

ЛЬВІВСЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
ім. ІВАНА ФРАНКА

На правах рукопису

СТЕЦІВ
Роман Ярославович

**ЕЛЕКТРОННІ СТАНИ І ОПТИЧНІ ЕФЕКТИ У КРИСТАЛАХ
З ВОДНЕВИМИ ЗВ'ЯЗКАМИ ТИПУ KN_2PO_4**

01.04.07 - фізика твердого тіла

А в т о р е ф е р а т
дисертації на здобуття вченого ступеня
кандидата фізико-математичних наук

ЛЬВІВ-1993

Робота виконана в Інституті фізики конденсованих систем АН України

- Науковий керівник - доктор фізико-математичних наук, професор
СТАСЮК Ігор Васильович
- Офіційні опоненти - доктор фізико-математичних наук, професор
МЕЛЬНИЧУК Степан Васильович
- доктор фізико-математичних наук,
КІТИК Іван Васильович
- Провідна організація - Інститут фізики АН України (м.Київ).

Захист відбудеться «12» січня 1994 р. о 15¹⁵ год на засіданні спеціалізованої ради Д. 068.26.05 при Львівському державному університеті ім.Ів.Франка, 290005, м.Львів, вул.Ломоносова, 8а, Велика фізична аудиторія.

З дисертацією можна ознайомитися в науковій бібліотеці Львівського державного університету ім. Ів.Франка, м.Львів, вул. Драгоманова, 5.

Автореферат розісланий «___» _____ 1993 року

Вчений секретар
Спеціалізованої ради
доктор фізико-математичних наук,
професор

НОСЕНКО Анатолій Єрофійович

ЛНБ України ім.В.Стефаника



00802763 (Q)

ЛНБ ім. В. Стефаника
АН України

Загальна характеристика роботи

Актуальність теми. Кристали дигідрофосфату калію KH_2PO_4 та ізоморфні з ними, що відносяться до сім'ї KDP є важливими оптичними матеріалами. Протягом кількох десятків років вони є одними з основних матеріалів, що застосовуються в приладах управління лазерним пучком.

Надзвичайно багато робіт як експериментальних так і теоретичних присвячено вивченню природи сегнетоелектричного фазового переходу в даних кристалах. В широкому частотному діапазоні поміряні дисперсійні характеристики показників заломлення n_o і n_e , вивчені температурні залежності n_o і n_e а також їх зміни при дейтеруванні. Багатим є експериментальний матеріал з дослідження ефектів, індукованих зовнішніми полями (так званих параметричних ефектів). Особливий інтерес представляють експериментальні дослідження природної та індукованої зовнішніми полями оптичної активності кристалів групи KDP

На сьогоднішній день розвинена строга мікроскопічна теорія оптичних ефектів індукованих зовнішніми полями в діелектричних кристалах: теорія електро- та п'єзооптичного ефектів, електрогірації, п'єзогірації, квадратичного електрооптичного ефекту і квадратичної електрогірації, теорія ефекту Фарадея.

Незважаючи на це мікроскопічна природа багатьох явищ залишається до кінця не в'яшеною. Зокрема, при дослідженнях температурної залежності коефіцієнта гірації q_{11} для кристалу KH_2PO_4 виявлено аномалію q_{11} при підході до T_c як зі сторони парафази, так і з боку низьких температур. В'яснення мікроскопічного механізму цього явища вимагає додаткових досліджень і в першу чергу теоретичних. До цього часу не досліджувався вплив розміщення протонів на водневих зв'язках на оптичні властивості кристалів типу KDP. Не в'яснена до кінця природа змін, що відбуваються в кристалах групи KDP під впливом радіації (зокрема природа нових смуг поглинання в опромінених кристалах KDP). З врахуванням можливих радіаційних дефектів, їх електронної структури, важливим є дослідження природи виявлених змін. Актуальним є дослідження зонного електронного спектру кристалів типу KDP, що дало би змогу при поясненні експериментальних даних прив'язуватися до конкретної електронної зонної структури. Знання електронних станів в кристалі дало би можливість на основі мікроскопічної теорії порохувати з першого принципу цілий ряд оптичних констант.

Метою даної роботи є:

-розрахунок та дослідження як електронних станів окремих іонних груп чи кластерів, з врахуванням можливого розміщення протонів на водневих зв'язках

(протонних конфігурацій) в кристалах типу KDP, так і зонних спектрів даних кристалів.

-обчислення на основі отриманих електронних енергетичних спектрів та хвильових функцій діелектричної проникності, показників заломлення, коефіцієнтів відбивання та поглинання світла, коефіцієнтів гірації та електрогірації, вивчення їх частотної і температурної залежності.

-дослідження вкладів іонних конфігурацій Слейтера-Такагі H_nPO_4 ($n = 0, 1, \dots, 4$) в оптичні коефіцієнти кристалів типу KDP, вивчення перерозподілу даних вкладів в залежності від температури, врахування кореляції між різними конфігураціями.

-дослідження зміни оптичних властивостей кристалів типу KDP, зумовленої появою під впливом радіації іонізованих конфігурацій Слейтера-Такагі.

Наукова новизна. В даній роботі вперше виконані розрахунки іонних складових компонент тензорів гірації і електрогірації для кристалів типу KDP, досліджена їх частотна дисперсія.

На основі розрахунків електронного енергетичного спектру та хвильових функцій кластерів $H_4PO_4^+$ а також їх вкладів в оптичні ефекти в кристалах KDP показано, що представлення кристалу як сукупності комплексів $H_4PO_4^+$, в яких атоми водню беруться на середині водневих зв'язків, є непридатним при описі оптичних властивостей кристалу.

Вперше розрахований електронний енергетичний спектр та знайдені хвильові функції всіх конфігурацій Слейтера -Такагі H_nPO_4 ($n = 0, 1 \dots 4$) в кристалах типу KDP.

З використанням електронного енергетичного спектру та хвильових функцій шістнадцяти конфігурацій Слейтера-Такагі вперше отримано вклади всіх конфігурацій в показники заломлення та ефект гірації кристалу KH_2PO_4 , досліджено перерозподіл вкладів різних конфігурацій в оптичні ефекти в залежності від температури, вивчено їх частотну дисперсію. Показано, що саме конфігураційні (іонні) вклади головним чином визначають оптичні властивості кристалів типу KDP (в області прозорості і на короткохвильовому краю поглинання кристалу).

Враховано кореляцію між слейтерівськими конфігураціями, отримано температурну залежність кореляційних поправок, дано пояснення спостережуваної експериментально аномальної поведінки компоненти q_{11} тензора гірації в околі температури фазового переходу.

Вперше, на основі квантовохімічних розрахунків, порахована електронна заселеність і отримано значення зарядів на атомах в кристалі KH_2PO_4 .

Розраховані вклади радіаційних дефектів, які являють собою іонізовані конфігурації Слейтера-Такагі, в показники заломлення і ефект гірації кристалів

групи KDP. Встановлена наявність аномалій оптичних констант як в короткохвильовій, так і в довгохвильовій частинах області прозорості кристалу, зумовлених дефектами. Отримано інтенсивність електронних дипольних переходів на конфігураціях H_nPO_4 . Визначені зміни в поглинанні кристалу, викликані радіаційними дефектами.

Вперше (методом сильного зв'язку) виконано розрахунок зонного електронного спектру кристалу KH_2PO_4 в сегнетофазі. Досліджена залежність спектру від хвильового вектора, проведено аналіз його виродження. Обчислена комбінована густина електронних станів. На отриманих електронних хвильових функціях блохівського типу розраховані міжзонні матричні елементи дипольного моменту. Обчислені дійсна та уявна частини діелектричної проникності для різної поляризації світла. Отримані значення показників заломлення, коефіцієнтів екстинкції, коефіцієнтів поглинання та відбивання світла. Досліджена їх частотна дисперсія.

Основні положення дисертаційної роботи, які виносяться на захист:

1. Електронний енергетичний спектр та хвильові функції іонних конфігурацій Слейтера-Такагі H_nPO_4 ($n = 0, 1, \dots, 4$) в кристалах типу KDP.

2. Симетрійний аналіз та визначення структури матриць дипольних і змішаних електронних сприйнятливостей конфігурацій Слейтера-Такагі.

3. Результати розрахунку іонних складових компонент тензорів гірації і електрогірації для кристалів типу KDP, їх частотна дисперсія.

4. Конфігураційні вклади в показники заломлення і ефект гірації кристалу KH_2PO_4 , перерозподіл вкладів різних конфігурацій в оптичні ефекти в залежності від температури, їх частотна дисперсія. Температурна залежність поправок, зумовлених кореляцією слейтерівських конфігурацій, пояснення спостережуваної експериментально аномальної поведінки q_{11} тензора гірації в околі температури фазового переходу.

5. Теоретичне пояснення та передбачення зміни в поглинанні кристалу і аномалій оптичних констант, зумовлених радіаційними дефектами.

6. Зонний електронний спектр кристалу KH_2PO_4 в сегнетофазі. Залежність спектру від хвильового вектора та аналіз його виродження.

7. Результати розрахунку комбінованої густини електронних станів, дійсної та уявної частини діелектричної проникності для різної поляризації світла для кристалу KH_2PO_4 в сегнетофазі. Отримані значення показників заломлення, коефіцієнтів екстинкції, коефіцієнтів поглинання та відбивання світла, їх частотна дисперсія.

Практична цінність роботи. Підтверджений результатами роботи висновок про визначальність іонних вкладів (вкладів конфігурацій H_nPO_4 , $n=0, 1, \dots, 4$) в оптичні властивості кристалів групи KDP дає можливість прогнозувати характер

частотної залежності різноманітних оптичних коефіцієнтів. На основі отриманих електронних спектрів і хвильових функцій конфігурацій H_nPO_4 , а також зонних спектрів і блохівських електронних функцій кристалу KH_2PO_4 і розрахованих матричних елементів електронних дипольних моментів є можливість проведення розрахунку різноманітних оптичних коефіцієнтів, їх частотних і температурних залежностей.

Одержані результати застосовані для пояснення спостережуваної експериментальної аномалії компоненти q_{11} тензора гірації в околі температури фазового переходу, а також до дослідження зміни оптичних властивостей кристалів KDP під впливом опромінення, дано прогноз появи аномалій в частотній дисперсії оптичних констант опромінених кристалів KDP.

Розвинена в роботі методика дослідження оптичних властивостей кристалу KH_2PO_4 може бути поширена на інші кристали і в першу чергу кристали групи KDP.

Апробація роботи. Основні результати доповідалися, опубліковані в матеріалах і обговорювалися на семінарах ІФКС АН України, семінарах фізичного факультету Львівського університету, 8-й і 9-й конференціях молодих вчених Інституту прикладних проблем механіки і математики АН України (Львів, 1982, 1983); V, VI, IX Республіканських школах-семінарах "Спектроскопія молекул і кристалів" (Черкаси 1981; Чернігів, 1983; Тернопіль, 1989); XI, XII Всесоюзних конференціях з фізики сегнетоелектриків (Чернівці, 1987; Ростов-на-Дону, 1989); Всесоюзній конференції "Сучасні проблеми статистичної фізики" (Львів, 1987), VII Республіканській конференції молодих вчених-хіміків Естонської РСР (Таллін, 1987), VII Республіканській конференції молодих вчених по спектроскопії і квантовій електроніці Литовської РСР (Паланга, 1987); VI Європейській конференції по сегнетоелектриках (Познань, 1987); III Міжнародній робочій групі "Нелінійні і турбулентні процеси в фізиці" (Київ, 1987); Міжнародній конференції по дефектах в діелектричних кристалах (Парма, 1988); I Радянсько-Польському Симпозіумі з фізики сегнетоелектриків (Львів, 1990); Республіканському семінарі "Енергетична структура неметалічних кристалів з різним типом хімічного зв'язку" (Ужгород, 1991); II семінарі СНД-США з фізики сегнетоелектриків (Санкт-Петербург, 1992); Українсько-Французькому Симпозіумі "Конденсована речовина: Наука та індустрія" (Львів, 1993).

Публікації. Основні результати дисертації опубліковані в 17 роботах, перелік яких дається в кінці автореферату.

Структура і об'єм дисертації. Дисертація складається з вступу, чотирьох глав, заключення, списку цитованої літератури з 154 найменувань і додатків. Загальний об'єм роботи складає 155 сторінок машинописного тексту.

Основний зміст роботи

У вступі обґрунтовується актуальність проблеми, визначаються мета і задачі роботи, викладається короткий зміст дисертації по главах, перераховані основні положення, які виносяться на захист.

В першій главі дається огляд методів розрахунку електронних енергетичних спектрів молекул і кластерів, обґрунтовується вибір розширеного методу Хюккеля (PMX), яким виконані розрахунки в даній роботі.

Друга глава присвячена розрахунку електронного енергетичного спектру і хвильових функцій комплексів $H_4PO_4^+$, а також груп PO_4^{3-} і $H_2PO_4^-$ в кристалах типу KDP. Проведено аналіз електронної заселеності атомів. Отримані іонні складові компонент тензорів гірації і електрогірації а також показників заломлення для кристалів типу KDP, досліджено їх частотну дисперсію.

Методом молекулярних орбіт, в наближенні розширеного методу Хюккеля (PMX) виконано розрахунок електронних станів комплексів $H_4PO_4^+$ в кристалах типу KDP (атоми водню беруться на серединях водневих зв'язків). Молекулярні орбіталі (МО) шукалися в вигляді лінійних комбінацій атомних орбіталей (ЛКАО). В якості базисних вибиралися 3 s- і 3 p- орбіталі фосфору, 2p-орбіталі киснів і 1s- орбіталі атомів водню. Базисні атомні орбіталі бралися в вигляді слейтерівських функцій. З метою більш детального вивчення як електронних спектрів так і зарядів на атомах в кристалах типу KDP в даній главі проведено також розрахунок електронних енергетичних спектрів груп PO_4^{3-} і $H_2PO_4^-$. При цьому здійснювався перехід до симетризованих базисних функцій, що перетворюються за незвідними представленнями групи симетрії молекули чи кластера. Отримані електронні спектри узгоджуються з відомими в літературі даними.

На основі отриманих електронних хвильових функцій іонних груп виконано розрахунок електронних заселеностей атомів і відповідно їх зарядів. Для групи PO_4^{3-} заряд на атомі фосфору рівний +2.6, на кожному з атомів кисню - 1.4. В групах $H_2PO_4^-$ іони кисню стають нерівноправними відносно заселеності електронами. Заряд на іонах кисню біля яких знаходяться атоми водню (протони) є меншим і становлять -0.72, тоді як заряд на кожному з інших двох киснів становить -1.39; заряд на іоні фосфору рівний +2.67; на кожному з атомів водню - по +0.28. Для кластера $H_4PO_4^+$ заряд іона фосфору рівний +3.2, на киснях - по -0.85; на атомах водню - +0.30.

В п.2.4 встановлені правила відбору для електричних і магнітних дипольних електронних переходів. Зокрема на комплексах $H_4PO_4^+$ симетрії S_4 дозволені електронні дипольні переходи, поляризовані як вздовж осі Z ($A \rightarrow B$, $E_1 \rightarrow E_2$) так і вздовж осей X і Y ($A \rightarrow E_1$, E_2 ; $B \rightarrow E_1$, E_2). Магнітодипольні переходи дозволені на наступних станах комплексу $H_4PO_4^+$: $m_{zx}^{nA, mE}$, $m_{zx}^{nB, mE}$, $m_{xy}^{nA, mA}$,

$m_{xy}^{n\beta, m\beta}$, $m_{xy}^{n\epsilon, m\epsilon}$ На отриманих молекулярних орбіталях $\varphi_{ks}(\vec{r})$ кластерів $H_4PO_4^+$ розраховані матричні елементи електронних електричних $e \vec{d}$ і магнітних $\frac{e}{2mc} \hat{m}$ дипольних моментів:

$$d_{\kappa\alpha}^{ss'} = \int \varphi_{\kappa s'}^*(\vec{r}) r^\alpha \varphi_{\kappa s}(\vec{r}) d\vec{r}, \quad m_{\kappa, \beta\gamma}^{ss'} = \int \varphi_{\kappa s'}^*(\vec{r}) (r^\beta \hat{p}^\gamma - r^\gamma \hat{p}^\beta) \varphi_{\kappa s}(\vec{r}) d\vec{r} \quad (1)$$

та дипольні \hat{Z} і змішані (диполь-магнітодипольні) \hat{L} електронні сприйнятливості

$$\hat{Z}_\kappa^{\alpha\beta}(\omega) = \sum_{ss'} \frac{d_{\kappa\alpha}^{ss'} d_{\kappa\beta}^{s's}}{\hbar(\omega - \lambda_{\kappa s'} + \lambda_{\kappa s})} \langle \chi_{\kappa}^{ss} - \chi_{\kappa}^{s's'} \rangle, \quad L_{\kappa}^{\alpha, \beta\gamma}(\omega) = \sum_{ss'} \frac{d_{\kappa\alpha}^{ss'} m_{\kappa, \beta\gamma}^{s's}}{\hbar(\omega - \lambda_{\kappa s'} + \lambda_{\kappa s})} \langle \chi_{\kappa}^{ss} - \chi_{\kappa}^{s's'} \rangle \quad (2)$$

досліджено їх частотну дисперсію.

Тут $\lambda_{\kappa s}$ - енергія стану s- к-го іона чи іонної групи, $\chi_{nk}^{ss'}$ - оператори Хаббарда, що діють в просторі станів $|s\rangle$ іона (nk), $\langle \chi^{ss} \rangle$ - заселеність станів $|s\rangle$.

В п.2.5 проведено розрахунок вкладів комплексів $H_4PO_4^+$ в компоненту q_{11} тензора гірації і в показники заломлення n_o і n_e кристалу KH_2PO_4 .

Тензор А, який описує оптичну активність кристалу, визначається лінійним членом в розкладі тензора діелектричної проникності $\epsilon_{\alpha\beta}$ по хвильовому вектору q : $\epsilon_{\alpha\beta}(\omega, \vec{q}) = \epsilon_{\alpha\beta}^{(0)}(\omega) + i \sum_{\gamma} A_{\alpha\beta\gamma}^{(1)}(\omega) q_\gamma + \dots$; іонний вклад в тензор $A^{(1)}$ дається виразом

$$A_{\alpha\beta\gamma}^{(1)}(\omega) = - \frac{8\pi e^2}{\mathcal{V}_c} \cdot \frac{1}{i m \omega} \sum_{\kappa} \{ (\hat{S} \hat{L})_{\kappa}^{\alpha, \beta\gamma} - (L^+ S^+)_{\kappa}^{\alpha\gamma, \beta} \} \quad (3)$$

відповідно для показників заломлення маємо:

$$n_o^2 = 1 + 4\pi \chi^{xx}, \quad n_e^2 = 1 + 4\pi \chi^{zz}, \quad \chi^{\alpha, \beta\gamma}(\omega) = - \frac{e^2}{\mathcal{V}_c} \sum_{\kappa} (\hat{S} \hat{Z})_{\kappa}^{\alpha\beta}$$

Фактор \hat{S} визначає відношення діючого на іон в кристалі поля $E_{\text{вф.}}(\omega)$ до зовнішнього поля $E(\omega)$.

В кристалах типу KH_2PO_4 є дві підгратки груп $H_4PO_4^+$. Вклади від них в ряд компонент тензорів гірації і електрогірації протилежні за знаком і компенсуються, зокрема це стосується компоненти тензора гірації $A_{xz,x}^{(1)}$, хоча, як показав розрахунок, вклад окремо однієї з підграток в цю компоненту в 3-4 рази більший ніж вклад в компоненту $A_{yz,x}^{(1)}$. Так, для $\hbar\omega = 2.1eV$ ($\lambda = 591$ нм) вклади однієї з підграток складають $A_{yz,x}^{(1)} = 1.190 \cdot 10^{-9}$ см; $A_{xz,x}^{(1)} = 4.415 \cdot 10^{-9}$ см. Розраховані вклади кластерів $H_4PO_4^+$ в компоненту тензора гірації $A_{yz,x}^{(1)}$ і відповідно q_{11} приблизно в п'ять разів перевищують експериментальні значення отримані в роботах: Kobayashi Y. // Memoirs school of Sci. and Eng. Waseda Univ. - 1979, N 43. - P.1-26; Влох О.Г., Клепач Н.И., Шопя Я.И. // Кристаллография. - 1986. - 31, N1. - с.195-197. Зокрема для $\lambda = 550.85$ нм експериментальне значення

$q_{11} = 5.21 \cdot 10^{-5}$ (У. Kobayashi), розрахунок дає $q_{11} = 2.77 \cdot 10^{-4}$. Розрахункові значення показників заломлення n_o і n_e також суттєво більші ніж спостережувані експериментально: для довжини світлової хвилі $\lambda = 591$ нм отримано $n_o = 1.80$, $n_e = 1.59$ (експериментальні дані $n_o = 1.509$, $n_e = 1.419$). Отримані результати вказують на те, що представлення кристалу як сукупності «усереднених» комплексів $H_4PO_4^+$, в яких протони беруться на середині водневих зв'язків, не є добрим наближенням для кристалів групи KDP. В дійсності, як випливає з структурних досліджень, протони в парафазі хаотично розташовуються в двох положеннях на водневому зв'язку. Ці положення знаходяться на відстані 0.17 \AA по обидві сторони від середини зв'язку. Тому необхідно розглядати не «усереднені» комплекси $H_4PO_4^+$, а реальні конфігурації H_nPO_4 ($n=0, 1, \dots, 4$) які визначаються числом атомів водню (n), що знаходяться в ближніх положеннях біля даної групи PO_4 .

Крім іонних ϵ і кристалічні вклади в оптичні ефекти, які визначаються взаємодією іонів чи іонних груп в кристалі. Їх знак може і не співпадати зі знаком іонних вкладів. З використанням отриманих значень електронних сприйнятливостей, компонент матриці диполь-дипольної взаємодії і похідних від них по хвильовому вектору для кристалу KH_2PO_4 в параграфі 2.7 проведена оцінка кристалічних вкладів в компоненту q_{11} тензора гірації для кристалу KH_2PO_4 . Показано, що в області прозорості кристалу вони складають 1-3 % від іонних вкладів і стають суттєвими лише біля фононного краю поглинання.

При накладанні постійного електричного поля на кристал його оптична активність міняється. З врахуванням перших поправок по полю тензор гірації має вигляд $\tilde{A}_{\beta\alpha,\gamma\delta}^{(4)} = A_{\beta\alpha,\gamma\delta}^{(4)} + \sum_{\xi} A_{\beta\alpha,\gamma\delta\xi}^{(3)} E_{\xi}^{\delta}$, де $A_{\beta\alpha,\gamma\delta\xi}^{(3)}$ - тензор електрогірації. З врахуванням того, що на іон, чи іонну групу в кристалі діє «ефективне» поле, $A_{\beta\alpha,\gamma\delta\xi}^{(3) ion} = \sum_{\xi} \partial E_{\xi}^{\delta} / \partial E_{\xi}^{\delta} \cdot \partial / \partial E_{\xi}^{\delta} \cdot \tilde{A}_{\beta\alpha,\gamma\delta}^{(4) ion}$, де $\partial E_{\xi}^{\delta} / \partial E_{\xi}^{\delta}$ - фактор Лоренца. В параграфі 2.6 досліджено ефект Штарка для комплексу $H_4PO_4^+$ в полі $E_{\text{эф}}^z$. З допомогою теорії збуджень отримані значення матричних елементів \tilde{d} , \tilde{m} і електронних енергій $\tilde{\lambda}$ з врахуванням лінійних поправок по полю. Обчислена компонента $A_{xz,xz}^{(3)}$ тензора електрогірації. Як показав розрахунок, вклади в дану компоненту $A^{(3)} = A^{(3)} + A^{(3)}$ зумовлені відповідно змінами матричних елементів і електронних енергій під впливом поля, протилежні за знаком $A^{(3)} > 0$, $A^{(3)} < 0$. За абсолютною величиною $|A^{(3)}(\omega)| \approx 2 |A^{(3)}(\omega)|$ в широкому діапазоні частот. В цілому $A^{(3)}(\lambda = 591 \text{ нм}) = -1.02 \cdot 10^{-16} \text{ см}^2/\text{в}$. Електричним полем $E_0 \parallel Z$ в кристалі індується компонента оптичної активності $\tilde{A}_{xz,x}^{(4)} = A_{xz,xz}^{(3)} \cdot E_0^z$ (при відсутності поля $A_{xz,x}^{(4)} = 0$). Антисиметричний псевдотензор $q_{xy,z} = -q_{yx,z} = \frac{1}{c} \cdot A_{xz,xz}^{(3)}$ описує ефект так званої слабкої оптичної активності. Компонента тензора $A_{xz,xz}^{(3)}(\omega)$ і відповідно $q_{xy,z}(\omega)$ при температурі сегнетоелектричного фазового переходу T_c володіє особливістю типу Кюрі-Вейса внаслідок наявності такої

особливості в факторі Лоренца (який пропорційний $\sim \epsilon_{zz}$), що може бути використано при експериментальному дослідженні цього явища. При цьому інші компоненти тензора $A^{(3)}$, зв'язані з дією електричного поля вздовж осі X чи Y, такої особливості не мають.

Третя глава присвячена дослідженню конфігураційних вкладів в оптичні ефекти в кристалах типу KDP. Виконано розрахунок електронного енергетичного спектру і хвильових функцій 16 конфігурацій Слейтера-Такагі $H_n PO_4$ ($n=0, 1, \dots, 4$). Отримано значення вкладів даних конфігурацій а також радіаційних дефектів $H_2PO_4^{2-}$, $H_3PO_4^-$, H_4PO_4 в показники заломлення і компоненту q_{11} тензора гірації для кристалу KH_2PO_4 , досліджено їх частотну і температурну залежність. Враховано кореляцію між слейтерівськими конфігураціями. Досліджено температурну залежність кореляційних поправок в компоненту q_{11} тензора гірації кристалу. Визначені зміни в поглинанні кристалу, зумовлені радіаційними дефектами.

З врахуванням можливості реалізації різних конфігурацій протонів для функцій Гріна, що описують діелектричну проникність, в п.3.3 проведено усереднення по конфігураціях. Зокрема для доданка лінійного по хвильовому вектору, що описує оптичну активність кристалу: визначається диполь-магнітодипольними функціями Гріна отримано:

$$\langle \hat{P}^{\alpha} | \hat{M}^{\beta\gamma} \rangle = \frac{1}{2mc} \cdot \frac{e^2 \hbar^2}{2\pi} \sum_{k\ell} \{ [1 + \hat{\Sigma} \hat{\Psi}]^{-1} \hat{\bar{L}} \}_{k\ell}^{\alpha, \beta\gamma} \quad (4)$$

$$\Sigma = \Sigma_0 + \Sigma_1, \quad \bar{L} = \bar{L}_0 + \bar{L}_1, \quad \Sigma_0 = \delta_{k\ell} Z_{(0)k}^{\alpha\gamma}, \quad (\bar{L}_0)_{k\ell}^{\alpha, \beta\gamma} = \delta_{k\ell} L_{(0)k}^{\alpha, \beta\gamma}$$

$$Z_{(0)k}^{\alpha\gamma} = \sum_i Z_{k(i)}^{\alpha\gamma} \langle B_k^{ii} \rangle, \quad L_{(0)k}^{\alpha, \beta\gamma} = \sum_i L_{k(i)}^{\alpha, \beta\gamma} \langle B_k^{ii} \rangle$$

де $\hat{Z}_{k(i)}, \hat{L}_{k(i)}$ - електронні сприйнятливості (2) для i-ої конфігурації k-го іона, B_k - числа заповнення конфігурацій. При описі кореляції різних конфігурацій ми обмежилися парними кореляціями, зокрема

$$\Sigma_1(\vec{q}) = - \sum_{\alpha_1 \alpha_2} \sum_{ij} Z_{k(i)}^{\alpha_1} Z_{\ell(j)}^{\alpha_2\gamma} \cdot \frac{1}{N} \sum_{q_1} \langle B_k^{ii} B_{\ell}^{jj} \rangle_{c, q_1} \cdot \bar{\Psi}_{k\ell}^{\alpha_1 \alpha_2}(\vec{q} - \vec{q}_1) \quad (5)$$

Вираз для (L_1) аналогічний Σ_1 лише з заміною однієї з $Z_{(i)}$ на змішану електронну сприйнятливість $L_{(ij)}$; $\bar{\Psi}$ - перенормована матриця диполь-дипольної взаємодії.

Як випливає з (4) вираз для $A_{\alpha\beta\gamma}^{(i)ion} = \frac{8\pi^2}{\hbar^2 c} \frac{ic}{\omega} [\langle \hat{P}^{\alpha} | \hat{M}^{\beta\gamma} \rangle + \langle \hat{M}^{\alpha\beta} | \hat{P}^{\gamma} \rangle]_{q=0, \omega}$ можна розділити на два доданки. Перший з них відповідає усередненому опису ефекту, при якому просумовані вклади окремих конфігурацій з ваговими множниками $\langle B^{ii} \rangle$. Зміна його з температурою є плавною включно до

температури фазового переходу. Для другого доданку, який містить кореляційні функції $\langle V_K^i V_L^j \rangle$ отримана критична поведінка поблизу T_c , яка у випадку одноосного кристалу, яким є KDP має вигляд $a + b\tau \ln \alpha \tau$; де в коефіцієнти a , b , α входять електронні сприйнятливості, компоненти матриць диполь-дипольної взаємодії ($\tau = (T - T_c) / T_c$). Таким чином, спостережувана експериментально аномалія компоненти $q_{11}(T)$ при $T \rightarrow T_c$ (Влох О.Г., Клепач Н.И., Шона Я.И. // Кристаллографія. - 1986. - 31, N1. - С. 195-197; Kobayashi У., Takada М., Hozogawa N. and Someya T. // Ferroel. Lett.- 1988. - 8. P.145-152) може бути пов'язана з критичною поведінкою кореляційних вкладів.

В п.3.6 виконано розрахунок електронного енергетичного спектру та хвильових функцій 16 конфігурацій Слейтера-Такагі $H_n PO_4$ ($n=0, 1, \dots, 4$) в кристалах типу KDP. Розрахунок проводився розширеним методом Хюккеля (РМХ). Визначені правила відбору для електронних електричних і магнітних дипольних переходів на конфігураціях Слейтера-Такагі, розраховані значення матричних елементів відповідних дипольних моментів. При цьому як матричні елементи дипольних моментів так і інтеграли перекривання, які являють собою двоцентрові інтеграли, бралися аналітично і розраховувалися з точністю до чотирьох значущих цифр. Отримані електронні енергетичні спектри конфігурацій $H_n PO_4$ ($n=0, 1, \dots, 4$) наведені на рисунку 1.

Згідно з результатами розрахунку група верхніх заповнених електронами станів практично не зазнає змін при переході від однієї конфігурації до іншої. Ці стани формуються головним чином 2p-орбіталами атомів кисню. Підключення атомів водню до групи PO_4 спричиняє появу нової групи рівнів в області $9 \div 10$ eV. Ця група рівнів формується з домінуючим вкладом 1s-орбіталей водню, хоча

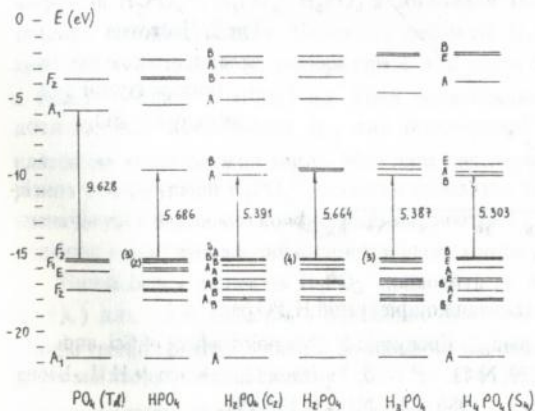


Рис.1. Електронний енергетичний спектр конфігурацій $H_n PO_4$.

В дужках вказується кількість близьких рівнів. Стрілками вказані переходи між групами заселених та вакантних рівнів.

для цих станів досить суттєвий вклад і 2p-орбіталей кисню. Число цих станів визначається числом атомів водню в конфігурації H_nPO_4 . Отриманий край поглинання на конфігураціях H_nPO_4 є в області $\hbar\omega \sim 5.4$ eV ($\lambda \approx 230$ nm), що значно краще узгоджується з дослідними даними, ніж у випадку кластерів $H_4PO_4^+$, де короткохвильовий край поглинання є біля ~ 4 eV ($\lambda \approx 310$ nm). Експериментально встановлений край поглинання є порядку $200 \div 250$ nm.

З використанням числових значень матричних елементів дипольних моментів та електронних енергій отримано частотну дисперсію компонент тензорів дипольних і змішаних електронних сприйнятливостей. Зокрема при $\hbar\omega = 2, 1$ eV компоненти $L_{y,zx}$ для конфігурацій HPO_4^{2-} , $H_2PO_4^-(C_2)$, $H_2PO_4^-$, H_3PO_4 , $H_4PO_4^+$ є відповідно зі співвідношенні: 43:52:61:88:43. Максимальну величину мають компоненти $L_{y,zx}$ для конфігурацій H_3PO_4 , проте з врахуванням імовірності появи (яка дається болманівськими факторами) сумарний вклад всіх конфігурацій H_3PO_4 при кімнатній температурі порядку $\sim 4\%$, а конфігурацій $HPO_4^{2-} \sim 2\%$ від сумарного вкладу всіх конфігурацій. Основний вклад в ефект гірації (понад 90 %) вносять конфігурації $H_2PO_4^-$. Як показав розрахунок, вклади в ефект гірації конфігурацій $H_2PO_4^-$ симетрії C_2 і несиметричних (бічних) $H_2PO_4^-$ суттєво перерозподіляються зі зміною температури, однак сумарний вклад всіх конфігурацій майже не міняється. Це добре узгоджується з експериментальними даними, за якими в широкому температурному інтервалі $-120^\circ C < T < 0^\circ C$ компонента $q_{11}(T)$ є практично постійною. Розрахована величина q_{11} та її частотна дисперсія (див.рисунок 2) добре узгоджується з експериментальними даними.

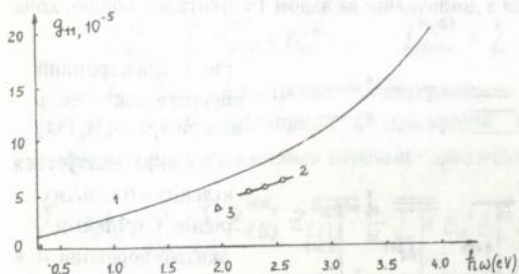


Рис.2. Частотна залежність компоненти q_{11} тензора гірації для кристалу KH_2PO_4 .

1 - розрахункова крива (вклади конфігурацій H_nPO_4)

2,3 - експериментальні дані, 2- Kobayashi У. //Memoirs school of Sci. and

Eng., Waseda Univ. - 1979, N 43. - P.1-26; 3 - Влох О.Г., Клепач Н.И., Шопя Я.И. // Кристаллография. - 1986. - 31, N1. - С.195-197.

Розрахункові значення n_o і n_e в основному узгоджуються з експериментальними даними, зокрема при $\lambda = 600$ нм отримано $n_o = 1.528$; $n_e = 1.419$ тоді як експериментальні значення становлять $n_o = 1.509$; $n_e = 1.468$. Проте отримана частотна дисперсія в короткохвильовій частині області прозорості кристалу є стрімкіша ніж спостережувана експериментально. Як показано в четвертій главі дисертації, врахування прискривання електронних хвильових функцій фосфатних груп через водневий зв'язок (по суті розгляд кристалу, а не окремих іонних груп) частково згладжує дисперсію показників заломлення в короткохвильовій частині області прозорості кристалу. В загальному як величина коефіцієнта гірації q_{11} , так і величина показників заломлення n_o і n_e , в основному добре описуються конфігураційними вкладами.

За спектрами ЕПР зареєстровано виникнення в опромінених кристалах KDP різноманітних радикалів, зокрема можлива поява іонізованих конфігурацій Слейтера-Такагі. Параграф 3.7 присвячений розрахунку вкладів таких дефектів, зокрема $H_2PO_4^{2-}$, $H_3PO_4^-$ і H_4PO_4 в показники заломлення і ефект гірації кристалів типу KDP. На таких іонізованих конфігураціях появляються нові електронні переходи. Як показують результати розрахунків для іонізованих конфігурацій $H_2PO_4^{2-}$ симетрії C_2 в область прозорості кристалу попадають нові переходи $7A \rightarrow 8A$, $E_{8A} - E_{7A} = 4.794eV$ ($\lambda = 259nm$). Для несиметричних конфігурацій $H_2PO_4^{2-}$ подібними є переходи з енергією $E_{15} - E_{13} = 4.61eV$ ($\lambda = 269nm$). Поява таких електронних переходів узгоджується з виявленими експериментально новими смугами поглинання в області 255-265 нм в опромінених кристалах KDP. З використанням отриманих числових значень матричних елементів d_{k}^{ss} , m_{k}^{ss} , а також електронних енергій обчислені вклади дефектів $H_2PO_4^{2-}$, $H_3PO_4^-$, H_4PO_4 в показники заломлення і компоненту q_{11} тензора гірації кристалу. Наявність дефектів $H_2PO_4^{2-}$ приводить до появи аномалій компоненти q_{11} тензора гірації для світла з довжиною хвилі $\lambda = 269$ нм, а також поблизу $\lambda = 2021$ нм. Тому представляє інтерес експериментальне дослідження коефіцієнта q_{11} для опромінених кристалів KDP в області наведених вище довжин хвиль. Можлива і експериментальна оцінка наявності різних конфігурацій $H_2PO_4^{2-}$, оскільки аномальне значення поблизу $\lambda = 2021$ нм визначається виключно конфігураціями симетрії C_2 , тоді як в області $\lambda = 269$ нм подібний ефект зумовлений несиметричними конфігураціями $H_2PO_4^{2-}$.

Виникнення дефектів $H_3PO_4^-$ приводить до появи аномалій компоненти $q_{11}(\lambda)$ для $\lambda = 1982$ нм, і відповідно $\lambda = 1745$ нм. Наявність іонізованих конфігурацій приводить також до аномалій звичайного показника заломлення в довгохвильовій частині спектру (1745 нм; 2021 нм), тоді як для n_e в даному діапазоні подібні аномалії відсутні.

Показано, що подвійне виродження електронного спектру на краю зони Бріллюена пов'язане з інваріантністю рівняння Шредінгера відносно інверсії часу. П. 4.2 присвячений розрахунку дійсної та уявної частини діелектричної проникності, комбінованої густини електронних станів, показників заломлення, коефіцієнтів екстинкції, коефіцієнтів поглинання і відбивання світла.

Уявна частина діелектричної проникності обчислювалася за співвідношенням

$$\varepsilon_2(\omega) = \frac{4\pi^2 e^2}{m^2 \omega^2} \sum_{ij} \int_{3.б.} \frac{2 d\vec{q}}{(2\pi)^3} |\vec{e} \cdot \vec{M}_{ij}(\vec{q})|^2 \delta(E_i(\vec{q}) - E_j(\vec{q}) - \hbar\omega) \quad (6)$$

де

$$\vec{e} \cdot \vec{M}_{ij}(\vec{q}) = \langle \varphi_i | \vec{e} \cdot \vec{p} | \varphi_j \rangle = \vec{e} \int \varphi_i^*(\vec{q}, \vec{r}) (-i\hbar \nabla) \varphi_j(\vec{q}, \vec{r}) d\vec{r} \quad (7)$$

тут j -заповнені зони, i -пусті зони, \vec{e} -одичинний вектор поляризації світлової хвилі. Дійсна частина діелектричної проникності $\varepsilon_1(\omega)$ визначалася за допомогою дисперсійного співвідношення Крамерса-Кроніга у всьому частотному діапазоні, а в області прозорості кристалу $\varepsilon_1(\omega)$ розраховувалася також за відомим квантово-механічним співвідношенням. Інтегрування по хвильовому вектору замінялося сумуванням по точках q_n в ЗБ, при цьому бралось 1836 точок в ЗБ, що забезпечило точність 10 %. В кожній точці q_n виконувався розрахунок зонного спектру $E(q_n)$ а також матричних елементів (7). За відомими співвідношеннями виконано також розрахунки комбінованої густини електронних станів $\chi_{ij}(\omega)$, показників заломлення n коефіцієнтів екстинкції K , коефіцієнтів поглинання α і відбивання R світла.

Отримані результати представлені на рисунку 4.

В структурі функцій $\chi_{ij}(\omega)$ і $\varepsilon_2(\omega)$ можна виділити декілька головних максимумів. Вони лежать в наступних інтервалах по енергії: 9.55 ÷ 10.75 eV; 11.6 ÷ 11.8 eV; 14.3 ÷ 14.8 eV; 16.7 ÷ 17.9 eV. В п. 4.3 вказані пари зон, електронні переходи між якими формують дані максимуми. Як показав аналіз отриманих результатів в формуванні кожного з максимумів бере участь велике число зон. Серед них важко виділити найважливіші, оскільки різні пари зон дають вклади в різні частини максимуму. Отримані положення максимумів а також залежність поглинання від поляризації світла в основному узгоджуються з експериментальними даними. Отримана широка смуга поглинання в інтервалі 9.55 - 10.75 eV відповідає А зоні, спостережуваній в спектрах відбивання світла (див. Saito S. and Onaka R. // Ferroelectrics. - 1978. - 21. - P.553 - 554), а зона поглинання 11.6 - 11.8 eV. - В зоні. Потужна зона поглинання в області 14.3 - 14.8 eV співпадає з експериментально спостережуваною С зоною.

Механізми формування головних смуг поглинання, встановлені на основі аналізу спектрів окремих груп і на основі зонних спектрів є подібні, проте в останньому випадку є ряд доповнень і суттєво покращується узгодження з експериментом, зокрема положення широкої смуги поглинання А (аналіз зони А на основі отриманих спектрів і сил осциляторів окремих груп $H_2PO_4^-$ показує, що зона А розділяється в цьому випадку на дві окремі підзони, зміщені по обидві сторони від спостережуваного максимуму на ~ 0.5 eV). Розрахунок оптичних констант на основі отриманих зонних електронних спектрів покращує

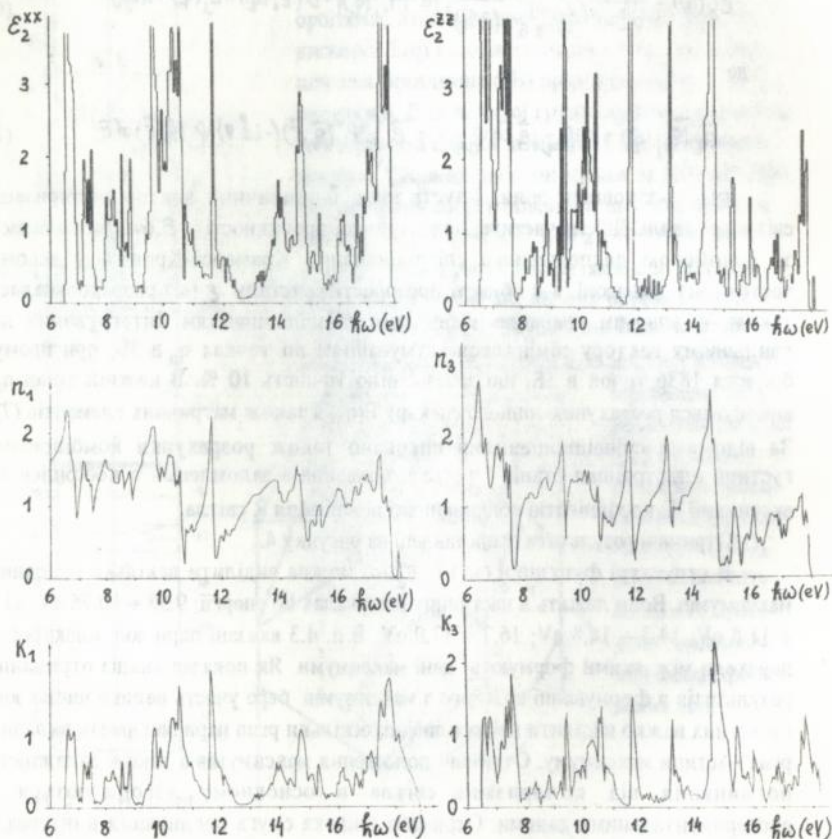


Рис.4 Дисперсія оптичних констант для кристалу KH_2PO_4 в сегнетофазі.

узгодження з експериментом як величини оптичних констант так і їх дисперсії в широкому частотному діапазоні в порівнянні з розрахунком на основі спектрів окремих груп $H_2PO_4^-$.

Основні результати і висновки

1. Методом молекулярних орбіт виконано розрахунок електронного енергетичного спектру і хвильових функцій кластерів $H_4PO_4^+$ в кристалах типу KDP. На знайдених електронних хвильових функціях розраховані матричні елементи електронних електричних і магнітних дипольних моментів. На основі отриманих вкладів комплексів $H_4PO_4^+$ в показники заломлення і компоненту ϵ_{11} тензора гірації кристалу зроблено висновок про невідповідність реальній ситуації в кристалах типу KDP моделі представлення кристалу як сукупності «усереднених» комплексів $H_4PO_4^+$, в яких протони беруться на серединах водневих зв'язків.

2. Проведена оцінка кристалічних вкладів в ефект гірації для кристалу KH_2PO_4 . Показано, що в області прозорості кристалу вони складають 1-3 % від іонних вкладів, і стають суттєвими лише біля фононного краю поглинання.

3. Розрахована електронна заселеність і отримано значення зарядів на атомах в кристалі KH_2PO_4 . Вони становлять: для фосфору $+2.6 \div +3.2$; для кисню $-0.72 \div -1.4$; для водню $+0.28 \div +0.30$ (в залежності від протонної конфігурації біля групи PO_4).

4. Виконано розрахунок електронного енергетичного спектру і хвильових функцій шістнадцяти конфігурацій Слейтера-Такагі H_nPO_4 ($n = 0, 1, \dots, 4$) в кристалах типу KDP.

5. Встановлено структуру матриць дипольних і змішаних електронних сприйнятливостей для конфігурацій Слейтера - Такагі. Визначені правила відбору для електронних електричних і магнітних дипольних переходів на конфігураціях Слейтера-Такагі, пораховані значення матричних елементів відповідних дипольних моментів. Отримано значення вкладів всіх конфігурацій в показники заломлення і ефект гірації кристалу KH_2PO_4 . Досліджено перерозподіл вкладів різних конфігурацій в оптичні ефекти в залежності від температури, вивчено їх частотну дисперсію. Показано, що саме конфігураційні (іонні) вклади головним чином визначають оптичні властивості кристалів типу KDP (в області прозорості і на короткохвильовому краю поглинання кристалу). Отриманий край поглинання є в області ~ 230 нм, що узгоджується з експериментальними даними.

6. Враховано кореляцію між слейтерівськими конфігураціями. Отримана критична поведінка кореляційних поправок до компоненти ϵ_{11} тензора гірації кристалу має вигляд $\sim \tau \ln \tau$ ($\tau = (T - T_c) / T_c$) і може служити поясненням

спосережуваної експериментально аномалії компоненти q_{11} в околі температури фазового переходу.

7. Розраховані вклади радіаційних дефектів $H_2PO_4^{2-}$, $H_3PO_4^-$ і H_4PO_4 , які являють собою іонізовані конфігурації Слейтера-Такаґі, в показники заломлення і ефект ґірації кристалів типу KDP. Отримані аномалії оптичних констант як в короткохвильовій так і в довгохвильовій частинах області прозорості кристалу. Показано, що з виникненням іонізованих конфігурацій появляються аномалії звичайного показника заломлення n_0 в довгохвильовій частині спектру ($\lambda \sim 1745$ нм; $\lambda \sim 2021$ нм), тоді як для n_e в даному діапазоні спектру подібні аномалії відсутні. Наявністю дефектів $H_2PO_4^{2-}$ можна кількісно пояснити появу виявленої експериментально нової смуги поглинання в області 255-265 нм, в опромінених кристалах KDP.

8. В наближенні сильно зв'язаних електронів виконано розрахунок зонного електронного спектру кристалу KH_2PO_4 в сегнетофазі. Досліджена залежність спектру від хвильового вектора вздовж головних напрямів в зоні Бріллюена. Показано, що подвійне виродження електронного спектру на краю зони Бріллюена пов'язане з інваріантністю рівняння Шредінґера відносно інверсії часу. Проведено розрахунок комбінованої густини електронних станів. Досліджена її частотна залежність.

9. На отриманих зонних хвильових функціях блохівського типу обчислені міжзонні матричні елементи дипольного моменту. Розраховані дійсна та уявна частини діелектричної проникності для різної поляризації світла. Отримані значення показників заломлення, коефіцієнтів екстинкції, коефіцієнтів поглинання та відбивання світла для кристалу KH_2PO_4 . Досліджена їх частотна дисперсія. Визначено пари зон, електронні переходи між якими формують головні максимуми поглинання світла в кристалі. Отримані положення максимумів узгоджуються з експериментальними даними із спектрів відбивання світла.

Основні результати дисертації опубліковані в роботах:

1. Стеців Р.Я. Электронная поляризуемость тетраэдрических ионных комплексов в сегнетоэлектрических кристаллах // Материали 9 Конф. мол. ученых Ин-та прикл. пробл. мех. и мат. АН УССР, Львов 10-14 мая, 1982 г., ч. 1. - С.173-180. Рукопись деп. в ВИНТИ 10 января 1984 г. N 323-84 Деп.
2. Стасюк И.В., Стеців Р.Я., Коцур С.С. Ионные вклады в эффекты ґирации и электроґирации в кристаллах типа KH_2PO_4 . - Киев, 1985. - 33 с. - (Препринт // АН УССР. Ин-т теор. физики; ИТФ-84-188Р.).

3. Стасюк И.В., Стецив Р.Я., Коцур С.С. «Конфигурационные» вклады в гиротропию кристаллов группы KN_2PO_4 // XI Всес. конф. по физике сегнетоэл. Черновцы, 1986, Тезисы докладов. т.1. - С. 87.
4. Стецив Р.Я. Электронные состояния групп H_2PO_4^- и оптическая активность кристаллов типа KN_2PO_4 // Тезисы докл. VII Респ. конф. мол. ученых-химиков. Таллин, 27-27 мая, 1987г., ч. II. - С.82-83.
5. Стасюк И.В., Стецив Р.Я., Коцур С.С. Теория оптической активности диэлектрических кристаллов с упорядочивающимися элементами структуры. Кристаллы типа KDP. - Киев, 1987.- 20 с. - (Препринт / АН УССР. Ин-т теор. физики; ИТФ-87-34 Р).
6. Slasyuk I.V., Kotsur S.S., Stetsiv R.Ya. Natural and induced optical activity of ferroelectric crystals possessing ordering structure units // Sixth Europ. meet. on Ferroelectr. Poland, Poznan, September 7-11, 1987. - Abstracts. - P. 265.
7. Slasyuk I.V., Stetsiv R. Ya, Ivankiv A.L. Optical and thermodynamic properties of ferroelectrics with hydrogen bonds in the presence of defects // Intern. Conf. on defects in insulating crystals, Parma, Aug. 29 - Sept. 2, 1988. - P. 307-308.
8. Slasyuk I.V., Kotsur S.S., Stetsiv R.Ya. Natural and induced optical activity of ferroelectric crystals possessing ordering structure units // Ferroelectrics Letters. - 1988. - 8. - P.71-74.
9. Стецив Р.Я., Юречко Р.Я. Электронный спектр ионных групп и вклад радиационных дефектов в оптическую активность кристаллов типа KDP. - Киев, 1988.-15 с. -(Препринт / АН УССР. Ин-т теор. физики; ИТФ-88-52Р).
10. Стасюк И.В., Стецив Р.Я., Коцур С.С. «Конфигурационные» вклады в оптическую активность кристаллов со структурными и сегнетоэлектрическими фазовыми переходами // Труды Всес. конф. «Совр. пробл. стат. физики», Львов, 3-5 февраля 1987 г., т.2.-С. 257-260. Киев, Наукова думка, 1989.
11. Стасюк И.В., Стецив Р.Я., Иванкив А.Л. Электронные состояния и термодинамические функции сегнетоэлектриков с водородными связями при наличии дефектов // Тезисы докл. XII Всес. конф. по физике сегнетоэлектриков, Ростов-на-Дону, 26-28 сентября, 1989 г., т.2.-С. 143.
12. Стасюк И.В., Стецив Р.Я. Электронные состояния и оптические эффекты в кристаллах с водородными связями типа KN_2PO_4 // I Сов.тско-Польский симпозиум по физ. сегнетоэл. и родств. материалов. Львов, 4-8 июня, 1990. - Тезисы докладов. - С.210.
13. Стасюк И.В., Стецив Р.Я. Электронные состояния и оптические эффекты в кристаллах с водородными связями типа KN_2PO_4 // Изв. АН СССР, сер.физ. - 1991. - 55, N 3. - С.522-525
14. Стасюк И.В., Стецив Р.Я. Исследование зонного электронного спектра кристаллов типа KDP // Респ. семинар «Энергетическая структура

неметаллич. крист. с разным типом хим. связи», Ужгород, 9-14 июня, 1991 г.
Тезисы докл. - С.165.

15. Стасюк І.В., Стеців Р.Я. Зонний електронний спектр і оптичні константи кристалу KN_2PO_4 . - Львів, 1992. - 29 с. - (Препринт / АН України; Ін-т фіз. конденс. систем. ІФКС -92-30У).

16. Stetsiv R.Ya. Band structure and optical properties of ferroelectrics with hydrogen bonds // Ukrainian - French Symposium «Condensed Matter: Science and industry», Lviv, 20 - 27 February, 1993, Abstracts. - P. 314.

17. Stasyuk I.V. and Stetsiv R.Ya. Electron spectrum and optical constants of ferroelectrics with hydrogen bonds // Ferroelectrics . - 1993.

Висновок

16. ...
 17. ...
 18. ...
 19. ...
 20. ...

Handwritten signature

Підписано до друку 25.10.93. Формат 60x84/16. Друк офсетний.
 Папір друкарський N 1. Умовних друк. арк.1,16. Тираж 100 Зам. 601

Друкарня ЛОРТА

463929

AB 28.755

AB 28.755