

ЛЬВІВСЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
ім. І. Франка

На правах рукопису

ТУПИЧАК
Володимир Павлович

ТЕОРІЯ ДЕФОРМАЦІЙНИХ ТА П'ЄЗО- І МАГНІТООПТИЧНИХ
ЕФЕКТІВ У ЯН-ТЕЛЛЕРІВСЬКИХ КРИСТАЛАХ

01.04.10 – фізика напівпровідників і діелектриків

Автореферат
дисертації на здобуття наукового ступеня
кандидата фізико-математичних наук

Львів - 1995



Дисертацією є рукопис

Робота виконана в Інституті фізики конденсованих систем НАН України та в Дрогобицькому державному педагогічному інституті ім. І.Франка.

Наукові керівники:

член-кореспондент НАН України,
доктор фізико-математичних наук,
професор Стасюк Ігор Васильович

кандидат фізико-математичних наук,
доцент Яцишин Василь Петрович

Офіційні опоненти:

доктор фізико-математичних наук,
професор Мельничук Степан Васильович

доктор фізико-математичних наук
Тальянський Ілля Ісаакович

Провідна організація:

Фізико-технічний інститут низьких температур ім.В.І.Веркіна НАН України

Захист відбудеться " 6 " чрудня 1995 р. о 15³⁰ год. на засіданні Спеціалізованої ради Д.04.04.08 при Львівському державному університеті ім. І. Франка за адресою: 290005, м. Львів, вул. Кирила і Мефодія, 8а, Велика фізична аудиторія.

З дисертацією можна ознайомитися у науковій бібліотеці Львівського державного університету ім. І.Франка (м.Львів, вул.Драгоманова,5).

Автореферат розісланий " 3 " листопада 1995 р.

Вчений секретар
Спеціалізованої ради Д.04.04.08
доктор фізико-математичних наук
професор

ЛННБ ім. В. Стефаніка
АН України

Л.С.Сіомка
Л.В.Володимирський

ДБ-33. 404

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність теми. Однією з актуальних задач фізики твердого тіла є дослідження структурних фазових переходів (ОФП), цікавих як в теоретичному плані, так і з точки зору пошуку нових фізичних ефектів, перспективних у їх практичному використанні. Увагу дослідників все більше привертають ОФП, зумовлені наявністю кооперативного ефекту Яна-Теллера. Такі переходи спостерігаються в кристалічних сполуках з рідкоземельними (РЗ) іонами, зокрема, в кристалах сім'ї РЗ ванадатів. Дані матеріали є досить зручними об'єктами для експериментального вивчення, оскільки ОФП в них відбуваються при низьких (порядку 10 К) температурах; ці речовини прозорі у видимій ділянці спектра. Зміна симетрії ґратки в кристалах даного типу супроводжується виникненням однорідної деформації і суттєвою перебудовою електронної підсистеми; при цьому, як правило, виникають аномалії їх пружних, магнітних, оптичних, діелектричних та інших властивостей (див.напр. Gehring G.A., Gehring K.A. Rep.Progr.Phys. 38, (1975) 1; Иoffee В.А. и др. ЖЭТФ. 63 (1963) 707). Завдяки сильному електрон-деформаційному зв'язку є можливість ефективно впливати на ґратку, діючи зовнішніми полями на електронну підсистему. В низькотемпературних фазах ян-теллерівських кристалів, як показують експерименти, мають місце антисегнетоелектричні впорядкування, а також магнітні фазові переходи в стани з різними магнітними фазами (Kagele W. et.al. Z.Phys. B39, (1980) 305; Kaplan M.D. et al. Physica B. 182 (1992) 53).

Багатим є експериментальний і теоретичний матеріал, присвячений дослідженню деформаційних аспектів ОФП в ян-теллерівських кристалах, розгляду в них можливих впорядкувань і колективних збуджень, а також вивченню їх пружних властивостей. Разом з тим, з'ясуванню впливу на них зовнішніх механічних напружень не приділялась до цього часу достатня увага. Розгляд такого впливу на фазові переходи в системах з кооперативним ефектом Яна-Теллера цікавий, зокрема тим, що тут є можливість безпосередньо впливати на електронний спектр та на оптичні властивості даних кристалів.

На даний час розвинена мікроскопічна теорія опису оптичних ефектів, індукованих зовнішніми полями в діелектричних кристалах, в тому числі і ян-теллерівських кристалах з ОФП: електро- та п'єзооптичних ефектів, електрогірації та п'єзогірації (Stasyuk I.V., Kotsur S.S. Phys.Stat.Sol(b). 117 (1983) 557; Стасюк И.В. Препринт АН УССР, ИФФ-84-58Р.- Киев, 1984, 39 с.).

Незважаючи на це мікроскопічна природа і механізми багатьох оптичних та деформаційних явищ залишаються ще не повністю виясненими. Не створена до цього часу загальна і послідовна мікроскопічна теорія лінійного магнітооптичного ефекту в кристалах іонного типу з врахуванням дії кристалічного поля. Недостатньо досліджені, зокрема, особливості ефекту Фарадея в кристалах з ОФП, де в околі точок Кюрі має місце суттєве зростання внутрішніх полів, а електронний спектр стає особливо чутливим до зовнішніх дій. Не досліджувались і температурні та частотні залежності $n^{\text{езо}}$ - та пружнооптичних констант в конкретних типах кристалів; скди можна віднести і кристали сім'ї РЗ ванадатів з різною структурою ян-теллерівських активних електронних рівнів. Недостатньо вивченим є вплив зовнішніх механічних напружень і магнітного поля на ОФП у даних кристалах та на їх пружні характеристики.

Метод даної роботи є:

- дослідження нелінійних деформаційних та магнітопружних явищ у кристалах з ян-теллерівським механізмом ОФП; розрахунки температурних та польових залежностей пружних сталих кристалів типу ванадату та арсенату тулію при наявності зовнішніх механічних напружень і магнітного поля;
- теоретичний опис $n^{\text{езо}}$ - та пружнооптичних властивостей ян-теллерівських кристалів; розрахунок $n^{\text{езо}}$ - та пружнооптичних постійних кристалів типу TbVO_4 та вивчення їх температурних залежностей;
- розвиток теорії лінійного магнітооптичного ефекту в діелектричних іонних кристалах, у тому числі в кристалах з ОФП ян-теллерівського типу;
- дослідження ефекту Фарадея в кристалах сім'ї РЗ ванадатів з різною схемою активних електронних рівнів; розгляд температурних залежностей іонних внесків у даний ефект.

Наукова новизна. В даній роботі запропонований систематичний мікроскопічний підхід до опису деформаційних явищ та ефекту Фарадея в діелектричних іонних кристалах.

Вперше дано опис впливу "поперечних" механічних напружень на деформацію ґратки і пружні властивості ян-теллерівських кристалів з ОФП. Розраховані залежності пружних сталих C_{11} , C_{12} та C_{66} кристалів сім'ї РЗ ванадатів типу TmAsO_4 і TbVO_4 від прикладених зовнішніх механічних напружень і магнітного поля. Показано, що конкуруюче з механічним напруженням магнітне поле приводить до зменшен-

ня метастабільних областей в залежностях $C_{11} - C_{12}$ від $\sigma_{xx} - \sigma_{yy}$ аж до повного витіснення фазового переходу. На основі дослідження залежності температури T_c СФП від прикладеного "поперечного" до спонтанної деформації напруження σ_{xy} побудовано відповідну фазову діаграму кристалів типу $TmVO_4$.

Виконано розрахунок температурних залежностей п'єзооптичної κ_{66} та пружнооптичної ρ_{66} сталих кристалів типу $TbVO_4$ і $TmVO_4$. в'яснено механізм передбачуваної їх аномальної поведінки в околі температури СФП.

Вперше одержано загальні вирази для компонент тензора лінійного магнітооптичного ефекту для кристалів з диполь-дипольними взаємодіями іонів (іонних груп) і ян-теллерівських кристалів з суттєвими квадруполь-квадрупольними взаємодіями. Виділено іонні та кристалічні внески в даний ефект.

Вперше виконано розрахунки іонних складових компонент тензора магнітооптичного ефекту для ян-теллерівських кристалів групи РЗ ванадатів ($TmAsO_4$, $TbVO_4$, $TbPO_4$, $DyVO_4$) з різною структурою активних електронних рівнів. Проведено аналіз частотних залежностей даних компонент, досліджено їх температурні залежності.

Оцінено кристалічні внески в ефект Фарадея для кристалів з СФП типу Яна-Теллера. Показано, що вони є суттєвими лише поблизу короткохвильового краю поглинання.

Практична цінність роботи. Проведені в роботі теоретичні розрахунки та їх результати є важливими з точки зору фізичного експерименту. Вони передбачають ряд особливостей "перехресних" пружних та магнітопружних явищ, п'єзо- та магнітооптичних ефектів у кристалах сім'ї РЗ ванадатів і стимулюватимуть постановку відповідних експериментальних досліджень. Разом з тим отримані основні закономірності мають більш загальне значення і можуть бути віднесені цілком до інших кристалів з ян-теллерівським механізмом СФП.

На захист виносяться наступні основні положення:

1. Фазова діаграма кристала $TmVO_4$ в площині $(\sigma_{xy}; T_c)$. Температурні залежності пружних сталих $C_{11} - C_{12}$ і C_{66} кристалів сім'ї РЗ ванадатів типу арсенату тулію при наявності зовнішніх механічних напружень і магнітного поля.

2. Мікроскопічний опис п'єзооптичного та пружнооптичного ефектів у ян-теллерівських кристалах типу $TbVO_4$. Залежності $\kappa_{66}(T)$ і $\rho_{66}(T)$ у високотемпературній фазі даного типу кристалів при врахуванні внесків перших збуджених електронних станів РЗ іонів.

3. Мікроскопічна теорія ефекту Фарадея в діелектричних іонних кристалах, в тому числі і кристалах з структурними ян-теллерівськими фазовими переходами.

4. Вирази для іонних складових компонент тензора лінійного магнітооптичного ефекту для кристалів сім'ї РЗ ванадатів з різною структурою ян-теллерівських електронних рівнів.

5. Температурні залежності компонент тензора магнітооптичного ефекту для кристалів типу $TmAsO_4$, $TbVO_4$, $DyVO_4$; можливий характер їх температурних аномалій в околі T_C .

6. Результати оцінок кристалічних внесків у ефект Фарадея для іонних діелектричних кристалів.

Апробація роботи. Основні результати досліджень, викладених в дисертації, доповідалися і обговорювалися на Всесоюзній конференції "Сучасні проблеми статистичної фізики" (Львів, 1987 р.); V Республіканській конференції "Фізичні проблеми МШН - Інтегральної електроніки" (Дрогобич, 1987 р.); X Міжнародному Симпозіумі з ефекту Яна-Теллера (Кишинів, 1989 р.); I Радянсько-Польському Симпозіумі з фізики сегнетоелектриків і споріднених матеріалів (Львів, 1990 р.); Республіканській конференції "Параметрична кристалооптика та її застосування" (Карпати, 1990 р.); XI Симпозіумі з ефекту Яна-Теллера (Овроннез, Швейцарія, 1992 р.); Міжнародній науковій конференції присвяченій 150-річчю від дня народження видатного українського фізика і електротехніка Івана Пулюя (Львів, 1995 р.); Міжнародній конференції з статистичної фізики і фізики конденсованих систем (Львів, 1995 р.); семінарах Інституту фізики конденсованих систем НАН України (Львів, 1984-1995 рр.); семінарах і щорічних наукових конференціях Дрогобицького педінституту (1984-1995 рр.).

Публікації. За матеріалами дисертації опубліковано 12 робіт, перелік яких наведено в кінці автореферату. Автор приймав безпосередню участь в розвитку теорії ефекту Фарадея в кристалах сім'ї РЗ ванадатів з СМЛ, проведенні аналітичних та числових розрахунків температурних і польових залежностей пружних сталей, а також п'єзо- та пружнооптичних констант. Особисто автором отримано вирази для іонних складових компонент тензора лінійного магнітооптичного ефекту в ян-теллерівських кристалах з різною структурою активних електронних рівнів, проведено аналіз механізмів іонних внесків в ефект Фарадея у випадку кристалів з крємерсівськими та некрємерсівськими РЗ іонами, досліджено особливості температурних

залежностей даних компонент.

Структура і об'єм дисертації. Дисертація складається з вступу, чотирьох розділів, заключення, додатку і списку цитованої літератури. Робота викладена на 157 сторінках, включає 19 рисунків і список цитованої літератури, що містить 142 джерела.

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ.

У вступі обгрунтована актуальність досліджень, визначена мета роботи, відзначена її наукова новизна і практична цінність, викладений короткий зміст дисертації по главах, сформульовані основні положення, які виносяться на захист.

У першій главі дається огляд літературних даних, присвячених результатам експериментальних і теоретичних досліджень фізичних властивостей кристалів сім'ї РЗ ванадатів, методам вивчення впливу на них зовнішніх полів. Наведені основні положення мікроскопічної теорії п'єзооптичного ефекту в даних сполуках. Обговорюються теоретичні моделі, які використовувались для дослідження магнітооптичного ефекту в діелектричних кристалах.

Друга глава присвячена дослідженню впливу механічних напружень і магнітного поля на СФН і пружні властивості янтелерівських кристалів. У п.2.1 в наближенні середнього поля розрахована вільна енергія кристалів типу $TmAlO_4$ при наявності зовнішнього напруження $\sigma_{xx} - \sigma_{yy}^1$ (симетрії B_{2g}). В гамільтоніані задачі враховувались тільки найнижчі електронні стани іонів Tm^{3+} : дублет E і синглет A_1 . Приймались до уваги взаємодії їх електронних квадрупольних моментів як між собою, так і з деформацією ґратки. В умови мінімуму термодинамічного потенціалу одержана самоузгоджена система рівнянь для рівноважних значень компонент тензора деформації $U_{xx} - U_{yy}$ та середнього квадрупольного моменту $\langle q_{xx} - q_{yy} \rangle$, на основі якої виконано розрахунок залежності пружної сталої $C_{11} - C_{12}$ від $\sigma_{xx} - \sigma_{yy}$ при різних температурах. Показано, що зовнішнє напруження $\sigma_{xx} - \sigma_{yy}$ усуває СФН 2-го роду і при $T < T_c$ індукує фазовий перехід 1-го роду з параметром порядку $U_{xx} - U_{yy}$. В області даного фазового переходу рівноважна пружна стала $C_{11} - C_{12}$ зменшується і змінюється стрибком при переходах між метастабільним і стабільним станами. В п.2.2 досліджується поведінка сталої $C_{11} - C_{12}$ при одно-

1
В даній главі використана система координат, повернута на $\pi/4$ навколо осі Z відносно кристалографічних осей ґратки

часній дії на кристал механічного напруження $\sigma_{xx} - \sigma_{yy}$ і магнітного поля H_x . Розрахунки показують, що при $T < T_c$ у кристалах типу $TmAsO_4$ області, які відповідають метастабільним і нестабільним станам із збільшенням магнітного поля зменшуються, а розм'якшення пружної сталої збільшується (рис. I, а). При $T > T_c$ також спостерігається помітне розм'якшення $C_{11} - C_{12}$ (рис. I, б), яке зменшується як при зростанні магнітного поля, так і при підвищенні температури.

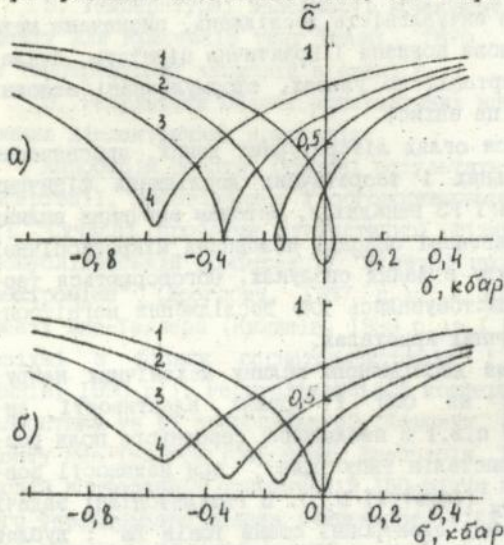


Рис. I. Залежності перенормованої пружної постійної $\bar{C} = (C_{11} - C_{12}) / (C_{11}^0 - C_{12}^0)$ від зовнішнього напруження $\bar{\sigma} = \sigma_{xx} - \sigma_{yy}$ для а) низькотемпературної ($T=5,5$ К) і б) високотемпературної ($T=6,5$ К) фази кристала $TmAsO_4$ при наступних значеннях напруженості магнітного поля:

$H(kOe)$	0	20	30	40
крива	1	2	3	4

Вивчення пружних властивостей кристалів типу $TmVO_4$ при врахуванні в них конкуруючих взаємодій з полями симетрії B_{2g} і B_{1g} проведено в п.2.3. Розраховані залежності пружних постійних $C_{11} - C_{12}$ та C_{66} від поперечного зовнішнього механічного напруження σ_{xy} . Гамільтоніан середнього поля записувався на базисі хвильових функцій ізольованого електронного дублета симетрії E іонів Tm^{3+} при врахуванні компонент $U_{xx} - U_{yy}$ і $\langle q_{xx} - q_{yy} \rangle$ (симетрії B_{2g}) та U_{xy} і $\langle q_{xy} \rangle$ (симетрії B_{1g}). Рівноважні значення даних параметрів відповідають мінімуму термодинамічного потенціалу G і визначаються з системи рівнянь

$$\frac{\partial G}{\partial (U_{xx} - U_{yy})} = 0, \quad \frac{\partial G}{\partial \langle q_{xx} - q_{yy} \rangle} = 0, \quad \frac{\partial G}{\partial U_{xy}} = 0, \quad \frac{\partial G}{\partial \langle q_{xy} \rangle} = 0. \quad (I)$$

Система (I), записана в явному вигляді, має два типи розв'язків, які відповідають різним фазам кристала. Перший тип розв'язків дається рівняннями

$$U_{xx} - U_{yy} = 0,$$

$$U_{xy} = \frac{a_6}{2C_{66}^0} \operatorname{th} \left\{ \frac{\tilde{J}_1}{k\tau} \cdot \frac{2C_{66}^0}{a_6} \left(U_{xy} - \frac{J_1}{\tilde{J}_1} \tilde{\sigma} \right) \right\} + \tilde{\sigma} \quad (2)$$

а другий тип розв'язків:

$$U_{xx} - U_{yy} = \frac{2a_2}{C_{11} - C_{12}} \sqrt{\eta_0^2 - \left(\frac{a_6 V}{\tilde{J} - \tilde{J}_1} \tilde{\sigma} \right)^2}; \quad U_{xy} = \frac{\tilde{J} - J_1}{\tilde{J} - \tilde{J}_1} \tilde{\sigma} \quad (3)$$

Тут η_0 - ненульові розв'язки рівняння $\eta = \operatorname{th}(\eta/\tau)$; a_2, J та a_6, J_1 - параметри квадруполь-деформаційної і квадруполь-квадрупольної взаємодій для представлень B_{2g} і B_{1g} відповідно; C_{11}^0, C_{12}^0 і C_{66}^0 - високотемпературні значення відповідних пружних сталей, \tilde{J}, \tilde{J}_1 - параметри квадрупольної взаємодії перенормовані через деформацію ґратки; $\tau = \frac{kT}{J}$ - приведена температура, $\tilde{\sigma} = \sigma_{xy} / (2C_{66}^0)$; V - об'єм елементарної комірки. Температура T_0 фазового переходу визначається з рівняння

$$\tau_0 = \frac{a_6 V}{\tilde{J} - \tilde{J}_1} \tilde{\sigma} \left\{ \operatorname{arth} \left[\frac{a_6 V}{\tilde{J} - \tilde{J}_1} \tilde{\sigma} \right] \right\}^{-1}. \quad (4)$$

яке дозволяє побудувати фазову діаграму кристала. З рівнянь (2), (3) одержано вирази для C_{66} і $C_{11} - C_{12}$, на основі яких розраховані їх залежності від напруження σ_{xy} для різних фаз кристала. Необхідні параметри теорії були оцінені за експериментальними температурними залежностями C_{66} і $C_{11} - C_{12}$. (Melcher R.L. et.al. Phys.Lett. 31 (1973) 307). Встановлено, що "поперечне" напруження σ_{xy} зсуває точку ОФП у напрямку зменшення T_0 і приводить до появи аномалій пружних постійних. Характерною особливістю поведінки сталої C_{66} є наявність стрибка при переході з високо- у низькотемпературну фазу, величина якого зростає при збільшенні прикладеного напруження. Постійна $C_{11} - C_{12}$ при зменшенні температури розм'якшується і стає рівною 0 при температурі фазового переходу T_0 , значення якої залежить від σ_{xy} . Під впливом даного напруження відбувається також значне зменшення граничного значення сталої $C_{11} - C_{12}$ при $T=0$.

Третя глава присвячена дослідженню п'езооптичного ефекту в ян-теллерівських кристалах. Проводиться розрахунок іонних внесків у п'езооптичні константи кристалів типу $TbVO_4$. П'езооптична стала $\kappa_{\alpha\beta\gamma\delta}$ пропорційна до коефіцієнта $A_{\alpha\beta\gamma\delta}(\omega)$ у члені першого порядку розкладу діелектричної проникності $\epsilon_{\alpha\beta}$ за степенями механічного напруження $\sigma_{\gamma\delta}$. Для тензора \hat{A}^{con} методом функцій Гріна одержано

вираз

$$A_{\alpha\beta, \gamma\delta}^{10n}(\omega) = -\frac{8\pi c^2}{V} \sum_{k, \alpha, \zeta} Z_k^{\alpha\beta, \alpha\zeta}(\omega) h_{\alpha\zeta, \gamma\delta}^k \quad (5)$$

Тут коефіцієнт $Z_k^{\alpha\beta}(\omega)$ має зміст нелінійної поляризованості і описує зміну електронної дипольної сприйнятливості РЗ іонів

$$Z_k^{\alpha\beta}(\omega) = \sum_{\nu\nu'} \frac{\tilde{\mu}_{k\alpha}^{\nu\nu'} \tilde{\mu}_{k\beta}^{\nu\nu'}}{h\omega - \tilde{\lambda}_{k\nu} + \tilde{\lambda}_{k\nu'}} \langle \tilde{X}_k^{\nu\nu} - \tilde{X}_k^{\nu'\nu'} \rangle \quad (6)$$

під впливом діючого на електронні квадруполі внутрішнього поля $R_{\alpha\zeta}^k \cdot \tilde{\mu}_{k\alpha}^{\nu\nu'}$ - змінені під впливом внутрішнього поля матричні елементи електричних дипольних моментів, що відповідають електронним переходам між станами ν та ν' ; $\tilde{\lambda}_{k\nu}$ та $\langle \tilde{X}_k^{\nu\nu} \rangle$ енергія та заселеність стану ν . Фактор h зв'язує поле $R_{\alpha\zeta}^k$ з зовнішнім напруженням $\sigma_{\gamma\delta}$ і виражається через квадрупольні і ґраткові сприйнятливості.

Для кристала $TbVO_4$ гамільтоніан H_{MF} середнього поля записувався на базисі найнижчих електронних станів іонів Tb^{3+} : синглетів A_1 і B_1 , між якими приблизно посередині розташований дублет E . Брались до уваги лише компоненти внутрішнього поля, що відповідають незвідному представленню B_{2g} , за яким відбувається СМН. Перехід до нового базису хвильових функцій, на якому H_{MF} діагональний, приводить в лінійному по полю $R_{\alpha\zeta}^k$ наближенні до розщеплення дублета E , зміни його заселеності, а також зміни хвильових функцій станів A_1 , B_1 . Основні внески в п'єзооптичну сталу κ_{66} , що відповідає симетрії B_{2g} : в області прозорості кристалів типу $TbVO_4$ поблизу короткохвильового краю поглинання зумовлені зміною заселеності підрівнів дублета E і зміною хвильових функцій синглетів A_1 та B_1 . Одержаний вираз, який описує залежність $\kappa_{66}(T)$ в околі температури СМН (для $TbVO_4$ $T_C = 34$ К). При $T = T_C$ коефіцієнт κ_{66} має особливість типу Кюри-Вейса, що пов'язане в першу чергу з розм'якшенням пружної сталої C_{66} . При високих температурах повинні ще проявлятися оптичні переходи з першого збудженого дублета E' , розташованого на $81,5$ cm^{-1} вище від основного. Врахування таких переходів змінює електронну дипольну Z та квадрупольну X сприйнятливості і приводить до суттєвих (порядку 10-20%) внесків у κ_{66} при $T > 100$ К, що може проявитися в порушенні монотонності її спаду зі зростанням T . Мікроскопічний розрахунок пружнооптичної сталої $P_{66} = \kappa_{66} \cdot C_{66}$ показав, що вона є залежною від температури і формально прямує до нескінченності при температурі T'_C ($T'_C < T_C$), при якій міг би мати місце перехід з чисто квадрупольним впорядкуванням при відсутності

зв'язку з деформацією ґратки. Виконані числові розрахунки залежностей $\kappa_{66}(T)$ та $\rho_{66}(T)$ для високосиметричної фази кристала $TbVO_4$. Параметри теорії оцінювались виходячи з експериментальних температурних залежностей пружної сталої C_{66} (Sandercock J.R., et al. J.Phys. C5 (1972) 3126) і двозаломлення bn світла з довжиною хвилі $\lambda = 457,9$ нм (Глуш Т.У., et al. J.Phys.C.10 (1977) 2937). При $T = T_c$ $\kappa_{66} \sim (T - T_c)^{-1} \rightarrow \infty$, $\rho_{66} \sim 4 \cdot 10^{-2}$, при кімнатній температурі $\kappa_{66} \sim 2 \cdot 10^{-13}$ см²/дин., $\rho_{66} \sim 3 \cdot 10^{-2}$; граничні високотемпературні значення $\kappa_{66}^0 \sim 1,5 \cdot 10^{-13}$ см²/дин., $\rho_{66}^0 \sim 2 \cdot 10^{-2}$.

В п.3.2 проведений розрахунок температурних залежностей постійних κ_{66} та ρ_{66} ян-теллерівських кристалів типу $TmVO_4$. Враховувались основний дублет E та розташований від нього на відстані 138 см⁻¹ перший збуджений дублет E' іонів Tm^{3+} . При температурі СМН κ_{66} також необмежено зростає за законом $(T - T_c)^{-1}$, тоді як компонента ρ_{66} залишається скінченною. З підвищенням температури значення даних компонент зменшуються. За рахунок внесків електронних переходів з дублета E' в кристалі $TmVO_4$, на відміну від кристала $TbVO_4$, в області температур $T > 60$ К значення κ_{66} і ρ_{66} помітно зростають, виходячи при високих температурах на насичення.

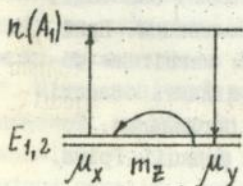
Четверта глава присвячена розвитку мікроскопічної теорії ефекту Фарадея в діелектричних іонних кристалах, включаючи кристали з СМН ян-теллерівського типу. Конкретним об'єктом застосування теорії взято кристали сім'ї РЗ ванадатів. Лінійний магнітооптичний ефект описується пропорційною до зовнішнього магнітного поля H складовою тензора діелектричної проникності $\epsilon_{\alpha\beta}$. Для тензора $\epsilon_{\alpha\beta}(\omega)$ як вихідний береться вираз через двочасові запізнюючі функції Гріна $\langle \hat{P}^{\alpha} | \hat{P}^{\beta} \rangle_{\omega}$; де $\hat{P}^{\alpha} = \sum_{nk} [e \hat{D}_{nk}^{\alpha} + Z_k U_{nk}^{\alpha}]$ - оператор повного електричного дипольного моменту кристала ($\alpha = x, y, z$), який включає електронну та іонну складові (e, Z_k - заряд електрона та іона відповідно, \hat{D}_{nk}^{α} - оператор електронного дипольного моменту, U_{nk}^{α} - компоненти векторів іонних зміщень). В гамільтоніані задачі враховано електронні збудження окремих іонів, їх мільтипольні взаємодії як між собою, так і з деформацією ґратки, фононні коливання. Прийнято до уваги також взаємодію кристала з зовнішнім магнітним полем. Дослідження проводились для частот, які відповідають області прозорості кристала поблизу короткохвильового краю поглинання. Тоді можна обмежитись лише електронними складовими функції Гріна.

Функцію $\langle \hat{r}^\alpha | \hat{r}^\beta \rangle_{\omega} = e^2 \sum_{kk'} \langle \hat{D}_k^\alpha | \hat{D}_{k'}^\beta \rangle_{\omega}$ визначено з використанням рівнянь руху, розщеплених в наближенні хаотичних фаз. В результаті для компонент тензора лінійного магнітооптичного ефекту, отримано вираз

$$B_{\alpha\beta,\delta}(\omega) = - \frac{8\pi^2 e^2}{\hbar\nu} \sum_{kk'} (G_\delta')_{kk'}^{\alpha\beta} \quad (7)$$

де $G_\delta' = \frac{1}{i} (\partial \cdot \hat{D} | \hat{D} \rangle / \partial H_\delta) |_{H_\delta=0}$. Показано, що крім основних іонних внесків $B_{\alpha\beta,\delta}^{\text{ion}}$ в ефект Фарадея, зумовлений зміною під дією магнітного поля H електронної дипольної сприйнятливості $Z_{\alpha\beta}^k(\omega)$ (6) іонів або іонних груп, існують додаткові, так звані кристалічні внески, пов'язані з взаємодіями електронних дипольних і квадрупольних моментів. Іонні внески $B_{\alpha\beta,\delta}^{\text{ion}}$, у яких врахований вплив кристалічного поля, є, як і у випадку ізольованих молекул (Buckingham A.D., Stephens P.J. Annual Rev. Phys. Chem. 17 (1966) 399), сумою трьох складових: $B_{\alpha\beta,\delta}^{(1)\text{ion}}$ - від зміни магнітним полем хвильових функцій електронних станів, $B_{\alpha\beta,\delta}^{(2)\text{ion}}$ - від перенормування енергетичного спектра і $B_{\alpha\beta,\delta}^{(3)\text{ion}}$ - від зміни заселеностей активних електронних рівнів.

У п.4.2. розвинутий підхід застосований для дослідження ефекту Фарадея в кристалах типу TmAsO_4 при $\vec{H} \parallel \vec{OZ}$ (подавлення) та $\vec{H} \parallel \vec{OX}$ (підсилення ян-теллерівської деформації). Симетричний аналіз тензора $B_{\alpha\beta,\delta}$ дає відмінні від нуля компоненти $B_{xy,z} = -B_{yx,z}$ і $B_{yz,x} = -B_{zy,x} = B_{zx,y} = -B_{xz,y}$. Як свідчать результати розрахунку, при $T > T_0$ матричні елементи електричних дипольних моментів електронних переходів на іонах Tm^{3+} не залежать від H_z і внесок в магнітооптичний ефект від зміни хвильових функцій відсутній ($B_{xy,z}^{(1)\text{ion}} = 0$). Ненульові внески $B_{xy,z}^{(2)\text{ion}}$ та $B_{xy,z}^{(3)\text{ion}}$ зумовлені розщепленням під дією поля H основного дублета E і зміною заселеності його підрівнів. Цим вкладом відповідають "трийки" переходів:

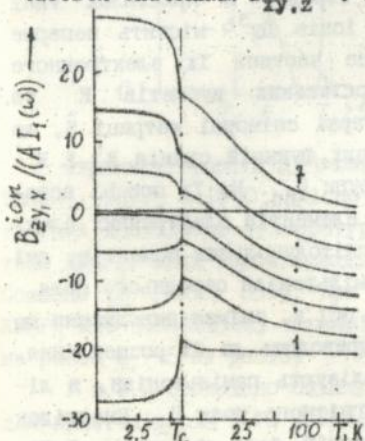


($m_z^E E_2$ - матричні елементи електронних магнітодипольних переходів). Дані внески відрізняються множниками $I_0(\omega)$ та $\beta I_1(\omega)$, які мають різну частотну залежність

$$I_0(\omega) = \sum_n \frac{\mu_x \mu_y (\lambda_n - \lambda_E)}{[\lambda^2 \omega^2 - (\lambda_n - \lambda_E)^2]^2} \cdot I(\omega) = \sum_n \frac{\mu_x \mu_y}{\lambda^2 \omega^2 - (\lambda_n - \lambda_E)^2} \quad (11)$$

(Сумування по n описує переходи з дублета E на незаселені дозволені симетрією рівні). В розглядуваній області частот $I_0(\omega) \ll \beta I(\omega)$ і основним є внесок $B_{xy,z}^{(3)ion}$. У низькотемпературній фазі кристалів типу $TmAsO_4$ електронні енергії $\tilde{\lambda}_{kv}$ не містять доданків пропорційних до H_z і внески $B_{xy,z}^{(2)ion}$ та $B_{xy,z}^{(3)ion}$ дорівнюють нулю. Ефект Фарадея зумовлений лише зміною під впливом поля H_z матричних елементів $\tilde{\mu}_x^{vv'}$ та $\tilde{\mu}_y^{vv'}$.

У випадку $H_x \neq 0, H_y = H_z = 0$ енергії $\tilde{\lambda}_{kv}$ залежать від H_x при малих полях квадратично. Тому ненульовим внеском в магнітооптичний ефект у всьому інтервалі температур є тільки внесок від зміни хвильових функцій заселених електронних станів. На основі отриманих виразів проведено числові розрахунки компонент тензора лінійного магнітооптичного ефекту для кристалів типу $TmAsO_4$. При $T < T_c$ значення $B_{xy,z}^{ion}$ є постійним. У високотемпературній фазі $B_{xy,z}^{ion}$ монотонно зменшується при зростанні T і виходить на насичення, що визначається значенням $B_{xy,z}^{(2)ion}$. Залежності $B_{zy,x}^{ion}(T)/(AI_1(\omega))$, де $A =$



$\text{век}^3 \lambda_{kv}^A E_1 / (mcv)$, зображені на рис.2 при різних значеннях відношення $N = I_1'/I_1$ (I_1' та I_1 мають вигляд аналогічний (8) і описують дозволені симетрією переходи з рівнів E_1 та A_1 на верхні вільні рівні). У високосиметричній фазі при підвищенні температури компонента $B_{zy,x}^{ion}$ монотонно зменшується при всіх N. У низькотемпературній фазі характер залежностей $B_{zy,x}^{ion}(T)$ різний при різних N. При $T = T_c$ криві $B_{xy,z}^{ion}(T)$ як і $B_{xy,z}^{ion}(T)$ мають особливість у вигляді точки зламу.

Рис.2. Температурна залежність компоненти $B_{zy,x}^{ion}/(AI_1)$ при різних N:

N	-1	-0,5	-0,2	-0,02	0,2	0,5	1
крива	1	2	3	4	5	6	7

У п.4.3. проведено дослідження ефекту Фарадея в кристалах із складною (синглет-дублет-синглет) структурою ян-теллерівськи активних рівнів РЗ іонів (системи типу $TbVO_4$). Вияснено механізми ефекту Фарадея в цьому випадку, одержано аналітичні вирази для температурних і частотних залежностей компонент $B_{xy,z}^{ion}$ $B_{zy,x}^{ion}$. При $T > T_c$ ефект Фарадея також зумовлений розщепленням дублета E і зміною заселеностей його підрівнів. При $T < T_c$ поле H_z викликає оптичну активність лише через зміну хвильових функцій заселених станів симетрії E. Як показав аналіз, компонента $B_{xy,z}^{ion}$ в низькосиметричній фазі кристалів типу $TbVO_4$, на відміну від $TmVO_4$ і $TmAsO_4$, є залежною від температури. Компонента $B_{zy,x}^{ion}$ в кристалах типу $TbVO_4$, як і у випадку $TmAsO_4$, при всіх T зумовлена тільки зміною хвильових функцій заселених станів $|A_1\rangle$ та $|E_1\rangle$.

В кристалах $TmPO_4$, що мають аналогічну до $TbVO_4$ структуру активних рівнів РЗ іонів, спонтанна деформація не викликає і ОМІ не відбувається (хоча має місце часткове розм'якшення сталої C_{66} у певній області температур, що відповідає віртуальному ФП). В даному випадку залежність $B_{xy,z}^{ion}(T)$, як показали розрахунки, є плавною, маючи максимум, що відповідає мінімуму залежності $C_{66}(T)$.

П.4.4 присвячений дослідженню особливостей ефекту Фарадея в кристалах з ян-теллерівськими ОМІ на крамерсівських іонах. Проведено розрахунки іонних внесків у ефект Фарадея в кристалах типу $DyVO_4$, в яких електронна f-оболонка іонів Dy^{3+} містить непарне число електронів, а низькоенергетична частина їх електронного спектра складається з двох крамерсівських дублетів E' та E'' ($\lambda_{E'}, -\lambda_{E''} \sim 9 \text{ см}^{-1}$). Знайдені унітарні спінові матриці \hat{S} , що визначають правила перетворень хвильових функцій станів E' і E'' при дії елементів симетрії точкової групи D_{2d} . На їх основі встановлено правила відбору для матричних елементів електронних електричних дипольних, квадрупольних і магнітодипольних моментів, які входять в гамільтоніан взаємодії та гамільтоніан середнього поля.

Магнітне поле, орієнтоване вздовж осі z, знімає виродження по спіну електронних станів E' та E'' і приводить до їх розщеплення. При $T > T_c$ унітарні матриці, що діагоналізують гамільтоніан, в лінійному наближенні не залежать від магнітного поля H_z . Внаслідок цього ефект Фарадея у високотемпературній фазі кристалів $DyVO_4$ визначається вкладом $B_{xy,z}^{(2)ion}$ та $B_{xy,z}^{(3)ion}$. При $T < T_c$ в кристалах типу $DyVO_4$, на відміну від кристалів $TmVO_4$, $TmAsO_4$ і $TbVO_4$, як пока-

зав аналіз, ненульовими в лінійному магнітооптичному ефекті в всі три види внесків. Основним в області прозорості кристала є внесок $B_{xy,z}^{(3)ion}$. Температурні залежності компоненти $\tilde{B}_{xy,z}^{ion} = B_{xy,z}^{ion}(T) / B_{xy,z}^{ion}(T_c)$ при різних значеннях відношення I_1/I_1' зображені на рис.3 (I_1 та I_1' означені аналогічно (8)). При $T > T_c$ функція $\tilde{B}_{xy,z}^{ion}(T)$ монотонно спадає. В низькотемпературній фазі при $I_1/I_1' < 1$ компонента $\tilde{B}_{xy,z}^{ion}$ проходить через мінімум; при $I_1/I_1' \geq 1$ із зменшенням температури дана компонента тільки зростає. В околі T_c функція $\tilde{B}_{xy,z}^{ion}(T)$ володіє пікоподібними аномаліями і в точці СМІ має злам.

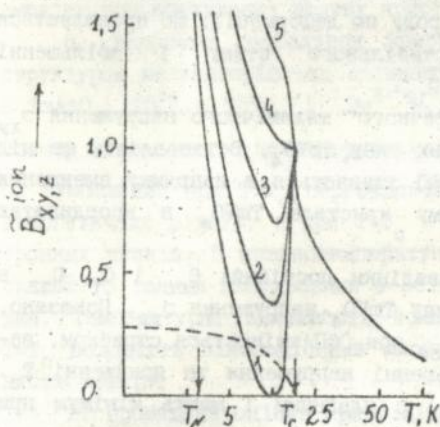


Рис.3. Температурні залежності компоненти $\tilde{B}_{xy,z}^{ion}$ для кристалів типу $DyVO_4$ при різних значеннях відношення I_1/I_1' :

I_1/I_1'	1	2	3	4	5
крива	-2	-1	0	1	2

Пунктирна лінія відповідає внеску $B_{xy,z}^{ion0}$.

Отримані теоретичні залежності компонент $B_{xy,z}^{ion}(\omega, T)$ кристалів $TmAlO_4$, $TbVO_4$ і $DyVO_4$ якісно відповідають результатам експериментальних досліджень температурних і дисперсійних залежностей кристала $KMnF_3$, який також володіє СМІ (Pezzoni R. et.al. Solid State Commun. 55 (1985) 899). При $T=T_c$ залежність $B_{xy,z}(T)$ в кристалі $KMnF_3$ має пікоподібну аномалію, аналогічну до аномалій кривих 1-4 на рис.2 і 1-5 на рис.3.

У п.4.5 проведено оцінку кристалічних внесків у ефект Фарадея для кристалів сім'ї РЗ ванадатів. Показано, що в області прозорості кристалів з крамерсівськими РЗ іонами при частотах віддалених від короткохвильового краю поглинання на ≥ 2 еВ кристалічні внески можуть складати до 50% від величини іонного внеску і зумовлені в основному взаємодіями електронних електричних дипольних моментів.

Роль кристалічних внесків значно зростає при наближенні частот до краю поглинання. Оцінки показують, що на відстані ≤ 0.5 еВ від нього сумарні кристалічні внески в кристалах даного типу співмірні з іонними внесками. У кристалах з некрамерсівськими РЗ іонами кристалічні внески не перевищують (3-5)% і можуть бути помітними лише біля самого краю поглинання.

В заклученні приведені основні результати та висновки:

1. Запропоновано мікроскопічний опис впливу механічних напружень різної симетрії на пружні та магнітопружні властивості ян-теллерівських кристалів. Виконано розрахунок залежності постійної $C_{11}-C_{12}$ від прикладеного до кристалів типу $TmAsO_4$ механічного напруження $\sigma_{xx}-\sigma_{yy}$ і конкуруючого з ним магнітного поля H_x . Показано, що при $T < T_c$ магнітне поле подавляє індукований механічним напруженням фазовий перехід 1-го роду по деформації, що проявляється у зменшенні областей метастабільного стану і збільшенні пом'якшення пружної сталої $C_{11}-C_{12}$.

2. Досліджено вплив "поперечного" механічного напруження σ_{xy} (симетрії B_{1g} на СФП в кристалах типу $TmVO_4$. Встановлено, що під дією даного напруження точка СФП зсувається в напрямку зменшення T_c . Побудовано фазову діаграму кристала $TmVO_4$ в координатах $\sigma_{xy}-T_c$.

3. Вивчено особливості поведінки постійних C_{66} і $C_{11}-C_{12}$ в околі T_c при дії на кристали типу $TmVO_4$ напруження σ_{xy} . Показано, що при наявності σ_{xy} постійна C_{66} при СФП змінюється стрибком, величина якого зростає при збільшенні напруження та пониженні T_c . При $T \geq T_c$ залежності $C_{66}(\sigma_{xy})$ є плавними і мають мінімум при $\sigma_{xy}=0$.

4. Проведено теоретичне дослідження п'єзо- та пружнооптичного ефектів у ян-теллерівських кристалах типу $TbVO_4$. Одержано мікроскопічні вирази для п'єзооптичної κ_{66} та пружнооптичної ρ_{66} постійних при $T > T_c$, виконано розрахунок їх температурних залежностей. Постійна κ_{66} поблизу T_c пропорційна $(T-T_c)^{-1}$, а з ростом температури монотонно зменшується, виходячи на значення насичення. Стала ρ_{66} при зменшенні температури зростає $\sim (T-T_c')^{-1}$, де $T_c' < T_c$, залишаючись при $T=T_c$ скінченною.

5. Виконано розрахунок температурних залежностей постійних κ_{66} та ρ_{66} для високосиметричної фази кристалів типу $TmVO_4$. В околі T_c κ_{66} володіє аномалією типу Кюрі-Вейса, тоді як компонента ρ_{66} залишається скінченною. Монотонність температурного спаду да-

них компонент порушуються за рахунок внесків у ефект електронних переходів із першого збудженого дублета $E' 1$ в області температур $T \geq 60$ К значення κ_{66} і ρ_{66} помітно зростають, виходячи при високих температурах на насичення.

6. Розвинена мікроскопічна теорія лінійного магнітооптичного ефекту в діелектричних іонних кристалах і кристалах сім'ї РЗ ванадатів з СФП, в яких важливу роль відіграють взаємодії квадрупольних моментів РЗ іонів між собою і з деформацією ґратки. Одержані загальні вирази для компонент тензора $B_{\alpha\beta,0}^{ion}(\omega)$, що описує ефект Фарадея, виділені іонні та кристалічні внески.

7. Вияснено механізм іонних внесків $B_{\alpha\beta,0}^{ion}(\omega)$ у ефект Фарадея в ян-теллерівських кристалах з сильною електрон-деформаційною взаємодією при врахуванні впливу кристалічного поля оточення.

8. Виконано розрахунок компонент $B_{\alpha\beta,0}^{ion}$ для кристалів зі структурою ян-теллерівськи активних рівнів типу рівнів іонів Tm^{3+} в $TmAsO_4$, Tb^{3+} в $TbVO_4$ і Dy^{3+} в $DyVO_4$. В кристалах, електронний спектр яких містить некрамерсівські дублети, ефект Фарадея для $\vec{H} \parallel OZ$ зумовлений при $T > T_C$ перебудовою спектра і зміною заселеностей енергетичних рівнів, а при $T < T_C$ - зміною хвильових функцій електронних станів. В низькотемпературній фазі кристалів з крамерсівськими РЗ іонами ненульовими є всі три види внесків у ефект Фарадея. Температурні залежності компонент $B_{xy,z}^{ion}(\omega)$ і $B_{zy,x}^{ion}(\omega)$ при $T = T_C$ володіють пікоподібними аномаліями і характеризуються наявністю зламів.

9. Проведена оцінка кристалічних внесків у ефект Фарадея для кристалів типу RXO_4 . Показано, що в області прозорості поблизу короткохвильового краю поглинання кристалів типу $DyVO_4$ вони є суттєвими і порівняльними за величиною з іонними внесками. Для кристалів з некрамерсівськими РЗ іонами кристалічні внески є малими і можуть бути помітними лише біля самого краю поглинання.

Основні результати дисертації опубліковані в роботах:

1. Стасюк І.В., Тупичак В.П., Яцишин В.П. Упругие свойства арсената туля при неосевом сжатии // УфЖ. - 1984. - 29, №. - с.1333-1337.
2. Тупичак В.П., Стасюк І.В. О влиянии внешнего механического напряжения на упругие свойства ванадата туля // УфЖ. - 1986. - 31, №2. - с.263-268.
3. Stasyuk I.V., Kotsur S.S., Tupychak V.P. On the theory of the

АН України

Faraday effect in dielectric ionic crystals and crystals with structural phase transition of Jahn-Teller type // Phys. Stat. Sol. (b). - 1990. - 160, №. - p.683-696.

4. Стасюк И.В., Тупичак В.П. К теории эффекта Фарадея в ян-теллеровских кристаллах // Известия АН СССР. (сер. физ.). - 1991. - 55, №. - С.457-463.
5. Стасюк И.В., Тупичак В.П. К теории пьезооптического эффекта в ян-теллеровском кристалле $TbVO_4$ // Деп. ВИНИТИ. - 1987. - №4625-В87.
6. Тупичак В.П. Теория пьезооптического эффекта в кристаллах со структурными фазовыми переходами ян-теллеровского типа // Тр. всеосюз. конф. "Соврем. пробл. статистич. физики", т.2. Львов, 1987. - Киев: Наукова думка, 1989. - С.266-269.
7. Стасюк И.В., Тупичак В.П., Коцур С.С. Теория линейного магнитооптического эффекта в диэлектрических кристаллах. Эффект Фарадея в ян-теллеровском кристалле $TmAsO_4$. - Киев, 1989. - 29 с. - (Препр./АН УССР. Ин-т теор. физики; ИТО-89-26Р).
8. Стасюк И.В., Тупичак В.П., Яцишин В.П. Эффект Фарадея в кристаллах группы редкоземельных ванадатов со сложной структурой ян-теллеровского электронного спектра. - Киев, 1991. - 21 с. - (Препринт/АН УССР. Ин-т теор. физ.; ИТО-91-8Р).
9. Стасюк И.В., Тупичак В.П., Яцишин В.П. Линейный магнитооптический эффект в ян-теллеровских кристаллах с кramerсовскими редкоземельными ионами. - Львов, 1992. - 28 с. - (Препринт/АН Украины; Ин-т физ. конденс. сист., ИФКС-92-16Р).
10. Stasyuk I.V., Tupychak V.P. Piezo- and magneto-optical effects in Jahn-Teller crystals. - In: Abstracts of the X-th Intern. Symp. on the Jahn-Teller effect. - Kishinev, 1989. - P.218-219.
11. Тупичак В.П. Особливості ефекту Фарадея в кристалах зі структурними фазовими переходами ян-теллерівського типу // Міжнародна наукова конференція присвячена 150-річчю від дня народження видатного українського фізика і електротехніка Івана Пулюя. - Львів, 1995. - Тези доповідей. - С.281.
12. Tupychak V. On the theory of the magneto-optical effect in Jahn-Teller crystals with Kramers rare-earth ions. - In: Programme and Abstracts of the International Workshop on Statistical Physics and Condensed Matter theory. - Lviv, 1995. - P.108.

Тупичак

Тупычак В.П. Theory of the deformational, piezo- and magneto-optical effects in Jahn-Teller crystals.

Thesis on search of scientific degree of candidate of physical and mathematical sciences, speciality 01.04.10 - semiconductors and dielectrics physics. Lviv State University, Lviv, 1995.

12 scientific papers containing the microscopic description of the influence of external mechanical stress and magnetic field on elastic and optical properties of Jahn-Teller crystals are defended. The dependences of elastic constants C_{66} and $C_{11}-C_{12}$ on stress $\sigma_{xx}-\sigma_{yy}$ in the structural phase transition temperature region in the thulium arsenate and thulium vanadate-type crystals are investigated. The peculiarities of temperature behaviour of piezooptical and elastic-optical constants κ_{66} , P_{66} for the crystals of $TbVO_4$ -type are studied. The mechanisms and temperature dependences of ionic contributions to the Faraday effect are elucidated for the crystals with different structure of Jahn-Teller active electronic levels.

Тупичак В.П. Теория деформационных, пьезо- и магнитооптических эффектов в ян-теллеровских кристаллах.

Диссертация на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.10 - физика полупроводников и диэлектриков. Львовский государственный университет, Львов, 1995 г.

Защищается 12 научных работ, в которых предложено микроскопическое описание влияния внешних механических напряжений и магнитного поля на упругие и оптические свойства ян-теллеровских кристаллов. Исследованы зависимости упругих постоянных C_{66} и $C_{11}-C_{12}$ от напряжений σ_{xx} и $\sigma_{xx}-\sigma_{yy}$ в области температуры структурного фазового перехода в кристаллах типа арсената и ванадата тулия. Изучены особенности температурного поведения пьезооптический κ_{66} и упругооптической P_{66} постоянных кристаллов типа $TbVO_4$. Выяснены механизмы и исследованы температурные зависимости ионных вкладов в эффект Фарадея для кристаллов с различной структурой ян-теллеровски активных электронных уровней.

Ключові слова: ян-теллерівські кристали, структурні фазові переходи, магнітооптичний ефект, іонні внески, крмерсівські іони.

А В 33.401
АВ 33.401

Підписано до друку 02.ІІ.95. Формат 60x84/16. НапІр друк. № І.
Друк. офсетн. Умовн. друк. арк. І, 5. Умовн. фарб. відб. І, 5.
Обл. вид. арк. І; 6. Тираж 100. Зам. 274.

Машинно-офсетна лабораторія Львівського держуніверситету
Ім. І. Френка. 290602 Львів, вул. Університетська, І.