

## ЗОННО-ЕНЕРГЕТИЧНА СТРУКТУРА ТА ТЕМПЕРАТУРНО- СПЕКТРАЛЬНО-БАРИЧНІ ДІАГРАМИ ОДНОВІСНОГО СТАНУ КРИСТАЛІВ $ABSO_4$

### 5.1. Зонно-енергетична структура кристалів $RbKSO_4$ та $LiRbSO_4$

Вихідними даними для розрахунків зонно-енергетичної структури кристалів  $RbKSO_4$  слугували експериментальні результати рентгеноструктурного аналізу [127].

Для визначення зонної структури з перших принципів використано метод нелокального псевдопотенціалу. Деталі теорії та головні наближення, використані під час розрахунку можна узагальнити так:

- повну електронну енергію кристалів обчислено самоузгоджено в наближенні функціонала електронної густини;
- електронні енергії та густини визначено з рівнянь Кона-Шема;
- для іонних потенціалів використано ультрам'які псевдопотенціали Вандербільта. Розподіл зарядової густини обчислено методом спеціальних точок із залученням техніки демпфування заряду;
- для кожної кристалічної структури проведено релаксацію позицій іонів на основі розрахованих атомних сил та визначено інтегральне напруження комірки. Збіжність релаксаційної процедури вважалась досягнутою, коли величини сил, які діють на атоми ставали меншими від  $0,05 \text{ eV/\AA}$ , а об'ємне напруження менше від  $0,1 \text{ ГПа}$ .

Основні властивості стану кристала можна отримати з рівняння стану і відомих значень повної енергії, ентропії  $S$  та за умови  $p = 0$  і  $T = 0$  [124, 125]:

$$(\partial E / \partial V)_S = 0. \quad (5.1)$$

Дане рівняння головно розв'язують шляхом визначення повної енергії  $E_{tot}$  для різних для різних параметрів ґратки (тобто об'ємів), які у подальшому апроксимують кривою, отриманою з параметризованого рівняння стану. Тут використано найчастіше вживане рівняння стану – рівняння третього порядку Бірча-Мурнагана [128]:

$$E(V) = E_0 + \frac{9}{8} B_0 V_0 \left( \left( \frac{V_0}{V} \right)^{\frac{2}{3}} - 1 \right)^2 \left( 1 + \left( \frac{4 - B'}{2} \right) \left( 1 - \left( \frac{V_0}{V} \right)^{\frac{2}{3}} \right) \right), \quad (5.2)$$

де  $E_0$  – мінімум повної енергії,  $V_0$  – рівноважний об'єм. Об'ємний модуль стискування:

$$B = V \frac{d^2 E_{tot}}{dV^2}. \quad (5.3)$$

З метою перевірки відмінності між експериментальними та рівноважними параметрами ґратки проведено оптимізацію моделі структури, яка полягає у знаходженні мінімуму повної енергії залежно від об'єму елементарної комірки кристала.

У процесі оптимізації структурних параметрів для фіксованих експериментальних значень  $a/b$  і  $c/b$  знаходили рівноважний об'єм комірки. За отриманими теоретичними значеннями об'єму комірку проводили оптимізацію відношень параметрів ґратки  $a/b$  та  $c/b$  (рис. 5.1).

У табл. 5.1 і 5.2 наведено теоретичні параметри ґратки та відносні координати атомів в елементарній комірці кристала  $\text{RbKSO}_4$ .

Розраховані значення параметрів ґратки кристала  $\text{RbKSO}_4$  є меншими за експериментальні параметри у межах 1,7 %, а позиції іонів відрізняються від експериментальних даних менше ніж на 3 %.

Різниця між теоретично отриманими параметрами  $a$ ,  $b$  і  $c$  ґратки та експериментальними даними зумовлена нехтуванням нульових коливань та

завищенням величини енергії зв'язку у межах формалізму апроксимації локальної густини.

Рівноважний об'єм  $V_0$  (об'єм елементарної комірки, за якого повна енергія є мінімальною), об'ємний модуль стиску  $B_0$  та його похідну по тиску  $B'_0$  знаходили шляхом підгонки методом найменших квадратів рівняння (5.2) до обчислених значень повної енергії (рис. 5.2.).

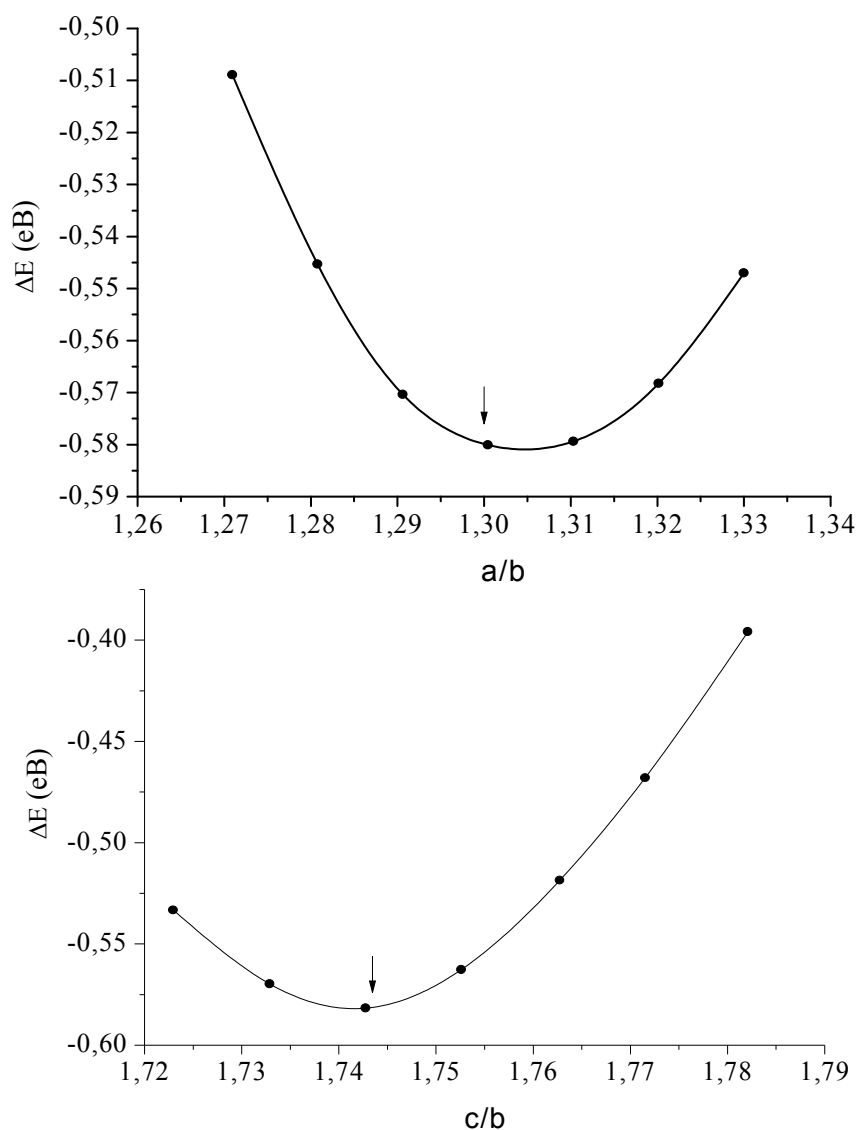


Рис. 5.1. Криві оптимізації параметрів ґратки  $\text{RbKSO}_4$  (стрілкою указано експериментальні дані),  $\Delta E = E + 13931$ .

Таблиця 5.1

Відносні координати атомів в елементарній комірці кристалів RbKSO<sub>4</sub>

Атом	$x/a$		$y/b$		$z/c$	
	Теор.	Експ.	Теор.	Експ.	Теор.	Експ.
Rb	0,1707	0,1728	0,25	0,25	0,4096	0,41
K	0,0102	0,0105	0,75	0,75	0,2016	0,2048
S	0,2327	0,2324	0,25	0,25	0,0814	0,0815
O(1)	0,3011	0,308	0,0411	0,043	0,1494	0,153
O(2)	0,0376	0,045	0,25	0,25	0,0849	0,083
O(3)	0,2963	0,2930	0,25	0,25	-0,0579	-0,0580
O(4)	0,3011	0,308	0,4589	0,457	0,1494	0,153

Таблиця 5.2

Рівноважні структурні параметри кристалів RbKSO<sub>4</sub> ( $a$ ,  $b$ ,  $c$  в Å, а об'єм елементарної комірки  $V_0$  в Å<sup>3</sup>) кристалів RbKSO<sub>4</sub>

Теор.	Експ.	Теор.	Експ.	Теор.	Експ.
$a$		$b$		$c$	
7,5526	7,6788	5,8048	5,8947	10,1156	10,2601
$a/b$		$c/b$		$V_0$	
1,303	1,743	1,741	1,303	1,743	1,741

Отримано, що об'єм елементарної комірки рівноважного стану кристала RbKSO<sub>4</sub> становить  $V_0 = 442,68 \text{ \AA}^3$ , мінімум повної енергії  $E_0 = -11513,4 \text{ eV}$ ,

модуль об'ємного гідростатичного стискання  $B_0 = 96,6$  ГПа та його перша похідна по тиску  $B'_0 = 4,45$ .

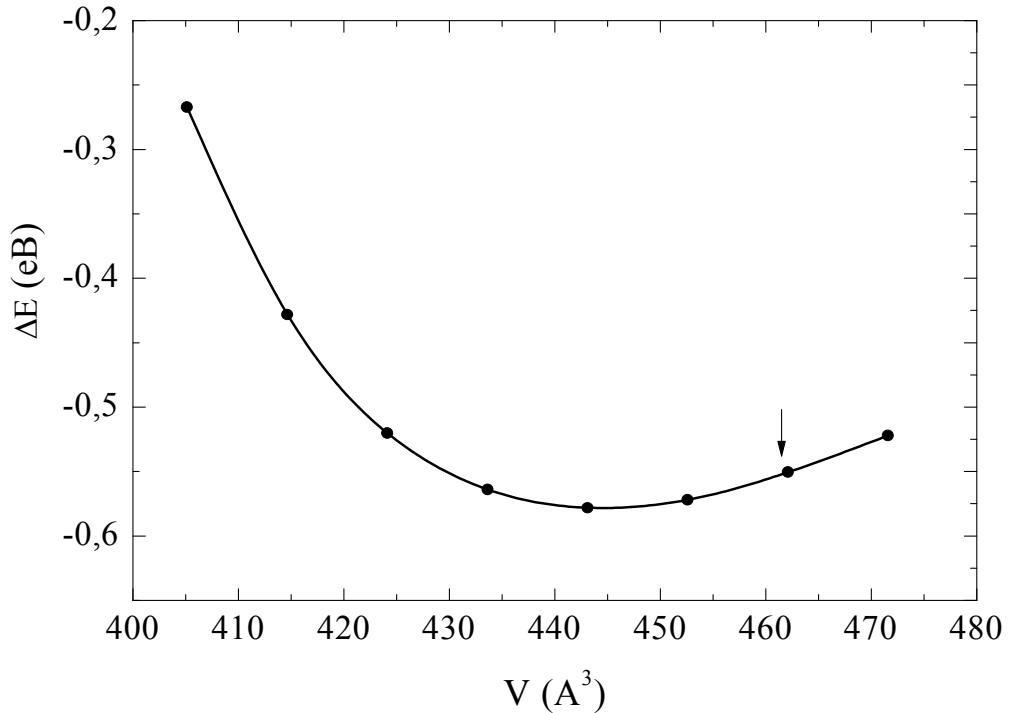


Рис. 5.2. Залежність повної енергії від об'єму елементарної комірки  $\text{RbKSO}_4$  (стрілкою вказано експериментальний об'єм елементарної комірки).

$$\Delta E = E + 13931.$$

З використанням теоретично отриманих структурних параметрів розраховано зонну діаграму монокристалів  $\text{RbKSO}_4$ . Під час розрахунку зонної діаграми кристала під тиском проведено також релаксацію позицій іонів. Розрахунки виконано у базисі плоских хвиль (гранична кінетична енергія

$E_{cut} = \frac{1}{2} G_{max}^2 = 450$  eV). Для визначення самоузгодженого потенціалу виконано

14 ітераційних циклів.

На рис. 5.3 розраховану зонно-енергетичну діаграму зображено уздовж високосиметричних ліній зони Бриллюена. Загалом обидві зони, які утворюють заборонений проміжок, володіють відносно слабкою дисперсією в  $k$ -просторі. Винятком тут є лінії, спрямовані до центра зони Бриллюена – точки  $\Gamma$ .

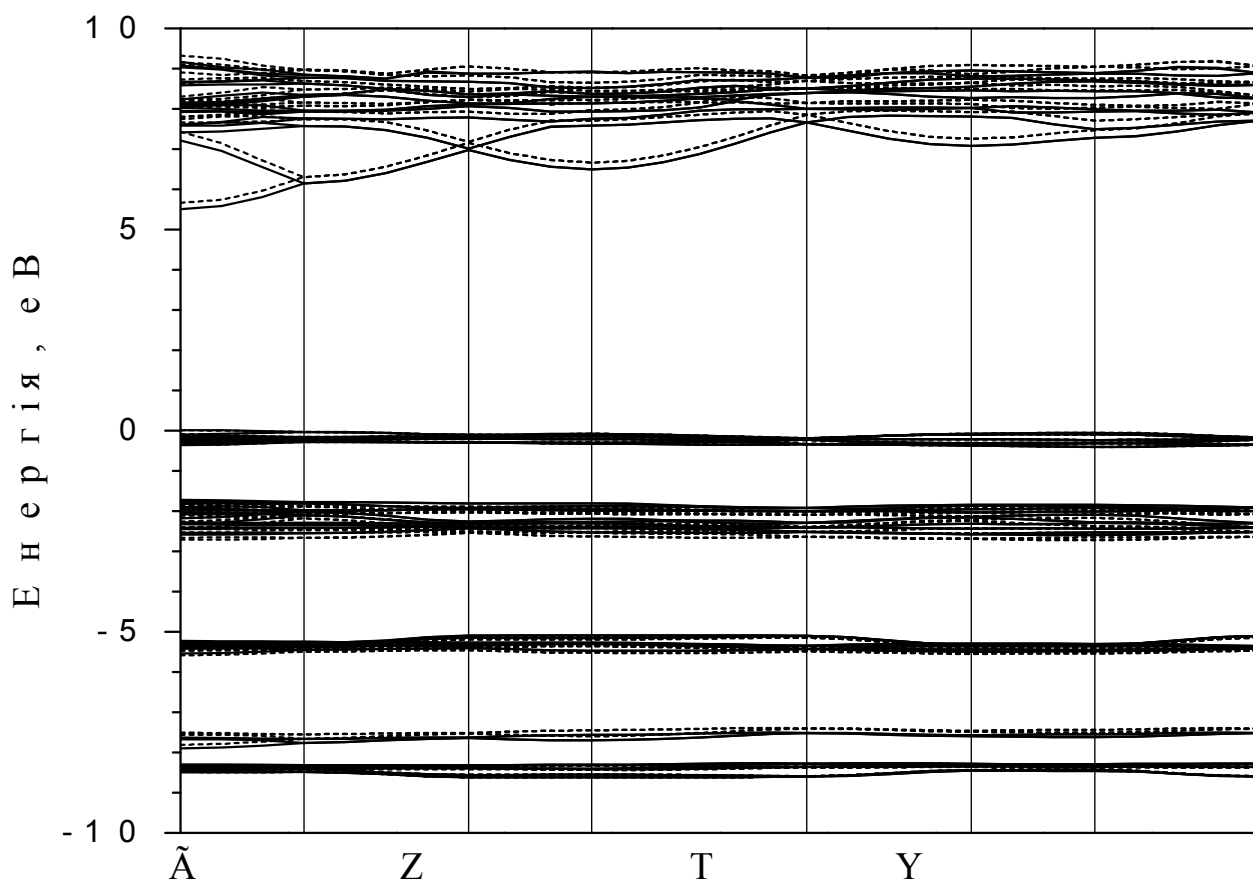


Рис. 5.3. Зонно-енергетична структура RbKSO<sub>4</sub> уздовж високосиметричних ліній зони Бриллюена за нормального тиску (суцільні лінії) і під тиском 1,0 ГПа (пунктирні лінії).

Встановлено, що пряма заборонена щілина (точка  $\Gamma$ ), яка локалізована у центрі зони Бриллюена складає 5,51 еВ. Окрім того, з'ясовано, що вершина ВЗ

утворена зв'язувальними  $p$ -орбіталями кисню, а дно зони провідності сформоване в основному  $s, p$ -станами К та Rb, гібридизованими з антизв'язувальними  $p$ -станами сірки та кисню.

В роботі також вивчено вплив гідростатичного тиску на зонно-енергетичну структуру кристалів  $\text{RbKSO}_4$  [129, 130]. На рис. 5.3 також наведено зонну діаграму досліджуваних кристалів під впливом тиску 1 ГПа. Встановлено, що зі зростанням зовнішнього гідростатичного тиску, подібно до ізоструктурних сполук, ширина забороненої зони кристалів  $\text{RbKSO}_4$  зростає.

Коефіцієнт зміни з тиском найменшої прямої енергетичної щілини між станами у точці  $\Gamma$  зони Бриллюена становить 150 меВ/ГПа. Згідно з експериментальними даними коефіцієнт зсуву під дією одновісного тиску краю фундаментального поглинання становить 142 меВ/ГПа.

Одержані результати є основою для дослідження ФП у кристалі  $\text{RbKSO}_4$  із врахуванням електрон-фононої взаємодії. Аналіз зв'язку міжзонних переходів з їх оптичним відгуком найбільш оптимально проводити на шляху порівняння експериментальної та теоретичної спектральних залежностей уявної частини діелектричної проникності  $\epsilon_2$ .

Обчислені за результатами зонно-енергетичного розрахунку спектральні залежності  $\epsilon_2$  (рис. 5.4) демонструють певну анізотропію, яка знаходить своє підтвердження порівняно з експериментальними даними для різних поляризацій світла.

Спектри розділяються на декілька характерних смуг, які пов'язують з оптичними переходами між окремими в'язками валентних зон, розділених енергетичними проміжками. Неінтенсивні піки в області 6,0 еВ відповідають прямим переходам із малими матричними елементами між вершиною валентної зони і станами зони провідності в області 5,5–7,0 еВ. На основі спектрів діелектричної проникності за співвідношеннями Крамерса-Кроніга обчислені залежності показників заломлення  $n_i(E)$  і поглинання  $k_i(E)$  кристала  $\text{RbKSO}_4$ .

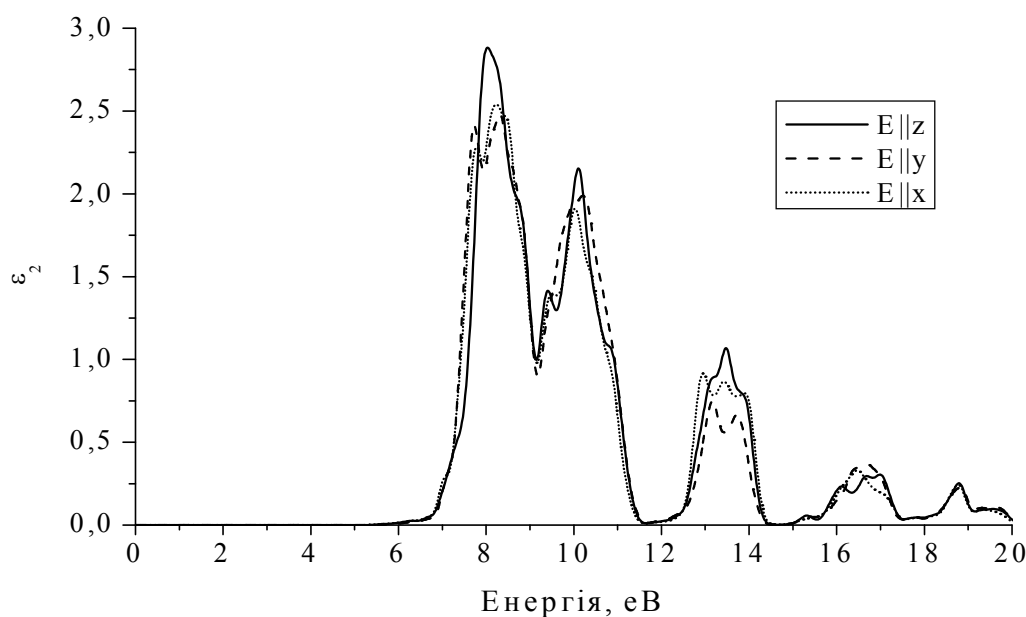


Рис. 5.4. Теоретичні спектри уявної частини діелектричної проникності  $\epsilon_2$  для різних поляризацій світла.

Пряме порівняння абсолютних значень теоретичних та експериментальних показників заломлення не видається доцільним, оскільки, у теоретичних розрахунках не взято до уваги вклади в оптичні спектри від поглинання у довгохвильовій інфрачервоній ділянці спектру ( $E < 0,4$  eV). Тому, для порівняння експериментальних даних і результатів теоретичних розрахунків вибрано аналіз спектральних залежностей двопронезаломлення вільних кристалів та кристалів під впливом одновісних тисків.

На рис. 5.5 наведено залежності двопронезаломлення  $\Delta n(E)$  в області прозорості кристала  $\text{RbKSO}_4$  для трьох напрямів оптичної індикатриси  $\Delta n_x$  і  $\Delta n_z$ , і різних одновісних тисків  $\sigma_x$  або  $\sigma_y$ ,  $\sigma_y$  або  $\sigma_z$ , і  $\sigma_z$  або  $\sigma_x$ , отримані за результатами зонно-енергетичного розрахунку.

Отримані залежності відображають хід експериментальних кривих. Прикладання тисків  $\sigma_x$ ,  $\sigma_y$  та  $\sigma_z$  приводить до різних за величиною та знаком



змін  $\Delta n_i$ . Бачимо, що найчутливішою до дії одновісних тисків є YZ-площина оптичної індикатриси, проте, одновісний тиск суттєво не змінює характеру і величини дисперсії  $\Delta n_i$ . Оскільки величини  $\Delta n_{xy}$  і  $\Delta n_{yz}$  близькі між собою, то тиски  $\sigma_y$  приводять до утворення ІТ  $n_x = n_z$ .

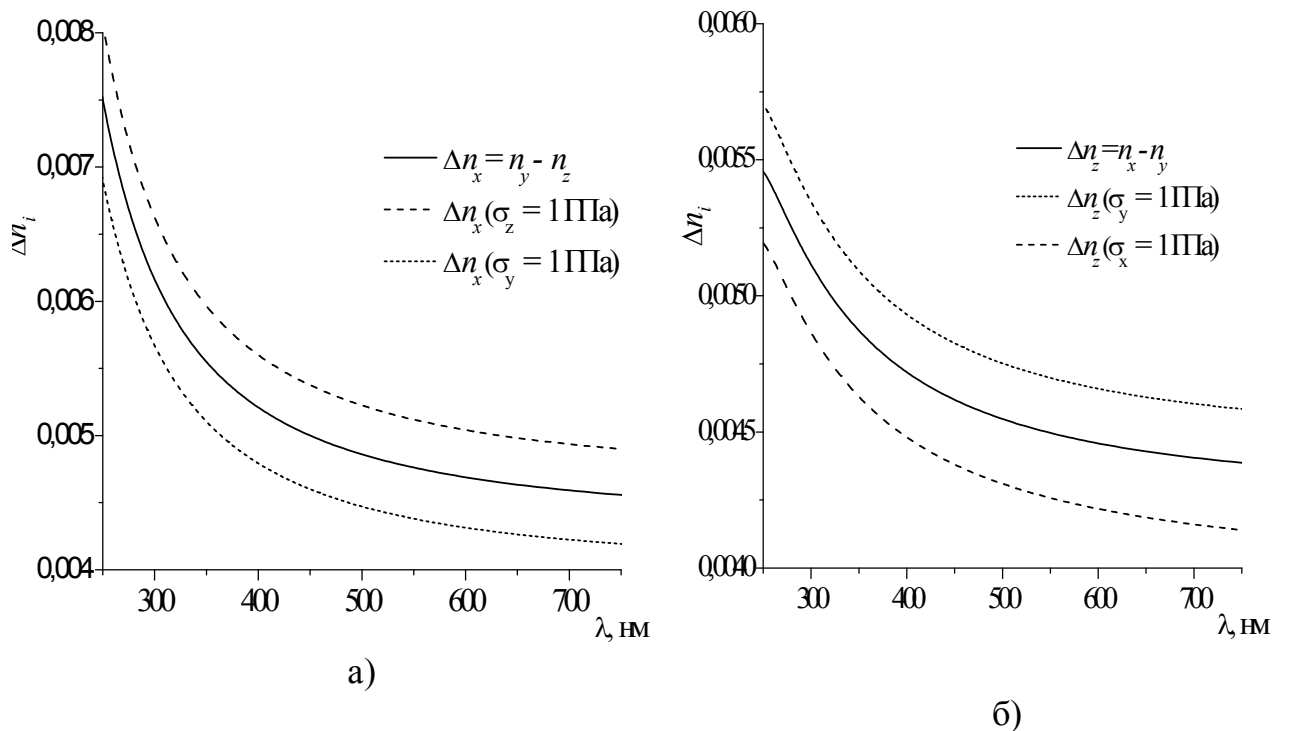


Рис. 5.5. Теоретичні спектри двоприменезаломлення  $\Delta n_x$  (а) та вільного кристала та кристала під впливом одновісних тисків  $\sigma_x$ ,  $\sigma_y$  і  $\sigma_z$ .

Для кристалів  $\text{LiRbSO}_4$  встановлено, що вершина валентної зони локалізована у точці D ( $\mathbf{k} = (0,5; 0,5; 0)$ ). Дно зони провідності знаходиться у точці Г ( $E = 5,16$  eV). Найменша пряма заборонена щілина (точка Г) складає 5,20 eV, однак, потрібно мати на увазі заниження величини енергетичної щілини, характерне для розрахунків у формалізмі локальної густини.

Валентний комплекс монокристалів  $\text{LiRbSO}_4$  складається з окремих вузьких в'язок зон, розділених забороненими проміжками. Область густини станів поблизу мітки  $-41$  еВ за шкалою енергії зв'язку утворена зв'язаними  $2s$ -станами  $\text{Li}$ . Валентні зони між енергіями  $-22,5$  та  $-24,5$  еВ мають передусім  $5s$ -стани  $\text{Rb}$  та  $2p$ -стани  $\text{O}$  з підмішуванням  $2p$ -станів  $\text{S}$  [131, 132]. До другої області суттєво підмішані  $2p$ -стани сірки. Основний вклад у густину станів в області  $-8.5$  еВ припадає на  $p$ -орбіталі  $\text{Rb}$ .

Установлено, що вершина валентної зони утворена зв'язувальними  $p$ -орбіталями сірки. Дно зони провідності сформоване в основному  $s$ ,  $p$ -станами  $\text{Li}$  та  $\text{Rb}$ , гібридизованими з антизв'язувальними  $p$ -станами сірки та кисню.

Також обчислено міжзонні матричні елементи дипольного моменту та енергетичні залежності уявної частини діелектричної проникності  $\epsilon_2$  для різних поляризацій. Вони не володіють високою анізотропією, проте виявлено суттєвий перерозподіл інтенсивностей основних максимумів. Важливу роль у такому перерозподілі можуть відігравати екситонні резонанси. Взаємодія екситонів із неперервним спектром, який відповідає міжзонним переходам, викликає їх самоіонізацію та розширення зон.

## **5.2. Зонна структура й оптичні функції кристалів $\text{K}_2\text{SO}_4$ та вплив на них одновісного тиску**

Розрахунок зонної структури і відповідних фізичних властивостей кристалів  $\text{K}_2\text{SO}_4$  проведено за допомогою методики CASTEP (CAmbridge Serial Total Energy Package) [133 - 135]. Оптимізацію атомних положень і параметрів елементарної комірки за значних одновісних тисках проведено шляхом обчислень електронних характеристик: повної енергії кристалу  $E$ , дисперсії

енергетичних зон  $E(k)$ , густини електронних станів (ГЕС) та діелектричної функції  $\epsilon(E)$ . Зонну структуру кристалу обчислено для 18  $k$ -точок зони Бриллюена.

Для *ab initio* розрахунків зонної структури  $K_2SO_4$  вибрано наступні початкові параметри елементарної комірки:  $a = 7.476 \text{ \AA}$ ,  $b = 5.763 \text{ \AA}$  і  $c = 10.071 \text{ \AA}$  за температури  $T = 298 \text{ K}$  (орторомбічна просторова група  $D_{2h}^{16} = Pnma$ ) і відповідні положення 28 складових атомів (чотири формульні одиниці елементарної комірки  $K_2SO_4$ ) [136]. Оптимізовані та початкові декартові координати атомів кристалу  $\beta$ - $K_2SO_4$  наведено у табл. 5.3. Максимальне відхилення координат атомів не перевищує  $0,13 \text{ \AA}$ , що вказує на достатньо хороше узгодження між розрахунковими та експериментальними даними. Окрім того, використано відносне стандартне відхилення  $D_r$  матриці відстаней  $d_{ij}$  [137, 138],

$$D_r = \sqrt{\frac{2}{n(n-1)} \sum_{i=1}^{n-1} \sum_{j=i+1}^n \frac{(d_{ij}^{opt} - d_{ij}^{exp})^2}{d_{ij}^{exp2}}} \quad (5.4)$$

де  $n$  – число всіх атомів,  $d_{ij}^{opt}$  і  $d_{ij}^{exp}$  – оптимізаційна і експериментальна відстань між  $i$  та  $j$  атомами, відповідно.

Отримані відносно малі величини стандартних відхилень  $D_r = 0,024$  (2,4 %), вказують на близькість оптимізаційної і експериментальної структури кристалу  $\beta$ - $K_2SO_4$ . Величина  $D_r = 0,024$  приблизно дорівнює відносній зміні розміру усередненої елементарної комірки

$$d_r = \frac{V_c^{(opt)1/3} - V_c^{(exp)1/3}}{V_c^{(exp)1/3}} = 0,021. \quad (5.5)$$

Таблиця 5.3.

Координати  $x$ ,  $y$  і  $z$  атомів кристалу  $\beta$ -K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>: експериментальні та розраховані оптимізаційні дані (всі величини Å)

Атом	Експериментальні координати			Оптимізаційні координати			
	$x$	$y$	$z$	$x$	$y$	$z$	$D$
O	2,24953	0,23744	3,54701	2,28232	0,24504	3,64214	0,10091
O	1,48847	-0,23744	-1,48849	1,53303	-0,24504	-1,50831	0,04936
O	-2,24953	-2,64406	-3,54701	-2,28232	-2,69625	-3,64214	0,11335
O	-1,48847	2,64406	1,48849	-1,53303	2,69625	1,50831	0,07143
O	-2,24953	-0,23744	-3,54701	-2,28232	-0,24504	-3,4214	0,10091
O	-1,48847	0,23744	1,48849	-1,53303	0,24504	1,50831	0,04936
O	2,24953	2,64406	3,54701	2,28232	2,69625	3,64214	0,11335
O	1,48847	-2,64406	-1,48849	1,53303	-2,69625	-1,50831	0,07143
O	0,28334	1,44075	4,19558	0,27358	1,47064	4,30905	0,11775
O	2,21514	1,44075	-4,44937	2,25872	1,47064	-4,54622	0,11033
O	3,45466	-1,44075	-0,83992	3,54177	-1,47064	-0,8414	0,09211
O	1,52286	-1,44075	0,58613	1,55663	-1,47064	0,60423	0,04859
O	-0,28334	-1,44075	-4,19558	-0,27358	-1,47064	-4,30905	0,11775
O	-2,21514	-1,44075	4,44937	-2,25872	-1,47064	4,54622	0,11033
O	-3,45466	1,44075	0,83992	-3,54177	1,47064	0,8414	0,09211
O	-1,52286	1,44075	-0,58613	-1,55663	1,47064	-0,60423	0,04859
S	1,74176	1,44075	4,2269	1,76254	1,47064	4,33492	0,11399
S	1,99624	-1,44075	-0,8086	2,05281	-1,47064	-0,81552	0,06435
S	-1,74176	-1,44075	-4,2269	-1,76254	-1,47064	-4,33492	0,11399
S	-1,99624	1,44075	0,8086	-2,05281	1,47064	0,81552	0,06435
K	-2,4389	1,44075	4,13535	-2,46494	1,47064	4,26191	0,13262
K	-0,08254	1,44075	-2,98041	-0,06607	1,47064	-3,06482	0,09105
K	-1,2991	-1,44075	-0,90015	-1,3504	-1,47064	-0,88853	0,0605
K	-3,65546	-1,44075	2,05509	-3,74928	-1,47064	2,08562	0,10309

K	2,4389	-1,44075	-4,13535	2,46494	-1,47064	-4,26191	0,13262
K	0,08254	-1,44075	2,98041	0,06607	-1,47064	3,06482	0,09105
K	1,2991	1,44075	0,90015	1,3504	1,47064	0,88853	0,0605
K	3,65546	1,44075	-2,05509	3,74928	1,47064	-2,08562	0,10309

У ВЗ в інтервалі від -28 до 0 еВ є вісім енергетичних груп (рис. 5.8). Всі рівні у ВЗ володіють відносно малою дисперсією  $E(k)$ . Найнижчих дві рівні у ЗП володіють найбільшою дисперсією  $E(k)$ . Подібну структуру виявлено у кристалі  $\text{RbNH}_4\text{SO}_4$ , який містить сульфатну групу  $\text{SO}_4$  [139]. Встановлено, що ширина ЗЗ кристалу  $\text{K}_2\text{SO}_4$  становить  $E_g = 5,2$  еВ (рис. 5.6) [140]. Вершина ВЗ є плоскою (мала дисперсія  $E(k)$ ), що вказує на відносно слабкий хімічний зв'язок міжатомними групами, які формують ВЗ.

Подібна плоскість дисперсії  $E(k)$  є типовою для кристалів боратів [141, 142], де комплекси боратів відіграють подібну до  $\text{SO}_4$  роль. Це можна розглядати як принципову рису кристалів, які мають сильні оксидні кластери з високим ступенем міжатомних ковалентних зв'язків у кластерах.

Дві найвищі смуги у ВЗ утворені головню  $p$ -станами кисню (рис. 5.8). Дно зони провідності утворене  $s$ -станами кисню. Найвище розташований рівень ЗП є найбільш гібридизований, що є загальною рисою цих матеріалів. Смуга ВЗ за енергій близько -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  $\beta\text{-K}_2\text{SO}_4$  для одновісних тисків, прикладених уздовж кристалофізичних осей. Внаслідок дії одновісних тисків має місце енергетичне зміщення зони: негативне для ВЗ ( $E_{\text{ВЗ}} < 0$ ) і позитивне для ЗП ( $E_{\text{ЗП}} > 0$ ) (рис. 5.7 і 5.8). Окрім того, для різних напрямів і не дуже великих значень одновісні тиски приводять до зростання  $E_g$ . Подібну

ситуацію виявлено і для гідростатичних тисків. Зміни густини станів ВЗ біля - 10 еВ і - 26 еВ, які головно відповідають станам калію, є найбільшими, і вони зростають під впливом одновісного тиску  $\sigma_x$  (рис. 5.7).

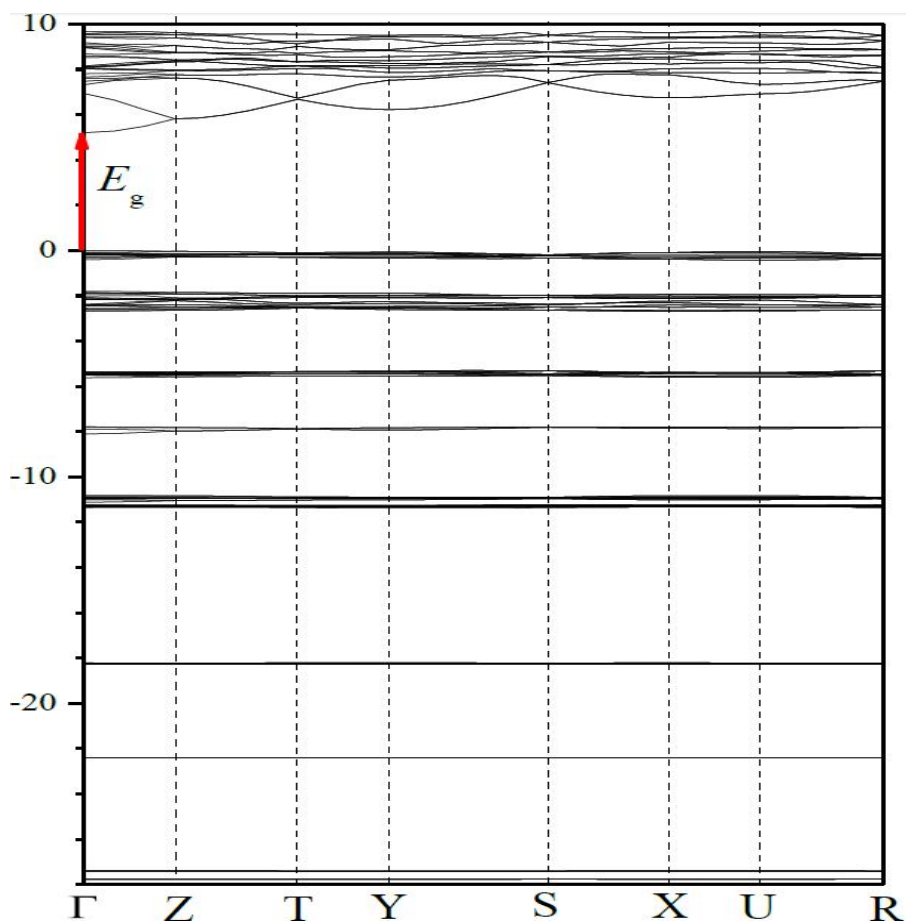


Рис. 5.6. Зонна структура  $E(K)$  кристалу  $K_2SO_4$  для симетрії  $Pnma$ .

$\Gamma \equiv [000]$ ,  $Z \equiv [00\frac{1}{2}]$ ,  $T \equiv [-\frac{1}{2}0\frac{1}{2}]$ ,  $Y \equiv [-\frac{1}{2}00]$ ,  $S \equiv [-\frac{1}{2}\frac{1}{2}0]$ ,  $X \equiv [0\frac{1}{2}0]$ ,  $U \equiv [0\frac{1}{2}\frac{1}{2}]$ ,

$R \equiv [-\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}]$  є  $K$ -точки зони Бриллюена. Пряма ширина забороненої зони вказана стрілкою.

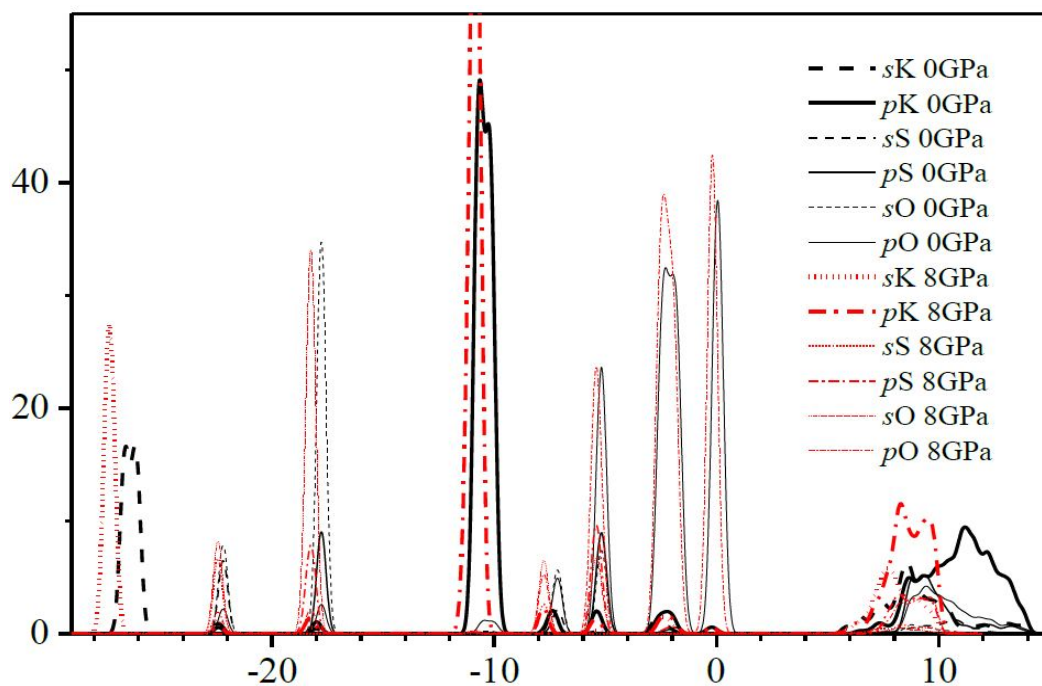


Рис. 5.7. Густина оптичних станів  $s$ - і  $p$ -орбіталей кристалу  $\beta\text{-K}_2\text{SO}_4$  для одновісних тисків  $\sigma_x = 0$  і 8 ГПа.

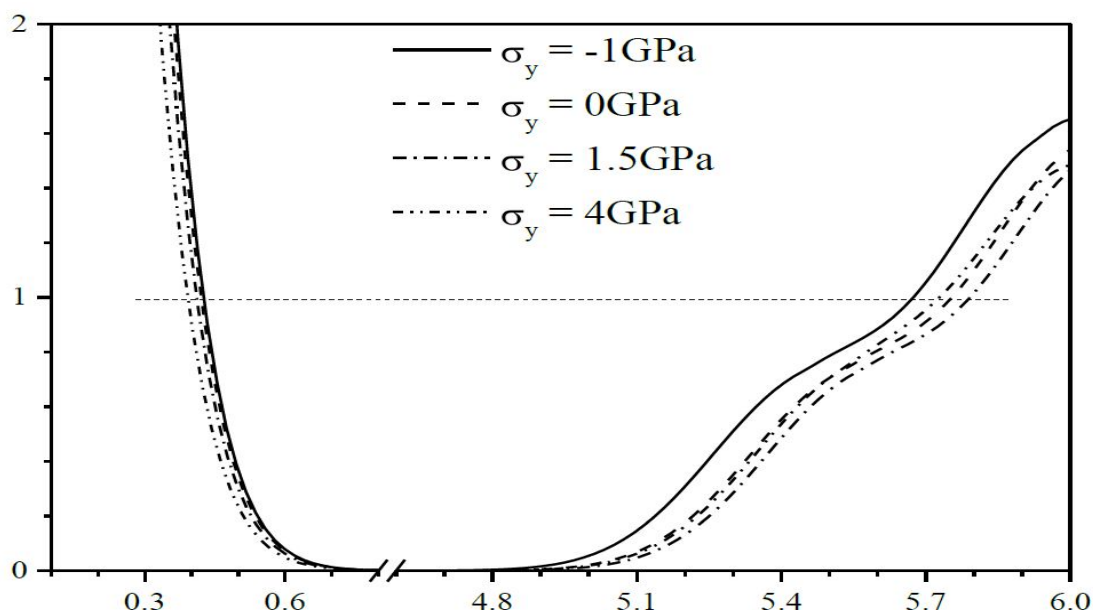


Рис. 5.8. Загальна густина станів кристалу  $\beta\text{-K}_2\text{SO}_4$  в околі забороненої зони для різних одновісних тисків  $\sigma_y$ .

Залежно від відносної зміни об'єму кристалу величина  $E_g$  зростає для невеликих стискань  $V_0/V < 1,01$ , що відповідає зростанню відносної густини  $\rho/\rho_0$  (рис. 5.9). У випадку великих стискань  $V_0/V > 1,01$  характер цих залежностей є різним для різних напрямів одновісного тиску (рис. 5.9).

Так для тиску  $\sigma_y$  виявлено зменшення  $E_g$  для  $(V_0/V)_z > 1,13$ , тоді як для  $\sigma_z$  подібне зменшення має місце при  $(V_0/V)_y > 1,28$ . Загалом виявлену вище зміну в поведінці  $E_g(V_0/V)_y$  і  $E_g(V_0/V)_z$  ми пов'язуємо зі зміною знаку ефективного потенціалу екранування для електронних станів ВЗ і ЗП, які формують заборонену зону  $E_g$  цього кристала. Ці потенціали можливо утворені електронними станами, які безпосередньо не приймають участі в оптичних переходах, які формують ЗЗ  $E_g$ . Можна відмітити, що гідростатичний тиск на кристал величиною до  $V_0/V = 1,10$  також приводить до зростання ЗЗ  $E_g$ . Для зручнішого порівняння з експериментом отримано баричні залежності зміни ширини ЗЗ для одновісних тисків:  $dE_g/d\sigma_x = 0,080$  еВ/ГПа,  $dE_g/d\sigma_y = 0,058$  еВ/ГПа,  $dE_g/d\sigma_z = 0,054$  еВ/ГПа.

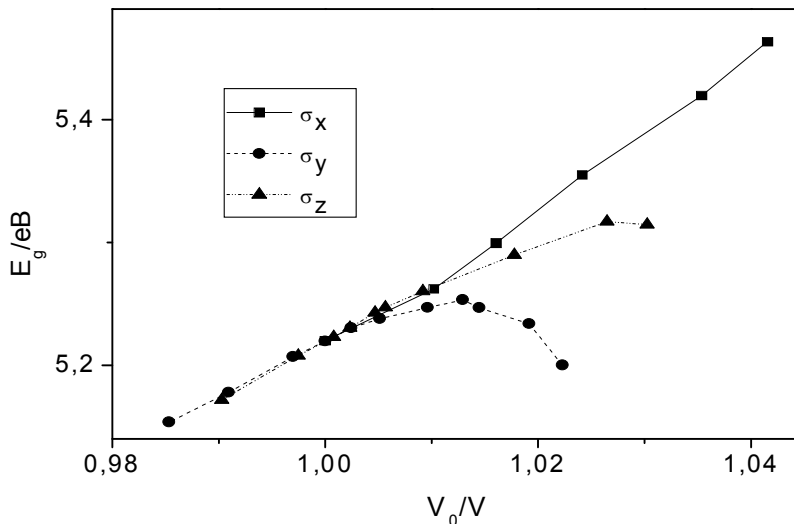


Рис. 5.9. Залежність ширини ЗЗ  $E_g$  кристалу  $K_2SO_4$  від відносної зміни об'єму елементарної комірки  $V_0/V$  для одновісних тисків  $\sigma_x$ ,  $\sigma_y$  і  $\sigma_z$ .



На основі зонної структури кристалів  $K_2SO_4$ , порахованої для різних одновісних тисків  $\sigma_j$  отримано відповідні баричні залежності показників заломлення  $n_i(\sigma_j)$  ( $i, j = x, y, z$ ) (рис. 5.10). Виявлено загальну тенденцію зростання показників заломлення кристалу під впливом одновісного стискання. Це зумовлено очікуваною обернено пропорційною залежністю показників заломлення від об'єму елементарної комірки довільного матеріалу.

Виявлено дві точки перетину кривих  $n_i(\sigma_j)$  (ІТ),  $n_x = n_z$  за тисків  $\sigma_x = 3,5$  ГПа (рис. 5.10, а) і  $n_y = n_z$  при  $\sigma_z = 0,2$  ГПа (рис. 5.10, в). Можна також отримати ІТ  $n_y = n_z$ , але для тисків розширення  $\sigma_y = -0,2$  ГПа (рис. 5.10, б).

Проведено аналіз залежностей  $(n^2 - 1)V$  від відносної зміни об'єму  $V_0/V$ . Величина  $(n^2 - 1)V$  є подібною до рефракції  $R = (n^2 - 1)M/(n^2 + 2)/\rho$ , яка, водночас, є пропорційною до поляризованості кристалу  $R = 4\pi N\alpha/3$  [143]. Тобто функціональна залежність величини  $(n^2 - 1)V$  може бути подібною до функціональної залежності поляризованості.

На рис. 5.11 показано залежності  $(n^2 - 1)V$  від  $V_0/V$ . Видно, що дані залежності для одновісного тиску вздовж Х-осі (рис. 5.11, а) суттєво відрізняються від подібних для тисків уздовж Y- (рис. 5.11, б) і Z-осей (рис. 5.11, в). Максимальне відносне зменшення величини  $(n^2 - 1)V$  у випадку зростання  $(V_0/V)_x$  становить 0,5 %, тоді як для Y- і Z-осей вони є значно більшим (2 %). Отож чутливість електронної системи кристалу до дії одновісного тиску вздовж Х-осі є найменшою порівняно з відповідними тисками вздовж Y- і Z-осей.

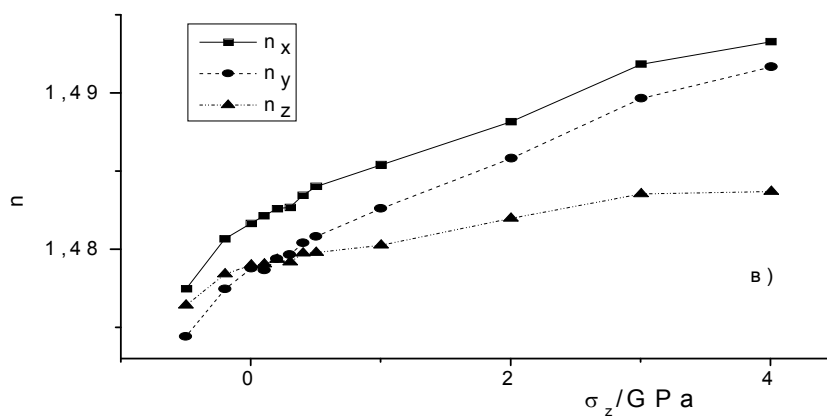
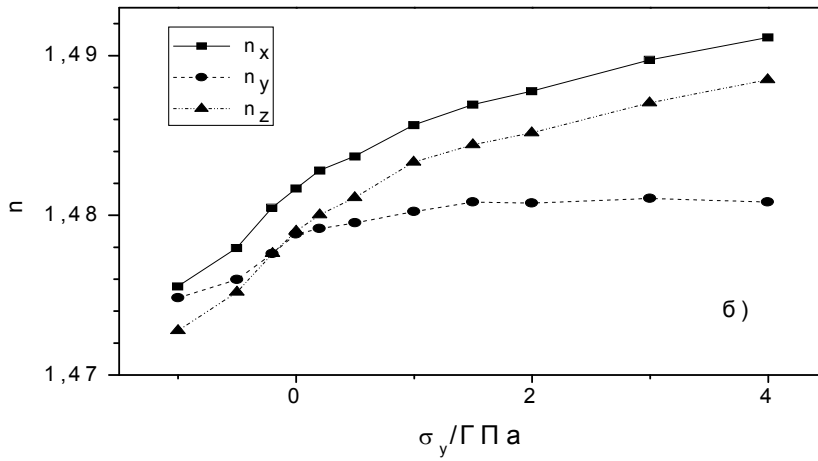
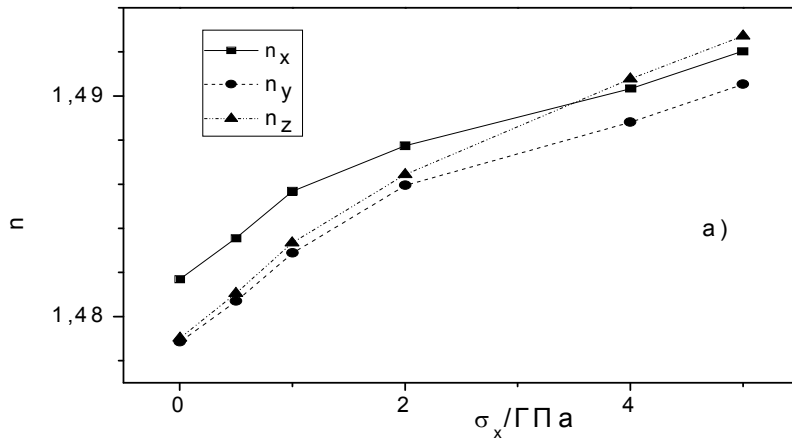


Рис. 5.10. Барична залежність показників заломлення  $n_i(\sigma_j)$  ( $i = x, y, z$ ) кристалу  $K_2SO_4$  для тисків  $\sigma_x$  (а),  $\sigma_y$  (б) і  $\sigma_z$  (в).

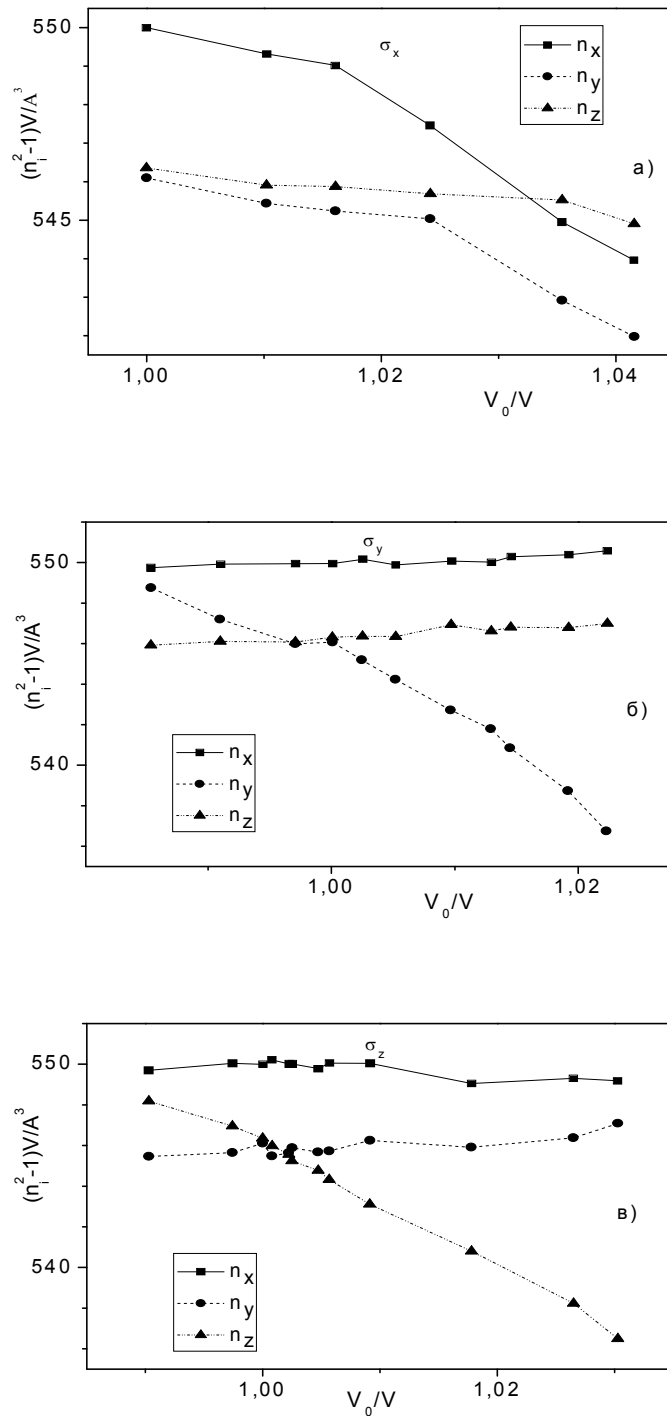


Рис. 5.11. Залежність величини  $(n_i^2 - 1)V$  ( $i = x, y, z$ ) для кристалу  $K_2SO_4$  від відносної зміни об'єму комірки  $V_0/V$  спричиненої одновісними тисками  $\sigma_x$ (а),  $\sigma_y$ (б) і  $\sigma_z$ (в).

Також у випадку стискання вздовж  $Y$ - і  $Z$ -напрямів величина  $(n^2 - 1)V$  для двох з трьох поляризацій світла майже не залежить від величини  $V_0/V$  (рис. 5.11, б і в). Окрім того, у випадку  $\sigma_y$  має місце повільне зростання  $(n^2 - 1)V$  залежно від  $V_0/V$ . Найбільші зміни величини  $(n^2 - 1)V$  виявлено для напрямів, які співпадають з напрямками одновісного стискання. І в цьому випадку ці зміни є негативними для трьох осей. Це можна якісно інтерпретувати відштовхуванням електронних  $p$ -орбіталей за межами напрямку стискання. В результаті цього відбувається зростання компонент  $p$ -орбіталей перпендикулярно до декартових координат. Така інтерпретація узгоджується з результатами наведеними на рис. 5.11.

Отож, розраховано зонну електронну структуру кристалу  $K_2SO_4$  в межах теорії густини функціоналу за допомогою методики CASTEP, а також визначено природу валентної та зони провідності. Дві верхні енергетичні смуги ВЗ кристалу сформовані  $p$ -станами кисню. Дно зони провідності сформоване  $s$ -станами калію.

Розрахунки показали, що одновісні тиски  $\sigma < 1,5$  ГПа уздовж кристалофізичних напрямів ведуть до зростання ширини  $33 E_g$  кристалу  $K_2SO_4$ :  $dE_g/d\sigma_x = 0,080$  еВ/ГПа,  $dE_g/d\sigma_y = 0,058$  еВ/ГПа і  $dE_g/d\sigma_z = 0,054$  еВ/ГПа. Подібний ефект (зростання  $E_g$ ) виявлено і у випадку гідростатичного стискання кристалу.

Виявлено дві ІТ для показників заломлення  $n_y = n_z$  і  $n_x = n_z$ , індуковані одновісними тисками величиною  $\sigma_m < 5$  ГПа ( $m = x, y, z$ ).

Величина  $(n^2 - 1)V$ , яка є пропорційною до електронної поляризованості кристалу, змінюється залежно від зміни об'єму елементарної комірки  $V$ . Найбільші зміни величини  $(n^2 - 1)V$  виявлено для напрямів поширення світла  $i$  ( $i = x, y, z$ ), які співпадають з напрямками одновісного стискання кристалу  $\sigma_m$ .

### 5.3. Температурно-спектрально-баричні діаграми одновісного стану та можливості практичного застосування кристалів групи $\text{ABSO}_4$

У розділі 1 відмічено, що у кристалах  $\text{K}_2\text{SO}_4$  ІТ знайдено за вимірюваннями температурних залежностей кута між оптичними осями  $2V$ .

Температурні вимірювання  $\Delta n_i(T)$  показали, що положення ІТ в напрямках Х і Y не залежать від спектрального діапазону, і це дає змогу говорити про «ізоспектральний» характер ІТ в кристалі СК, або точок з дуже великим значенням  $d\lambda_0/dT \rightarrow \infty$ . Останню обставину підтверджує спектральна залежність  $\Delta n_y$  для низки температур і одновісних напружень (рис. 5.12). Характер дисперсійних змін  $\Delta n_i$  в Х-напрямі повністю подібний до відповідних змін в Y-напрямі, причому «ізоспектральна ІТ» тут виникає за температури 700 К.

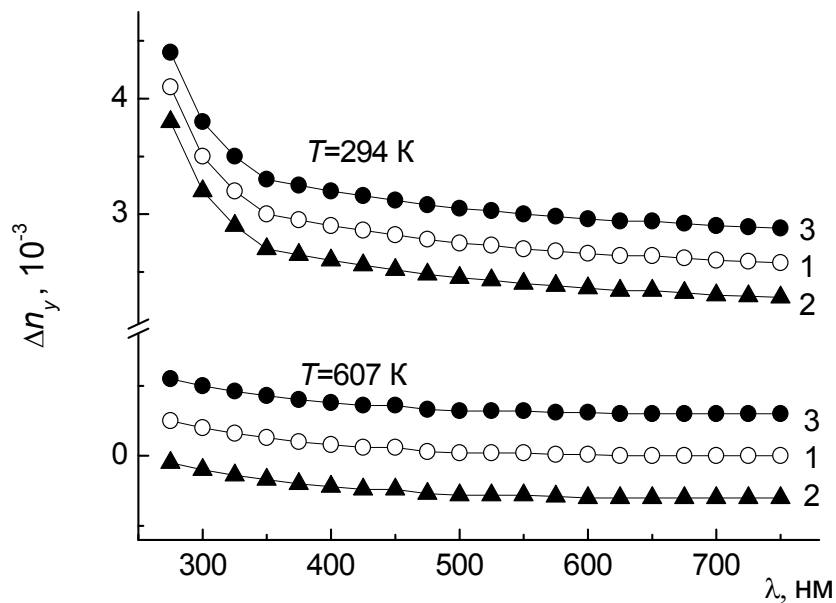


Рис. 5.12. Спектральні залежності двоприменезаломлення  $\Delta n_y(\lambda)$  кристалів  $\text{K}_2\text{SO}_4$  для різних температур: 1 – вільний; 2 і 3 – механічно затиснутий одновісними напруженнями (2 –  $\sigma_x = 200$  бар і 3 –  $\sigma_z = 200$  бар).

З підвищенням температури дисперсія  $\Delta n_y$  зменшується і за температури 617 К  $\Delta n_y(\lambda) = 0$  одночасно для всього спектрального діапазону. Після ІТ має місце практично дзеркальне відображення кривої в площині, яка проходить через нульові значення  $\Delta n_y$ . В гексагональній фазі змінюються знаки першої та другої похідних  $d\Delta n_{y,x}/d\lambda$ .

З рис. 5.12 також видно, що одновісні напруження  $\sigma_x = 200$  бар і  $\sigma_z = 200$  бар зміщують дисперсійні криві у бік більших і менших значень  $\Delta n_y$ . Тим самим зміщується область існування ізотропного стану. Так одновісне напруження  $\sigma_x = 200$  бар зменшує  $\Delta n_y$ , так, що «ізоспектральність ІТ» викає за температури  $T \sim 605$  К, тоді як напруження  $\sigma_z = 200$  бар збільшує  $\Delta n_y$ , так, що «ізоспектральність ІТ» виникає за температури  $T \sim 630$  К [144, 145].

На рис. 5.13 наведено температурно-баричні залежності ІТ кристала в напрямках X і Y. Бачимо, що у випадку зростання одновісного тиску до 200 бар ІТ майже лінійно зміщуються у бік вищих або нижчих температур. Найчутливішими до впливу одновісних напружень є ІТ в X-напрямі. Так під час одновісного стискання вздовж осі Z ІТ зміщується у бік вищих температур зі швидкістю  $dT/d\sigma = \sim +0.13$  К/бар, тоді як під час стискання вздовж осі Y вона зміщується у бік нижчих температур зі швидкістю  $dT/d\sigma = -0.15$  К/бар. Тобто одновісні напруження істотно розширяють температурний інтервал існування ізотропного стану даного кристала.

Оскільки обидві ІТ виникають за певних температур для фіксованих значень одновісного стискання одночасно в широкому спектральному діапазоні від 350 до 750 нм, то їхню природу потрібно зв'язувати зі структурними перетвореннями. Однак, оскільки за таких умов кристал не стає оптично ізотропним по всіх напрямках, то виявлений ефект потрібно пов'язувати зі взаємними температурними або баричними змінами параметрів УФ і ІЧ осциляторів, які визначають дисперсійні, температурні і баричні залежності показників заломлення.

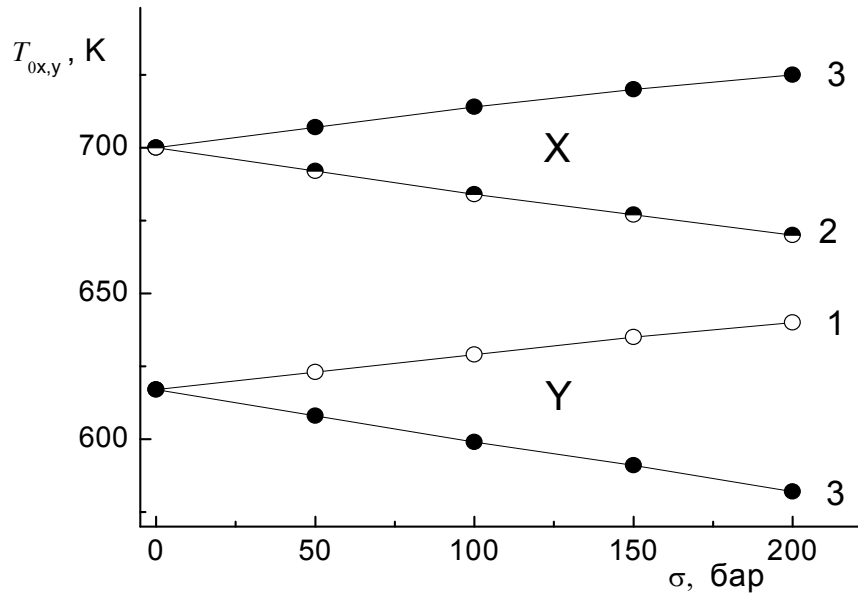


Рис. 5.13. Температурно-барична залежність ізотропного стану кристалів  $K_2SO_4$ .

Умову «ізоспектральності» можна отримати з формули Зельмеєра за умови, що в ІТ ( $n_i = n_j$ ):

$$n_i = n_j = \frac{B_{i1}\lambda_{0i1}^2\lambda^2}{\lambda^2 - \lambda_{0i1}^2} + \frac{B_{i2}\lambda_{0i2}^2\lambda^2}{\lambda^2 - \lambda_{0i2}^2} = \frac{B_{j1}\lambda_{0j1}^2\lambda^2}{\lambda^2 - \lambda_{0j1}^2} + \frac{B_{j2}\lambda_{0j2}^2\lambda^2}{\lambda^2 - \lambda_{0j2}^2}. \quad (5.6)$$

Звідки можна знайти довжину хвилі  $\lambda_0$  ІТ:

$$\lambda_0 = \pm \sqrt{\frac{b \pm \sqrt{b^2 + 4c}}{2}}, \quad (5.7)$$

$$\text{де } b = \frac{B_{i1}\lambda_{0i}^2 - B_{j1}\lambda_{0j}^2}{B_{i2}B_{j2}} + \lambda_{0j}^2 + \lambda_{0i}^2; \quad c = \frac{B_{j1} - B_{i1}}{B_{i2} - B_{j2}} - 1.$$

Якщо продиференціювати (5.7) то можна отримати рівняння, яке описує температурне або баричне зміщення ІТ

$$\frac{d\lambda_0}{d\sigma} = \frac{\lambda_0 \frac{db}{d\sigma} + \frac{dc}{d\sigma}}{2\lambda_0(2\lambda_0^2 - b)}. \quad (5.8)$$

За умови  $\lambda_0^2 \rightarrow b/2$  спектральна швидкість різко зростає  $d\lambda_0/d\sigma \rightarrow \infty$ . З іншої сторони, подібну залежність можна отримати через величини, які отримують експериментально:

$$\left(\frac{d\lambda_0}{d\sigma}\right)_T = \frac{\left(\frac{d(n_1 - n_2)}{d\sigma}\right)_T}{\left(\frac{d(n_1 - n_2)}{d\lambda}\right)_T}. \quad (5.9)$$

Виявлений в кристалі СК варіант високої рухливості ІТ ( $d\lambda_0/d\sigma \rightarrow \infty$ ,  $d\lambda_0/dT \rightarrow \infty$ ) виконується при достатньо складному співвідношенні параметрів УФ і ІЧ осциляторів  $c \rightarrow 0$ ,  $b^2 = -4c$ .

Аналіз температурних і баричних змін параметрів УФ і ІЧ осциляторів кристалу СК показав, що в районах ІТ вони співпадають. Тобто, у даному кристалі реалізується найпростіший і очевидний випадок, коли  $B_i \sim B_j$ ,  $B'_i \sim B'_j$ ,  $\lambda_{oi} \sim \lambda_{oj}$ . Величини і дисперсія показників заломлення кристала  $K_2SO_4$  в напрямках  $i$  та  $j$  є дуже близькими і за певних температур або одновісних напружень співпадають по всьому спектру, тобто має місце «ізоспектральність» ІТ.

Для ІТ в Y-напрямі умова  $\Delta n_y = 0$  виконуватиметься для фіксованої довжини хвилі або температури залежно від напруження. Величину цих змін можна записати так:

$$\frac{d\Delta n_y}{d\sigma_m} \cdot \Delta \sigma_m = \left[ \frac{dn_x}{d\sigma_m} - \frac{dn_z}{d\sigma_m} \right] \cdot \Delta \sigma_m = \left[ \frac{1}{2} (\pi_{3m} n_{30}^3 - \pi_{1m} n_{10}^3) \cdot \Delta \sigma_m = \left( \frac{\partial \Delta n}{\partial \lambda} \right) \cdot \Delta \lambda \right]_{\lambda_0 + \Delta \lambda} \quad (5.10)$$

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



$$a_{11} - a_{10}^0 = \pi_{11}\sigma_1, \quad a_{33} - a_{30}^0 = \pi_{31}\sigma_1, \quad (5.11)$$

а зміну двопронезаломлення:

$$\frac{d\Delta n_y}{d\sigma_x} = \frac{1}{2}(\pi_{31}n_3^3 - \pi_{11}n_1^3). \quad (5.12)$$

Тобто величину зміщень точок температурно-спектральної діаграми під час одновісного стискання  $\sigma_x$  будуть, насамперед, визначати п'єзооптичні константи  $\pi_{11}$  і  $\pi_{31}$ . Оскільки для кристала СК виявлені наступні значення п'єзооптичних констант:  $\pi_{11} = 1,9$  Бр, а  $\pi_{31} = 1,7$  Бр, то зміщення ІТ під впливом  $\sigma_x$  у бік вищих температур визначатимуть, головню, більші зміни  $n_x$ .

Під час одновісного стискання вздовж осі Z отримаємо:

$$\frac{d\Delta n_y}{d\sigma_z} = \frac{1}{2}(\pi_{33}n_3^3 - \pi_{13}n_1^3). \quad (5.13)$$

Оскільки  $\pi_{13} = 1,1$  Бр, а  $\pi_{33} = 1,4$  Бр, то зміщення ІТ у бік вищих температур під час одновісного стискання  $\sigma_z$  буде також, головню, визначати більші зміни показників заломлення  $n_x$  під впливом  $\sigma_z$  [145, 146].

Подібні міркування стосуються також ІТ, яка виникає вздовж напрямку X. Під час одновісного стискання вздовж осі Y зміщення ІТ у бік вищих температур визначатиметься більшими змінами показників заломлення  $n_y$  під дією  $\sigma_y$ , тоді як під час одновісного стискання вздовж осі Z зміщення ІТ у бік вищих температур визначатиметься більшими змінами показників заломлення  $n_y$  під впливом  $\sigma_z$ .

Використовуючи експериментально отримані температурні й спектральні залежності двопронезаломлення кристалів СК для різних значень одновісного стискання, побудовані узагальнені температурно-спектрально-баричні діаграми ізотропного стану кристалів СК (рис. 5.14).

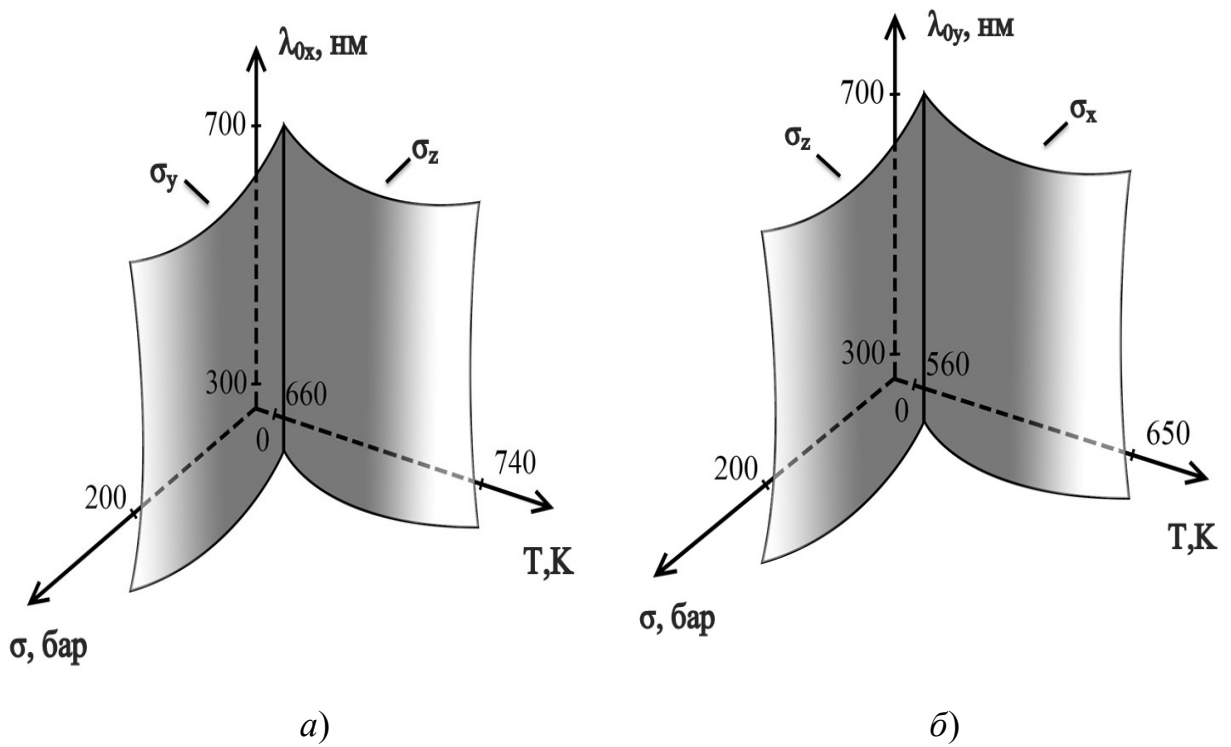


Рис. 5.14. Температурно-спектрально-баричні діаграми ізотропного стану кристала  $K_2SO_4$ : а) – X-напряв, б) Y – напряв.

Дані діаграми дозволяють знайти співвідношення між деформаціями оптичної індикатриси, зумовленої змінами температури за постійного напруження  $\sigma_m$  і довжині хвилі  $\lambda_{0i}$ , змінами одновісного напруження за постійної температури  $T$  і довжині хвилі  $\lambda$ , а також деформаціями, зумовленими змінами довжини хвилі за постійної температури  $T$  і одновісного напруження  $\sigma_m$ :

$$\begin{aligned}
 \int_{\sigma_1}^{\sigma_2} \frac{\partial [d(\sigma, T) \cdot \Delta n_x(\sigma, \lambda_{01}, T_1)]}{\partial \sigma} d\sigma &= \int_{\lambda_{02}}^{\lambda_{01}} \frac{\partial [d(\sigma, T) \cdot \Delta n_x(\sigma, T_1, \lambda_{02})]}{\partial \lambda} d\lambda = \\
 &= \int_{T_1}^{T_2} \frac{\partial [d(\sigma, T) \cdot \Delta n_x(\sigma, T_2, \lambda_{02})]}{\partial T} dT,
 \end{aligned}
 \tag{5.14}$$

де точки  $(T_1, \lambda_{01}, \sigma_1)$  і  $(T_2, \lambda_{02}, \sigma_2)$  відповідають двом довільним точкам узагальненої температурно-спектрально-баричної діаграми ізотропного стану кристала СК.

Дана діаграма дозволяє визначити ізотропний стан кристалів СК у певних температурному, спектральному і баричному діапазонах, що може мати практичне значення у випадку використання даного кристала як кристалооптичного датчика.

Під впливом тиску ІТ зміщується по спектру і ця залежність легко може бути виявлена за формою коноскопічної фігури або за мінімумом фотоструму (оскільки тоді  $\Delta n_i = 0$ ) [148]. В роботі пропонуємо використовувати баричну залежність точки ІЗД подібно тому, як для задавання і вимірювання температури використовують температурну залежність її спектрального положення.

У випадку кристалу сульфату калію принцип реалізації оптичного методу вимірювання тиску полягає у наступному. Кристал встановлюють між схрещеними поляризаторами у діагональне положення, задають температуру кристала в одній з точок його температурно-спектральної діаграми ІЗД (150–400 К) і за допомогою монохроматора (чи фільтра) встановлюють довжину хвилі. Коноскопічна картина у такому складатиметься зі систем концентричних кілець і темного хреста. У такому випадку фотострум буде мінімальний, оскільки на фотокатод проектується лише вузька частина поля зору, яка виділяє центральну частину темного хреста. Це вважається вихідним юстування установки. Потім кристал навантажують, змінюють довжину світлової хвилі так, щоб відтворити таку ж картину для іншого кольорі. За відомою довжиною хвилі  $\lambda_0$  з графіка знаходять значення тиску  $\sigma_m$  (рис. 5.16).

У пропонованому методі чутливість становить  $\Delta P = 0,01$  атм, а відносна похибка вимірювань – 0,01–0,1% для напружень в межах 400 атм і зростатиме у випадку реєстрації слабших напружень.

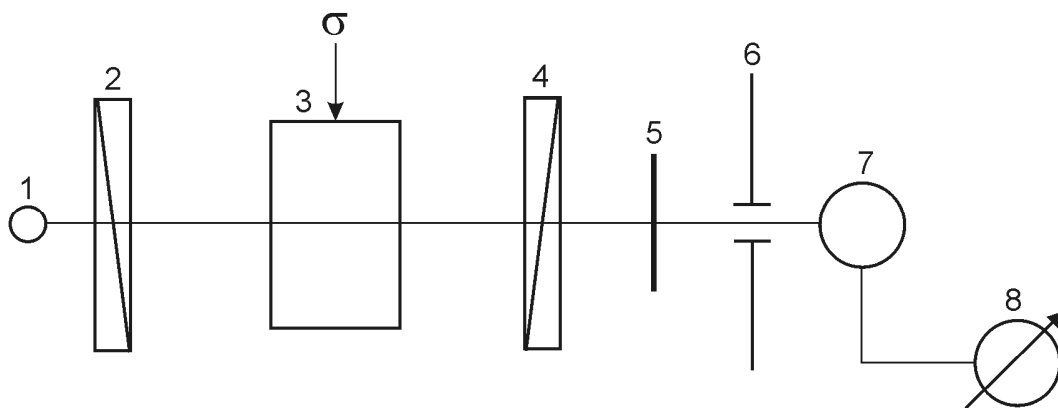


Рис. 5.15. Принципова схема кристалооптичного методу вимірювання тиску на основі кристалу: 1 – лазерне джерело випромінювання, 2 – поляризатор, 3 – п’єзоелемент- кристал сульфату калію, 4 – аналізатор, 5 – фільтр, 6 – екран, 7 – фотоприймач, 8 – система реєстрування.

Даний метод має деякі порівняно з відомими: стабільніша чутливість на дисперсійній кривій залежності інтенсивності світла  $J \approx \sin^2 \Delta/2$ ; не потрібно стабілізувати джерело випромінювання і чутливість приймача, тому що вимірювання проводять за мінімумом фотоструму, а не за його абсолютним значенням; можливість використовувати джерело світла у широкому спектральному діапазоні.

## РЕЗУЛЬТАТИ ТА ВИСНОВКИ З РОЗДІЛУ 5

1. Розраховано зонно-енергетичну структуру монокристалів  $\text{RbKSO}_4$  і  $\text{K}_2\text{SO}_4$ . Характер розподілу станів для зон, що формують заборонений проміжок, вказує на пряму природу краю фундаментального поглинання досліджуваних кристалів. Проведено розрахунки повної енергії, рівноважних структурних параметрів та атомних характеристик монокристалів.

2. Визначено найменшу пряму заборонену щілину (5,51 еВ і 5,2 еВ для  $\text{RbKSO}_4$  і  $\text{K}_2\text{SO}_4$ , відповідно). Вершина валентної зони досліджуваних кристалів утворена головню  $p$ -станами кисню, а дно зони провідності –  $s$ -станами калію ( $\text{K}_2\text{SO}_4$ ) та  $s$ - і  $p$ -станами К та Rb, гібридизованими з антизв'язувальними  $p$  станами сірки та кисню ( $\text{RbKSO}_4$ ).

3. Установлено, що зі зростанням зовнішнього гідростатичного тиску ширина забороненої зони  $E_g$  кристалів  $\text{RbKSO}_4$  і  $\text{K}_2\text{SO}_4$  зростає. Для кристалу  $\text{K}_2\text{SO}_4$  показано, що одновісні тиски вздовж кристалофізичних напрямів ведуть до зростання  $E_g$ :  $dE_g/d\sigma_x = 0,080$  еВ/ГПа,  $dE_g/d\sigma_y = 0,058$  еВ/ГПа і  $dE_g/d\sigma_z = 0,054$  еВ/ГПа..

4. Проведено порівняння спектральних залежностей показників заломлення ( $\text{K}_2\text{SO}_4$ ) та двопротенезаломлення ( $\text{RbKSO}_4$ ) вільних кристалів та кристалів під впливом одновісних тисків, одержаних під час експериментальних вимірювань і за результатами зонно-енергетичних розрахунків. Виявлено загальну тенденцію зростання показників заломлення кристалу під впливом одновісного стискання.

5. Виявлено дві ІТ у кристалі  $\text{K}_2\text{SO}_4$   $n_y = n_z$  і  $n_x = n_z$ , індуковані одновісними тисками величиною  $\sigma_m < 5$  ГПа ( $m = x, y, z$ ).

6. Установлено, що величина  $(n^2 - 1)V$ , яка є пропорційною до електронної поляризованості кристалу, змінюється залежно від зміни об'єму елементарної комірки  $V$  кристалу  $\text{K}_2\text{SO}_4$ . Найбільші зміни величини  $(n^2 - 1)V$  виявлено для

напрямів поширення світла  $i$  ( $i = x, y, z$ ), які співпадають з напрямками одновісного стискання кристалу  $\sigma_m$ .

7. Установлено, що під час одновісного стискання кристала  $K_2SO_4$  ІТ зміщуються у бік вищих або нижчих температур, що визначається різними змінами показників заломлення  $n_i$  під дією  $\sigma_m$ .

8. Побудовано узагальнену температурно-спектрально-баричну діаграму ізотропного стану кристала  $K_2SO_4$ , що має практичне значення у випадку використання даного кристала як датчик температури або одновісного тиску.

## ОСНОВНІ РЕЗУЛЬТАТИ ТА ВИСНОВКИ

1. Досліджено вплив 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. Проаналізовано зміну показників заломлення кристалів  $K_2SO_4$  в околі ФП у рамках феноменологічної теорії Ландау.

2. Виявлено суттєве температурно-баричне зміщення точки сегнетоеластичного ФП та температурного інтервалу проміжної фази поблизу ФП кристалів  $K_2SO_4$ , що обумовлено впливом одновісних напружень на структуру кристала, а саме на повертання і упорядкування тетраєдрів  $SO_4^{2-}$ , які є домінуючим механізмом ФП в даному кристалі.

3. Досліджено спектральні й температурні залежності комбінованих  $\pi_{im}^0$  та абсолютних  $\pi_{im}$  п'єзооптичних коефіцієнтів. Виявлені значні аномалії  $\pi_{im}^0$  під час сегнетоеластичного ФП, які зумовлені зміною індукованого двоприменезаломлення за рахунок виникнення 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 п'єзооптичних констант.

4. Розраховано зонно-енергетичну структуру механічно вільних та навантажених монокристалів  $RbKSO_4$  і  $K_2SO_4$ . Визначено найменшу пряму заборонену щілину (5,51 еВ і 5,2 еВ для  $RbKSO_4$  і  $K_2SO_4$ , відповідно). Установлено, що вершина валентної зони досліджуваних кристалів утворена головню  $p$ -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. Проведено порівняння спектральних залежностей показників заломлення та двоприменезаломлення механічно вільних та одновісно навантажених кристалів, отриманих під час експериментальних вимірювань та за результатами зонно-енергетичних розрахунків. Виявлено загальну тенденцію зростання показників заломлення кристалу під впливом одновісного стискання.

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