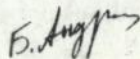


МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ УКРАЇНИ
ЛЬВІВСЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ УНІВЕРСИТЕТ ІМ. І. ФРАНКА

На правах рукопису

АНДРІЄВСЬКИЙ
Богдан Вікторович



УДК 535.39; 535.215; 535.55

**ОПТИКО-ЕЛЕКТРОННІ СПЕКТРИ КРИСТАЛІВ З ФАЗОВИМИ
ПЕРЕХОДАМИ В ОБЛАСТЯХ ПРОЗОРОСТІ ТА
ФУНДАМЕНТАЛЬНОГО ПОГЛИНАННЯ**

спеціальність - 01.04.10 (Фізика напівпровідників і діелектриків)

А В Т О Р Е Ф Е Р А Т
дисертації на здобуття наукового ступеня
доктора фізико-математичних наук

Львів - 1996



00344138 (N)

21.0315.59
37.226
Дисертацією є рукопис.

Робота виконана на кафедрі

Львівського державного університету ім. Івана Франка.

Науковий консультант: доктор фізико-математичних наук
професор Романюк Микола ОлексійовичОфіційні опоненти: доктор фізико-математичних наук,
професор Охріменко Борис Андрійович
доктор фізико-математичних наук,
професор Носенко Анатолій Єрофійович
доктор фізико-математичних наук,
ст. н. сп. Левицький Роман Романович

Провідна організація: Інститут фізики НАН України

Захист відбудеться " 6 " тисстопада 1996 р. о 15¹⁵ год. на засіданні спеціалізованої вченої ради по захисту дисертацій на здобуття наукового ступеня доктора фізико-математичних наук (Д 04.04.08) при Львівському державному університеті ім. Івана Франка за адресою: 290005, м.Львів, вул.Драгоманова, 50.

З дисертацією можна ознайомитися в науковій бібліотеці Львівського університету (м.Львів, вул. Драгоманова, 5).

Автореферат розісланий " 1 " гесовня 1996 р.Вчений секретар спеціалізованої
вченої ради, доктор фізико-
математичних наук, професорЛ. Блажівський Л.Ф.Блажівський

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність теми. Незважаючи на багатий емпіричний матеріал щодо електронних властивостей структурно нестабільних кристалів, залишається актуальною проблема зв'язку електронної підсистеми з фазовими переходами (ФП). Оптичні електронні властивості кристалів з ФП у спектральній області прозорості, зокрема дисперсія показників заломлення та їх температурні зміни, висвітлені в науковій літературі досить широко, однак дисперсії показників заломлення обговорювалися тільки на емпіричному рівні і майже не використовувалися для кількісної характеристики їх електронних чи фононних підсистем. Можливості дисперсійного аналізу частотних залежностей показників заломлення та двозаломлення в області прозорості для одержання певної інформації про первинний спектр фундаментального поглинання майже не використовувалися. Температурні залежності показників заломлення подавалися звичайно для окремих довжин хвиль світла та інтерпретувалися виключно в рамках феноменологічної теорії ФП в кристалах як спонтанні параметричні ефекти.

Відомі експериментальні труднощі оптико-спектральних вимірювань у вакуумній ультрафіолетовій (ВУФ) області спектру, в якій переважно реалізуються власні електронні збудження діелектричних кристалів, стримують їх ефективне використання для дослідження звичайно невеликих змін відповідних параметрів при ФП. З іншого боку, з оптичними характеристиками в області фундаментального поглинання діелектрика тісно пов'язані їх оптичні властивості в області прозорості, де застосовуються прецизійні поляризаційні методи вимірювання дисперсії показників заломлення, двозаломлення та їх температурні залежності. Із відомих дисперсійних співвідношень Крамерса-

ЛІВ ім. В. Стефаника
Ап України

Кроніга для оптичних функцій впливає, що дисперсія (частотна залежність) показника заломлення $n(\omega)$ в області прозорості діелектрика $\omega_1 < \omega < \omega_2$ зумовлюється частотною залежністю (спектром) показника поглинання $k(\omega')$ в сусідніх областях фундаментального поглинання: $0 < \omega' < \omega_1$ - область фононного та $\omega' > \omega_2$ - область електронного поглинання. Постає питання: чи можна відтворити інформацію про спектр фундаментального поглинання $k(\omega')$ діелектрика, закладену в його дисперсії показника заломлення $n(\omega)$ в області прозорості, і наскільки ефективно це можна зробити? Розробка відповідної методики математичного моделювання дала б змогу виконувати кількісний аналіз наявних частотних залежностей $n(\omega)$, проаналізувати наявні експериментальні результати з нового погляду. Особливо цікавих результатів можна чекати під час вивчення температурних та поляризаційних змін спектрів оптичних постійних діелектриків з ФП.

Дисертаційна робота присвячена дослідженню оптичних спектрів в області прозорості та фундаментального електронного поглинання низькосиметричних кристалічних діелектриків, які характеризуються ФП. Об'єктами дослідження були водневмісні сегнетоелектрики групи тригліцинсульфату (ТГС), $(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH})_3 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$ та сегнетової солі (СС), $\text{KNaC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, які можна вважати модельними за об'ємом наявної допоміжної інформації, структурно нестабільні кристали зі складними комплексами $((\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH})_2 \cdot \text{HNO}_3, \text{KH}_2\text{PO}_4, \text{K}_2\text{SO}_4, \text{LiKSO}_4, (\text{NH}_4)_2\text{SbF}_5)$, кристали з інверсією знаку двозаломлення $(\text{K}_2\text{SO}_4, \text{LiKSO}_4, (\text{C}_6\text{H}_4)\text{COONCOOK}, (\text{K}_2\text{Ca}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O})$ та структурно нестійкі матеріали на основі вуглецю.

Мета та основні завдання роботи. Метою роботи були комплексні дослідження оптичних спектрів структурно нестабільних

кристалічних діелектриків та кристалів з інверсією знаку двозаломлення в областях прозорості та фундаментального поглинання та їх змін при ФП. Досягнення цієї мети планувалось шляхом вирішення таких основних завдань:

- 1) вивчити оптичні властивості досліджуваних кристалічних діелектриків шляхом вимірювання їх спектрів фундаментального відбивання, довгохвильового поглинання, теоретичних розрахунків електронної енергетичної структури та математичного моделювання спектрів показника поглинання на підставі дисперсії показників заломлення в області прозорості;
- 2) дослідити анізотропію та температурні залежності оптичних спектрів в області фундаментального поглинання на підставі прецизійних дисперсійних та температурних залежностей показників заломлення та двозаломлення в області прозорості досліджуваних кристалів.

Наукова новизна. Уперше досліджено низку структурно нестабільних кристалічних діелектриків методами оптичної спектроскопії дзеркального відбивання та поглинання випромінювання у ВУФ області спектра, спектральної рефрактометрії в області прозорості та з допомогою теоретичних розрахунків електронної енергетичної структури і одержано на цій підставі нові результати щодо електронної підсистеми досліджуваних об'єктів:

- досліджено спектри оптичних постійних низки кристалічних діелектриків в області фундаментальних електронних збуджень 3...22 еВ, в'яснено походження структури цих спектрів та природу довгохвильових країв поглинання;
- досліджено прояви ФП кристалів ТГС та СС в оптичних спектрах фундаментального відбивання (6...22 еВ);

- досліджено оптичні спектри у ВУФ області (6...22 eV) X-опромінених кристалів ТГС та СС;
- на підставі спектрів поглинання в області довгохвильового краю досліджено температурну еволюцію електрон-фононої взаємодії в кристалах K_2SO_4 та $(NH_4)_2SbF_5$ в широкій області температур, що включає фазові переходи;
- розраховано електронні зонні структури та оптичні або фотоелектронні спектри монокристалів K_2SO_4 та K_2SeO_4 .

Уперше здійснено математичне моделювання спектра фундаментального поглинання діелектрика $k(\omega')$ за його спектром (дисперсією) показника заломлення $n(\omega)$ в області прозорості на підставі інтегрального рівняння Крамерса-Кроніга. Застосування цієї методики до досліджуваних кристалів дозволило одержати нові результати:

- виявлено неспівпадіння екстремумів температурних залежностей показників поглинання для електронних та фононних оптичних переходів в області сегнетоеластичного ФП кристала K_2SO_4 ($T_C=860$ К);
- досліджено прояви додаткових механізмів формування дисперсії показника заломлення в області прозорості кристала ТГС;
- запропоновано аналітичне обґрунтування наявності одної та двох спектральних точок інверсії знаку двозаломлення в області прозорості кристалічних діелектриків.

Теоретична та практична цінність. Результати виконаних досліджень показали перспективність комплексних оптико-спектральних досліджень кристалів в областях прозорості та фундаментального електронного поглинання.

Теоретична цінність роботи полягає:

- у розрахунках електронних зонних структур монокристалів K_2SO_4 та K_2SeO_4 ;
- у виявленні неспівпадіння екстремумів температурних залежностей показників поглинання, які відповідають електронним та фононним збудженням в області сегнетоеластичного ФП кристала K_2SO_4 ($T_c=860$ K);
- у розробці методики виявлення на основі дисперсійного аналізу частотної залежності показника заломлення $n(\omega)$ в області прозорості додаткових механізмів формування дисперсії $n(\omega)$ та зв'язаних з ними електрон-електронної або електрон-фононної взаємодій;
- в аналітичному обґрунтуванні спектральних точок інверсії знаку двозаломлення анізотропних діелектриків.

Практична цінність полягає:

- в обґрунтуванні математичного моделювання спектра показника поглинання діелектрика в області $\omega \geq \omega_2$ (ω_2 - частота краю смуги фундаментального поглинання) на підставі наявного спектра показника заломлення в області його прозорості $\omega \leq \omega_2$ та у розробці відповідної методики;
- у розробці програмного забезпечення для розрахунків із співвідношень Крамерса-Кроніґа поляризованих спектрів оптичних постійних кристалів на підставі частково-поляризованих спектрів дзеркального відбивання при ковзному падінні світла з урахуванням шорсткості поверхні зразка;
- у знаходженні оптичних функцій низки структурно нестабільних кристалічних діелектриків в широкій області фундаментального електронного поглинання та їх змін при ФП;

- у розробці методики вимірювання температурних змін показника заломлення та товщини прозорих матеріалів в одному оптико-інтерференційному експерименті.

З темою дисертаційної роботи пов'язані прикладні наукові дослідження за проектами 07.01.06/072-92 ДКНТ України, Фе-056Б та ІФО-14 Міносвіти України.

Основні положення, що виносяться на захист

1. Походження розрахованих електронних зон кристалів K_2SO_4 та K_2SeO_4 : верхні валентні зони формуються, в основному електронними станами 2s, 2p кисню і 3s, 3p сірки та 4s, 4p селену. Електронні 5s стани калію відіграють вагомійшу роль у формуванні нижньої зони провідності K_2SO_4 ніж K_2SeO_4 .
2. Особливості краю фундаментального поглинання кристала K_2SO_4 в області 295...1000 К: максимальні значення температурної похідної положення краю $|d\omega_K/dT|$ поблизу температури ФП 1-го роду ($T_C=860$ К) та кореляція анізотропії параметра електрон-фононної взаємодії та коефіцієнта лінійного розширення. Температурні області максимальних змін показників електронного ($\omega'=8...17$ еВ) та фононного ($\omega'=0,2$ еВ) поглинання під час ФП не співпадають.
3. Фундаментальне поглинання кристала ТГС в області 5,5...8 еВ зумовлюється молекулярно-екситонними збудженнями переважно в гліцинових комплексах. Правило сум сил одноелектронних віртуальних осциляторів для кристалів ТГС та СС не виконується, що свідчить про суттєву міжелектронну взаємодію.
4. На формування дисперсії показників заломлення кристала ТГС в області прозорості (0,9...5,3 еВ) помітно впливають загасання електронних збуджень та просторова дисперсія.

5. Якісне та кількісне обґрунтування явища спектральної інверсії знаку двозаломлення в області прозорості кристалів особливостями спектрів фундаментального електронного та фононного дихроїзму.
6. Обґрунтування методики математичного моделювання спектра показника фундаментального поглинання (або дихроїзму) діелектрика на основі його дисперсії показника заломлення (або двозаломлення) в області прозорості шляхом розв'язування інтегрального рівняння Крамерса-Кроніга.
7. Обґрунтування оригінальних оптичних методик: одночасного рефрактометричного та дилатометричного дослідження прозорих матеріалів оптико-інтерференційним методом, вимірювання дисперсії показника заломлення та товщини плоскопаралельних пластинок, розрахунку оптичних функцій кристалів за спектрами дзеркального відбивання частково поляризованого випромінювання при ковзному падінні з урахуванням впливу шорсткості поверхні зразка.

Апробація роботи. Основні положення та результати дисертаційної роботи доповідались та обговорювалися на 4 Міжнародній конференції із сегнетоелектриків (СРСР, Ленінград, 1977), 1 Всесоюзному семінарі із сегнетоеластиків (Калінін, 1978), 5, 6, 7, 8, 9 Всесоюзних конференціях із спектроскопії ВУФ та взаємодії випромінювання з речовиною (Ленінград, 1978; Москва, 1982; Езернієки-Рига, 1986; Іркутськ, 1989; Томськ, 1991), 9 Всесоюзній конференції із сегнетоелектриків (Ростов-на-Дону, 1979), Всесоюзному семінарі "Оптика анізотропних середовищ" (Москва, 1985), 4 Всесоюзній школі-семінарі із сегнетоеластиків (Дніпропетровськ, 1988), 1 радянсько-польському, 2 та 3 українсько-польських симпозіумах із фізики сегнетоелектриків і споріднених матеріалів (Україна, Львів,

1990; Польща, Пшесека-Вроцлав 1992; Україна, В.Ремети-Ужгород, 1994), 5 Міжнародній конференції з електронної спектроскопії (Україна, Київ, 1993), Міжнародному симпозиумі SPIE "Оптична діагностика матеріалів і приладів опто-, мікро- та квантової електроніки (Україна, Київ, 1995), Всеукраїнській конференції присвяченій 150-річчю з дня народження Івана Пулюя (Львів, 1995).

Публікації. За матеріалами дисертації опубліковано 67 друкованих праць.

Участь автора в одержанні наукових результатів, викладених у дисертації. В поданій до захисту роботі, а також у статтях у співавторстві дисертантові належить ініціатива у розробці методик дисперсійного аналізу спектрів оптичних постійних діелектриків, постановка задачі, мета дослідження, основні результати та висновки, наведені в дослідженні. Частина комп'ютерних розрахунків з роботи автор виконав в Інституті фізичної оптики Міносвіти України (м. Львів).

Структура та обсяг. Дисертаційна робота складається із вступу, 6 основних розділів та висновків. Робота містить 269 сторінок друкованого тексту, 114 рисунків, 11 таблиць та список цитованої літератури з 378 найменувань. Загальний обсяг дисертації - 370 сторінок.

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

У вступі дається обґрунтування актуальності теми, сформульовано мету роботи, її наукову новизну та практичну цінність і наведені основні положення, що виносяться на захист.

У першому розділі описано експериментальні методики з оригінальним виконанням, які використовувалися для проведення основних досліджень. Зокрема, розроблено методику

одержання дисперсії показника заломлення та товщини тонких прозорих пластинок (плівок) на основі вимірювання тільки довжин хвиль екстремумів в спектрах інтерференційного відбивання або пропускання при двох кутах падіння світла.

Для вимірювань оптичних спектрів у ВУФ області $\omega > 6$ еВ використано спектрограф типу ДФС-5 та лайманівський розряд у кварцовому капілярі як джерело неперервного випромінювання. Вимірювання в області спектра $1,5 < \omega < 6$ еВ виконували на базі спектрального комплексу КСВУ-23 та спектрофотометра СФ-16. Вимірювання коефіцієнтів відбивання виконували для кута падіння світла на кристал $\varphi = 70^\circ$, близького до кута Брюстера, що дозволило одержати високу ступінь поляризації в спектрах. Розроблено комп'ютерну програму розрахунків оптичних функцій кристалів методом Крамерса-Кроніга із спектрів відбивання частково-поляризованого випромінювання для ковзного падіння. У відповідності із скалярною теорією розсіяння світла (Beckmann, 1963) враховано спектрально залежний вплив шорсткості активної поверхні на коефіцієнт дзеркального відбивання зразків.

Для одержання температурних залежностей показників заломлення та геометричної товщини зразків в одному досліді запропоновано та реалізовано оригінальний оптико-інтерференційний метод вимірювання температурних залежностей оптичних різниць ходу променів через зразок у двох геометріях експерименту.

Реалізовано методики УФ-фотоелектронної спектроскопії ($h\omega = 10,0$ еВ), термостимульованої екзоелектронної емісії, термовисвічування та мас-спектроскопії на основі оригінальної високовакуумної камери.

У другому розділі наведені результати досліджень спектрів відбивання та поглинання кристалів групи ТГС, СС, KH_2PO_4 , $(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH})_2\cdot\text{HNO}_3$, сингеніту $(\text{K}_2\text{Ca}(\text{SO}_4)_2\cdot\text{H}_2\text{O})$ та біфталату калію $((\text{C}_6\text{H}_4)\text{COOHCOOK})$ в області 0.5...22 еВ.

На підставі вимірювань спектрів відбивання, фотоелектронної емісії та поляризованого поглинання кристалів ТГС, тригліцинфторберилату (ТГФБ), гліцину та шляхом порівняння з теоретичними розрахунками електронної структури молекули гліцину (Тищенко, 1975), комплексів SO_4^{2-} (Bishop, 1966), BeF_4^{2-} (Щеголев, 1973) зроблено висновок про слабкий молекулярний зв'язок між гліциновими та даними тетраедричними комплексами. Оптичні переходи гліцину типу $n \rightarrow \pi^*$ (4,3; 7,7 еВ), $n \rightarrow \sigma^*$ (7,4; 8,8 еВ) виявляються в оптичних спектрах кристалів ТГС та ТГФБ у вигляді молекулярних екситонів (6,4; 7,3; 8,1; 9,0 еВ) (рис. 1,2). Перші теоретично розраховані оптичні переходи тетраедричних комплексів SO_4^{2-} (9-10 еВ) та BeF_4^{2-} (13,6 еВ) виявляються в спектрі ТГС в області $\omega > 10$ еВ, та в спектрі ТГФБ - в області $\omega > 13$ еВ (рис. 1).

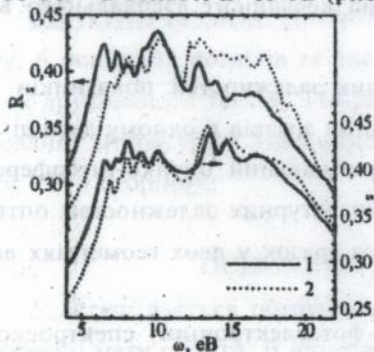


Рис. 1. Спектри s-компоненти коефіцієнта відбивання $R_s(\omega)$ кристалів ТГС (ліва шкала) і ТГФБ (права шкала) для $E\parallel X$ (1) та $E\parallel Y$ (2) при температурі 20 °С.

На підставі порівняння функції ефективного числа електронів $N_{\text{еф}}(\omega)$ кристалів ТГС та СС із відповідними числами валентних електронів та аналізу оптичних функцій $\epsilon_{\text{оef}}(\omega)$,

$-\text{Im}\epsilon^{-1}(\omega)$, $n(\omega)$ виявлено невиконання правила сум сил одноелектронних віртуальних осциляторів (Тауц, 1967), що може свідчити про їхню взаємодію (Ксендзов, 1976).

Спектри відбивання $R(\omega)$ вимірювалися у різних фазах кристалів ТГС та СС. Для кристалів ТГС ($T_c=49^\circ\text{C}$) - при температурах 20 і 80°C , а для СС ($T_c=24^\circ\text{C}$) - при 15 і 30°C . Відповідні температурні зміни $R(\omega)$ залежать від поляризації світла і в цілому по спектру не перевищують 10%. Під час переходу з параелектричної в сегнетоелектричну фазу ТГС для поляризації $E\parallel X$ спостерігаються низькоенергетичні зсуви максимумів $R(\omega)$ на величини $\sim 0,1$ еВ в області 6...8 еВ та високоенергетичні зсуви до 0,4 еВ в області $\omega > 10$ еВ.

Виміряно спектри $R(\omega)$ X-опромінених кристалів ТГС та СС, для яких спостерігається радіаційне зменшення температури ФП (Пешиков, 1972). Збільшення $R(\omega)$ кристала ТГС в області 7 еВ пов'язується з утворенням нових електронних станів. Їх поява спричиняє, ймовірно, екранування диполь-дипольної взаємодії, пов'язаної із сегнетоелектричним упорядкуванням ТГС.

Поглинання світла кристалами ТГС та ТГФБ в області 0,4... 0,9 еВ ($\alpha \leq 10^3 \text{ см}^{-1}$) віднесено до збудження обертонів та складових частот внутрішніх коливань гліцинових комплексів. Виміряні спектри майже не змінюються під час переходу з пара- в сегнетоелектричну фазу кристалів за винятком низькоенергетичного зсуву структури на 0,005 еВ, який можна пов'язувати зі збільшенням міжмолекулярної взаємодії (Шманько, 1969).

У *третьому розділі* описано результати досліджень оптичних спектрів сегнетоеластичного кристала K_2SO_4 та електронної зонної структури кристалів K_2SO_4 та K_2SeO_4 .

Виявлено, що у відповідності з формулою Урбаха для крайового фундаментального поглинання кристала K_2SO_4 характерна сильна електрон-фононна взаємодія (ЕФВ), константа σ_0 якої залежить від діапазона температур та від поляризації світла ($\sigma_0=0,2\dots0,7$). В околі температури ФП ($T_c=860$ К) спостерігається максимальна ЕФВ ($\sigma_0\approx 0,2$). Вперше виявлено кореляцію анізотропії константи ЕФВ, $\sigma_0^{(y)} > \sigma_0^{(x)} > \sigma_0^{(z)}$, та температурних змін лінійного розширення, $\frac{\Delta l_y}{l_y} < \frac{\Delta l_x}{l_x} < \frac{\Delta l_z}{l_z}$. В області температури Кюрі $T_c=860$ К кристала K_2SO_4 спостерігається характерне для ФП 1-го роду майже стрибкоподібне зменшення значення енергії краю поглинання ω_K (рис. 2).

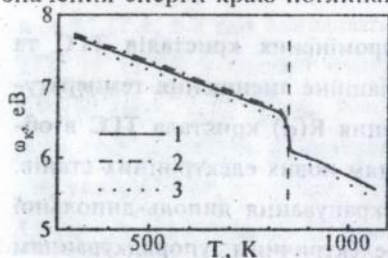


Рис. 2. Температурні залежності положення довгохвильового краю $\omega_K(T)$ спектра поглинання кристала K_2SO_4 на рівні коефіцієнта поглинання $\alpha=100$ cm^{-1} : 1 - $E\parallel X$ (1), 2 - $E\parallel Y$, 3 - $E\parallel Z$.

Виконані теоретичні, самоузгоджені розрахунки зонної енергетичної структури кристалів K_2SO_4 та K_2SeO_4 методами ПСХ (приєднаних сферичних хвиль) та ЛКАО. Виявилось, що валентна зона (в.з.) кристала K_2SO_4 між енергіями -20 та -24 еВ генетично походить з 2s O орбіталей і має ширину 1,1 еВ. 2p O зони розділені на три широкі ділянки, -0,5...-3,2 еВ, -7...-8 еВ та -14...-16 еВ, з ширинами, відповідно, 1,2, 2,0 та 2,4 еВ. Однак, до трьох верхніх підзон в.з. суттєво підмішані 3p S стани, а до 2s O зони - 3s S стани. Зони провідності (з.п.) сформовані переважно 5s K станами, гібридизованими з антизв'язуючими 2p O станами (рис. 3). Розрахована енергія прямої забороненої

щілини між в.з. та з.п. становить 8,1 еВ, а непрямой щілини - 7,95 еВ (експериментальне значення, отримане методом фото-провідності, дорівнює 9,6 еВ).

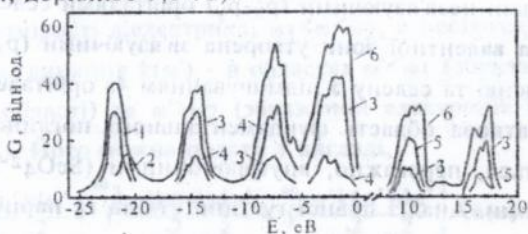


Рис. 3. Енергетична залежність парціальних та повної (б) густин електронних станів G кристала K_2SO_4 . 1 - 2s O; 2 - 3s S; 3 - 2p O; 4 - 3p S, 5 - 4s K.

Теоретично розрахована в.з. характеризується дуже незначною дисперсією енергії в k -просторі, крім ділянок в області центру зони Бріллюена. Спостерігається задовільне співпадіння (до 1-2 еВ) між розрахованим та експериментальним поляризованими спектрами уявної частини комплексної діелектричної проникності $\epsilon_2(\omega')$ кристала K_2SO_4 .

Кристали K_2SeO_4 - ізоморфні кристалом K_2SO_4 , структурно нестабільні, але, на відміну від K_2SO_4 , характеризуються наявністю неспівмірної (НС) фази. Найменший міжзонний проміжок, що відповідає забороненій щілині структури β - K_2SeO_4 , зв'язаний з непрямим переходом зі стану в точці Z_1 зони Бріллюена (вершина в.з.) в стан Σ_1^- (дно з.п.). На нашу думку, цей факт може відігравати певну роль у виникненні ФП, і в тому числі в НС фазу. Розрахована енергія переходу становить 5,8 еВ, що добре узгоджується з оптичним експериментом ($6,10 \pm 0,04$ еВ) (Pasesova, 1983). Для K_2SeO_4 характерна слабка дисперсія енергії в k -просторі зони Бріллюена та відносно невелика анізотропія ефективних мас електронів. Основний вклад в

повну густину електронних станів вносять переважно ковалентні $4p \text{ Se} - 2p \text{ O}$ гібридизовані орбіталі. Найнижчі підзони з.п. сформовані незв'язуючими ($p_x - p_y$) орбіталями селену та кисню. Вершина валентної зони утворена зв'язуючими ($p_x + p_y$) орбіталями кисню та селену з підмішуванням $4s$ орбіталей калію. Отже, початкова область фундаментального поглинання K_2SeO_4 формується, переважно, внутріаніонними (SeO_4^{2-}) оптичними переходами. Аналіз повної густини станів та парціальних вкладів від різних незвідних представлень показує, що $4p$ -орбіталі селену залишаються повністю заповненими, в той час як $4s$ -орбіталі калію відіграють меншу роль у формуванні вершини в.з. Енергетичний спектр повної густини станів K_2SeO_4 добре узгоджується з експериментальними даними фотоелектронної спектроскопії (Нефедов, 1974).

Четвертий розділ присвячений математичному моделюванню спектра фундаментального поглинання діелектрика $k(\omega')$ за дисперсією його показника заломлення $n(\omega)$ в області прозорості. Задача зводиться до розв'язування інтегрального рівняння (ІР)

$$\frac{2}{\pi} \int_0^{\infty} \frac{\omega' k(\omega') d\omega'}{\omega'^2 - \omega^2} = n(\omega) - 1, \quad (1)$$

де ω' - частота (або енергія фотонів) у смузі фундаментального поглинання, а ω - в області прозорості діелектрика. Це ІР відноситься до рівнянь типу Фредгольма 1-го роду,

$$\int_a^b R(x, s) y(s) ds = f(x), \quad c \leq x \leq d, \quad (2)$$

оскільки області визначення відомої правої частини, $f=n(\omega)-1$, та невідомої підінтегральної функції, $y=k(\omega')$, не співпадають, $[ab] \neq [cd]$. В роботі проаналізовано два спеціальні методи розв'я-

зування таких IP: метод регуляризації (Тихонов, 1963) та метод сингулярного розкладу матриці (Малышев, 1991).

У рівнянні (1) дисперсія показника заломлення $n(\omega)$ задана в області прозорості діелектрика, $\omega_1 < \omega < \omega_2$, а невідомий спектр показника поглинання $k(\omega')$ - в областях $\omega' < \omega_1$ (збудження фононів в ІЧ області) та $\omega' > \omega_2$ (збудження електронів в УФ та ВУФ області). Його можна подати у вигляді,

$$\frac{2}{\pi} \left(\int_0^{\omega_1} \frac{\omega' k(\omega') d\omega'}{\omega'^2 - \omega^2} + \int_{\omega_2}^{\omega_3} \frac{\omega' k(\omega') d\omega'}{\omega'^2 - \omega^2} + \int_{\omega_3}^{\infty} \frac{\omega' k(\omega') d\omega'}{\omega'^2 - \omega^2} \right) = n(\omega) - 1, \quad (3)$$

оскільки для діелектрика показник поглинання в області прозорості $[\omega_1, \omega_2]$ рівний нулю. У розрахунках енергію ω_3 прирівнювали до 50 еВ. Ця енергія фотонів повністю перебиває оптичні переходи валентних електронів в найнижчу зону провідності, які в основному формують дисперсію показника заломлення в області прозорості майже усіх діелектриків. В області $\omega' > \omega_3$ показник поглинання $k(\omega')$ апроксимувався відомою спадаючою степеневою залежністю. Перший інтеграл в IP (3) дає вклад в дисперсію $n(\omega)$ від фононної підсистеми діелектрика, а другий - від його електронної підсистеми. Вклад електронних збуджень в дисперсію $n(\omega)$ значно перевищує відповідний вклад від фононної частини фундаментального спектра, бо енергетична область електронного спектра (20...40 еВ) на два порядки перевищує область фононного спектра (0...0,4 еВ), а величина порівнювальних показників поглинання - одного порядку. Враховуючи останнє зауваження, для адекватного (експериментальній точності визначення показника заломлення $\delta n = 10^{-4}$) опису дисперсії $n(\omega)$ співвідношенням (3) область інтегрування $[\omega_2, \omega_3]$ необхідно розбити на достатньо велику кількість N_e ділянок (в нашому випадку $N_e = 37$) з різними значеннями показ-

ника поглинання $k(\omega'_j)$ $j=2\dots N_e+1$, а залежність $k(\omega')$ в області $[0, \omega_1]$ достатньо замінити одним значенням $k(\omega_0)$, де ω_0 відповідає середині області коливного спектра досліджуваного діелектрика. Отже, IP (3) подавали у вигляді системи $N=N_e+1=38$ лінійних рівнянь з N невідомими $k(\omega'_j)$ ($j=1, 2, \dots, N$) і розв'язували її методом сингулярного розкладу відповідної матриці (Малышев, 1991).

Для оцінки ступеня однозначності запропонованої методики виконано її випробування шляхом дослідження впливу точності задання значень показника заломлення $n(\omega_j)$ на відтворення показника поглинання $k(\omega')$. Коли права частина IP (3) обчислювалася прямим інтегруванням тестового спектра $k_t(\omega')$, заданого в області 8...25 еВ, то похибка його відтворення при розв'язуванні IP (3) не перевищувала 3% в області 8...15 еВ та 15% в області 15...25 еВ. Наступне обмеження точності задання правої частини IP (3) значенням $\delta n=10^{-4}$ (експериментальна точність визначення $n(\omega)$) та звуження області визначення $n(\omega)$ з 1...8 еВ до 1...5 еВ збільшує похибку визначення $k(\omega')$ до 25% в області 8...12 еВ та до 50% в області 12...20 еВ. Отже, ступінь адекватного відтворення (моделювання) спектра $k(\omega')$ зменшується з віддаленням частоти ω' від області визначення $n(\omega)$. На рис. 4 наведені спектри поглинання кристала КІ, які ілюструють ефективність розробленої методики.

На підставі IP (1) одержано аналогічне IP для математичного моделювання спектра фундаментального дихроїзму $\Delta k(\omega')$ кристалічного діелектрика за його дисперсією двозаломлення $\Delta n(\omega)$ в області прозорості:

$$\frac{2}{\pi} \int_0^{\infty} \frac{\omega' \Delta k(\omega') d\omega'}{\omega'^2 - \omega^2} = \Delta n(\omega) \quad (4)$$

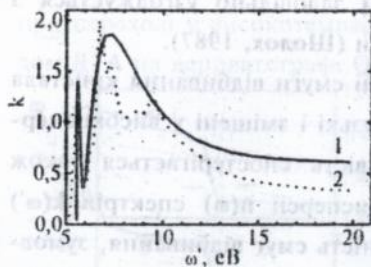


Рис. 4. Спектри показника поглинання $k(\omega')$ кристала КЖ: 1 - розрахований на основі його дисперсії показника заломлення $n(\omega)$ (Li, 1976); 2 - експериментально виміряний при температурі 10 К (Teegarden, 1966).

У п'ятому розділі наведені результати досліджень із використанням методики, викладеної в четвертому розділі.

На прикладі кристалів K_2SO_4 продемонстровано розрахунок спектра слабого поглинання діелектрика $k(\omega)$ за дисперсією показника заломлення $n(\omega)$ в області його прозорості. Ідея такого розрахунку пов'язана з тим, що смуги поглинання $k(\omega)$ матеріалу в області його прозорості впливають на хід спектральної залежності показника заломлення $n(\omega)$ у відповідності до співвідношення (1). Однак, на експериментальних залежностях $n(\omega)$ прозорих матеріалів часто важко помітити невеликі аномалії, які можна було б пов'язувати зі смугами незначного поглинання світла. Тому в першому наближенні можна вважати, що в області прозорості твердого тіла $\omega_1 < \omega < \omega_2$ поглинання світла відсутнє, $k(\omega) = 0$. Далі розраховується спектр фундаментального поглинання $k(\omega')$ в межах $0 < \omega' < \omega_1$ та $\omega_2 < \omega' < \infty$, користуючись методикою, описаною в четвертому розділі роботи. Підстановка розв'язку $k(\omega')$ в початкове співвідношення Крамерса-Кроніга дасть дисперсію показника заломлення $n_c(\omega)$, сформовану тільки областями фундаментального поглинання. В різниці ж дисперсій $\Delta n(\omega) = n(\omega) - n_c(\omega)$ закладено не враховане в першому наближенні поглинання $\Delta k(\omega)$ світла в області прозорості матеріалу $\omega_1 < \omega < \omega_2$. Розрахований таким чином спектр відносного

поглинання $\Delta k(\omega)$ кристала K_2SO_4 задовільно узгоджується з експериментальними дослідженнями (Шолох, 1987).

У порівнянні з K_2SO_4 характерні смуги відбивання кристала $LiKSO_4$ в області 8...22 еВ більш вузькі і зміщені у високоенергетичну область. Остання особливість спостерігається також при порівнянні розрахованих з дисперсії $n(\omega)$ спектрів $k(\omega')$ обох кристалів. Більша відокремленість смуг відбивання, зумовлених групами SO_4^{2-} , та менша температура плавлення $LiKSO_4$ (998 К) у порівнянні з K_2SO_4 (1340 К) свідчить про слабші внутрікристалічні зв'язки комплексів SO_4^{2-} в $LiKSO_4$ ніж в K_2SO_4 . Остання обставина сприяє ймовірнішим температурно стимульованим змінам структури $LiKSO_4$ і узгоджується з більшим числом ФП в $LiKSO_4$ ніж в K_2SO_4 .

На основі вимірених дисперсій $n(\omega)$ та $\Delta n(\omega)$ кристалів K_2SO_4 для різних температур в області ФП ($T_c=860$ К) виконано математичне моделювання спектрів $k(\omega')$ та $\Delta k(\omega')$ і досліджені температурні залежності показників поглинання для фіксованих частот $k(T)_{\omega'}$ (ω'_e1 , ω'_e2 , ω'_e3 - частоти на низькоенергетичному схилі, у центрі та на високоенергетичному схилі смуги електронного поглинання; $\omega'_\phi=0,2$ еВ - частота середини фононного спектру) та цих частот для фіксованих показників поглинання $\omega'(T)_k$. Температурні залежності параметрів ω'_e1 , ω'_e2 , ω'_e3 (рис. 5) та k_{e1} (рис. 6) якісно відповідають характерові температурної залежності експериментально виміряного положення краю фундаментального поглинання (рис. 2). В районі температури T_c на залежностях електронних параметрів спостерігається аномалія на зразок "сходинки", а на залежності $k_\phi(T)$ - аномалія на зразок "мінімуму" (рис. 6). Остання особливість може пояснюватися різким охолодженням кристала в точці T_c

при переході у високотемпературну фазу, яку ми виявили методом ДТА на дериватографі Q-1500 в окремому експерименті.

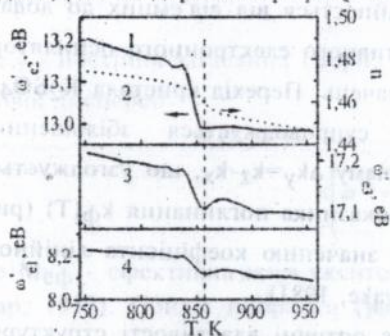


Рис. 5. Температурні залежності показника заломлення $n_z(T)$ для $\omega=3$ еВ (2) та характеристичних енергій ω' (1,3,4) для сталого рівня показника поглинання K_2SO_4 .

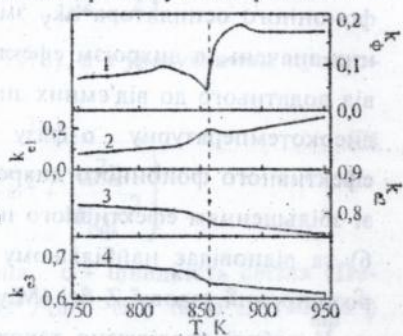


Рис. 6. Температурні залежності показників поглинання $k_z(T)$ для характеристичних енергій K_2SO_4 : 1 - $\omega'_\Phi=0,2$ еВ; 2 - $\omega'_{e1}=8,15$ еВ; 3 - $\omega'_{e2}=13,1$ еВ; 4 - $\omega'_{e3}=17,15$ еВ.

Максимальні значення температурних похідних досліджуваних параметрів для електронної підсистеми зареєстровані при дещо нижчих температурах, ніж для фононої (рис. 5,6). Перелічені особливості свідчать, мабуть, про температурне неспівпадиння змін електронної та фононої підсистем кристала K_2SO_4 в області ФП. Порушення монотонності в температурних залежностях параметрів спектрів поглинання спостерігається в досить великому районі поблизу T_c ($\Delta T \sim 50$ К) (рис. 5,6) і може бути пов'язане з виникненням кластерів упорядкованої фази в області $T \geq T_c$ або з флуктуаціями спонтанної деформації в області $T \leq T_c$ (Александров, 1993).

Розрахунки фундаментального дихроїзму $\Delta k_y(\omega')$ на основі спектрів двозаломлення $\Delta n_y(\omega)$ кристала K_2SO_4 виявили складну (немонотонну) температурну поведінку спектрів $\Delta k_y(\omega')$ в

електронній та фононій частині збуджень. При збільшенні температури K_2SO_4 в області 295...950 К дихроїзм ефективного фононного осцилятора Δk_y змінюється від від'ємних до додатних значень, а дихроїзм ефективного електронного осцилятора від додатного до від'ємних значень. Перехід кристала K_2SO_4 у високотемпературну α -фазу супроводжується збільшенням ефективного фононного дихроїзму $\Delta k_y = k_z - k_x$, що узгоджується зі збільшенням ефективного показника поглинання $k_f(T)$ (рис. 6) та відповідає найбільшому значенню коефіцієнта лінійного розширення уздовж Z-осі (Miyake, 1981).

У роботі досліджено також оптичні властивості структурно нестабільних кристалів $(NH_4)_2SbF_5$. Зокрема на прикладі цього кристала показана неадекватність одноосциляторного опису дисперсії показника заломлення $n(\omega)$, яка виявляється у суттєвому відхиленні залежності $(n-1)^{-1} = f(\omega^2)$ від прямої лінії (рис. 7).

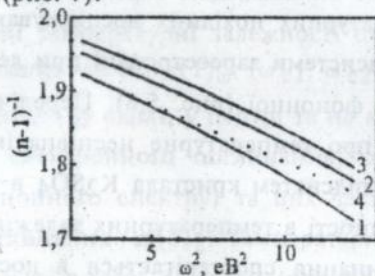


Рис. 7. Дисперсії показників заломлення $(NH_4)_2SbF_5$ при температурі 295 К у формі $(n-1)^{-1} = f(\omega^2)$: 1 - n_g ; 2 - n_m ; 3 - n_p ; 4 - одноосциляторне наближення залежності $(n_g-1)^{-1} = f(\omega^2)$.

Моделювання спектрів поглинання $k(\omega')$ кристала ТГС на підставі дисперсій показників заломлення $n(\omega)$ виявило невелику область $\Delta\omega' \sim 1$ еВ від'ємних значень на початку смуги поглинання, яку можна усунути, врахувавши просторову дисперсію 2-го порядку та/або загасання електронних збуджень. З урахуванням загасання електронних збуджень ядро IP (2) матиме вигляд

$$R(\omega, \omega') = \frac{2\omega'}{\pi \left(\omega'^2 - \omega^2 + \frac{\gamma^2 \omega^2}{\omega'^2 - \omega^2} \right)}, \quad (6)$$

де γ - постійна загасання (Бори, 1973), а з урахуванням просторової дисперсії

$$R(\omega, \omega') = \frac{2\omega'}{\pi \left(\omega'^2 - \omega^2 + \frac{\omega^2 \omega'}{M_{\text{эф}} c^2} \right)}, \quad (7)$$

де $M_{\text{эф}}$ - ефективна маса екситона, c - швидкість світла (Пекар, 1957). Обидві поправки $(\gamma\omega)^2/(\omega'^2 - \omega^2)$ та $\omega^2\omega'/(M_{\text{эф}}c^2)$

до ядра $R(\omega, \omega')$ зменшують швидкість зміни показника заломлення $dn/d\omega$. З урахуванням цих додаткових механізмів формування дисперсії показника заломлення $n(\omega)$ розрахований спектр поглинання $k(\omega')$ кристала ТГС краще узгоджується з відповідним експериментальним спектром, ніж у випадку без їх урахування (рис. 8). При цьому нев'язка (різниця) експериментальної та розрахованої дисперсій $n(\omega)$ зменшується від 0,00012 до 0,00005.

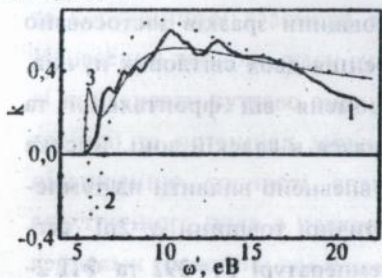


Рис. 8. Спектри фундаментального поглинання $k(\omega')$ кристала ТГС для 25°C та $E \parallel Z$: 1 - одержаний з експериментального спектра відбивання; 2 - розрахований з ІР (3); 3 - розрахований з ІР (2) з ядром (7).

Розроблена в роботі методика застосована також для вивчення походження спектральної точки інверсії знаку двозаломлення (ІЗД), $\Delta n(\omega) = 0$ в області прозорості кристалів. Показано, що одна точка ІЗД зумовлюється, переважно інверсією тільки фундаментального електронного дихроїзму $\Delta k_e(\omega') = 0$, а наявність у

деяких кристалах двох таких точок пов'язана з особливим співвідношенням між фундаментальним електронним та фононним дихроїзмом. На підставі розрахунків поляризованих спектрів поглинання $k_{x,y}(\omega')$ та $k_z(\omega')$ кристалів LiKSO_4 виявлено точку інверсії знаку дихроїзму при $\omega' \approx 9$ еВ, наявність якої узгоджується з експериментально виявленою точкою ІЗД в області $\omega \leq 4,5$ еВ для температур $T \leq 230$ К. Виявлено, що в одновісно деформованому ізотропному або анізотропному матеріалі знак анізотропії показника фундаментального поглинання i , отже, комбінованої густини електронних станів (Тауц, 1967) може змінюватися зі зміною енергії фотона, що свідчить про енергетичну залежність анізотропії густини електронних станів, окремо валентної зони та зони провідності.

У шостому розділі описано результати застосування методів оптичної інтерферометрії, фотоелектронної спектроскопії та електронної емісії для дослідження зворотних та незворотних ФП в матеріалах.

Лазерно-інтерференційну методику вимірювання температурно індукованих змін оптичної товщини зразків застосовано до кристалів $(\text{NH}_4)_2\text{SbF}_5$. Інтерференція двох світлових пучків, утворених відбиттям лазерного променя від фронтальної та тильної поверхонь зразка, реєструвалася в далекій зоні. Висока чутливість цієї методики дозволила впевнено виявити на температурних залежностях подвійної оптичної товщини $\Delta = 2nl$ сегнетоеластичий ФП 2-го роду при температурі $T_1 = 292$ та ФП 2-го роду при $T_2 = 168$ К, обчислити відповідні критичні індекси $\beta_1 = 0,38$ та $\beta_2 = 0,57$ ($\Delta \sim (T_c - T)^{2\beta}$) та інтерпретувати порівняно швидкі зміни оптичної товщини в області 120...158 К з максимумом при $T_3 = 132$ К як розмитий ФП 1-го роду (рис. 9). Виявлено, що для напрямку світла уздовж b -осі кристала в темпе-

ратурній області 110...310 К виконується співвідношення $|dn/n| \approx 0,2|dl/l|$. Це означає, що основний вклад (80%) у температурну зміну оптичної товщини для обох поляризацій світла вносять температурні зміни b -параметру елементарної комірки $(\text{NH}_4)_2\text{SbF}_5$.

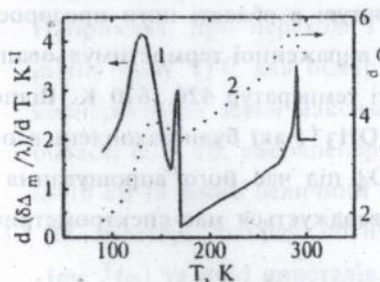


Рис. 9. Температурні залежності похідної зміни нормованої до довжини хвилі $\lambda=632,8$ нм подвійної оптичної товщини $d(\delta\Delta_m/\lambda)/dT$ для поляризації світла $E||n_m$ (1), та теплоємності C_p (2) кристала $(\text{NH}_4)_2\text{SbF}_5$.

У роботі досліджено також УФ-фотоелектронні спектри вуглецевих конденсатів, одержаних методом іонно-плазмового вакуумного напылення вуглецю. Виявлено, що термічно стимульований незворотний структурний перехід у вуглецевих конденсатах від алмазоподібної до графітоподібної структури супроводжується збільшенням різниці енергій зв'язку π - та σ -електронів та кореляційної взаємодії π -електронів одного атомного шару. Нанесення тонкого шару сульфату калію ($d \sim 500$ нм) на вуглецеві конденсати суттєво зменшує середню енергію електронів фотоемісії та потенціал зарядки відповідної поверхні. Це сприяє підвищенню точності спеціальних зондів для вимірювання електричного поля в навколосемному просторі з активними поверхнями на основі досліджених вуглецевих конденсатів.

З метою пояснення механічного розтріскування кристалів K_2SO_4 при їх нагріванні в області сегнетоеластичної фази ($T < 860$ К) досліджено термостимульовані емісійні явища методами екзоелектронної емісії, мас-спектрометрії та термогравіметрії і

виміряно температурну залежність електропровідності. Виявлено, що у вирощених з водного розчину монокристалах K_2SO_4 немає активних центрів, які проявлялися б в термостимульованих процесах екзоелектронної емісії або висвічування. Однак відповідні пасивні центри наявні, оскільки УФ-опромінення кристала при кімнатній температурі в області його прозорості $h\nu < 6,5$ еВ призводить до чітко вираженої термостимульованої екзоелектронної емісії в області температур 420...670 К. Відповідні центри зв'язані з іонами OH_3^+ , які були захоплені в основну матрицю кристала K_2SO_4 під час його вирощування з водного розчину. Останнє підтверджується мас-спектрометричними дослідженнями.

ОСНОВНІ РЕЗУЛЬТАТИ ТА ВИСНОВКИ

У роботі розроблено ряд експериментальних методик дослідження оптичних характеристик кристалів у широкій області спектру і математичних методів обробки експериментальних результатів та застосовано їх до вивчення діелектричних кристалів з ФП та інверсією знаку двозаломлення (ІЗД). Ці дані розширюють і узагальнюють можливості класичної рефрактометрії фероїків і матеріалів з ІЗД. Показано, що за спектрами показників заломлення та двозаломлення в області прозорості можна отримати важливу інформацію про спектри фундаментального поглинання і закономірності ФП в діелектриках. Основні результати роботи та висновки з них є такими.

1. Довгохвильові краї фундаментального електронного поглинання кристалів із складними комплексами мають молекулярно-екситонне походження і формуються: в кристалах ТГС та ТГФБ - гліциновою підґраткою; в кристалах дигліциніннату, $(NH_2CH_2COOH)_2 \cdot HNO_3$ - іонним комплексом NO_3^- ; в

кристалах CS - карбоксильними групами COOH та молекулами H_2O ; в кристалах K_2SO_4 та сингеніту - іонним комплексом SO_4^{2-} .

Сегнетоелектричні ФП в кристалах ТГС та CS супроводжуються невеликими змінами оптичних електронних функцій.

Наприклад, при переході з параелектричної в сегнетоелектричну фазу ТГС для поляризації $E \parallel X$ спостерігаються низькоенергетичні зсуви максимумів $R(\omega)$ на величини $\sim 0,1$ еВ в області $6 \dots 8$ еВ, високоенергетичні зсуви до $0,4$ еВ в області $\omega > 10$ еВ та зміни величини $R(\omega)$ в межах 10% .

3. На підставі аналізу оптичних функцій $N_{\text{ef}}(\omega)$, $\epsilon_{\text{оef}}(\omega)$, $-\text{Im}\epsilon^{-1}(\omega)$ та $n(\omega)$ кристалів ТГС та CS виявлено невиконання правила сум сил одноелектронних віртуальних осциляторів, що свідчить про їхню значну взаємодію.

4. Опромінення кристалів ТГС та CS X-радіацією супроводжується відносним збільшенням числових значень фундаментальних оптичних функцій в низькоенергетичній області спектра, яке пояснюється радіаційним утворенням слабкозв'язаних електронів, що можуть спричиняти екранування диполь-дипольної взаємодії, зв'язаної з упорядкуванням елементів кристалічної структури, зумовлюючи відоме зменшення температури сегнетоелектричних ФП.

5. Верхні валентні зони кристалів K_2SO_4 та K_2SeO_4 формуються, в основному, електронними станами кисню ($2p$), сірки ($3p$) та селену ($4p$). Електронні стани калію ($5s$) відіграють вагомішу роль у формуванні нижньої зони провідності K_2SO_4 ніж K_2SeO_4 . Мінімальна ширина забороненої щілини K_2SeO_4 пов'язана з непрямыми переходами, що може впливати на силу електрон-фононої взаємодії в цьому структурно нестабільному кристалі.

6. Обґрунтовано математичне моделювання спектра показника фундаментального поглинання $k(\omega')$ діелектрика за відомою його дисперсією показника заломлення в області прозорості $n(\omega)$, яке зводиться до розв'язування IP Крамерса-Кроніга методом сингулярного розкладу відповідної матриці. Наприклад; у випадку задання $n(\omega)$ в області 1...7 еВ з точністю $\delta n \sim 10^{-4}$, похибка визначення $k(\omega')$ в області 8...12 еВ становить 18-20%, а в області 12...17 еВ - 38-42%. Обґрунтовано моделювання спектра фундаментального дихроїзму кристалічного діелектрика на основі його спектра двозаломлення в області прозорості. Розроблено методику математичного моделювання спектрів слабого поглинання в області прозорості діелектрика шляхом дослідження його дисперсії показника заломлення.
7. Значна структурна нестабільність, більше число ФП та нижча температура плавлення кристала LiKSO_4 (998 К) у порівнянні з K_2SO_4 (1340 К) пояснюються відносно слабкішими внутрікристалічними зв'язками комплексів SO_4^{2-} і виявляються у високоенергетичному розширенні смуги фундаментального електронного поглинання та у більшій відокремленості максимумів відбивання.
8. Відмінність температур максимальних змін параметрів електронних та фононних оптичних збуджень кристала K_2SO_4 в області сегнетоеластичного ФП ($T_c \approx 860$ К) свідчить про послаблення кореляції температурних змін відповідних підсистем кристала в області ФП. Порушення монотонності температурних залежностей параметрів спектрів поглинання, яке спостерігається у досить великому районі навколо T_c ($\Delta T \sim 50$ К), узгоджується з виникненням кластерів упорядкованої

- фази в області $T \geq T_c$ та з флуктуаціями спонтанної деформації в області її швидкої зміни при $T \leq T_c$.
9. Для адекватного аналітичного опису експериментальної дисперсії показника заломлення $n(\omega)$ кристала ТГС в області прозорості необхідно враховувати загасання електронних збуджень та/або просторову дисперсію. Екстремальна поведінка температурної залежності параметра загасання (або просторової дисперсії) ТГС в області $10 \dots 60$ °С свідчить про збільшення електрон-фононої взаємодії та/або про появу просторової дисперсії 1-го порядку при зміні симетрії кристала $2/m \rightarrow 2$.
 10. Наявність точки ІЗД кристалів $\Delta n(\omega_j) = 0$ в області прозорості є результатом компенсації додатних та від'ємних вкладів у $\Delta n(\omega)$ від спектра фундаментального дихроїзму $\Delta k(\omega')$. Будь-яка спектральна залежність фундаментального електронного дихроїзму може зумовити тільки одну точку ІЗД в області прозорості кристала. Коли ж в області прозорості є дві точки ІЗД, то одна з них (та, що знаходиться ближче до фононої області поглинання,) зумовлюється обома спектрами електронного та фононного дихроїзму.
 11. Запропонована методика одночасного інтерференційного вимірювання температурних залежностей подвійної оптичної товщини та різниці оптичної та геометричної товщин кристала, яка дозволяє одержати прецизійні температурні залежності його показника заломлення та коефіцієнта лінійного розширення, корисні для дослідження динаміки ФП у фероїках.
 12. На основі температурних залежностей подвійної оптичної товщини $\Delta = 2nl$ кристала $(NH_4)_2SbF_5$ підтверджено сегнето-еластичний ФП 2-го роду ($T_{c1} = 292$ К) та ФП 2-го роду при

$T_{c2}=168$ К і за спонтанними приростами типу $\delta\Delta\sim(T_c-T)^{2\beta}$ розраховано відповідні критичні індекси $\beta_1=0.38$ та $\beta_2<0.57$. Порівняно великі температурні зміни подвійної оптичної товщини зразка в області 120...158 К з максимумом при $T_{c3}\approx 132$ К інтерпретовано як розмитий ФП 1-го роду.

13. Методом УФ-фотоелектронної спектроскопії встановлено, що термічно стимульований незворотний структурний перехід у вуглецевих конденсатах від алмазоподібної до графітоподібної структури супроводжується збільшенням різниці енергій зв'язку π - та σ -електронів та збільшенням кореляційної взаємодії π -електронів одного атомного шару.
14. Нанесення тонкого шару сульфату калію ($d\sim 500$ нм) на вуглецеві конденсати суттєво зменшує середню енергію електронів фотоemisії та потенціал зарядки відповідної поверхні. Це сприяє підвищенню точності спеціальних зондів для вимірювання електричного поля у навколосемному просторі з активними поверхнями на основі досліджених вуглецевих конденсатів.

ОСНОВНІ ПУБЛІКАЦІЇ ЗА МАТЕРІАЛАМИ ДИСЕРТАЦІЇ

1. Romanjuk N.A., Andriyevsky B.V., Zheludev I.S. Optical properties of the triglycine sulphate group crystals in the 5 to 22 eV region //Ferroelectrics.-1978.-V.21, No 1/2/3/4.-P.333-335.
2. Andriyevsky B.V., Romanyuk M.O., Kurlyak V.Yu. Interrelation of π - and σ -electrons of valence band in carbon condensats //J. Electron Spectr. Relat. Phenom.-1993.-V.68.-P.211-213.
3. Kityk I.V., Andriyevsky B.V., Yuvshenko V.O. Band energy calculation and optical constants of K_2SO_4 single crystals //Phys. Stat. Sol. (b).-1994.-V.182.-P.K79-K83.

4. Kityk I.V., Andriyevsky B.V. Energy band structure of K_2SeO_4 single crystals //Phys. Stat. Sol. (b).-1995.-V.188.-P.711-718.
5. Andriyevsky B., Czapla Z., Stadnyk V. Optical investigations of phase transitions in $(NH_4)_2SbF_5$ crystal //Acta Physica Polonica A.-1995.-V.87, No 3.-P.611-617.
6. Andriyevsky B.V. Reconstruction of fundamental absorption spectrum of material by the refractive index spectrum in the range of its transparency //Proceedings of SPIE.-1995.-V.2648.-P.112-117.
7. Andriyevsky B.V., Romanyuk M.O. Temperature changes determination of refractive index and thickness of material in one optical-interference experiment //Proceedings of SPIE.-1995.-V.2648.-P.251-256.
8. Kityk I.V., Kasperczyk J., Andrievskii B.V. Energy band structure of $KLiSO_4$ single crystals //Physics Letters A.- 1996.-V.216.-P.161-166.
9. Романюк Н.А., Костецкий А.М., Андриевский Б.В. Дисперсия показателя преломления и некоторые характеристики спектров поглощения кристаллов группы триглицинсульфата //ФТТ.-1977.-Т.19, № 10.-С.3095-3098.
10. Романюк Н.А., Андриевский Б.В. Оптические константы кристаллов триглицинсульфата и триглицинфторбериллата в области 4-22 эВ //Опт. и спектр.-1978.-Т.44, № 2.-С.276-280.
11. Андриевский Б.В., Романюк Н.А. Оптические свойства облученных кристаллов триглицинсульфата в области 5-22 эВ //Опт. и спектр.-1980.-Т.48, № 4.-С.785-788.
12. Романюк Н.А., Андриевский Б.В., Габа В.М. О природе спектров поглощения кристаллов группы триглицинсульфата и сегнетовой соли в области длинноволнового края фун-

- даментальной полосы //Опт. и спектр.-1981.-Т.50, № 1.-
С.126-129.
13. Определение параметров шероховатости сверхгладких поверхностей /Б.В.Андриевский, Я.В.Бурак, О.В.Лещенко, Н.А.Романюк, А.С.Сай //Заводская лаборатория.-1984.-
№ 10.-С.32-34.
 14. Определение дисперсии показателя преломления и толщины тонких пленок по спектрам отражения или пропускания /Б.В.Андриевский, В.Ф.Вахулович, В.Ю.Курляк, Н.А.Романюк //Опт. и спектр.-1988.-Т.65, №1.-С.136-140.
 15. Андриевский Б.В., Курляк В.Ю., Романюк Н.А. Поляризационно-оптические свойства кристаллов K_2SO_4 в области собственного поглощения //Изв. АН СССР, сер. физ.-1989.-
Т.53, № 7.-С.1335-1338.
 16. Спектры отражения и оптические постоянные монокристаллов сульфата калия в области 4-22 эВ /Б.В.Андриевский, В.Ю.Курляк, Н.А.Романюк, З.М.Урсул //Опт. и спектр.-1989.-Т.66, № 3.-С.623-628.
 17. Ультрафиолетовые фотоэлектронные спектры углеродных конденсатов /Б.В.Андриевский, В.Ю.Курляк, Ю.В.Косарчин, Н.А.Романюк, В.С.Цибульский, И.В.Стус //ФТТ.-1990.-Т.32, № 10.-С.3038-3042.
 18. Влияние шероховатости поверхности на оптические постоянные материалов, полученные из спектров отражения /Б.В.Андриевский, В.Ю.Курляк, Н.А.Романюк, И.В.Стус //Поверхность. Физики, химия, механика.-1991.-№ 3.-
С.146-148.
 19. Андриевский Б.В., Романюк Н.А. Температурные изменения электронных и фононных параметров монокристалла K_2SO_4

- в фундаментальных областях спектра //Опт. и спектр.-1994.- Т.76, №4.-С.605-608.
20. Андриевский Б.В., Варикаш В.М., Романюк Н.А. Оптические константы кристаллов триглицинсульфата с аланином в фундаментальной области спектра //ЖПС.-1978.-Т.29, № 4.-С.747-749.
 21. Андриевский Б.В., Романюк Н.А. Оптические характеристики кристаллов сегнетовой соли в области энергий 4-22 эВ //УФЖ.-1978.-Т.23, № 8.-С.1351-1354.
 22. Романюк Н.А., Андриевский Б.В. Оптические спектры отражения монокристаллов бифталлата калия и сингенита в области 3-22 эВ //УФЖ.-1985.-Т.30, № 2.-С.218-221.
 23. Андрієвський Б.В., Романюк М.О. Параметри спектрів крайового фундаментального поглинання при фазових переходах в кристалі $(\text{NH}_4)_2\text{SbF}_5$ //УФЖ.-1993.-Т.38, № 8.-С.1153-1156.
 24. Андрієвський Б.В., Романюк М.О. Визначення спектру поглинання світла кристалу в області прозорості за дисперсією показника заломлення //УФЖ.-1994.-Т.39, №8.- С.963-965.
 25. Андрієвський Б.В., Романюк М.О. До розрахунку фундаментального поглинання кристалу за дисперсією показника заломлення в області прозорості //УФЖ.-1995.-Т.40, №3.- С.174-176.
 26. Андрієвський Б.В., Романюк М.О., Хвищун І.О. Про визначення структури спектру фундаментального поглинання матеріалу за дисперсією показника заломлення в області прозорості //УФЖ.-1995.-Т.40, №3.-С.176-178.

27. Андрієвський Б.В. Про дегідратацію кристалів сегнетової солі //Вісник Львівського університету, сер. фізична.-1977.- № 12.-С.9-13.
28. Андриевский Б.В., Романюк Н.А. Собственное поглощение и отражение света монокристаллами диглицинитрата в электронной части спектра //Физическая электроника.- 1985.-№ 30.-С.105-108.
29. Андрієвський Б.В. Дослідження кристалів з фазовими переходами з використанням ВУФ-випромінювання //Вісник Львівського університету, сер. фізична.-1992.-№25.- С.106-109.
30. Романюк Н.А., Андриевский Б.В. О радиационной стойкости кристаллов KDP //В сб. "Диэлектрические материалы радиоэлектроники".- М.: МИРЭА, 1977.-С.143-146.
31. Романюк Н.А., Андриевский Б.В. Оптические свойства облученных кристаллов сегнетовой соли в области 4-22 эВ //В сб. "Сегнетоэлектрики и пьезоэлектрики".- Калинин: изд-во Калининского госуниверситета, 1979.-С.64-68.
32. Романюк Н.А., Урсул З.М., Габа В.М., Андриевский Б.В. Оптические свойства анизотропных кристаллов K_2SO_4 при низких температурах //В межвед. сб. "Оптика анизотропных сред".- Москва: изд-во МФТИ, 1985.-С.41-44.
33. Курляк В.Ю., Андриевский Б.В., Романюк Н.А. Край собственного поглощения и параметры электрон-фононного взаимодействия монокристаллов K_2SO_4 в области температур 300-1000 К //В. сборн. "Электронная техника".-1991. - сер. 11.-вып. 1(57).-7 с. (Депонировано в ЦНИИ "Электроника").

Андриєвський Б.В. Оптико-електронні спектри кристалів з фазовими переходами в областях прозорості і фундаментального поглинання.

Дисертація на соискание ученой степени доктора физико-математических наук по специальности 01.04.10 - физика полупроводников и диэлектриков, государственный университет им. Ивана Франко, Львов, 1996.

Защищается 67 научных работ, которые содержат экспериментальные и теоретические исследования оптических спектров кристаллических диэлектриков, характеризующихся фазовыми переходами. Разработана методика математического моделирования спектров показателей поглощения и дихроизма диэлектрика в фундаментальной области по его дисперсиям показателей преломления и двупреломления в области прозрачности. Выявлено несовпадение экстремумов температурных зависимостей показателей поглощения кристалла в области фазового перехода для различных энергий электронных возбуждений и возбуждения фононов. Установлено влияние электрон-электронных и электрон-фононных взаимодействий на формирование дисперсии показателя преломления.

Andriyevsky B.V. Optic-and-electron spectra of crystals with phase transitions in the regions of transparency and fundamental absorption. *Thesis for the Scientific Degree of Doctor of Physical and Mathematical Sciences, speciality 01.04.10 - physics of semiconductors and insulators, Ivan Franko State University, Lviv, 1996.*

Sixty seven scientific papers presenting experimental and theoretical research of optical spectra of crystalline dielectrics characterized by phase transitions are defended. A method for the mathematical modeling of absorption and dichroism indices spectra in the fundamental range on the basis of refractive and birefringence indices dispersions in the range of transparency was elaborated. Nonequality for the extrema of temperature dependences of the crystal's absorption indices in the region of phase transition for different energies of electron excitations and excitation of phonons was revealed. The influence of the electron-electron and electron-phonon interactions on the formation of refractive index dispersion was established.

Ключові слова: кристалічні діелектрики, спектри оптичних функцій, зв'язок оптичних спектрів в областях прозорості та фундаментального поглинання, фазові переходи.

АВ 35.640

Підписано до друку 11.09.96. Формат 60x84/16. Папір друк. №1.
Друк офсет. Умовн. друк. арк. 2, 3. Умовн. фарб. відб. 2, 3. Обл. - вид.
арк. 2, 5. Тираж 100. Замовлення 222.

Машинно-офсетна лабораторія Львівського держуніверситету
Ім. І. Фрашка. 290602 Львів, вул. Університетська, 1.