників заломлення n_x і n_z поблизу ФП парафазо-сегнетоеластична фаза механічно вільних (світлі символи) та одновісно затиснутих (темні символи; 1 – $\sigma_x = 200$ бар; 2 – $\sigma_y = 200$ бар; 3 – $\sigma_z = 200$ бар); кристалів K_2SO_4 за $\lambda = 500$ нм

Виявлено баричне зміщення температурного інтервалу проміжної фази поблизу ФП в кристалах K_2SO_4 . Показано, що одновісні напруження впливають на температурний діапазон існування проміжної фази у кристалі K_2SO_4 . Так, за

тисків $\sigma_x = 200$ бар цю фазу спостерігали в інтервалі 856–863 К ($\Delta T_{\text{int}} \approx 7$ К), а за тисків σ_y і $\sigma_z = 200$ бар – в інтервалах 851–858 К ($\Delta T_{\text{int}} \approx 7$ К) і 850–858 К ($\Delta T_{\text{int}} \approx 8$ К), відповідно (рис. 4). Існування такого діапазону зумовлено тим, що поблизу ФП локально можуть виникати і зникати ділянки “неправильної” (відносно цього домену сегнетофази) структури, а також тим, що процес упорядкування орієнтації тетраедрів у міру пониження температури часто відбувається в декілька етапів. Це виявляється в послідовностях частково або повністю упорядкованих фаз, які зв’язані або не зв’язані між собою симетрійними співвідношеннями група–підгрупа.

У **п’ятому розділі**, використовуючи ультрам’які псевдопотенціали Вандербильта, розраховано зонно-енергетичні спектри $E(\mathbf{k})$ монокристалів K_2SO_4 і $RbKSO_4$.

Характер розподілу станів для зон, що формують заборонений проміжок, вказує на пряму природу краю фундаментального поглинання $RbKSO_4$. Проведено розрахунки повної енергії, рівноважних структурних параметрів та атомних характеристик монокристалів $RbKSO_4$. Визначено найменшу пряму заборонену щілину (т. Г, 5,51 еВ). Встановлено, що зі зростанням зовнішнього гідростатичного тиску ширина забороненої зони кристалів $RbKSO_4$ зростає.

Для кристалу K_2SO_4 установлено, що дві найвищі смуги у ВЗ утворені головню p -станами кисню (рис. 5). Дно зони провідності утворене s -станами кисню. Найвище розташований рівень ЗП є найгібридизованіший, що є загальною рисою цих матеріалів. Смуга ВЗ за енергій майже – 11 еВ утворена головню p -станами калію. Низький ступінь гібридизації цієї ВЗ вказує на слабкий ковалентний характер калію у міжатомних зв’язках. Найнижче розташована смуга у ВЗ ($E < 18$ еВ) має головню s -характер, що загалом є очікувано.

Отримано також зонну структуру кристалу β - K_2SO_4 для одновісних тисків, прикладених уздовж кристалофізичних осей. Внаслідок дії одновісних тисків наявне енергетичне зміщення зони: негативне для ВЗ ($E_{\text{ВЗ}} < 0$) і позитивне для ЗП ($E_{\text{ЗП}} > 0$). Окрім того, для різних напрямків і не дуже великих значень одновісні тиски приводять до зростання E_g . Подібну ситуацію виявлено і для гідростатичних тисків. Зміни густини станів ВЗ майже – 10 і – 26 еВ, які головню відповідають станам калію, є найбільшими, і вони зростають під впливом одновісного тиску σ_x (рис. 5).

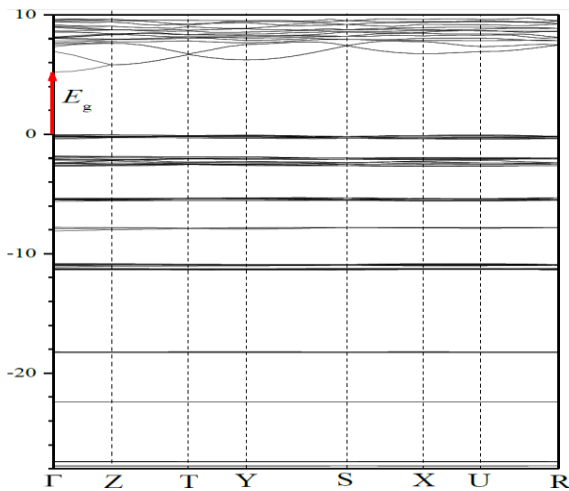


Рис. 5. Зонна структура $E(K)$ кристала K_2SO_4 для симетрії $Pnma$. $\Gamma \equiv [000]$, $Z \equiv [00\frac{1}{2}]$, $T \equiv [-\frac{1}{2}0\frac{1}{2}]$, $Y \equiv [-\frac{1}{2}00]$, $S \equiv [-\frac{1}{2}\frac{1}{2}0]$, $X \equiv [0\frac{1}{2}0]$, $U \equiv [0\frac{1}{2}\frac{1}{2}]$, $R \equiv [-\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}]$ є K -точки зони Бріллюена. Пряма ширина забороненої зони позначена стрілкою

У цьому ж розділі також проведено порівняння спектральних залежностей двоприменезаломлення вільних кристалів та кристалів під впливом одновісних тисків, одержаних в ході експериментальних вимірювань і за результатами зонно-енергетичних розрахунків. Установлено, що під час одновісного стискання кристала K_2SO_4 ізотропні точки зміщуються в бік вищих або нижчих температур, що визначається різними змінами показників заломлення n_i під дією σ_m .

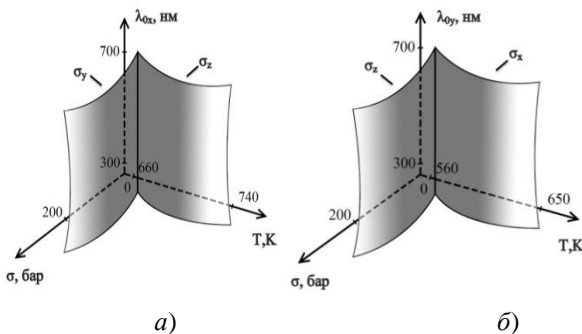


Рис. 6. Температурно-спектрально-баричні діаграми ізотропного стану кристала K_2SO_4 : а) X -напрямок, б) Y -напрямок

Побудовано узагальнені температурно-спектрально-баричні діаграми (рис. 6) ізотропного стану кристала K_2SO_4 , які дають змогу знайти співвідношення між деформаціями оптичної індикатриси, зумовленої змінами температури за постійного напруження σ_m і довжині хвилі λ_{0i} , змінами одновісного напруження за постійної температури T і довжині хвилі λ , а також деформаціями, зумовленими змінами довжини хвилі за постійної температури

T і одновісного напруження σ_m . Ці діаграми дають змогу визначити ізотропний стан кристалів K_2SO_4 у певних температурному, спектральному і баричному діапазонах, що може мати практичне значення у випадку використання цього кристала як кристалооптичного сенсора.

ОСНОВНІ РЕЗУЛЬТАТИ ТА ВИСНОВКИ

1. Під час дослідження баричних змін показників заломлення та двоприменезаломлення кристалів групи $ABSO_4$ встановлено, що збільшення показника заломлення під впливом одновісного тиску, передусім, зумовлено зміною параметрів осциляторів завдяки зміні ширини забороненої зони E_g і довгохвильового зміщення максимуму смуги УФ поглинання та густини ефективних осциляторів кристалів. Проаналізовано зміну показників заломлення кристалів K_2SO_4 в околі ФП у межах феноменологічної теорії Ландау.

2. Виявлено суттєве температурно-баричне зміщення точки сегнетоеластичного ФП та температурного інтервалу проміжної фази поблизу ФП кристалів K_2SO_4 , що зумовлено впливом одновісних напружень на структуру кристала, а саме на повертання та упорядкування тетраедрів SO_4 , які є домінуюальними у механізмі ФП у досліджуваному кристалі.

3. Виявлені значні аномалії π_{im}^0 під час сегнетоеластичного ФП, які зумовлені зміною індукованого двоприменезаломлення завдяки виникненню спонтанної деформації. Виявлено перетин кривих $\pi_{13}(T)$ і $\pi_{31}(T)$, а також $\pi_{21}(T)$ і $\pi_{32}(T)$ кристалів K_2SO_4 за температур, які відповідають положенню їхніх ІТ, і свідчать про підвищення симетрії тензора p 'єзооптичних констант.

4. На підставі розрахунків зонно-енергетичної структури монокристалів $RbKSO_4$ і K_2SO_4 визначено найменшу пряму заборонену щілину (5,51 і 5,2 еВ для $RbKSO_4$ і K_2SO_4 , відповідно). Установлено, що вершина валентної зони досліджуваних кристалів утворена переважно p -станами кисню, а дно зони провідності – s -станами калію (K_2SO_4) та s , p -станами К та Rb, гібридизованими з антизв'язувальними p станами сірки та кисню ($RbKSO_4$). Встановлено, що зі зростанням зовнішнього гідростатичного та одновісного тисків ширина забороненої зони E_g кристалів $RbKSO_4$ і K_2SO_4 збільшується: $dE_g/d\sigma_m = 0,54 \dots 0,080$ еВ/ГПа.

5. Порівняння спектральних залежностей показників заломлення та двоприменезаломлення механічно вільних та одновісно навантажених кристалів, отриманих під час експериментальних вимірювань та за результатами зонно-енергетичних розрахунків, виявило загальну тенденцію зростання показників заломлення кристалу під впливом одновісного стискання.

6. Показано, що одночасне прикладання одновісних тисків σ_x і σ_z , а також σ_y і σ_z приводить до виникнення нових ізотропних станів у кристали K_2SO_4 для довжини світлової хвилі $\lambda = 500$ нм, а тисків σ_y – у кристалі $RbKSO_4$ в околі $\lambda = 348$ нм. Побудовано узагальнену температурно-спектрально-баричну діаграму ізотропного стану, що має практичне значення у випадку використання цих кристалів як сенсорів одновісного тиску.

ОСНОВНІ РЕЗУЛЬТАТИ ДИСЕРТАЦІЇ ОПУБЛІКОВАНІ У ПРАЦЯХ

1. Bovgyra O. V. Energy band structure and refractive properties of $LiRbSO_4$ crystals / O. V. Bovgyra, V. Y. Stadnyk, *O. Z. Chyzh // Physics of the Solid State*, 2006. – Vol. 48, N 7. – P. 1268–1272.
2. Стадник В. И. Оптические свойства механически зажатых кристаллов K_2SO_4 / В. И. Стадник, Н. А. Романюк, *О. З. Чиж // Оптика и спектроскопия*, 2007. – Т. 102, № 4. – С. 689–695.
3. The baric changes of the refractive properties of K_2SO_4 crystals / V. Yo. Stadnyk, M. O. Romanyuk, *O. Z. Chyzh, V. F. Vachulovych // Condensed Matter Physics*, 2007. – Vol. 10, N 1(49). – P. 45–60.
4. Bovgyra O. V. The band energy structure of $RbKSO_4$ crystals / O. V. Bovgyra, V. Yo. Stadnyk, A. V. Franiv, M. R. Tuzyak, *O. Z. Chyzh // Condensed Matter Physics*, 2007. – Vol. 10, N 1(49). – P. 39–43.
5. Двопроменезаломлюючі властивості одновісно навантажених кристалів K_2SO_4 / В. Й. Стадник, *О. З. Кашуба*, Р. С. Брезвін, І. М. Матвіїшин, М. Я. Рудиш // *УФЖ*, 2013. – Т. 58, № 9. – P. 855–858.
6. Барические изменения изотропных точек в кристаллах сульфата калия / В. И. Стадник, Н. А. Романюк, Б. В. Андриевский, Р. С. Брезвин, *О. З. Кашуба // Оптика и спектроскопия*, 2013. – Т. 115, № 4. – С. 94–98.
7. Temperature changes of refractive indices of uniaxially compressed K_2SO_4 crystals / V. M. Gaba, V. Y. Stadnyk, O. S. Kushnir, *O. Z. Chyzh // Optics and spectroscopy*, 2011. – Vol. 110, N 6. – P. 967–972.
8. Electronic band structure and influence of uniaxial stresses on the properties of K_2SO_4 crystal: ab initio study / B. Andriyevsky, M. Jaskolski, V. Yo. Stadnyk, M. O. Romanyuk, *O. Z. Kashuba*, M. M. Romanyuk // *Comput. Materials Science*, 2013. – Vol. 79. – P 442–447.
9. *Кашуба О.* Електронна поляризованість одновісно затиснутих кристалів сульфату калію / *О. Кашуба*, В. Стадник, І. Матвіїшин // *Електроніка та інформаційні технології*, 2013. – Вип. 3. – С. 40–46.

10. Piezo-Optic Properties of K_2SO_4 Crystals / V. Y. Stadnyk, O. Z. Kashuba, R. S. Brezvin, B. V. Andrievskii, V. M. Gaba // *Crystallography Reports*, 2014. – Vol. 59, No. 1. – P. 101–104.
11. The baric changes of the refractive properties of K_2SO_4 crystals / V. Yo. Stadnyk, M. O. Romanyuk, O. Z. Chyzh, V. F. Vachulovych // III East-European Meeting on Ferroelectrics Phys. – Book of abstracts. Sept. 4–7, 2006. – Lviv, Ukraine. – P. 119.
12. The influence of uniaxial pressure on the optical properties of $LiRbSO_4$ crystals / V. Yo. Stadnyk, M. O. Romanyuk, O. Z. Chyzh., M. R. Tuzyak // *RNAOPM – 2006*. 06 – 10 Sept., Lutsk-Shatsk Lakes. Ukraine. – P. 83 – 87.
13. Optical and electron parameters of $RbKSO_4$ crystals / V. Yo. Stadnyk, M. O. Romanyuk, O. Z. Chyz, M. R. Tuzyak // *RNAOPM – 2005*. – 1–5 June, Lutsk Shatsk Lakes. Ukraine. – P. 28–30.
14. Оптичні властивості кристалів-фероїків в умовах зовнішніх тисків / В. Й. Стадник, М. О. Романюк, М. Р. Тузяк, О. З. Чиж // V Міжнарод. конф. “Актуальні проблеми фізики напівпровідників”. – Дрогобич, Україна, 27 – 30.06.05.
15. The band energy structure of $RbKSO_4$ crystals. III East-European Meeting on Ferroelectrics Physics / O. V. Bovgyra, V. Yo. Stadnyk, A. V. Franiv, M. R. Tuzyak, O. Z. Chyzh // – Book of abstracts. – September 4–7, 2006. – Lviv, Ukraine. – P.118.
16. Бовгира О. В. Зонно-енергетична структура механічно-затиснутих кристалів $LiRbSO_4$ / О. В. Бовгира, В. Й. Стадник, О. З. Чиж // V Міжнарод. конф. “Актуальні проблеми фізики н/п”. – Дрогобич, Україна, 27–30.06.05. – С. 102.
17. Когут М. В. Рефрактометрія одновісно затиснутих кристалів K_2SO_4 / М. В. Когут, О. З. Кашуба, В. Й. Стадник // Тези доповідей міжн. конф. з фізики “ЕВРИКА – 2013”, 23–25.04. 2012 р., Львів. – С. А 41.
18. Baric and temperature changes of refractive indices of crystals / V. Yo. Stadnyk, M. O. Romanyuk, Z. O. Kogut, O. Z. Kashuba // VIII International school – confer. “Actual problems of semicond. physics. Abstracts. Drohobych, Ukraine. 25 – 20.06.2013. – P.112–113.
19. Stadnyk V. Yo. Pressure change of birefringence in dielectric crystals / V. Yo. Stadnyk, I. M. Matviishyn and O. Z. Kashuba. // Abstracts of IX International Scientific Conference “Electronics and Applied Physics”. – Kyiv, Ukraine. 23–26.10. 2013. – 1 p.
20. Influence of uniaxial stresses on electronic and optical properties of K_2SO_4 crystal / B. Andriyevskyy, M. Jaskólski, V. Y. Stadnyk, M. O. Romanyuk, Z. O. Kashuba, M. M. Romanyuk. // 37th Inter.Conference of IMAPS-CPMT Poland, Kraków, 22–25 September 2013. – 5 p.

Анотація

Кашуба (Чиж) О.З. Вплив одновісних тисків на оптико-електронні властивості кристалів типу $ABSO_4$. – Рукопис.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата фізико-математичних наук за спеціальністю 01.04.10 – фізика напівпровідників та діелектриків. – Львівський національний університет імені Івана Франка, Львів, 2015.

Дисертація присвячена дослідженню впливу одновісного тиску на показники заломлення та двоприменезаломлення кристалів групи $ABSO_4$. Встановлено, що збільшення показника заломлення під впливом одновісного тиску, передусім, зумовлено зміною параметрів осциляторів за рахунок зміни ширини забороненої зони E_g і довгохвильового зміщення максимуму смуги УФ поглинання та густини ефективних осциляторів кристалів.

Виявлено суттєве баричне зміщення точки сегнетоеластичного ФП як бік вищих температур, так і нижчих температур, а також температурного інтервалу проміжної фази поблизу ФП, що обумовлено впливом одновісних напружень на структуру кристала, а саме на повертання і впорядкування тетраедрів SO_4^{2-} . Побудовано узагальнену температурно-спектрально-баричну діаграму ізотропного стану кристала K_2SO_4 , що має практичне значення у випадку використання даного кристала в якості датчиків температури або одновісного тиску.

Досліджено спектральні й температурні залежності комбінованих π_{im}^0 та абсолютних π_{im} п'єзооптичних коефіцієнтів та виявлено перетин кривих $\pi_{im}(T)$ кристалів K_2SO_4 , що свідчить про підвищення симетрії тензора п'єзооптичних констант.

Розраховано зонно-енергетичні спектри $E(\mathbf{k})$ досліджуваних кристалів. Характер розподілу станів для зон, що формують заборонений проміжок, вказує на пряму природу краю фундаментального поглинання. Проведено розрахунки повної енергії, рівноважних структурних параметрів та атомних характеристик монокристалів і показано, що зі зростанням зовнішнього гідростатичного тиску ширина забороненої зони кристалів зростає.

Ключові слова: показники заломлення, двоприменезаломлення, зонно-енергетична структура, п'єзооптичні константи, одновісний тиск, фазовий перехід.

Abstract

Kashuba (Chyzh) O. Z. Effect of uniaxial pressures on the optoelectronic properties of ABSO₄-type crystals. - Manuscript.

Dissertation for the Degree of Candidate of Physical and Mathematical Sciences, Specialty 01.04.10 – Physics of Semiconductors and Dielectrics. – Lviv National University named after Ivan Franko, Lviv, 2015.

The dissertation focuses on the influence of uniaxial pressures on the refractive indices and optical birefringence of K₂SO₄ crystals. It is revealed that the changes in the refractive indices occurring under the influence of uniaxial pressures are primarily due to changes in the oscillator parameters originating from the changing band gap E_g , long-wavelength shift of the band-maximum UV absorption and the density of the effective oscillators.

Significant pressure-induced shifts of the ferroelastic PT point towards higher or lower temperatures are revealed, along the temperature region of intermediate phase located near the PT temperature. Due to the influence of uniaxial stresses on the crystalline structure, we have the rotation of SO₄²⁻ tetrahedra. A generalized temperature–spectral–baric diagram of the isotropic state for the K₂SO₄ crystal is obtained. This diagram is of practical importance when employing the crystal as a temperature sensor.

Spectral and temperature dependences of the absolute π_{im} coefficients and the combined coefficients π_{im}^0 are ascertained. Intersections of the $\pi_{im}(T)$ curves are found for the K₂SO₄ crystals, thus indicating an increased symmetry of the piezooptic tensor.

The band-energy spectra $E(\mathbf{k})$ are calculated for the crystals under study. The distribution of states for the energy regions that form the forbidden gap indicates a direct fundamental absorption edge. The calculations of the total energy, the equilibrium structural parameters and the atomic characteristics of our single crystals show that the band gap of our crystals increases with increasing external hydrostatic pressure.

Keywords: refractive indices, optical birefringence, band structure, piezooptic constants, uniaxial pressures, phase transitions.

Аннотация

Кашуба (Чиж) О. З. Влияние одноосных давлений на оптико-электронные свойства кристаллов типа ABSO₄. – Рукопись.

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

диэлектриков. – Львовский национальный университет имени Ивана Франко, Львов, 2015.

Диссертация посвящена исследованию влияния одноосного давления на показатели преломления и двулучепреломления кристаллов группы $ABSO_4$. Установлено, что увеличение показателя преломления под воздействием одноосного давления, прежде всего, обусловлено изменением параметров осцилляторов за счет изменения ширины запрещенной зоны E_g и длинноволнового смещения максимума полосы УФ поглощения и плотности эффективных осцилляторов кристаллов.

Выявлено существенное барическое смещение точки сегнетоэластической ФП как в сторону высоких температур, так и низких температур, а также температурного интервала промежуточной фазы вблизи ФП, что обусловлено влиянием одноосных напряжений на структуру кристалла, а именно на поворот и благоустройство тетраэдров SO_4^{2-} . Построена обобщенную температурно-спектрально-барическую диаграмму изотропного состояния кристалла K_2SO_4 , что имеет практическое значение в случае использования данного кристалла в качестве датчиков температуры или одноосного давления.

Исследованы спектральные и температурные зависимости комбинированных π_{im}^0 и абсолютных π_{im} пьезооптические коэффициентов и выявлены пересечение кривых $\pi_{im}(T)$ кристаллов K_2SO_4 , что свидетельствует о повышении симметрии тензора пьезооптические констант.

Рассчитано зонно-энергетические спектры $E(\mathbf{k})$ исследуемых кристаллов. Характер распределения состояний для зон, формирующих запрещен промежутков, указывает на прямую природу края фундаментального поглощения. Проведены расчеты полной энергии, равновесных структурных параметров и атомных характеристик монокристаллов и показано, что с ростом внешнего гидростатического давления ширина запрещенной зоны кристаллов растёт.

Ключевые слова: показатели преломления, двулучепреломления, зонно-энергетическая структура, пьезооптические константы, одноосный давление, фазовый переход.

Підп. до друку

Формат 60x90 ($1/16$). Папір офс. Друк на різогр.

Гарнітура Times New Roman. Умовн. друк. арк. 1,0.

Наклад 150 прим. Зам.