

**МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ  
ДЕРЖАВНИЙ ВИЩИЙ НАВЧАЛЬНИЙ ЗАКЛАД  
«УЖГОРОДСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ»**

**Л.М. СУСЛІКОВ, І.П. СТУДЕНЯК**

**ЯВИЩА ЧАСТОТНОЇ  
ТА ПРОСТОРОВОЇ ДИСПЕРСІЇ В СКЛАДНИХ  
НАПІВПРОВІДНИКОВИХ СПОЛУКАХ**

Ужгород  
2021

УДК 577.355:544.773(02.064)

С 88

**Сусліков Л.М., Студеняк І.П. Явища частотної та просторової дисперсії в складних напівпровідникових сполуках: монографія. Ужгород: Видавництво «Говерла», 2021 – 234 с. ISBN 978-617-7333-50-9**

У монографії наведено результати експериментальних досліджень дисперсії компонент тензора діелектричної проникності у відсутності та за наявності ефектів просторової дисперсії в напівпровідникових кристалах із структурою халькопіриту, кордероїту та аргіродиту в широкому спектральному інтервалі та діапазоні температур 77...300К. Розглянуто особливості впливу структури кристалів на характер прояву частотної та просторової дисперсії. З'ясовано механізм виникнення гіротропії в досліджуваних сполуках, визначено дисперсію компонент тензора гірації та проведено оцінку їх значень в досліджуваному спектральному інтервалі.

Показано, що спільний прояв ефектів частотної та просторової дисперсії обумовлює виникнення цікавих явищ, що можуть знайти практичне використання в оптоелектроніці, оптичному приладобудуванні та технічних пристроях різного функціонального призначення.

Для наукових працівників, інженерів, спеціалістів відповідного профілю.

Рекомендовано до друку Вченою радою  
ДВНЗ «Ужгородський національний університет»  
(протокол №14 від 21 листопада 2020 р. )

#### **Рецензенти:**

**Юхимчук В.О.**, доктор фіз.-мат. наук, професор, завідувач відділу оптики і спектроскопії Інституту фізики напівпровідників ім. В.Є. Лашкарьова НАН України;

**Гомоннай О.В.**, доктор фіз.-мат. наук, завідувач відділу матеріалів функціональної електроніки Інституту електронної фізики НАН України.

ISBN 978-617-7333-50-9

© Сусліков Л.М., Студеняк І.П., 2021

© Видавництво УжНУ «Говерла», 2021

## ВСТУП

Інтенсивний розвиток електроніки та її чисельних відгалужень стимулює пошук і глибоке дослідження нових перспективних матеріалів, що володіють сукупністю властивостей, які дають можливість, з одного боку, значно покращити параметри існуючих пристроїв, а з іншого, – створити елементи принципово нового типу. У зв'язку з цим вельми привабливими є багатокомпонентні напівпровідникові сполуки, потрібні та більш складні, які характеризуються великим різноманіттям та широким діапазоном змін електрофізичних та оптичних властивостей порівняно з елементарними та бінарними напівпровідниками. Серед таких сполук помітне місце займають потрібні сполуки типу  $A^I B^{III} C_2^{VI}$ ,  $A^{II} B_2^{III} C_4^{VI}$  ( $A^I$  – Cu, Ag;  $A^{II}$  – Zn, Cd, Hg;  $B^{III}$  – Ga, In, Tl;  $C^{VI}$  – S, Se, Te) із структурою халькопіриту,  $Hg_3 X_2^{VI} \Gamma_2^{VII}$  ( $X^{VI}$  – халькоген,  $\Gamma^{VII}$  – галоген) із структурою кордероїту та суперіонні провідники типу  $Cu_6 PS_5 X$  ( $X = I, Br, Cl$ ) із структурою аргіродиту. Незважаючи на наявність окремих відомостей стосовно характеристик деяких кристалів перерахованих груп сполук, відсутній єдиний систематизований підхід до трактування експериментальних результатів дослідження ефектів частотної та просторової дисперсії в даних сполуках. Цей факт унеможливорює розуміння та прогнозування цілеспрямованої зміни властивостей багатокомпонентних сполук різної кристалічної структури шляхом прикладання зовнішніх збурень, таких як зміна температури, одновісний та гідростатичний тиск, електричне або магнітне поле тощо. Єдиний науково обґрунтований підхід до пояснення явищ, що спостерігаються при взаємодії електромагнітного випромінювання оптичного діапазону з кристалічним середовищем, полягає у вивченні та аналізі зонної енергетичної структури досліджуваних сполук та її особливостей в залежності від характеру взаємодії атомів, що утворюють кристалічну ґратку.

Особливе місце займає група так званих «дефектних» сполук  $A^{II} B_2^{III} C_4^{VI}$ , що кристалізуються в структурі дефектного халькопіриту і характеризуються наявністю упорядкованої послідовності вакансій в катіонній підґратці. Поряд з яскраво вираженими напівпровідниковими

властивостями, вони володіють широкою областю прозорості, інтенсивною люмінесценцією, стійкістю до жорсткої радіації, ефектом переключення тощо. Завдяки значній ширині забороненої зони і високій фото чутливості на їхній основі можливо створення детекторів ультрафіолетового випромінювання та інших пристроїв реєстрації.

Відкритим також залишається питання з'ясування механізму трансформації оптичних властивостей при переході халькопїрит – дефектний халькопїрит та ролі упорядкованої послідовності катіонних вакансій в загальній картині зонного спектру, як електронного, так і фононного, кристалів із структурою тіогалату (симетрія  $\bar{4}$ ). Вирішення цих питань важливо для прогнозування отримання сполук із заданою сукупністю властивостей та цілеспрямованої зміни параметрів різних пристроїв.

Цікавою особливістю оптичних властивостей деяких кристалів із структурою халькопїриту є наявність так званої «ізотропної точки», тобто довжини хвилі, на якій анізотропний за природою кристал набуває ізотропних властивостей. Кристалічна структура та фізичні властивості більшості халькопїритних сполук досить добре вивчені, для деяких з них виконані розрахунки зонного спектра носіїв заряду. Разом з тим не встановлені причини, що призводять до виникнення ІТ, зв'язок її спектрального положення з параметрами зонної структури, характер спектрального зсуву ІТ при дії на кристал зовнішніх впливів, закономірності цього зміщення та їх зв'язок з трансформацією зонної структури кристала. Що стосується просторової дисперсії, то вона практично не досліджена в кристалах зі структурою халькопїрита. В результаті не встановлена природа гіротропії в даній групі сполук. Все це обумовлює необхідність проведення експериментальних досліджень ефектів частотної і просторової дисперсії діелектричної проникності халькопїритних кристалів.

Значний інтерес являють також потрійні сполуки халькогалогенідів ртуті  $\text{Hg}_3\text{X}_2\text{V}^{\text{VI}}\text{V}^{\text{VII}}$  із структурою кордероїту. Характерною особливістю цих кристалів є значне питома обертання площини поляризації світла, що проходить через кристал, яке суттєво перевищує даний параметр у відомих гіротропних кристалах кубічної симетрії. Це зумовлює

необхідність ретельного дослідження гіротропії даних сполук та з'ясування природи її виникнення в кубічних кристалах симетрії 23.

Суперіонні провідники  $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{X}$  ( $\text{X} = \text{I}, \text{Br}, \text{Cl}$ ) із структурою аргіродиту характеризуються наявністю власного структурного розупорядкування в поєднанні з іншими типами розупорядкування, що визначає їх унікальні фотоелектричні, акустооптичні, гіротропні та суперіонні властивості. Наявність різних типів розупорядкування зумовлює зміщення атомів з рівноважних позицій, що в кінцевому рахунку призводить до розмиття енергетичних зон та прояву цікавих ефектів частотної та просторової дисперсії тензора діелектричної проникності в оптичному діапазоні спектра. Тому в монографії значну увагу приділено дослідженню процесів оптичного поглинання урізних фізичних системах, що відрізняються як структурними особливостями, агрегатним станом, так і типами фазових переходів, розмірністю кристалічної ґратки тощо.

На підставі наведених аргументів структура монографії складається із вступу, шести розділів та списку використаних літературних джерел.

Перший розділ присвячений розгляду характерних особливостей кристалічної структури сполук  $\text{A}^{\text{I}}\text{B}^{\text{III}}\text{C}_2^{\text{VI}}$ ,  $\text{A}^{\text{II}}\text{B}_2^{\text{III}}\text{C}_4^{\text{VI}}$ ,  $\text{Hg}_3\text{X}_2^{\text{VI}}\text{I}_2^{\text{VII}}$  та  $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{X}$  та симетрії кристалічної ґратки. Інформація цього розділу важлива для подальшого розуміння трактовки отриманих експериментальних результатів, оскільки особливості зонної структури даних сполук зумовлені саме їх кристалічною будовою.

В другому розділі наводяться результати експериментальних досліджень оптичних властивостей кристалів із структурою халькопіриту та дефектного халькопіриту. Особливу увагу приділено кристалу  $\text{CdGa}_2\text{S}_4$ , як модельному об'єкту на прикладі якого прослідковується фундаментальна роль будови енергетичних зон кристалу при інтерпретації явищ частотної дисперсії.

В третьому розділі розглянуто особливості прояву ефектів частотної дисперсії тензора діелектричної проникності в кристалічних сполуках  $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{X}$  ( $\text{X} = \text{I}, \text{Br}, \text{Cl}$ ), вплив тиску як гідростатичного, так і одновісного, а також температури на оптико-рефрактометричні параметри кристалів  $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{X}$  ( $\text{X} = \text{I}, \text{Br}, \text{Cl}$ ).

Четвертий розділ присвячений розгляду та аналізу результатів дослідження явищ просторової дисперсії в кристалах  $A^I B^III C_2^VI$ ,  $A^{II} B_2^III C_4^VI$ ,  $Hg_3 X_2^VI \Gamma_2^{VII}$ . Аналізуються характерні особливості прояву просторової дисперсії в кристалах з лінійним двопророменезаломленням. Наводяться результати дослідження гіротропії згаданих сполук по різних кристалографічних напрямках, анізотропія компонент тензора гірації. Отримані результати аналізуються з позицій симетрії кристалічної ґратки досліджуваних сполук.

В п'ятому розділі, виходячи з отриманих результатів експериментальних досліджень оптичних властивостей згаданих сполук, розглядаються можливості практичного застосування кристалів  $A^I B^III C_2^VI$ ,  $A^{II} B_2^III C_4^VI$ , а також  $Cu_6 PS_5 X$  ( $X = I, Br, Cl$ ) в пристроях різного функціонального призначення. Зокрема розглядається природа явища спільного прояву частотної та просторової дисперсії і можливість його використання для створення вузькосмугових оптичних фільтрів. Аналізується можливість застосування кристалів  $Cu_6 PS_5 X$  ( $X = I, Br$ ) в якості оптичного реле температури.

# РОЗДІЛ 1. КРИСТАЛІЧНА СТРУКТУРА СПОЛУК З РЕШІТКОЮ ХАЛЬКОПІРИТУ, КОРДЕРОЇТУ ТА АРГІРОДИТУ

## 1.1. Кристалічна структура сполук з решіткою халькопіриту

Структура найбільш цікавих для нас сполук  $A^I B^{III} C_2^{VI}$  відноситься до типу халькопіриту (рис.1.1, б). Вона може бути розглянута як похідна від структури сфалериту бінарних аналогів  $A^{II} B^{VI}$  (рис.1.1, а). У структурі сфалериту (просторова група  $F\bar{4}3m$ ) атоми  $A^{II}$  і  $B^{VI}$  утворюють дві гранецентровані кубічні решітки (катіонну і аніонну), вставлені одна в одну і зміщені одна відносно іншої на  $1/4$  тілесної діагоналі куба. В результаті кожен атом  $A^{II}$  тетраедрично координований чотирма найближчими атомами  $B^{VI}$ . Те ж саме відноситься і до атомів  $B^{VI}$ . Структура халькопіриту отримується заміною атома  $A^{II}$  в катіонній підгратці сфалериту атомами  $A^I$  і  $B^{III}$ . Середнє число валентних електронів, що створюються катіонами, при цьому не змінюється, і тетраедрична координація атомів зберігається [1.1,1.2].

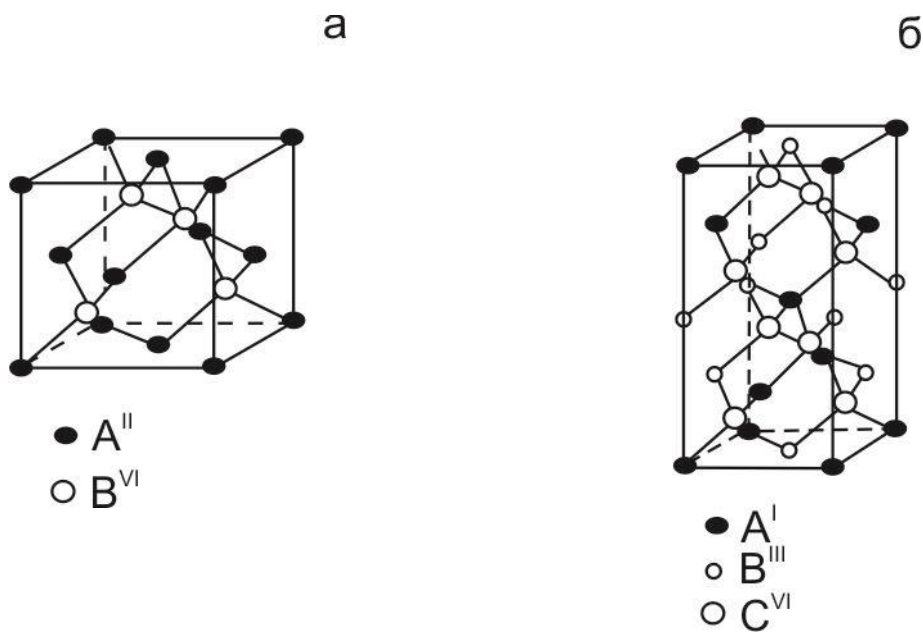


Рис. 1.1. Структура сфалерита (а) і халькопірита (б)

При випадковому розподілі катіонів  $A^I$  і  $B^{III}$  зберігається решітка сфалериту. З упорядкуванням атомів  $A^I$  і  $B^{III}$  в катіонній підгратці виникає структура халькопіриту.

Упорядкування призводить до збільшення періоду решітки вздовж однієї з чотирьох осей в два рази, так само як і вздовж діагоналей  $\langle 110 \rangle$  основи елементарної комірки [1.2,1.4]. В атомних рядах вздовж зазначених напрямків чергуються атоми  $A^I$  і  $B^{III}$  (рис. 9, б). Впорядкування призводить також до зниження симетрії від  $\bar{4}3m$  (сфалерит) до  $\bar{4}2m$  (халькопірит). Примітивна комірка халькопіриту містить 8 атомів ( $A_2^I B_2^{III} C_4^{VI}$ ) і в 4 рази більше відповідної комірки сфалериту, яка містить тільки 2 атома ( $A^{II} B^{VI}$ ). В результаті перша зона Бріллюена халькопіриту в 4 рази менше першої зони Бріллюена сфалериту. Подібним же чином з групи сполук  $A^{II} B^V$  отримується клас сполук  $A^{II} B^{IV} C_2^V$  [1.5].

Ще одна відмінність структури халькопіриту полягає в наступному. У структурі сфалериту кожен атом  $B^{IV}$  знаходиться в



центрі тетраедра, утвореного атомами  $A^{II}$ . Всі чотири зв'язки  $A^{II} - B^{VI}$  мають однакову довжину і симетрично еквівалентні, утворюючи в просторі кути  $A^{II} - B^{VI} - A^{II}$ , що дорівнюють  $109^{\circ}28'$  і є характерними для правильного тетраедра. При заміні атомів  $A^{II}$  на  $A^I$  і  $B^{III}$  в структурі можливо виділити три типи тетрадрів:  $A^I C_4^{VI}$ ,  $B^{III} C_4^{VI}$  і  $C^{VI} A_2^I B_2^{III}$ . Розміри тетрадрів  $A^I C_4^{VI}$  і  $B^{III} C_4^{VI}$  різні, так як різні довжини зв'язків  $A^I - C^{VI}$  і  $B^{III} - C^{VI}$ . Разом з тим, атоми  $A^I$  і  $B^{III}$  знаходяться в центрах своїх тетрадрів. Різниця довжин зв'язків  $A^I - C^{VI}$  і  $B^{III} - C^{VI}$  унеможливорює рівність всіх валентних кутів ідеальному для тетраедричних зв'язків ( $109^{\circ}28'$ ) і може призвести до збільшення або зменшення довжини будь-яких зв'язків в порівнянні з рівноважною довжиною.

Наявність двох катіонів різної валентності у тетраедра  $C^{VI} A_2^I B_2^{III}$ , призводить до того, що зв'язок  $B^{III} - C^{VI}$ , будучи більш ковалентним, і отже, більш жорстким, ніж зв'язок  $A^I - C^{VI}$ , обумовлює зміщення аніона  $C^{VI}$  з центру свого тетраедра у напрямку до катіонів з більшою валентністю  $B^{III}$  (рис.1.2). Цей зсув з рівноважного тетраедричного положення характеризується безрозмірним параметром  $\sigma = 4x - 1$ , де  $x$  – вільна координата аніона ( $x = 1/4$  в структурі сфалериту).

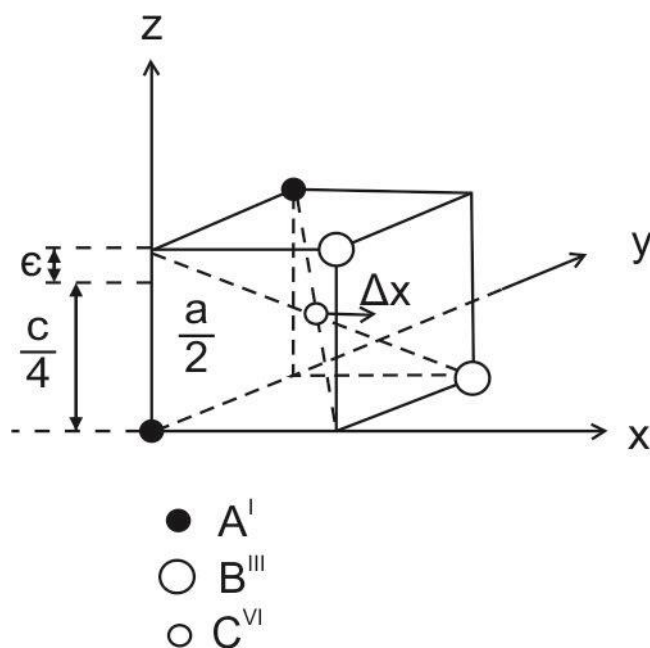


Рис. 1.2. Спотворення тетраедра  $C^{VI}A_2^IB_2^{III}$   
в структурі халькопірита

Розмір тетраедра  $C^{VI}A_2^IB_2^{III}$  – проміжний по відношенню до катіонних тетраедрів і визначається безпосередньо розмірами елементарної комірки. По відношенню до площини (001) решітки тетраедри виявляються поставленими на ребро [1.5]. Вирівнювання всіх тетраедрів по висоті призводить до їх деформації і зміни валентних кутів. В результаті решітка отримує тетрагональне стиснення, яке характеризується безрозмірним параметром  $\tau = 2 - c/a$ , де  $c$  і  $a$  – постійні решітки. Правильність тетраедра  $B^{IV}C_4^V$  кристалах  $A^{II}B^{IV}C_2^V$  призводить до простого співвідношення між параметрами  $\tau$  і  $\sigma$  [1.6, 1.7]:

$$\sigma = 1/4 - 1/4 \left[ (c^2 / 2a^2) - 1 \right] = 1/4 - 1/4 \{ [(2 - \tau)^2 / 2] - 1 \}^{1/2}.$$

Таким чином, елементарна комірка халькопіриту відрізняється від комірки сфалериту наступними елементами:

1. Наявністю двох різних атомів в катіонній підгратці;
2. Подвоєнням розміру уздовж тетрагональної осі;
3. Виникненням тетрагонального стиснення  $\tau$ ;
4. Зміщенням аніонів з рівноважних положень  $(1/4, 1/4, 1/8)$ , що характеризується параметром  $\sigma$ .

Тіогаллат срібла  $\text{AgGaS}_2$  кристалізується в структурі халькопіриту (рис.1.1,б) і описується просторовою групою симетрії  $D_{2d}^{12} - I\bar{4}2d$ . Елементарна комірка містить чотири формульні одиниці. Атоми займають позиції:

$$(0, 0, 0 ; 1/2, 1/2, 1/2) +$$

4 Ag в позиції (a):  $(0, 0, 0; 0, 1/2, 1/4)$

4 Ga в позиції (b):  $(0, 0, 1/2; 0, 1/2, 3/4)$

8 S в позиції (d):  $(x, 1/4, 1/8; \bar{x}, 3/4, 1/8; 3/4, x, 7/8; 1/4, \bar{x}, 7/8)$

Параметр  $x$  атомів сірки складає 0,29, сталі решітки  $a = 5.757$ ,  $c = 10.304 \text{ \AA}$ , тетрагональне стиснення  $\tau = 0,21$  [1.8]. В таблиці 1.1 наведені міжатомні відстані і кути між зв'язками.

Таблиця 1.1

Міжатомні відстані і кути між зв'язками в кристалі  $\text{AgGaS}_2$  при 300 К

Зв'язок	Довжина зв'язку, $\text{\AA}$	Зв'язок	Кут, град
Ag – S	2,556	S – Ag – S	104,7
Ga – S	2,276		119,5

Ag – Ga	3,863	Ag – S – Ga	98,2
	4,071	Ga – S – Ga	116,1
Ag – Ag	3,863	S – Ga – S	108,7
Ga – Ga	3,863		111,1
S – S	3,699	Ag – S – Ga	106,0
	4,048		114,7
	4,416		

Тіогаллат кадмію  $\text{CdGa}_2\text{S}_4$  і селеногаллат кадмію  $\text{CdGa}_2\text{Se}_4$  відносяться до класу дефектних потрійних алмазоподібних напівпровідників типу  $A^{II}B_2^{III}C_4^{VI}$  і мають електронну концентрацію 4,57 ел/ат. Кристалізуються в тетрагональній структурі (клас  $\bar{4}$ , просторова група  $S_4^2 - J\bar{4}$ ) з двома формульними одиницями в елементарній комірці (рис.1.3). Ця структура, що характеризується тетраедричною координацією атомів, отримується зі структури халькопіриту, в якій два місця в катіонній решітці вільні (вакансії кадмію). Тому вона називається дефектною халькопіритною структурою. З іншого боку [1.9] структура  $\text{CdGa}_2\text{S}(\text{Se})_4$  може розглядатися як отримана зі структури сфалериту шляхом включення упорядкованої послідовності вакансій. Вона займає проміжне положення між  $\text{CdS}(\text{Se})$ , в якому атомами кадмію зайнята половина тетраедричних пустот дуже щільної кубічної упаковки з атомів сірки (селену), і  $\alpha\text{-Ga}_2\text{S}(\text{Se})_3$ , де атомами галію зайнята третина таких пустот: атоми кадмію і галію займають відповідно 1/8 і 1/4 тетраедричних пустот.

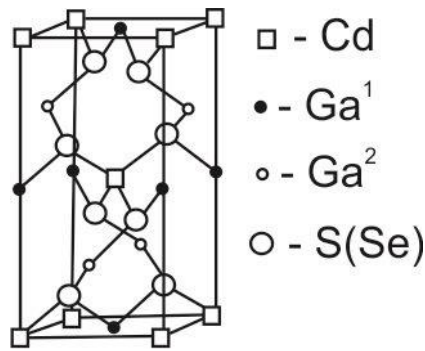


Рис. 1.3. Кристалічна структура CdGa<sub>2</sub>S(Se)<sub>4</sub>

Атоми в елементарній комірці CdGa<sub>2</sub>S(Se)<sub>4</sub> займають наступні позиції: (0, 0, 0 ; 1/2, 1/2, 1/2) +

2 Cd в позиції (a): (0, 0, 0)

2 Ga в позиції (b): (0, 0, 1/2)

2 Ga в позиції (c): (0, 1/2, 1/4)

8 S в позиції (g): (x, y, z; y,  $\bar{x}$ ,  $\bar{z}$ ;  $\bar{x}$ ,  $\bar{y}$ , z;  $\bar{y}$ , x,  $\bar{z}$ )

Параметри x, y, z атомів сірки в CdGa<sub>2</sub>S<sub>4</sub> складають 0,26; 0,27 і 0,14 відповідно, а атомів селену в CdGa<sub>2</sub>Se<sub>4</sub> – 0,25; 0,26; і 0,13 [1.10]. В роботі [1.9] положення атомів селену визначається параметрами x = y = 0,25, z = 0,15 .

Відносно постійних a і c кристала CdGa<sub>2</sub>S<sub>4</sub> у різних авторів наводяться різні значення. Так, в [1.8] a = 5,56 і c = 10,06 Å, в [1.11,1.12] – a = 5,54, c = 10,16 Å. Згідно з даними [1.13] a = 5,564, c = 10,05 Å. Деяко менші розбіжності у визначенні постійних a і c отримані для кристала CdGa<sub>2</sub>Se<sub>4</sub>. Наприклад, в роботах [1.9, 1.13-1.15] наводяться значення a і c, рівні 5,74 і 10,74 Å відповідно, а в роботі [1.8] – a = 5,73, c = 10,71 Å. Тетрагональне стиснення кристалічних решіток CdGa<sub>2</sub>S<sub>4</sub> і CdGa<sub>2</sub>Se<sub>4</sub> становить 0,19 і 0,13 відповідно. Структурні характеристики даних кристалів наведені в таблиці 1.2.

Таблиця 1.2

Структурні параметри кристалів  $\text{CdGa}_2\text{S}_4$  і  $\text{CdGa}_2\text{Se}_4$ 

Зв'язок	Довжина зв'язку, Å	Зв'язок	Кут, град
Cd – S	2,52	Ga – S – Ga	108,92
Ga – S	2,33	Cd – S – Ga	107,84
Ga – S	2,29	Cd – S – Ga	102,71
Ga – Ga	3,76	S – Cd – S	111,74
Cd – Ga	3,91	S – Ga – S	104,61
Cd – Ga	3,76	S – Ga – S	103,77
S – S	3,60	S – Ga – S	111,96
	3,68	S – Cd – S	108,64
	4,15	S – Ga – S	121,60
Cd – Se	2,59		
Ga – Se	2,59		
Cd – Ga	4,06		
Se – Se	4,06		
	3,93		
	4,06		

Слід зазначити, що величина тетрагонального стиснення кристалічних решіток  $\text{AgGaS}_2$  і  $\text{CdGa}_2\text{S}_4$ , перевищує відомі значення для більшості споріднених сполук  $A^I B^{\text{III}} C_2^{\text{VI}}$  і  $A^{II} B^{\text{IV}} C_2^{\text{V}}$  [1.2,1.5]. Це узгоджується з висновком [1.16], що ступінь тетрагонального стиснення пропорційна різниці поляризації зв'язків A – C і B – C. Можна припустити, чим більша іонна складова, тим легше зв'язок

може деформуватися. Валентні кути в більшій мірі будуть змінюватися у того катіона, який утворює з аніонами більш іонний зв'язок. Тому тетрагональне стиснення зростає в міру збільшення різниці розмірів катіонних А і В–тетраедрів. Тобто має місце відповідність між структурою і представленням, що зв'язок А–С має більш іонний характер, ніж зв'язок В–С. Очевидно, дефектність структури кристалу  $\text{CdGa}_2\text{S}_4$  також позначається на величині  $\tau$ . Тетрагональне стиснення призводить до того, що кожен атом металу координується спотвореним тетраедром С–атомів, осі яких відхиляються від осі четвертого порядку кристала.

## 1.2. Структура та фазові переходи в кристалах з решіткою аргіродиту ( $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{X}$ ( $\text{X} = \text{I}, \text{Br}$ ))

Родина аргіродитів (назва походить від мінералу аргіродита  $\text{Ag}_8\text{GeS}_6$ ) має загальну хімічну формулу  $A_{(12-n-x)/m}^{m+1} B^{n+} X_{6-x}^{2-} Y^{1-}$  ( $0 < x < 1$ ), де  $m$  та  $n$  – відповідно валентності катіонів  $A = \text{Cu}^+, \text{Ag}^+, \text{Cd}^{2+}, \text{Hg}^{2+}$  та  $B = \text{Ga}^{3+}, \text{Si}^{4+}, \text{Ge}^{4+}, \text{P}^{5+}, \text{As}^{5+}$ . Аніонами служать  $X = \text{S}^{2-}, \text{Te}^{2-}$  та  $Y = \text{Cl}^-, \text{Br}^-, \text{I}^-$  [1.17-1.20]. Кристали  $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{X}$  ( $\text{X} = \text{I}, \text{Br}$ ) характеризує висока іонна провідність та власна структурна неупорядкованість, викликана наявністю вакансії в катіонній підгратці міді. Ці матеріали викликають до себе величезний інтерес не тільки в плані практичного застосування, але й при вивченні явищ упорядкування і розупорядкування, ФП та притаманних їм фізичних властивостей, пов'язаних із частковою заселеністю підгратки катіонами міді. Можливість хімічних взаємозаміщень в аргіродитах, а також синтез на їх основі твердих розчинів, дозволяють змінювати їх параметри в широких межах.

Рентгеноструктурні дослідження на кристалах  $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{Br}$  проводилися при 295 К та 420 К в роботі [1.21], а результати розшифрування кристалічної структури наводяться в табл. 1.3. Найменшу похибку при розрахунках отримано в моделі

упорядкованого аніонного каркасу з такою заселеністю позицій за Викофом: 4(a) позиції заповнено атомами Br на 98%, 4(c) – атомами S на 98%, 4(b) – повністю заповнено атомами P, як і в [1.19]. При моделюванні катіонної підґратки найкращий розв’язок отримано при умові, що для атомів Cu наявні дві позиції: 1) позиції 48(h), тетраедрично координовані атомами S та Br; 2) позиції 24(g), тригонально координовані атомами S. На відміну від моделі, запропонованої в [1.19], параметр заселеності для позицій 24(g) становить 70% при 420 К і зменшується при зменшенні температури.

Таблиця 1.3

Результати рентгеноструктурних досліджень кристала  $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{Br}$  у кубічній фазі (просторова група  $F\bar{4}3m$ ): постійна ґратки  $a$ , об’єм елементарної комірки  $V$ , розрахункова густина  $\rho_p$ , координати атомів  $x$ ,  $y$ ,  $z$ , еквівалентне ізотропне зміщення  $U_{eq}$  та заселеність позицій  $P$  [1.22]

$a$ , Å	$V$ , Å <sup>3</sup>	$\rho_p$ , г/см <sup>3</sup>	Атом	Позиція	$x$ , Å	$y,z$ , Å	$U_{eq}$ , Å <sup>2</sup>	$P$ , %
295 К								
9.708	914.93	4.736	Cu(1)	24(g)	0.02362	0.25	0.045	62.4
			Cu(2)	48(h)	0.01914	0.30918	0.030	37.6
			Br(1)	4(a)	0	0	0.0217	98.9
			S(2)	4(c)	0.25	0.25	0.0188	98.9
			S(3)	16(e)	0.62183	0.62183	0.0112	100
			P(1)	4(b)	0.5	0.5	0.0074	100



420 K								
9.730	921.17	4.704	Cu(1)	24(g)	0.02329	0.25	0.062	69.5
			Cu(2)	48(h)	0.01798	0.31182	0.042	30.5
			Br(1)	4(a)	0	0	0.0301	98.0
			S(2)	4(c)	0.25	0.25	0.0233	98.0
			S(3)	16(e)	0.62161	0.62161	0.0143	100
			P(1)	4(b)	0.5	0.5	0.0092	100

Таким чином, кристалічну структуру  $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{Br}$  можна зобразити як таку, що складається з 4 тетраедрів  $\text{SBr}_4$ , на ребрах яких розміщено атоми  $\text{Cu}$ , та атомів  $\text{S}$  та  $\text{P}$  між ними (рис. 1.4, а). Атоми міді здійснюють інтенсивні теплові коливання, які сильно зростають при підвищенні температури, що забезпечує стрибковий механізм іонного транспорту, активованого осциляційним рухом атомів  $\text{Br}$  та  $\text{S}$ . Описане оточення атомів міді утворює тривимірний, дуже дефектний (тільки 33% катіонних позицій є заповненими) катіонний каркас (рис. 1.5). Короткі відстані між позиціями для атомів  $\text{Cu}$  ( $0.8 \text{ \AA}$ ), що розміщені на тих же ребрах тетраедрів, забезпечують майже вільну міграцію іонів міді. Відстані між позиціями для атомів  $\text{Cu}$  ( $2.3 \text{ \AA}$ ), розташованих на сусідніх ребрах, та між позиціями атомів  $\text{Cu}$  ( $2.8 \text{ \AA}$ ), що знаходяться у двох різних тетраедрах, визначають енергію активації іонної провідності.

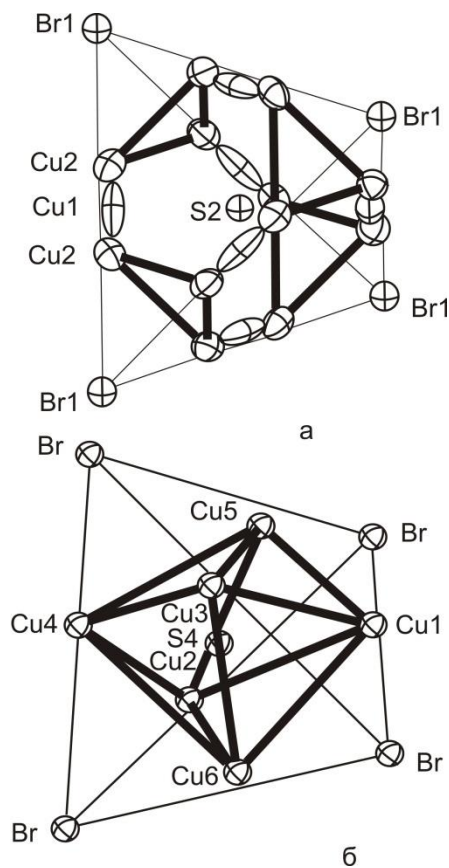


Рис. 1.4. Розміщення атомів міді в тетраедрі  $SBr_4$  в кубічній фазі при  $T=295$  К (а) та моноклінній фазі при  $T=50$ К (б) в кристалі  $Cu_6PS_5Br$  [1.22].

На температурних залежностях параметрів ґратки (рис. 1.6) чітко простежуються їх зміни в області сегнетоеластичного ФП при  $T=T_{II}$ , однак ніяких змін не виявлено при суперіонному ФП при  $T=T_I$ . Це свідчить про те, що при сегнетоеластичному ФП відбувається зміна симетрії від кубічної (просторова група  $F\bar{4}3m$ ) до моноклінної (просторова група  $Cc$ ), а суперіонний ФП є ізоструктурним перетворенням.

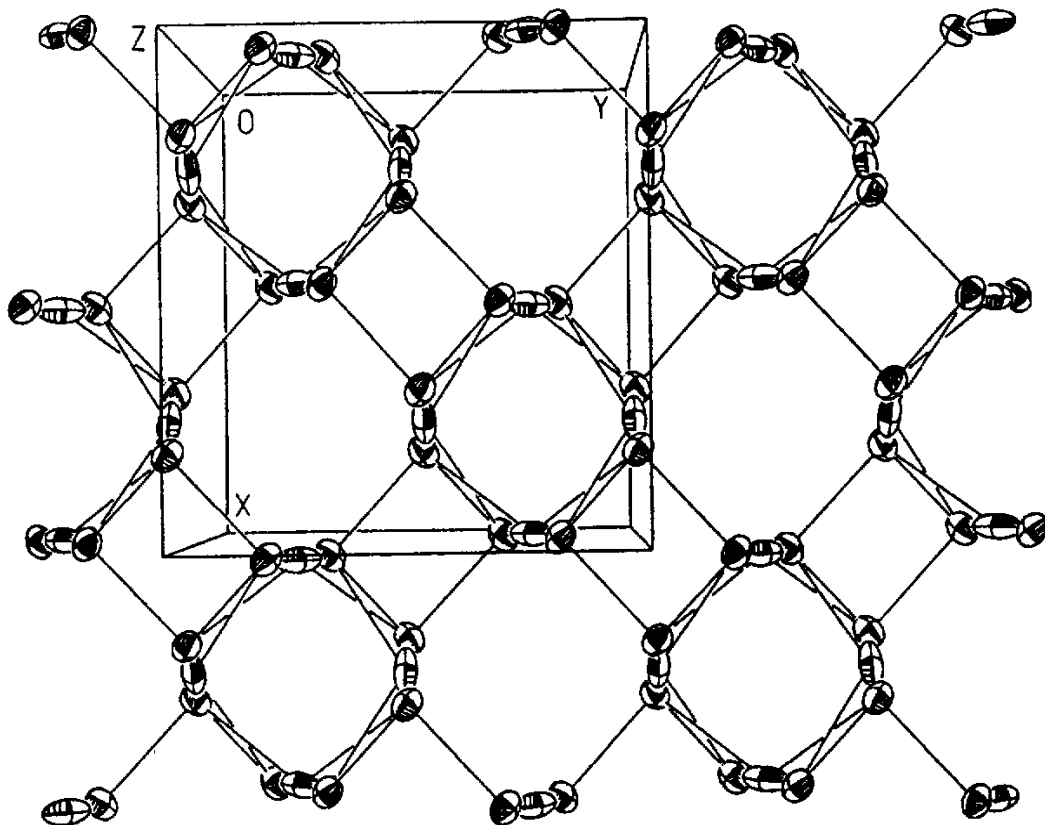


Рис. 1.5. Проекція  $\text{Cu}^+$  каркаса вздовж кристалографічного напрямку  $[001]$  в кубічній фазі кристала  $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{Br}$  [1.22].

Розглянемо модель кристалічної структури в низькотемпературній фазі. Оскільки в монокристалах при  $T < T_{II}$  спостерігалось сильне двійникування (розбиття кристала на домени), то розшифрування кристалічної структури проводилося за рентгеноструктурними даними (табл.1.4), отриманими для порошку при 50 К. За результатами досліджень було встановлено, що структура складається з аніонного каркасу та впорядкованого катіонного каркасу, що є характерним для кристалів цієї родини (рис.1.4, б). Позиції  $\text{Cu}(1)$ ,  $\text{Cu}(3)$  та  $\text{Cu}(5)$  тетраедрично координовані атомами S та Br, що відповідає позиції 48(h) для Cu в кубічній фазі. Позиції  $\text{Cu}(2)$ ,  $\text{Cu}(4)$  та  $\text{Cu}(6)$  тригонально координовані атомами S, що відповідає позиції 24(g) для Cu в кубічній фазі. Відстані між позиціями Cu в моноклінній фазі (понад 2.7 Å між сусідніми ребрами

тетраєдрів та між двома різними тетраедрами) виявилися порівнянними з найбільшими відстанями в кубічній фазі.

Таблиця 1.4

Результати рентгеноструктурних досліджень порошків кристала  $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{Br}$  у моноклінній фазі (просторова група  $Cc$ ) при  $T=50$  К: постійні ґратки  $a, b, c$  та кут моноклінності  $\beta$ , координати атомів  $x, y, z$  та параметри зміщення  $B$  [1.22]

$a,$ Å	$b,$ Å	$c,$ Å	$\beta,$ град	Атом	Позиція	$x,$ Å	$y,$ Å	$z,$ Å	$B,$ Å <sup>2</sup>
11.815	6.816	11.920	109.391	Cu(1)	4(a)	0.999	0.152	0.388	0.9
				Cu(5)	4(a)	0.701	0.915	0.888	0.9
				Cu(3)	4(a)	0.819	0.533	0.385	0.9
				Cu(4)	4(a)	0.770	0.766	0.119	0.9
				Cu(2)	4(a)	0.996	0.967	0.103	0.9
				Cu(6)	4(a)	0.984	0.478	0.613	0.9
				P	4(a)	0.747	0.753	0.624	0.3
				S(1)	4(a)	0.684	0.994	0.695	0.5
				S(2)	4(a)	0.693	0.504	0.184	0.5
				S(3)	4(a)	0.934	0.238	0.185	0.5
				S(5)	4(a)	0.691	0.751	0.440	0.5
				S(4)	4(a)	0.854	0.266	0.488	0.5
				Br	4(a)	0.000	0.715	0.371	0.8

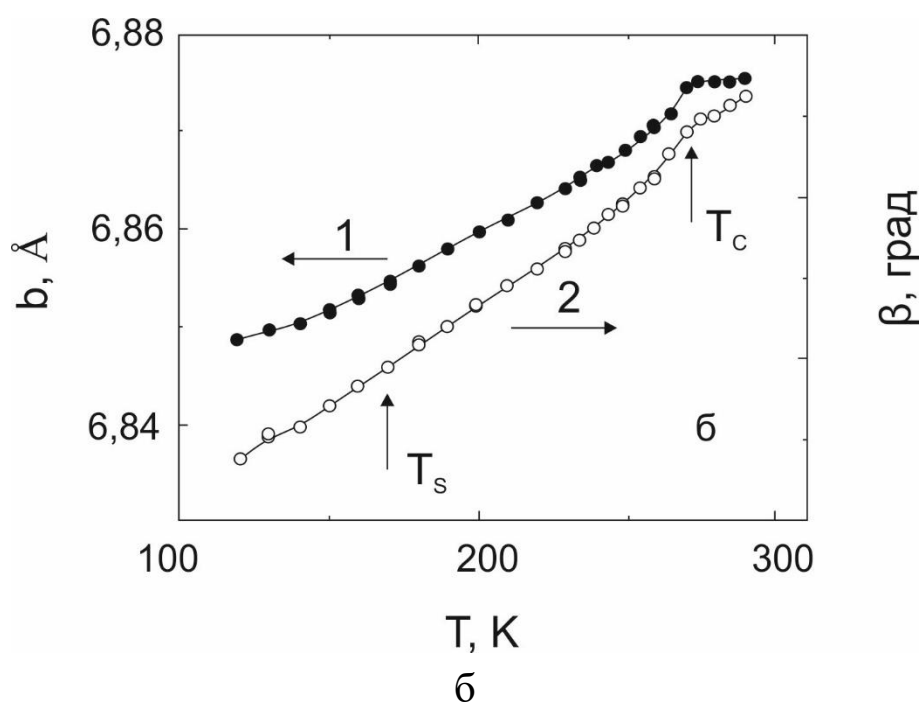
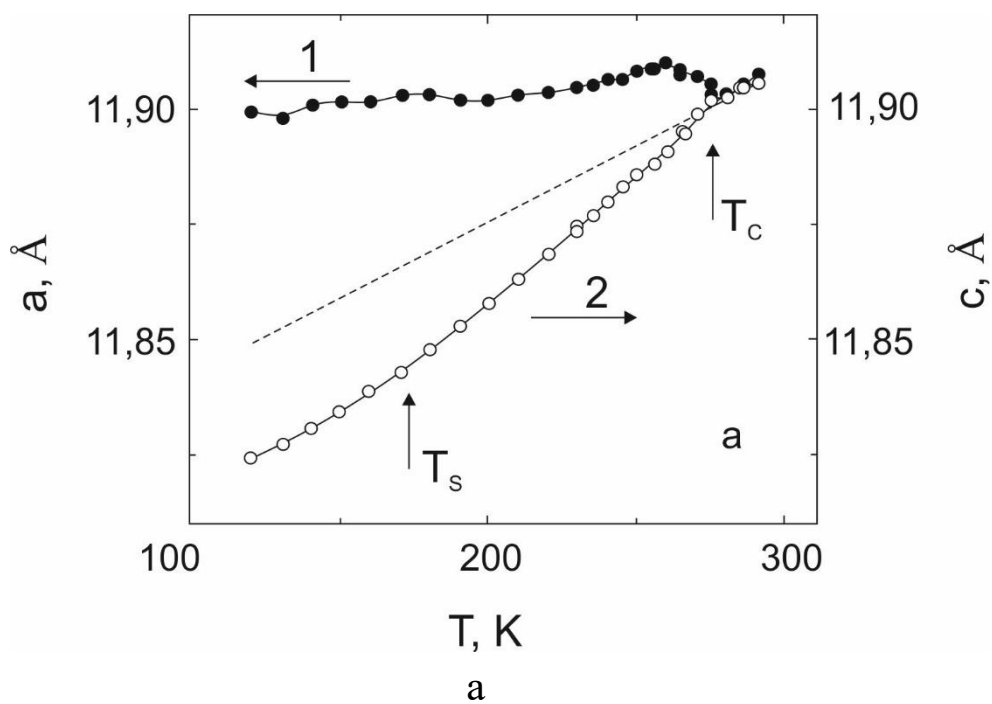


Рис. 1.6. Температурні залежності: а) постійних ґратки  $a$  та  $c$ ; б) постійної ґратки  $b$  та кута моноклінності  $\beta$  для кристала  $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{Br}$  [1.22].

Розглянемо кристалічну структуру кристалів  $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}$ , яка детально досліджувалася в роботах [1.23, 1.24]. При кімнатній температурі вони належать до кубічної симетрії (просторова група  $F\bar{4}3m$ ,  $a=9.794 \text{ \AA}$ ,  $z=4$ ), а жорсткий каркас  $[\text{PS}_5\text{I}]$  вміщує 24 іони міді, що розподілені серед 72 можливих позицій. Атоми міді розміщуються статистично на ребрах тетраедрів  $\text{S1I}_4$ , займаючи при цьому такі позиції за Викофом як 24(g) та 48(h) з факторами заселення 0.465 та 0.254, відповідно. 24-кратна позиція  $\text{Cu1}$  тригонально координована атомами сірки (одним  $\text{S1}$  та двома  $\text{S2}$ ). Відстані  $\text{Cu1-S1}$  та  $\text{Cu1-S2}$  відповідно рівні  $2.22 \text{ \AA}$  та  $2.28 \text{ \AA}$  і добре корелюють з значенням  $2.28 \text{ \AA}$ , розрахованим для тригонально координованої міді в  $\text{Cu}_2\text{S}$ . Однак, тригональна координація трохи деформована, завдяки чому позиція  $\text{Cu1}$  зміщена від центру до позиції  $\text{S1}$ . 48-кратна позиція  $\text{Cu2}$  тетраедрично координована атомами сірки та йоду (одним  $\text{S1}$ , одним  $\text{I}$  та двома  $\text{S2}$ ) (див. рис. 1.7,а). Усереднена відстань  $\text{Cu2-S1}$  рівна  $2.34 \text{ \AA}$  і порівняна з відстанню  $2.28 \text{ \AA}$ , яка характерна для халькопіриту  $\text{CuFeS}_2$  з ідеальною тетраедричною координацією. Атом міді зміщений від центра тетраедра до його грані, а це приводить до того, що відстань  $\text{Cu-I}$  рівна  $2.82 \text{ \AA}$ . Внаслідок своєї розупорядкованості атоми міді розміщуються дуже близько один від одного ( $0.65 \text{ \AA}$  для  $\text{Cu1-Cu2}$ ,  $1.29 \text{ \AA}$  для  $\text{Cu2-Cu2}$ ). Атоми фосфору оточені 4 атомами сірки (віддаль між ними складає  $2.0578 \text{ \AA}$ ), формуючи при цьому правильний тетраедр. Результати рентгеноструктурних досліджень наведено у таблиці 1.5.

При підвищенні температури спостерігаються значні зміни у катіонній підгратці. Так, вище  $420 \text{ K}$  сумарна заселеність можливих позицій іонами міді зменшується (див. рис. 1.8) за рахунок того, що вони дифундують і займають нові позиції за Викофом – 16(e). Вище  $500 \text{ K}$  електронна густина іонів міді стає дуже розмитою, що свідчить про значний ріст розупорядкованості катіонної підгратки.

За результатами низькотемпературних рентгеноструктурних досліджень в кристалах  $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}$  при  $T_{\text{II}}=270\text{-}274\text{ K}$  виявлено ФП із зміною симетрії від кубічної  $F\bar{4}3m$  до кубічної суперструктури  $F\bar{4}3c$  (при  $T=165\text{ K}$   $a'=19.5033\text{ \AA}$ ,  $z=32$ ) [1.23], нижче якого спостерігаються процеси упорядкування іонів міді. Вказана зміна симетрії приводить до появи шести незалежних 96-кратних позицій для атомів міді з точковою симетрією  $C_1$  та двох різних тетраедричних координацій –  $\text{Cu}(\text{I1S1S1S})$  та  $\text{Cu}(\text{I2S1S2S})$ , які позначаються відповідно як  $\text{Cu}(\text{I1S}_3)$  та  $\text{Cu}(\text{I2S}_3)$ . При  $235\text{ K}$  іони міді займають п'ять нееквівалентних позицій, які відповідають позиціям іонів атомами сірки ( $\text{S1}, \text{S1}, \text{S}$ ) з середньою відстанню  $\text{Cu1-S1}$  рівною  $2.28\text{ \AA}$  та  $\text{Cu1-S} - 2.22\text{ \AA}$ . Крім того, позиція  $\text{Cu1}$  зміщена від центру трикутника сірки в напрямку позиції. Оточенням для позиції  $\text{Cu2}$  служить деформований тетраедр ( $\text{I1}, \text{S1}, \text{S1}, \text{S}$ ) з середніми відстанями  $\text{Cu2-S1}$ ,  $\text{Cu2-S}$  та  $\text{Cu2-I1}$  рівними відповідно  $2.36\text{ \AA}$ ,  $2.33\text{ \AA}$  та  $2.79\text{ \AA}$ . У порівнянні з кубічною фазою  $F\bar{4}3m$  згадана позиція зміщена від тетраедричної позиції в напрямку грані тетраедра  $\text{SS1I1}$ , що веде до збільшення відстані  $\text{Cu2-S1}$ . Ця тенденція не спостерігалася для позиції  $\text{Cu4}$ , хоча вона також тетраедрично координована ( $\text{I2}, \text{S1}, \text{S1}, \text{S}$ ). У цьому випадку зміщення в напрямку грані тетраедра є незначним. За результатами розрахунків було отримано такі значення відстаней:  $\text{Cu4-S1} - 2.31\text{ \AA}$ ,  $\text{Cu4-S2} - 2.32\text{ \AA}$ ,  $\text{Cu4-S} - 2.29\text{ \AA}$  та  $\text{Cu4-I} - 2.88\text{ \AA}$ . Таким чином, було встановлено, що ФП при  $T=T_{\text{II}}$  не приводить до значних змін в координації іонів міді. Однак, важливі зміни спостерігаються в підгратці міді. Так, з підвищенням температури для іонів міді має місце тенденція до заселення двох позицій з різною координацією – тригональної  $\text{Cu1}$  та тетраедричної  $\text{Cu4}$ .

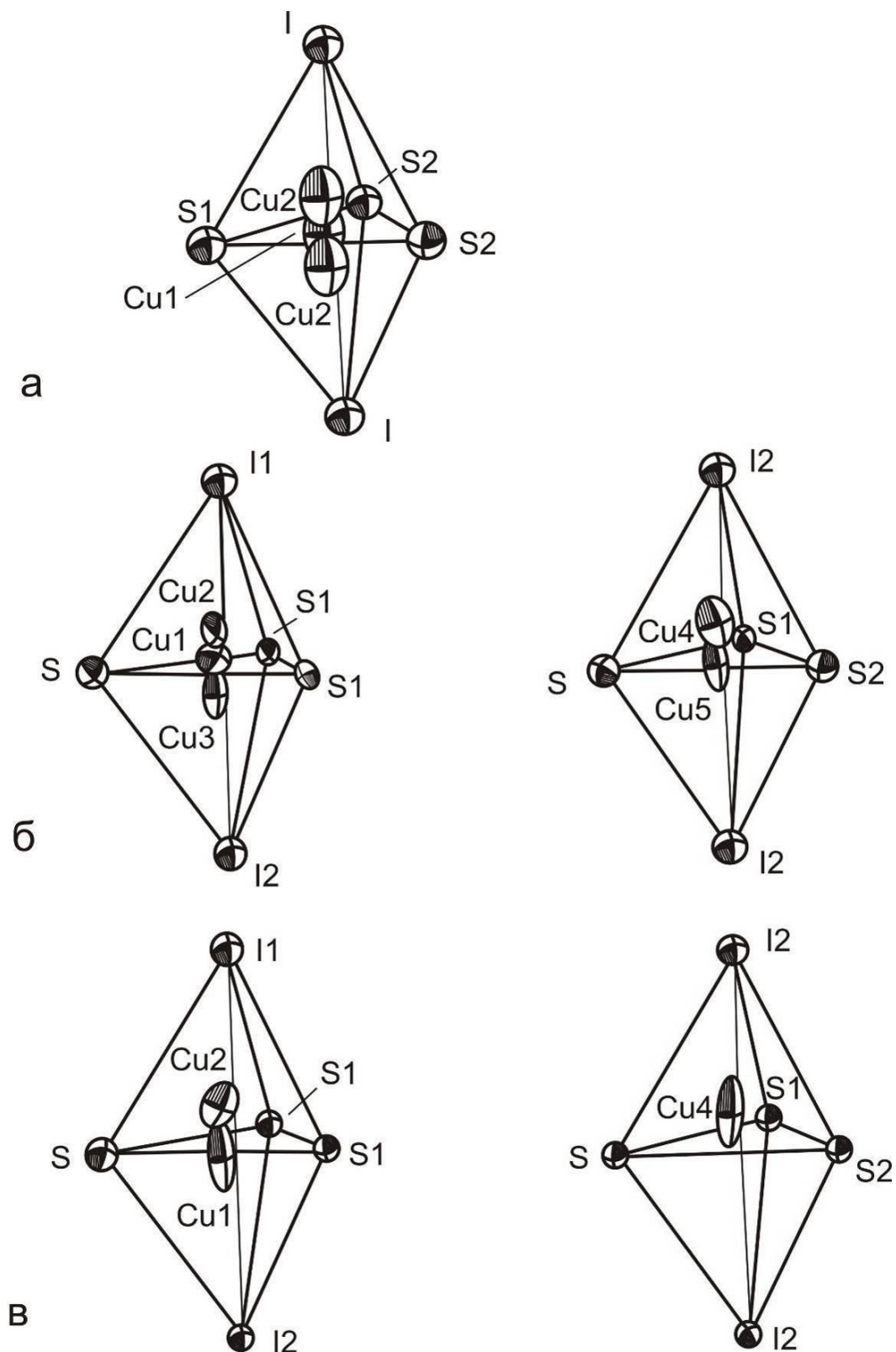


Рис. 1.7. Координація іонів  $\text{Cu}^+$ : а) у фазі  $F\bar{4}3m$  при  $T=295$  К, б) у фазі  $F\bar{4}3c$  при  $T=235$  К, в) у фазі  $F\bar{4}3c$  при  $T=165$  К. Після ФП у фазу  $F\bar{4}3c$  іони міді  $\text{Cu1}$  переходять в  $\text{Cu1}$  та  $\text{Cu5}$ , а  $\text{Cu2}$  – в  $\text{Cu2}$ ,  $\text{Cu3}$  та  $\text{Cu4}$  [1.23].



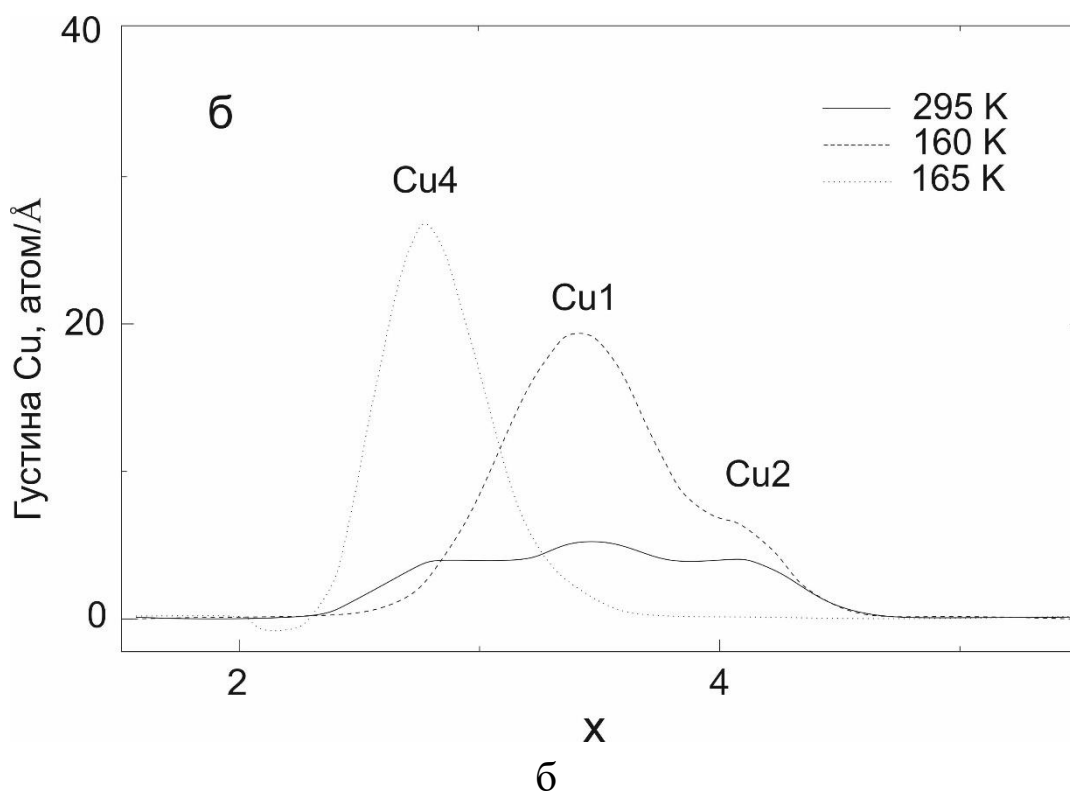
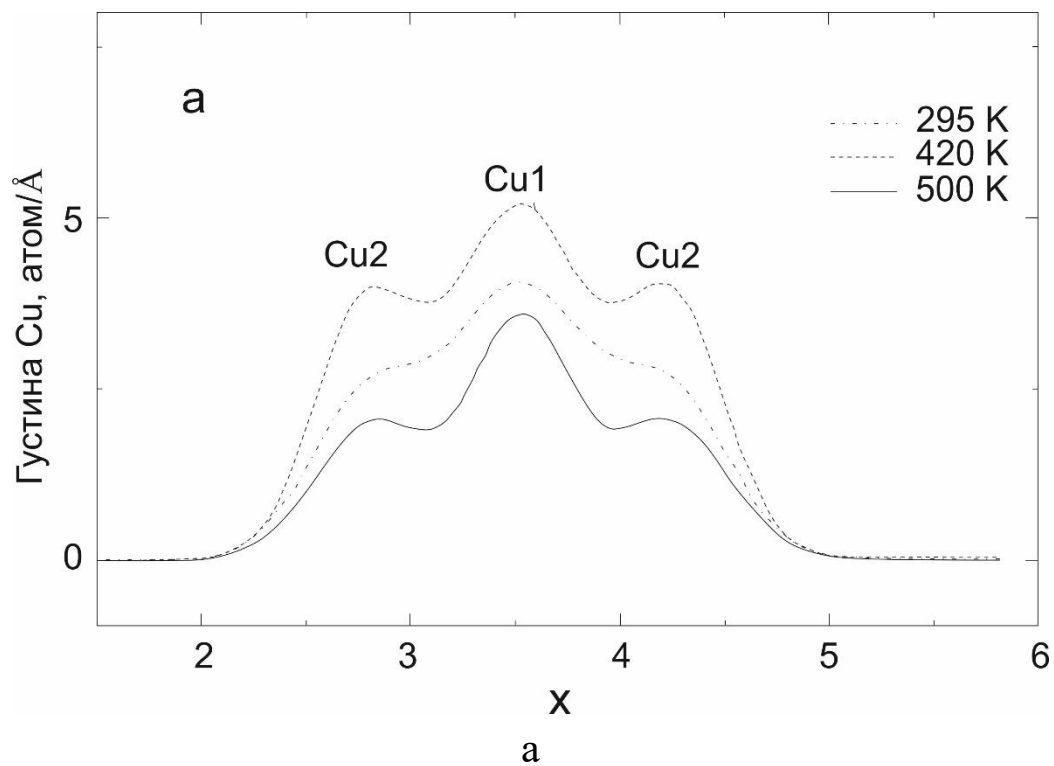


Рис. 1.8. а) Розподіл густини імовірності атомів Cu1 та Cu2 вздовж ребра тетраедра S1I<sub>4</sub> при 295 К, 420 К та 500 К;  
 б) Розподіл густини імовірності атомів Cu1, Cu2 та Cu4 вздовж ребра тетраедра SI<sub>4</sub> при 295 К та 165 К [1.23].

Таблиця 1.5

Результати рентгеноструктурних досліджень кристала  $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}$  у кубічних фазах (просторові групи  $F\bar{4}3m$  та  $F\bar{4}3c$ ): постійна ґратки  $a$ , об'єм елементарної комірки  $V$ , розрахункова густина  $\rho_p$ , координати атомів  $x$ ,  $y$ ,  $z$ , еквівалентне ізотропне зміщення  $U_{eq}$  та заселеність позицій  $P$  [1.22]

$a$ , Å	$V$ , Å <sup>3</sup>	$\rho_p$ , г/см <sup>3</sup>	Атом	Позиція	$x$ , Å	$y$ , Å	$z$ , Å	$U_{eq}$ , Å <sup>2</sup>	$P$ , %
295 K ( $F\bar{4}3m$ )									
9.794	939.5	4.88	Cu(1)	24(g)	0.25	0.25	0.97671	0.0371	46.5
			Cu(2)	48(h)	0.2034	0.2966	0.51951	0.0277	25.4
			I	4(a)	0	0	0	0.01515	100
			S(1)	4(d)	0.25	0.25	0.25	0.01502	100
			S(2)	16(e)	0.37869	0.37869	0.37869	0.01077	100
			P	4(b)	0	0	0.5	0.00734	100
165 K ( $F\bar{4}3c$ )									
19.503	7418.6	4.93	Cu(1)	96(h)	0.12872	0.12466	0.01264	0.0374	76.9
			Cu(2)	96(h)	0.10060	0.10003	0.01230	0.0159	20.5
			Cu(4)	96(h)	0.24032	0.14528	0.10406	0.02846	96.8
			I(1)	8(a)	0	0	0	0.01111	100
			I(2)	24(c)	0.25	0.25	0	0.00724	100
			S	32(e)	0.12639	0.12639	0.12639	0.00880	100
			S(1)	96(h)	0.31094	0.06238	0.05888	0.00648	100
			S(2)	32(e)	0.31096	0.18904	0.18904	0.00508	100
			P(1)	8(b)	0.25	0.25	0.25	0.0070	100
			P(2)	24(d)	0.25	0	0	0.0034	100

Тенденція до заселення трикратно та чотирикратно координованих позицій Cu при пониженні температури відповідає моделі, запропонованій для опису оточення атомів міді у

моноклінній фазі  $Cc$  кристалів  $Cu_6PS_5Br$  [1.21]. Нагадаємо, що у моноклінній фазі  $Cu_6PS_5Br$  три атоми міді займають трикратні позиції, а інші три – чотирикратні позиції. Таке упорядкування атомів міді у випадку кристала  $Cu_6PS_5I$  може спостерігатися при ФП ( $T=T_I$ ) із  $F\bar{4}3c$  в  $Cc$ .

Таким чином, в кристалах  $Cu_6PS_5X$  ( $X= I, Br$ ) за результатами рентгеноструктурних досліджень встановлено існування в температурному інтервалі 77-300 К двох фазових переходів (ФП), один з яких при  $T=T_I$  відповідає суперіонному ФП, а інший при  $T=T_{II}$  – переходу між низькотемпературною і високотемпературною суперіонними фазами. В роботі [1.21] виявлено, що ФП при  $T=T_{II}$  в кристалі  $Cu_6PS_5Br$  є сегнетоеластичним і супроводжується зміною симетрії  $F\bar{4}3m \rightarrow Cc$ , тоді як суперіонний ФП при  $T=T_I$  є ізоструктурним. Дещо інша ситуація має місце в кристалі  $Cu_6PS_5I$ . Як з'ясувалося, у кристалі  $Cu_6PS_5I$  суперіонний ФП при  $T=T_I$  одночасно виступає суперіонним і сегнетоеластичним ФП, що супроводжується зміною симетрії  $F\bar{4}3c \rightarrow Cc$ , а при  $T=T_{II}$  відбувається структурний ФП від кубічної структури  $F\bar{4}3m$  до кубічної суперструктури  $F\bar{4}3c$  [1.23].

### 1.3. Структура кристалів халькогалогенідів ртуті

Потрійні халькогалогеніди ртуті  $Hg_3X_2\Gamma_2^7$ , де X (халькоген), - S, Se, Te ;  $\Gamma$  (галоген) - F, Cl, Br, I, представляють великий клас кристалів фізичні властивості яких, в тому числі і оптичні, практично не досліджені [1.25, 1.26]. Дані сполуки кристалізуються в енантіоморфній кубічній структурі, що описується просторовою групою  $T^5 - I2_13$ .

Перші кристали хлор- і бромсульфідів ртуті були отримані ще в минулому столітті, однак інтенсивне вивчення їхніх фізичних властивостей почалося в останні два десятиліття. Г. Пуфф і

Д. Кустер [1.27] провели дослідження структури сполук  $\text{Hg}_3\text{Se}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{Hg}_3\text{Te}_2\text{Cl}_2$  і  $\text{Hg}_3\text{Te}_2\text{Br}_2$ , ізоструктурних  $\alpha$  -  $\text{Hg}_3\text{S}_2\text{Cl}_2$ . Вони ж у роботі [1.28] методом дифрактометра здійснили рентгенографічне дослідження кристалу  $\text{Hg}_3\text{S}_2\text{Cl}_2$  і визначили координати атомів. Пізніше автори [1.29, 1.30] уточнили структуру  $\text{Hg}_3\text{S}_2\text{Cl}_2$ . Згідно К. Аурівіліуса [1.29] структура хлорсульфіда ртуті складається з тригональних пірамід  $\text{SHg}_3$ , у вершинах яких розміщуються атоми S, а в основі - Hg ( міжатомні відстані Hg - S дорівнюють 2.42Å; Hg-Hg - 3.54 Å). Піраміди з'єднуючись вершинами утворюють трьохвимірний каркас, в порожнинах якого розміщуються атоми Cl (Hg-Cl =2.87 Å ; Cl-S=3.75Å). В структурі можна виділити ланцюги S-Hg- S, що розміщуються приблизно в одній площині і зв'язані між собою через додаткові атоми Hg і Cl [1.29]. В подальшому було синтезовано  $\text{Hg}_3\text{S}_2\text{F}_2$ ,  $\text{Hg}_3\text{Se}_2\text{F}_2$  [1.31] і  $\text{Hg}_3\text{S}_2\text{I}_2$  [1.32].

Кубічні халькогалогеніди ртуті  $\text{Hg}_3\text{X}_2\text{Г}_2$  приваблюють увагу у зв'язку з перспективою їх практичного застосування завдяки великим значенням питомого обертання площини поляризації світла у видимій області спектру [1.26, 1.33], великим показникам заломлення [1.33] і ацентричності структури [1.25, 1.29, 1.30, 1.32, 1.33, 1.34] . Дані про структуру всіх сполук цієї родини, що кристалізуються в енантіоморфній федоровській групі  $I2_13(T^5)$  з 4 формульними одиницями в елементарній комірці, наведені в таблиці 1.6.

Таблиця 1.6

Структурні дані для халькогалогенідів ртуті

Сполука	a, Å		Координата атома			літе- ра- тура	рентг. $X \times 10^{-3}$ кг/м <sup>3</sup>
	літе- ратур- ні дані	наші дані	Hg	халько- ген	галоген		
$\text{Hg}_3\text{S}_2\text{F}_2$	8.14	-	0.328	0.288	0.040	1.31	8.68
$\text{Hg}_3\text{Se}_2\text{F}_2$	8.39	-	-	-	-	1.31	8.97

Hg <sub>3</sub> Te <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	9.33	9.326	0.312	0.280	0.025	1.27	7.59
α- Hg <sub>3</sub> S <sub>3</sub> Cl <sub>2</sub>	8.95	8.94	0.303	0.271	0.011	49	6.82
Hg <sub>3</sub> Se <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	9.06	9.06	0.305	0.274	0.014	46	7.42
Hg <sub>3</sub> Te <sub>2</sub> Br <sub>2</sub>	9.54	9.53	0.304	0.274	0.020	46	7.78
Hg <sub>3</sub> S <sub>2</sub> I <sub>2</sub>	9.66	9.68	-	-	-	51	6.77

Атоми в елементарній комірці займають наступні позиції :  
12 Hg в позиції (в):

$$\left\{ \begin{array}{ccc} X & 0 & 1/4 \\ 1/4 & X & 0 \\ 0 & 1/4 & X \\ \bar{X} & 1/2 & 1/4 \\ 1/4 & \bar{X} & 1/2 \\ 1/2 & 1/4 & \bar{X} \end{array} \right\} + 1/2 \quad 1/2 \quad 1/2 \quad 1/2$$

8X і 8Г в позиції (а):

$$\left\{ \begin{array}{ccc} X & X & \bar{X} \\ 1/2+X & 1/2-X & \bar{X} \\ \bar{X} & 1/2+X & 1/2-X \\ 1/2-X & \bar{X} & 1/2+X \end{array} \right\} + 1/2 \quad 1/2 \quad 1/2$$

Структура представляє собою трьохвимірний каркас із атомів ртуті і халькогена з шарами полімерних катіонів –Hg - X-Hg-X-Hg-X- [1.35] і з атомами галогена у його порожнинах. Атоми ртуті розміщуються в деформованих октаедрах [Hg<sub>3</sub>X<sub>2</sub>Г<sub>2</sub>], атоми халькогена тригонально-пірамідально координовані атомами ртуті

[X<sub>3</sub>Hg] з осями третього порядку впродовж тілесних діагоналей елементарного куба. Для структури характерні нескінченні гвинтоподібні ланцюги –Hg-X-Hg-X- по 4 на комірку. Кристалічна структура Hg<sub>3</sub>Te<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> наведена на рис. 1.9. Найкоротші міжатомні відстані Hg-Te і Te-Cl відповідно дорівнюють 2.65; 2.99; 3.96 Å.

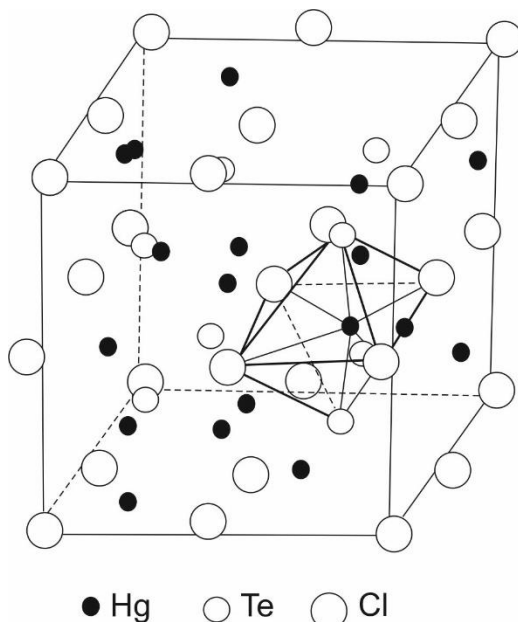


Рис. 1.9. Кристалічна структура Hg<sub>3</sub>Te<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>

Для інтерпретації міжатомної взаємодії в сполуках Hg<sub>3</sub>S<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, Hg<sub>3</sub>S<sub>2</sub>F<sub>2</sub>, Hg<sub>3</sub>Te<sub>2</sub>Cl і Hg<sub>3</sub>Te<sub>2</sub>Br<sub>2</sub> проведений кристалохімічний аналіз їхніх структур. При цьому будемо користуватися іонними радіусами галогенів і халькогенів по Бокію і Белову (F<sup>-</sup> -1,33 ; Cl<sup>-</sup> - 1,81; Br<sup>-</sup> - 1.96; S<sup>2-</sup> - 1.82 ; Se<sup>2-</sup> - 1.93 ; Te<sup>2-</sup> - 2.11 Å) або ковалентними октаедричними радіусами атомів ртуті (1.38 Å) і тетраедричними – атомів халькогенів (S – 1.04 ; Se – 1.14 ; Te – 1.32 Å) [1.36]. Для зручності подальшого порівняння аналізованих структур з класичними представниками тригональних гіротропних речовин, кубічні сполуки розглянемо в гексагональному аспекті.

Як видно з результатів (табл.1.6), при співставленні міжатомних відстаней із сумами радіусів, взаємодія атомів ртуті з

атомами халькогенів і галогенів переважно ковалентна. Валентні кути Hg-X-Hg вказують на значний вклад в їхній хімічний зв'язок р-функцій халькогена (тригонально-пірамідальна координація) а «кутки» X-Hg-X, що тяжіють до 180°, характеризують шісткову координацію ртуті, атоми якої розташовані в деформованих октаедрах [HgГ<sub>4</sub>X<sub>2</sub>].

З таблиці 1.7 видно, що максимальними координатними параметрами X за всіма атомами володіють Hg<sub>3</sub>Te<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> і Hg<sub>3</sub>S<sub>2</sub>F<sub>2</sub>. Інші сполуки мають приблизно однакові параметри, за виключенням XBr.

Таблиця 1.7

Кристалохімічних дані з'єднань сімейства кордероїту

Сполуки		Hg <sub>3</sub> S <sub>2</sub> F <sub>2</sub>	Hg <sub>3</sub> S <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	Hg <sub>3</sub> Se <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	Hg <sub>3</sub> Te <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	Hg <sub>3</sub> Te <sub>2</sub> Br <sub>2</sub>
a <sub>куб</sub> , Å		8,14	8,95	9,06	9,33	9,54
X <sub>Hg</sub> ·10 <sup>3</sup>		328	303	305	312	304
X <sub>X</sub> ·10 <sup>3</sup>		288	271	274	280	274
X <sub>Г</sub> ·10 <sup>3</sup>		40	11	14	25	20
Межа Гом.рас., Å	Hg -					2,70
	X	2,39	2,42 2,45	2,42 2,51	2,52 2,65	2,65
	Hg -					2,70
	Г <sup>1</sup>	2,61	2,71 2,87	3,19 2,90	3,19 2,99	3,19 2,08
	Hg -					3,34
	Г <sup>2</sup>	2,92	2,71 3,38	3,19 3,40	3,19 3,41	3,19 3,49
						3,34

Продовження таблиці 1.7

	<i>Hg</i> -					3,19
	$\Gamma_{\text{Ср.}}$	2,76	2,71 3,13	3,19 3,15	3,19 3,20	3,29 3,34
	<i>X</i> -					3,92
	$\Gamma^2$	3,50	3,15 3,72	3,63 3,77	3,74 3,96	4,06 4,07
Вал.кут., °	<i>Hg</i> -		93	92	91	92
	<i>X-Hg</i>		166	167	167	167
$a_{\text{гекс.}}$ , Å		11,51	12,66	12,81	13,19	13,49
$c_{\text{гекс.}}$ , Å		14,10	15,50	15,69	16,16	16,52
Еф.рад., Å	<i>Hg</i>	0,75	0,80	0,82	0,84	0,83
	<i>X</i>	1,64	1,65	1,69	1,81	1,81
	$\Gamma$	1,86	2,07	2,08	2,15	2,25
Уд. об'єм Å <sup>3</sup> /атом		19,26	25,60	26,60	29,00	31,01
Густина упаковки, %		71,34	66,06	65,93	69,15	70,15

Через дріб дані суми радіусів.



## РОЗДІЛ 2. ЕФЕКТИ ЧАСТОТНОЇ ДИСПЕРСІЇ В КРИСТАЛАХ ІЗ СТРУКТУРОЮ ХАЛЬКОПІРИТУ

### 2.1. Особливості зонної структури кристалів із структурою халькопїриту

Для цілісного сприйняття подальшого матеріалу розглянемо коротко специфічні особливості структури енергетичних зон потрійних халькопїритних сполук  $A^I B^{III} C_2^{VI}$  в порівнянні з їх бінарними аналогами  $A^{II} B^{IV}$ . Вони полягають в значному зменшенні ширини забороненої зони  $E_g$  (до 1,6 еВ), зменшенні величини спін-орбітального розщеплення ( $\Delta_{CO} \approx 0$  в  $AgGaS_2$ ,  $AgInS_2$  і  $CuAlS_2$  [2.1] і навіть негативне в кристалах  $CuInS_2$  і  $CuGaS_2$ , [2.2-2.4]), виникненні розщеплення  $\Delta_{кр}$  вершини валентної зони кристалічним полем [2.5-2.7]. Походження перших двох особливостей пояснюється сильним впливом d-станів благородних металів на структуру верхньої валентної зони за рахунок їх гібридизації з p-станами аніона. Кількісні оцінки показують, що внесок d-станів атомів  $A^I$  у формування вершини валентної зони коливається від 16 до 45% в різних сполуках  $A^I B^{III} C_2^{VI}$  [2.5]. Концепція p-d-гібридизації підтверджується кореляцією між зменшенням  $E_g$  і  $\Delta_{CO}$  з одного боку і ступенем p-d-гібридизації – з іншого. Прямий доказ існування сильної p-d-гібридизації валентної зони сполук  $A^I B^{III} C_2^{VI}$  випливає з результатів досліджень рентгенівської фотоemisії [2.8-2.10].

Дані оптичних досліджень показують, що в сполуках з Cu p-d-гібридизація сильніша, ніж в сполуках, що містять Ag. В

результаті в халькопіритних сполуках трикратне виродження р-подібних валентних зон, що формуються із стану  $\Gamma_{15}$  у кристалах із структурою сфалериту, повністю знімається за рахунок одночасної дії некубічного кристалічного поля і спін-орбітальної взаємодії.

Порядок розташування трьох рівнів і розщеплення між ними визначаються знаком і величиною параметрів кристалічного поля і спін-орбітальної взаємодії. Останнє, як вже відзначалося, визначається величиною р - d- гібридизації. Що ж до кристалічного розщеплення  $\Delta_{кр}$ , то воно визначається двома ефектами [2.11-2.15]: величиною тетрагонального стиснення  $\tau$  ґратки та зміщенням аніонів з тетраедричних рівноважних положень (параметр  $\sigma$ ). Вплив цих чинників на величину  $\Delta_{кр}$  прямо протилежний: врахування зміщення аніонів приводить до зменшення  $\Delta_{кр}$ , а тетрагональне стиснення - до його збільшення [2.16-2.20]. Проте переважний вклад в  $\Delta_{кр}$  як сполук  $A^I B^{III} C_2^{VI}$ , так і  $A^{II} B^{IV} C_2^V$  дає тетрагональне стиснення [2.3-2.7, 2.21-2.27]. Кристалічне розщеплення потрійних халькопіритів залежно від величини тетрагонального стиснення може бути описане виразом [2.5, 2.23, 2.26, 2.27]

$$\Delta_{кр} = \frac{3}{2} b \left( 2 - \frac{c}{a} \right), \quad (2.1)$$

де  $b$  - деформаційний потенціал, що характеризує розщеплення валентної зони відповідного бінарного аналога при стисканні в напрямку [001]. Значення  $b$  знаходяться в межах - (0,9-1,0) еВ для бінарних сполук типу  $A^{II} B^{VI}$  [2.1, 2.28]. Слід зазначити, що в деяких сполуках  $A^I B^{III} C_2^{VI}$ , особливо  $CuGaS_2$  і  $CuAlS_2$ , кристалічне розщеплення істотно більше очікуваного з виразу (2.1). Це наводить

на думку, що в значення  $\Delta_{kr}$ , вносить вклад ефект р - d-гібридизації [2.29, 2.30]. Оскільки деформаційний потенціал d-подібних валентних зон складає  $(- 4,3 \pm 1,5)$  еВ, то при одному і тому ж тетрагональному стисненні врахування р - d-гібридизації дає значення  $\Delta_{kr}$  більше, ніж при врахуванні тільки деформаційного потенціалу р-зон.

У більшості кристалів  $A^I B^III C_2^{VI}$  вершині валентної зони відповідають три рівні  $\Gamma_{7V}$ ,  $\Gamma_{6V}$ ,  $\Gamma_{7V}$ , розташовані в порядку зростання енергій переходів в зону провідності, дно якої визначається рівнем  $\Gamma_{6C}$ . Спін-орбітальне розщеплення  $\Delta_{CO} = \Gamma_{7V} - \Gamma_{6V}$ , де  $\Gamma_{7V}$  - нижній з рівнів  $\Gamma_7$ , а  $\Delta_{kr} = \Gamma_{6V} - \Gamma_{7V}$ , де  $\Gamma_{7V}$  - верхній рівень. У кристалі  $AgGaS_2$   $\Delta_{CO} = 0$ , перехід  $\Gamma_{7V} \rightarrow \Gamma_{6C}$  дозволений в поляризації  $\vec{E} \parallel c$  з енергією 2,70 еВ, а перехід  $\Gamma_{6V} \rightarrow \Gamma_{6C}$  в поляризації  $\vec{E} \perp c$  з енергією 2,94 еВ.

Розглянуті закономірності трансформації зонного спектру при переході від кристалів із структурою сфалериту до халькопіритних сполук справедливі і для кристалів  $A^{II} B_2^{III} C_4^{VI}$  симетрії  $\bar{4}$ . Дійсно, розрахунок енергетичного спектру тіогаллата кадмію показує, що вершина валентної зони і дно зони провідності локалізовані в точці  $\Gamma$ , причому дно зони провідності відповідає представленню  $\Gamma_1$ , а вершина валентної зони – представленню  $\Gamma_3$  [2.31]. Без урахування спін-орбітальної взаємодії вершина валентної зони складається з двох розщеплених внутрішньо-кристалічним полем рівнів  $\Gamma_3$  і  $\Gamma_2 + \Gamma_4$ . Аналіз результатів розрахунку зонної структури [2.31-2.33] і спектрів відбивання в області власного поглинання [2.33-2.35] показує, що мінімальна ширина забороненої зони  $CdGa_2S_4$  визначається прямими переходами  $\Gamma_3 \rightarrow \Gamma_1$  з енергією 3,43 еВ, дозволеними в поляризації  $\vec{E} \parallel c$ . Переходи  $(\Gamma_2 + \Gamma_4) \rightarrow \Gamma_1$  дозволени в поляризації  $\vec{E} \perp c$  з енергією 3,67 еВ. Значення

кристалічного розщеплення в  $\text{AgGaS}_2$  і  $\text{CdGa}_2\text{S}_4$  одного порядку ( $\Delta_{kr} \approx 0,24 \text{ eV}$ ) і корелює із ступенем тетрагонального стиснення цих кристалів. Зазначимо, що край поглинання у обох сполук пов'язаний з прямими переходами, дозволеними в поляризації  $\vec{E} \parallel c$ . Вказана обставина обумовлює більш різке зростання показника заломлення  $n_e$  в порівнянні з  $n_0$  при наближенні до краю власного поглинання, що призводить до перетину дисперсійних кривих  $n_e$  і  $n_0$  і пояснює спостережуваний хід залежності  $\Delta n(\lambda)$ .

Цікаво відзначити, що кристал  $\text{CdSiP}_2$ , єдиний представник групи сполук  $A^I B^{IV} C_2^V$ , який є оптично негативним в області прозорості і для якого виконується співвідношення  $E_g(\vec{E} \parallel c) < E_g(\vec{E} \perp c)$  [2.36], також характеризується наявністю ізотропної точки при  $\lambda_0 = 5156 \text{ \AA}$  [2.37]. Подібна ситуація спостерігається і в деяких сполуках типу  $A^I B^{III} C_2^{VI}$ , наприклад,  $\text{CuGaS}_2$ . І, навпаки  $\text{CdS}$ , будучи оптично позитивним в довгохвильовій області, змінює знак на протилежний при переході через довжину хвилі  $5230 \text{ \AA}$ , оскільки для нього справедлива умова  $E_g(\vec{E} \perp c) < E_g(\vec{E} \parallel c)$ . Звідси можна зробити наступний емпіричний висновок: якщо двопроменезаломлення деякого кристала в області прозорості має негативний (позитивний) знак, а структура його енергетичних зон така, що  $E_g(\vec{E} \parallel c) < E_g(\vec{E} \perp c)$  [ $E_g(\vec{E} \parallel c) > E_g(\vec{E} \perp c)$ ] то він обов'язково характеризується довжиною хвилі  $\lambda_0$  поблизу краю власного поглинання, на якій  $\Delta n(\lambda_0) = 0$ .

## 2.2. Край поглинання одновісно деформованих кристалів CdGa<sub>2</sub>S<sub>4</sub>

Згідно теорії, що враховує просторову дисперсію [2.38, 2.39], остання повинна проявлятися в кристалах, що мають ІТ, у вигляді відсутності дихроїзму на довжині хвилі ІТ. Для перевірки цього висновку, а також з метою отримання інформації про взаємозв'язок ефектів просторової дисперсії з параметрами зонної структури халькопїритних кристалів, були виконані дослідження краю власного поглинання одновісно стиснених кристалів CdGa<sub>2</sub>S<sub>4</sub> в межах ІТ [2.40]. Дослідження проводилися в поляризованому світлі при двох напрямках прикладеного тиску  $\vec{P}$  відносно оптичної осі з:  $\vec{P} \parallel c(\vec{P} \parallel [001])$  і  $\vec{P} \perp c(\vec{P} \parallel [010])$ . Випромінювання поширювалося уздовж напрямку [100]. Інтервал зміни тиску складав 0 ... 7,8·10<sup>6</sup> Па. Результати представлені на рис.2.1. Виявляється, що при  $\lambda_0$  на кривих  $\alpha(\lambda)$  спостерігаються резонанси, характер прояву яких залежить від поляризації світла відносно оптичної осі кристала, що падає: при  $\vec{E} \perp c$  спостерігається лінія поглинання, при  $\vec{E} \parallel c$  - смуга пропускання. Характерно, що амплітуда резонансів залежить від товщини кристала, зростаючи при  $d \rightarrow d_0$  і досягаючи максимального значення при  $d = d_0$ . При цьому криві  $\alpha(\lambda)$  для двох поляризацій на довжині хвилі ІТ стикаються. При  $\vec{P} \parallel c$  збільшення тиску призводить до зміщення точки дотику в область коротких довжин хвиль. При цьому амплітуда резонансів зростає (рис. 2.1, а). При  $\vec{P} \perp c$ , навпаки, точка дотику зсувається в довгохвильову частину спектру і амплітуда резонансу зменшується. Така картина спектрів поглинання не пов'язана ні з проявом особливостей Ван-Хова у міжзонній густині станів, про що свідчать теоретичні розрахунки зонної структури CdGa<sub>2</sub>S<sub>4</sub> [2.31-2.33] і експериментальні дослідження спектрів відбивання [2.33, 2.35] і фотопровідності [2.41, 2.42], ні з проявом екситонних станів, оскільки вимірювання

виконані при кімнатній температурі. Вона узгоджується з висновками теоретичного аналізу [2.43], виконаного з урахуванням просторової дисперсії, що описується залежністю:

$$\varepsilon_{ij}^{-1}(\omega, \vec{k}) = \varepsilon_{ij}^{-1}(\omega) + i\delta_{ijl}(\omega)k_l + \dots, \quad (2.2)$$

де  $\omega$  – частота падаючого випромінювання;  $\delta_{ijl}$  – компоненти тензора, що описує ефекти просторової дисперсії першого порядку в розкладі тензора діелектричної непроницності по ступенях хвильового вектора  $\vec{k}$ .

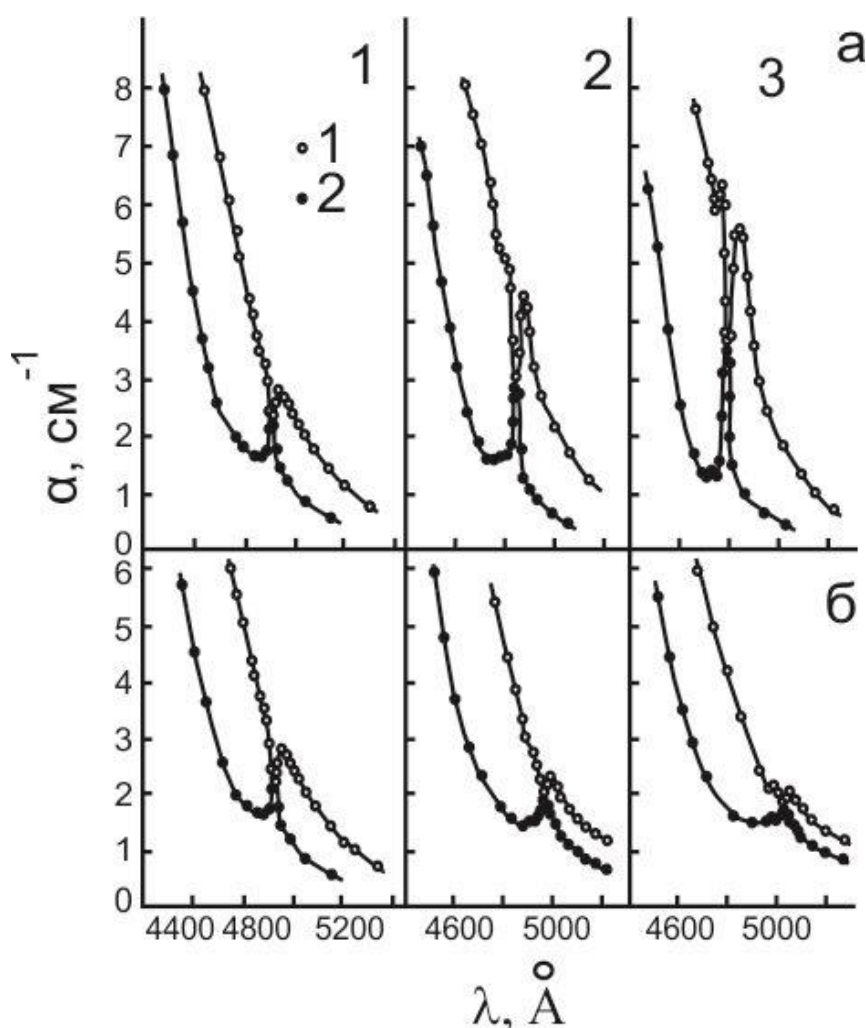


Рис.2.1. Край поглинання одновісно стиснутого кристала  $\text{CdGa}_2\text{S}_4$  при  $\vec{P} \parallel c$  (а) і  $\vec{P} \perp c$  (б) в поляризаціях  $\vec{E} \parallel c$  (1) і  $\vec{E} \perp c$  (2) при різних значеннях тиску  $P$ ,  $10^6$  Па: 1 – 0; 2 – 3,9; 3 – 7,8

Очевидно, що спектральний зсув резонансів обумовлений зміщенням ІТ під тиском (рис. 2.2). Залежність ця лінійна і характеризується нахилом  $|d\lambda_0/dP| = 1,6 \cdot 10^5 \text{ \AA/Па}$ , однаковим для  $\vec{P} || c$  і  $\vec{P} \perp c$ . Зміну амплітуди резонансів можна пов'язати зі зміною кристалічного розщеплення  $\Delta_{кр}$  валентної зони під тиском. За характером зміщення можна зробити висновок щодо того, який з вкладів в некубічний кристалічний потенціал (тетрагональне стиснення чи зсув аніонів з положення рівноваги) переважає в кристалах  $\text{CdGa}_2\text{S}_4$ . Особливо цікавий випадок  $\vec{P} || c$ , коли прикладений тиск збільшує тетрагональне стиснення кристала.

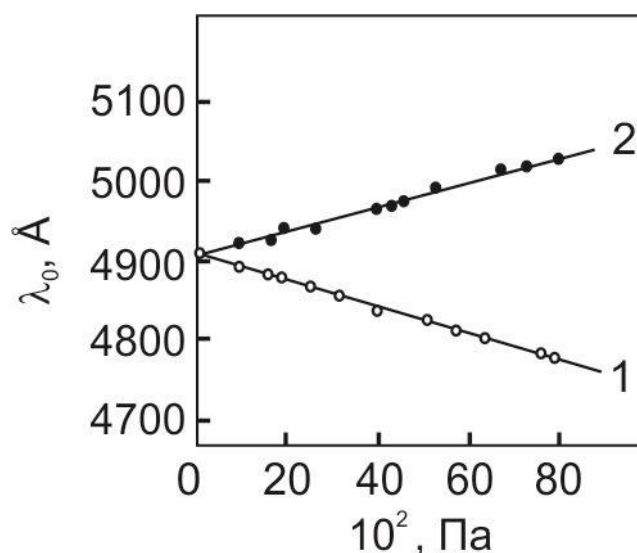


Рис. 2.2. Залежність спектрального положення ІТ кристала  $\text{CdGa}_2\text{S}_4$  від величини і напрямку прикладеного тиску:

$$1 - \vec{P} || c, \quad 2 - \vec{P} \perp c$$

З результатів вимірювань випливає, що в цьому випадку зростає розщеплення рівнів  $\Gamma_3$  та  $\Gamma_2 + \Gamma_4$ , про що свідчить зростання структури на  $\lambda_0$  в спектрах  $\vec{E} || c$  і  $\vec{E} \perp c$  із зростанням тиску. Отже, в  $\text{CdGa}_2\text{S}_4$  вклад тетрагонального стиснення в  $\Delta_{кр}$  переважає

над вкладом, що обумовлений аніонним зсувом. Подібне співвідношення вкладів має місце для більшості потрійних сполук  $A^I B^III C_2^{VI}$  та  $A^{II} B^{IV} C_2^V$  [2.3-2.7, 2.21-2.27]. У випадку  $CdGa_2S_4$  це пов'язано з тим фактом, що внаслідок наявності великої кількості вакансій  $Cd$  стискання не призводить до істотної зміни положення аніону  $S$ . Враховуючи, що анізотропія спектрів крайового поглинання халькопїритних кристалів визначається тетрагональним стисненням і лінійно залежить від значення останнього, як випливає з (2.1), а також припускаючи, що анізотропія спектрів в ІТ у відсутності просторової дисперсії лінійно пов'язана з величиною тетрагонального стиснення, можливо з отриманих експериментальних даних оцінити зміну  $\tau$  при стисненні  $CdGa_2S_4$  вздовж оптичної осі. На рис.2.3 наведена величина  $\tau = 2 - c/a$ , розрахована при декількох значеннях тиску. Там же наведена отримана по (2.1) залежність  $\Delta_{кр}(P)$ , причому зміна  $\Delta_{кр}$  з тиском характеризується коефіцієнтом  $d\Delta_{кр} / dP \approx 0,43 \cdot 10^{-6}$  еВ / Па.

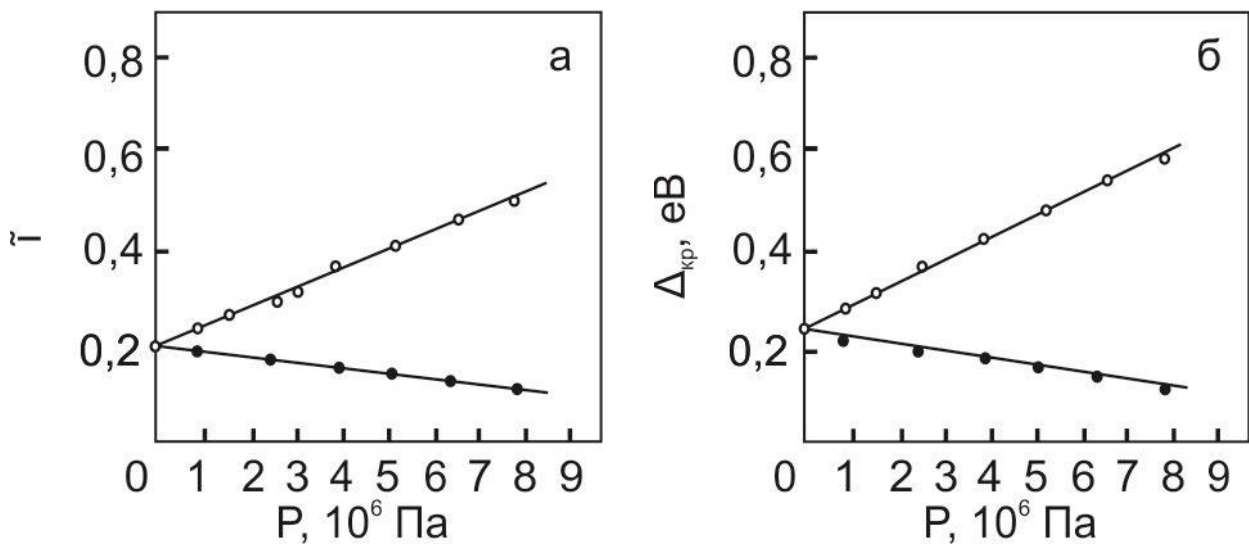


Рис.2.3. Залежність тетрагонального стиснення  $\tau$  (а) і кристалічного розщеплення  $\Delta_{кр}$  (б) кристаллу  $CdGa_2S_4$  від величини і напрямку стиснення по одній осі:  $\vec{P} \parallel c$  - світлі точки;  $\vec{P} \perp c$  - темні точки



При аналізі зміни положення ІТ з тиском необхідно також враховувати обумовлену тиском зміну ширини забороненої зони кристала, тому що одне тільки збільшення  $\Delta_{кр}$  без зміни  $E_g$  призвело б до зсуву ІТ в довгохвильову область спектру. Отже, окрім зміщення рівня  $\Gamma_2 + \Gamma_4$  необхідно брати до уваги також зміщення рівня  $\Gamma_3$ .

Зміна з тиском довжини хвилі падаючого випромінювання, яка відповідає постійному коефіцієнту поглинання, дає можливість оцінити напрям зсуву рівня  $\Gamma_3$  [2.44]. Такий аналіз показує зростання  $E_g$  кристалу  $CdGa_2S_4$  зі зростанням тиску  $\vec{P} || c$ . Отриманий результат узгоджується із загальною тенденцією впливу тетрагонального стиснення на  $E_g$  сполук  $A^I B^{III} C_2^{VI}$  та  $A^{II} B^{IV} C_2^V$  [2.45]. Як впливає з розгляду закономірності зміни  $\Delta_{кр}$ , швидкість зсуву  $dE/dP$  енергії переходу  $\Gamma_2 + \Gamma_4 \rightarrow \Gamma_1$  більше, ніж переходу  $\Gamma_3 \rightarrow \Gamma_1$ .

Одновісне стиснення  $\vec{P} \perp c$  прагне зменшити тетрагональне стиснення кристала і в результаті зменшує  $\Delta_{кр}$  (рис.2.3). У цьому випадку коефіцієнт тиску  $d\Delta_{кр}/dP \approx -0,15 \cdot 10^{-6}$  еВ / Па менше, ніж при  $\vec{P} || c$ . Це пов'язано з необхідністю долати сильний вплив внутрішньо-кристалічного поля, що приводить до тетрагонального стиснення кристала. При цьому відбувається також зменшення  $E_g$  із зростанням  $P$ . Спільний вплив двох зазначених ефектів призводить до зміщення особливості на краю поглинання в довгохвильову область (рис. 2.1). Характерно, що коефіцієнт зсуву ІТ з тиском приблизно однаковий як при  $\vec{P} || c$ , так і при  $\vec{P} \perp c$  (рис. 2.2). Для пояснення цього необхідно припустити, що при  $\vec{P} \perp c$   $dE_g/dP$  менше, ніж при  $\vec{P} || c$ . Поява при великих значеннях  $P$  структури, розташованої з короткохвильового боку від основної особливості як

при  $\vec{P} \parallel c$ , так і  $\vec{P} \perp c$  (рис.2.1), обумовлено, очевидно, зняттям виродження двічі виродженого рівня  $\Gamma_2 + \Gamma_4$ .

Таким чином, спостережувані на довгохвильовому краї власного поглинання  $\text{CdGa}_2\text{S}_4$  особливості та їх поведінка при  $\vec{P} \parallel c$  і  $\vec{P} \perp c$  можуть бути інтерпретовані, виходячи з особливостей структури вершини валентної зони та її зміни під тиском з урахуванням просторової дисперсії діелектричної проникності кристала.

### 2.3. Вплив температури на край поглинання кристалу тіогалату кадмія

Дослідження впливу температури на характер прояву просторової дисперсії в тіогалату кадмію були виконані шляхом вимірювання крайового поглинання в поляризаціях  $\vec{E} \parallel c$  і  $\vec{E} \perp c$  в інтервалі температур 77 ... 380 К [2.46]. Отримані результати (рис.2.4) показують, що із зменшенням температури структура на довгохвильовому краї, обумовлена просторовою дисперсією, зсувається в область коротких довжин хвиль. Причому в міру охолодження кристала чіткість структури в обох спектрах зростає, тоді як нагрівання призводить до її розмиття. Спектральна локалізація структури пов'язана з температурною залежністю спектрального положення ІТ (рис.2.5). Локалізація ІТ, в свою чергу, визначається температурним зсувом енергій крайових міжзонних переходів  $\Gamma_3 \rightarrow \Gamma_1$  та  $\Gamma_2 + \Gamma_4 \rightarrow \Gamma_1$ , які визначають край поглинання кристала  $\text{CdGa}_2\text{S}_4$  в  $\vec{E} \parallel c$  і  $\vec{E} \perp c$  відповідно, а також температурною залежністю  $\Delta_{кр}$  вершини валентної зони  $\text{CdGa}_2\text{S}_4$ . Між отриманими результатами і дослідженнями впливу одновісного тиску на ефекти просторової дисперсії в  $\text{CdGa}_2\text{S}_4$ , викладеними в 2.2 можна провести наступну відповідність: зменшення температури

впливає подібно одновісному стисканню  $\vec{P} || c$ . З іншого боку, підвищення температури впливає подібно тиску  $\vec{P} \perp c$ . Це свідчить про те, що охолодження кристала призводить до збільшення тетрагонального стиснення решітки  $\text{CdGa}_2\text{S}_4$  і, отже, до зростання  $\Delta_{кр}$  [2.7], тоді як нагрівання призводить до зворотного ефекту.

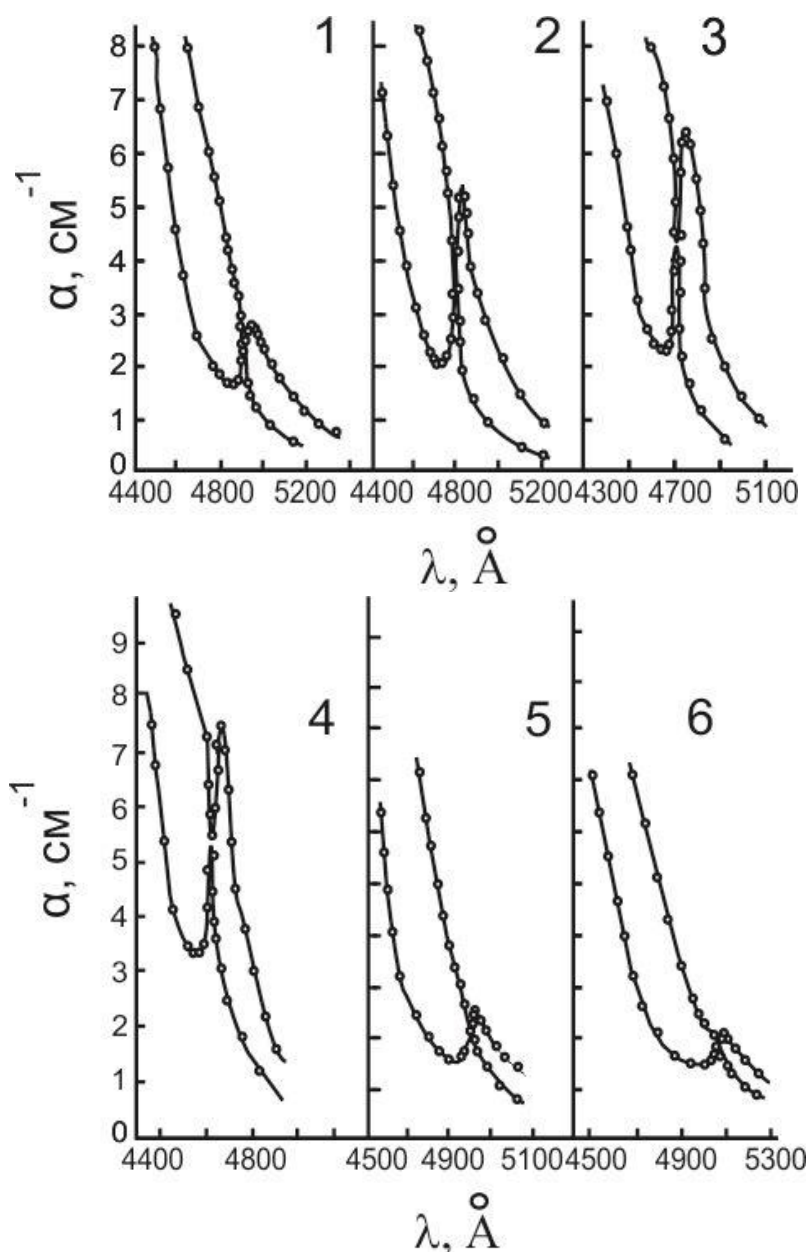


Рис. 2.4. Край власного поглинання кристала  $\text{CdGa}_2\text{S}_4$  в поляризаціях  $\vec{E} || c$  (верхня крива) і  $\vec{E} \perp c$  (нижня крива) при різних температурах Т,К: 1 – Т = 295; 2 – 223; 3 – 173; 4 – 77; 5 – 323; 6 – 380

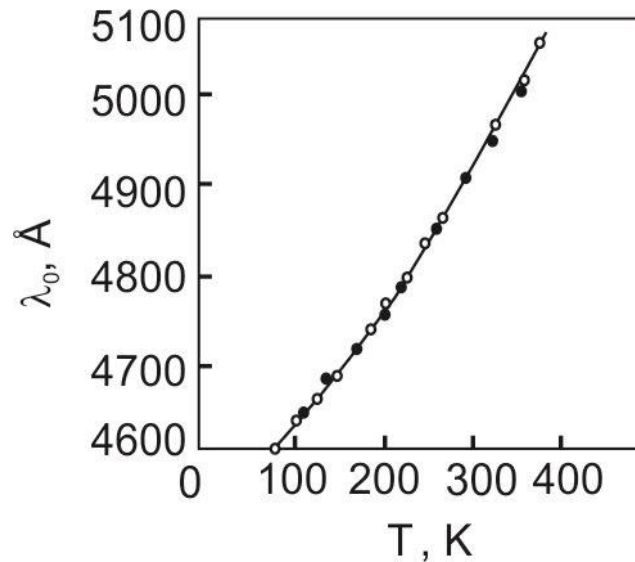


Рис. 2.5. Залежність спектрального положення ІТ тіогалата кадмія від температури. Темними точками показана довжина хвилі ІТ, яка отримана із температурних вимірювань двопронезаломлення  $\text{CdGa}_2\text{S}_4$

Така температурна залежність можлива тільки в тому випадку, коли коефіцієнт лінійного термічного розширення  $\alpha_c$  уздовж осі c перевищує відповідний коефіцієнт  $\alpha_a$  уздовж осі a, тобто  $\alpha_c > \alpha_a$ , що може бути пов'язано з великим коефіцієнтом термічного розширення зв'язку Ga – S в порівнянні зі зв'язком Cd – S [2.47, 2.48]. Виконанню цієї умови сприяє наявність вакансій кадмію в структурі  $\text{CdGa}_2\text{S}_4$ .

Отримана закономірність температурної зміни  $\Delta_{кр}$  узгоджується з даними досліджень теплового розширення тіогалата кадмію рентгенографічним методом [2.49].

Зазначимо, що в деяких сполуках  $A^{II}B^{IV}C_2^V$  ( $\text{ZnGeP}_2$ ,  $\text{CdGeP}_2$  і т.д.) та  $A^IB^{III}C_2^{VI}$  ( $\text{CuGaS}_2$  та ін.) також має місце співвідношення  $\alpha_c > \alpha_a$  [2.50]. Крім того, для більшості потрійних халькопідітних сполук кристалічне розщеплення  $\Delta_{кр}$  зменшується із зростанням

температури [2.5, 2.51, 2.52]. Тому висловлене вище припущення про співвідношення  $\alpha_c$  і  $\alpha_a$  здається правдоподібним.

Зміна  $\Delta_{кр}$  з температурою, розрахована по (2.1) з урахуванням розглянутих вище результатів і зроблених в 2.2 припущень, має вигляд, показаний на рис. 2.6. Видно, що зі зниженням температури дійсно має місце зростання  $\Delta_{кр}$ , яке в інтервалі 77 ... 140 К досягає насичення. З рис. 2.6 випливає також, що тетрагональне стиснення  $\text{CdGa}_2\text{S}_4$  є нелінійною функцією температури на відміну від досліджень під одновісним тиском.

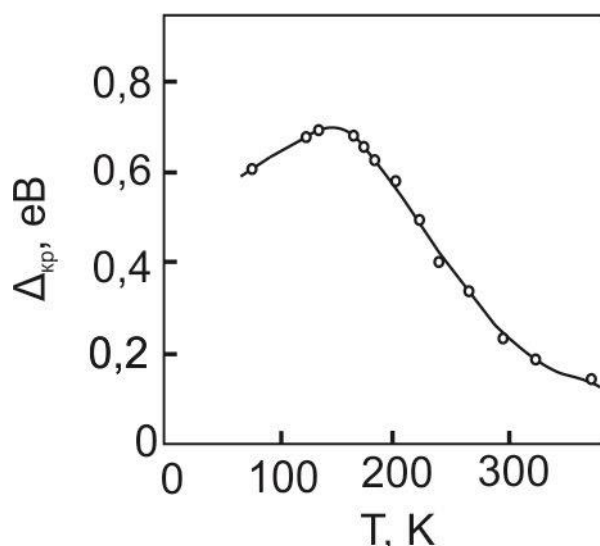


Рис. 2.6. Температурна залежність кристалічного розщеплення  $\Delta_{кр}$  вершини валентної зони кристалу  $\text{CdGa}_2\text{S}_4$

Для пояснення залежності  $\Delta_{кр}(T)$  розглянемо температурне зміщення краю поглинання  $\text{CdGa}_2\text{S}_4$  в поляризаціях  $\vec{E} \parallel c$  і  $\vec{E} \perp c$ , яке може суттєво впливати як на спектральне положення особливості, так і на його величину. Про характер температурної зміни енергій міжзонних переходів  $\Gamma_3 \rightarrow \Gamma_1$  та  $\Gamma_2 + \Gamma_4 \rightarrow \Gamma_1$  можна судити по тому, як змінюється енергія фотонів, при якій величина

коефіцієнта поглинання має задане значення [2.53, 2.54]. Передбачається, що край поглинання зсувається без зміни форми. Цим способом зміну  $E_g$  можна виміряти з більшою точністю, ніж саму ширину забороненої зони [2.54]. У випадку дозволених переходів це можливо завдяки сильно вираженому поляризаційному характеру найнижчих міжзонних переходів, де коефіцієнти поглинання є порядку декількох  $\text{см}^{-1}$  [2.55 – 2.57]. Значення коефіцієнта поглинання необхідно брати на деякій віддалі від ІТ, де відсутнє спотворення форми кривої, пов'язаної з впливом просторової дисперсії. Такий аналіз приводить до висновку, що край поглинання в поляризації  $\vec{E} \perp c$  більш чутливий до змін температури, ніж в поляризації  $\vec{E} \parallel c$ . Температурний коефіцієнт  $dE_g/dT$  для переходу  $\vec{E} \parallel c$  становить  $-4,62 \cdot 10^{-4} \text{ eV/K}$ , а для переходу  $\vec{E} \perp c$  в інтервалі температур 140 ... 380 К він дорівнює  $-4,86 \cdot 10^{-4} \text{ eV/K}$ . Цей результат узгоджується з даними, отриманими для сполуки  $\text{HgIn}_2\text{Te}_4$  з дефектною структурою, подібною до  $\text{CdGa}_2\text{S}_4$  [2.58], для якої температурний коефіцієнт зсуву мінімальної ширини забороненої зони  $E_g$  менше, ніж відповідний коефіцієнт для переходів з нижчого рівня розщепленої валентної зони. Однак при  $T < 140 \text{ K}$  спостерігається незначне зменшення швидкості зсуву краю  $\vec{E} \perp c$  в область коротких довжин хвиль, чим і пояснюється спостережувана залежність  $\Delta_{кр}(T)$ . Врахування особливостей температурного зсуву енергій крайових переходів призводить до нелінійного характеру залежності  $\lambda_0(T)$  при  $T < 140 \text{ K}$ .

## 2.4. Про природу аномалій в спектрах двопронезаломлюючої інтерференції світла в кристалах з ізотропною точкою

Інтерференційні методи визначення показників заломлення та двопронезаломлення є одними з найбільш точних [2.59]. Однак в ряді випадків, в тому числі і при вимірюванні двопронезаломлення методом інтерференції поляризованих променів, виникають труднощі у визначенні порядку інтерференції  $k$  в формулі

$$\Delta n(\lambda) \cdot d = k\lambda, \quad (2.3)$$

де  $d$ -товщина кристала,

Ця обставина вимагає використання декількох зразків різної товщини [2.60] або проведення досить складного і трудомісткого аналізу динаміки зміни спектру інтерференції при обертанні кристала навколо оптичної осі [2.61]. Визначення порядку  $k$  значно полегшується при дослідженні дисперсії  $\Delta n(\lambda)$  кристалів, які мають ІТ. Це пов'язано з тим, що на довжині хвилі  $\lambda_0$ , де  $\Delta n(\lambda) = 0$ , різниця фаз  $\Delta\Phi(\lambda_0)$  між двома модами, які поширюються в кристалі, завжди дорівнює нулю. Тому в інтерференційному спектрі двопронезаломлення на довжині хвилі  $\lambda_0$  завжди спостерігається або повний максимум (при паралельних поляризаторах), або нульовий мінімум (при схрещених поляризаторах), незалежно від товщини кристалу. Порядок цих екстремумів відповідає  $k = 0$ . Знаючи це, не важко встановити порядок будь-якої смуги інтерференції. Звідси впливає метод перевірки кристала на наявність ІТ: незалежність від товщини спектрального положення будь-якого екстремуму свідчить про існування ІТ на довжині хвилі, що відповідає цьому екстремуму. Разом з тим, при дослідженні

двопроменезаломлення кристалів  $\text{AgGaS}_2$  і  $\text{CdGa}_2\text{S}_4$  [2.62, 2.63] виявилось, що амплітуда смуги, що відповідає  $k = 0$ , не є постійною, а залежить від товщини кристала. Так, спектр пропускання системи, що складається з двох паралельно виставлених поляризаторів і розташованого між ними плоскопаралельного кристала  $\text{CdGa}_2\text{S}_4$  товщиною  $d = 6,302$  мм з оптичною віссю під кутом  $45^\circ$  до головних напрямків поляризаторів, має вигляд, показаний на рис.2.7. На довжині хвилі  $\lambda_0 = 4907\text{\AA}$  спостерігається неповний максимум.

При збільшенні товщини кристала до значення  $6,851$  мм величина максимуму зменшується до нуля і він переходить в мінімум. При подальшому зростанні  $d$  спостерігається незначне пропускання на  $\lambda_0$  і мінімум вже стає неповним. Надалі величина пропускання зростає, допоки при  $d = 13,70$  мм неповний мінімум не перейде в повний максимум і т.д. Пропускання на  $\lambda_0$  в залежності від  $d$  змінюється за синусоїдальним законом. При цьому із зростанням товщини  $d$  найближчі максимуми, розташовані по обидві боки від  $\lambda_0$ , наближуються один до одного.

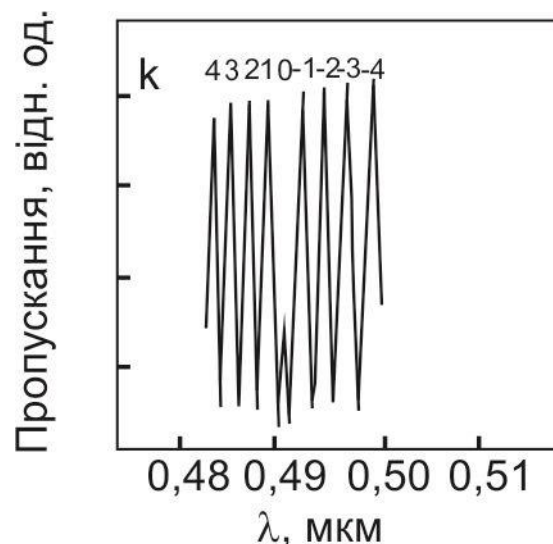


Рис. 2.7. Особливість в спектрі двозаломлюючої інтерференції світла в кристалах  $\text{CdGa}_2\text{S}_4$ , яка відмічає полосу нульового порядку



Для розуміння фізичних причин аномального прояву ІТ в інтерференційному спектрі двозаломлюючих кристалів з ІТ розглянемо явище інтерференції поляризованих променів в одновісних кристалах при наявності  $\Delta n(\lambda)$  і оптичної активності. В цьому випадку в кристалі поширюються дві еліптично поляризовані моди, зсув фаз  $\Delta\Phi$  між якими визначається виразом:

$$\Delta\Phi = \frac{2\pi}{\lambda} d \left[ \Delta n^2 + (G / \bar{n})^2 \right]^{1/2}, \quad (2.4)$$

де  $G$  - параметр гірації,  $\bar{n} = 1/3(n_e + 2n_o)$  - середній показник заломлення. Для кристала  $\text{CdGa}_2\text{S}_4$  параметр гірації описується виразом

$$G = \pm \left[ g_{11} (l_1^2 - l_2^2) + 2g_{12} l_1 l_2 \right], \quad (2.5)$$

де  $g_{11}$  і  $g_{12}$  – незалежні відмінні від нуля компоненти тензора гірації;  $l_1$  і  $l_2$  – направляючі косинуси, що визначають напрямок поширення світла відносно осей  $[100]$  і  $[010]$  кристала. Знак “ $\pm$ ” вказує на те, що в залежності від вибору осей  $[100]$  і  $[010]$  в якості базисних змінюється напрямок обертання площини поляризації. Якщо випромінювання поширюється вздовж осі  $[100]$ , то  $G = \pm g_{11}$ .

Тоді фазовий зсув на довжині хвилі  $\lambda_0$ :

$$\Delta\Phi = \frac{2\pi d g_{11}}{n\lambda}. \quad (2.6)$$

При цьому відбувається виродження еліпсів в окружності [2.38, 2.64], і в кристалі поширюються дві циркулярно поляризовані в протилежних напрямках хвилі. Тобто на довжині хвилі ІТ має місце власне обертання площини поляризації падаючого світла. Вимірювання кута повороту площини поляризації на довжині хвилі  $\lambda_0 = 4907 \text{ \AA}$  для кристала  $\text{CdGa}_2\text{S}_4$  дають значення питомого обертання площини поляризації  $\rho(\lambda_0) = 13,1$  град / мм. Використовуючи зв'язок  $\rho = \frac{+}{-} \pi g_{11} / \bar{n} \lambda_0$  та значення  $n(\lambda_0) = 2,513$ , отримуємо  $g_{11}(\lambda_0) = 0,90 \cdot 10^{-4}$ . Підставляючи відомі постійні в (2.6), маємо  $\Delta\Phi = 0,92\pi$ . Тому значення  $k = 0$  не досягається, і між двома інтерференційними смугами з  $k = \frac{+}{-} 1$  спостерігається неповна смуга (рис.2.7). Крім того, як тільки  $|\Delta n|$  стає значно більше  $2,5 \cdot 10^{-5}$ , тобто починаючи з  $k = \frac{+}{-} 1$ , спектральне положення смуг інтерференції визначається тільки двозаломленням. Знак  $\Delta n$  однозначно вказує знак порядку інтерференції  $k$  по обидві сторони від ІТ.

Таким чином, в гіротропних кристалах з ІТ ефект оптичної активності однозначно визначає інтерференційну смугу нульового порядку, але, будучи досить малим, не спотворює інтерференційну картину при  $k > 0$ .

Окрім аномалії на  $\lambda_0$  в спектрі інтерференції світла двопронезаломлюючих кристалів з ІТ спостерігається ще одна особливість, локалізована в області  $\lambda > \lambda_0$ . Ця особливість визначає дві смуги максимального порядку, між якими

розташований неповний мінімум, а потім йдуть смуги із спадаючим порядком інтерференції [2.62, 2.63] (рис. 2.8). На рис. 2.9 дана схематична діаграма спектральної залежності двопронезаломлення  $|\Delta n(\lambda)|$  кристалів, що мають ІТ. Максимуми інтерференції знаходяться на перетині цієї кривої з прямими лініями, що задаються рівнянням  $y = k(\lambda) / d$ . Оскільки  $|\Delta n(\lambda)|$  в області великих довжин хвиль залишається майже постійним, то існує дотична  $k$  до  $|\Delta n(\lambda)|$ , що задається рівнянням  $y = m\lambda / d$ , Якщо  $k_n$  – константа найближча до  $m$ , то одразу ж після проходження точки перегину залежності  $\Delta n(\lambda)$  порядок інтерференційної смуги буде також  $k_n$ . Далі порядок зменшується зі збільшенням довжини хвилі. При  $k \gg 1$  відстань між двома сусідніми смугами  $\delta\lambda = d\lambda / dk$  різко збільшується поблизу другої особливості (рис. 2.8).

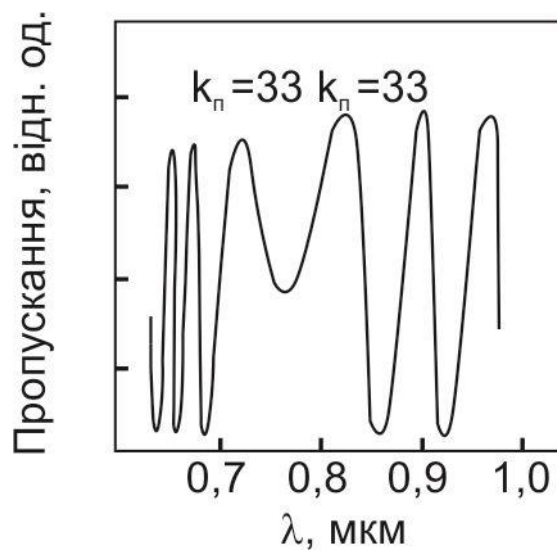


Рис. 2.8. Неповна інтерференційна смуга в спектрі двозаломлюючої інтерференції кристала  $\text{CdGa}_2\text{S}_4$  при зворотній зміні порядку смуг ( $k_n$  - максимальний порядок смуги при товщині кристалла  $d = 6,302$  мм)

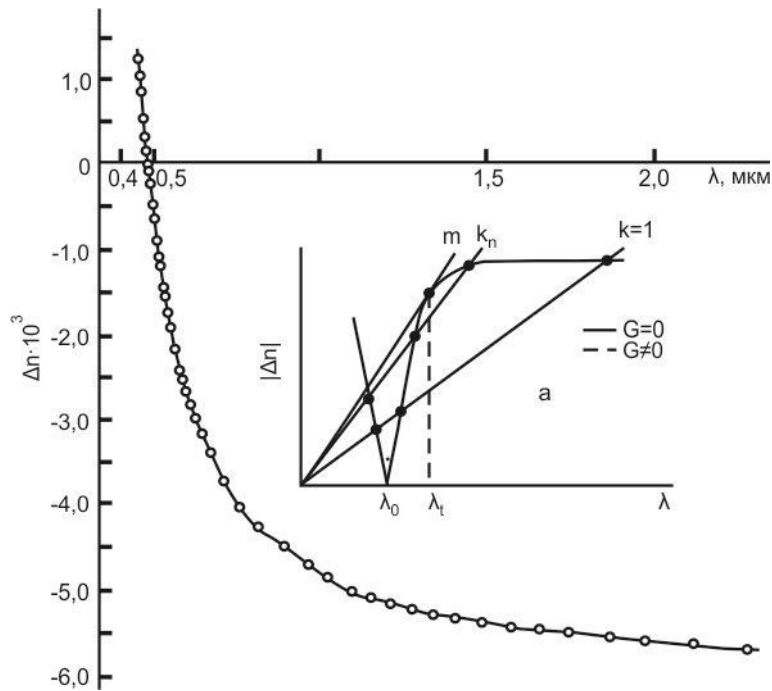


Рис. 2.9. Двопроменезаломлення кристала  $\text{CdGa}_2\text{S}_4$  при  $T = 300 \text{ K}$ :

а – схематична діаграма двопроменезаломлення,  $\lambda_0$  і  $\lambda_1$  – довжини хвилі, на яких спостерігаються особливості інтерференції

Дві особливості при  $k = 0$  і  $k = k_n$ , які легко спостерігаються, дозволяють визначити абсолютний порядок інтерференції і провести ідентифікацію спостережуваних інтерференційних смуг.

Для з'ясування фізичної природи виникнення другої аномалії були проведені дослідження спектра інтерференції світла на кристалах  $\text{CdGa}_2\text{S}_4$  різної товщини в спектральному інтервалі, що включає обидві аномалії [100]. Орієнтовані плоскопаралельні пластини поміщалися між паралельними поляризаторами, напрямки поляризації яких становили кут  $45^\circ$  з оптичною віссю кристала. В результаті виявилось, що спектральне положення другої особливості не залежить від товщини кристала і спостерігається на  $\lambda_1 = 7560 \text{ \AA}$ . Вигляд особливості чутливий до товщини кристала (рис. 2.10). Періодична зміна пропускання системи ПКА на довжині хвилі  $\lambda_1$

від мінімуму до максимуму і навпаки досягається зміною товщини кристала всього на 0,090 мм. Число інтерференційних екстремумів в області між  $\lambda_0$  і  $\lambda_1$  збільшується з ростом товщини кристала.

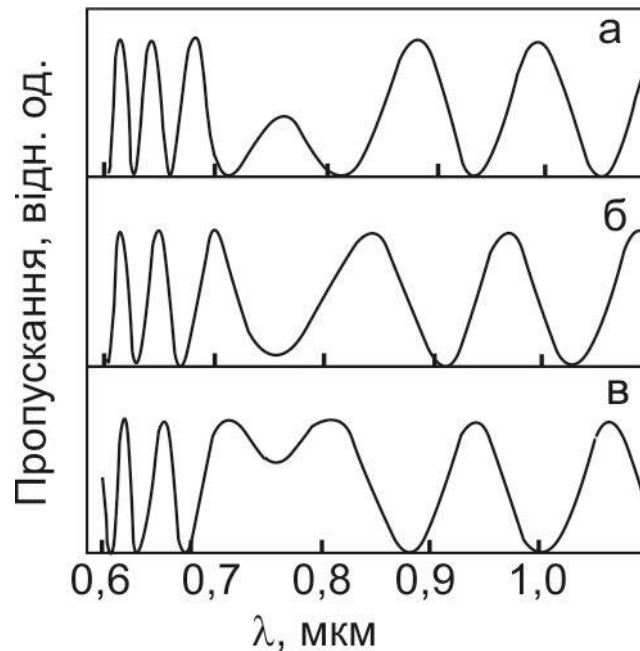


Рис. 2.10. Вигляд довгохвильової аномалії в інтерференційному спектрі  $\text{CdGa}_2\text{S}_4$  при різних товщинах кристала  $d$ : а – 3,71 мм; б – 3,46 мм; в – 3,42 мм

При аналізі отриманих даних виходили з того, що пропускання системи описується виразом

$$T = \sin^2 \frac{\Delta\Phi}{2}, \quad (2.7)$$

де  $\Delta\Phi = 2\pi\Delta nd / \lambda$  - різниця фаз між звичайною і незвичайною хвилями. Умова максимуму  $\Delta\Phi = 2k\pi$ , де  $k = 0, 1, 2, 3, \dots$ , умова мінімуму -  $\Delta\Phi = (2k+1)\pi / 2$ . Частота чергування максимумів і

мінімумів в заданому спектральному інтервалі, або число інтерференційних смуг, що припадають на даний інтервал довжин хвиль, визначається швидкістю зміни різниці фаз в цьому інтервалі тобто величиною

$$\gamma = \frac{d\Delta\Phi}{d\lambda} = \frac{2\pi}{\lambda} d \left( \frac{d\Delta n}{d\lambda} - \frac{\Delta n}{\lambda} \right). \quad (2.8)$$

При фіксованій товщині  $d$  кристала значення  $\gamma$  визначається співвідношенням двох членів, що входять у (2.8). Перший з них пов'язаний зі швидкістю зміни  $\Delta n$  при зміні довжини хвилі  $\lambda$  і визначається як тангенс кута нахилу дотичної до даної точки дисперсійної кривої з віссю  $\lambda$ . Другий член зумовлює зміну  $\Delta\Phi$  за рахунок зміни  $\Delta n$  при заданій довжині хвилі

У кристалах тіогаллата кадмію поблизу краю поглинання  $|d\Delta n/d\lambda| \gg \Delta n/\lambda$  ( $d\Delta n/d\lambda = -4,22 \cdot 10^{-6} \text{Å}^{-1}$ ,  $\Delta n/\lambda = 0,32 \cdot 10^{-7} \text{Å}^{-1}$  при  $\lambda = 4900 \text{Å}$ ). Тому другим членом в дужках (2.8) можна знехтувати. У більш довгохвильовій області спектра ( $\sim 9000 \text{Å}$ ), навпаки,  $|\Delta n/\lambda| \gg |d\Delta n/d\lambda|$  і основний внесок в зміну  $\Delta\Phi$  дає другий член. Отже, існує довжина хвилі, на якій виконується умова  $d\Delta n/d\lambda = \Delta n/\lambda$ . Використовуючи експериментальні дані  $n_o(\lambda)$ ,  $n_e(\lambda)$  і  $\Delta n(\lambda)$ , отримані незалежними методами [2.63, 2.66], можна показати, що ця умова виконується на довжині хвилі  $\lambda = 7600 \text{Å}$ , що відповідає точці перегину дисперсійної кривої  $\Delta n(\lambda)$  і збігається зі спектральним положенням другої аномалії в спектрі інтерференції. Оскільки в цій точці  $\gamma = 0$ , тобто  $\Delta\Phi = \text{const}$ , то вид даної особливості повністю визначається значенням  $d$ . Причому, чим більше двопронезаломлення кристала, тим менші варіації його товщини

викликають значну трансформацію виду аномалії. Так, наприклад, для кристала  $\text{AgGaS}_2$ , у якого  $\Delta n$  на порядок перевищує  $\Delta n$   $\text{CdGa}_2\text{S}_4$ , період зміни за товщиною  $d$  пропускання на довжині хвилі  $\lambda_1$  складає  $\sim 0,018$  мм, тобто майже на порядок менше, ніж для  $\text{CdGa}_2\text{S}_4$ .

Фізика явища полягає в наступному. Двопроменезаломлення кристалів  $\text{CdGa}_2\text{S}_4$  при переході через точку  $\lambda_0 = 4907 \text{ \AA}$  з короткохвильової області в довгохвильову зазнає зміну знаку  $\Delta n$  від додатнього до від'ємного [2.63]. Таким чином, при  $\lambda_1 < \lambda_0$ ,  $\Delta\Phi > 0$ , а  $\gamma < 0$ , оскільки  $d\Delta n/d\lambda < 0$ , тобто зі збільшенням  $\lambda$  різниця фаз  $\Delta\Phi/d$  між звичайною і незвичайною модами, яка припадає на одиницю товщини кристала, зменшується (рис. 2.11). При  $\lambda = \lambda_0$  фазові швидкості двох мод однакові і  $\Delta\Phi = 0$ . У цій точці спостерігається перша аномалія.

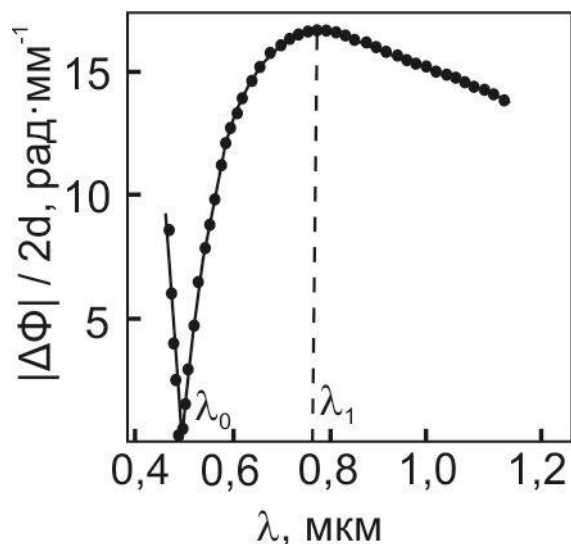


Рис. 2.11. Спектральна залежність різниці фаз  $|\Delta\Phi|/2d$  між звичайною і незвичайною модами у кристалі  $\text{CdGa}_2\text{S}_4$

В області  $\lambda > \lambda_0$  фазова швидкість незвичайної хвилі вже перевищує фазову швидкість звичайної і  $\Delta\Phi < 0$ . Знак  $d\Delta\Phi/d\lambda$  при цьому не змінюється, тобто  $\gamma < 0$ . Це означає, що різниця фаз за абсолютним значенням зростає (рис. 2.11). Однак по мірі збільшення  $\lambda$  величина  $|d\Delta n/d\lambda|$  зменшується. У той же час зростає внесок пов'язаний з  $\Delta n/\lambda$ . Врахування знака  $\Delta n$  в цій області спектра призводить до того, що швидкість зростання  $|\Delta\Phi|/d$  зменшується з ростом  $\lambda$ . На довжині хвилі  $\lambda_1$ , де  $\gamma = 0$ , настає насичення величини  $|\Delta\Phi|/d$  (рис. 2.11). Після проходження  $\lambda_1$  дисперсія  $|\Delta\Phi|/d$  визначається членом  $\Delta n/\lambda$ . При цьому  $\Delta\Phi < 0$ , а  $\gamma > 0$ , тобто різниця фаз монотонно зменшується в області  $\lambda > \lambda_1$ . Таким чином, якщо перша особливість має місце в точці, де  $\Delta\Phi = 0$ , то друга - в точці, де  $d\Delta\Phi/d\lambda = 0$ . Очевидно, що в деякому спектральному діапазоні по обидві боки від  $\lambda_1$ ,  $|d\Delta n/d\lambda| \approx |\Delta n/\lambda|$  і  $\gamma \approx 0$ , тобто відсутня залежність швидкостей поширення ортогонально поляризованих мод від довжини хвилі падаючого випромінювання. Тому слід очікувати значного розширення найближчих до  $\lambda_1$  інтерференційних смуг, що і спостерігається на експерименті (рис. 2.10). Оскільки смуга нульового порядку відповідає умові  $\Delta\Phi = 0$ , а при  $\lambda = \lambda_1$ ,  $|\Delta\Phi|/d$  досягає насичення, після чого починає плавно зменшуватися, то положення другої аномалії визначає точку, починаючи з якої порядок наступних смуг зменшується. При цьому найближчі до  $\lambda_1$  максимуми мають однаковий порядок.

Необхідною і достатньою умовою існування довгохвильової аномалії є зміна знака  $\Delta n$  в досліджуваній області спектра. Це можливо лише в тому випадку, коли має місце перетин



дисперсійних кривих  $n_o(\lambda)$  і  $n_e(\lambda)$ . Отже, розглянуті аномалії спостерігаються тільки в кристалах, що володіють ізотропною точкою.

Важливе методичне значення розглянутих вище характерних особливостей в інтерференційному спектрі двопроменезаломлюючого кристала полягає в тому, що у випадку, коли ІТ локалізована в області сильного поглинання і недоступна для прямих спостережень, існування довгохвильової аномалії безумовно вказує на її наявність і дає можливість ідентифікувати порядок інтерференційних смуг.

## **2.5. Про роль гіротропії при вивченні оптичних властивостей кристалів методом інтерференції поляризованих променів**

При дослідженні оптичних властивостей анізотропних кристалів методом інтерференції поляризованих променів, як правило, використовується система схрещених або паралельних поляризаторів, між якими поміщається кристал з оптичною віссю, орієнтованою під кутом  $45^\circ$  до осей поляризаторів. Пропускання такої системи в разі схрещених поляризаторів описується виразом

$$T(\lambda) = A \sin^2 \frac{\Delta\Phi}{2}, \quad (2.9)$$

де  $A$  – амплітудний множник. Різниця фаз  $\Delta\Phi$  при наявності гіротропії має вигляд

$$\Delta\Phi = \frac{2\pi}{\lambda} d \left[ \Delta n^2 + \delta n^2 \right]^{1/2} \quad (2.10)$$

Зважаючи на мале значення циркулярного двозаломлення  $\delta n$ , яке на 2-3 порядки менше за лінійне двозаломлення  $\Delta n$ , зазвичай ефектами гіротропії нехтують при аналізі спектра інтерференції. У випадку кристалів з ІТ вважається, що помітний вплив гіротропії має місце лише в околі ІТ, і порядки екстремумів з  $k \geq 1$  повністю визначаються дисперсією  $\Delta n(\lambda)$ . Однак при малій дисперсії  $\Delta n(\lambda)$  в околі ІТ може існувати відносно протяжна область спектра, де вплив гіротропії є переважаючим і його необхідно враховувати при визначенні порядків екстремумів двопротенезаломлюючої інтерференції. Тому, аналізуючи вплив просторової дисперсії на трансформацію спектра двопротенезаломлюючої інтерференції, останній можна умовно розділити на три області:

1. область, де  $\delta n \gg |\Delta n|$ , яка локалізована в околі ІТ;
2. область, де  $\delta n$  і  $|\Delta n|$  одного порядку ( $|\Delta n| / \delta n \approx 0,5 - 3,0$ )
3. область, де  $|\Delta n| \gg \delta n$ .

Експериментальні дослідження були проведені на кристалах тіогалата срібла [2.67]. Значення  $\rho(\lambda)$  були взяті з раніше проведених вимірювань гіротропії [2.68]. Експериментальні значення  $\Delta n$  отримані на тонких плоскопаралельних пластинах  $AgGaS_2$ , товщини яких вибиралися так, щоб поворот площини поляризації в ІТ при проходженні випромінювання через зразок був менше за  $90^\circ$ . З огляду на те, що відомі апроксимації двопротенезаломлення типу тричленної формули Зелмейера і формули, що описують  $\Delta n$ , виходячи з особливостей зонної структури халькопіритів [2.69], не давали задовільного результату поблизу краю власного поглинання, де двопротенезаломлення змінює знак, експериментальні результати формально

апроксимувалися поліномом виду  $\Delta n = \sum_{i=0}^3 A_i E^i$ . Дисперсія

лінійного і циркулярного двопронезаломлення представлена на рис. 2.12. Константи в апроксимаційних формулах визначалися стандартним методом мінімізації функціоналу

$$Z = \sum_{i=1}^n \left( x_{i_{\text{експ.}}} - x_{i_{\text{теор.}}} \right)^2 \quad [2.70]$$

без задання границь локалізації цих параметрів, що дає можливість максимально наблизити розраховані криві до експериментальних точок у спектральній області  $\sim 200\text{\AA}$  в околі ІТ. За результатами апроксимації був отриманий теоретичний спектр пропускання, адекватно відображаючий експериментально спостережувану інтерференційну картину з урахуванням гіротропії (рис. 2.13, спектри 2,4,6), а також гіпотетичний спектр спектр інтерференції, обумовлений тільки лінійним двопронезаломленням (рис. 2.13, спектри 1,3,5). Розрахунок проводився для товщини  $d = nd_0$ , де  $n = 1,2,3,4,5,6$ ,  $d_0$  – товщина, на якій в ІТ за рахунок гіротропії відбувається поворот площини поляризації на  $\pi/2$  ( $d_0 = \pi/2\rho_0$ ).

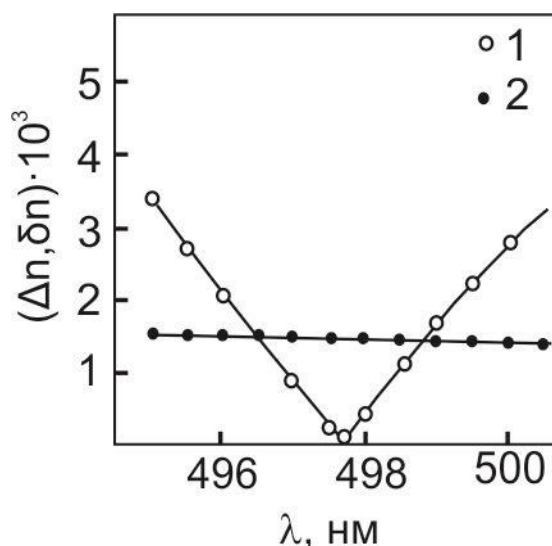


Рис. 2.12. Спектральні залежності лінійного (1) і циркулярного(2) двопронезаломлення  $AgGaS_2$ . Точки – експериментальні дані; суцільні лінії – чисельний розрахунок за формулами

Для досліджуваного зразка ( $\lambda_0 = 4976 \text{ \AA}$ ,  $\rho_0 = 528 \text{ град/мм}$ )  $d_0 = 0,170 \text{ мм}$ . Як видно для товщин  $d = 2nd_0$  в ІТ спостерігається мінімум пропускання, а для  $d = (2n+1)d_0$  - максимум (рис. 2.13). За рахунок слабкої дисперсії циркулярного двопронезаломлення в порівнянні з лінійним в області, де  $|\Delta n| \ll \delta n$ , спостерігається слабка зміна різниці фаз, що призводить до помітного розширення екстремуму в ІТ (рис. 2.13, 2). Значне спотворення спектра спостерігається і в області, де  $|\Delta n| \approx \delta n$ . Очевидно, для області  $|\Delta n| \gg \delta n$  впливом гіротропії можна знехтувати і спектральне положення екстремумів добре описується виразом  $T \sim \sin^2 \frac{\pi d}{\lambda} \Delta n$ .

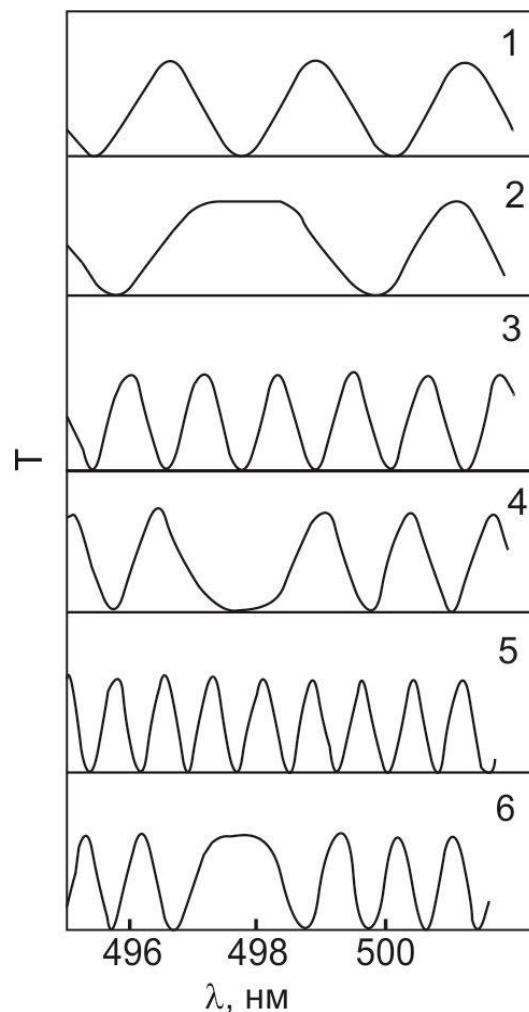


Рис. 2.13. Спектри двопронезаломлюючої інтерференції кристалу

$AgGaS_2$  без врахування поглинання для різних товщин  $d$ , мм:  
1,2 – 0,17; 3,4 – 0,34; 5,6 – 0,51

Таким чином, вплив просторової дисперсії призводить до зменшення кількості екстремумів інтерференції в спектрі на величину  $\Delta N \approx \rho d / \pi$ , що приводить до зростання похибки експерименту при збільшенні товщини досліджуваних об'єктів. Зважаючи на це не можна визначати порядки екстремумів в області, де величини  $\delta n$  і  $\Delta n$  співмірні, так як їх спектральне положення і порядки не відповідають реальному стану і порядкам смуг, які обумовлені тільки лінійним двопронезаломленням. Для коректного опису двопронезаломлення екстремумам поза зазначеної області слід привласнювати порядки  $\pm(N + \Delta N)$ , а дисперсію  $\Delta n(\lambda)$  і в околі ІТ екстраполювати. Спектральна область взаємодії хвиль, що поширюються в кристалі, визначається, по-перше, співвідношенням величин  $\delta n$  і  $|\Delta n|$ , по-друге, співвідношенням крутизни дисперсійних кривих  $\Delta n$  і  $\delta n$ . Для  $AgGaS_2$  ця область становить  $\sim 50\text{\AA}$  в околі ІТ.

На закінчення відзначимо, що розглянутий ефект необхідно враховувати при вивченні характеру впливу зовнішніх впливів, таких як тиск, температура, на двопронезаломлення гіротропних кристалів. З огляду на те, що в околі ІТ  $\delta n \gg |\Delta n|$  і  $\delta n > d |\Delta n| \cdot \Delta F / dF$ , де  $F$  - параметр зовнішнього впливу, пропускання системи ПКА в цій області обумовлюється гіротропією, і при використанні методу напівхвильових напруг Сенармона, значення п'єзо- і температурних коефіцієнтів зміни  $\Delta n(\lambda)$  при нехтуванні ефектами просторової дисперсії виявляться істотно заниженими в околі ІТ.

## 2.6. Двопроменезаломлення кристалів $\text{CdGa}_2\text{S}_4$

Однією з умов виникнення взаємодії ортогонально поляризованих мод є наявність в кристалі ІТ. Природа її виникнення не встановлена. Дослідження двопроменезаломлення кристалів  $\text{CdGa}_2\text{S}_4$  дозволяє встановити фізичні причини появи ІТ в кристалах із структурою халькопириту. При цьому будемо виходити з того, що, відповідно до теорії дисперсії, при дослідженні частотної дисперсії компонент  $\varepsilon_{ii}$  ( $i = x, y, z$ ) тензора діелектричної проникності кристала кожний міжзонний перехід, активний в даній поляризації, дає внесок у величину ефекту. Тому результуюча величина ефекту в області прозорості кристала є сумою вкладів від всіх міжзонних переходів. Дисперсія ж ефекту визначається тільки крайовими іпереходами. При чому всі вклади мають позитивний знак. У той же час, оскільки  $\Delta n \sim \varepsilon_{xx} - \varepsilon_{yy}$ , то знаки вкладів від різних переходів у величину  $\Delta n$  можуть бути різними. Оскільки крайові переходи, крім вкладу у величину  $\Delta n$ , визначають і дисперсію  $\Delta n(\lambda)$ , то зазвичай розрізняють два вклади: вклад  $\Delta n_{\text{в}}$  високоенергетичних міжзонних переходів і вклад  $\Delta n_{\text{кр}}$  крайових переходів, тобто  $\Delta n = \Delta n_{\text{в}} + \Delta n_{\text{кр}}$ . Тоді зміну знака  $\Delta n$  і виникнення ІТ можна пояснити конкуренцією і взаємною компенсацією двох вкладів протилежного знака. Ізотропна точка локалізована, як правило, поблизу краю поглинання, і, очевидно, її виникнення пов'язане з особливостями крайового поглинання. Тому становить інтерес визначення знака вкладу крайових переходів в  $\Delta n$  кристалів зі структурою халькопирита і з'ясування їх ролі у виникненні ІТ. Завдання є актуальним в зв'язку з відсутністю на даний час однозначної відповіді на дане питання. Крім того представляє інтерес отримання інформації про зв'язок двопроменезаломлення

кристалів з параметрами структури вершини валентної зони халькопиритних сполук.

З метою вирішення поставленого завдання були виконані експериментальні дослідження величини і дисперсії  $\Delta n(\lambda)$  кристала  $\text{CdGa}_2\text{S}_4$  при прикладанні до нього одновісного стиснення і при зміні температури кристала.

### 2.6.1. Вплив одновісного стиснення на двозаломлення кристалів $\text{CdGa}_2\text{S}_4$

Дослідження проводилися при двох напрямках прикладеного тиску  $\vec{P}$  відносно оптичної осі кристала:  $\vec{P} \parallel c$  ( $\vec{P} \parallel [001]$ ) і  $\vec{P} \perp c$  ( $\vec{P} \parallel [010]$ ). Випромінювання поширювалося в напрямку  $[100]$ , уздовж якого товщина кристала складала  $5,25 \pm 0,01$  мм. Вимірювання проводилися в спектральній області  $0,45 \dots 2,2$  мкм та інтервалі тисків  $0 \dots 11,8 \cdot 10^6$  Па при кімнатній температурі [2.71]. Дослідні зразки були отримані методом Бріджмена і орієнтувалися рентгенівським методом. Вони виготовлялися у вигляді паралелепіпедів, вирізаних вздовж оптичної осі.

При дослідженнях використовувався метод інтерференції поляризованих променів, викладений в 2.5. При даній товщині кристала спектральна область в околі ІТ, в межах якої відбувається зміна різниці фаз на  $\pi$ , набагато перевищує область ефективної взаємодії мод. Тому ефектами гіротропії можна знехтувати при визначенні порядків екстремумів. Одновісне стиснення індукує додаткове двопроменезаломлення – п'єзодвопроменезаломлення  $\Delta n'(\lambda)$  – і різниця фаз між двома нормальними модами поляризації визначається виразом

$$\Delta\Phi_p = \frac{2\pi d}{\lambda} (n_{\square} - n_{\perp}) = \frac{2\pi d}{\lambda} (\Delta n + \Delta n'), \quad (2.11)$$

де  $(n_{\square} - n_{\perp}) = (\Delta n + \Delta n') = \Delta n_p$  – двопроменезаломлення одновісно стисненого кристала  $\text{CdGa}_2\text{S}_4$ ;  $n_{\square}$  і  $n_{\perp}$  – показники заломлення випромінювання з поляризацією, паралельною і перпендикулярною осі стиснення відповідно. Отже, зсув фаз  $\Delta\Phi_p$  може бути представлений у вигляді суми фазового зсуву, пов'язаного з природним двопроменезаломленням  $\Delta n$  і фазового зсуву, обумовленого п'єзодвозаломленням  $\Delta n'$ .

В області прозорості двопроменезаломлення виражається через головні компоненти  $\varepsilon_1^{\square}$  і  $\varepsilon_1^{\perp}$  дійсної частини тензора діелектричної проникності і (2.8) набуває вигляду

$$\Delta\Phi_p = \frac{\pi d}{n\lambda} (\varepsilon_{10}^{\square} - \varepsilon_{10}^{\perp}) + \frac{\pi d}{n\lambda} \Delta(\varepsilon_{10}^{\square} - \varepsilon_{10}^{\perp}), \quad (2.12)$$

де індекс "0" відповідає відсутності тиску, а  $\Delta(\varepsilon_{10}^{\square} - \varepsilon_{10}^{\perp})$  є зміна анізотропії  $\varepsilon_{10}$  під тиском. Інтенсивність випромінювання, що проходить через аналізатор характеризується інтерференційним розподілом по спектру, максимуми якого задовільняють умові

$$n_p \cdot d = k\lambda. \quad (2.13)$$

Внаслідок виникнення індукованого двопроменезаломлення картина інтерференції зсувається щодо картини інтерференції, обумовленої тільки природним двопроменезаломленням. На рис. 2.14 показано зміну відносної величини сигналу при  $\lambda=4760 \text{ \AA}$  від величини одновісного тиску в напрямку [001].



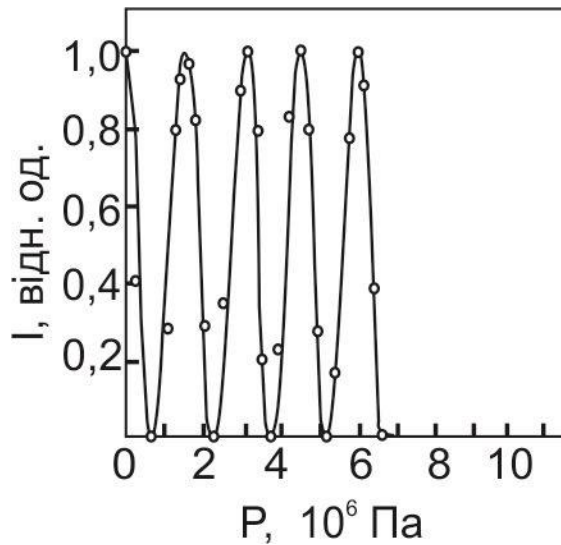


Рис. 2.14. Залежність інтенсивності сигналу на довжині хвилі  $\lambda=4760 \text{ \AA}$  від значення одновісного тиску, прикладеного у напрямку  $[001]$  кристала  $\text{CdGa}_2\text{S}_4$

Розраховані за виразом (2.13) спектральні залежності двоприменезаломлення  $\text{CdGa}_2\text{S}_4$ , який знаходиться в стані одновісного стиснення, наведені на рис. 2.15. Їх характерною особливістю є різний напрямок зсуву дисперсійних кривих стисненого кристала відносно дисперсійних кривих вільного кристала.

Так, при  $\vec{P} \parallel [001]$  збільшення прикладеного тиску призводить до зсуву кривих в область більш коротких довжин хвиль, тоді як при  $\vec{P} \parallel [010]$  має місце зміщення в протилежному напрямку. Розглядаючи двоприменезаломлення  $\Delta n_p$  як суму природного  $\Delta n$  і п'єзодвоприменезаломлення  $\Delta n'$ , і обмежуючись в розкладанні величини  $\Delta n'$  по тиску  $P$

$$\Delta n' = \alpha P + \beta P^2 + \dots \quad (2.14)$$

членами першого порядку, можна визначити з даних рис. 2.15 спектральну залежність коефіцієнта  $\alpha$  лінійного п'єзодвопроменезаломлення.

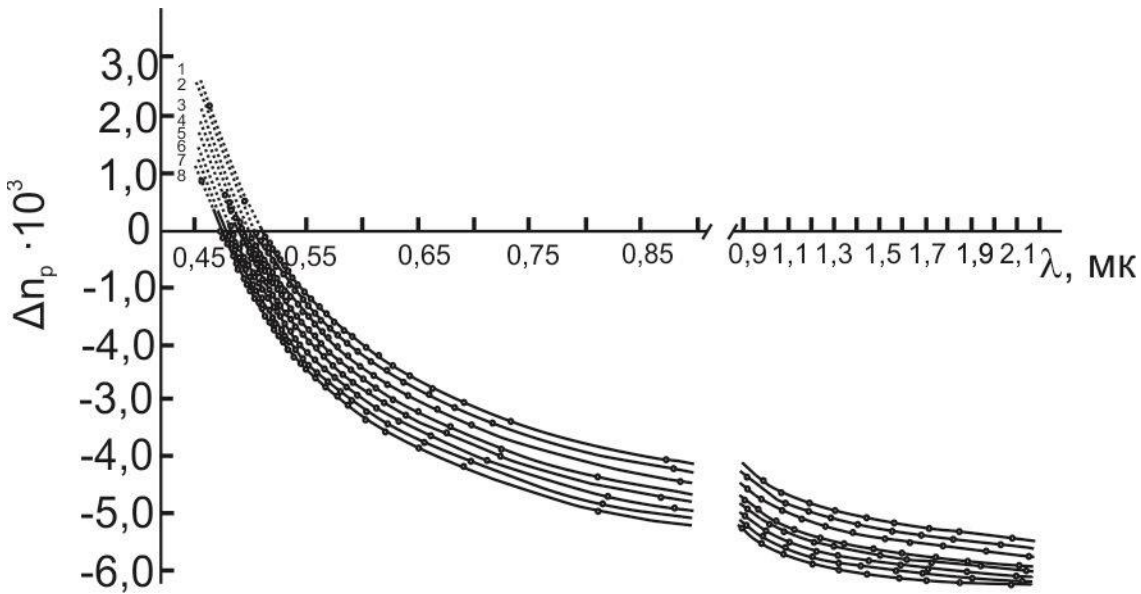


Рис.2.15. Дисперсія двопроменезаломлення одновісно стиснутого кристала  $\text{CdGa}_2\text{S}_4$  при  $\vec{P} \parallel [010]$  (1 – 3) і  $\vec{P} \parallel [001]$  (5 – 8) при різних значеннях тиску  $P$ ,  $10^6$  Па: 1 – 11,37; 2 – 8,33; 3 – 4,51; 4 – 0; 5 – 2,45; 6 – 6,08; 7 – 9,31; 8 – 11,47

Для цього для деякої довжини хвилі  $\lambda$  потрібно побудувати залежність  $\Delta n(P)$ . Отримані таким чином експериментальні точки для різних довжин хвиль добре накладаються на прямі лінії (рис. 2.16), виправдовуючи тим самим використане лінійне наближення. Нахил прямих визначає не тільки величину, але й знак коефіцієнта  $\alpha$ , який є від'ємний для  $\vec{P} \parallel [001]$  та додатній для  $\vec{P} \parallel [010]$  (рис. 2.17). Це означає, що при  $\vec{P} \parallel [001]$  одновісне стиснення зменшує

додатне  $\Delta n_p$ , але збільшує від'ємне  $\Delta n_p$ . При  $\vec{P} \parallel [001]$  спостерігається обернена картина.

Зазначимо, що як впливає із (2.12), коефіцієнт  $\alpha$  визначає зміну анізотропії  $\Delta \varepsilon_{10}$  під тиском, тобто  $\alpha = \Delta(\varepsilon_{10}^{\square} - \varepsilon_{10}^{\perp}) / P$ .

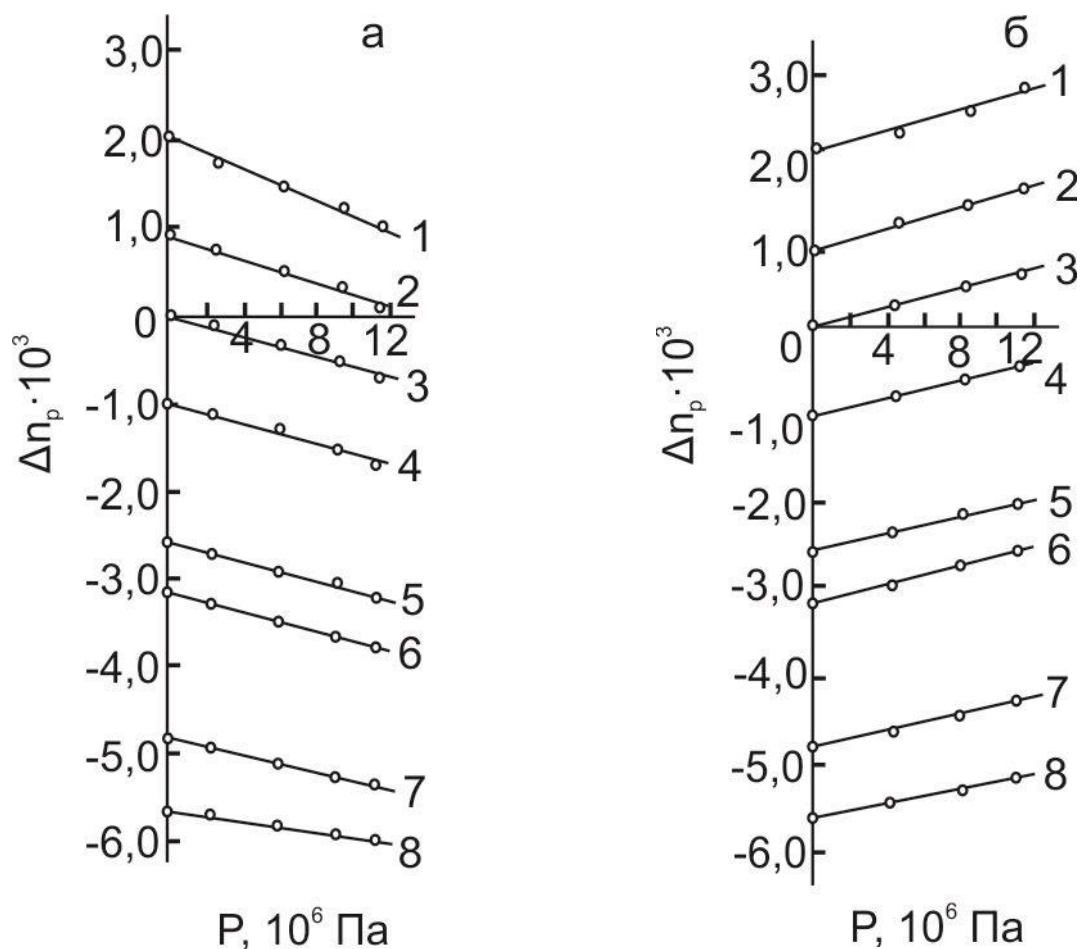


Рис.2.16. Залежність  $\Delta n_p$  кристала CdGa<sub>2</sub>S<sub>4</sub> при  $\vec{P} \parallel [001]$  (а) і  $\vec{P} \parallel [010]$  (б) на різних довжинах хвиль  $\lambda$ , мкм: 1 – 0,45; 2 – 0,47; 3 – 0,49; 4 – 0,52; 5 – 0,60; 6 – 0,65; 7 – 1,0; 8 – 2,0

При фізичній інтерпретації отриманих результатів будемо виходити з того, що одновісне стиснення приводить до зміни енергетичного спектру носіїв заряду, що проявляється в зміні властивостей кристалу [2.72- 2.74]. При цьому зміна  $\Delta \varepsilon_{10}(P)$  при даній енергії, яка приводить до виникнення п'єзодвопроменезаломлення, визначається зміною уявної частини

діелектричної проникності  $\Delta\varepsilon_{10}(P)$  у всій області енергій. Відповідно, п'єзодвопроменезаломлення при даній енергії обумовлюється міжзонними переходами, що залежать від тиску [2.75]. Тоді виникнення та зміна  $\Delta n_p$  з тиском пов'язані зі змінами енергій та матричних елементів міжзонних переходів. Можна показати [2.76, 2.77], що матричні елементи не сильно залежать від тиску, тоді як останній може суттєво впливати на зміщення рівнів валентної зони [2.72, 2.74, 2.78-2.81], величину її кристалічного розщеплення [2.82], спін-орбітальне розщеплення [2.83-2.85]. Тому в першому наближенні можна вважати, що п'єзодвопроменезаломлення  $\text{CdGa}_2\text{S}_4$  визначається в основному змінами величини розщеплення  $\Delta$  між рівнями  $\Gamma_3$  та  $\Gamma_2 + \Gamma_4$  валентної зони, тобто зміною величини внеску крайових переходів. В рамках одноосцільної моделі [2.86], допускаючи рівність матричних елементів зона - зонних переходів в поляризаціях  $\vec{E} \parallel c$  та  $\vec{E} \perp c$ , можна показати, що внесок крайових переходів в  $\Delta n$  кристала описується виразом

$$\Delta n_{кр} \approx \frac{n^2 - 1}{2\bar{n}} \cdot \frac{\Delta}{\bar{E}_g - E}, \quad (2.15)$$

де  $\bar{n}$  - середній показник заломлення,  $\bar{E}_g = [E_g(\vec{E} \parallel c) + E_g(\vec{E} \perp c)] / 2$  - середня ширина забороненої зони кристалу.

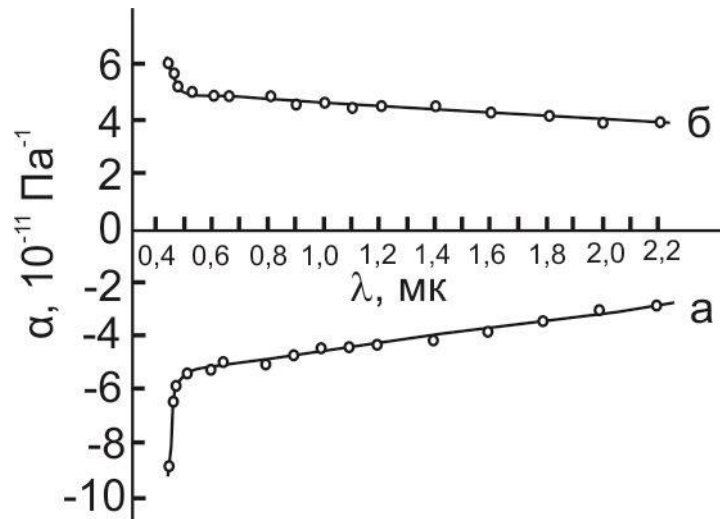


Рис. 2.17. Дисперсія коефіцієнта лінійного п'єзодвопроменезаломлення  $\text{CdGa}_2\text{S}_4$ , при  $\vec{P} \parallel [001]$  (а) і  $\vec{P} \parallel [010]$  (б)

Зміни величини внеску крайових переходів під тиском описується коефіцієнтом

$$\frac{d\Delta n_{кр}}{dP} \approx \frac{\bar{n}^2 - 1}{2\bar{n}} \frac{1}{\bar{E}_g - E} \left[ \frac{d\Delta}{dP} - \frac{\Delta}{\bar{E}_g - E} \frac{d\bar{E}_g}{dP} \right], \quad (2.16)$$

тобто визначається зміною під тиском параметрів  $\bar{E}_g$  та кристалічного розщеплення  $\Delta$  вершини валентної зони. Тоді

$$\Delta n_{кр}(E, P) = \Delta n_{кр}(E, 0) + \frac{d\Delta n_{кр}}{dP} P = \frac{\bar{n}^2 - 1}{2\bar{n}} \frac{1}{\bar{E}_g - E} \left[ \Delta + \left( \frac{d\Delta}{dP} - \frac{\Delta}{\bar{E}_g - E} \frac{d\bar{E}_g}{dP} \right) P \right], \quad (2.17)$$

і залежність від тиску визначається виразом  $\left(\frac{d\Delta}{dP} - \frac{\Delta}{\bar{E}_g - E} \frac{d\bar{E}_g}{dP}\right)$

Поблизу краю поглинання  $\left|\frac{\Delta}{\bar{E}_g - E} \frac{d\bar{E}_g}{dP}\right| \gg \left|\frac{d\Delta}{dP}\right|$  і основну роль в зміні

$\Delta n_p$  відіграє зміщення  $\bar{E}_g$ . З даних по напрямку зміщення кривих  $\Delta n_p$  випливає, що  $d\bar{E}_g/dP > 0$  при  $\vec{P} \parallel c$  та  $d\bar{E}_g/dP < 0$  при  $\vec{P} \perp c$ . Це означає зміщення рівнів  $\Gamma_3$  та  $\Gamma_2 + \Gamma_4$  вершини валентної зони в бік збільшення енергій переходів  $\Gamma_3 \rightarrow \Gamma_1$  і  $\Gamma_2 + \Gamma_4 \rightarrow \Gamma_1$  у випадку  $\vec{P} \parallel c$ . При  $\vec{P} \perp c$  спостерігається зворотна картина.

Лінійний характер залежності  $\Delta n_p$  від  $P$  поблизу краю поглинання (рис.27) свідчить про незалежність коефіцієнта  $d\bar{E}_g/dP$  від тиску,

тобто  $|d\bar{E}_g/dP| = const$  як при  $\vec{P} \parallel c$ , так і при  $\vec{P} \perp c$  у виразі

$\Delta n_{kp}(E, P) = \left[ (\bar{n}^2 - 1) / 2\bar{n} (\bar{E}_g - E) \right] \cdot (d\bar{E}_g/dP) P$ . Це можливо в

тому випадку, якщо швидкості зсуву рівнів  $\Gamma_3$  та  $\Gamma_2 + \Gamma_4$  також не залежать від тиску, тобто  $|d\Gamma_3/dP| = const$  і  $|d(\Gamma_2 + \Gamma_4)/dP| = const$ .

Різні значення  $\alpha$  поблизу краю поглинання при  $\vec{P} \parallel c$  та  $\vec{P} \perp c$  (рис.

2.17) свідчать про те, що  $|d\bar{E}_g(\vec{P} \parallel c)/dP| > |d\bar{E}_g(\vec{P} \perp c)/dP|$ .

Отже,  $|d\Gamma_3(\vec{P} \parallel c)/dP| > |d\Gamma_3(\vec{P} \perp c)/dP|$  та

$|d(\Gamma_2 + \Gamma_4)(\vec{P} \parallel c)/dP| > |d(\Gamma_2 + \Gamma_4)(\vec{P} \perp c)/dP|$ .

При віддалені від краю поглинання зміна  $\Delta n_p$  визначається величиною зміни під тиском вкладу крайових переходів та, що досить суттєво, його знаком. Оскільки в цій області спектру

$|d\Delta/dP| \gg \left| \left( \frac{\Delta}{\bar{E}_g - E} \right) \frac{d\bar{E}_g}{dP} \right|$  то зміна  $\Delta n_p$  визначається характером зміни розщеплення  $\Delta_p = \Delta + (d\Delta/dP)P$ , і вклад крайових переходів описується виразом

$$\Delta n_{kp}(E, P) = \frac{\bar{n}^2 - 1}{2\bar{n}} \cdot \frac{1}{\bar{E}_g - E} \left( \Delta + \frac{d\Delta}{dP} P \right) \quad (2.18).$$

Знак внеску  $\Delta n_{kp}(E, P)$  залежить від знаку коефіцієнта  $d\Delta/dP$ . Раніше було показано, що  $d\Delta/dP > 0$  при  $\bar{P} \parallel c$  та  $d\Delta/dP < 0$  при  $\bar{P} \perp c$ . Це означає, що внесок крайових переходів в загальне двоприменезаломлення  $\text{CdGa}_2\text{S}_4$  від'ємний, тобто  $\Delta n_p < 0$  в області прозорості і зменшується з ростом  $\bar{P} \parallel c$ .

З отриманих результатів впливає наступний механізм виникнення ІТ в кристалах з структурою халькопириту. Від'ємний внесок крайових переходів дисперсійний і досягає свого постійного та максимального значення далеко від краю поглинання. Якщо при цьому він перевищує додатний внесок високоенергетичних переходів, то двозаломлення кристалу в області прозорості буде від'ємним. Отже, існує така довжина хвилі  $\lambda_0$ , при проходженні через яку  $\Delta n$  змінює знак, тобто  $\Delta n(\lambda_0) = 0$ .

Це і буде ізотропна точка. Таким чином, ІТ є наслідком спектральної компенсації двох внесків у  $\Delta n$ , які протилежні за знаком. Локалізація її поблизу краю поглинання пояснюється тим, що саме в цій області внаслідок зростання величини від'ємного внеску відбувається компенсація додатнього внеску високоенергетичних переходів. При зростанні тиску  $\bar{P} \parallel c$  збільшується від'ємний внесок крайових переходів і ІТ зміщується в область коротких довжин хвиль (рис. 2.2). При  $\bar{P} \perp c$  внесок

крайових переходів зменшується. В результаті  $\Delta n_p$  зростає в області прозорості (рис. 2.14), а ІТ зміщується в довгохвильову область спектру (рис. 2.2). Виконання умов  $d\bar{E}_g/dP > 0$  та  $d\bar{E}_g/dP < 0$  є необхідним для забезпечення зростання від'ємного внеску крайових переходів. Лінійний характер залежності  $\Delta n_p$  від  $P$  далеко від краю поглинання (рис. 2.16) свідчить про те, що  $|d\Delta/dP| = const$  при  $\vec{P} \parallel c$  та  $\vec{P} \perp c$  і не залежить від значення тиску. Однак як видно з рис. 2.16, далеко від краю поглинання  $|\alpha(\vec{P} \parallel c)| < |\alpha(\vec{P} \perp c)|$ . Отже,  $|d\Delta(\vec{P} \parallel c)/dP| < |d\Delta(\vec{P} \perp c)/dP|$ . З характеру зміни  $\Delta$  з тиском випливає також, що  $|d\Gamma_3/dP| < |d(\Gamma_2 + \Gamma_4)/dP|$  при  $\vec{P} \parallel c$  та  $\vec{P} \perp c$ . Таким чином, нижче розташований рівень  $\Gamma_2 + \Gamma_4$  більш чутливий до зовнішніх впливів. Разом з тим незначна відмінність  $\alpha$  при  $\vec{P} \parallel c$  та  $\vec{P} \perp c$  у всій області спектру свідчить про незначну різницю швидкостей  $|d\bar{E}_g/dP|$  та  $|d\Delta/dP|$  зміни  $\bar{E}_g(P)$  і при зміні напрямку стиснення. Це підтверджують і дані зсуву ІТ від тиску при  $\vec{P} \parallel c$  та  $\vec{P} \perp c$  (рис. 2.2), які відображають характер зміни  $\bar{E}_g(P)$  і  $\Delta_P$ . Ці залежності є лінійними, що узгоджується з лінійним характером зміни  $\bar{E}_g(P)$  та  $\Delta_P$ , та характеризуються одним й тим самим нахилом

$$|d\lambda_0/dP| = 1.6 \cdot 10^{-5} \text{ \AA / Па} .$$



## 2.6.2. Вплив температури на двозаломлення кристалів CdGa<sub>2</sub>S<sub>4</sub>

Дослідження температурної залежності двозаломлення CdGa<sub>2</sub>S<sub>4</sub> були проведені в інтервалі температур 77 ... 350 К та спектральній області 0,45 ... 2,2 мкм [2.87]. Зміна температури кристалу приводить до зміщення двопронезаломлюючої інтерференції відносно її положення при кімнатній температурі. Нагрівання - до зсуву у довгохвильову область, охолодження - в короткохвильову. Відповідним чином зміщується і спектральне положення ІТ, що визначає нульовий порядок інтерференції. Визначене із вимірів двопронезаломлення воно добре накладається на криву, отриману при дослідженні температурної залежності ефектів просторової дисперсії (рис.2.5). Спектральні залежності  $\Delta n_T$  тіогаллата кадмію при різних температурах представлені на рис. 2.18. Як бачимо, охолодження кристалу зсуває криві двопронезаломлення в область коротких довжин хвиль, тобто зменшує позитивне та збільшує негативне  $\Delta n$  CdGa<sub>2</sub>S<sub>4</sub>. Нагрівання кристалу призводить до протилежного ефекту. Відмітимо, що зміна  $\Delta n_T$  з температурою являлось оборотним, що свідчить про відсутність яких-небудь порушень в структурі кристалу при зміні температури. Для того, щоб знайти значення температурного коефіцієнта  $d\Delta n_T / dT$  при фіксованих  $\lambda$ , а також для визначення його дисперсії в досліджуваній області спектра були побудовані залежності  $\Delta n_T / f(T)$  для низки довжин хвиль (рис.2.19). З цих даних випливає, що в дослідженому інтервалі температур ця залежність являється лінійною, а нахил прямих  $\Delta n_T$  при різних  $\lambda$  визначає дисперсію коефіцієнта  $d\Delta n_T / dT$  (рис.2.20).

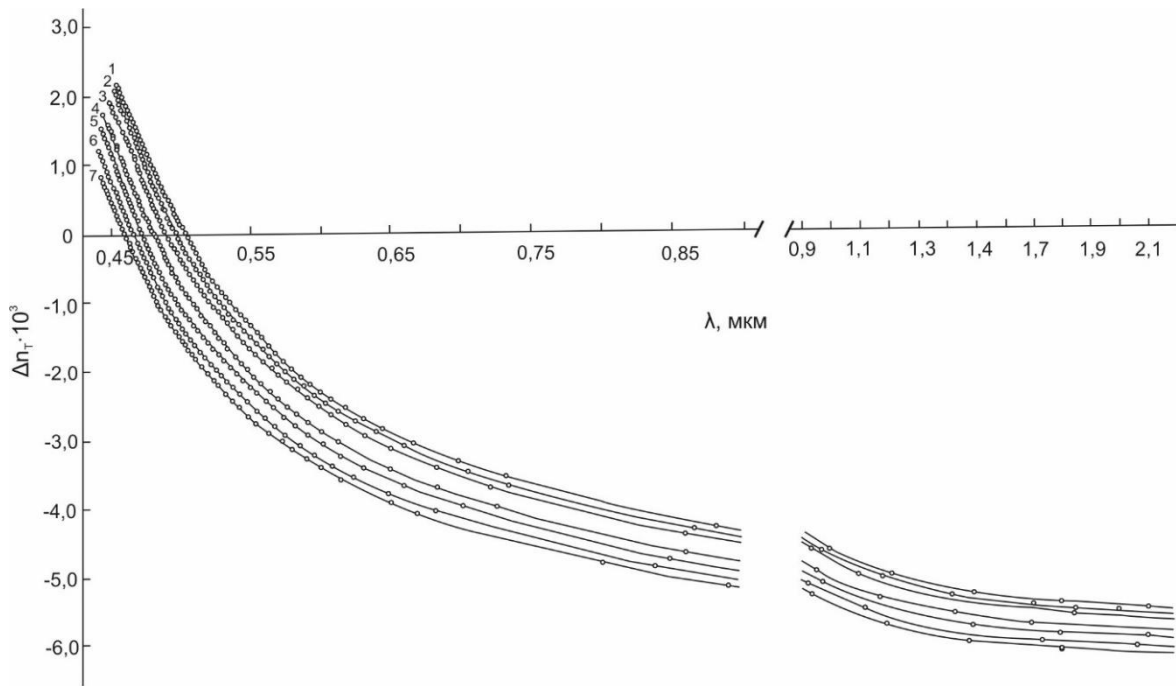


Рис. 2.18. Дисперсія двопронезаломлення кристала  $\text{CdGa}_2\text{S}_4$  при різних температурах  $T$ , К: 1 – 350; 2 – 320; 3 – 290; 4 – 220; 5 – 170; 6 – 107; 7 – 77

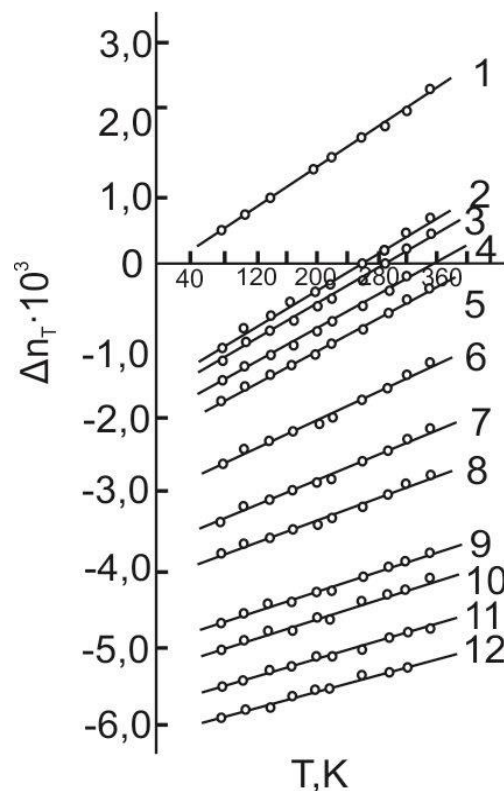


Рис. 2.19. Температурна залежність двопронезаломлення тіогалату кадмію при фіксованих довжинах хвиль, мкм: 1 - 0,450; 2 - 0,485; 3 - 0,490; 4 - 0,500; 5 - 0,510; 6 - 0,550; 7 - 0,600; 8 - 0,650; 9 - 0,800; 10 - 0,900; 11 - 1,2; 12 - 2,0

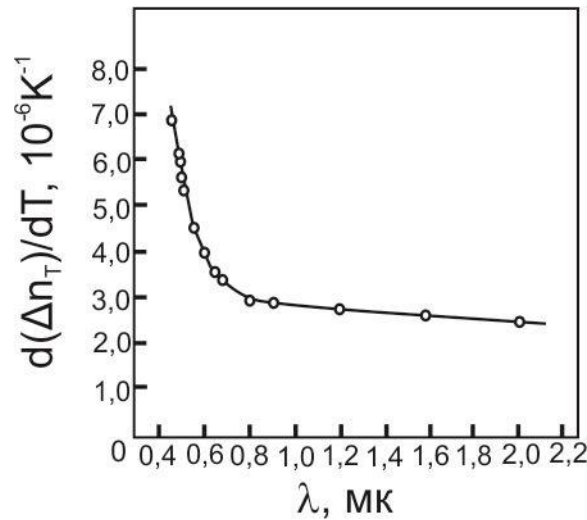


Рис. 2.20. Спектральна залежність температурного коефіцієнта двоприменезаломлення кристалу тіогалату кадмію

Вона характеризується приблизно сталим значенням коефіцієнта в довгохвильовій області та різким зростанням поблизу межі поглинання. Знак коефіцієнта – позитивний. Тому, обмежуючись лінійними по  $T$  членами в розкладанні  $\Delta n_T$  в ряд по степеням  $T$ , можна записати

$$\Delta n_T = \Delta n_{T_K} + \frac{d\Delta n_T}{dT} (T - T_K) = \Delta n_{T_K} + \Delta n', \quad (2.19)$$

де  $\Delta n_{T_K}$  – двоприменезаломлення  $\text{CdGa}_2\text{S}_4$  при кімнатній температурі ( $T_K=300$  K).

При фізичній інтерпретації отриманих результатів можна скористатися тим фактом, що виникнення та температурна зміна приросту  $\Delta n'$  обумовлена зміною енергій та матричних елементів міжзонних переходів. Причому величина та знак  $\Delta n'$  визначаються в основному температурним зміщенням рівнів  $\Gamma_3$  та  $\Gamma_2 + \Gamma_4$  верхньої межі валентної зони та зміною розщеплення  $\Delta$  між вказаними рівнями. Тоді приходимо до виразу

$$\Delta n' = \frac{d\Delta n_{кр}}{dT} \Delta T \approx \frac{\bar{n}^2 - 1}{2\bar{n}} \frac{1}{\bar{E}_g - E} \left[ \frac{d\Delta}{dT} - \frac{\Delta}{\bar{E}_g - E} \frac{d\bar{E}_g}{dT} \right] \Delta T, \quad (2.20)$$

де  $\Delta T = T - T_K$ . Тобто вплив температури на двопронезаломлення  $\text{CdGa}_2\text{S}_4$  проявляється через температурну зміну внеску крайових переходів. Характер температурної зміни  $\Delta n_T$  поблизу межі поглинання визначається величиною  $d\bar{E}_g/dT$  та напрямком зміщення середньої ширини забороненої зони  $\bar{E}_g$  кристала, а далеко від межі – величиною та знаком коефіцієнта  $d\Delta/dT$ . Напрямок зміщення кривих  $\Delta n_T(E)$  вказує на те, що  $d\bar{E}_g/dT < 0$ . Лінійність зміни  $\Delta n_T$  від  $T$  (рис. 2.19) показує, що  $d\bar{E}_g/dT = const$ .

Далеко від межі поглинання

$$\Delta n_{кр}(E, T) = \frac{\bar{n}^2 - 1}{2\bar{n}} \cdot \frac{1}{\bar{E}_g - E} \left( \Delta + \frac{d\Delta}{dT} \Delta T \right). \quad (2.21)$$

Раніше в 2.6.1 було показано, що внесок крайових переходів в результуюче двопронезаломлення  $\text{CdGa}_2\text{S}_4$  є від'ємним. Як бачимо з рис.2.18 величина цього внеску зростає при зниженні  $T$ , призводячи до зменшення  $\Delta n_T$  в області прозорості. Відповідно,  $d\Delta/dT < 0$ , причому  $d\Delta/dT = const$  (рис.2.19). Таким чином, умови  $d\bar{E}_g/dT < 0$  та  $d\Delta/dT < 0$  являються умовами зростання від'ємного внеску крайових переходів. В результаті енергія, при якій відбувається компенсація позитивного внеску високоенергетичних переходів зростає при зниженні  $T$ , тобто ІТ зміщується в

короткохвильову область спектру (рис.2.5).

Встановлені закономірності зміни  $\bar{E}_g$  і  $\Delta$  при зниженні  $T$  вказують на наступний характер трансформації вершини валентної зони  $\text{CdGa}_2\text{S}_4$ :

1. рівні  $\Gamma_3$  та  $\Gamma_2 + \Gamma_4$  зміщуються в область більш високих енергій, тобто  $d\Gamma_3/dT < 0$  і  $d(\Gamma_2 + \Gamma_4)/dT < 0$ ;

2.  $d\Gamma_3/dT = \text{const}$  та  $d(\Gamma_2 + \Gamma_4)/dT = \text{const}$ ;

3.  $|d(\Gamma_2 + \Gamma_4)/dT| > |d\Gamma_3/dT|$ , тобто рівень  $\Gamma_2 + \Gamma_4$  більш чутливий до зміни температури. При  $T < 140$  К, як встановлено в 2.4.2, має місце деяке зменшення  $d\Delta_T/dT$  внаслідок зменшення швидкості зміщення рівня  $\Gamma_2 + \Gamma_4$ , що має привести до порушення лінійності залежностей  $\Delta n_T$  від  $T$  (рис.2.19) далеко від краю поглинання при  $T < 140$  К. На експерименті, однак, цього не зафіксовано. Очевидно, відхилення від лінійності незначне. Очевидно воно проявляється в порушенні лінійної залежності спектрального положення  $\Gamma_T$  від температури в області низьких температур.

Зазначимо, що температурний коефіцієнт  $d\Delta_T/dT$  зміни двопронезаломлення  $\text{CdGa}_2\text{S}_4$  можна порівняти за значенням з аналогічними коефіцієнтами для кристалів  $\text{CdGeAs}_2$  та  $\text{AgGaSe}_2$  – матеріалів, що використовуються в нелінійних пристроях, в яких мають місце теплові ефекти [2.88]. Тому  $\text{CdGa}_2\text{S}_4$  може бути рекомендований для використання в оптичних системах та пристроях, де необхідна висока температурна стабільність параметрів.

## 2.7. Анізотропія двопротенезаломлення кристалів тіогалата срібла, індукована одновісним стисненням

Кристали  $\text{AgGaS}_2$  відрізняються від кристалів  $\text{CdGa}_2\text{S}_4$  двома факторами:

- 1) відсутністю катіонних вакансій в кристалічній ґратці;
- 2) наявністю сильної гібридизації d-станів катіону  $\text{Ag}$  з p-станами аніону  $\text{S}$ .

Ці два фактора, очевидно, визначають відмінність у величині та дисперсії  $\Delta n$  кристалів  $\text{AgGaS}_2$  та  $\text{CdGa}_2\text{S}_4$ . Відмітимо, що  $\Delta n(\text{AgGaS}_2) \approx 10 \Delta n(\text{CdGa}_2\text{S}_4)$  і  $(d\Delta n/d\lambda)_{\lambda=\lambda_0}(\text{AgGaS}_2) = 10^2 (d\Delta n/d\lambda)_{\lambda=\lambda_0}(\text{CdGa}_2\text{S}_4)$ . Це говорить про суттєве переважання від'ємного внеску крайових переходів в  $\text{AgGaS}_2$  у порівнянні з  $\text{CdGa}_2\text{S}_4$ . Оскільки переходами, активними в поляризації  $\vec{E} \perp c$ , являються переходи  $\Gamma_{6v} - \Gamma_{6c}$ , а рівень  $\Gamma_{6v}$  утворений переважно d-станами  $\text{Ag}$ , то прослідковується явний зв'язок між ступенем p-d гібридизації та величиною від'ємного внеску крайових переходів. Очевидно, що температурні та баричні залежності  $\Delta n$   $\text{AgGaS}_2$  також будуть мати свої характерні особливості, обумовлені характером трансформації вершини валентної зони  $\text{AgGaS}_2$ . Такі дані в теперішній час відсутні. В зв'язку з цим були проведені дослідження впливу одновісного стиснення різної орієнтації та температури на двопротенезаломлення  $\text{AgGaS}_2$ . Окрім вивчення механізму зміни зонної структури, вони дозволяють визначити стійкість параметрів  $\text{AgGaS}_2$  та приладів на їх основі до зовнішніх впливів.

### 2.7.1. Особливості динаміки спектру інтерференції

Дослідження під одновісним стисненням проводились при двох орієнтаціях тиску  $\vec{P}$  відносно оптичної осі кристалу:  $\vec{P} \parallel c (\vec{P} \parallel [001])$  та  $\vec{P} \perp c (\vec{P} \parallel [010])$ . Випромінювання розповсюджувалося у напрямку  $[100]$ , вздовж якого довжина кристалу складала 1,116 мм. Вимірювання проводилися при кімнатній температурі в спектральному діапазоні 0,49 ... 0,84 мкм. Інтервал зміни тиску складав 0 ...  $14 \cdot 10^6$  Па [2.89].

Аналіз показує, що в загальному випадку при зміні  $\Delta n$  кристалу всі екстремуми інтерференційної картини зміщуються або в довгохвильову (при зростанні  $|\Delta n|$ ), або в короткохвильову (при зменшенні  $|\Delta n|$ ) область спектру. При цьому зміщення спектрального положення екстремумів зростає при віддаленні від межі власного поглинання в область прозорості. Аналогічно зростає і швидкість зміщення  $d\lambda/dx$  екстремумів при зміні параметра  $x$  зовнішнього впливу, тобто чим менше порядок екстремуму, тим більша швидкість його зміщення.

В наших експериментах був відмічений різний характер зміщення максимумів заданого порядку (використовувалася геометрія паралельних поляризаторів) в спектральних діапазонах  $\lambda_0 < \lambda < \lambda_1$  та  $\lambda > \lambda_1$  при прикладанні одновісного тиску до кристала  $\text{AgGaS}_2$ , ( $\lambda_0 = 4976 \text{ \AA}$ ,  $\lambda_1 = 6280 \text{ \AA}$ ). Так, наприклад, при  $\vec{P} \parallel c$  максимуми, локалізовані в області довжин хвиль  $\lambda_0 < \lambda < \lambda_1$ , зміщуються в короткохвильову область спектру, а в області  $\lambda > \lambda_1$  - в довгохвильову. При  $\vec{P} \perp c$  спостерігається обернена картина. Більше того, при  $\vec{P} \parallel c$  та  $\vec{P} \perp c$  в спектральній області  $\lambda > \lambda_0$  має

місце аномальне співвідношення швидкостей зміщення  $d\lambda/dP$  максимумів різного порядку, а саме: чим вище порядок максимуму, тим більша швидкість його зміщення (рис.2.21). І, нарешті, спектральне положення особливості, що спостерігається на довжині хвилі  $\lambda_1 = 6280 \text{ \AA}$ , практично не залежить ні від величини ні від напрямку прикладеного тиску. Змінюється тільки її вид (рис.2.22).

Для розуміння особливостей трансформації спектру двопронезаломлюючої інтерференції світла в одновісно стиснених кристалах  $\text{AgGaS}_2$  відмітимо, що максимуми інтерференції спостерігаються при виконанні умови

$$(\Delta n + \Delta n')d = k\lambda, \quad (2.24)$$

де  $k$  – порядок максимуму.

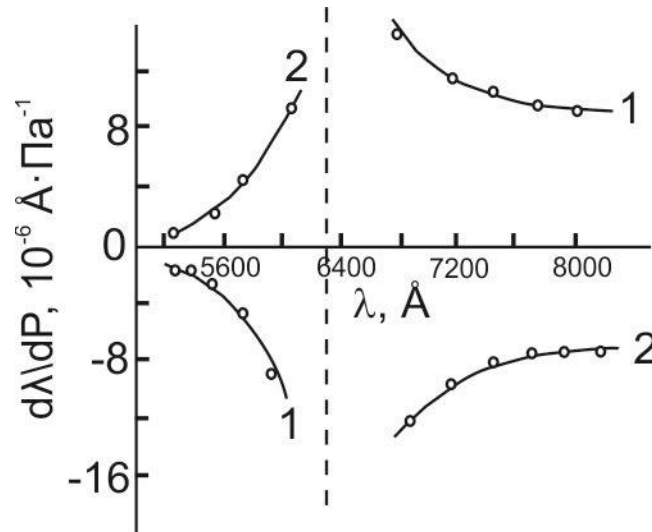


Рис. 2.21. Спектральна залежність швидкості зміщення максимумів інтерференції кристалу  $\text{AgGaS}_2$  при двох напрямленнях одноосьового тиску  $P$ : 1 -  $\vec{P} \parallel c$ ; 2 -  $\vec{P} \perp c$



Проведемо аналіз прикладу (2.24) у спектральному діапазоні  $\lambda > \lambda_0$ . Допустимо, що виникає під тиском п'єзодвопроменезаломлення  $\Delta n'$  одного знаку з  $\Delta n$ . Тоді для виконання (2.24) порядок лінії, що спостерігається на фіксованій  $\lambda$ , повинен зростати при збільшенні  $P$ . Це означає, що максимуми інтерференції в області  $\lambda_0 < \lambda < \lambda_1$  зміщуються в короткохвильову область спектру, а в області  $\lambda > \lambda_1$  - в довгохвильову. Така сама картина спостерігається на експерименті при  $\vec{P} \parallel c$ . Якщо ж  $\Delta n$  та  $\Delta n'$  різного знаку, то напрямок зміщення максимумів у вказаних областях спектру змінюється на протилежний. Цей випадок реалізується при  $\vec{P} \perp c$ .

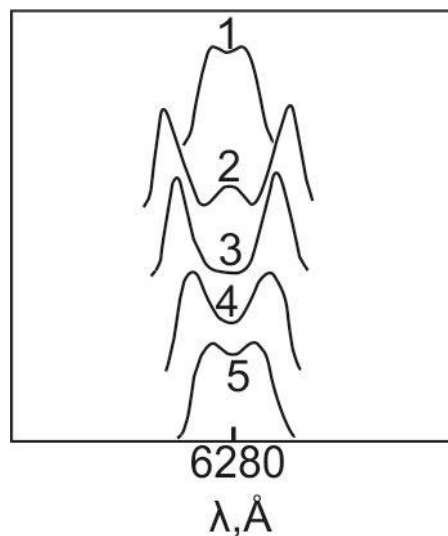


Рис. 2.22. Трансформація виду полоси, що спостерігається на довжині хвилі  $\lambda_1 = 6280 \text{ \AA}$  в кристалі  $\text{AgGaS}_2$ , в залежності від тиску  $\vec{P} \perp c$ ,  $10^7 \text{ Па}$ : 1-  $P=0$ ; 2 – 0,36; 3 – 0,52; 4 – 0,856; 5 – 1,176.

Спектральне положення максимумів та частота їх слідування визначаються швидкістю зміни величини  $\Delta\Phi_p$  у досліджуваному інтервалі спектру, тобто виразом

$$\frac{d\Delta\Phi_p}{d\lambda} = \frac{2\pi d}{\lambda} \left( \frac{d\Delta n}{d\lambda} + \frac{d\Delta n'}{d\lambda} - \frac{\Delta n}{\lambda} - \frac{\Delta n'}{\lambda} \right), \quad (2.25)$$

де  $\Delta n' = (d\Delta n / dP)P$ . Поблизу межі поглинання, тобто в околиці  $\lambda_0$ , завжди справедливе співвідношення  $|d\Delta n / d\lambda| \gg |d\Delta n' / d\lambda|$ ,  $|\Delta n / \lambda|$ ,  $|\Delta n' / \lambda|$ . Тому в цій області спектру спостерігається незначний зсув максимумів при прикладанні тиску. При зміщенні в область довгих хвиль  $\lambda > \lambda_0$  член  $|d\Delta n / \lambda|$  зменшується. В той самий час зростає внесок члена  $(\Delta n + \Delta n') / \lambda$ , та невеликі додатки  $|\Delta n'|$  викликають помітний зсув максимумів. Це призводить до того, що швидкість зміщення  $d\lambda / dP$  максимумів зростає по мірі віддалення довгих хвиль їх локалізації від  $\lambda_0$ , що узгоджується з даним експериментом (рис.2.22).

На довжині хвилі  $\lambda_1$ , де  $d\Delta\Phi_p / d\lambda = 0$ , в спектрі спостерігається аномальна полоса [2.65]. Її спектральне положення визначається умовою

$$\frac{d\Delta n}{d\lambda} = \frac{\Delta n + \Delta n'}{\lambda}, \quad (2.26)$$

оскільки  $|d\Delta n' / d\lambda| \ll |d\Delta n / d\lambda|$ . Зсув цієї полоси під тиском залежить від величини  $\Delta n'$ . В кристалах  $\text{AgGaS}_2$  при  $P = 10^7$  Па,  $\Delta n' \approx 2 \cdot 10^{-2} \Delta n$ . Тому в  $\text{AgGaS}_2$  зсув цієї полоси дуже малий (2 ... 3 Å). Однак від аномалії дуже чутливий до незначних змін  $\Delta n'$  (рис.2.22), оскільки на довжині хвилі  $\lambda_1$ ,  $\Delta\Phi_p = \text{const}$  та пропускання

при даному значенні  $d$  повністю визначається величиною  $(\Delta n + \Delta n')$ . В нашому випадку ( $d = 1,116$  мм) період зміни  $T(\lambda_1)$  по  $\Delta n'$  складає  $0,055 \cdot 10^{-2}$ . По тиску цей період  $\Delta P$  дорівнює  $1,375 \cdot 10^7$  Па при  $\vec{P} \perp c$  та  $1,0 \cdot 10^7$  Па при  $\vec{P} \parallel c$ . З ростом товщини кристалу період зміни  $T(\lambda_1)$  по  $P$ , і відповідно по  $\Delta n'$  зменшується. Вираз (2.26) дає можливість визначити напрямок зміщення під тиском аномальної полоси. Якщо  $\Delta n'$  одного знаку з  $\Delta n$ , то (2.26) виконується при більш коротких довжинах хвиль, ніж при відсутності тиску, та  $\lambda_1$  зміщується в короткохвильову область спектру. Якщо  $\Delta n'$  та  $\Delta n$  різного знаку, то компенсація  $d\Delta n/d\lambda$  відбувається при більш довгих  $\lambda$ , тобто має місце зсув  $\lambda_1$  в довгохвильову область. І, нарешті, розглянемо область довжин хвиль  $\lambda > \lambda_1$ . У цій області положення максимумів і частота їх дотримання визначаються спектральною залежністю виразу  $\Delta n/\lambda + (d\Delta n/\lambda dP)P$ , оскільки  $d\Delta n/d\lambda \approx 0$ . Внаслідок того, що  $|\Delta n|$  в цій області зростає і виходить на насичення, а коефіцієнт лінійного п'єзодвопроменезаломлення  $|d\Delta n/dP|$  зменшується і також виходить на постійне значення, вплив члена  $(d\Delta n/\lambda dP)P$  зменшується у міру зростання  $\lambda$ . Цим пояснюється зменшення швидкості зміщення максимумів при віддаленні від  $\lambda_1$  у бік великих  $\lambda$  (рис.2.22).

Таким чином вираз (2.25) добре описує динаміку зміни спектру двопроменезаломлюючої інтерференції світла в кристалах з ІТ, що піддаються дії зовнішніх чинників.

### 2.7.2. Двопроменезаломлення одновісно стиснених кристалів AgGaS<sub>2</sub>

Як показано в 2.5, область ефективної взаємодії мод в AgGaS<sub>2</sub> складає ~50Å. Тому при даній товщині кристала 1,116 мм для коректного визначення порядків екстремумів в околі ІТ необхідно враховувати гіротропію кристала у вигляді

$$\left[ \Delta n^2(\lambda) + \delta n^2(\lambda) \right]^{1/2} d = k\lambda . \quad (2.27)$$

Порядок смуги, спостережуваної на  $\lambda_0$  залежить від значення  $\rho(\lambda_0)d$ , і в наших експериментах дорівнює  $k(\lambda_0) = 3$ . Отримані криві дисперсії  $\Delta n_p(\lambda)$  наведені на рис.2.23, де для більшої наглядності окремі ділянки кривих приведені в різному масштабі як за значеннями  $\Delta n$  так і за  $\lambda$  [2.90, 2.91]. Це пов'язано із слабкою чутливістю  $\Delta n$  AgGaS<sub>2</sub> до дії одновісного стискання. Криві дисперсії - плавні, ніяких аномалій в досліджуваній області спектра не проявляють. При  $\vec{P} \parallel c$  має місце зсув кривих в область коротких  $\lambda$  із зростанням  $P$ , при  $\vec{P} \perp c$  - в довгохвильову область. Відповідним чином зсувається і спектральне положення ІТ, причому зсув  $\lambda_0$  - лінійний з коефіцієнтом  $d\lambda_0 / dP = -0,350 \cdot 10^{-6}$  Å/Па при  $\vec{P} \parallel c$  та  $0,275 \cdot 10^{-6}$  Å/Па при  $\vec{P} \perp c$  (рис. 35). Звертає на себе увагу слабка залежність  $\lambda_0$  від  $P$ .

Закономірності баричних залежностей двопроменезаломлення AgGaS<sub>2</sub> подібні до кристала CdGa<sub>2</sub>S<sub>4</sub> і описуються виразами (2.15) - (2.17), тобто визначаються однаковими фізичними процесами. Більше того, характер цих залежностей ідентичний. Тому при

аналізі результатів обмежимося лише висновками та характерними відмінностями від  $\text{CdGa}_2\text{S}_4$ . Так, в  $\text{AgGaS}_2$   $d\bar{E}_g/dP > 0$  при  $\vec{P} \parallel c$  та  $d\bar{E}_g/dP < 0$  при  $\vec{P} \perp c$ , тобто енергія рівнів  $\Gamma_{7V}$  та  $\Gamma_{6V}$  зростає при збільшенні тиску  $\vec{P} \parallel c$  і зменшується у випадку  $\vec{P} \perp c$ .

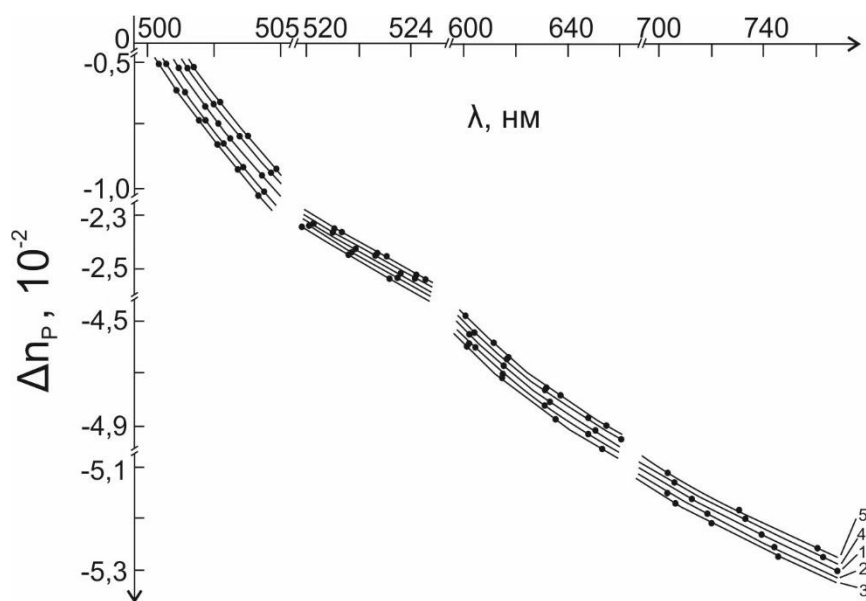


Рис. 2.23. Двопроменезаломлення кристалу  $\text{AgGaS}_2$ , що знаходиться під одновісним тиском  $\vec{P} \parallel c$  (криві 2, 3) і  $\vec{P} \perp c$  (криві 4, 5),  $10^6$  Па: 1 –  $P = 0$ ; 2 – 5,73; 3 – 9,31; 4 – 6,89; 5 – 11,83

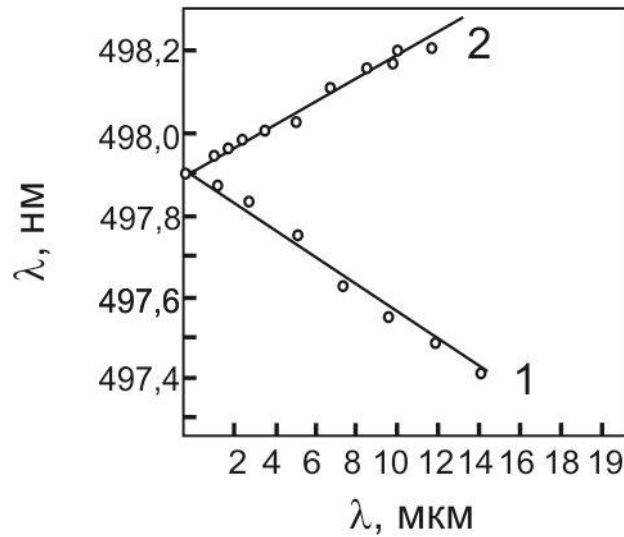


Рис. 2.24. Залежність спектрального положення ізотропної точки кристалу  $\text{AgGaS}_2$  від величини і напрямку одновісного тиску:

$$1 - \vec{P} \parallel c; \quad 2 - \vec{P} \perp c$$

Причому  $|d\Gamma_{7v}/dP| = \text{const}$  і  $|d\Gamma_{6v}/dP| = \text{const}$ , про що свідчить лінійний характер залежності  $\Delta n_p$  від  $P$  поблизу краю поглинання при  $\vec{P} \parallel c$  і  $\vec{P} \perp c$ . Проте  $|d\bar{E}_g(\vec{P} \parallel c)/dP| > |d\bar{E}_g(\vec{P} \perp c)/dP|$ , оскільки коефіцієнт лінійного двопронезаломлення  $|\alpha(\vec{P} \parallel c)| > |\alpha(\vec{P} \perp c)|$  поблизу краю поглинання (рис. 2.25).

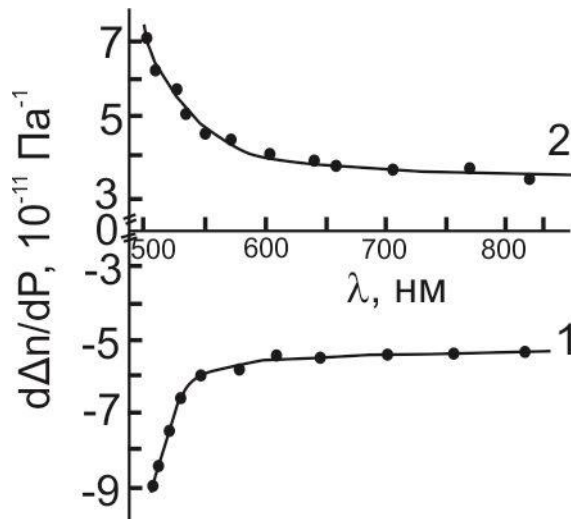


Рис. 2.25. Дисперсія коефіцієнта лінійного п'єзодвопроменезаломлення кристалу  $\text{AgGaS}_2$ : 1 –  $\vec{P} \parallel c$ ; 2 –  $\vec{P} \perp c$

Далеко від краю поглинання характер зміни  $\Delta n_p$   $\text{AgGaS}_2$  визначається величиною  $d\Delta/dP$  зміни кристалічного розщеплення вершини валентної зони. Лінійність зміни  $\Delta n_p$  від  $P$  означає, що  $|d\Delta/dP| = \text{const}$  як при  $\vec{P} \parallel c$ , так і при  $\vec{P} \perp c$ . Причому  $\Delta$  зростає у разі  $\vec{P} \parallel c$  і зменшується при  $\vec{P} \perp c$ . Враховуючи лінійний характер залежностей  $\Delta(\tau)$  та  $\tau(P)$ , можна за допомогою (2.15) і даних рис. 2.25 оцінити величину  $\Delta'$  при деякому тиску. Такі оцінки приводять до значення  $\Delta' = 2,42 \cdot 10^{-3} \text{ eV}$  при  $\vec{P} \parallel c$  і  $\Delta' = 1,69 \cdot 10^{-3} \text{ eV}$  при  $\vec{P} \perp c$ , тобто  $|d\Delta/dP|_{\vec{P} \parallel c} > |d\Delta/dP|_{\vec{P} \perp c}$  на відміну від кристалів  $\text{CdGa}_2\text{S}_4$ . Таким чином, зміни  $\Delta n_p$  в області прозорості обумовлені характером зміни кристалічного розщеплення. Дані експерименту показують, що незалежно від напрямку прикладеного тиску  $|d\Gamma_{6v}/dP| > |d\Gamma_{7v}/dP|$ , тобто як і у випадку  $\text{CdGa}_2\text{S}_4$ , п'єзодвопроменезаломлення  $\text{AgGaS}_2$  в області прозорості обумовлено, в основному, зміщенням під тиском нижнього рівня

$\Gamma_{6v}$ . Оскільки рівень  $\Gamma_{6v}$  в сполуках  $A^I B^{III} C_2^{VI}$  утворений переважно d-станами одновалентного катіона, то визначальну роль у виникненні і зміні п'єзо- $\Delta n$   $AgGaS_2$  відіграють  $4d^9$ -електрони Ag.

Відзначимо, що коефіцієнт  $\alpha$  кристалів  $AgGaS_2$  і  $CdGa_2S_4$  одного порядку. З урахуванням того, що  $\Delta n$   $AgGaS_2$  на два порядки перевищує  $\Delta n$   $CdGa_2S_4$ , це свідчить про велику стійкість фізичних параметрів тіогалата срібла по відношенню до тиску. Дійсно, при  $P=10^7$  Па п'єзо- $\Delta n$  в  $AgGaS_2$  складає  $\sim 1\%$  від природного  $\Delta n$ , тоді як в  $CdGa_2S_4$  -  $\sim 10\%$ . Характерно також, що швидкість зміщення ІТ під тиском в  $CdGa_2S_4$  на  $\sim 2$  порядки перевищує швидкість зміщення ІТ в  $AgGaS_2$ . Це вказує на те, що  $\left| d\bar{E}_g / dP \right|_{AgGaS_2} \approx 10^{-2} \left| d\bar{E}_g / dP \right|_{CdGa_2S_4}$ . Зазначені відмінності в поведінці баричних залежностей фізичних параметрів  $AgGaS_2$  та  $CdGa_2S_4$  обумовлені відсутністю дефектів в структурі тіогалата срібла.

## 2.8. Особливості температурної поведінки спектру інтерференції кристалів тіогалата срібла

Дослідження температурних залежностей двопронезаломлення  $AgGaS_2$  проводилося методом інтерференції поляризованих променів в геометрії паралельних поляризаторів [2.92]. Товщина кристалу складала  $d=0,152$ мм, випромінювання поширювалося в напрямку [100]. Спектральний діапазон вимірів -  $0,47 \dots 1,0$  мкм, область зміни температури  $-77 \dots 365$  К. Кристали  $AgGaS_2$ , використовувані в експериментах, володіли ІТ на довжині хвилі  $\lambda_0 = 4976 \text{ \AA}$  ( $E_0=2,49$  еВ) і характеризувалися значенням  $\lambda i =$



6280 Å ( $E_i = 1,97$  eВ) при 300 К. При зміні температури відбувається зміщення інтерференційних екстремумів. При цьому виділяються дві спектральні області з різним напрямком зміщення при зниженні температури  $T$ . Так, при  $T < 350$  К екстремуми в області  $\lambda < \lambda_i$  зміщуються у бік коротких довжин хвиль, а в області  $\lambda > \lambda_i$  - в довгохвильову область спектру. При подальшому пониженні  $T$  зміщення екстремуму, найближчого до  $\lambda_i$  з боку коротких довжин хвиль, зменшується, при деякій температурі  $T_{кр}$  він зупиняється і при  $T < T_{кр}$  починає зміщуватися в довгохвильову область. Подальше зниження  $T$  призводить до зміни характеру зміщення другого від  $\lambda_i$  (при  $\lambda < \lambda_i$ ) екстремуму і так далі. Чим ближче до краю поглинання локалізований екстремум, тим менше значення  $T_{кр}$ , при якому він змінює напрям зміщення. І, нарешті, при  $T < 120$  К вся інтерференційна картина зміщується в довгохвильову область спектру. На рис. 2.26 показаний характер температурного зміщення максимумів інтерференції, локалізованих в різних діапазонах спектру. Тут же представлена температурна залежність спектрального положення ІТ в тіогалаті срібла (рис.2.26, крива 5).

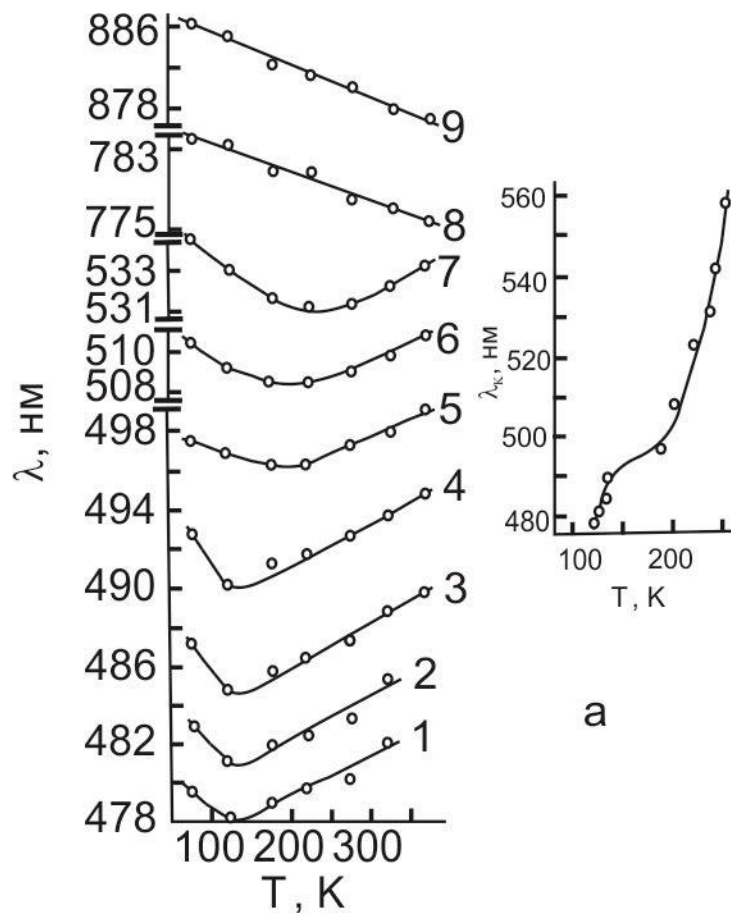


Рис. 2.26. Температурна залежність спектрального положення максимумів інтерференції, локалізованих в діапазонах спектру  $\lambda < \lambda_0$  (криві 1...4),  $\lambda_0 \leq \lambda < \lambda_i$  (5...7),  $\lambda > \lambda_i$  (8,9);

а – температурна залежність спектрального положення точки  $\lambda_k$  зміни напрямку зміщення екстремумів інтерференції.

Для пояснення отриманих результатів і аналізу причин, що призводять до спостережуваних трансформацій спектра інтерференції необхідно вказати, що пропускання  $J$  даної системи описується виразом

$$J(T) = \cos^2 \frac{\Delta\Phi_T}{2} = \cos^2 \frac{\pi}{\lambda} \Delta n_T d , \quad (2.28)$$

а щільність екстремумів при температурі  $T$ , що відрізняється від деякої фіксованої температури  $T_\phi$ , визначається величиною  $d\Delta\Phi_T / d\lambda = d\Delta\Phi / d\lambda + [d(d\Delta\Phi / d\lambda) / dT] \Delta T$  або

$$\begin{aligned} \frac{d\Delta\Phi_T}{d\lambda} &= \frac{2\pi d}{\lambda} \left[ \frac{d\Delta n_T}{d\lambda} - \frac{\Delta n_T}{\lambda} \right] = \\ &= \frac{2\pi d}{\lambda} \left[ \frac{d\Delta n}{d\lambda} + \frac{d}{d\lambda} \frac{d\Delta n}{dT} \Delta T - \frac{1}{\lambda} \left( \Delta n + \frac{d\Delta n}{dT} \Delta T \right) \right] \quad (2.29), \end{aligned}$$

де  $\Delta n_T = \Delta n + [(d\Delta n / dT)] \Delta T$ ,  $\Delta\Phi_T = 2\pi\Delta n_T d / \lambda$ ,  $\Delta T = T - T_\phi$ .

В (2.28) і (2.29) міститься вся інформація, що стосується спектру двопронезаломлюючої інтерференції будь-якого анізотропного кристала. Вони дозволяють досліджувати динаміку температурного зміщення екстремумів інтерференції на різних ділянках спектру. Шляхом заміни параметра зовнішньої дії вирази (2.28) і (2.29) можуть бути узагальнені на випадок зовнішніх впливів будь-якої фізичної природи. У (2.28) і (2.29) входять параметри, що описують величину і дисперсію  $\Delta n(\lambda)$  кристала. Тому аналіз температурних змін спектру інтерференції дозволяє зробити певні висновки відносно температурних залежностей оптичних характеристик кристала. У кристалах з ІТ зміщення екстремумів при пониженні  $T$  в область коротких довжин хвиль на ділянці  $\lambda < \lambda_i$  і в довгохвильову область на ділянці  $\lambda > \lambda_i$  свідчить про додатне значення температурного коефіцієнта  $d\Delta n / dT$  у всій спектральній області. У кристалах  $\text{AgGaS}_2$ , починаючи з певної температури, подальше її зниження призводить до появи в спектрі екстремумів, положення яких в деякому інтервалі температур не залежить від  $T$ . Це означає, що на довжинах хвиль локалізації цих екстремумів  $d\Delta n / dT = 0$ . Зміщення ж екстремумів в довгохвильову область на ділянці  $\lambda < \lambda_i$  свідчить про те, що  $d\Delta n / dT < 0$  на цій ділянці

спектру. Для розуміння фізичних причин, що визначають таку поведінку коефіцієнта  $d\Delta n/dT$  слід зазначити, що оптичні властивості кристалічних сполук, у тому числі і  $\Delta n(\lambda)$ , є наслідком особливостей зонної структури кристала. Виключно важливу роль при цьому відіграє будова вершини валентної зони. У кристалах із структурою халькопіриту, до яких відноситься  $\text{AgGaS}_2$ , два параметри визначають величину і дисперсію  $\Delta n(\lambda)$  в області прозорості: середня ширина забороненої зони  $\bar{E}_g = [E_g(\vec{E} \parallel c) + E_g(\vec{E} \perp c)]/2$  і кристалічне розщеплення  $\Delta = E_g(\vec{E} \parallel c) - E_g(\vec{E} \perp c)$ , де  $E_g(\vec{E} \parallel c)$  (перехід  $\Gamma_{7v} - \Gamma_{6c}$ ) і  $E_g(\vec{E} \perp c)$  (перехід  $\Gamma_{6v} - \Gamma_{6c}$ ) - ширина забороненої зони  $\text{AgGaS}_2$  в поляризаціях  $(\vec{E} \parallel c)$  і  $(\vec{E} \perp c)$  відповідно, причому  $E_g(\vec{E} \parallel c) < E_g(\vec{E} \perp c)$ . Виходячи з результатів, викладених в 2.7, значення  $\Delta$  визначає величину від'ємного вкладу в  $\Delta n$  кристала далеко від краю поглинання. ІТ є довжиною хвилі, на якій відбувається взаємна компенсація додатнього вкладу високоенергетичних переходів і від'ємного вкладу крайових переходів. При прикладенні до халькопіритних кристалів зовнішніх збурень напрям і швидкість зміщення екстремумів, тобто знак і величина  $d\Delta n/dT$ , визначаються співвідношенням двох складових: напрямом і швидкістю зміщення  $\bar{E}_g$ , швидкістю і характером зміни розщеплення  $\Delta$  (зростання або зменшення). Знак цих складових - протилежний, тобто зростання  $\bar{E}_g$  зумовлює зміщення екстремумів в короткохвильову область спектру, а зростання  $\Delta$  - в довгохвильову. І навпаки. Обидві складові залежать від довжини хвилі і температури. Поблизу краю поглинання ( $\lambda < \lambda_i$ ) переважає складова  $\bar{E}_g$ , далеко від краю ( $\lambda > \lambda_i$ ) основна складова пов'язана із зміною  $\Delta$ . Спектральна компенсація (тобто за рахунок зміни  $\lambda$  при даній Т) обох складових відбувається в точці  $\lambda_i$ . Характер зміщення екстремумів в інтервалі  $250\text{K} \leq T < 350\text{K}$  (рис. 2.26) свідчить про те,

що  $d\Delta n/dT$  у всій досліджуваній області спектру. Отже,  $\bar{E}_g$  і  $\Delta$  зростають при пониженні температури, тобто швидкість зміщення нижнього рівня  $\Gamma_{6v}$ , перевищує швидкість зміщення рівня  $\Gamma_{7v}$ . Умова спектральної компенсації  $d\Delta\Phi_T/d\lambda = 0$  виконується в області більш коротких довжин хвиль, тому точка  $\lambda_i$  зміщується в короткохвильову область спектру. ІГ також зміщується в область коротких  $\lambda$ , оскільки в цій області спектру і вказаному інтервалі температур основний внесок дає зміна  $\bar{E}_g$ . Резюмуючи, зазначимо, що в даному інтервалі температур  $\Delta n$  AgGaS<sub>2</sub> зменшується в усій спектральній області.

У діапазоні  $120K \leq T < 250K$  характер зміщення екстремумів, локалізованих в області  $\lambda > \lambda_i$ , не змінюється (рис. 2.26, криві 8,9). Це означає, що  $d\Delta n/dT > 0$ , тобто  $\Delta n$  зменшується, а  $\Delta$  зростає. З іншого боку, в області  $\lambda < \lambda_i$  спостерігається екстремум, спектральне положення якого  $\lambda_k$  в деякому інтервалі температур не залежить від  $T$ , тобто  $(d\Delta n/dT)_{\lambda_k} = 0$  (Рис. 2.26, крива 7). Екстремуми при  $\lambda < \lambda_k$  зміщуються у бік коротких  $\lambda$  (отже  $d\Delta n/dT > 0$ ), а при  $\lambda > \lambda_k$  - в довгохвильову область ( $d\Delta n/dT < 0$ ). Таким чином, в області  $\lambda_k < \lambda < \lambda_i$  коефіцієнт  $d\Delta n/dT < 0$ . Звідси випливає висновок: на довжині хвилі  $\lambda_k$  складові, пов'язані зі зміною  $\bar{E}_g$  і  $\Delta$  рівні за абсолютним значенням, тобто відбувається їх взаємна температурна компенсація. Оскільки компенсація здійснюється тільки за рахунок зміни  $T$ , то при подальшому зменшенні  $T$  довжина хвилі  $\lambda_k$  зміщується в область більш коротких  $\lambda$  (рис. 2.26, а). Враховуючи різний характер дії температурних змін  $\bar{E}_g$  і  $\Delta$  на напрям зміщення інтерференційних екстремумів в кристалі AgGaS<sub>2</sub>, а також той факт, що вплив змін  $\bar{E}_g$

найсуттєвіший поблизу краю поглинання і слабшає з віддаленням від нього в область прозорості, слід допустити, що швидкість  $dE_k/dT$  ( $E_k = hc/\lambda_k$ ) зміщення точки  $E_k$  пропорційна величині  $|d\bar{E}_g/dT + d\Delta/dT|$ . Аналіз залежності  $\lambda_k(T)$  призводить до наступних висновків. Оскільки розщеплення  $\Delta$  лінійно зростає зі зменшенням  $T$ , про що свідчить лінійне зміщення екстремумів при  $\lambda > \lambda_i$  (рис. 2.26), то нелінійний характер  $\lambda_k(T)$  обумовлений, очевидно, температурною залежністю  $\bar{E}_g(T)$ . Причому,  $|d\bar{E}_g/dT| > |d\Delta/dT|$  при  $190K \leq T < 250K$ ; відношення цих величин приблизно постійне і не залежить від  $T$ . Тому  $dE_k/dT \approx const$ . Отже, в цьому інтервалі температур співвідношення швидкостей зміщення рівнів  $\Gamma_{7v}$  і  $\Gamma_{6v}$  не залежить від  $T$  і  $|dE_g(\bar{E} \perp c)/dT| > |dE_g(\bar{E} \parallel c)/dT|$ . В інтервалі  $136K \leq T < 190K$  величина  $d\bar{E}_g/dT$  зменшується із зниженням  $T$ . Зростання  $|d\Delta/dT|$ , що при цьому спостерігається, недостатнє для компенсації цього зменшення  $|d\bar{E}_g/dT|$ , і в результаті  $|dE_k/dT|$  зменшується (рис.2.26, а). Фізично це означає зменшення швидкості зміщення рівня  $\Gamma_{7v}$  аж до його зупинки. Отже, зміна  $\bar{E}_g$  і  $\Delta$  в цьому інтервалі температур обумовлена, в основному, зміщенням рівня  $\Gamma_{6v}$ , що сприяє виконанню співвідношення  $|d\bar{E}_g/dT| < |d\Delta/dT|$ . Можна показати, що при  $T > 136 K$ ,  $|dE_k/dT| \approx |dE_g(\bar{E} \parallel c)/dT|$ . Тому з даних рис.2.26, а можна зробити висновок, що при  $136K \leq T < 190K$  зменшується також і швидкість зміщення рівня  $\Gamma_{6v}$ . Проте він зупиняється при нижчій температурі, ніж  $\Gamma_{7v}$ .

При  $T < 136K$  спостерігається різке зростання  $|dE_k/dT|$  (рис. 2.26, а). Це можливо при виконанні наступних умов. По-перше,  $|d\bar{E}_g/dT| > 0$  при  $T < 136K$ , по-друге,  $|d\bar{E}_g/dT|$  зростає при

зменшенні  $T$ . Отже, при  $T < 136K$  змінюється напрям зміщення рівнів  $\Gamma_{7v}$  і  $\Gamma_{6v}$ , причому  $|dE_g(\vec{E} \parallel c)/dT| > |dE_g(\vec{E} \perp c)/dT|$ . Можна також показати, що при  $T < 136K$   $|dE_k/dT| \approx |dE_g(\vec{E} \parallel c)/dT|$ . Зазначимо, що встановлений характер зміщення рівнів  $\Gamma_{7v}$  і  $\Gamma_{6v}$  узгоджується з даними експериментальних досліджень температурної залежності ширини забороненої зони кристала  $\text{AgGaS}_2$  [2.93, 2.94].

З отриманих даних випливає, що в інтервалі  $120K \leq T < 250K$  і дослідженому діапазоні спектру коефіцієнт  $d\Delta n/dT$  двічі змінює знак. Отже, окрім  $\lambda_k$  існує довжина хвилі  $\lambda'_k > \lambda_k$ , на якій  $(d\Delta n/dT)_{\lambda'_k} = 0$ . Очевидно, що  $\lambda'_k > \lambda_i$  (рис. 2.27), оскільки інакше частина екстремумів в області  $\lambda'_k < \lambda < \lambda_i$  при пониженні  $T$  зміщувалася б у бік коротких  $\lambda$ , чого на експерименті не спостерігається. В результаті точка реверсу  $\lambda_i$  зміщується в довгохвильову область при пониженні  $T$ . Нелінійний характер зміщення екстремумів (рис. 2.26) свідчить про те, що величина і дисперсія кривої  $d\Delta n/dT$  залежать від  $T$ : при зменшенні  $T$  крива  $d\Delta n/dT$  зсувається в короткохвильову область спектру, призводячи до зменшення  $\lambda_k$  і  $\lambda'_k$ .

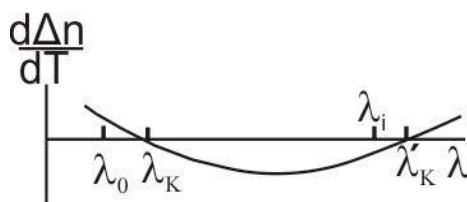


Рис. 2.27. Схематичне зображення спектральної залежності температурного коефіцієнта двопронезаломлення кристалу  $\text{AgGaS}_2$  в інтервалі температур  $120K \leq T < 250K$  (пояснення

позначень дано в тексті)

ГТ при цьому зсувається в короткохвильову область ( $\lambda_0 < \lambda_k$ ) а точка реверсу  $\lambda_i$  - в довгохвильову, оскільки  $d\Delta n/dT < 0$  і умова  $(d\Delta n_T/d\lambda) = \Delta n_T/\lambda$  виконується в області більш довгих  $\lambda$ . При деякій температурі  $T_x$   $\lambda'_k(T_x) = \lambda_i(T_x)$ . Очевидно, при цій же температурі  $\lambda_k(T_x) = \lambda_0(T_x)$ . З даних рис. 2.26 виходить, що  $T_x = 185K$ . Подальше зменшення  $T$  призводить до наступних закономірностей зміни спектру інтерференції:

по-перше,  $\lambda'_k$  і  $\lambda_i$  зсуваються в короткохвильову область, причому  $\lambda'_k < \lambda_i$ ,

по-друге,  $\lambda_k < \lambda_0$  і  $\lambda_k$  зсувається в область коротких  $\lambda$ , а  $\lambda_0$  - в довгохвильову область спектру.

Звідси випливає, що при  $185K \leq T < 250K$  температурне зміщення  $\lambda_k$  набагато перевищує зміщення  $\lambda'_k$ , оскільки  $\lambda_0$  і  $\lambda_k$  зсуваються в одному напрямі, а  $\lambda'_k$  і  $\lambda_i$  зсуваються назустріч один одному. Мала величина зміщення екстремумів інтерференції в усій спектральній області свідчить про малу величину коефіцієнта  $d\Delta n/dT$ . Тому зміщення  $\lambda_i$  є малим і складає одиниці ангстрем. Ретельний аналіз (2.29), проведений з урахуванням температурних змін величини і знаку параметрів  $d\Delta n/dT$  і  $d(d\Delta n/dT)/d\lambda$  в різних діапазонах спектру призводить до таких же результатів.

Таким чином, в інтервалі температур  $120K \leq T < 250K$  і дослідженому діапазоні спектру криві  $\Delta n(\lambda)$ , що відповідають різним температурам, перетинаються на довжинах хвиль  $\lambda_k$  і  $\lambda'_k$ , причому в області  $\lambda_k < \lambda < \lambda'_k$   $\Delta n$  зростає при пониженні  $T$ , а поза цією областю зменшується.



I, нарешті, при  $T < 120\text{K}$  усі екстремуми інтерференції зміщуються в довгохвильову область спектру, тобто  $d\Delta n/dT < 0$  в області  $\lambda < \lambda_i$  і  $d\Delta n/dT > 0$  в області  $\lambda > \lambda_i$ . Це означає, що довжина хвилі  $\lambda_k$  змістилася в область поглинання і відбувається компенсація вкладу в температурну зміну  $\Delta n$ , обумовленого високоенергетичними переходами, наступними за крайовими. Цьому сприяє і та обставина, що в цій області температур  $dE_g(\vec{E} \parallel c)/dT > 0$ . Зростання при цьому  $|\Delta n|$  в області прозорості ( $\lambda > \lambda_i$ ) свідчить про зростання розщеплення  $\Delta$ . Отже,  $dE_g(\vec{E} \parallel c)/dT > dE_g(\vec{E} \perp c)/dT$ . Таким чином, в досліджуваному спектральному діапазоні спостерігатиметься тільки один перетин  $\lambda'_k$  кривих  $\Delta n(\lambda)$ , що відповідають різним  $T$ , локалізований в околі точки реверсу  $\lambda_i$ . Причому з пониженням температури  $\Delta n$  зростає в області  $\lambda < \lambda'_k$  і зменшується при  $\lambda > \lambda'_k$ .

## 2.9. Вплив температури на двопронезаломлення монокристалів $\text{AgGaS}_2$

Вплив температури на  $\Delta n$   $\text{AgGaS}_2$  визначався по зміщенню екстремумів інтерференції. Криві дисперсії  $\Delta n_T(\lambda)$  при різних  $T$  розраховувалися з виразу  $\Delta n_T \cdot d = k\lambda$ . Крім того, на довжинах хвиль 0,63 і 1,15 мкм гелій-неонового лазера вимірювання температурних змін  $\Delta n$  були проведені методом Сенармона на кристалі товщиною 1,19 мм. На рис. 2.28 і 2.29 представлені отримані результати.

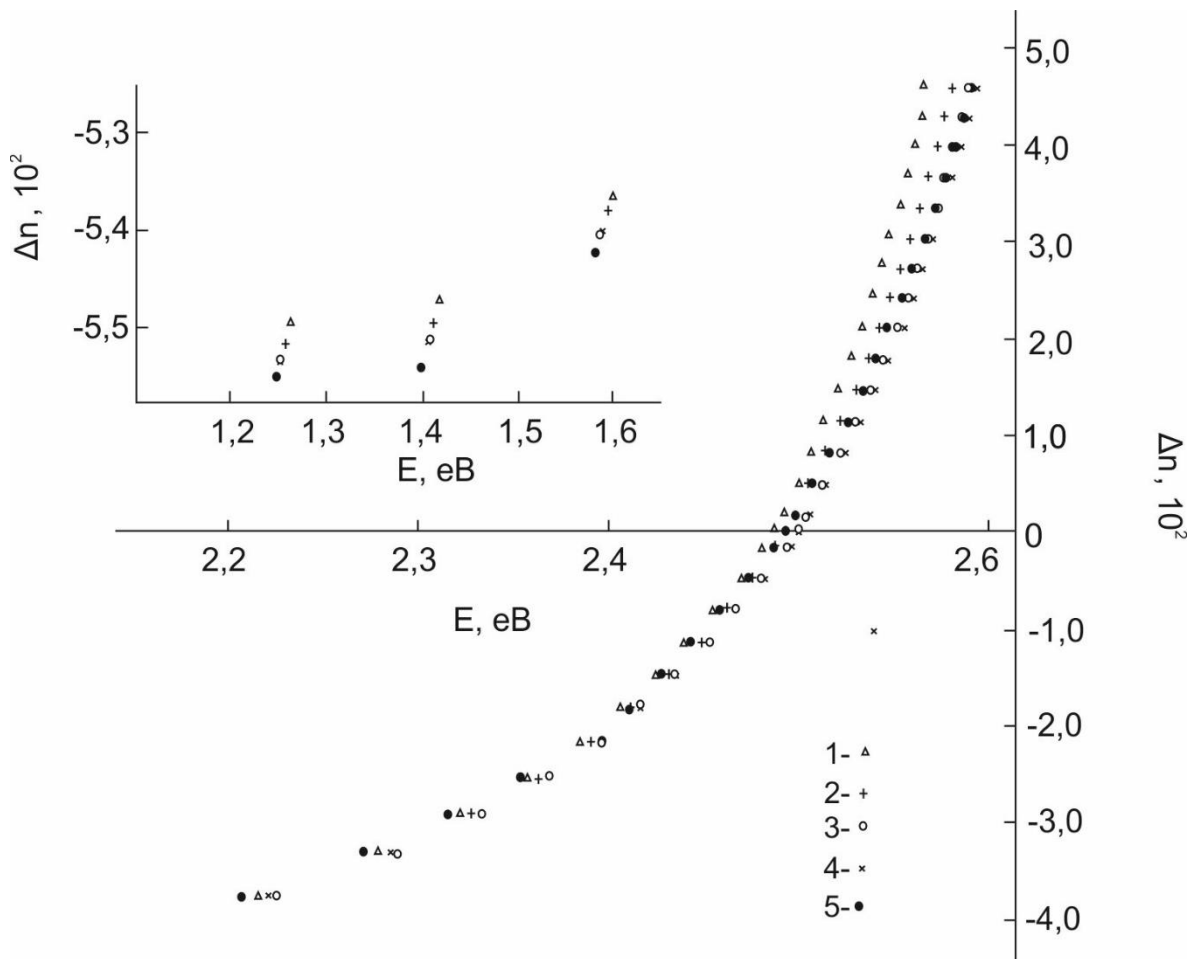


Рис. 2.28. Двопроменезаломлення кристала  $\text{AgGaS}_2$  при різних температурах  $T$ , К: 1 – 365; 2 – 300; 3 – 217; 4 – 176; 5 - 78

З метою наочності і зручності аналізу дані на рис. 2.28 приведені в координатах  $\Delta n(E)$ , де  $E = hc/\lambda$  ( $c$  - швидкість світла). На рис. 2.30 приведена температурна залежність спектрального положення ІТ  $\text{AgGaS}_2$ , яка відображає характер температурної зміни  $\Delta n$  в області ІТ. З аналізу даних динаміки інтерференційної картини  $\Delta n$  при зміні  $T$ , характеру температурних змін  $\Delta n$  на довжині хвилі  $\lambda_i$  (рис. 2.29) і результатів, представлених на рис. 2.28 впливає:

1. Температурні зміни  $\Delta n$  максимальні поблизу краю поглинання ( $\sim 10^{-3}$  в області 2,48...2,58 еВ) і зменшуються у міру віддалення від нього ( $\sim 10^{-5}$  в області  $E < 1,77$  еВ). З цієї причини

різні спектральні області на рис. 2.28 представлені в різних масштабах.

2. При пониженні температури в інтервалі  $250\text{K} < T < 365\text{K}$  криві  $\Delta n_T(E)$  зміщуються в область більш високих енергій.

3. При  $120\text{K} < T < 250\text{K}$  кожна наступна крива  $\Delta n_T(E)$  (при пониженні  $T$ ) перетинає попередню в двох точках  $E_i$  і  $E_m$  ( $E_m < E_i$ ). Крім того, ця крива  $\Delta n_T(E)$  перетинає в двох точках і усі інші криві  $\Delta n_T(E)$ , що відповідають більш високим  $T$ , у тому числі і криву  $\Delta n_{T_k}(E)$  ( $T_k = 300\text{K}$ ) при  $E'_i$  і  $E'_m$  ( $E'_m < E'_i$ ,  $E'_i < E_i$ ,  $E'_m > E_m$ ).

Інтервали  $E_i - E_m$  і  $E'_i - E'_m$  зростають при пониженні  $T$ . В спектральних діапазонах  $E > E_i$  і  $E < E_m$  двопронезаломлення зменшується, а в області  $E_m < E < E_i$  зростає (рис. 2.28, криві 3,4). Причому  $E_i < E_0$  і зсувається в область високих енергій при зменшенні  $T$ . Мала товщина кристала і незначні зміни  $\Delta n_T$  ( $\sim 10^{-5}$ ) ускладнюють точне визначення спектрального положення точки  $E_m$ . Проте аналіз даних рис. 2.28 і 2.29 показує, що  $E_m$  локалізована в околі  $E_i$ , причому  $E_m > E_i$  і зсувається в низькоенергетичну область при пониженні  $T$  в дослідженому інтервалі температур  $77 \dots 365\text{K}$ . З рис. 2.29 і 2.30 випливає, що при  $T = 195\text{K}$ ,  $E_i = E_0$ , а  $E_m = E_i$ . При подальшому зменшенні  $T$  в діапазоні  $120\text{K} < T < 195\text{K}$   $E_i > E_0$  і зміщується у високоенергетичну область, а  $E_m < E_i$  і зміщується в область малих енергій.

4. При  $T < 120\text{K}$  криві  $\Delta n_T(E)$  зміщуються в низькоенергетичну область в досліджуваному діапазоні спектру. При цьому кожна наступна крива перетинає попередню в одній точці  $E_m$  так, що  $\Delta n$  зростає при  $E > E_m$  і зменшується при  $E < E_m$  (рис. 2.28, криві 4,5).

Двопронезаломлення кристала при деякій температурі  $T$  можна представити в лінійному наближенні як:

$$\Delta n_T(E) = \Delta n_{T_k}(E) + \frac{d\Delta n}{dT}(E) \cdot \Delta T \quad (2.30)$$

де  $\Delta T = T - T_k$ . Тоді з отриманих даних виходить, що в кристалі  $\text{AgGaS}_2$  при  $250\text{K} < T < 365\text{K}$  температурний коефіцієнт  $d\Delta n/dT > 0$  в усій спектральній області. При  $77\text{K} < T < 250\text{K}$ ,  $d\Delta n/dT > 0$  в області  $E > E_l$  і  $d\Delta n/dT < 0$  в області  $E < E_l$ . Таким чином коефіцієнт  $d\Delta n/dT$  залежить не лише від енергії падаючого випромінювання, але і від температури. Слід зазначити, що наявність двох перетинів  $E_l$  і  $E_m$  свідчить про те, що крутизна  $\alpha = d\Delta n_T/dE$  кривих  $\Delta n_T(E)$  також змінюється з температурою, причому характер зміни різний в різних діапазонах спектру.

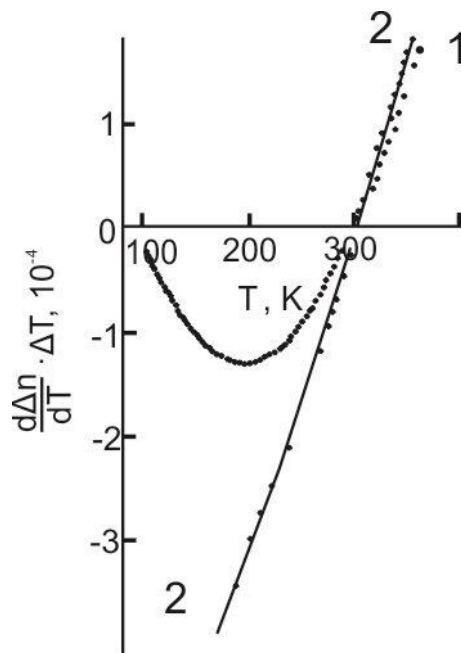


Рис. 2.29. Температурний приріст двоприменезаломлення кристалу  $\text{AgGaS}_2$  на довжинах хвиль 0,63 (1) та 1,15 мкм (2)

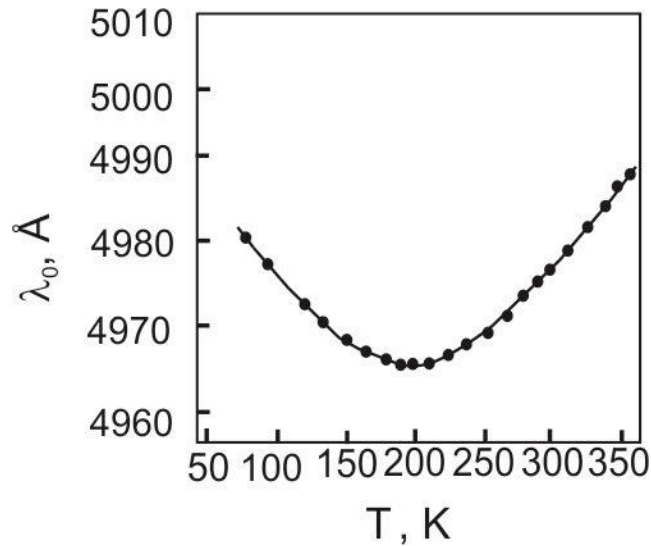


Рис. 2.30. Температурна залежність спектрального положення ізотропної точки в кристалі AgGaS<sub>2</sub>

Виходячи з моделі двох вкладів і того факту, що найбільші температурні зміни зазнає вершина валентної зони, можна вважати, що вплив температури на  $\Delta n$  AgGaS<sub>2</sub> здійснюється через температурну зміну величини вкладу крайових переходів  $\Delta n_{кр}$ , а зміною вкладу високоенергетичних переходів можна нехтувати. Температурна зміна величини вкладу крайових переходів описується коефіцієнтом:

$$\frac{d\Delta n_{кр}}{dT} \approx \frac{\bar{n}^{-2} - 1}{2\bar{n}} \cdot \frac{1}{\bar{E}_g - E} \left( \frac{d\Delta}{dT} - \frac{\Delta}{\bar{E}_g - E} \cdot \frac{d\bar{E}_g}{dT} \right), \quad (2.31)$$

тобто визначається зміною параметрів  $\bar{E}_g$  і  $\Delta$  або, в кінцевому рахунку, температурним зміщенням рівнів вершини валентної зони. З (2.15) і (2.31) маємо

$$\Delta n_{кр}(E, T) \approx \frac{\bar{n}^{-2} - 1}{2\bar{n}} \cdot \frac{1}{\bar{E}_g - E} \left[ \Delta + \left( \frac{d\Delta}{dT} - \frac{\Delta}{\bar{E}_g - E} \cdot \frac{d\bar{E}_g}{dT} \right) \Delta T \right], \quad (2.32)$$

$$\alpha(E, T) \approx \frac{\bar{n}^{-2} - 1}{2\bar{n}} \cdot \frac{1}{(\bar{E}_g - E)^2} \left[ \Delta + \left( \frac{d\Delta}{dT} - \frac{2\Delta}{\bar{E}_g - E} \cdot \frac{d\bar{E}_g}{dT} \right) \Delta T \right], \quad (2.33)$$

звідки видно, що характер температурної залежності  $\Delta n_T(E)$  визначається величиною і знаком виразу  $d\Delta/dT - (\Delta/\bar{E}_g - E) \cdot (d\bar{E}_g/dT)$ . Далеко від краю поглинання  $|d\Delta/dT| \gg (\Delta/\bar{E}_g - E) |d\bar{E}_g/dT|$  за рахунок множника  $\Delta/\bar{E}_g - E$ , і основну роль в зміні  $\Delta n_{кр}(T)$  і  $\alpha(T)$  відіграє величина  $d\Delta/dT$ . Оскільки в області прозорості  $\Delta n_T = [\Delta n_g + \Delta n_{кр}(T)] < 0$  і зменшується при пониженні  $T$ , то  $\Delta n_{кр}(T)$  також зменшується, тобто  $d\Delta/dT < 0$ . Отже,  $|dE_g(\bar{E} \perp c)/dT| > |dE_g(\bar{E} \parallel c)/dT|$ . Це призводить до зростання крутизни  $\alpha(T)$  кривої  $\Delta n_T(E)$  далеко від краю поглинання. Звідси також випливає, що  $d\Delta n/dT > 0$  у вказаній області спектру.

Поблизу краю поглинання хід кривої  $\Delta n_T(E)$  повністю визначається залежністю  $\Delta n_{кр}(E, T)$ , тобто  $\Delta n_T(E) = \Delta n_{кр}(E, T)$ . Оскільки в цій області  $(\Delta/\bar{E}_g - E) |d\bar{E}_g/dT| \gg |d\Delta/dT|$ , то основний вклад в зміну  $\Delta n_T(E)$  і  $\alpha(T)$  дає температурне зміщення  $\bar{E}_g$ . Зміщення кривих  $\Delta n_T(E)$  в область високих  $E$  при пониженні  $T$  в діапазоні 217 ... 365 К свідчить про те, що  $d\bar{E}_g/dT < 0$ . Це узгоджується з даними досліджень температурної залежності  $E_g(\bar{E} \parallel c)$  кристала  $\text{AgGaS}_2$  [2.55, 2.94]. Отже, у вказаному діапазоні енергій і температур  $d\Delta n/dT > 0$ , а  $\alpha(T)$  зменшується при

зменшенні  $T$ . При цьому виникає проблема знаходження критерію, що розмежовує спектральні області з визначальним впливом  $\bar{E}_g(T)$  і  $\Delta(T)$  відповідно. Виходячи з фізичної природи точки реверсу  $E_i$  [2.38], у кристалах з ІТ при  $T_k = 300K$  таким критерієм є умова

$$E_i \frac{d\Delta n}{dE} + \Delta n = 0 \quad (2.34)$$

і точка  $E_i$  є межею розділу вказаних вище спектральних діапазонів. Цей критерій зберігається і при  $250K \leq T < 365K$ . При  $T < 250K$  на кривих  $\Delta n_T(E)$  є точка з енергією  $E^*$ , де виконується умова

$$\frac{d\Delta}{dT} - \frac{2\Delta}{\bar{E}_g - E^*} \frac{d\bar{E}_g}{dT} = 0 \quad (2.35)$$

і  $\alpha(E^*, T) = 0$ . Як впливає з (2.33) в області енергій  $E > E^*$  крутизна  $\alpha(E, T) < \alpha(E^*, T)$  і зменшується при пониженні  $T$ , а при  $E < E^*$  -  $\alpha(E, T) > \alpha(E^*, T)$  і зростає із зменшенням  $T$ . Таким чином, точка  $E^*$  є межею розділу двох спектральних областей. При  $E > E^*$  зміни  $\Delta n(T)$  і  $\alpha(T)$  визначаються коефіцієнтом  $d\bar{E}_g/dT$ , а при  $E'_m < E < E^*$  - спільним впливом величин  $d\Delta/dT$  і  $d\bar{E}_g/dT$ . На ділянці спектру  $E'_m < E < E^*$  відбувається компенсація того зменшення  $\alpha(T)$  і зростання  $\Delta n(T)$ , які мали місце в області  $E > E^*$ , за рахунок переважаючого впливу зміщення краю поглинання, тобто члена, пов'язаного з  $d\bar{E}_g/dT$ . При  $E < E'_m$  зміни  $\Delta n(T)$  і  $\alpha(T)$  повністю визначаються коефіцієнтом  $d\Delta/dT$ . Таким чином, при  $T < 250K$  енергія  $E'_m$  розмежовує області з визначальним впливом

$\bar{E}_g(T)$  і  $\Delta(T)$ . Отже,  $d\Delta n/dT = d\Delta n_{кр}/dT$  в області  $E > E'_m$  і  $d\Delta n/dT = -d\Delta n_{кр}/dT$  в області  $E < E'_m$ . Тоді з експериментальних даних випливає, що при  $250K \leq T < 365K$  температурна зміна  $\Delta n_T$  відбувається за рахунок зміщення  $\bar{E}_g$ , тоді як  $\Delta$  змінюється дуже мало. Про це свідчить мала величина зміни  $\Delta n_T$  далеко від краю ( $\sim 10^{-5}$ ) і значна зміна  $\Delta n_T$  в області краю ( $\sim 10^{-3}$ ). Отже,  $(\Delta/\bar{E}_g - E) |d\bar{E}_g/dT| > |d\Delta/dT|$  в усій області спектру і  $d\Delta n/dT > 0$ . Зазначимо, що далеко від краю поглинання залежність  $\Delta n(T)$  - лінійна (рис. 2.29, пряма 2). Це означає, що  $d\Delta/dT = const$  в усій досліджуваній області температур. Отже, залежність коефіцієнта  $d\Delta n/dT$  від  $T$ , про яку говорилося вище, міститься у виразі  $(\Delta/\bar{E}_g - E) \cdot d\bar{E}_g/dT$ . До речі, лінійний характер зміни  $\Delta(T)$  за умови лінійної зміни  $E_g$  ( $\bar{E} \parallel c$ ) в діапазоні  $150K < T < 300K$  [2.55, 2.94] свідчить про лінійність температурної зміни  $E_g$  ( $\bar{E} \perp c$ ). Враховуючи той факт, що  $d\Delta n/dT > 0$  поблизу краю поглинання, можна стверджувати, що  $|d\bar{E}_g/dT| > |d\Delta/dT|$ .

При  $T < 250K$  виникає перетин  $E_l$  двох кривих  $\Delta n_{T_1}(E)$  і  $\Delta n_{T_2}(E)$  ( $T_2 < T_1$ ), тобто  $\Delta n_{T_1}(E_l) = \Delta n_{T_2}(E_l)$ . Використовуючи (2.31), маємо

$$\begin{aligned} & \left( \frac{d\Delta}{dT} - \frac{\Delta}{\bar{E}_g - E_l} \frac{d\bar{E}_g}{dT} \right)_{T_1} (T_1 - T_K) = \\ & = \left( \frac{d\Delta}{dT} - \frac{\Delta}{\bar{E}_g - E_l} \frac{d\bar{E}_g}{dT} \right)_{T_2} (T_2 - T_K) \end{aligned} \quad (2.36)$$



або

$$\Delta(T_2) - \Delta(T_1) = \frac{\Delta}{\bar{E}_g - E_l} \left[ \left( \frac{d\bar{E}_g}{dT} \right)_{T_2} (T_2 - T_K) - \left( \frac{d\bar{E}_g}{dT} \right)_{T_1} (T_1 - T_K) \right]. \quad (2.37)$$

Вираз (2.37) є умовою виникнення перетину  $E_l$  кривих  $\Delta n_{T_1}(E)$  і  $\Delta n_{T_2}(E)$ . Оскільки  $\Delta(T_2) - \Delta(T_1) = const$ , то для того, щоб точка  $E_l$  зміщувалася в область високих енергій при пониженні  $T$ , як це впливає з експерименту, необхідно, щоб вираз в квадратних дужках (2.38) зменшувався при одночасному виконанні умови  $(d\bar{E}_g/dT)_{T_2} (T_2 - T_K) > (d\bar{E}_g/dT)_{T_1} (T_1 - T_K)$ . Це можливо, якщо  $|(d\bar{E}_g/dT)_{T_2}| < |(d\bar{E}_g/dT)_{T_1}|$ . Таким чином,  $d\bar{E}_g/dT$  зменшується при пониженні  $T$ . Враховуючи, що  $d\Delta/dT = const$ , це означає зменшення швидкостей зміщення  $dE_g(\vec{E} \parallel c)/dT$  і  $dE_g(\vec{E} \perp c)/dT$  при пониженні  $T$ .

При зміщенні по спектру в низькоенергетичну область при деякій енергії  $E'_l$  реалізується умова

$$\frac{d\Delta}{dT} = \frac{\Delta}{\bar{E}_g - E'_l} \left( \frac{d\bar{E}_g}{dT} \right)_{T_2} \quad (2.38)$$

тобто  $(d\Delta n/dT)_{T_2} = 0$  і  $\Delta n_{T_2}(E'_l) = \Delta n_{T_K}(E'_l)$ . Умова (2.38) є умовою першого перетину кривих  $\Delta n_T(E)$  при  $T < 250\text{K}$  з кривою  $\Delta n_{T_K}(E)$ . При  $E < E_l$ ,  $\Delta n_{T_2}(E) > \Delta n_{T_1}(E)$ , а при  $E < E'_l$ ,  $\Delta n_{T_2}(E) > \Delta n_{T_K}(E)$ ,

тобто  $(d\Delta n/dT)_{T_2} < 0$ . З (2.35) і (2.38) видно, що  $E^*$  і  $E'_l$  зростають при пониженні  $T$ , оскільки  $d\bar{E}_g/dT$  при цьому зменшується. Причому інтервал  $E'_l - E^* = \Delta \cdot (d\bar{E}_g/dT)/(d\Delta/dT)$  і також зменшується при зменшенні  $T$ . Умова другого перетину  $E'_m$  має вигляд

$$\frac{\Delta}{\bar{E}_g - E'_m} - \frac{\Delta}{\bar{E}_g - E'_l} = \alpha(E'_l, T_2)(E^* - E'_l) + \alpha(E'_m, T_2)(E'_m - E^*) \quad (2.39),$$

де

$$\alpha(E'_l, T_2) = \frac{1}{(\bar{E}_g - E'_l)^2} \left[ \Delta - \frac{d\Delta}{dT} (T_2 - T_K) \right],$$

$$\alpha(E'_m, T_2) = \frac{1}{(\bar{E}_g - E'_m)^2} \left[ \Delta + \left( \frac{d\Delta}{dT} - \frac{2\Delta}{\bar{E}_g - E'_m} \cdot \frac{d\bar{E}_g}{dT} \right)_{T_2} (T_2 - T_K) \right].$$

Після перетворень маємо

$$\begin{aligned} \frac{\Delta(E'_m - E'_l)}{(\bar{E}_g - E'_l)(\bar{E}_g - E'_m)} &= \frac{E^* - E'_l}{(\bar{E}_g - E'_l)^2} \left[ \Delta - \frac{d\Delta}{dT} (T_2 - T_K) \right] + \\ &+ \frac{E'_m - E^*}{(\bar{E}_g - E'_m)^2} \left[ \Delta + \left( \frac{d\Delta}{dT} - \frac{2\Delta}{\bar{E}_g - E'_m} \cdot \frac{d\bar{E}_g}{dT} \right)_{T_2} (T_2 - T_K) \right] \quad (2.40) \end{aligned}$$

звідки випливає, що  $E'_m$  зміщується в низькоенергетичну область при пониженні  $T$ .

Таким чином, при  $T < 250\text{K}$  коефіцієнт  $d\Delta n/dT$  двічі змінює знак, а саме:  $d\Delta n/dT > 0$  при  $E > E'_l$  і  $E < E'_m$ ;  $d\Delta n/dT < 0$  в інтервалі енергій  $E'_m < E < E'_l$ . При енергіях  $E'_l$  і  $E'_m$ ,  $d\Delta n/dT = 0$ . Проте, як видно з (2.38) і (2.39), фізичні причини, що призводять до умови  $d\Delta n/dT = 0$ , різні в точках  $E'_l$  і  $E'_m$ .

І, нарешті, умова перетину  $E_m$  кривих  $\Delta n_{T_1}(E)$  і  $\Delta n_{T_2}(E)$  має вигляд:

$$\left(\frac{d\Delta}{dT}\right)_{T_1}(T_1 - T_K) = \left(\frac{d\Delta}{dT}\right)_{T_2}(T_2 - T_K) - \frac{\Delta}{\bar{E}_g - E_m} \cdot \left(\frac{d\bar{E}_g}{dT}\right)_{T_2}(T_2 - T_K) \quad (2.41)$$

або

$$\Delta(T_2) - \Delta(T_1) = \frac{\Delta}{\bar{E}_g - E_m} \cdot [\bar{E}_g(T_2) - \bar{E}_g(T_1)] \quad (2.42)$$

звідки видно, що  $E_m$  зміщується в область менших енергій при пониженні  $T$ .

В області температур  $T \approx 120\text{K}$  і досліджуваному діапазоні енергій має місце зменшення  $\Delta n_T$  в області прозорості при незмінному значенні  $\Delta n_T$  поблизу краю поглинання, тобто  $\bar{E}_g(T) \approx const$ . Отже,  $(d\bar{E}_g/dT)_{T_1}(T_1 - T_K) = (d\bar{E}_g/dT)_{T_2}(T_2 - T_K)$ , де

$T_2 < T_1$  і  $\Delta n_T = const$ , а  $d\Delta n/dT$  зменшується в області краю. Таким чином,  $|d\bar{E}_g/dT|$  продовжує зменшуватися в цій області температур, будучи негативним, тобто  $d\bar{E}_g/dT < 0$ . Зважаючи на лінійне зростання  $\Delta$  і той факт, що  $dE_g(\bar{E} \parallel c)/dT > 0$  при  $T < 120K$  [2.55, 2.94], це означає, що при  $T \approx 120K$ ,  $dE_g(\bar{E} \parallel c)/dT \approx 0$ , а  $dE_g(\bar{E} \perp c)/dT < 0$ , тобто рівень  $\Gamma_{7v}$  зупиняється, а рівень  $\Gamma_{6v}$  продовжує зміщуватися в тому ж напрямі. Проте швидкість його зміщення зменшується так, щоб виконувалася умова  $d\Delta/dT = const$ . При деякій температурі  $T' < 120K$  рівень  $\Gamma_{6v}$  зупиняється, тобто  $dE_g(\bar{E} \perp c)/dT = 0$ , а при  $T < T'$  змінює напрям свого зміщення, тобто  $dE_g(\bar{E} \perp c)/dT > 0$ . Причому,  $dE_g(\bar{E} \parallel c)/dT > dE_g(\bar{E} \perp c)/dT$ , щоб забезпечити лінійне зростання  $\Delta$ . Тому при  $T < 120 K$  кожна наступна крива  $\Delta n_{T_2}(E)$  зміщується в низькоенергетичну область відносно кривої  $\Delta n_{T_1}(E)(T_2 < T_1)$ , тобто виконується нерівність  $(d\bar{E}_g/dT)_{T_2}(T_2 - T_K) < (d\bar{E}_g/dT)_{T_1}(T_1 - T_K)$  і в області краю поглинання спостерігається подальше зменшення коефіцієнта  $d\Delta n/dT$ . Точка перетину  $E_l$  зміщується в область поглинання і не спостерігається, характер зміщення точок  $E'_l$ ,  $E'_m$  і  $E_m$  не змінюється і задовольняє описаним вище закономірностям.

Відносно температурної залежності ІТ слід зазначити, що її спектральне положення залежить від двох параметрів:  $\bar{E}_g$  і  $\Delta$ , тобто параметрів, що визначають величину вкладу крайових переходів. Аналіз показує, що зростання  $\Delta$  при незмінному  $\bar{E}_g$  призводить до зміщення ІТ в низькоенергетичну область спектру, тоді як зростання  $\bar{E}_g$  при постійному  $\Delta$  зміщує ІТ в область високих енергій. Таким чином,

$$E_0(T) = E_0(T_K) + \frac{dE_0}{dT}(T - T_K) \quad (2.43)$$

де  $E_0 = hc/\lambda_0$ . Враховуючи знак коефіцієнтів  $d\bar{E}_g/dT$  і  $d\Delta/dT$  для кристала  $\text{AgGaS}_2$ , можна записати

$$\frac{dE_0}{dT} = \frac{d\bar{E}_g}{dT} - \frac{d\Delta}{dT} \quad (2.44)$$

Оскільки ГТ локалізована, як правило, поблизу краю поглинання, що виходить з фізичної природи її виникнення, то, очевидно, що визначальний вклад в залежність  $E_0(T)$  дає коефіцієнт  $d\bar{E}_g/dT$ . В інтервалі температур  $195 \text{ K} < T < 365 \text{ K}$ ,  $E_0(T_2) > E_0(T_1)$ , де  $T_2 < T_1$ . Отже,  $(dE_0/dT)_{T_2}(T_2 - T_K) > (dE_0/dT)_{T_1}(T_1 - T_K)$  або, з урахуванням (2.12),  $\bar{E}_g(T_2) - \bar{E}_g(T_1) > \Delta(T_2) - \Delta(T_1)$ . В області температур  $T \approx 195 \text{ K}$ ,  $E_0(T_2) \approx E_0(T_1)$ , тобто  $\bar{E}_g(T_2) - \bar{E}_g(T_1) = \Delta(T_2) - \Delta(T_1)$ . І, нарешті, при  $T < 195 \text{ K}$ ,  $E_0(T_2) < E_0(T_1)$ , тобто  $\bar{E}_g(T_2) - \bar{E}_g(T_1) < \Delta(T_2) - \Delta(T_1)$ .

Таким чином, особливості температурної залежності величини і дисперсії двоприменезаломлення кристалів  $\text{AgGaS}_2$  повністю визначаються особливостями структури вершини валентної зони та характером температурного зміщення її рівнів, які обумовлені ефектами p-d гібридизації.

## РОЗДІЛ 3. РЕФРАКТОМЕТРИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ АРГІРОДИТІВ

### 3.1. Двопроменезаломлюючі властивості кристалів $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{X}$ ( $\text{X} = \text{I}, \text{Br}$ )

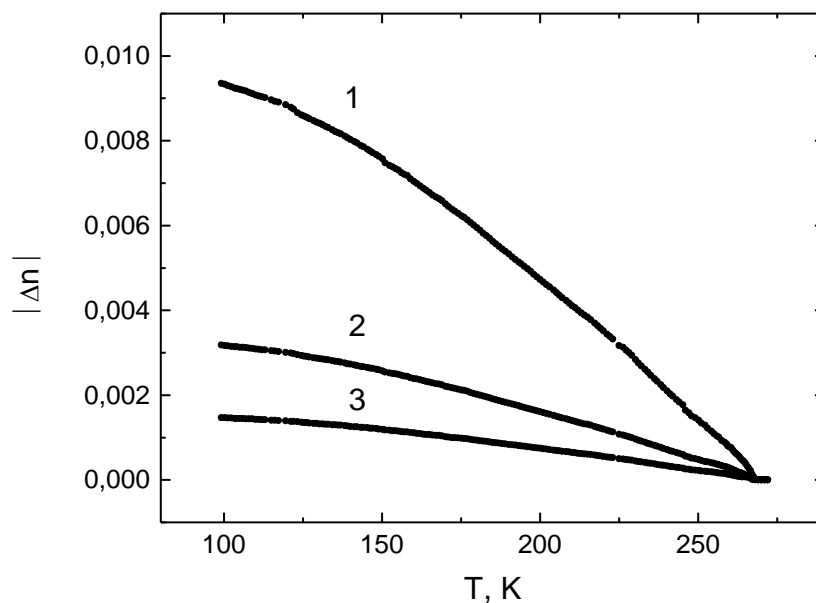
У даному підрозділі розглянемо результати дослідження величини та дисперсії подвійного променезаломлення  $\Delta n(\lambda)$  монокристалів  $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{X}$  ( $\text{X} = \text{I}, \text{Br}$ ) для різних температурних інтервалів –  $T_s < T < T_c$  та  $T < T_s$  [3.1].

Вимірювання двопроменезаломлення  $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{Br}$  на довжині хвилі He-Ne лазера ( $\lambda = 0.6328$  мкм) в інтервалі температур 100–270 К проводилися за методом Сенармона з використанням магнітооптичного модулятора. Температурні залежності  $\Delta n$  для різних довжин хвиль у спектральній області 0.58–1.0 мкм та в інтервалі температур 100–270 К досліджувалися методом інтерференції поляризованих променів.

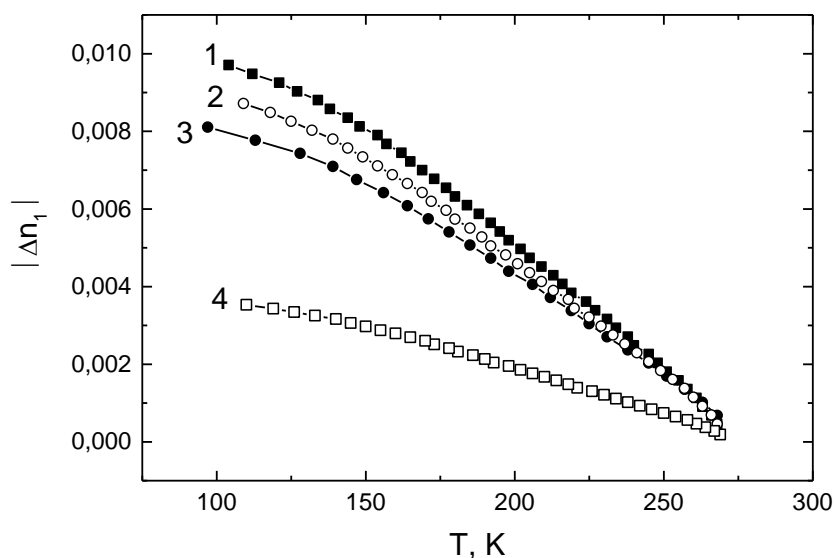
Монокристали орієнтувалися рентгенівським методом при кімнатній температурі, тобто в кубічній фазі. Зразки виготовлялися у формі паралелепіпедів, грані яких збігалися з кристалографічними площинами (100), (010) та (001). Падаюче випромінювання поширювалося перпендикулярно до вказаних граней.

Результати температурних досліджень  $\Delta n$  кристала  $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{Br}$  методом Сенармона на  $\lambda = 0.6328$  мкм наведено на рис. 3.1а, де  $\Delta n_1$ ,  $\Delta n_2$ ,  $\Delta n_3$  – двопроменезаломлення у напрямках, що відповідають осям [100], [010] та [001] кристала в кубічній фазі. Оскільки здійснити орієнтацію зразків у низькотемпературній ( $T < T_c$ ) моноклінній сингонії не вдалося, то отримані значення  $\Delta n_1$ ,  $\Delta n_2$ ,  $\Delta n_3$  насправді не є різницями між головними показниками заломлення, а являють собою деякі ефективні значення двопроменезаломлення. Однак можна очікувати, що отримані закономірності температурної

зміни  $\Delta n_1$ ,  $\Delta n_2$  та  $\Delta n_3$  характерні і для різниць між головними значеннями показників заломлення  $\Delta n_{ab}$ ,  $\Delta n_{bc}$  та  $\Delta n_{ac}$ . Спостережувана відмінність значень  $\Delta n_1$ ,  $\Delta n_2$  та  $\Delta n_3$  свідчить про значну оптичну анізотропію кристала  $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{Br}$  у моноклінній фазі.



а



б

Рис. 3.1. Температурні залежності: а) двоприменезаломлення  $|\Delta n_i|$  (1),  $|\Delta n_2|$  (2) і  $|\Delta n_3|$  (3) кристала  $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{Br}$  на  $\lambda=0.6328$  мкм; б) двоприменезаломлення  $|\Delta n_1|$  кристала  $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{Br}$  для довжин хвиль 0.6 мкм (1), 0.65 мкм (2), 1.0 мкм (3) та кристала  $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}$  на  $\lambda=0.65$  мкм (4).

У результаті проведених досліджень встановлено (рис. 3.1,а), що ФП із кубічної фази в моноклінну ( $T=T_c$ ) супроводжується виникненням  $|\Delta n|$  по трьох взаємно перпендикулярних напрямках. За винятком температурної області  $\sim 10$  К нижче  $T_c$ , де спостерігається нелінійне збільшення  $|\Delta n|$ , в інтервалі температур  $T_s < T < T_c$  спостерігається практично лінійне зростання абсолютних значень  $|\Delta n|$  при зменшенні температури. Саме в області нелінійного зростання  $|\Delta n|$  на основі отриманих експериментальних залежностей  $|\Delta n|(T)$  було визначено, до якого типу – власного чи невластного – належить сегнетоеластичний ФП у кристалі  $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{Br}$  [3.2]. Відомо [3.3], що

$$\eta_e \sim |\tau|^\beta, \quad (3.1)$$

де  $\eta_e$  – рівноважне значення параметра порядку,  $\tau = (T - T_c) / T_c$ ,  $\beta$  – критичний індекс теорії Ландау. Нагадаємо, що для власних сегнетоеластиків  $\Delta n \sim \eta_e$ , а для невластних  $\Delta n \sim \eta_e^2$  [3.4]. Використовуючи залежності  $\ln|\Delta n| \sim f(\ln|\tau|)$ , за тангенсом кута нахилу було визначено степеневий коефіцієнт  $\gamma \approx 0.86$ . На основі визначеного значення степеневого коефіцієнта сегнетоеластичний ФП у  $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{Br}$  було віднесено до невластного [3.2]. Відхилення індекса  $\beta \approx 0.43$  від його класичного значення ( $\beta = 0.5$ ) може бути пов'язане з впливом флуктуацій параметра порядку. Характерною для невластного сегнетоеластичного ФП є асиметричність пружної аномалії [3.4], а саме подібність аномалій складових пружних модулів аномалії теплоємності в околі переходу.

В області ізоструктурного суперіонного ФП відсутні які-небудь аномалії на температурних залежностях  $|\Delta n|$ , однак спостерігається зменшення тангенса кута нахилу дотичних до кривих  $|\Delta n|$  в області  $T < T_s$ .



Для знаходження температурного коефіцієнта  $d|\Delta n|/dT$  зміни  $|\Delta n|$  кристала  $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{Br}$  та його частотної дисперсії було проведено дослідження температурної залежності  $|\Delta n_1|$  у спектральній області  $0.58\div 1.0$  мкм. Отримані результати наведено на рис. 3.1,б та 3.2,а. Спостережуваний хід дисперсії  $\Delta n_1(\lambda)$  тривіальний: різке зростання  $|\Delta n_1|$  поблизу краю власного поглинання та монотонне зменшення у довгохвильовій області спектру. Останнє вказує на відсутність у цій області локальних смуг поглинання. З пониженням температури двоприменезаломлення зростає в досліджуваній області спектру (рис. 3.2,а). Аналіз залежностей, наведених на рис. 3.1б, показує, що у всій області температур можна виділити дві ділянки –  $T_s < T < T_c$  та  $120\text{K} < T < T_s$ , у кожній з яких зміна  $|\Delta n_1|$  від температури відбувається майже лінійно. Виходячи з цього, дисперсія коефіцієнта  $d|\Delta n_1|/dT$

буде мати дві залежності:  $\left(\frac{d|\Delta n_1|}{dT}\right)_1$  – для області  $T_s < T < T_c$  (рис. 3.2,

крива 1) та  $\left(\frac{d|\Delta n_1|}{dT}\right)_2$  – для області  $120\text{ K} < T < T_s$  (рис. 3.2б, крива 2).

Слід зазначити, що ця дисперсія характеризується різким збільшенням температурного коефіцієнта  $|d|\Delta n_1|/dT|$  при наближенні до краю власного поглинання та монотонним його зменшенням у довгохвильовій області. При цьому в усьому спектральному

діапазоні  $\left(\frac{d|\Delta n_1|}{dT}\right)_1 > \left(\frac{d|\Delta n_1|}{dT}\right)_2$ .

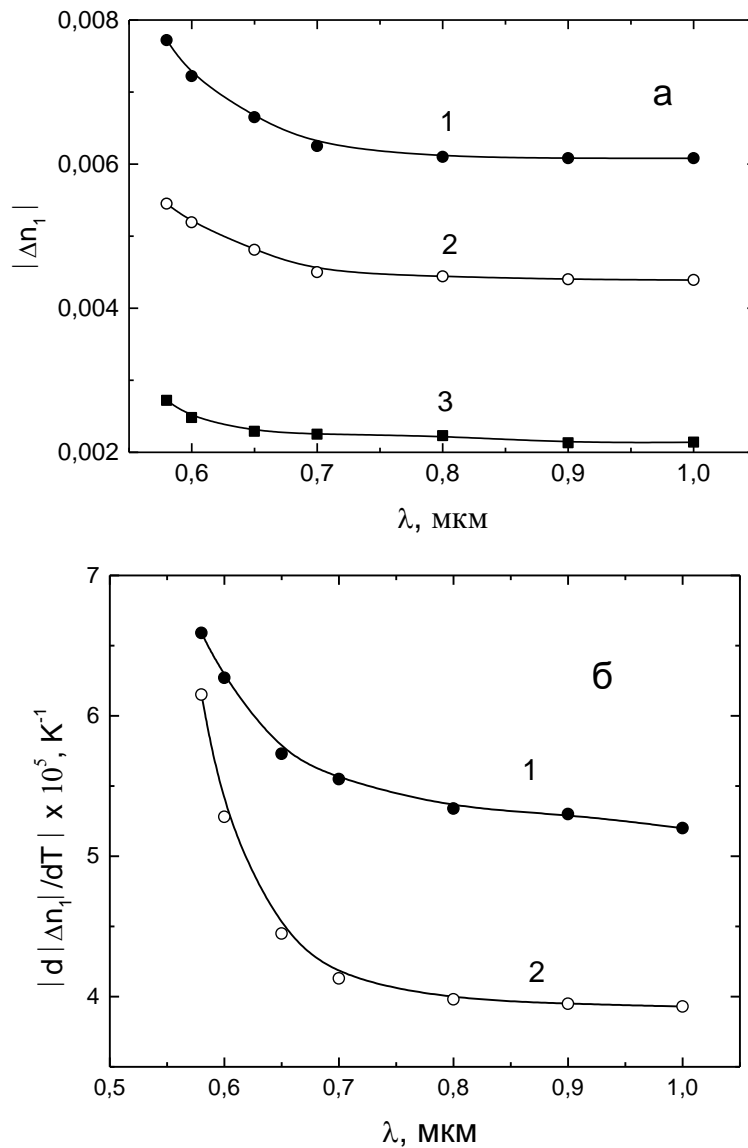


Рис. 3.2. Дисперсії двопронезаломлення  $|\Delta n_1|$  (а) при температурах 164 К (1), 198 К (2), 240К(3) та температурного коефіцієнта  $|d|\Delta n_1|/dT|$  (б) для температурних інтервалів  $T_s < T < T_c$  (1) і  $120K < T < T_s$  (2) для кристала  $Cu_6PS_5Br$ .

У такому разі двопронезаломлення  $|\Delta n_1|$  в інтервалі температур  $T_s < T < T_c$  можна представити як

$$|\Delta n_1(T_s < T < T_c)| = \left( \frac{d|\Delta n_1|}{dT} \right)_1 (T - T_c), \quad (3.2)$$

а в інтервалі температур  $120\text{ K} < T < T_s$  – як

$$|\Delta n_1(120\text{ K} < T < T_s)| = \left( \frac{d|\Delta n_1|}{dT} \right)_1 (T_s - T_c) + \left( \frac{d|\Delta n_1|}{dT} \right)_2 (T - T_s). \quad (3.3)$$

Співвідношення (3.2) та (3.3) виконуються і для  $|\Delta n_2|$  та  $|\Delta n_3|$ , а також, очевидно, для головних різниць  $\Delta n_{ab}$ ,  $\Delta n_{bc}$  та  $\Delta n_{ac}$ .

Для фізичної інтерпретації отриманих результатів припустимо, що  $\Delta n_1 = \Delta n_{ab} = n_a - n_b$ , де  $n_a$  та  $n_b$  – головні показники заломлення кристалу  $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{Br}$  в моноклінній фазі при поляризаціях падаючого випромінювання відповідно  $\vec{E} \parallel a$  та  $\vec{E} \parallel b$  ( $\vec{E}$  – вектор напруженості електричного поля хвилі,  $a$  і  $b$  – кристалографічні напрямки). Оптична анізотропія в моноклінній фазі поблизу краю власного поглинання обумовлена виникненням нижче ФП поляризаційно залежних оптичних міжзонних переходів, які визначають ширину забороненої зони  $E_g^a$  та  $E_g^b$  при поляризаціях відповідно  $\vec{E} \parallel a$  та  $\vec{E} \parallel b$ . Температурна залежність  $\Delta n_{ab}$  обумовлена залежністю від температури показників заломлення  $n_a$  та  $n_b$ , тобто  $d(\Delta n_{ab})/dT = d(n_a)/dT - d(n_b)/dT$ . Ця залежність, у свою чергу, визначається двома ефектами: тепловим розширенням ґратки та температурним зміщенням краю власного поглинання. У загальному випадку в області прозорості кристала, де  $\varepsilon_2 \approx 0$ , а  $\varepsilon_1 \approx n^2 + 4\pi\chi$  ( $\varepsilon_1$ ,  $\varepsilon_2$  – відповідно дійсна та уявна частини діелектричної проникності;  $\chi$  – електронна сприйнятливність), зміна  $n$  з температурою описується виразом [3.5, 3.6]

$$2n \frac{dn}{dT} = 4\pi\chi \left[ -3\alpha - \frac{2}{E_g} \frac{dE_g}{dT} \right], \quad (3.4)$$

де  $\alpha$  – лінійний коефіцієнт теплового розширення. Тоді залежність  $\Delta n_{ab}(T)$  можна описати виразом

$$\Delta n_{ab}(T) = 2\pi \left[ 3 \left( \frac{\alpha_b \chi_b}{n_b} - \frac{\alpha_a \chi_a}{n_a} \right) + 2 \left( \frac{\chi_b}{n_b E_g^b} \frac{dE_g^b}{dT} - \frac{\chi_a}{n_a E_g^a} \frac{dE_g^a}{dT} \right) \right] (T - T_s), (3.5)$$

де  $\alpha_a$  і  $\alpha_b$  – коефіцієнти теплового розширення вздовж напрямків відповідно  $a$  і  $b$ ;  $\chi_a$  і  $\chi_b$  – електронні сприйнятливості для поляризацій відповідно  $\vec{E} \parallel a$  та  $\vec{E} \parallel b$ . Теплове розширення приводить до зміни густини речовини, але оскільки густина є ізотропною величиною і слабо змінюється в твердих тілах, то вкладом теплового розширення в зміну  $\Delta n_{ab}$  можна знехтувати (об'ємний коефіцієнт теплового розширення в кубічній фазі становить  $8 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  [3.7]). Очевидно, можна знехтувати і вкладом, пов'язаним з температурною зміною анізотропії електронної сприйнятливості, оскільки в кристалі  $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{Br}$  переважає іонний характер зв'язків (іонність за Філіпсом становить 67%). Таким чином, у досліджуваній спектральній області, внаслідок її близькості до краю власного поглинання, температурну зміну  $\Delta n_{ab}$  можна пояснити, виходячи з температурної зміни анізотропії краю поглинання для поляризацій  $\vec{E} \parallel a$  і  $\vec{E} \parallel b$  (другий доданок у квадратних дужках (3.4)). Слід зазначити, що температурна зміна ширини забороненої зони в даних кристалах визначається в основному екситон-фононою взаємодією (на відміну від теплового розширення ґратки) [3.8].

Аналіз отриманих результатів (рис. 3.1,б і 3.2,а) з урахуванням результатів дослідження температурної поведінки краю поглинання  $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{Br}$  [3.9] дозволяє зробити такі висновки:

1. Мала величина  $\Delta n$  ( $\sim 10^{-3}$ ) свідчить про незначну анізотропію крайового поглинання в кристалах  $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{Br}$  у моноклінній фазі.

2. Збільшення  $|\Delta n|$  із пониженням температури вказує на те, що анізотропія  $|E_g^a - E_g^b|$  збільшується при зменшенні температури. При

цьому середня ширина забороненої зони  $\bar{E}_g = (E_g^a + E_g^b)/2$  зростає, тобто  $d\bar{E}_g/dT < 0$  [3.9]. Це можливо тільки в тому випадку, якщо  $E_g^a$  і  $E_g^b$  також збільшуються при зменшенні температури, причому швидкість зміщення нижчого рівня верху валентної зони (наприклад того, який визначає  $E_g^a$ ) більша, ніж швидкість зміщення вищого рівня, який визначає  $E_g^b$ , тобто

$$\left| dE_g^a / dT \right| > \left| dE_g^b / dT \right|.$$

Подібний температурний характер зміщення енергетичних рівнів верху валентної зони має місце у таких кристалах, як  $\text{HgIn}_2\text{Te}_4$  [3.8] і  $\text{CdGa}_2\text{S}_4$  [3.10].

3. Характер зміни  $|\Delta n(T)|$  у температурних інтервалах  $T_s < T < T_c$  і  $120 \text{ K} < T < T_s$  добре корелює з характером зміни  $\bar{E}_g(T)$  в тих же температурних інтервалах.

4. Зміна характеру лінійності на залежності  $|\Delta n(T)|$  при переході з області  $T_s < T < T_c$  в область  $T < T_s$  обумовлена зміною швидкості зміщення енергетичних рівнів валентної зони кристала  $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{Br}$ , відповідальних за формування  $E_g^a$  і  $E_g^b$ . При цьому

$$\left| dE_g^a / dT \right|_{120\text{K} < T < T_s} < \left| dE_g^a / dT \right|_{T_s < T < T_c} \quad \text{і} \quad \left| dE_g^b / dT \right|_{120\text{K} < T < T_s} < \left| dE_g^b / dT \right|_{T_s < T < T_c}.$$

Це узгоджується з експериментально спостережуваним співвідношенням  $\left| d\bar{E}_g / dT \right|_{120\text{K} < T < T_s} < \left| d\bar{E}_g / dT \right|_{T_s < T < T_c}$  [3.9].

Слід зазначити, що для кристала  $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}$  отримано подібну температурну залежність  $|\Delta n(T)|$ , яку наведено на рис. 3.1,а. Відмінність полягає лише у величині двопроменезаломлення, яке менше у кристалах  $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}$  у порівнянні з  $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{Br}$ .

## 3.2. Вплив тиску на двопронезаломлення кристалів $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{X}$ ( $\text{X} = \text{I}, \text{Br}$ )

### 3.2.1. Вплив гідростатичного тиску на двопронезаломлення.

Розглянемо результати дослідження впливу всебічного тиску на характер зміни двопронезаломлення монокристалів  $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{Br}$  нижче від температури сегнетоеластичного ФП  $T < T_c$  [3.11].

Дослідження двопронезаломлення  $\Delta n$  в умовах гідростатичного тиску ( $P=10\text{--}400$  МПа) проводилися методом Сенармона за допомогою тривіконної камери високого тиску на довжині хвилі  $\lambda=0.6328$  мкм в інтервалі температур  $260\text{--}280$  К. У ролі середовища для передачі тиску використовувався високоочищений бензин, оптичні властивості якого не змінюються при прикладенні високого тиску. Однак, зменшення пропускання бензину при  $T < 260$  К обмежило температурний діапазон досліджень. Випромінювання поширювалося в напрямку  $[100]$  кристала  $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{Br}$  у кубічній фазі, для якого величина двопронезаломлення при  $T < T_c$  була максимальною. Хоча двопронезаломлення  $\Delta n$ , яке виникає при сегнетоеластичному ФП, не є різницею між головними значеннями показників заломлення, однак отримані закономірності баричної залежності  $\Delta n$  виконуються для будь-яких різниць показників заломлення. Відмінність полягає лише у величині вимірюваного двопронезаломлення.

Результати досліджень впливу гідростатичного тиску  $P$  на величину двопронезаломлення  $|\Delta n|$ , що виникає в кристалах  $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{Br}$  нижче температури  $T_c$  сегнетоеластичного ФП ( $T_c=268$  К,  $P=0$ ), на довжині хвилі  $\lambda=0.6328$  мкм наведено на рис. 3.3. Зауважимо, що гідростатичний тиск має симетрію, яка описується граничною точковою групою  $\infty\infty m$ . Це найвища з граничних

точкових груп. Тому симетрія кристала  $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{Br}$  при накладанні гідростатичного тиску не змінюється ні при  $T > T_c$ , ні при  $T < T_c$ . Однак, прикладення  $P$  зміщує  $T_c$  в область більш високих температур. З підвищенням тиску від 0 до 400 МПа температура  $T_c$  фазового переходу лінійно збільшується від 268 К до 277 К. Швидкість зміщення  $T_c$  становить  $dT_c/dP = 21 \times 10^{-9}$  К/Па. Це веде до того, що двопронезаломлення  $|\Delta n(P)|_{T,\lambda}$  при фіксованих температурі  $T$  та довжині хвилі  $\lambda$  збільшується з підвищенням  $P$  (рис. 3.4). Експериментальні дані свідчать про те, що характер зміни  $|\Delta n(P)|_{T,\lambda}$  є лінійним. Наприклад, баричний коефіцієнт  $\frac{\partial |\Delta n|}{\partial P}$  зміни  $|\Delta n(P)|$  на довжині хвилі  $\lambda = 0.6328$  мкм та при  $T = 266$  К становить  $2.32 \times 10^{-12}$  Па<sup>-1</sup> (див. вставку до рис. 3.3).

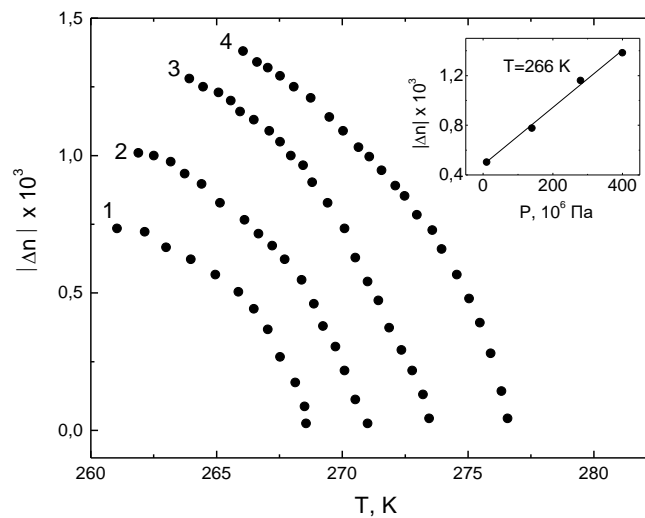


Рис. 3.3. Температурні залежності двопронезаломлення  $|\Delta n|$  кристала  $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{Br}$  на довжині хвилі  $\lambda = 0.6328$  мкм при різних значеннях гідростатичного тиску  $P$ , 10<sup>6</sup> Па: 1 – 10, 2 – 140, 3 – 280, 4 – 400. На вставці наведено баричну залежність двопронезаломлення  $|\Delta n|$  при  $T = 266$  К.

Очевидно, що при аналізі отриманих результатів необхідно розрізняти два внески: температурний внесок у  $\Delta n$ , пов'язаний зі зміною  $T$  відносно  $T_c$ , та баричний внесок у  $\Delta n$ , пов'язаний зі зміною  $P$ . Тоді можна записати

$$|\Delta n(P)|_{T,\lambda} = |\Delta n(0)|_{T,\lambda} + \left( \frac{\partial |\Delta n|}{\partial P} \right)_{T,\lambda} P, \quad (3.6)$$

де  $\left( \frac{\partial |\Delta n|}{\partial P} \right)_{T,\lambda}$  – баричний коефіцієнт зміни  $\Delta n$  на довжині хвилі  $\lambda$  при фіксованій температурі  $T$ .

Температурна залежність баричного коефіцієнта на довжині хвилі  $\lambda=0.6328$  мкм, визначена на основі експериментальних даних (рис. 3.3), має лінійний характер (рис. 3.4), тобто

$$\left( \frac{\partial |\Delta n|}{\partial P} \right)_{T,\lambda} = \left( \frac{\partial^2 |\Delta n|}{\partial P \partial T} \right)_{\lambda} (T - T'_c), \quad (3.7)$$

де  $T'_c = T_c + \frac{\partial T_c}{\partial P} P$ , а  $\frac{\partial^2 |\Delta n|}{\partial P \partial T} = 2.8 \times 10^{-14} \text{ (Па} \times \text{К)}^{-1}$  при  $\lambda=0.6328$  мкм.



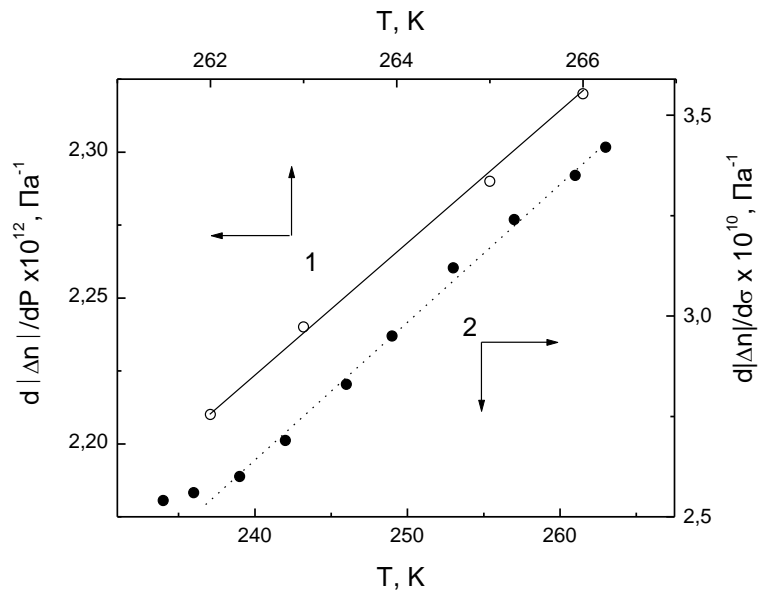


Рис. 3.4. Температурні залежності баричних коефіцієнтів

двопроменезаломлення  $\frac{\partial|\Delta n|}{\partial P}$  (1) та  $\frac{\partial|\Delta n|}{\partial \sigma}$  (2) кристала

$\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{Br}$  на довжині хвилі  $\lambda=0.6328$  мкм.

Раніше було показано, що температурна залежність  $|\Delta n(T)|$  має лінійний характер при  $T < T_c$ , тобто

$$|\Delta n(T)|_{P=0,\lambda} = |\Delta n(T_c)|_{P=0,\lambda} + \left( \frac{\partial|\Delta n|}{\partial T} \right)_{P=0,\lambda} (T - T_c) = \left( \frac{\partial|\Delta n|}{\partial T} \right)_{P=0,\lambda} (T - T_c), \quad (3.8)$$

оскільки  $|\Delta n(T_c)|_{P=0,\lambda} = 0$  на будь-якій довжині хвилі  $\lambda$ , а  $\left( \frac{\partial|\Delta n|}{\partial T} \right)_{P=0,\lambda}$  – температурний коефіцієнт зміни  $\Delta n$  на  $\lambda$  при  $P=0$ .

Таким чином, з урахуванням двох внесків (3.7) та (3.8), маємо

$$\begin{aligned}
|\Delta n(P)|_{T,\lambda} &= \left( \frac{\partial |\Delta n|}{\partial T} \right)_{P=0,\lambda} (T - T_c) + \left( \frac{\partial^2 |\Delta n|}{\partial P \partial T} \right)_{\lambda} (T - T_c') P = \\
&\left( \frac{\partial |\Delta n|}{\partial T} \right)_{P=0,\lambda} (T - T_c) + \left( \frac{\partial^2 |\Delta n|}{\partial P \partial T} \right)_{\lambda} \left[ T - \left( T_c + \frac{\partial T_c}{\partial P} P \right) \right] P
\end{aligned} \tag{3.9}$$

Маючи температурну залежність  $|\Delta n|$  в області  $T < T_c$ , величину і дисперсію коефіцієнта  $\frac{\partial |\Delta n|}{\partial T}$  в спектральній області 0.58–1.0 мкм, за результатами баричних досліджень можна однозначно визначити величину  $|\Delta n|$  кристала  $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{Br}$  на довжині хвилі  $\lambda = 0.6328$  мкм при будь-якій температурі  $T < T_c$  та довільному значенні гідростатичного тиску  $P$ .

### 3.2.2. Вплив одновісного механічного тиску на двопротенезаломлення.

Залежність величини  $\Delta n$  кристала  $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{Br}$  від величини і напрямку одновісного тиску вимірювалася на довжині хвилі  $\lambda = 0.6328$  мкм в інтервалі тисків 0–5.8 МПа та діапазоні температур 230–270 К. Дослідження проводилися для напрямку прикладеного тиску  $\sigma \parallel [001]$ , а падаюче випромінювання поширювалося в напрямку  $[100]$ . Установка для вимірювань складалася з важільного преса, який створює однорідну напругу  $\sigma$  в зразку та оптичної системи, що дозволяла фіксувати зміну  $|\Delta n|$  методом Сенармона. При тиску  $\sigma > 5.8$  МПа кристали руйнувалися. На рис. 3.5 наведено результати дослідження впливу одновісного тиску  $\sigma \parallel [001]$  на температурну залежність  $|\Delta n|$  кристала  $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{Br}$  на довжині хвилі  $\lambda = 0.6328$  мкм. Нагадаємо, що напруга стиску або розтягу  $\sigma$  має характеристичну симетрію  $\infty/m$ . Прикладення такої напруги до кубічного кристала  $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{Br}$  (симетрія  $\bar{4}3m$ ) веде до пониження

його симетрії. У результаті цього кристал стає одновісним і симетрія його описується однією з двох можливих точкових груп симетрії:  $4/m\bar{3}m$  або  $\bar{4}2m$ . Величину п'єзодвопроменезаломлення  $\Delta n(\sigma)$ , що виникає при цьому, оцінюють, користуючись матричним представленням оптичних властивостей кристалів. Як вже згадувалося, показник заломлення кристала можна зобразити за допомогою індикатриси, яка має форму еліпсоїда. Зміни показника заломлення, які викликані прикладенням одновісної механічної напруги, відповідають змінам форми, розміру та орієнтації індикатриси. Їх, як правило, описують змінами поляризаційних констант. У випадку кристала  $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{Br}$  тензор п'єзооптичних коефіцієнтів з урахуванням його симетричності по першій і другій парах індексів характеризується трьома незалежними відмінними від нуля компонентами  $\pi_{11}$ ,  $\pi_{12}$ ,  $\pi_{44}$  і має матричний вигляд [3.12]

$$\begin{pmatrix} \pi_{11} & \pi_{12} & \pi_{12} & 0 & 0 & 0 \\ \pi_{12} & \pi_{11} & \pi_{12} & 0 & 0 & 0 \\ \pi_{12} & \pi_{12} & \pi_{11} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \pi_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \pi_{44} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \pi_{44} \end{pmatrix} \quad (3.10)$$

Прикладення одновісної напруги  $\sigma$  в напрямку  $[001]$  веде до такого рівняння оптичної індикатриси для кристала  $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{Br}$

$$(a + \pi_{12}\sigma_{33})x^2 + (a + \pi_{12}\sigma_{33})y^2 + (a + \pi_{11}\sigma_{33})z^2 = 1, \quad (3.11)$$

де  $a=1/n$  ( $n$  – показник заломлення кристала  $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{Br}$  у кубічній фазі),  $\sigma_{33}$  – компонента тензора механічних напруг  $\sigma_{kl}$ .

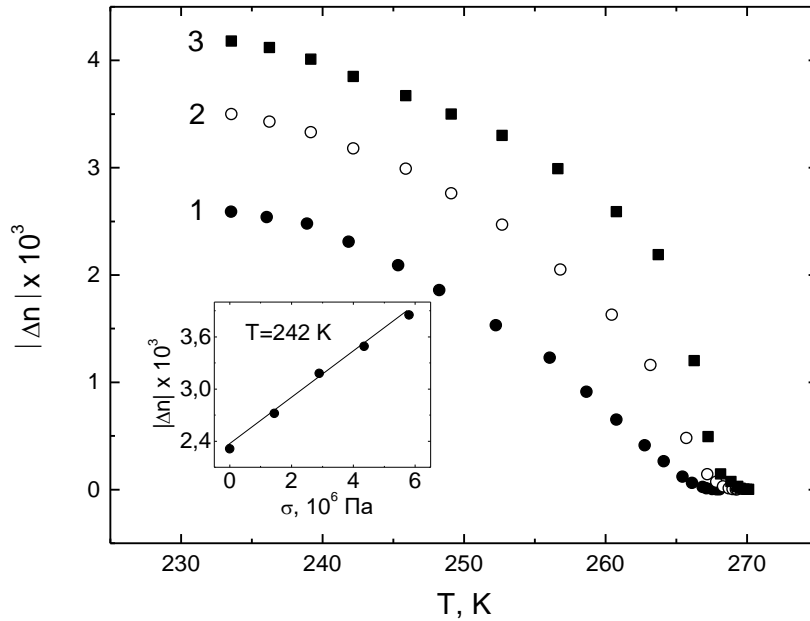


Рис. 3.5. Температурні залежності двоприменезаломлення  $|\Delta n|$  кристала  $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{Br}$  на довжині хвилі  $\lambda=0.6328$  мкм при різних значеннях одновісної напруги  $\sigma$ ,  $10^6$  Па: 1 – 0, 2 – 2.9, 3 – 5.8. На вставці наведено баричну залежність  $|\Delta n|$  при  $T=242$  К.

Рівняння (3.11) описує еліпсоїд з віссю обертання, яка збігається з напрямком напруги  $z$ , тобто з оптичною віссю кристала. Таким чином, кристал  $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{Br}$  при такому стиску стає одновісним і п'єзодвоприменезаломлення  $\Delta n(\sigma)$ , яке виникає в ньому, описується виразом

$$\Delta n(\sigma) = \frac{1}{2} n^3 \sigma_{33} (\pi_{12} - \pi_{11}). \quad (3.12)$$

Однак, на експерименті прикладення одновісного стиску величиною до  $5.8 \times 10^6$  Па не вело до появи помітного двоприменезаломлення на  $\lambda=0.6328$  мкм в області  $T > T_c$  (рис. 3.5), хоча метод Сенармона дозволяє фіксувати зміни  $\Delta n$  з достатнім ступенем точності. Цей факт свідчить, очевидно, про

досить незначну відмінність величин п'єзооптичних коефіцієнтів  $\pi_{11}$  і  $\pi_{12}$  в досліджуваній області спектру.

В області температур  $T < T_c$  прикладення одновісного тиску приводить до зміни симетрії кристала  $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{Br}$  від  $m$  до  $2/m$ , тобто кристал залишається моноклінним. У цьому випадку тензор п'єзооптичних коефіцієнтів містить 20 незалежних відмінних від нуля компонент, внаслідок чого матричний аналіз дуже трудомісткий і громіздкий.

Водночас дослідження п'єзодвопроменезаломлення  $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{Br}$  в області температур  $T < T_c$  приводять до таких результатів.

1. Одновісний тиск майже не змінює температури  $T_c$  сегнетоеластичного фазового переходу, тобто  $T_c \approx \text{const}$  в досліджуваній області механічних напруг.

2. Збільшення механічної напруги  $\sigma$  веде до збільшення двопроменезаломлення  $|\Delta n|$  в досліджуваній області температур.

Отримані результати дозволяють на фоні природного двопроменезаломлення  $|\Delta n|$  виділити вклад, пов'язаний з п'єзооптичним ефектом. Дійсно, при заданих значеннях напруги  $\sigma$ , довжини хвилі  $\lambda$  та температури  $T$  можна записати

$$|\Delta n(\sigma, T, \lambda)| = |\Delta n(T, \lambda)| + |\Delta n'(\sigma, T, \lambda)| \quad (3.13)$$

де  $|\Delta n(\sigma, T, \lambda)|$  – двопроменезаломлення при заданих значеннях  $\sigma$ ,  $T$  і  $\lambda$ ;  $|\Delta n(T, \lambda)|$  – природне двопроменезаломлення при  $\sigma=0$ ;  $|\Delta n'(\sigma, T, \lambda)|$  – п'єзодвопроменезаломлення. Аналіз даних (рис. 3.5) показує, що залежність  $|\Delta n(\sigma, T, \lambda)|$  від  $\sigma$  має лінійний характер (див. вставку до рис. 3.5). Це дає можливість представити п'єзодвопроменезаломлення  $|\Delta n'(\sigma, T, \lambda)|$  як

$|\Delta n'(\sigma, T, \lambda)| = \frac{\partial |\Delta n(T, \lambda)|}{\partial \sigma} \sigma$ , де, для прикладу, коефіцієнт  $\frac{\partial |\Delta n|}{\partial \sigma} = 2.66 \times 10^{-10} \text{ Па}^{-1}$  на  $\lambda = 0.6328 \text{ мкм}$  та при  $T = 242 \text{ К}$ . У результаті маємо

$$|\Delta n(\sigma, T, \lambda)| = |\Delta n(T, \lambda)| + \frac{\partial |\Delta n(T, \lambda)|}{\partial \sigma} \sigma, \quad (3.14)$$

де  $|\Delta n(T, \lambda)| = \frac{\partial |\Delta n(\lambda)|}{\partial \sigma} (T - T_c)$ . Температурна залежність коефіцієнта  $\frac{\partial |\Delta n(T, \lambda)|}{\partial \sigma}$  є лінійною (рис. 3.4). Таким чином, одночасне врахування температурної і баричної залежностей двопронезаломлення кристала  $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{Br}$  веде до виразу

$$|\Delta n(\sigma, T, \lambda)| = \frac{\partial |\Delta n(\lambda)|}{\partial T} (T - T_c) + \frac{\partial^2 |\Delta n(\lambda)|}{\partial \sigma \partial T} (T - T_c) \sigma = \left[ \frac{\partial |\Delta n(\lambda)|}{\partial T} + \frac{\partial^2 |\Delta n(\lambda)|}{\partial \sigma \partial T} \sigma \right] (T - T_c) \quad (3.15)$$

З експериментальних даних випливає, що  $\frac{\partial^2 |\Delta n|}{\partial \sigma \partial T} = 3.2 \times 10^{-12} (\text{Па} \times \text{К})^{-1}$  при  $\lambda = 0.6328 \text{ мкм}$ .

Порівнюючи результати впливу гідростатичного та одновісного тиску на двопронезаломлення кристала  $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{Br}$  у моноклінній фазі, можна зробити такі висновки:

1. Зміщення температури сегнетоеластичного фазового переходу  $T_c$  при накладанні гідростатичного тиску не дозволяє виділити вклад, пов'язаний з п'єзооптичним ефектом, у порівнянні з результатами дослідження двопронезаломлення при наявності одновісного тиску.

2. З порівняння величин коефіцієнтів  $\frac{\partial|\Delta n|}{\partial\sigma}$  та  $\frac{\partial|\Delta n|}{\partial P}$  слідує, що п'єзооптичний ефект, обумовлений одновісним тиском, на два порядки перевищує ефект, обумовлений прикладенням гідростатичного тиску.

### **3.3. Дисперсія показників заломлення та оптико-рефрактометричні параметри кристалів $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{X}$ ( $\text{X} = \text{I}, \text{Br}$ ) та твердих розчинів на їх основі**

У даному параграфі досліджується дисперсія показників заломлення  $n$  суперіонних провідників  $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{X}$  та твердих розчинів на їх основі. Вимірювання проводилися методом призми (метод нормального падіння), для чого зразки виготовлялися у вигляді тонких призм площею  $10 \times 5 \text{ мм}^2$  з заломлюючими кутами, які становили  $11\text{--}12^\circ$  [3.13, – 3.15]. На рис. 3.6 кільцями представлені значення показників заломлення кристалів  $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}(\text{Br})$ , отримані при кімнатній температурі. В області  $3\text{--}7 \text{ мкм}$  спостерігається, як звичайно, слаба дисперсія показників заломлення, яка збільшується при підході до краю фундаментального поглинання. Із-за технологічних труднощів не вдалося отримати кристали  $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{Cl}$ , необхідні для виготовлення призм.

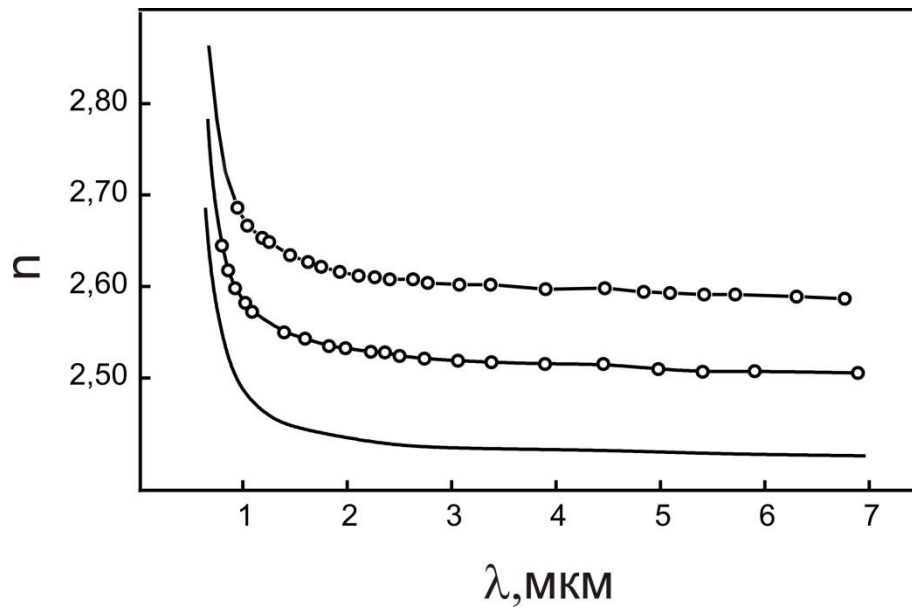


Рис. 3.6. Дисперсійні залежності показників заломлення кристалів  $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}$  (1),  $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{Br}$  (2) та  $\text{Cu}_{6.28}\text{PS}_5\text{Cl}$  (3). Експериментальні значення наведено кільцями, розрахункові – суцільними лініями.

Доволі широко для опису експериментально спостережуваної дисперсії показника заломлення користуються відомим одночленним співвідношенням Зелмейєра [3.16, 3.17]:

$$n^2(\lambda) - 1 = \frac{S_0 \lambda_0^2}{1 - (\lambda_0 / \lambda)^2}, \quad (3.16)$$

де  $S_0$  та  $\lambda_0$  – підгоночні параметри, які являють собою відповідно силу та довжину хвилі осцилятора. Якщо експериментальні результати добре описуються за допомогою співвідношення (3.16), то дисперсія показника заломлення в рамках підходу Лоренца може інтерпретуватися як еквівалентність між електронною підсистемою та системою невзаємодіючих гармонічних осциляторів, тоді як вплив іонної підсистеми є слабким.

Однак, більш глибоку фізичну інтерпретацію дисперсійних залежностей показників заломлення можна отримати на основі взаємозв'язку показника заломлення та ширини забороненої зони. У



літературі відомий цілий ряд такого роду емпіричних та напівемпіричних співвідношень [3.17–3.23]. Серед них слід виділити, в першу чергу, добре відомі емпіричні співвідношення Мосса (в основному застосовні для кристалів з кристалічною структурою типу алмазу та цинкової обманки) [3.17, 3.18]

$$n_{\infty}^4 E_g = 95 \text{ eV [199] або } 107 \text{ eV [200]} \quad (3.17)$$

та Пенна [3.19]

$$n_{\infty}^2 - 1 = E_{pv}^2 / E_g^2, \quad (3.18)$$

де  $n_{\infty}$  – показник заломлення у довгохвильовій області спектру,  $E_g$  – ширина забороненої зони,  $E_{pv}$  – енергія плазмових коливань валентних електронів. У роботах Уемпла та Ді Доменіко [3.20, 3.21] було зроблено спробу теоретично встановити взаємозв'язок між показником заломлення та шириною забороненої зони і отримано співвідношення

$$(n_{\infty}^2 - 1)E_t \approx \frac{2}{3} \beta N_c Z_a N_e, \quad (3.19)$$

де  $E_t \approx E_g$ ;  $N_c$  – координаційне число;  $Z_a$  – формальна хімічна валентність аніона;  $N_e$  – загальне число валентних електронів на аніон;  $\beta$  – константа, яка дорівнює  $0.37 \pm 0.04$  eV для ковалентних та  $0.26 \pm 0.04$  eV для іонних кристалів. Пізніше Равіндра з співавторами [3.22, 3.23] запропонували інше емпіричне співвідношення

$$n_{\infty} = 4.084 - 0.62 E_g. \quad (3.20)$$

Перераховані вище співвідношення достатньо точно описують взаємозв'язок між  $E_g$  та  $n$  для відповідних класів напівпровідникових матеріалів. Однак, вони не дають можливості описати дисперсійну залежність показника заломлення. Цього недоліку позбавлене оптико-рефрактометричне (ОР) співвідношення [3.24, 3.25], яке дає змогу описати дисперсійну залежність показника заломлення на основі його взаємозв'язку з шириною оптичної псевдощільності  $E_g^*$  та енергією плазмових коливань валентних електронів  $E_{pv}$  як

$$L(h\nu) \equiv \frac{1}{3} \frac{n^2(h\nu) + 2}{n^2(h\nu) - 1} = \left(\frac{\eta_s}{2}\right)^s \left(1 + \frac{E_g^*}{E_{pv}}\right)^s - \left(\frac{h\nu}{E_s}\right)^s, \quad (3.21)$$

де  $s=2$  для середньої та  $s=3$  для високоенергетичної частин області прозорості,  $\eta_s$  та  $E_s$  – підгоночні параметри. Енергія плазмових коливань валентних електронів  $E_{pv}$  визначається як [3.24, 3.25]

$$E_{pv} = 28.82 \sqrt{\frac{n_v \rho}{\mu}} \text{ (eV)}, \quad (3.22)$$

де  $n_v$  – число валентних електронів на формульну одиницю,  $\rho$  – густина,  $\mu$  – молярна маса.

ОР співвідношення спочатку було успішно застосовано для аналізу дисперсійних залежностей показників заломлення кристалів  $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{X}$  ( $\text{X} = \text{I}, \text{Br}$ ) [3.15]. Оптико-рефрактометричні параметри, які добре описують експериментальні дисперсійні залежності показників заломлення, наведено у таблиці 3.1, а розраховані за формулами (3.21) дисперсійні криві – на рис. 3.6. Надійне виконання ОР закономірності для кристалів  $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{X}$  ( $\text{X} = \text{I}, \text{Br}$ ) було використано для оцінки дисперсії  $n(\lambda)$  для кристалів  $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{Cl}$ ,

виходячи з загальної структурно-хімічної схеми  $\text{Cu}_6^+\text{P}^{5+}\text{S}_5^{2-}\text{X}^-$ . По експериментальним значенням  $n$  в області слабо помітної дисперсії (для  $s=2$ ) були розраховані молярні рефракції  $R=\mu(3\rho L)^{-1}$ , які складають  $R_{\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}} = 93.1 \text{ см}^3/\text{моль}$  та  $R_{\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{Br}} = 89.2 \text{ см}^3/\text{моль}$ . Вони помітно відрізняються від молярних рефракцій, розрахованих за даними С.С. Бацанова [3.26] для кристалічних іонних рефракцій. В рефракцію  $R_{\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{Cl}}$  найбільший вклад вносить рефракція аніона сірки, яка була уточнена і складає  $12.42 \text{ см}^3/\text{моль}$  для  $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{Br}$  та  $12.33 \text{ см}^3/\text{моль}$  для  $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}$ , тоді як за даними роботи [3.26]  $R_{\text{S}^{2-}}=13.3 \text{ см}^3/\text{моль}$ . За уточненими рефракціям були розраховані значення  $E_g^*$  за формулою [3.25]

$$E_{g,\text{розр}}^* \approx E_{\text{pv}} \left[ \frac{2}{\eta_3} \left( \frac{\mu}{3\rho R} \right)^{1/3} - 1 \right] \quad (3.23)$$

та інші ОР параметри, а також дисперсія показника заломлення для  $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{Cl}$  (див. табл.3.1, рис. 3.6). В роботі [3.15] було виявлено суттєву різницю між експериментальним та розрахунковим значенням оптичної псевдощільності  $E_g^*$  для  $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{Cl}$ . Виходячи із специфіки умов отримання сполук  $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{X}$ , було зроблено припущення, що в реальних кристалах  $\text{Cu}_{6+\delta}\text{PS}_5\text{Cl}$  міститься помітний надлишок міді, що, в свою чергу, впливає на  $E_g^*$  згідно (3.23). Кількісну оцінку такого впливу було проведено для атомної рефракції  $\text{Cu}_\delta$  ( $R_{\text{Cu}}=18 \text{ см}^3/\text{моль}$  [3.26]) в структурно-хімічній схемі  $\text{Cu}_\delta\text{Cu}_6^+\text{P}^{5+}\text{S}_5^{2-}\text{Cl}^-$  і по формулі  $R_\delta = R_{\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{X}} + \delta R_{\text{Cu}}$  знайдено, що при  $\delta=0.28$   $E_{g,\text{розр}}^* \approx 2.28 \text{ еВ}$  [3.15]. При цьому виходили з постійності відношення  $\mu/\rho$ . Таким чином, було показано, що суттєве зменшення  $E_g^*$  для кристала  $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{Cl}$  (табл. 3.1) обумовлене надлишком міді, що пізніше було підтверджено хімічним аналізом.

Таблиця 3.1

Оптико-рефрактометричні параметри кристалів  $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{X}$   
та твердих розчинів на їх основі

Кристал	$E_g^*$ , eВ	$n(\lambda=5$ мкм)	$E_{pv}$ , eВ	$E_2$ , eВ	$E_3$ , eВ	$\eta_2$	$\eta_3$
$\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}$	2.081	2.608	16.80	11.80	6.48	1.266	1.415
$\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{Br}$	2.286	2.524	16.97	11.90	6.21	1.271	1.414
$\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{Cl}$	2.630	2.413	17.05	12.0	5.94	1.276	1.411
$\text{Cu}_{6,28}\text{PS}_5\text{Cl}$	2.280	2.424	16.79	11.8	5.89	1.295	1.412
$\text{Cu}_6\text{P}(\text{S}_{1-x}\text{Se}_x)_5\text{I}$							
$\text{Cu}_6\text{P}(\text{S}_{0.8}\text{Se}_{0.2})_5\text{I}$	1.955	2.667	16.73	11.68	6.50	1.263	1.418
$\text{Cu}_6\text{P}(\text{S}_{0.6}\text{Se}_{0.4})_5\text{I}$	1.798	2.740	16.58	11.56	6.52	1.260	1.421
$\text{Cu}_6\text{P}(\text{S}_{0.4}\text{Se}_{0.6})_5\text{I}$	1.593	2.840	16.34	11.44	5.55	1.256	1.423
$\text{Cu}_6\text{P}(\text{S}_{0.2}\text{Se}_{0.8})_5\text{I}$	1.349	2.974	16.09	11.32	6.57	1.253	1.426
$\text{Cu}_6\text{PSe}_5\text{I}$	1.061	3.166	15.85	11.21	6.59	1.250	1.429
$\text{Cu}_6\text{P}(\text{S}_{1-x}\text{Se}_x)_5\text{Br}$							
$\text{Cu}_6\text{P}(\text{S}_{0.9}\text{Se}_{0.1})_5\text{Br}$	2.244	2.541	16.96	11.89	6.22	1.270	1.415
$\text{Cu}_6\text{P}(\text{S}_{0.8}\text{Se}_{0.2})_5\text{Br}$	2.181	2.564	16.90	11.78	6.23	1.269	1.416
$\text{Cu}_6\text{P}(\text{S}_{0.6}\text{Se}_{0.4})_5\text{Br}$	1.984	2.637	16.80	11.66	6.25	1.267	1.417
$\text{Cu}_6\text{P}(\text{S}_{0.4}\text{Se}_{0.6})_5\text{Br}$	1.663	2.759	16.46	11.54	6.28	1.265	1.419
$\text{Cu}_6\text{PSe}_5\text{Br}$	1.110	3.046	16.00	11.30	6.32	1.261	1.422
$\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{Br}_{1-y}\text{I}_y$							
$\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{Br}_{0.75}\text{I}_{0.25}$	2.205	2.553	16.91	11.88	6.28	1.270	1.4142
$\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{Br}_{0.5}\text{I}_{0.5}$	2.135	2.580	16.86	11.85	6.35	1.269	1.4145
$\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{Br}_{0.25}\text{I}_{0.75}$	2.119	2.590	16.82	11.83	6.41	1.267	1.4148

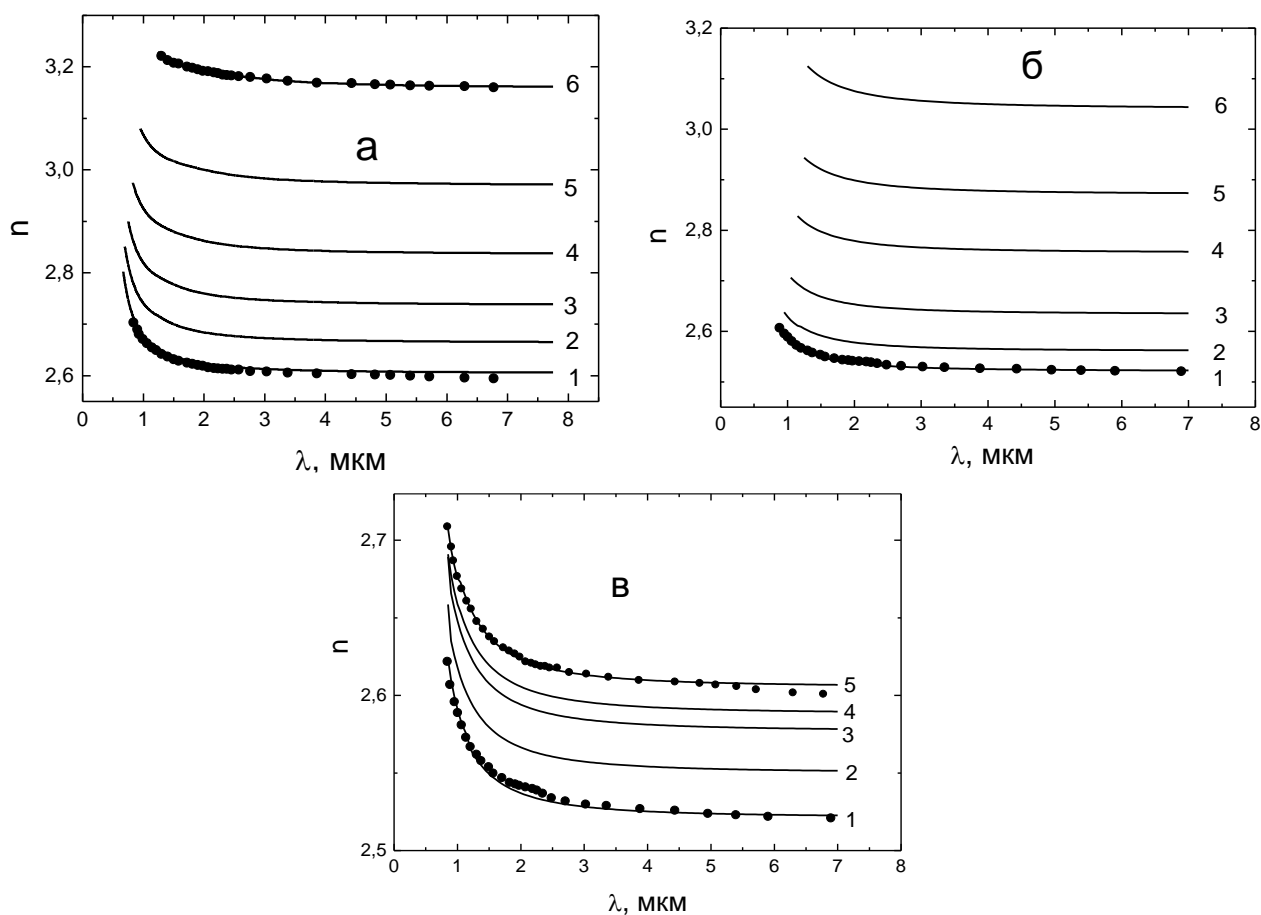


Рис. 3.7. Дисперсійні залежності показників заломлення кристалів  $\text{Cu}_6\text{P}(\text{S}_{1-x}\text{Se}_x)_5\text{I}$  (а),  $\text{Cu}_6\text{P}(\text{S}_{1-x}\text{Se}_x)_5\text{Br}$  (б) та  $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{Br}_{1-y}\text{I}_y$  (в) при кімнатній температурі та різних значеннях  $x$ : а) 1 – 0.0; 2 – 0.2; 3 – 0.4; 4 – 0.6; 5 – 0.8; 6 – 1.0; б) 1 – 0.0; 2 – 0.1; 3 – 0.2; 4 – 0.4; 5 – 0.6; 6 – 1.0; в) 1 – 0.0; 2 – 0.25; 3 – 0.5; 4 – 0.75; 5 – 1.0. Експериментальні значення показників заломлення представлені темними кільцями, а розрахункові залежності, отримані за допомогою співвідношення (3.21), – суцільними лініями.

Крім того, за допомогою ОР співвідношення були отримані розрахункові залежності  $n(\lambda)$  для кристалів твердих розчинів  $\text{Cu}_6\text{P}(\text{S}_{1-x}\text{Se}_x)_5\text{X}$  ( $\text{X} = \text{I}, \text{Br}$ ) та  $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{Br}_{1-y}\text{I}_y$  (рис. 3.7). При цьому використовувалися експериментальні значення  $E_g^*(x)$  [3.13, 3.14, 3.27], розраховані за формулою (3.22) значення  $E_{pv}(x)$ , а також враховувалася лінійність концентраційної поведінки параметрів підгонки  $\eta_s$  та  $E_s$  (використовувані для розрахунку дисперсійних

залежностей  $n(\lambda)$  значення цих параметрів наведено в табл. 3.1). На основі розрахованих дисперсійних залежностей  $n(\lambda)$  отримано концентраційні залежності  $n(x)$  при  $\lambda=5$  мкм, які наведено на рис. 3.8. Встановлено, що при збільшенні  $x$  показник заломлення  $n(x)$  кристалів  $\text{Cu}_6\text{P}(\text{S}_{1-x}\text{Se}_x)_5\text{X}$  ( $\text{X} = \text{I}, \text{Br}$ ) нелінійно збільшується зі згином “вниз”, тоді як для кристалів  $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{Br}_{1-y}\text{I}_y$  – із згином “вгору”.

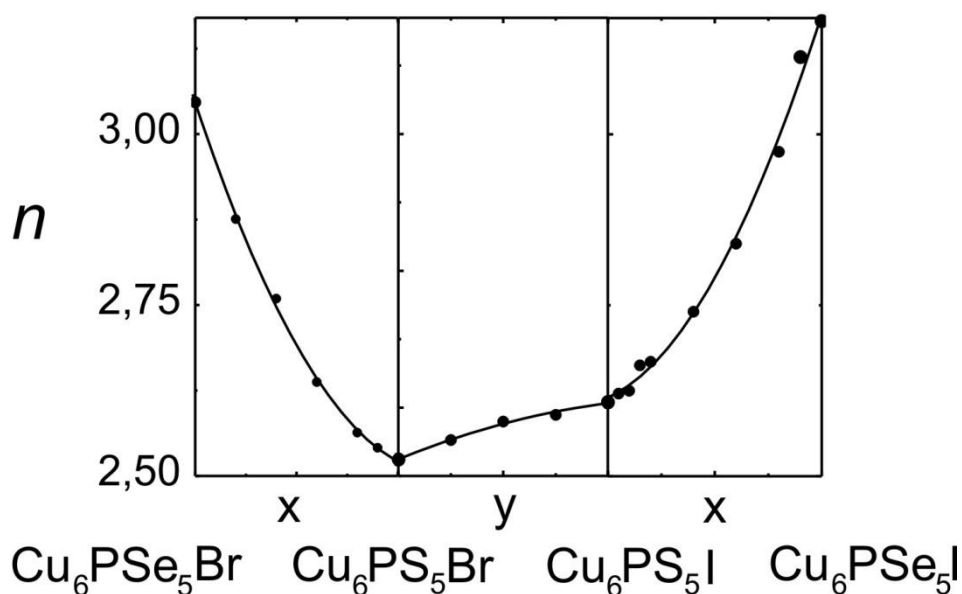


Рис. 3.8. Концентраційні залежності показника заломлення  $n$  для кристалів  $\text{Cu}_6\text{P}(\text{S}_{1-x}\text{Se}_x)_5\text{Br}$  (1),  $\text{Cu}_6\text{P}(\text{S}_{1-x}\text{Se}_x)_5\text{I}$  (2) та  $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{Br}_{1-y}\text{I}_y$  (3) при кімнатній температурі та  $\lambda = 5$  мкм.

На завершення наведемо результати дослідження температурної поведінки показника заломлення для кристала  $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}$ , проведені для трьох довжин хвиль в інтервалі температур 150-300К [3.28]. В області суперіонного ФП при  $T=T_s$  та ФП II роду  $T=T_c$  при на залежностях  $n(T)$  спостерігаються аномалії, причому вони найбільш чіткі при  $\lambda=0.995$  мкм, тобто в області помітної дисперсії (рис. 3.9). На довжині хвилі  $\lambda=1.58$  мкм  $dn/dT=0$  в інтервалі температур 190-260 К. Враховуючи те, що в загальній рефракції кристала  $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}$  рефракція аніонного каркасу є основною у

порівнянні з рефракцією катіонної підсистеми, характер температурної поведінки показника заломлення можна пов'язати із зміною рефракції аніонів. Використовуючи відому формулу для іонності зв'язку за Філіпсом

$$f_i^\phi = \frac{\varepsilon' - n^2}{\varepsilon' - 1} \quad (3.24)$$

та результати температурних досліджень показника заломлення і діелектричної проникності, в роботі [3.28] було оцінено температурну поведінку іонності (рис. 3.9). За результатами досліджень виявлено, що при переході в суперіонний стан спостерігається суттєве збільшення іонності зв'язку.

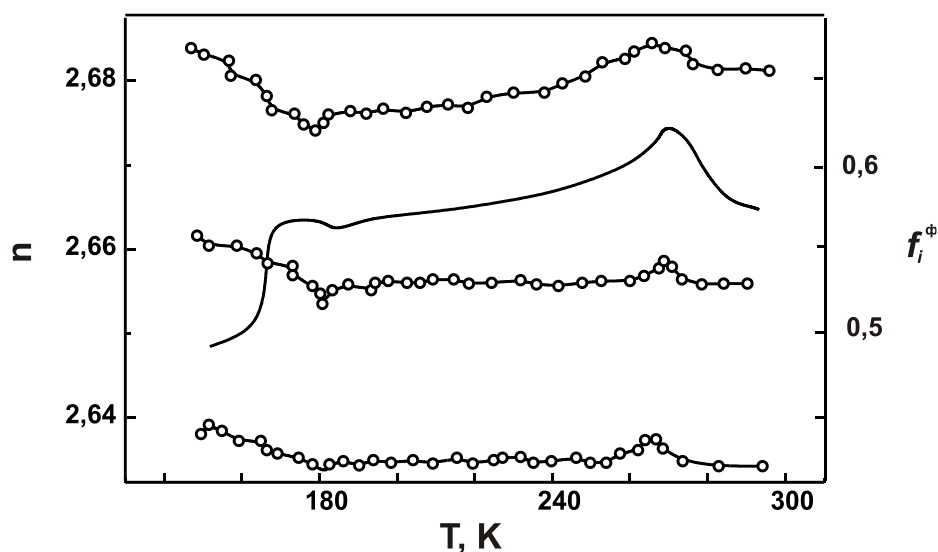


Рис. 3.9. Температурні залежності показника заломлення  $n$  кристала  $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}$  для різних довжин хвиль  $\lambda$ , мкм: 1 – 0.995, 2 – 1.211, 3 – 1.582. Крива 4 відповідає температурній поведінці іонності зв'язку за Філіпсом  $f_i^\phi$ .

### 3.4. Дисперсія показників заломлення в аморфних тонких плівках на основі $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}$

Тонкі плівки  $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}$  наносилися на підкладку із кварцевого скла за допомогою неактивного радіочастотного магнетронного напилення [3.29]. Структура нанесених плівок вивчалися за допомогою дифракції рентгенівських променів; спектри рентгенівської дифракції свідчать, що отримані плівки є аморфними (рис. 3.10). Структурні дослідження, проведені за допомогою методики скануючої електронної мікроскопії (СЕМ) на приладі Hitachi S-4300 для свіжонапилених плівок, підтвердили формування однорідної двовимірної структури (рис. 3.11). Про однорідність хімічного складу плівок свідчать результати енергодисперсійної рентгенівської спектроскопії (ЕДРС), які дозволили визначати хімічний склад в різних точках поверхні плівки.

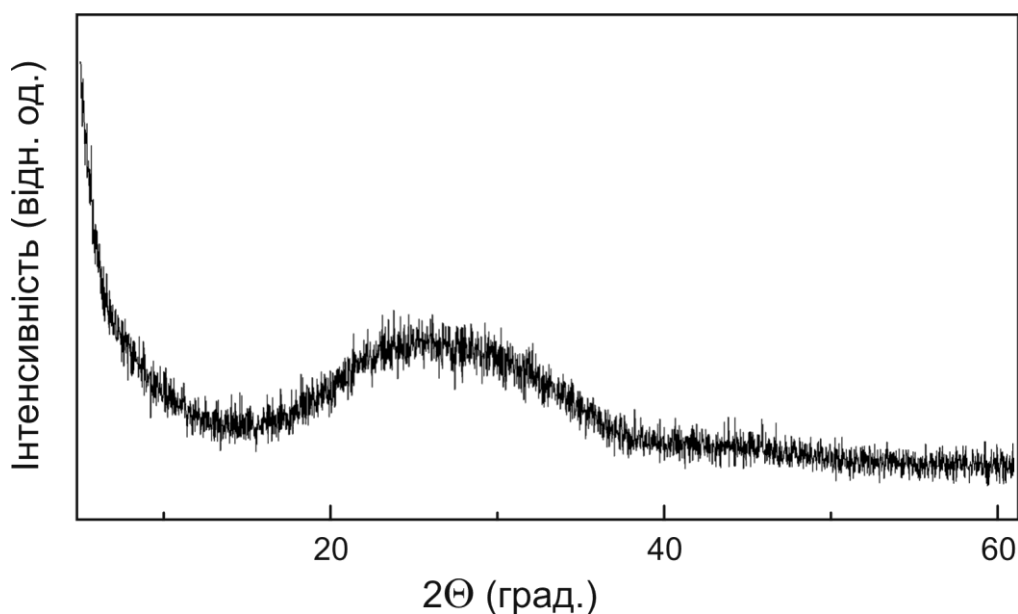


Рис. 3.10. Спектр рентгенівської дифракції для тонкої плівки  $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}$  при кімнатній температурі.



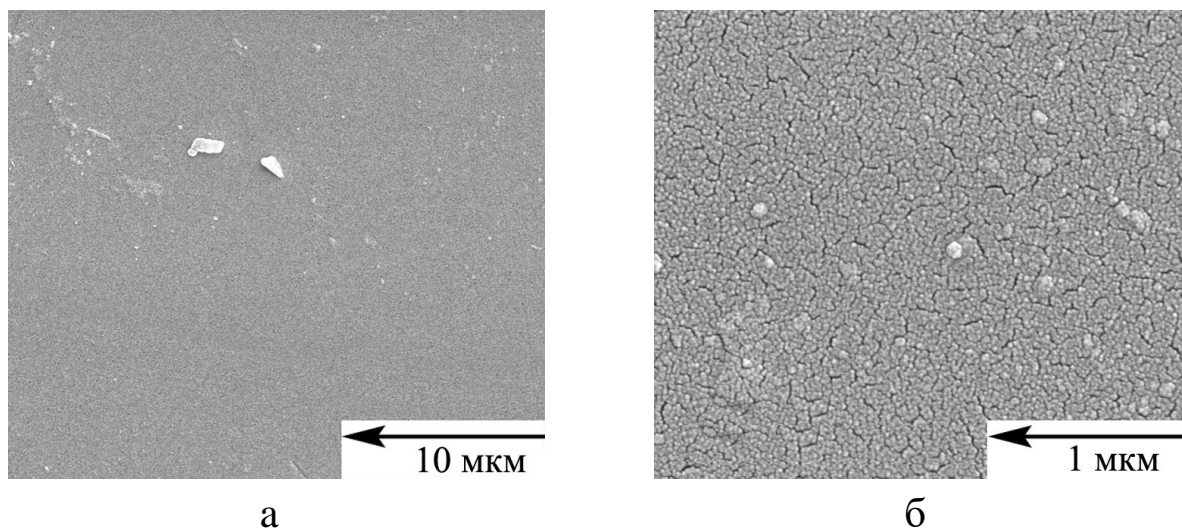


Рис. 3.11. СЕМ-зображення свіжо напильованої тонкої плівки  $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}$  при різному збільшенні для шкал: (а) 10 мкм, (б) 1 мкм.

На основі інтерференційних спектрів пропускання були одержані спектральні залежності коефіцієнта поглинання та дисперсійні залежності показника заломлення для свіжо напильованих та відпалених тонких плівок. На рис. 3.12 проілюстровано типові дисперсійні залежності показника заломлення в інтервалі температур 77–300 К для свіжо напильованої тонкої плівки. Встановлено зростання дисперсії показника заломлення у короткохвильовій області, а також збільшення величини показника заломлення з підвищенням температури (рис.3.13). Відпал приводить до збільшення показника заломлення у відпаленій при 100<sup>0</sup>С плівці по відношенню до свіжо напильованої на 6%. Виявлене збільшення показника заломлення при відпалі добре узгоджується зі зменшенням ширини оптичної псевдощілини в досліджуваних тонких плівках.

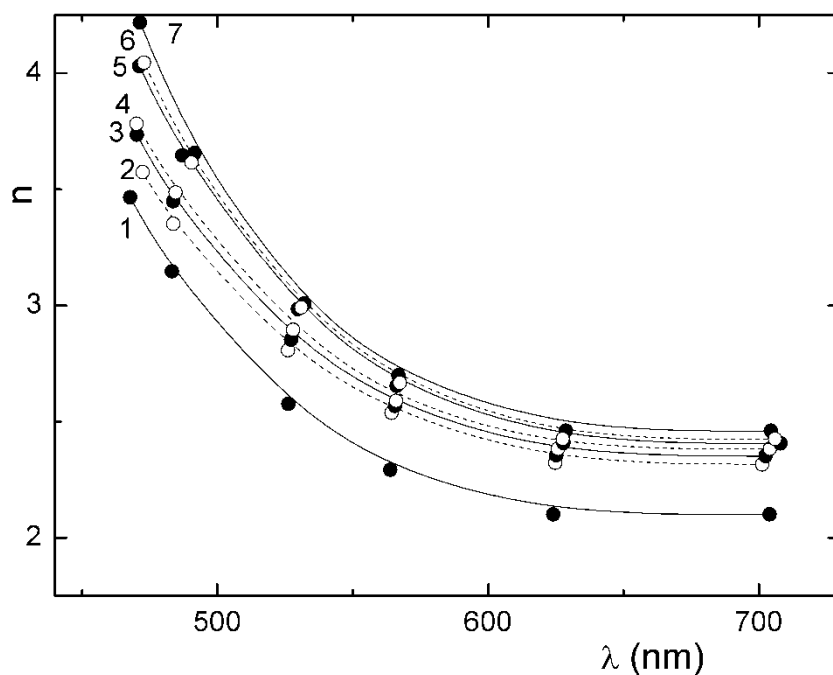


Рис. 3.12. Дисперсійні залежності показника заломлення для свіжонапиленої тонкої плівки  $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}$  при різних температурах: (1) 77, (2) 100, (3) 150, (4) 200, (5) 250, (6) 273, (7) 300 К.

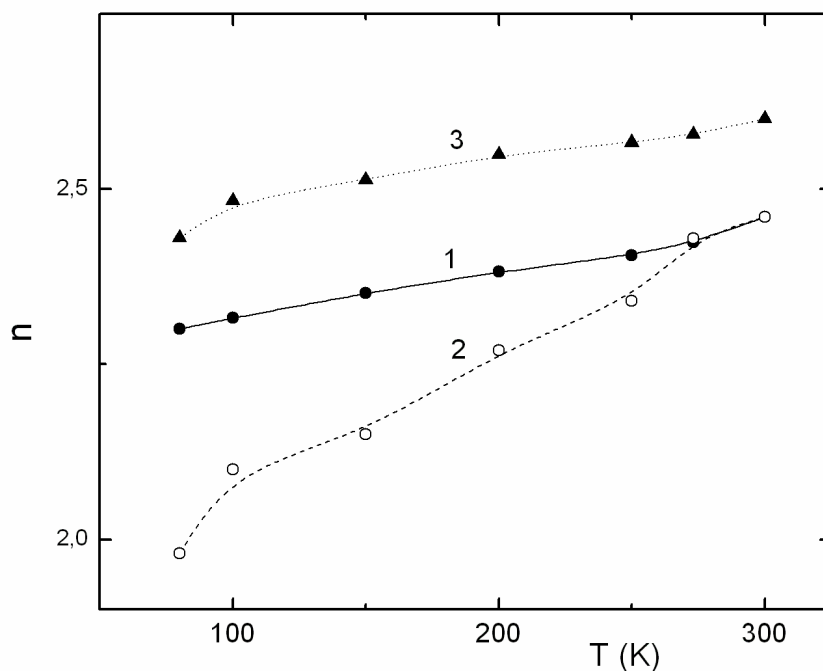


Рис.3.13. Температурні залежності показника заломлення для свіжонапиленої (1) та відпалених при 50 °С (2) і 100 °С (3) тонких плівок  $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}$ .

На рис. 3.14 наведено дисперсійні залежності показника заломлення неімпантованих тонких плівок  $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}$ , а також імпантованих сіркою і фосфором при різних значеннях флуенса [3.30].

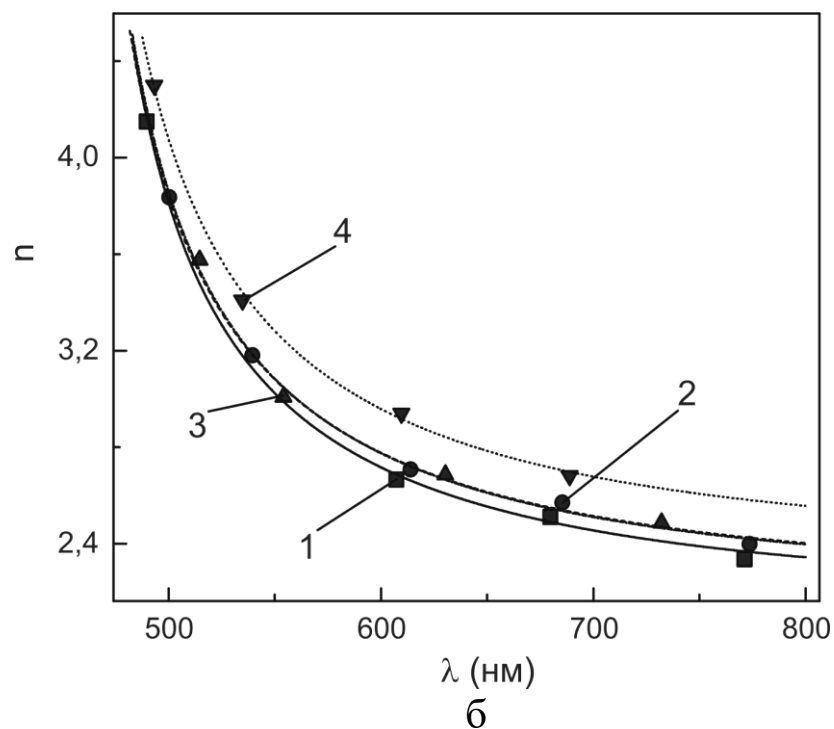
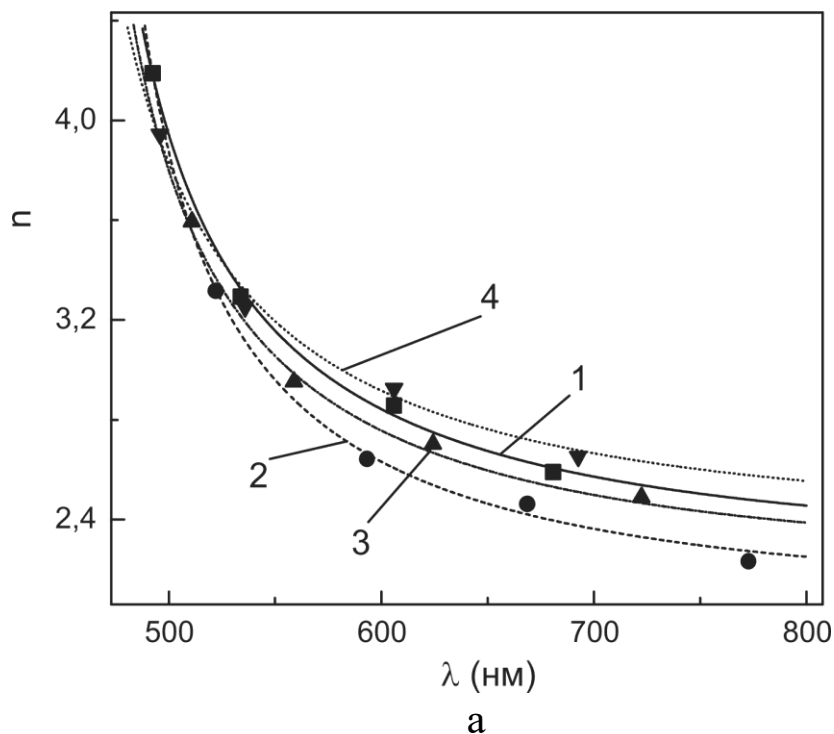


Рис. 3.14. Дисперсійні залежності показника заломлення неімпантованих тонких плівок  $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}$  (1), а також імпантованих сіркою (а) і фосфором (б) при різних значеннях флуенса ( $\text{іон}/\text{см}^2$ ): 2 –  $1 \times 10^{11}$ , 3 –  $1 \times 10^{13}$ , 4 –  $1 \times 10^{15}$ .

За результатами досліджень встановлено, що зі збільшенням величини флуенса показник заломлення нелінійно збільшується (рис. 3.15), причому при імплантації фосфором цей ефект більш помітний (у порівнянні з неімплантованою плівкою при значенні флуенса  $1 \times 10^{15}$  іон/см<sup>2</sup> показник заломлення збільшується на 9.5%).

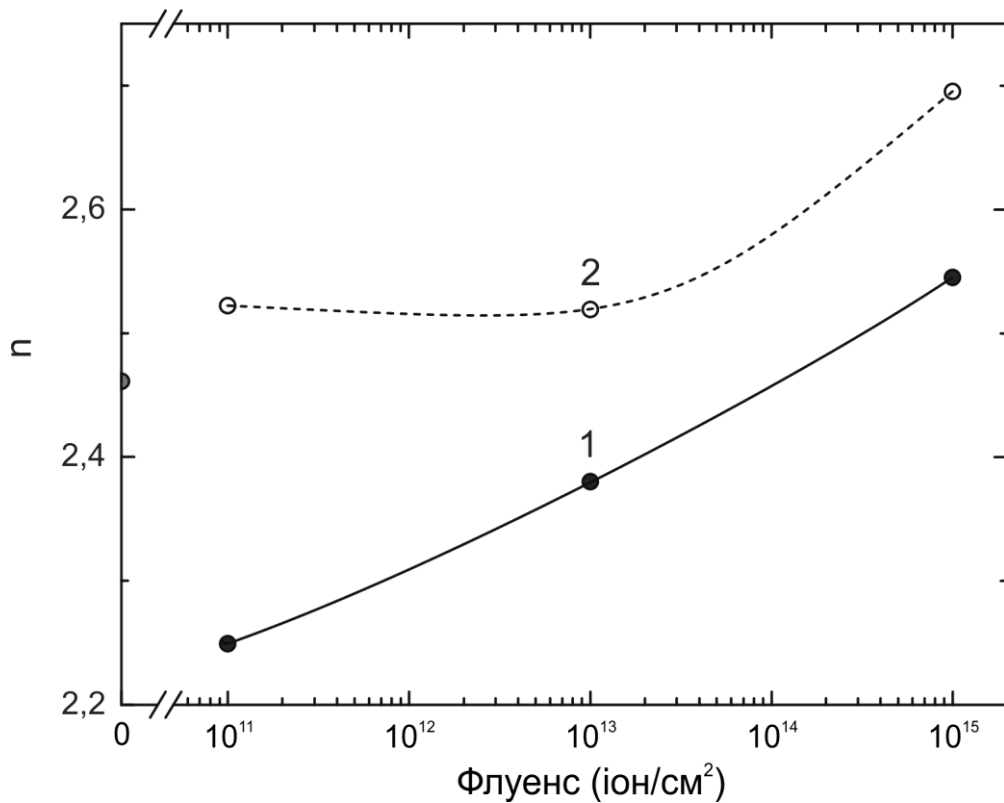


Рис. 3.15. Залежності показника заломлення від величини флуенса при фіксованому значенні довжини хвилі  $\lambda=632.8$  нм для імплантованих сіркою (1) та фосфором (2) тонких плівок  $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}$ .

## РОЗДІЛ 4. ГІРОТРОПІЯ ПОТРІЙНИХ ХАЛЬКОГЕНІДНИХ СПОЛУК ІЗ СТРУКТУРОЮ ХАЛЬКОПРИТУ ТА КОРДЕРОЇТУ

Раніше було показано, що взаємодія ортогонально поляризованих світлових хвиль в ІТ халькопиритних кристалів обумовлена гіротропією кристала. В той же час природа гіротропії у вказаних сполуках до теперішнього часу не встановлена. Проблема полягає в тому, що в кристалах класів симетрії  $\bar{4}2m$  і  $\bar{4}$  вона проявляється тільки в напрямках, відмінних від оптичної осі, де переважає ефект лінійного двопронезаломлення. Це ускладнює отримання достовірної інформації про дисперсію оптичної активності кристалів і пояснює дефіцит робіт, присвячених вивченню гіротропії халькопиритних сполук. Вимога отримання такої інформації диктується необхідністю всебічного вивчення ефекту взаємодії мод, його закономірностей і особливостей, встановлення взаємозв'язку із структурним упорядкуванням атомів в ґратці кристалу. Знання гіротропії потрібне також для аналізу і прогнозування спектральних параметрів оптичних фільтрів на гіротропних кристалах. У цій главі наводяться результати досліджень гіротропії кристалів тіогалату срібла і кадмію.

### 4.1. Тензор ґрації і властивості його симетрії

Під гіротропією розуміють спостережувані в кристалооптиці оптичні явища, пов'язані з проявом ефектів просторової дисперсії першого порядку. Окрім явища оптичної активності, пов'язаної із здатністю речовини обертати площину поляризації світла, до них відносяться: циркулярний дихроїзм, еліптичне двопронезаломлення, виникнення поздовжньої складової електричного поля, поява додаткових світлових хвиль [4.1,4.2,4.3-4.5]. Просторова дисперсія відображає нелокальний характер

зв'язків між векторами поля: вектор електричної поляризації  $\vec{P}(\vec{r}, \omega)$  визначається значенням вектора напруженості електричного поля  $\vec{E}(\vec{r}, \omega)$  не лише в цій точці  $\vec{r}$ , але і його значеннями в околі цієї точки. Обмежуючись першими двома членами в розкладанні вектора електричної індукції  $\vec{D}$  по полю  $\vec{E}$ , можна записати [4.2,4.6]

$$D_i(\vec{r}, \omega) = \varepsilon_{ij}(\omega)E_{ij}(\vec{r}, \omega) + \gamma_{ijl}(\omega) \frac{\partial E_j(\vec{r}, \omega)}{\partial r_l}, \quad (4.1)$$

де  $\varepsilon_{ij}(\omega)$  - тензор діелектричної проникності,  $\gamma_{ijl}(\omega)$  - тензор третього рангу, що описує просторову дисперсію першого порядку.

Для монохроматичної хвилі з хвильовим вектором  $\vec{k}$  похідна  $\partial \vec{E} / \partial \vec{r} = i \vec{D} \vec{k}$ . Тому

$$D_i(\vec{r}, \omega) = [\varepsilon_{ij}(\omega) + i\gamma_{ijl}(\omega)k_l]E_j(\vec{r}, \omega) \quad (4.2)$$

Добавка до тензора  $\varepsilon_{ij}(\omega)$ , яка лінійно залежить від  $\vec{k}$ , виявляється чисто уявною. Як вже згадувалося порядок цієї добавки  $a/\lambda$ , де  $a$  - постійна кристалічної решітки. В області прозорості тензор  $\varepsilon_{ij}(\omega)$  - ермітовий, тобто його дійсна частина симетрична, а уявна - антисиметрична [4.1,4.2,4.7]. Звідси випливає, що тензор  $\gamma_{ijl}(\omega)$  антисиметричний за першими двома індексами:  $\gamma_{ijl} = -\gamma_{jil}$ . Отже, він має не більше дев'яти незалежних компонент і може бути приведений з точністю до скалярного множника  $\omega/c$  до виду

$$\frac{\omega}{c} \gamma_{ijl}(\omega) = e_{ijm} g_{ml}(\omega) \quad (4.3)$$

де  $e_{ijm}$  абсолютно антисиметричний одиничний тензор Леві-Чівіта;  $g_{ml}(\omega)$  - псевдотензор другого рангу, який називають тензором гірації.

Оптична активність кристалів характеризується псевдотензором гірації  $G$ . Оскільки він непарного типу (парного рангу), тобто при інверсії знаки усіх компонент змінюються на зворотні, оптичну активність можуть проявляти лише кристали нецентросиметричних класів. В загальному випадку псевдотензор  $G$  може бути розкладений на симетричну і антисиметричну частини. В рівняння, що визначають характер поляризації світлових хвиль в оптично активних кристалах, входить нормальна складова псевдотензора гірації в напрямку хвильового вектора  $\vec{k}$ . Вона повністю визначається симетричною частиною  $G$ . Тому, розглядаючи поляризацію хвиль в кристалі, псевдотензор гірації можна вважати симетричним.

Матеріальні тензори, що описують властивості кристалу, інваріантні відносно усіх перетворень симетрії цього кристалу. Звідси випливає, що тензор гірації не може бути довільним, а повинен задовольняти деяким вимогам, які випливають з симетрії кристалу. Сукупність всіх ортогональних перетворень, відносно яких цей тензор є інваріантний, утворює групу його зовнішньої симетрії. Ця група, взагалі кажучи, включає в якості підгрупи точкову групу симетрії кристалу.

Властивості непарного типу можуть мати, як вже відзначалося, тільки нецентросиметричні кристали; тому число різновидів симетрії цих властивостей не перевищує числа нецентросиметричних кристалографічних точкових груп, тобто 21. При врахуванні також граничних груп це число зростає до 25. Тому в кристалографічній системі псевдотензор гірації для всіх кристалічних класів має всього 9 різних форм [4.2,4.8,4.9]. Приведення псевдотензора до головних осей зменшує число класів

симетрії оптичної активності до чотирьох. Вони приведені в таблиці 4.1.

В нецентросиметричних класах  $4mm$ ,  $\bar{4}3m$ ,  $3m$ ,  $6m$ ,  $\bar{6}$ ,  $6m2$  всі компоненти псевдотензора гірації дорівнюють нулю.

Для зображення симетричних тензорів другого рангу і опису їх зовнішньої симетрії використовуються вказівні поверхні. Вказівна поверхня довільного тензора  $S$  описується рівнянням

$$\vec{r}(\vec{n}) = \vec{n}S\vec{n} = S_{ij}n_in_j \quad (4.4)$$

яке означає, що від початку координат відкладаються в кожному напрямі  $\vec{n}$  ( $\vec{n}$  - вектор хвильової нормалі) відрізки, чисельно рівні нормальній складовій тензора  $S$  в даному напрямі. Кінці усіх цих відрізків і утворюють вказівну поверхню.

Вказівні поверхні симетричних псевдотензорів також описуються рівнянням (4.4), але радіус-вектори цих поверхонь перетворюються не за векторним, а за псевдовекторним законом, тобто є аксіальними векторами. Тому кожній точці вказівної поверхні псевдотензора приписується не знак, а обертання в цьому напрямку, в якому обертається аксіальний радіус - вектор даної точки.

Таблиця 4.1

Симетрія оптичної активності та її дисперсії

Власні значення псевдотензора гірації	$K(G)$	$m$	$K_{\omega}(G)$	$n$	Кристалграфічні і граничні класи, які входять в даний клас дисперсії оптичної активності
---------------------------------------	--------	-----	-----------------	-----	------------------------------------------------------------------------------------------



$g_{11} \neq g_{22} \neq g_{33}$	222	3	1 2 222	6 4 3	1 2 222
----------------------------------	-----	---	---------------	-------------	---------------

Продовження таблиці 4.1

$g_{11} = -g_{22}$ $g_{33} = 0$	$\bar{4}2m$	1	$m$ $4$ $\bar{4}2m$	$2$ $2$ $1$	$m$ $\bar{4}$ $mm2, \bar{4}2m$
$g_{11} = g_{22} \neq g_{33}$	$\infty 2$	2	$\infty 2$	2	3, 32, 4, 422, 6, 622, $\infty, \infty 2$
$g_{11} = g_{22} = g_{33}$		1	$\infty \infty$	1	23, 432, $\infty \infty$

Примітка:  $K(G)$  - клас симетрії оптичної активності;

$K_{\omega}(G)$  - клас симетрії дисперсії оптичної активності;

$m$  - число параметрів, що характеризують оптичну активність;

$n$  - число незалежних компонент симетричного псевдотензора гірації.

Діаметри вказівних поверхонь псевдотензорів непарного типу, яким є псевдотензор гірації, складаються з радіусів рівної довжини і протилежного напрямку обертання; симетрія їх  $\infty 2$ . Напрямки такої і нижчої симетрії в кристалах називаються гвинтовими. Таким чином, діаметри вказівних поверхонь псевдотензорів гірації відмінні від нуля тільки в гвинтових напрямках. Симетрія вказівної поверхні псевдотензора гірації для всіх кристалографічних класів описується точковими групами, наведеними в другому стовпчику таблиці 5.

Тензор гірації залежить від частоти, тобто має місце дисперсія оптичної активності. Зміни тензора гірації, обумовлені дисперсією, можуть привести до повороту його власних векторів і, отже, до

зміни орієнтації вказівної поверхні відносно кристалографічних осей кристалу. Різниця між числом незалежних компонент псевдотензора гірації і числом параметрів, що характеризують оптичну активність, якраз і показує скількома параметрами задається орієнтація псевдотензора гірації відносно кристала цього класу.

Оптична активність проявляється в еліптичному або циркулярному двопроренезаломленні: монохроматичне світло, що проходить через кристал, розпадається на дві еліптично або циркулярно поляризовані в протилежних напрямках хвилі, що поширюються з різними швидкостями. Для цього необхідно, щоб була відмінна від нуля складова псевдотензора гірації у напрямі хвильової нормалі. Останні відмінні від нуля тільки в гвинтових напрямках. Якщо серед операцій симетрії кристала немає ніяких операцій другого роду (центр інверсії, площина симетрії, інверсійно-поворотна вісь симетрії), тобто кристал енантіоморфний, то гвинтовим є будь-який напрям. Усі енантіоморфні речовини можуть існувати в двох модифікаціях - правій і лівій, причому  $G_{лів.} = -G_{прав.}$ . Найбільш яскравий прояв оптичної активності кристалів - обертання площини поляризації світла, що поширюється уздовж оптичної осі. У гіротропних середовищах і енантіоморфних кристалах кубічної сингонії воно можливе в будь-якому напрямі, причому питоме обертання на всіх напрямках однаково для світла даної частоти. В енантіоморфних кристалах середньої сингонії воно можливе у напрямі їх єдиної оптичної осі.

Детальний виклад теоретичних аспектів гіротропії кристалів поданий в роботах [4.10-4.20] .

## 4.2. Методика досліджень

Нині існують два методи, що дозволяють виділити на фоні лінійного  $\Delta n$  ефекти, пов'язані з оптичною активністю. Перший базується на еліпсометричному аналізі світла, що пройшло через пластинку оптично активного кристала, зокрема, на вимірюванні азимута еліпса поляризації [4.21,4.22]. Він вимагає високої точності вимірювання кутів повороту аналізатора в положення згасання, чутливих способів реєстрації слабких світлових потоків, виготовлення тонких плоскопаралельних пластинок, а також застосування спеціальної прецезійної поляриметричної установки [4.3,4.23]. У зв'язку з цим метод не отримав широкого поширення. Деякі з вказаних труднощів можна усунути, використовуючи спосіб, що базується на аналізі інтерференції світла в гіротропних кристалах [4.24], який є різновидом викладеного в [4.21,4.22], або вимірюючи відносну інтенсивність світла, що проходить через поляризаційну систему при схрещених і паралельних поляризаторах. Останній метод був запропонований в [4.25] і розроблений в [4.26–4.30]. Модифікації його запропоновані в [4.31, 4.32]. У цій роботі дослідження гіротропії проводилися методом, розвиненим в [4.26]. Суть його полягає в тому, що при розташуванні орієнтованої плоскопаралельної пластинки між схрещеними поляризаторами і нормальному падінні світла пропускання системи характеризується інтерференційним розподілом інтенсивності і описується рівнянням

$$\Gamma = \left[ \frac{(G/\bar{n})^2}{\Delta n^2 + (G/\bar{n})^2} + 4\theta^2 \right] \sin^2 \frac{\pi d}{\lambda} \left[ \Delta n^2 + (G/\bar{n})^2 \right]^{\frac{1}{2}}, \quad (4.5)$$

де  $G$  - параметр гирації;  $\bar{n}$  - середній показник заломлення;  $\theta$  - кут між напрямком поляризації падаючого світла і оптичною віссю кристала;  $d$  - товщина пластинки.

З (4.5) можна одночасно визначити гірацію  $G$  і двопроренезаломлення  $\Delta n$  за допомогою точного вимірювання інтенсивності світла на виході поляризаційної системи для різних максимумів інтерференційної картини і кутів  $\theta$ . Цей метод, окрім виділення оптичного обертання на фоні лінійного двопроренезаломлення, дозволяє, по-перше, виключити також вплив поляризаторів на результати вимірювань, і по-друге, врахувати спектральний розподіл чутливості системи реєстрації. З цією метою значення  $\Gamma$  для різних довжин хвиль  $\lambda$  і кутів  $\theta$  визначають через відношення інтенсивностей  $J$  і  $J_0$ , виміряних відповідно при схрещених і паралельних поляризаторах:

$$\Gamma = \left[ \left( \frac{J}{J_0} \right)_k - \left( \frac{J}{J_0} \right)_\delta \right] \left[ 1 + \left( \frac{J}{J_0} \right)_k - \left( \frac{J}{J_0} \right)_\delta \right]^{-1} \quad (4.6)$$

де індекс " $\delta$ " відповідає умові відсутності кристала між поляризаторами, індекс " $k$ " - його наявності.

У проведених вимірюваннях  $\theta = 0$ . Тоді при  $\lambda = \lambda_{\max}$

$$\Gamma_{\max} = \left( \frac{G}{\bar{n}} \right)^2 \left[ \Delta n^2 + \left( \frac{G}{\bar{n}} \right)^2 \right]^{-1} \quad (4.7)$$

Таким чином, встановлюючи зразок так, щоб напрям поширення світла співпадав з віссю  $[100]$  чи  $[010]$  кристала і знаходячи значення  $\Gamma_{\max}$  при різних  $\lambda_{\max}$ , можна визначити спектральну залежність компоненти  $g_{11}$  тензора гірації кристалів симетрії  $\bar{4}2m$  і  $\bar{4}$ . Точність отриманих результатів визначається лише точністю вимірювання  $J$  і  $J_0$ . Перевага методу - відсутність

необхідності забезпечувати точні відліки кутів за допомогою механічної системи і можливість вимірювання інтенсивності фотоелектричною системою. Значення  $G$  і  $\Delta n$  розраховуються за порядками  $N$  максимумів інтерференції. Для цього будують графіки залежностей  $\Gamma$  від  $\theta$  і  $\lambda$ , нехтуючи великою точністю визначення кута  $\theta$ .

Щодо кристалів, які володіють ІТ, цей метод застосований нами уперше [4.33]. При цьому встановлено, що наявність ІТ приводить до наступних відмінностей:

1. На відміну від [4.26] значення  $\Gamma$  в максимумах інтерференції не є постійним, а досягаючи  $\sim 1$  на довжині хвилі  $\lambda_0$ , зменшується приблизно на 5 порядків в обидві сторони від  $\lambda_0$ .

2. Користуючись ІТ в якості реперної, можна однозначно визначити порядок інтерференційних екстремумів, а з огляду на зміну знака при проходженні через ІТ, ототожнити знак порядку.

3. В ІТ величина  $\Gamma$  визначається тільки питомим обертянням  $\rho(\lambda_0)$ . У зв'язку з цим дослідження дисперсії  $\rho(\lambda)$  доцільно проводити на кристалах товщиною  $d \leq \pi / 2\rho(\lambda_0)$ , внаслідок суттєвої трансформації виду спектра (4.5) при  $d > \pi / 2\rho(\lambda_0)$  і спотворення кінцевих результатів вимірювань.

### 4.3. Гіротропія кристалів $\text{AgGaS}_2$

Тіогалат срібла кристалізується в структурі халькопірита і характеризується відсутністю центру інверсії. Однак має дві діагональні площини симетрії. Як впливає з табл. 4.1, серед нецентросиметричних кристалів, групи симетрії яких містять операції другого роду, лише чотири класи допускають оптичну активність:  $m$ ,  $mm2$ ,  $\bar{4}$  і  $\bar{4}2m$ . Напрямки, що збігаються з осями  $\bar{4}$  або лежать в площинах симетрії, у них є не гвинтовими. У всіх

кристалів цих класів симетрії є дві взаємно перпендикулярні площини, що складаються з напрямків, в яких оптична активність не виявляється тому, що симетрія їх тензора гірації  $\bar{4}2m$ . Крім того, оскільки  $g_{33} = 0$ , оптична активність вздовж оптичних осей кристалів симетрії  $\bar{4}$  і  $\bar{4}2m$  відсутня і проявляється тільки в напрямках, перпендикулярних їм, або які утворюють з ними певні кути.

Вказівна поверхня псевдотензора гірації кристалів симетрії  $\bar{4}2m$  в кристалографічній системі координат має вигляд, представлений на рис. 4.1 і описується матрицею

$$G = \begin{vmatrix} g_{11} & 0 & 0 \\ 0 & -g_{11} & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{vmatrix}$$

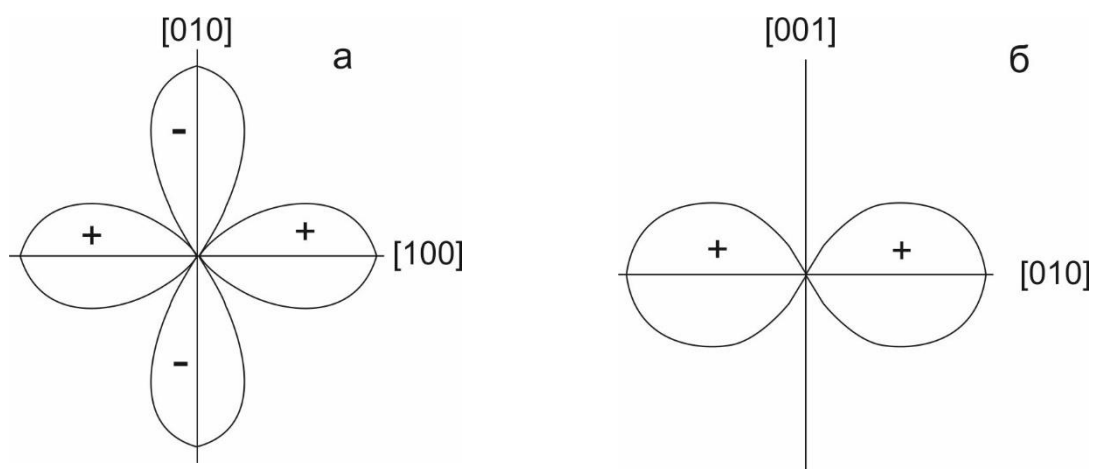


Рис. 4.1. Перетин вказівної поверхні псевдотензора гірації кристала симетрії  $\bar{4}2m$  ( $\text{AgGaS}_2$ ) площиною (001) (а) та (100) (б)

Знаки "+" і "-" на рис.4.2 позначають різний напрямок обертання площини поляризації світла при поширенні в заданому напрямку. Величина питомого обертання площини поляризації при поширенні випромінювання в довільному напрямку, що задається

направляючими косинусами  $l_1$  і  $l_2$  щодо осей  $[100]$  і  $[010]$ , описується виразом

$$\rho = \pm \frac{\pi g_{11}}{n\lambda} [l_1^2 - l_2^2] = \pm \frac{\pi g_{11}}{n\lambda} \cos 2\psi \cos^2 \theta, \quad (4.8)$$

де  $\Psi$  – кут між віссю  $[100]$  і проекцією променя на площину  $(001)$ ;  $\theta$  – кут між напрямком поширення променя і площиною  $(001)$ .

Знак  $\pm$  вказує, що в залежності від вибору осей  $[100]$  і  $[010]$  в якості базисних змінюється напрямок обертання площини поляризації. З (4.8), зокрема, впливає відсутність оптичної активності в напрямку  $[110]$ , оскільки в цьому випадку  $\Psi = 45^\circ$ .

Зазначимо, що у кристалів класу  $\bar{4}2m$  власні вектори жорстко пов'язані з елементами симетрії, тобто симетрія дисперсії оптичної активності також  $\bar{4}2m$  (табл. 4.1). Це означає, що орієнтація поверхні гірації щодо осей кристала не залежить від довжини хвилі випромінювання. Змінюються лише її розміри (рис.42), які визначаються величиною  $\rho(\lambda)$ .

Таким чином, для однозначного опису гіротропії тіогалата срібла достатньо дослідити спектральну залежність єдиної незалежної компоненти  $g_{11}$  тензора гірації. В експериментальному відношенні це завдання є досить складним. М. Хобден [4.25, 4.34] методом згасання визначив величину питомого обертання в ІТ  $\text{AgGaS}_2$  ( $\lambda_0 = 4974 \text{ \AA}$ ), що дорівнює  $\rho(\lambda_0) = 522$  град / мм. Для з'ясування природи гіротропії, однак, необхідно мати дані по дисперсії  $\rho(\lambda)$ . Використовуючи описану вище методику були виконані вимірювання  $\rho(\lambda)$  в спектральній області 0,47 ... 0,59 мкм при 300 К. Кристали для досліджень були отримані методом Бріджмена і володіли ІТ на  $\lambda_0 = 4974 \text{ \AA}$ . Вимірювання проводились



на плоскопаралельних пластинах, орієнтованих по площині (100) і (010) [4.35]. Величина  $\rho(\lambda_0) = 520$  град / мм. Виходячи з отриманого значення  $\rho(\lambda_0)$ , товщина пластин підбиралася в інтервалі 0,130 ... 0,160 мм. При вимірюваннях вздовж [100] і [010] компоненти тензора були рівні за значенням і протилежні за знаком.

На рис. 4.2 представлена отримана дисперсія  $g_{11}(\lambda)$ . Там же наведена розрахована за формулою  $\rho = \pi g_{11} / n\lambda$  дисперсія питомого обертання площини поляризації. Обидві криві є плавними, без будь-яких аномалій у досліджуваній області спектра.

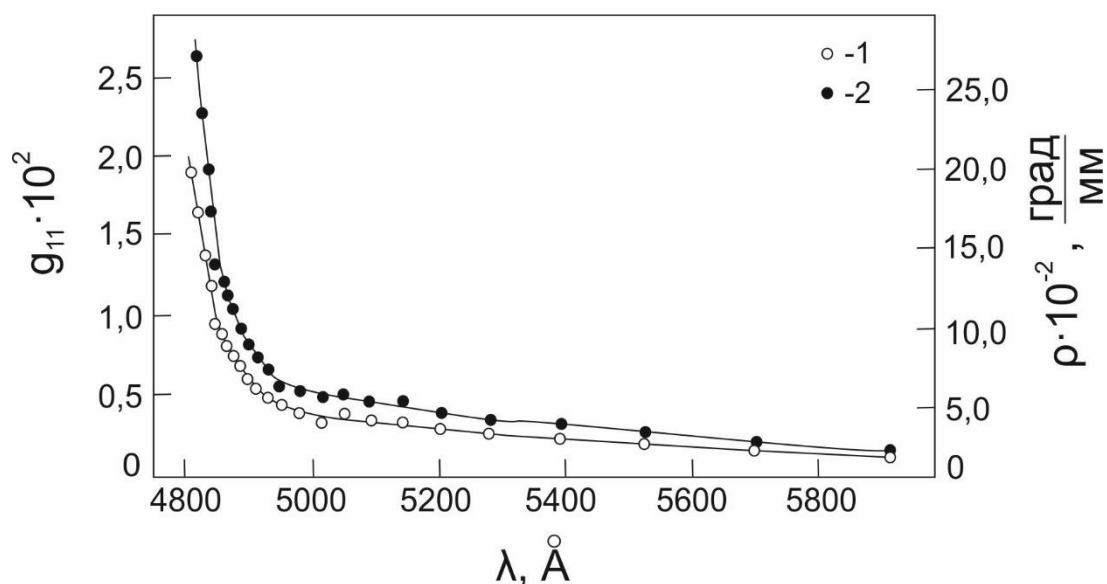


Рис. 4.2. Дисперсія компоненти  $g_{11}$  (1) тензора гіратації і величини питомого обертання (2) кристала  $AgGaS_2$

При інтерпретації отриманих результатів необхідно виходити з аналізу зонної структури  $AgGaS_2$ . Вершина його валентної зони локалізована в центрі зони Бріллюена і складається з двох підзон –  $\Gamma_7$  і  $\Gamma_6$ , розщеплених під впливом кристалічного поля. Відомо, що в кристалах  $A^I B^{III} C_2^{VI}$  має місце гібридизація d-рівнів одновалентного катіона і p-рівнів аніона [4.36 - 4.39]. Щодо  $AgGaS_2$  це призводить

до того, що найвища валентна зона складається на  $\sim 16\%$  з  $4d^9$ -станів Ag і її спін-орбітальне розщеплення  $\Delta_{CO} \approx 0$  [4.36, 4.39], а рівень  $\Gamma_6$  утворений переважно d-станами срібла [4.40]. Мінімальна ширина забороненої зони  $E_g \approx 2,70$  еВ визначається прямими переходами  $\Gamma_{7V} \rightarrow \Gamma_{6C}$ , дозволеними в поляризації  $\vec{E} \parallel c$ . Перехід  $\Gamma_{6V} \rightarrow \Gamma_{6C}$  дозволений в поляризації  $\vec{E} \perp c$  і має місце при енергії  $\sim 2,94$  еВ. Саме ці переходи, відповідно до апроксимації Друде ( $E \approx 2,91$  еВ), відповідальні за гіротропі. AgGaS<sub>2</sub>. Різке зростання  $\rho(\lambda)$  з наближенням до краю поглинання свідчить про значну інтенсивність смуги кругового дихроїзму, пов'язаного з переходами  $\Gamma_{6V} \rightarrow \Gamma_{6C}$ , а велике значення  $\rho$  в області прозорості – про значну силу обертання даного переходу. Питоме обертання  $\rho$  в області прозорості визначається вкладом всіх високоенергетичних оптично активних переходів [4.41, 4.42]. Оскільки вклади ці мають різні знаки, в залежності від того, який знак ефекту Коттона обумовлюють відповідні смуги кругового дихроїзму, то значення і знак  $\rho$  відображають сумарний ефект. Проте експериментальні дані і результати апроксимацій чітко говорять про те, що обертання AgGaS<sub>2</sub> пов'язано, в основному, з електронним переходом  $\Gamma_{6V} \rightarrow \Gamma_{6C}$ . Це відрізняє AgGaS<sub>2</sub> від сполук  $A^{II}B^{IV}C_2^V$ , в яких основний внесок в оптичну активність вносить перехід  $\Gamma_{7V} \rightarrow \Gamma_{6C}$  [4.43, 4.44]. Звідси випливає висновок, що гіротропія AgGaS обумовлена переважно  $4d^9$  - електронами Ag. На користь цього свідчать і дані досліджень оптичної активності AgGaS<sub>2</sub> [4.31]. Оскільки в сполуках  $A^I B^{III} C_2^{VI}$ , де  $A^I$  - Cu, p-d-гібридизація більш сильна, зона  $\Gamma_{7V}$  майже на 50% складається з d-рівнів атомів міді

[43]. Тому слід очікувати зростання ролі переходу  $\Gamma_{7V} \rightarrow \Gamma_{6C}$  в гіротропії кристалів з Су.

Значення бездисперсійного параметра  $\xi$ , розрахованого відповідно до [4.45], становить  $(2,2 \dots 2,8) \cdot 10^{-10}$  см в інтервалі 0,5 ... 0,58 мкм і знаходиться в межах значень, характерних для кристалів  $A^I B^{III} C_2^{VI}$  і  $A^{II} B^{IV} C_2^V$ .

Важливу інформацію про природу гіротропії та її особливості можна отримати, розглядаючи кристалічну структуру даної сполуки. Структура халькопірита описується просторовою групою  $D_{2d}^{12} - J\bar{4}2m$  і містить чотири формульні одиниці в елементарній комірці. У структурі  $AgGaS_2$  можна виділити наступні тетраедри:  $AgS_4$ ,  $GaS_4$  і  $SAg_2Ga_2$ . В силу різного характеру міжатомної взаємодії в зв'язках Ag - S і Ga - S ці тетраедри в різному ступені деформовані.

В роботі [4.43] передбачається, що гіротропія сполук  $A^{II} B^{IV} C_2^V$  обумовлена тетраедрами  $AC_4$ , оскільки тетраедри  $BC_4$  є майже правильними. Уявляється більш обґрунтованим при аналізі гіротропних властивостей халькопіритних кристалів виходити з розгляду тетраедра  $CA_2B_2$ . Вибір його в якості характерної структурної одиниці обумовлений тією обставиною, що деформація саме цього тетраедра визначає як величину тетрагонального стиснення решітки ( $\tau = 2 - c/a$ ), так і зміщення аніона з рівноважного положення ( $\sigma = 4x - 1$ ) [4.46, 4.47]. При цьому автоматично враховується ступінь деформації тетраедра  $BC_4$ , впливом якого не можна нехтувати ні в кристалах  $A^{II} B^{IV} C_2^V$ , де він є регулярним, ні тим більше в сполуках  $A^I B^{III} C_2^{VI}$ . В такому випадку структуру халькопірита можна представити у вигляді сукупності паралельних спіральних ланцюжків, утворених тетраедрами  $CA_2B_2$ , з'єднаних вершинами. Осі спіралей спрямовані уздовж кристалографічних

напрямків  $\langle 100 \rangle$ . Характерно, що вздовж осі  $[100]$  спіралі закручуються в напрямку проти ходу годинникової стрілки, тоді як в напрямку  $[010]$  - за годинниковою стрілкою. Сукупність спіралей уздовж оптичної осі володіє тією властивістю, що будь-які дві поруч розташовані спіралі закручуються в протилежних напрямках. Сусідні спіралі в зазначених напрямках міцно пов'язані між собою за допомогою загальних катіонів А і В. В рамках цієї моделі логічне пояснення знаходить факт відсутності оптичного обертання вздовж оптичної осі кристала, а також рівність за значенням і протилежність за знаком питомого обертання в напрямках  $[100]$  і  $[010]$ . Стає зрозумілою просторова орієнтація вказівної поверхні тензора гірації і кутова дисперсія величини питомого обертання, яка описується законом  $\cos 2\psi$  і  $\cos^2 \theta$  при поширенні випромінювання в площині  $(001)$  і  $(010)$  відповідно, де  $\Psi$  і  $\theta$  - кути між віссю  $[100]$  і напрямком променя в зазначених площинах.

Зауважимо, що при переході від  $\text{AgGaS}_2$  ( $\tau = 0,21$ ,  $x = 0,294$ ) до  $\text{AgGaSe}_2$  ( $\tau = 0,18$ ,  $x = 0,288$ ), а також від  $\text{CdSiP}_2$  ( $\tau = 0,16$ ,  $x = 0,302$ ) до  $\text{CdGeP}_2$  ( $\tau = 0,12$ ,  $x = 0,283$ ) спостерігається зменшення величини питомого обертання  $[4.48, 4.31, 4.43, 4.44]$ , тобто має місце кореляція між  $\rho$  і ступенем деформації тетраедра  $\text{CA}_2\text{B}_2$ . З іншого боку, зі збільшенням деформації тетраедра  $\text{CA}_2\text{B}_2$  зменшується крок спіралі та її ефективний радіус. При цьому природно зростає зв'язок між ланцюжками, оскільки збільшується роль додаткової взаємодії між однойменними катіонами [4.47]. В результаті підвищується ефективність взаємодії середовища з електричним вектором світлової хвилі. Таким чином, задовільне пояснення отримує прямо пропорційна залежність  $\rho$  від величини тетрагонального стиснення.

Наведені аргументи дають підставу вважати, що носієм гіротропії в халькопіритних кристалах є фрагмент структури - деформований тетраedr  $\text{CA}_2\text{B}_2$ . Звідси випливає, що гіротропія цих

кристалів має молекулярну природу, пов'язану з присутністю в структурі оптично активного хромофора, в якості якого виступає зазначена вище структурна група атомів. На користь цього свідчить і хороша апроксимація кривої дисперсії  $\rho(\lambda)$  кристала  $\text{AgGaS}_2$  формулами типу Друде. Симетрія тетраедра  $\text{CA}_2\text{B}_2 - \text{C}_1$ , внаслідок чого немає заборони оптичної активності по симетрії. Тому переходи, що дають внесок в гіротропію, локалізовані на структурному комплексі  $\text{CA}_2\text{B}_2$ . Ступінь деформації тетраедра визначає дисперсію оптичного обертання і величину. Кристалічна природа гіротропії проявляється в упорядкованому розташуванні тетраедрів  $\text{CA}_2\text{B}_2$ , яке обумовлено утворенням стійкої конфігурації катіонів. Взаємне розташування катіонів в структурі, в свою чергу, визначається особливостями взаємодії між атомами А і В у другій координаційній сфері і має суттєвий вплив на розміри і форму елементарної комірки [4.49], що позначається на значенні оптичної активності. Зі збільшенням тетрагонального стиснення стійкість зв'язків зростає, відповідно зростає і значення  $\rho$ .

#### 4.4. Оптична активність кристалів $\text{CdGa}_2\text{S}_4$

Тіогалат кадмію  $\text{CdGa}_2\text{S}_4$  кристалізується в структурі дефектного халькопірита, яка описується просторовою групою  $S_4^2 - I\bar{4}$ . Псевдотензор гірації кристалів класу симетрії  $\bar{4}$  має дві незалежні відмінні від нуля компоненти (табл. 4.1) і описується матрицею

$$G = \begin{vmatrix} g_{11} & g_{12} & 0 \\ g_{12} & -g_{11} & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{vmatrix}$$

Це означає, що в кристалах  $\text{CdGa}_2\text{S}_4$  оптична активність має місце не тільки в кристалографічних напрямках  $[100]$  і  $[010]$ , а також вздовж діагональних напрямків  $\langle 110 \rangle$ . У той же час точкова група зовнішньої симетрії тензора гірації -  $\bar{4}2m$ . Звідси випливає, що осі симетрії 2-го порядку вказівної поверхні тензора гірації зміщені відносно кристалографічних осей (рис. 4.3).

Величина питомого обертання при поширенні світла в довільному напрямку описується виразом:

$$\rho = \pm \left[ g_{11}(l_1^2 - l_2^2) + 2g_{12}l_1l_2 \right] \frac{\pi}{\lambda n}. \quad (4.9)$$

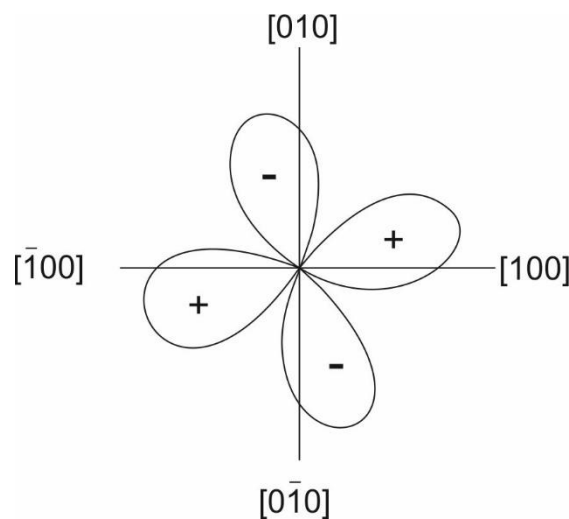


Рис. 4.3. Перетин площиною  $(001)$  поверхні гірації кристала симетрії  $\bar{4}$  ( $\text{CdGa}_2\text{S}_4$ ).

Записавши напрямні косинуси  $l_1$  і  $l_2$  через кути  $\psi$  і  $\theta$ , матимемо

$$\rho = \pm \frac{\pi}{\lambda n} \left[ g_{11} \cos 2\Psi + 2g_{12} \sin 2\Psi \right] \cos^2 \theta. \quad (4.10)$$

З таблиці 4.1 видно, що одному й тому ж класу симетрії оптичної активності може відповідати кілька класів симетрії її дисперсії. При симетрії оптичної активності  $\bar{4}2m$  розрізняють три класи симетрії її дисперсії:  $m$ ,  $\bar{4}$  і  $\bar{4}2m$ . У кристалів класів  $\bar{4}2m$  і  $m$  власні вектори жорстко пов'язані з кристалографічними осями. У кристалів класу  $\bar{4}$  закріплений лише один власний вектор, що відповідає нульовому власному значенню. Тому при зміні довжини світлової хвилі змінюються не тільки розміри вказівної поверхні тензора гірації, але й орієнтація її щодо осей  $[100]$  і  $[010]$  кристала.

Використані в проведених дослідженнях монокристали  $CdGa_2S_4$  отримані методом Бріджмена і володіли ІТ на довжині хвилі  $4907 \text{ \AA}$ . Зразки у вигляді плоскопаралельних пластин, вирізаних вздовж оптичної осі, мали товщину  $5,14 \pm 0,01 \text{ мм}$  в напрямках  $[100]$  і  $[010]$ .

З (3.9) випливає, що в напрямках  $[100]$  і  $[010]$  питома обертання дорівнює  $\pm g_{11}\pi/\lambda n$ , а в напрямку  $[110]$  -  $\pm g_{12}\pi/\lambda n$ . Оскільки світло, що пройшло через кристал, залишається лінійно поляризованим в ІТ  $[76,170]$ , методом повного гасіння вдається визначити питома обертання площини поляризації світла з довжиною хвилі  $\lambda_0$ , що поширюється в напрямках  $[100]$  і  $[110]$ , і розрахувати значення компонент  $g_{11}$  і  $g_{12}$ . Отримані значення при  $\lambda_0 = 4907 \text{ \AA}$  становлять:  $\rho_{[100]} = 13,11 \text{ град/мм}$ ,  $\rho_{[110]} = 8,60 \text{ град/мм}$ ,  $g_{11} = 0,90 \cdot 10^{-4}$ ,  $g_{12} = 0,59 \cdot 10^{-4}$ . Ці значення добре узгоджуються з даними роботи  $[168]$ , якщо врахувати, що ІТ в  $[4.50]$  спостерігалася при  $\lambda_0 = 4872 \text{ \AA}$ . Відповідно до  $[4.50]$   $\rho(\lambda_0) = 0$  в напрямку, що становить кут  $61^\circ 50'$  з віссю  $[100]$  або  $[010]$  і

максимальне при куті  $\psi = 16,9^\circ$ . Отже, в кристалі  $\text{CdGa}_2\text{S}_4$  є дві взаємно перпендикулярні площини, утворені оптичною віссю і напрямками  $\psi = -28^\circ 10'$  і  $\psi = -61^\circ 50'$ , при поширенні випромінювання ( $\lambda_0 = 4907 \text{ \AA}$ ) в яких оптична активність не проявляється. У суміжних двограних кутах, утворених цими площинами, знаки кутів повороту площини поляризації будуть різними. Величина питомого обертання визначається циркулярним двопронезаломленням  $\delta n(\lambda)$  кристала і пов'язана з ним співвідношенням  $\rho(\lambda) = \pi \cdot \delta n / \lambda$ .

В точці  $4907 \text{ \AA}$  значення  $\delta n(\lambda_0)$  становить  $3,6 \cdot 10^{-5}$  і  $2,3 \cdot 10^{-5}$  при поширенні випромінювання вздовж  $[100]$  і  $[110]$  відповідно. Воно на два порядки менше лінійного  $\Delta n$ . Круговий дихроїзм в ІТ дорівнює нулю і змінює знак при переході через неї. Далі, використовуючи зв'язок циркулярного двозаломлення з оптичною активністю

$$\delta n = \delta_{123} \frac{\omega}{c} n_{00}^4,$$

де  $\delta n$  – циркулярне двозаломлення;  $\delta_{123}$  – компонента тензора  $\delta_{ijl}$ , що описує просторову дисперсію першого порядку в розкладанні тензора діелектричної непроникності за степенями хвильового вектора  $\vec{k}$ ;  $n_{00} = \frac{n_o + n_e}{2}$ , отримуємо

$$\rho = \frac{\omega^2}{2c^2} \delta_{123} n_{00}^4, \quad (4.11)$$

звідки знаходимо значення компоненти  $\delta_{123}$  тензора третього рангу, що описує просторову дисперсію першого порядку в гіротропних кристалах. Для  $\lambda_0 = 4907 \text{ \AA}$  воно становить  $7,0 \cdot 10^{-12} \text{ см}$  і  $4,6 \cdot 10^{-12} \text{ см}$  в напрямках  $[100]$  і  $[110]$  відповідно. Дослідження дисперсії



компонент  $g_{11}$  і  $g_{12}$  кристала  $CdGa_2S_4$  здійснювалося описаним вище методом в спектральній області 0,45 ... 0,7 мкм при  $T = 300$  К. Отримані результати представлені на рис.4.4, а. Там же наведені дисперсійні криві  $\rho_{[100]}$  і  $\rho_{[110]}$  (рис.4.4, б).

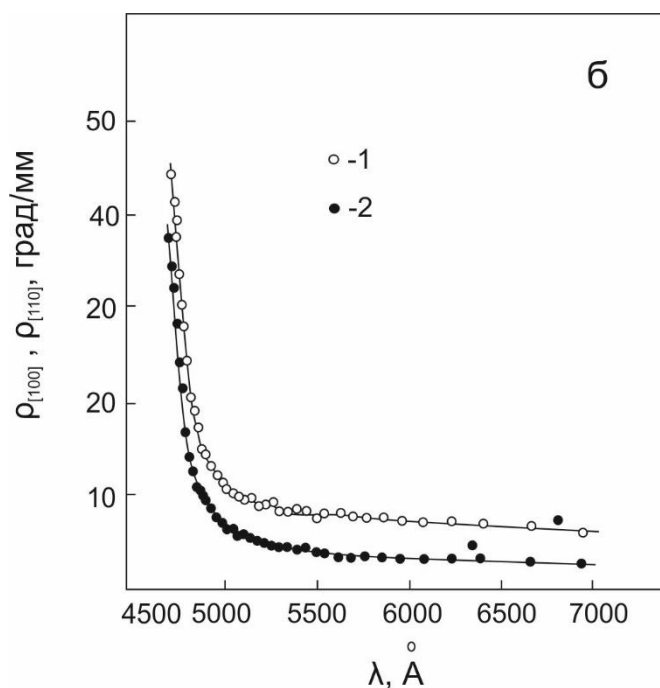
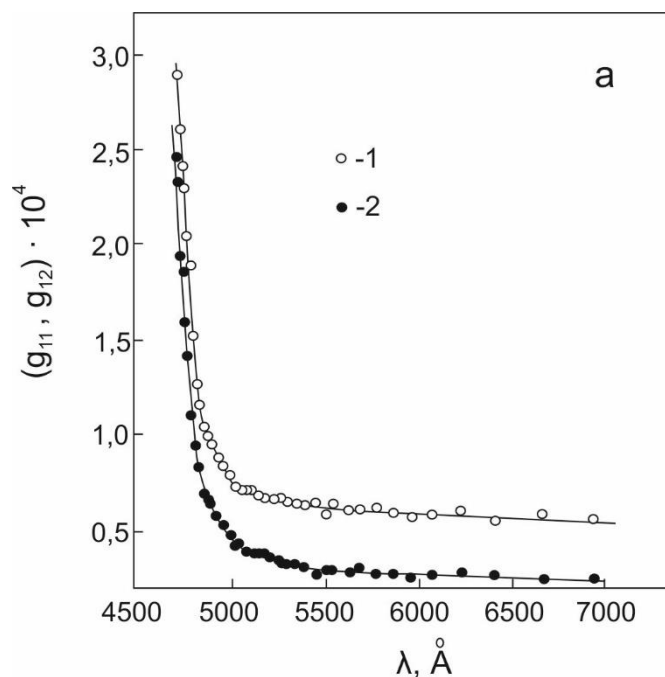


Рис. 4.4. Дисперсія компонент  $g_{11}$  і  $g_{12}$  тензора гірації (а) і питомого обертання площини поляризації в напрямках  $[100]$  і  $[110]$  (б) кристала  $CdGa_2S_4$ : 1 -  $g_{11}$ ;  $\rho_{[100]}$ , 2 -  $g_{12}$ ;  $\rho_{[110]}$

Виконані вимірювання дозволяють визначити і дисперсію лінійного двоприменезаломлення. Дійсно, користуючись умовою максимуму інтерференційної картини (4.5), маємо

$$\Delta n = \left\{ \left[ \frac{\left( \frac{1}{2} + N_m \right) \lambda_m}{d} \right]^2 - \left( \frac{G}{\bar{n}} \right)^2 \right\}^{1/2}. \quad (4.12)$$

В якості ілюстрації можливостей методу на рис. 4.5 наведена розрахована за (4.12) спектральна залежність  $\Delta n(\lambda)$ . Вона добре узгоджується з експериментальними даними, отриманими методом інтерференції поляризованих променів.

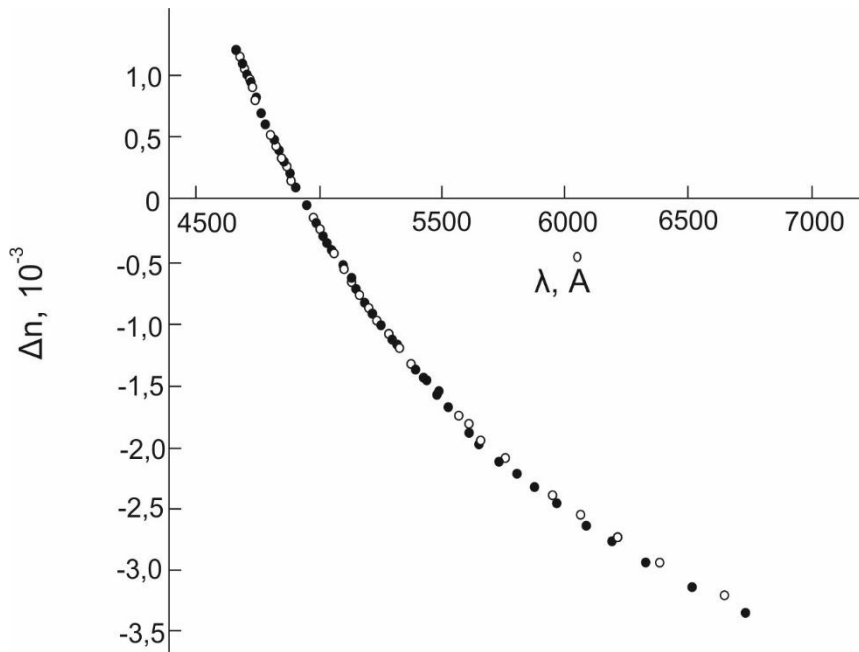


Рис. 4.5. Дисперсія двопронезаломлення кристала  $\text{CdGa}_2\text{S}_4$ :  
 ○ – розраховані значення; ● - експериментальні дані.

Знаючи дисперсію  $\rho(\lambda)$  в напрямках  $[100]$  і  $[110]$ , можна в тих же напрямках визначити дисперсію циркулярного двопронезаломлення  $\text{CdGa}_2\text{S}_4$  (рис.4.6,а), а також, скориставшись (4.11), спектральну залежність компоненти  $\delta_{123}$  (рис.4.6,б).

В спектральній області далеко від краю поглинання величина  $\delta_{123}$  не залежить від  $\lambda$  і проявляє сильну дисперсію з наближенням до краю власного поглинання. Вона практично співпадає з бездисперсійним параметром  $\xi$ , запропонованим в [4.45] для опису оптичної активності кристалів.

Інтерпретація гіротропії  $\text{CdGa}_2\text{S}_4$ , повинна виходити з аналізу зонної структури. Зауважимо, що на даний час відсутня повна теорія для напівпровідникових кристалів, оскільки висновки занадто сильно залежать від кількості і конкретної структури зон та їх відносного розташування [4.2]. Проте теорія гіротропії, запропонована в [4.51], яка виходить з виразів для діелектричної

проникності і тензора  $\mathcal{V}_{ijk}$ , отриманих в [4.52, 4.53], призводить до висновку, що основну роль відіграють тільки ті з лінійних членів, які пов'язані з міжзонними переходами. Вони, власне, і визначають спектральну залежність  $\rho(\lambda)$  поблизу краю фундаментального поглинання. До такого ж висновку приводить і теорія, запропонована в [4.54].

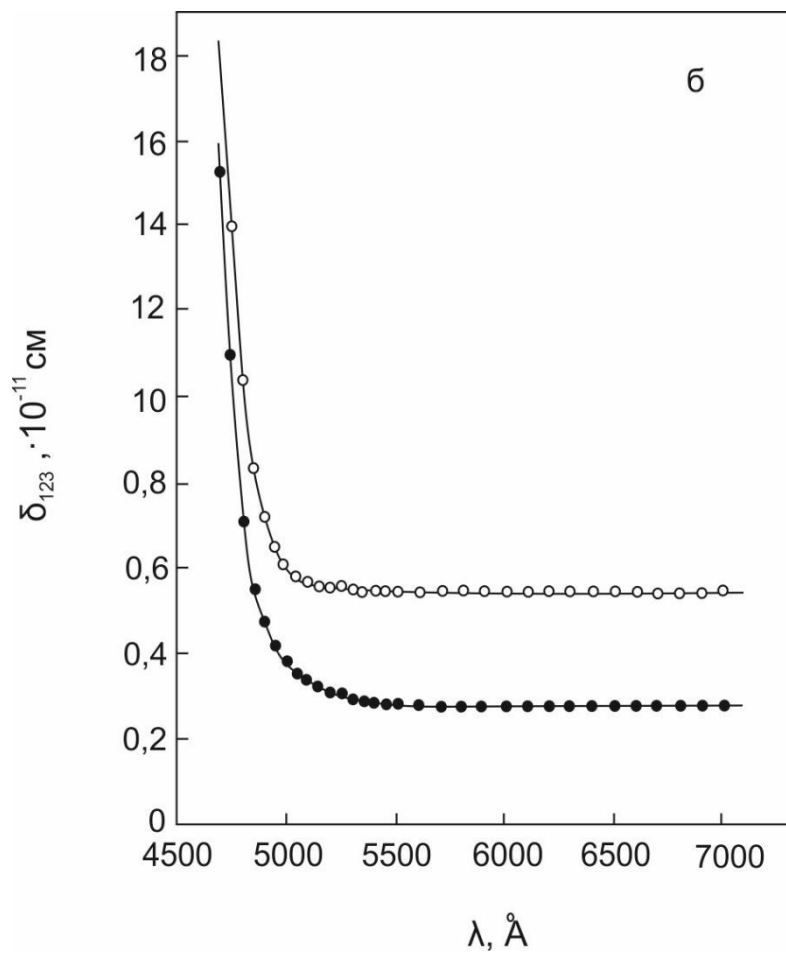
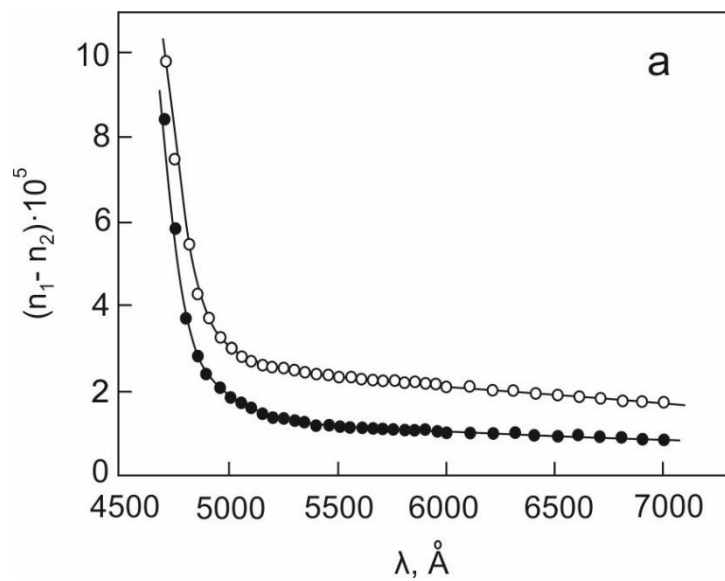


Рис. 4.6. Дисперсія циркулярного двопронезаломлення (а) і компоненти  $\delta_{123}$  (б) кристала  $\text{CdGa}_2\text{S}_4$  в напрямках  $[100]$  (світлі точки) і  $[110]$  (темні точки)

Криві оптичного обертання  $\text{CdGa}_2\text{S}_4$  є плавними і ніяких аномалій в досліджуваній області спектра не виявляють. З наближенням до краю поглинання спостерігається різке зростання кривих  $\rho(\lambda)$ . Остання обставина свідчить про те, що обертання тіогалата кадмію пов'язане в основному з прямими міжзонними переходами. Дійсно, емпірична апроксимація кривих  $\rho(\lambda)$  формулами типу Друде дає хороший опис експериментальних результатів і визначає енергію міжзонних переходів, відповідальних за виникнення гіротропії в  $\text{CdGa}_2\text{S}_4$ . Якщо світло поширюється в напрямку  $[100]$ , реалізуються переходи з енергією 3,50 еВ, вздовж напрямку  $[110]$  мають місце переходи з енергією 3,42 еВ. Отримані значення добре узгоджуються з мінімальною шириною забороненої зони  $E_g = 3,44$  еВ [4.55,4.57-4.60]. Таким чином, основний внесок в оптичну активність  $\text{CdGa}_2\text{S}_4$  дають прямі міжзонні переходи  $\Gamma_3 \rightarrow \Gamma_1$ . Не виключений внесок в гіротропію і інших електронних переходів, локалізованих в глибині смуги власного поглинання, проте вони слабо впливають на хід дисперсії обертання в досліджуваній області спектра. Криві спектральної залежності  $\rho(\lambda)$  в напрямках  $[100]$  і  $[110]$  дозволяють розрахувати дисперсію вказівної поверхні тензора гірації  $\text{CdGa}_2\text{S}_4$ , тобто залежність орієнтації цієї поверхні відносно кристалографічних осей від довжини хвилі падаючого випромінювання. Виявляється, що з ростом  $\lambda$  відбувається поворот власних осей тензора гірації у напрямку до осей кристала, тобто зменшується кут між віссю  $[100]$  і напрямком максимального оптичного обертання (рис.4.3). На рис.4.6 представлена залежність від  $\lambda$  кута  $\varphi$  між напрямком нульового обертання і напрямком  $[100]$ . Вона характеризується різким зростанням  $\varphi$  в області коротких довжин хвиль і приблизно постійним значенням в довгохвильовій області спектра.

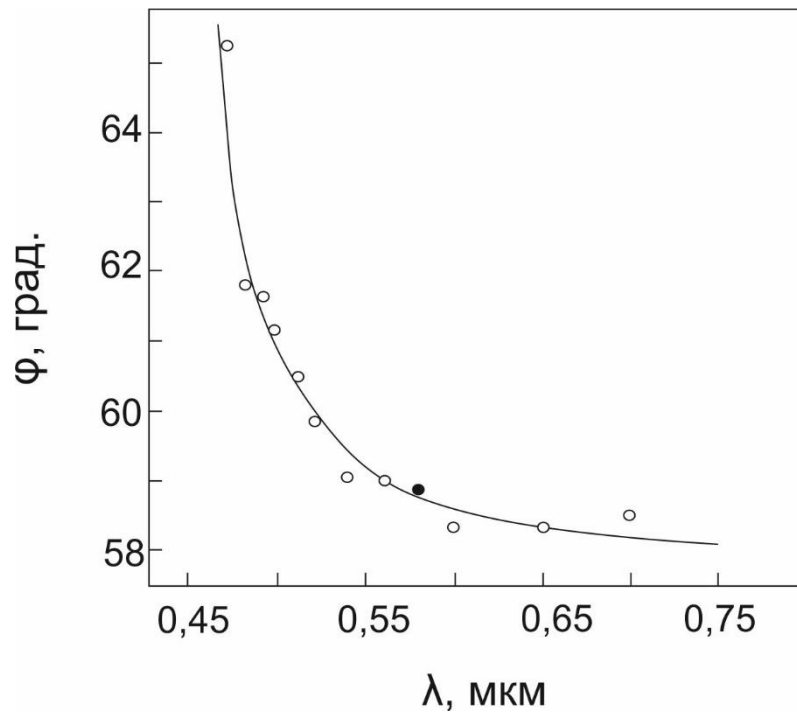


Рис. 4.6. Дисперсія орієнтації вказівної поверхні тензора гірації кристала  $\text{CdGa}_2\text{S}_4$  в площині (001):  $\phi$  - кут між [100] і напрямком, в якому оптична активність відсутня

Зазначимо, що в кристалах  $\text{CdGa}_2\text{S}_4$  зі структурою дефектного халькопірита, що характеризуються тим же параметром  $\tau = 0,20$ , що і  $\text{AgGaS}_2$ , величина  $\rho$  більш ніж на порядок менше. Вкажемо в зв'язку з цим, що особливістю структури  $\text{CdGa}_2\text{S}_4$ , є наявність впорядкованої послідовності вакансій Cd, число яких, що припадає на елементарну комірку, дорівнює двом. Тетраedr  $\text{CA}_2\text{B}_2$  приймає вигляду  $\text{SCd}\square\text{Ga}_2$ , де  $\square$  - вакансія. Спіральна структура зберігається, проте зв'язок між ланцюжками послаблюється внаслідок дефектності структури, послаблюється вона і між тетраедрами в спіралях. Цим і пояснюється мале значення оптичного обертання в  $\text{CdGa}_2\text{S}_4$ . Крім того, внаслідок наявності вакансій кожний аніон утворює тепер зв'язки тільки з трьома катіонами. Урівноваження сил, що діють на аніон, викликає його зміщення не тільки вздовж осі  $x$ , але і вздовж осей  $y$  і  $z$ . Це призводить до повороту осей спіралей в площині (001) на деякий кут відносно напрямків [100] і [010], що

узгоджується з орієнтацією перетину вказівної поверхні тензора гірації кристалів симетрії  $\bar{4}$  площиною (001) відносно кристалографічних осей. У той же час, як випливає з кристалографічних даних, тетраedr  $\text{SCd}\square\text{Ga}_2$  менш деформований, ніж  $\text{SAg}_2\text{Ga}_2$ . Тому дисперсія  $dp/d\lambda$  питомого обертання в  $\text{CdGa}_2\text{S}_4$  поблизу краю власного поглинання менше, ніж в кристалі  $\text{AgGaS}_2$ . Очевидно, кут зсуву осей тензора гірації в площині (001) не є сталим у межах даного класу сполук і залежить як від типу атомів, що утворюють кристал, так і від кількості вакансій.

Виходячи з розглянутої моделі можна очікувати, що введення в кристалічну решітку дефектних халькопіритів домішок, які локалізуються на вакантних місцях, призведе до зростання величини питомого обертання і зміни  $dp/d\lambda$  в околі краю поглинання.

#### 4.5. Гіротропія кристалів із структурою кордероїту

Оптична активність кристалів  $\text{Hg}_3\text{X}_2\text{G}_2$  досліджувалась в паралельному пучку методом повного гасіння. Кристали для вимірювань виготовлялись у вигляді орієнтованих плоско-паралельних пластинок різної товщини. Орієнтація кристалів здійснювалась за площинами  $\{100\}$  і  $\{110\}$ . Попередні дослідження анізотропії оптичної активності за різними напрямками на фіксованих довжинах хвиль показали її відсутність. Це свідчить про відсутність внутрішніх напруг в кристалах, що приводять до індукованого подвійного заломлення і які ускладнюють дослідження гіротропії кристалів.

На рис. 4.7 (криві 1) представлені результати вимірювання дисперсії питомого обертання кристалів  $\text{Hg}_3\text{Te}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{Hg}_3\text{Te}_2\text{Br}_2$ ,  $\text{Hg}_3\text{Se}_2\text{Cl}_2$  при кімнатній температурі. На довжині хвилі  $\lambda = 0.5$  мкм питома обертання даних сполук складає 379,9, 351,8 і 99,7 град/мм відповідно. Причому  $\text{Hg}_3\text{Te}_2\text{Cl}_2$  виявився право-обертаючим, а  $\text{Hg}_3\text{Te}_2\text{Br}_2$  та  $\text{Hg}_3\text{Se}_2\text{Cl}_2$  – ліво-обертаючими.



Автори [4.61] показали, що знак оптичного обертання в ряді ізоморфних сполук може змінюватися при достатньо великих міграціях атомів в процесі ізоморфного заміщення. Так, при заміщенні в  $\text{NaClO}_3$  хлору бромом атом натрію зсувається на  $0.36 \times 10^{-10} \text{ м}$  до атому бромову, а при заміщенні в  $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$  германію кремнієм інші атоми мігрують на більш ніж  $0.025 \times 10^{-10} \text{ м}$ . В результаті германат і силікат вісмуту обертають площину поляризації в один бік, а хлорат і бромат натрію в протилежний.

Як видно з таблиці 1.6, координати всіх трьох сортів атомів досліджуваних сполук  $\text{Hg}_3\text{Se}_2\text{Cl}_2$  та  $\text{Hg}_3\text{Te}_2\text{Br}_2$  дуже близькі але значно відрізняються від координат в  $\text{Hg}_3\text{Te}_2\text{Cl}_2$  що може бути причиною різного знака обертання площини поляризації світла в даних кристалах.

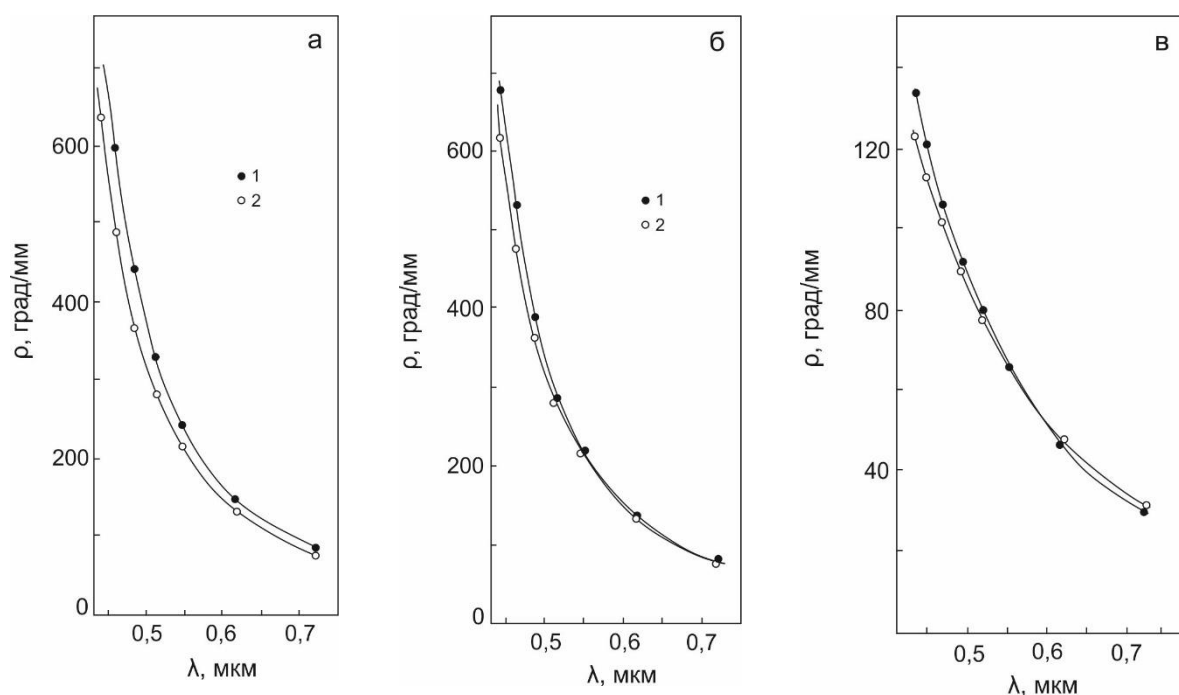


Рис. 4.8. Дисперсія питомого обертання  $\text{Hg}_3\text{Te}_2\text{Cl}_2$ (а) і  $\text{Hg}_3\text{Te}_2\text{Br}_2$ (б) і  $\text{Hg}_3\text{Se}_2\text{Cl}_2$ (в) при  $T = 300 \text{ К}$  (1) і  $77\text{К}$  (2).

З іншого боку, оскільки кристали халькогенідів ртуті відносяться до енантіоморфного класу симетрії  $I23$ , то різницю знаків обертання в них можна пояснити тим, що вимірювання були проведені на кристалах різної форми: правої і лівої.

Деякі автори [4.62, 4.63] вважають що сила обертання і його знак визначаються специфікою взаємодії атомів в структурі матеріалу, що володіє десиметричними елементами, зокрема спіральними ланцюгами атомів. Так А. Белогуров та інші [4.63] описують гіротропні властивості кристалів «просторово рознесеними правими і лівими спіральними утвореннями». На їх думку всі гіротропні кристали характеризуються гвинтовидно-ланцюговою структурою, а ланцюги розташовані вздовж осі  $Z_1$ . При завжди частково іонному хімічному зв'язку ланцюги несуть додатні або від'ємні електростатичні заряди, поле яких і є причиною активності кристалів. При цьому атоми в структурі розташовані по висхідним або низхідним подвійним спіралям тобто по правому або лівому однокроковому на комірку (кіновар, кварц) або багатокроковому гвинту. Спіралі складаються із ланцюгів аніонів і ланцюгів катіонів. Відстань між «додатними» і «від'ємними» ланцюгами в спіралі і між самими спіралями різна і залежить від природи речовин. Подвійні спіралі можуть бути всі правими або лівими, як у середньо-симетричних кристалах. В цьому випадку активний кристал, будучи правим або лівим, повертає площину поляризації відповідно вправо або вліво. Але ці подвійні спіралі мають протилежні напрямки. Тому, оскільки ланцюги подвійних спіралей несуть протилежні заряди, вони володіють певним електричним полем з відповідною енергією і потенціалом, в залежності від значення яких кристал відхиляє площину поляризації променя в той чи інший бік.

Сказане передбачає наявність в структурі халькогалогенідів ртуті деякої групи атомів, яка виступає в якості оптично активного хромофора. Дійсно, в структурі халькогалогенідів ртуті абсолютно

чітко можна виділити октаедри  $HgB_2^VI C_4^{VII}$ , які утворюють спіральні ланцюжки з потрійною гвинтовою віссю в напрямках  $\langle 111 \rangle$  елементарного куба (рис. 4.8).

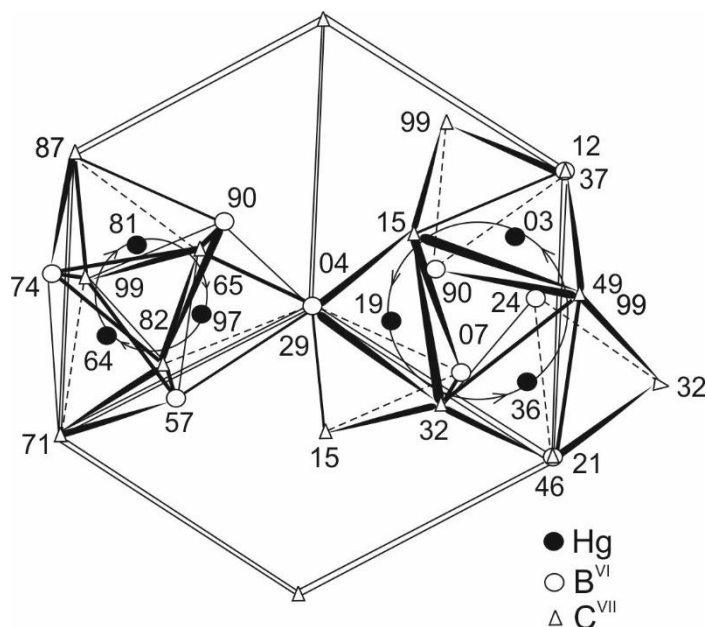


Рис.4.8. Проекція кристалічної структури  $HgB_2^VI C_4^{VII}$  (комірка в гексагональному аспекті) на площину (0001).

Виділено спіралі координаційних октаедрів  $HgB_2^VI C_4^{VII}$  для кристала  $Hg_3Te_2Cl_2$ .

Характерно, однак, що є дві сукупності спіралей октаедрів, які відрізняються як радіусом спіралей, так і напрямом їх закручування. Вони розташовані поруч, орієнтовані в одному напрямку і послідовно чергуються, причому спіраль, що закручується проти годинникової стрілки, має більший радіус. Крок обох спіралей однаковий. Уздовж напрямків  $\langle 111 \rangle$  є по три спіралі кожного типу. При розгляді кристалів в ряді  $Hg_3Te_2Cl_2 \rightarrow Hg_3Te_2Br_2 \rightarrow Hg_3Se_2Cl_2$

радіуси спіралей зростають, причому, якщо в  $Hg_3Te_2Cl_2$  спіралі знаходяться на деякій відстані одна від одної, то в  $Hg_3Te_2Br_2$  і  $Hg_3Se_2Cl_2$  - перекриваються на 0,06 і 0,17 Å відповідно. Зростаюча в результаті цього взаємодія спіралей протилежного напрямку є, очевидно, причиною спостережуваної зміни знака обертання. З аналізу наших даних випливає, що знак обертання обумовлений сильним впливом атомів  $B^{VI}$  і  $C^{VII}$  на симетрію локального кристалічного поля і в кінцевому рахунку на поляризованість середовища.

Другим важливим чинником, що визначає гіротропію халькогалогенідів ртуті, є ступінь деформації октаедрів  $HgB_2^{VI}C_4^{VII}$  в структурі. Місцева група їх симетрії -  $C_1$ , тому перехід атомів октаедра в будь-який із збуджених станів дає внесок в гіротропію. Звідси випливає, що прямі крайові міжзонні переходи в кристалах  $HgB_2^{VI}C_2^{VII}$  локалізовані на структурному комплексі  $HgB_2^{VI}C_4^{VII}$ . Оскільки концентрація цих комплексів в досліджуваних кристалах одна і та ж, то саме ступінь деформації комплексу внутрішнім кристалічним полем буде визначати силу обертання переходу і величину оптичної активності сполуки [4.64]. Чим більша деформація, тим більша величина питомого обертання. Розраховані нами по даним [4.65] структурні параметри кристалів  $Hg_3B_2^{VI}C_2^{VII}$  показали, що найбільш деформованим є октаедр в  $Hg_3Te_2Cl_2$ , найменш - у  $Hg_3Se_2Cl_2$ , що повністю узгоджується з результатами вимірювань  $\rho(\lambda)$ . Визначальну роль при цьому, очевидно, відіграє кут  $C^{VII} - Hg - C^{VII}$  (118,89; 113,95 і 111,21 град для  $Hg_3Te_2Cl_2$ ,  $Hg_3Te_2Br_2$  і  $Hg_3Se_2Cl_2$  відповідно), оскільки усереднення по

чотирьох кутах  $B^{VI} - Hg - C^{VII}$  призводить у всіх сполуках до одного значення, причому заміна атому халькогена, призводячи до більш значних варіацій кута  $C^{VII} - Hg - C^{VII}$ , сильніше позначається на значенні оптичної активності, ніж заміна атома галогену. Це необхідно враховувати при цілеспрямованій зміні величини питомого обертання халькогалогенідів ртуті.

Таким чином, гіротропія кристалів халькогалогенідів ртуті носить молекулярний характер і пов'язана з вимушеною асиметризацією хромофора  $HgB_2^{VI}C_4^{VII}$ , яка визначається просторовою групою кристала.

Подібність ходу кривих  $\rho(\lambda)$  при  $T = 300$  і  $77$  К для всіх кристалів (рис. 4.7), мала величина температурної зміни величини  $\rho(\lambda)$  свідчать про незначну чутливість ступеня деформації октаедра  $HgB_2^{VI}C_4^{VII}$ , а отже і поляризованості кристала, до зміни його температури. Це узгоджується з даними експериментальних досліджень спектрів комбінаційного розсіювання світла в кристалах  $Hg_3Te_2Cl_2$  [4.37].

Для оптично ізотропних кристалів класу I23 відмінні від нуля компоненти тензора гірації  $g_{11}=g_{22}=g_{33}=g$ . [79]. Тоді з (4.8) випливає, що при поширенні світла в будь-якому кристалографічному напрямку кристалу  $Hg_3Te_2Cl_2$ :

$$g = \frac{\rho \lambda n}{\pi}$$

Для кристалів  $Hg_3Te_2Cl_2$  при  $\lambda = 0.5$  мкм ( $n = 2.93$ ) і температурі  $T = 300$ К значення компоненти тензора гірації  $g = 30.9 \times 10^{-4}$ .

#### 4.6. Край поглинання кристалів $\text{Hg}_3\text{Te}_2\text{Cl}_2$

З метою з'ясування характеру міжзонних переходів, відповідальних за виникнення гіротропії в кристалах  $\text{Hg}_3\text{Te}_2\text{Cl}_2$  були проведені дослідження довгохвильового краю власного поглинання даної сполуки при 295К [4.58].

Край фундаментального поглинання в напівпровідниках відповідає порогу електронних переходів, вивчення якого може дати інформацію про електронні стани поблизу екстремумів зон. Найбільш простий спосіб вивчення краю поглинання полягає у вимірюванні спектральної прозорості досліджуваного зразка, за якою розраховується коефіцієнт поглинання  $\alpha$ . Аналізуючи спектральну залежність коефіцієнта поглинання, можна встановити тип переходів (прямі і непрямі) і визначити ширину забороненої зони кристала.

Для знаходження коефіцієнта поглинання  $\alpha$  використовували описану відому методику двох товщин. Зразки виготовлялися таким чином, щоб відношення двох послідовних товщин становило 2.5...

3.0, оскільки в цьому випадку відносна похибка  $\delta\alpha = \frac{\Delta\alpha}{\alpha}$  визначення  $\alpha$  мінімальна і становить 6-7% [4.59]. Вимірювання проводились на пластинах наступних товщин: 4.000, 1.439, 0.566, 0.198, 0.068 і 0.022 мм. Це дозволило перекрити область зміни  $\alpha$  від 1 до  $2.4 \cdot 10^3 \text{ см}^{-1}$ . Виділений енергетичний інтервал не перевищує  $8 \cdot 10^{-4} \text{ eV}$ .

Отримана залежність  $\alpha = f(h\nu)$  приведена на рис.4.9. У довгохвильовій області, де поглинання не перевищує  $60 \text{ см}^{-1}$ , коефіцієнт поглинання слабо змінюється з енергією фотона, обумовлюючи затягнутий хвіст поглинання в області малих значень  $\alpha$ . При енергії  $\sim 2.49 \text{ eV}$  спостерігається невеликий поріг поглинання, який більш чітко проявляється в залежності  $\alpha^{1/2} = f(h\nu)$  (рис.4.10). Походження цієї особливості пов'язано, очевидно, з

наявністю домішок, які утворюють широкий акцепторний рівень поблизу вершини валентної зони або донорний рівень поблизу дна зони провідності. Переходи з домішкових рівнів у зону провідності або з валентної зони на донорні рівні утворюють суцільний спектр поглинання, приводячи до істотного розмиття довгохвильового краю поглинання. Високоенергетичне порогове значення домішкового поглинання якраз і визначає спектральне положення особливості, що спостерігається. Річке зростання кривої поглинання в області енергій, де  $\alpha > 2 \cdot 10^2 \text{ см}^{-1}$ , дає підстави стверджувати, що тут мають місце прямі дозволені переходи.

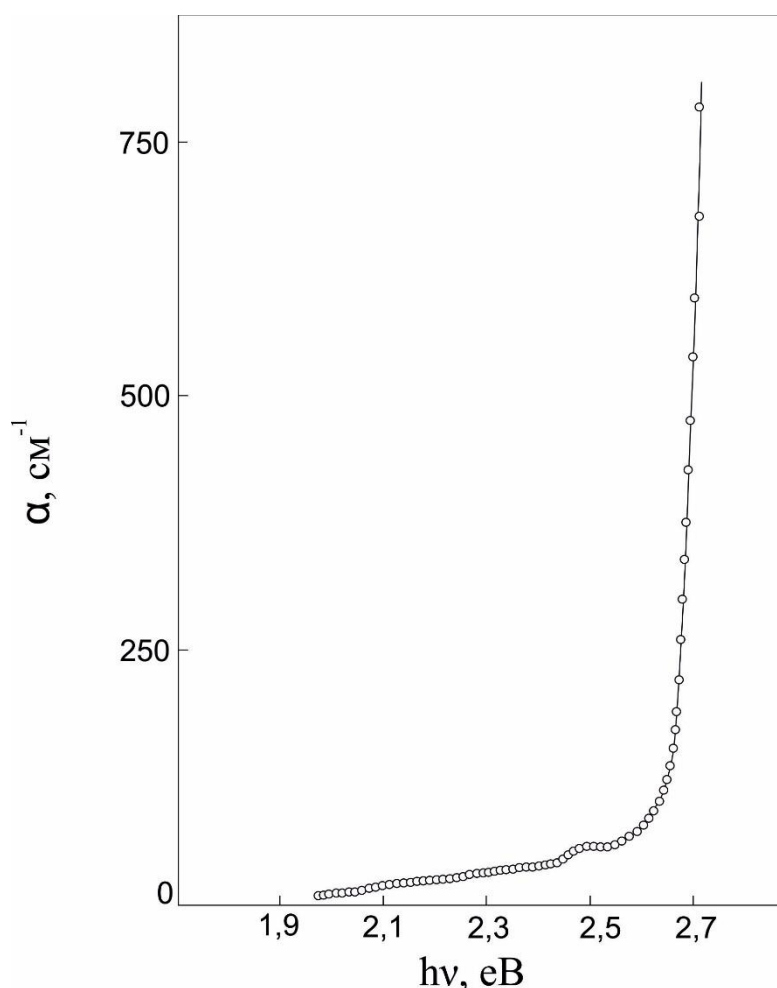


Рис.4.9. Спектр крайового поглинання кристала  $\text{Hg}_3\text{Te}_2\text{Cl}_2$

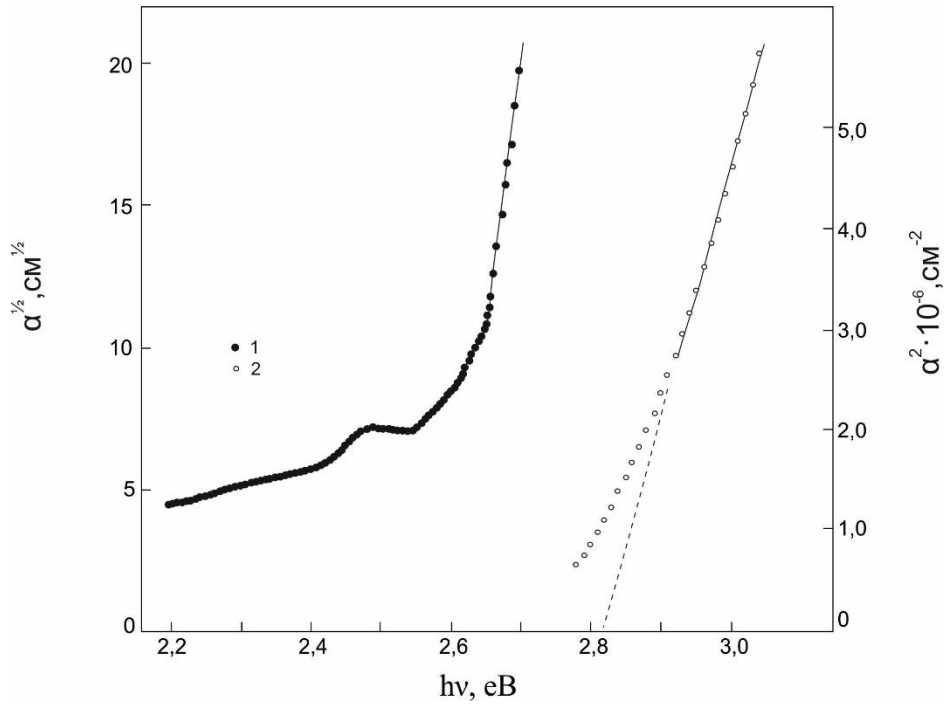


Рис.4.10. Залежність  $\alpha^{1/2}(1)$  і  $\alpha^2(2)$  від енергії фотона для кристалаа  $Hg_3Te_2Cl_2$

Переважаючий механізм міжзонних переходів, відповідальних за форму кривої крайового поглинання  $Hg_3Te_2Cl_2$ , визначався за через аналіз залежності  $\alpha = f(h\nu)$  за допомогою співвідношень виду  $\alpha \sim (h\nu - E_g)^n$ , де  $n = 1/2$  і 2 для прямих і непрямих дозволених переходів відповідно,  $E_g$  - ширина забороненої зони. При цьому встановлено наявність як прямих, так і непрямих оптичних переходів. Відповідно до теорії міжзонних переходів [4.66], коефіцієнт поглинання при непрямих переходах может бути представлений як

$$\alpha(h\nu) = \alpha_a(h\nu) + \alpha_e(h\nu), \quad (4.13)$$



де  $\alpha_a(h\nu)$  описує переходи при енергіях фотона  $h\nu > E_g^{непр.} - E_\phi$  ( $E_\phi$  - енергія фонона), пов'язані з поглинанням фононів, а  $\alpha_e(h\nu)$  - переходи, пов'язані з випромінюванням фононів в інтервалі енергій  $h\nu > E_g^{непр.} + E_\phi$ .

. У зв'язку з цим на залежності  $\alpha^{1/2} = f(h\nu)$  повинен спостерігатися ряд зламів, енергетичне положення яких визначає ширину забороненої зони для непрямих переходів і енергію фонона. Складність полягає в правильному виборі основної ділянки непрямих переходів, в межах якої  $(h\nu)_a \leq h\nu \leq (h\nu)_e$  і  $(h\nu)_e - (h\nu)_a = 2E_\phi$ . Для кристала  $Hg_3Te_2Cl_2$  при значеннях  $\alpha < 200 \text{ см}^{-1}$  на кривій  $\alpha^{1/2} = f(h\nu)$  спостерігаються три зломи (рис.11). Злом при 2.61 еВ природно пов'язати з переходами з поглинанням фонона. Тоді злом при 2.655 еВ обумовлений непрямими переходами з випромінюванням того ж самого фонона. Розраховані значення ширини забороненої зони для непрямих переходів і енергії фонона, який бере участь в них, становлять 2.632 і 0.022 відповідно. Представлена інтерпретація і вибір основної ділянки є цілком допустимим, так як саме з довгохвильового боку в перехід включаються фонони з великою енергією. Поглинання ж з випромінюванням фононів починається з випромінювання низькоенергетичних фононів. Якщо врахувати, що спектр однофононного поглинання кристала охоплює інтервал частот 0-200  $\text{см}^{-1}$ , то зазначений вибір основної ділянки виявляється єдиною можливим. Звідси можна зробити висновок, що непрямі переходи в даному кристалі відбуваються за участю фононів тільки одного типу. Відносно велика частота (181  $\text{см}^{-1}$ ) дозволяє вважати, що цей фонон - оптичний. В іншому випадку, тобто якщо процес поглинання йде за участю акустичного фонона, для пояснення його енергії необхідно припустити, що мінімум зони провідності  $Hg_3Te_2Cl_2$  суттєво зміщений в  $\vec{k}$  - просторі щодо точки локалізації вершини валентної зони.

При значеннях  $\alpha > 200 \text{ см}^{-1}$  форма кривої поглинання добре описується виразом, характерним для прямих переходів без урахування

кулонівської взаємодії між електроном і діркою (рис.4.11). Екстраполяція лінійної ділянки залежності  $\alpha^2 = f(h\nu)$  до значення  $\alpha = 0$  дає значення ширини забороненої зони непрямих переходів, що дорівнює 2.820 еВ. Зауважимо, що апроксимація кривої дисперсії питомого обертання площини поляризації світла, що поширюється через кристал  $Hg_3Te_2Cl_2$ , отриманої в [4.37], одночленною формулою Друде дає значення енергії міжзонного переходу, відповідального за оптичну активність в даному кристалі, що дорівнює 2.94 еВ. Воно добре узгоджується з прямою шириною забороненої зони досліджуваного кристала.

Таким чином, на підставі отриманих результатів модно зробити висновок, що в кристалах  $Hg_3Te_2Cl_2$  мають місце як непрямі, так і прямі оптичні переходи, а заборонена зона пов'язана з екстремумами зон, розташованими в різних точках зони Брілюена.

#### **4.7. Вплив температури на гіротропію кристалів халькогалогенідів ртуті.**

З метою з'ясування механізму виникнення гіротропії в халькогенідах ртуті було проведено дослідження впливу температури на значення і дисперсію обертальної здатності кристалів  $Hg_3Te_2Cl_2$ ,  $Hg_3Te_2Br_2$  та  $Hg_3Se_2Cl_2$ . Внаслідок кубічної симетрії тензора гірації вимірювання проводились на неорієнтованих кристалічних пластинах. Температурний діапазон вимірювань складав 77-300К. Для отримання даних в більш короткохвильовій області спектра, де вимірювання ускладнювалися через сильне крайове поглинання, товщина плоско-паралельних зразків варіювалася в межах 0.086-0.581 мм.

Криві дисперсії питомого обертання кристалів  $Hg_3Te_2Cl_2$ ,  $Hg_3Te_2Br_2$  та  $Hg_3Se_2Cl_2$ , отримані при температурах 300 та 77 К наведені на рис. 4.7. Вони є плавними і ніяких аномалій в досліджуваній області спектру не проявляють. Характерною

особливістю кристалу  $\text{Hg}_3\text{Se}_2\text{Cl}_2$  є перетин дисперсійних кривих  $\rho(\lambda)$  при різних температурах на певній довжині хвилі  $\lambda' \approx 5700 \text{ \AA}$ . Звертає на себе увагу зменшення значення  $\rho(\lambda)$  в ряді  $\text{Hg}_3\text{Te}_2\text{Cl}_2 \rightarrow \text{Hg}_3\text{Te}_2\text{Br}_2 \rightarrow \text{Hg}_3\text{Se}_2\text{Cl}_2$ , причому заміщення  $\text{Te} \rightarrow \text{Se}$  здійснює більш значний вплив, ніж заміна  $\text{Cl} \rightarrow \text{Br}$ . Цікавою особливістю є те, що незважаючи на однакову структурну організацію кристал  $\text{Hg}_3\text{Te}_2\text{Cl}_2$  виявився правообертаючим, а кристали  $\text{Hg}_3\text{Te}_2\text{Br}_2$  та  $\text{Hg}_3\text{Se}_2\text{Cl}_2$  – лівообертаючими.

Температурна залежність значення питомого обертання  $\rho$  кристалів для фіксованих довжин хвиль  $\lambda$  випромінювання наведена на рис. 4.11. Як видно, експериментальні точки добре апроксимуються прямими лініями, нахил яких до осі температур зростає зі зменшенням  $\lambda$ . Причому, якщо для кристалів  $\text{Hg}_3\text{Te}_2\text{Cl}_2$  і  $\text{Hg}_3\text{Te}_2\text{Br}_2$  величина  $\rho$  зростає зі зростанням температури у всьому досліджуваному спектральному інтервалі, то для  $\text{Hg}_3\text{Se}_2\text{Cl}_2$  є певна довжина хвилі  $\lambda'$  така, що при  $\lambda > \lambda'$  значення  $\rho$  зменшується із зростанням температури. Це довжина хвилі  $\lambda' \approx 5700 \text{ \AA}$ . Вона характеризується відсутністю температурної залежності  $\rho(\lambda')$ .

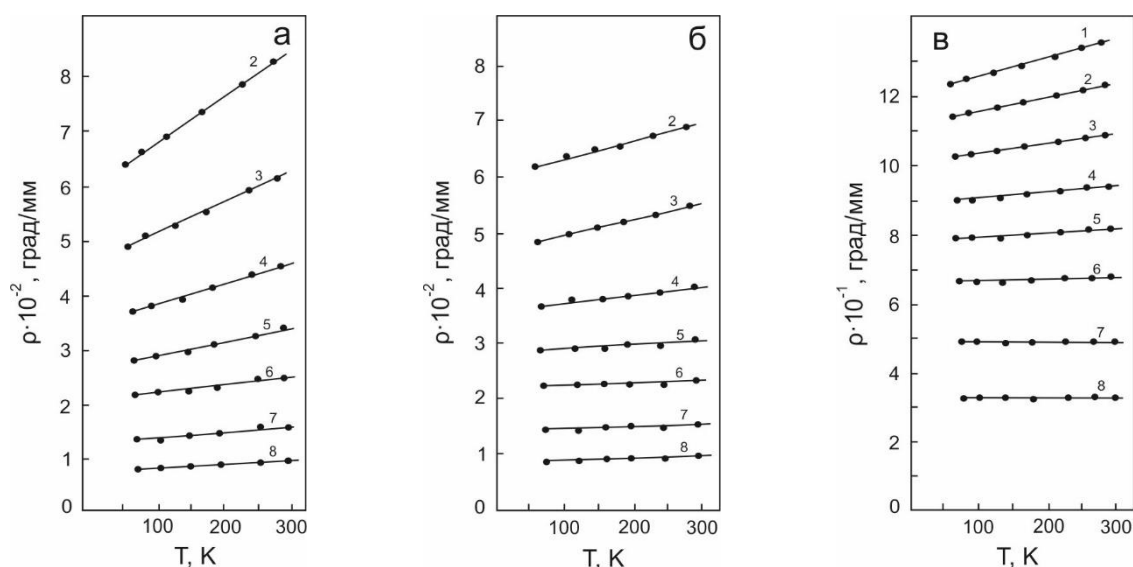


Рис.4.11. Температурна залежність питомого обертання  $\rho$  кристалів  $\text{Hg}_3\text{Se}_2\text{Cl}_2$  (а),  $\text{Hg}_3\text{Te}_2\text{Cl}_2$ (б) і  $\text{Hg}_3\text{Te}_2\text{Br}_2$  (в) на фіксованих довжинах хвиль  $\lambda$  (в  $\text{Å}$ ): 1 – 4311; 2 – 4456; 3 – 4653; 4 – 4882; 5 – 5151; 6 – 5492; 7 – 6166; 8 – 7213;

Тобто коефіцієнт  $\frac{d\rho}{dT}$  температурної зміни питомого обертання змінює знак при проходженні через  $\lambda'$  (рис.4.12).

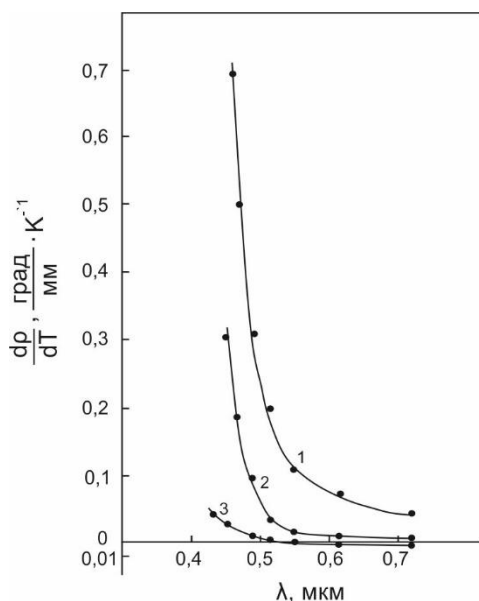


Рис. 4.12. Спектральна залежність коефіцієнта температурної зміни питомого обертання кристалів  $\text{Hg}_3\text{Te}_2\text{Cl}_2$  (1),  $\text{Hg}_3\text{Te}_2\text{Br}_2$ (2) і  $\text{Hg}_3\text{Se}_2\text{Cl}_2$  (3)

Інтерпретація гіротропії кристалів  $\text{Hg}_3\text{V}_2^{VI}\text{C}_2^{VII}$  повинна виходити з аналізу зонної структури. Експериментальні дослідження і теоретичні розрахунки останньої, на жаль, відсутні. Тим не менше подібність дисперсійних кривих вказує на однаковий механізм виникнення гіротропії в халькогалогенідах ртуті, а слабка залежність оптичної активності від температури свідчить, що основний вклад при цьому дають «внутрішньо-молекулярні» локалізовані взаємодії [4.67]. Такий висновок узгоджується з результатами тензорного розгляду гіротропії кристалів, що належать до класу симетрії  $T$  [4.68]. З іншого боку, проведений аналіз показує, що залежності  $\rho(\lambda)$  при різних  $T$  для всіх кристалів добре апроксимуються формулою типу Друде

$$\rho(\lambda) = \frac{k}{\lambda^2 - \lambda_0^2} \quad (4.14)$$

де  $\lambda_0$  – довжина хвилі характеристичної смуги поглинання, що дає внесок в обертання,  $k$  – стала, пропорційна силі обертання переходу.

Сказане вище підтверджує молекулярну природу походження оптичної активності в досліджуваних сполуках. Визначене при  $T=300\text{K}$  значення  $\lambda_0$  для  $\text{Hg}_3\text{Te}_2\text{Cl}_2$  складає  $4243\text{\AA}$ . Воно добре узгоджується з шириною забороненої зони  $E_g = 2.82$  еВ цього кристалу [4.58] і дає підстави стверджувати, що відповідальними за значення і дисперсію обертальної здатності досліджуваних кристалів є крайові прямі міжзонні переходи. Звідси випливає, що  $E_g(\text{Hg}_3\text{Te}_2\text{Br}_2) = 2.98\text{eV}$  ( $\lambda_0 = 4159\text{\AA}$ ) і  $E_g(\text{Hg}_3\text{Se}_2\text{Cl}_2) = 3.72$  еВ ( $\lambda_0 = 3332\text{\AA}$ ) при  $T=300\text{K}$ . Тоді зміщення  $\lambda_0$  з температурою відображає хід температурної зміни  $E_g$  кристалів. Залежності  $\lambda_0(T)$  є лінійними з

температурними коефіцієнтами  $\frac{d\lambda_0}{dT}$ , приведеними в таблиці 4.2.

Звертає на себе увагу наступна обставина. Величина  $\frac{d\lambda_0}{dT}$  кристалу  $\text{Hg}_3\text{Se}_2\text{Cl}_2$  більш ніж у два рази перевищує відповідне значення  $\text{Hg}_3\text{Te}_2\text{Cl}_2$  і  $\text{Hg}_3\text{Te}_2\text{Br}_2$ , що повинно приводити до більш сильної температурної залежності  $\rho(\lambda)$  цієї сполуки. Експериментально, однак, було отримано, що  $\frac{d\rho}{dT}(\text{Hg}_3\text{Se}_2\text{Cl}_2) < \frac{d\rho}{dT}(\text{Hg}_3\text{Te}_2\text{Cl}_2$  і  $\text{Hg}_3\text{Te}_2\text{Br}_2)$  у всій спектральній області. Більше того, у випадку  $\text{Hg}_3\text{Se}_2\text{Cl}_2$  при  $\lambda > 5700\text{\AA}$  цей коефіцієнт набуває від'ємного значення. Цей факт, а також хід кривих спектральної залежності коефіцієнта  $\frac{d\rho}{dT}$  всіх кристалів знаходять своє пояснення в рамках молекулярного механізму виникнення гіротропії, що описується виразом (4.14). Дійсно, виходячи з (4.14), залежність  $\rho(T)$  на деякій довжині хвилі  $\lambda$  визначається сумою двох доданків:

$$\frac{1}{\rho} \frac{d\rho}{dT} = \psi + \frac{2\lambda_0^2}{\lambda^2 + \lambda_0^2} \chi, \quad (4.15)$$

де  $\psi = \frac{1}{k} \frac{dk}{dT}$  - вклад, обумовлений температурною зміною сили обертання  $k$  переходу, відповідального за оптичну активність;  
 $\chi = \frac{1}{\lambda_0} \frac{d\lambda_0}{dT}$  - вклад, пов'язаний з температурним зміщенням смуги циркулярного дихроїзму  $\lambda_0$ .

Обмеження на знак величин  $\psi$  і  $\chi$  відсутні. Тому величина і знак  $\frac{d\rho}{dT}$  при кожній  $\lambda$  визначається співвідношенням значень двох розглянутих вкладів. Згідно наведених вище даних значення  $\chi$  для всіх кристалів додатні (таблиця 4.2).

Таблиця 4.2

**Дисперсійні параметри кристалів халькогалогенідів ртуті**

Кристал	$\lambda_0, \text{Å}$		$\frac{d\lambda_0}{dT} \cdot 10^{-1}, \text{Å/K}$	$\psi \cdot 10^4, 1/\text{K}$	$\chi \cdot 10^5, 1/\text{K}$
	T=300K	T=77K			
Hg <sub>3</sub> Te <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	4243	4195	2.152	3.450	5.073
Hg <sub>3</sub> Te <sub>2</sub> Br <sub>2</sub>	4159	4123	1.614	0	3.882
Hg <sub>3</sub> Se <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	3332	3209	5.516	-1.690	16.554

Інформацію відносно значення і знаку  $\psi$  можна отримати з розгляду кутів нахилу лінійних ділянок залежності  $\frac{1}{\rho} = f(\lambda^2)$  та

їхніх різниць при різних  $T$ . Це приводить до значень  $\frac{1}{k} \frac{dk}{dT}$ , наведених у таблиці 4. Як видно, у випадку  $\text{Hg}_3\text{Te}_2\text{Cl}_2$ , обидва внески співпадають за знаком, чим пояснюється перевищення коефіцієнту  $\frac{d\rho}{dT}$  цього кристалу над іншими. Слід зазначити, що в  $\text{Hg}_3\text{Te}_2\text{Cl}_2$  внесок  $\psi$  майже на порядок перевищує  $\chi$  і сила обертання зростає із зростанням  $T$ , тоді як в  $\text{Hg}_3\text{Te}_2\text{Br}_2$  визначальну роль в температурній залежності оптичної активності відіграє зміщення краю поглинання, оскільки сила обертання практично не змінюється з температурою ( $\psi \approx 0$ ). Інша справа у випадку  $\text{Hg}_3\text{Se}_2\text{Cl}_2$ . Тут обидва внески відрізняються за знаком, причому  $|\psi| > \chi$ . Тому величина і знак  $\frac{d\rho}{dT}$  залежать від того, наскільки віддалена довжина хвилі  $\lambda$ , на якій виконуються вимірювання, від  $\lambda_0$ , оскільки з ростом  $\lambda$  внесок  $\chi$  зменшується. Може статися, як це і має місце в  $\text{Hg}_3\text{Se}_2\text{Cl}_2$ , що на деякій довжині хвилі  $\lambda'$  відбудеться взаємна компенсація двох внесків і  $\frac{d\rho}{dT}(\lambda') = 0$ . Звідси і мала величина  $|\frac{d\rho}{dT}|$  у всій області спектру у порівнянні з двома іншими кристалами. Розраховані за (4.15) значення  $\frac{d\rho}{dT}$  добре узгоджуються за значенням і знаком з експериментальними для всіх досліджуваних кристалів. Це є ще одним доказом молекулярного характеру гіротропії в кристалах халькогалогенідів ртуті.

## РОЗДІЛ 5. ПРАКТИЧНЕ ЗАСТОСУВАННЯ КРИСТАЛІВ $\text{CdGa}_2\text{S}_4$ ТА $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{X}$ ( $\text{X} = \text{I}, \text{Br}$ )

### 5.1. Оптичні фільтри на халькопіритних кристалах з ізотропною точкою

Характер прояву ефектів взаємодії ортогонально поляризованих мод в анізотропних кристалах з ІТ дозволяє сконструювати на цьому принципі вузькосмугові оптичні фільтри принципово нового типу. У цьому розділі розглядаються пристрої таких фільтрів, фізичні основи їх дії та спектральні параметри фільтрів.

#### 5.1.1. Будова фільтра

Фізична природа явищ, що мають місце при поширенні лінійно поляризованої електромагнітної хвилі в гіротропних середовищах, що володіють ІТ, визначає будову вузькосмугового селективного світлофільтра, що працює на виділення або поглинання вузької спектральної області в околі ІТ з центром на  $\lambda_0$ . Складовими елементами фільтра є два поляризатора і кристалічний елемент, розташований між ними (рис.5.1). Кристалічний елемент виконується у вигляді плоскопаралельної пластинки з оптичною віссю, що лежить в її площині. Товщина елемента в напрямку поширення випромінювання задовольняє умові  $\rho(\lambda_0)d_0 = \pi / 2$ . Оптична вісь пластини встановлюється паралельно або перпендикулярно до головної осі одного з поляризаторів. При паралельних поляризаторах фільтр подавляє вузьку спектральну область з центром на  $\lambda_0$ , при схрещених поляризаторах - працює на пропускання тієї ж спектральної області (рис.5.1). Надалі будемо розглядати фільтри останнього типу.



Дія фільтра полягає в наступному. Випромінювання, що падає на поляризатор 1 (рис.5.1, а), після його проходження стає поляризованим паралельно напрямку його поляризації. Оскільки товщина пластинки 2 дорівнює  $d_0 = \pi / 2\rho(\lambda_0)$ , площина поляризації випромінювання з довжиною хвилі  $\lambda_0$  після проходження пластинки виявиться поверненою на кут  $\pi/2$ . В результаті випромінювання стає поляризованим паралельно головному напрямку поляризатора 3, і, отже, буде ним пропущено. Промені з довжиною хвиль, відмінними від  $\lambda_0$ , будуть подавлятися поляризатором 3, оскільки при відході від ІТ виникає лінійне двоприменезаломлення. Спектр пропускання фільтра характеризується вузькою смугою, максимум якої відповідає довжині хвилі  $\lambda_0$ .

З огляду на оптимальну товщину кристала і зв'язок  $\rho = \pi \cdot \delta n / \lambda$ , спектральну характеристику фільтра зручно представити у вигляді:

$$T(\lambda) = \frac{\sin^2 \frac{\pi}{2} \frac{\lambda_0 \delta n(\lambda)}{\lambda \delta n(\lambda_0)} \left[ 1 + \left( \frac{\Delta n(\lambda)}{\delta n(\lambda)} \right)^2 \right]^{1/2}}{1 + \left( \frac{\Delta n(\lambda)}{\delta n(\lambda)} \right)^2}. \quad (5.1)$$

Користуючись виразом (5.1) проведемо аналіз основних характеристик фільтра.

### 5.1.2. Пропускання фільтра

Пропускання фільтра визначається наступними факторами:

1. Втрати інтенсивності на першому поляризаторі. Вони складають 50% інтенсивності падаючого випромінювання за рахунок виділення заданої поляризації.

2. Втрати, пов'язані з поглинанням. По-перше, компонента, що виділяється поляризатором зазнає деякого поглинання при проходженні через останній. Таке ж поглинання відбувається і в другому поляризаторі. По-друге, необхідно враховувати поглинання кристала. Оскільки ІТ локалізована поблизу краю поглинання, цей фактор має істотне значення, і слід записати:

$$J_{\parallel}(\lambda, d)J_{\perp}(\lambda, d) = J_0^2 e^{-[\alpha_{\parallel}(\lambda) + \alpha_{\perp}(\lambda)]d}, \quad (5.2)$$

де  $\parallel$  і  $\perp$  відносяться до незвичайної і звичайної мод відповідно. Тоді в ІТ маємо

$$T(\lambda_0, d) = T_0(\lambda_0, d) e^{-\alpha(\lambda_0)d} = e^{-\alpha(\lambda_0)d} \sin^2 \rho(\lambda_0)d, \quad (5.3)$$

де  $T(\lambda_0, d)$  - пропускання без урахування поглинання,  $\alpha(\lambda_0) = \alpha_{\parallel}(\lambda_0) = \alpha_{\perp}(\lambda_0)$ . Таким чином, для підвищення пропускання необхідно використовувати кристали, ІТ в яких віддалена від краю в область прозорості, а також використовувати пластини мінімальної товщини. Оскільки товщина обмежена знизу значенням  $d_0 = \pi / 2\rho_0$ , зменшення її можливе за рахунок зростання  $\rho_0$ . Все сказане передбачає використання однорідних по об'єму і хорошої оптичної якості кристалів.

3. Френелівські втрати інтенсивності. Необхідно враховувати відбивання як на поляризаторах, так і на обох гранях кристала. Якщо поляризатори виготовлені з матеріалу з невеликим показником заломлення, то їх відбиванням можна знехтувати. Тоді в найзагальнішому випадку пропускання фільтра запишеться у вигляді:

$$T(\lambda) = [1 - R(\lambda)]^2 e^{-\alpha(\lambda)d_0} \frac{\sin^2 \frac{\pi}{2} \cdot \frac{\lambda_0 \delta n(\lambda)}{\lambda \delta n(\lambda_0)} \left[ 1 + \left( \frac{\Delta n(\lambda)}{\delta n(\lambda)} \right)^2 \right]^{1/2}}{1 + \left( \frac{\Delta n(\lambda)}{\delta n(\lambda)} \right)^2} \quad (5.4)$$

де  $R(\lambda)$  - коефіцієнт відбивання на довжині хвилі  $\lambda$ ;

$\alpha(\lambda) = \frac{[\alpha_{\parallel}(\lambda) + \alpha_{\perp}(\lambda)]}{2}$  - середній коефіцієнт поглинання.

Врахування всіх джерел втрат призводить до того, що максимальне пропускання фільтрів, побудованих на відомих на даний час кристалах, що мають ІТ, не перевищує 10 ... 15%. Оцінки, однак, показують, що використання просвітлюючих покриттів і вдосконалення технології одержання високоякісних кристалів дозволяють підняти пропускання до 30 ... 40%. Завдання, тому, полягає в пошуку ефективних просвітлюючих покриттів на спектральну область, що включає  $\lambda_0$ .

### 5.1.3. Вибірковість фільтра

Вибірковість є важливою характеристикою вузькосмугових фільтруючих пристроїв. В оптичних фільтрах на гіротропних кристалах з ІТ вона визначається спектральним інтервалом з центром на  $\lambda_0$ , в межах якого  $|\Delta n(\lambda)| \leq \delta n(\lambda)$ . Далеко від ІТ

$\Delta n(\lambda)$  і  $\delta n(\lambda)$  характеризуються величинами порядку  $10^{-1} \dots 10^{-3}$  і  $10^{-3} \dots 10^{-5}$  відповідно [5.1], тобто  $|\Delta n(\lambda)| \gg \delta n(\lambda)$ . Тому, чим менше  $\delta n(\lambda)$  і крутіше крива дисперсії  $\Delta n(\lambda)$  в околі ІТ, тим вузча спектральна лінія, що виділяється фільтром, тобто вище вибірковість. Кількісною характеристикою вибірковості є напівширина  $\Delta\lambda_{1/2}$  (ширина на половині висоти) спектрального контуру, що виділяється. Щоб отримати вираз для  $\Delta\lambda_{1/2}$  візьмемо до уваги відому з аналізу експериментальних характеристик вузькосмугових фільтрів рівність  $\Delta\lambda \approx 2\Delta\lambda_{1/2}$  [5.2-5.4], де  $\Delta\lambda$  - ширина контуру біля основи (між першими нульовими мінімумами по обидві сторони від  $\lambda_0$ ). Тоді, згідно з (4.1), маємо

$$\frac{\pi}{2} \cdot \frac{\lambda_0 \delta n(\lambda)}{\lambda \delta n(\lambda_0)} \left[ 1 + \left( \frac{\Delta n(\lambda)}{\delta n(\lambda)} \right)^2 \right]^{1/2} = \pi \quad (5.5)$$

Допускаючи, що  $\lambda_0 \delta n(\lambda) / \lambda \delta n(\lambda_0) \approx 1$ , а  $\Delta n(\lambda)$  і  $\delta n(\lambda)$  поблизу від ІТ описуються лінійними залежностями, можна записати

$$\Delta n(\lambda) = \alpha(\lambda - \lambda_0), \quad \delta n(\lambda) = \delta n(\lambda_0) + \beta(\lambda - \lambda_0), \quad (5.6)$$

де  $\alpha = (d\Delta n/d\lambda)_{\lambda=\lambda_0}$ ;  $\beta = (d\delta n/d\lambda)_{\lambda=\lambda_0}$ . Підставляючи (5.6) в (5.5) і розв'язуючи отримане рівняння відносно  $(\lambda - \lambda_0)$ , приходимо до виразу для визначення напівширини спектральної смуги пропускання фільтра:

$$\Delta\lambda_{1/2} = \frac{\lambda_0 \rho(\lambda_0)[- \beta \pm (3\alpha^2 + 4\beta^2)^{1/2}]}{\pi(\alpha^2 + \beta^2)}. \quad (5.7)$$

З (5.7) видно, що вибіркковість фільтра визначається крутизною дисперсійної кривої  $\Delta n(\lambda)$  поблизу ІТ, значенням питомого обертання  $\rho(\lambda_0)$  і швидкістю зміни циркулярного двопроменезаломлення при проходженні через ІТ. В таблиці 6 наведені відомі на даний час кристали, що володіють ІТ, взаємодія мод в яких здійснюється внаслідок ефектів просторової дисперсії першого порядку. Характерно, що всі вони є потрійними халькогенідами зі структурою халькопірита.

Таблиця 5.1

Гіротропні кристали, що володіють ІТ, і фізичні параметри, що визначають спектральну характеристику фільтра

Кристал	Напрямок	$\lambda_0$ , Å	$\rho(\lambda_0)$ град/мм	$\alpha$ , Å <sup>-1</sup>	$\beta$ , Å <sup>-1</sup>	Література
CdGa <sub>2</sub> S <sub>4</sub>	[100]	4872	17,3	-6,60·10 <sup>-6</sup>	-	[5.5]
CdGa <sub>2</sub> S <sub>4</sub>	[110]	4872	11,6	-6,60·10 <sup>-6</sup>	-	[5.5]
CdGa <sub>2</sub> S <sub>4</sub>	[100]	4907	13,1	-4,22·10 <sup>-6</sup>	-1,0·10 <sup>-7</sup>	[5.6, 5.7, 5.8]
CdGa <sub>2</sub> S <sub>4</sub>	[110]	4907	8,6	-4,22·10 <sup>-6</sup>	-7,5·10 <sup>-8</sup>	[5.6, 5.7, 5.8]
AgGaS <sub>2</sub>	[100]	4974	522	-1,87·10 <sup>-4</sup>	-2,17·10 <sup>-6</sup>	
CdSiP <sub>2</sub>	[100]	5145	620	-	-	[5.9]

CuAlSe <sub>4</sub>	-	5300	-	$-2,44 \cdot 10^{-5}$	-	[5.5]
CuGaS <sub>2</sub>	-	6400	-	$-8,0 \cdot 10^{-6}$	-	[5.10]
AgGaSe <sub>2</sub>	[100]	8040	7,0	$-1,88 \cdot 10^{-5}$	-	[5.5, 5.11]
AgGaSe <sub>2</sub>	[100]	8100	118	$-1,88 \cdot 10^{-5}$	-	[5.12]

У випадку, коли  $\alpha \gg \beta$ , вираз (5.7) перетвориться до виду

$$\Delta\lambda_{1/2} = \pm \frac{(3)^{1/2} \lambda_0 \rho(\lambda_0)}{\pi\alpha}. \quad (5.8)$$

Із гіротропних кристалів з ІТ тільки для двох - AgGaS<sub>2</sub> і CdGa<sub>2</sub>S<sub>4</sub> - відомі значення всіх параметрів, що входять в (5.7) (табл.5.1). Підстановка їх в (4.7) дає  $(\Delta\lambda_{1/2})_1 = 14,47$ ,  $(\Delta\lambda_{1/2})_2 = 14,87 \text{ \AA}$  для CdGa<sub>2</sub>S<sub>4</sub>, і  $(\Delta\lambda_{1/2})_1 = 13,26$ ,  $(\Delta\lambda_{1/2})_2 = 13,44 \text{ \AA}$  для AgGaS<sub>2</sub>, які добре узгоджуються з експериментальними значеннями  $\Delta\lambda_{1/2}$ , рівними 13,5 і 12,6 Å для фільтрів на кристалах CdGa<sub>2</sub>S<sub>4</sub> і AgGaS<sub>2</sub> відповідно при поширенні світла в напрямку [100] [5.13, 5.7, 5.4, 5.5, 5.10, 5.11, 5.14].

Точний вираз для вибіркової фільтра можна отримати з умови  $T(\lambda_{1/2}) = (1/2) \cdot T(\lambda_0)$ , тобто розв'язуючи рівняння

$$\frac{\sin^2 \frac{\pi}{2} \left[ 1 + \left( \frac{\Delta n(\lambda_{1/2})}{\delta n(\lambda_{1/2})} \right)^2 \right]^{1/2}}{1 + \left( \frac{\Delta n(\lambda_{1/2})}{\delta n(\lambda_{1/2})} \right)^2} = \frac{1}{2}, \quad (5.9)$$

де внаслідок малості  $\beta$  і вузького спектрального інтервалу передбачається, що  $\lambda_{1/2} \approx \lambda_0$  і  $\delta n(\lambda_{1/2}) = \delta n(\lambda_0)$ .

Трансцендентне рівняння (5.9) не піддається точному вирішенню алгебраїчними методами. Воно, однак, може бути вирішено графічно, для чого необхідне знання кривих  $\Delta n(\lambda)$  і  $\delta n(\lambda)$  для кожного конкретного кристала, або методом послідовних наближень. В останньому випадку підбирається величина співвідношення  $\Delta n(\lambda) / \delta n(\lambda)$ , яка задовольняє умову (4.9). Останнє виконується при  $\Delta n(\lambda) / \delta n(\lambda) \approx 0,80$ . В результаті маємо

$$\Delta \lambda_{1/2} \approx 2 |\lambda_0 - \lambda_{1/2}| = 1,60 \frac{\lambda_0 \rho(\lambda_0)}{\pi \alpha}. \quad (5.10)$$

Різниця в значеннях  $\Delta \lambda_{1/2}$ , обчислених по (5.8) і (5.10) становить 8%, що в додатку до кристалу  $\text{AgGaS}_2$  дає розбіжність  $\sim 1 \text{ \AA}$ .

Співвідношення (5.8) і (5.10) виражають вибірковість фільтра через фізичні параметри кристала. З них випливає, що при виборі кристалів для виготовлення фільтрів необхідно мати на увазі відношення  $\rho(\lambda_0) / \alpha$  або  $\delta n(\lambda_0) / \alpha$ . Чим вони менші, тим вище селективність фільтра. Стає зрозумілим, чому, незважаючи на відмінність в два порядки між значеннями  $\alpha$  кристалів  $\text{AgGaS}_2$  і  $\text{CdGa}_2\text{S}_4$ , вибірковість фільтрів на їх основі характеризується

величиною одного порядку: справа в тому, що співвідношення  $\rho(\lambda_0)/\alpha$  для цих кристалів мають близькі значення ( $4,87 \cdot 10^{-3}$  і  $5,42 \cdot 10^{-3}$  відповідно) [5.15].

#### 5.1.4. Контрастність фільтра

У спектральній області поза ІТ пропускання розглянутих фільтрів характеризується інтерференційним розподілом інтенсивності оптичного випромінювання. Це зумовлено виникненням і дисперсією  $\Delta n(\lambda)$  при відході від ІТ і є паразитним фоном. Амплітуда бічних екстремумів різко зменшується в міру віддалення від ІТ. Тому контрастність  $Y$  визначається як співвідношення пропускання в перших бічних максимумах до пропускання на довжині хвилі ІТ. Виходячи з спектральної характеристики (5.1) контрастність фільтра описується виразом

$$Y = \frac{1}{1 + \left( \frac{\Delta n(\lambda_{1,2})}{\delta n(\lambda_{1,2})} \right)^2}, \quad (5.11)$$

де  $\Delta n(\lambda_{1,2})$  і  $\delta n(\lambda_{1,2})$  - відповідно лінійне і циркулярне двопронезаломлення на довжинах хвиль  $\lambda_1$  і  $\lambda_2$  перших бічних максимумів, розташованих по обидві сторони від  $\lambda_0$ . Із спектральної характеристики (5.1) випливає, що значення  $\lambda_1$  і  $\lambda_2$  знаходяться зі співвідношення

$$\frac{\pi}{2} \left[ 1 + \left( \frac{\Delta n(\lambda_{1,2})}{\delta n(\lambda_{1,2})} \right)^2 \right]^{1/2} = \frac{3}{2} \pi, \quad (5.12)$$

звідки



$$\lambda_{1,2} = \lambda_0 \pm \frac{(8)^{1/2} \lambda_0 \rho(\lambda_0)}{\pi \alpha}.$$

Видно, що положення бокових максимумів повністю визначається співвідношенням  $\rho(\lambda_0)/\alpha$ . Чим менше значення  $\rho(\lambda_0)/\alpha$ , тим ближче до  $\lambda_0$  розташовуються бічні максимуми і навпаки. Однак контрастність фільтра не залежить ні від будь-яких фізичних параметрів кристала, завжди постійна і становить  $Y = 1/9 \approx 0,11$ . Цей факт є цікавою особливістю таких фільтрів. Тут необхідно зробити застереження, що за міру контрастності приймається пікове відношення амплітуд  $T(\lambda_{1,2})/T(\lambda_0)$ . Якщо навіть скористатися інтегральними інтенсивностями смуг пропускання перших побічних і центрального максимуму, висновок про незалежність і сталість величини  $Y$  залишається справедливим, оскільки будь-які зміни параметрів  $\rho(\lambda_0)$  і  $\alpha$  викликають пропорційні однакові зміни контурів смуг на довжинах хвиль  $\lambda_0$  і  $\lambda_{1,2}$ , як за значенням, так і за напрямком, оскільки вони описуються однаковою функціональною залежністю від одних і тих же параметрів кристала.

## 5.2. Кутова апертура фільтрів

Крім розглянутих характеристик, одним з найважливіших параметрів будь-якого оптичного фільтруючого пристрою є його апертура. Розрізняють лінійну і кутову апертуру. Під лінійною розуміють ефективну площу перетину колінеарного пучка світла площиною, перпендикулярною напрямку його поширення. Лінійна апертура визначається геометричними розмірами робочої поверхні фільтра і в даному випадку обмежується лінійними розмірами кристалічного елемента.

Кутова апертура визначається залежністю основних спектральних параметрів фільтра від допустимих кутів падіння променів на фільтр. Вище при аналізі цих параметрів припускалося виконання умови нормального падіння колінеарного пучка світла на фільтр. На практиці, однак, доводиться мати справу з протяжними об'єктами, випромінювання яких збирається на фільтр в межах деякого тілесного кута, або ж з об'єктами, зміщеними щодо нормалі до поверхні фільтра. У зв'язку з цим важливе значення набуває знання максимально допустимого інтервалу кутів падіння випромінювання на фільтр, в межах якого він ще ефективно виконує свої функції. Проблема полягає в тому, що для похилих променів змінюються як довжина шляху в кристалі, так і обидва двопронезаломлення - лінійне і циркулярне, - причому по-різному в залежності від орієнтації площини, в якій лежить падаючий промінь світла. Робоча частота розглянутих фільтрів визначається спектральним положенням ІТ і не залежить від кутів падіння променів, що є їх великою перевагою в порівнянні, наприклад з інтерференційними світлофільтрами.

Для визначеності аналіз кутової апертури проведемо для фільтра, виготовленого з пластинки Х-зрізу кристала  $\text{AgGaS}_2$ , робочими гранями якого є площини (100) [5.15]. Позначимо через  $\varphi$  кут між напрямком проекції променя на площину (001) і віссю [100], а через  $\theta$  - кут між напрямком променя в площині падіння і площиною (001) (рис.5.1). Додатні значення кутів  $\varphi$  і  $\theta$  будемо відраховувати проти руху годинникової стрілки від відповідних осей правої системи координат.

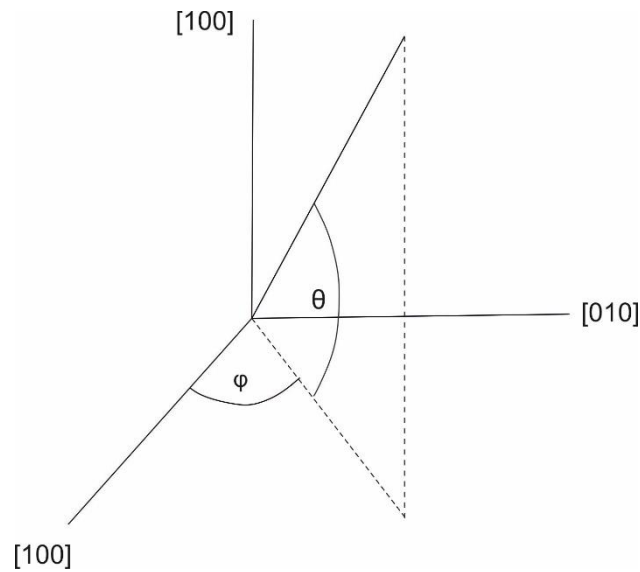


Рис.5.1. Кристалографічна система координат і кути  $\varphi$  і  $\theta$ , які визначають напрям поширення випромінювання в кристалі

Щоб не втрачати загальності розгляду, аналіз кутової апертури будемо проводити виходячи з фізичної природи явищ, що призводять до фільтрації випромінювання. Тому у виразі (5.4) покладемо, що  $(1-R)^2 e^{-\alpha d} = 1$ . Отримані за такої умови аналітичні співвідношення і кількісні оцінки будуть справедливими для всіх кристалів симетрії  $\bar{4}2m$  зі структурою халькопірита без урахування відбивання і поглинання. Природно, що врахування відбивання і його кутових залежностей призведе до відмінності кутової апертури фільтрів, побудованих на конкретних кристалах. Однак ці відмінності подібні для вузькосмугових селективних фільтрів будь-якого типу (інтерференційних, інтерференційно-поляризаційних). Нас в даному випадку цікавить кутова апертура, обумовлена самим механізмом дії фільтра. У найзагальнішому випадку довільного падіння променів спектральна характеристика фільтра має вигляд:

$$T(\lambda, \varphi, \theta) = \frac{\sin^2 \frac{\pi}{\lambda} d(\varphi, \theta) \left[ \delta n^2(\lambda, \varphi, \theta) + \Delta n^2(\lambda, \varphi, \theta) \right]^{1/2}}{1 + \left( \frac{\Delta n(\lambda, \varphi, \theta)}{\delta n(\lambda, \varphi, \theta)} \right)^2}. \quad (5.13)$$

Оскільки  $n_o(\varphi, \theta) = n_o$ , тобто не залежить від кутів  $\varphi$  і  $\theta$ , а  $n_e(\varphi, \theta) = n_e(\theta) = n_e^{-2} \cos^2 \theta + n_o^{-2} \sin^2 \theta$  [5.16, 5.17], то можна показати, що  $\Delta n(\lambda, \varphi, \theta) = \Delta n(\lambda, \theta) = \Delta n(\lambda, 0) \cos^2 \theta$  і залежить тільки від кута  $\theta$ ;  $\Delta n(\lambda, 0)$  – двозаломлення кристала при нормальному падінні, тобто при  $\theta=0$ . Кутова дисперсія  $\delta n(\lambda)$  визначається вказівною поверхнею тензора гірації і для кристалів симетрії  $\bar{4}2m$  описується виразом

$$\delta n(\lambda, \varphi, \theta) = \delta n(\lambda, 0, 0) \cos 2\varphi \cos^2 \theta = \frac{\lambda \rho(\lambda, 0, 0)}{\pi} \cos 2\varphi \cos^2 \theta, \quad (5.14)$$

де  $\delta n(\lambda, 0, 0)$  і  $\rho(\lambda, 0, 0)$  - відповідно циркулярне двозаломлення і питоме обертання в напрямку, що задається кутами  $\varphi=\theta=0$ .

В даному випадку шляхи променів, що поширюються в кристалі під різними кутами  $\varphi$  і  $\theta$ , є різними, і визначаються виразом  $d(\varphi, \theta) = \pi/2 \rho_o(0, 0) \cos \varphi \cos \theta$ . В результаті (5.13) набуває вигляду

$$T(\lambda, \varphi, \theta) = \frac{\sin^2 \frac{\pi}{2} \cdot \frac{\rho(\lambda, 0, 0)}{\rho_o(0, 0)} \frac{\cos 2\varphi \cos \theta}{\cos \varphi} \left[ 1 + \left( \frac{\Delta n(\lambda, 0)}{\delta n(\lambda, 0, 0) \cos 2\varphi} \right)^2 \right]^{1/2}}{1 + \left( \frac{\Delta n(\lambda, 0)}{\delta n(\lambda, 0, 0) \cos 2\varphi} \right)^2}, \quad (5.15)$$

де  $\rho_o(0, 0) = \rho(\lambda_o, 0, 0)$ . Таким чином, кутова апертура фільтру визначається кутовими залежностями параметрів, що входять до виразу (5.13). В ізотропній точці кристала

$$T(\lambda, \varphi, \theta) = \sin^2 \frac{\pi}{2} \cdot \frac{\cos 2\varphi \cos \theta}{\cos \varphi} .$$

Зауважимо, що кути  $\varphi$  і  $\theta$  задають напрям поширення випромінювання всередині кристалу. Вони пов'язані з відповідними зовнішніми кутами падіння  $\varphi'$  і  $\theta'$  співвідношеннями  $\sin \varphi' = n(\lambda_0) \sin \varphi$  і  $\sin \theta' = n(\lambda_0) \sin \theta$ . В ІТ кристала  $\text{AgGaS}_2$  показник заломлення  $n_e = n_o = 2,7$  [5.18] і при максимально можливих кутах падіння  $\varphi' = \theta' = \pi/2$  це відповідає напрямку в кристалі, який визначається кутами  $\varphi = 0 \approx 22^\circ$ . Згідно (5.16) при падінні випромінювання на фільтр в межах тілесного кута  $\pi$  стерадіан максимальна зміна  $T(\lambda_0)$  становить  $\sim 17,5\%$ . В окремих випадках  $\varphi' = 0, \theta' = 0 \dots \pi/2$  і  $\theta' = 0, \varphi' = 0 \dots \pi/2$  пропускання  $T(\lambda_0)$  змінюється в межах  $1,0 \dots 0,987$  і  $1,0 \dots 0,886$  відповідно (рис.5.3, крива 1).

Розглянемо як змінюється вибіркковість  $\Delta\lambda_{1/2}(\varphi, \theta)$  і контрастність  $Y(\varphi, \theta)$  фільтра при похилому падінні променів. Для кожного значення  $\varphi$  і  $\theta$  вибіркковість визначається з умови

$$\frac{\sin^2 \frac{\pi}{2} \cdot \frac{\rho(\lambda, 0, 0)}{\rho(0, 0)} \frac{\cos 2\varphi \cos \theta}{\cos \varphi} \left[ 1 + \left( \frac{\Delta n(\lambda, 0)}{\delta n(\lambda, 0, 0) \cos 2\varphi} \right)^2 \right]^{1/2}}{1 + \left( \frac{\Delta n(\lambda, 0)}{\delta n(\lambda, 0, 0) \cos 2\varphi} \right)^2} =$$

$$= \frac{1}{2} T(\lambda_0, \varphi, \theta). \quad (5.17)$$

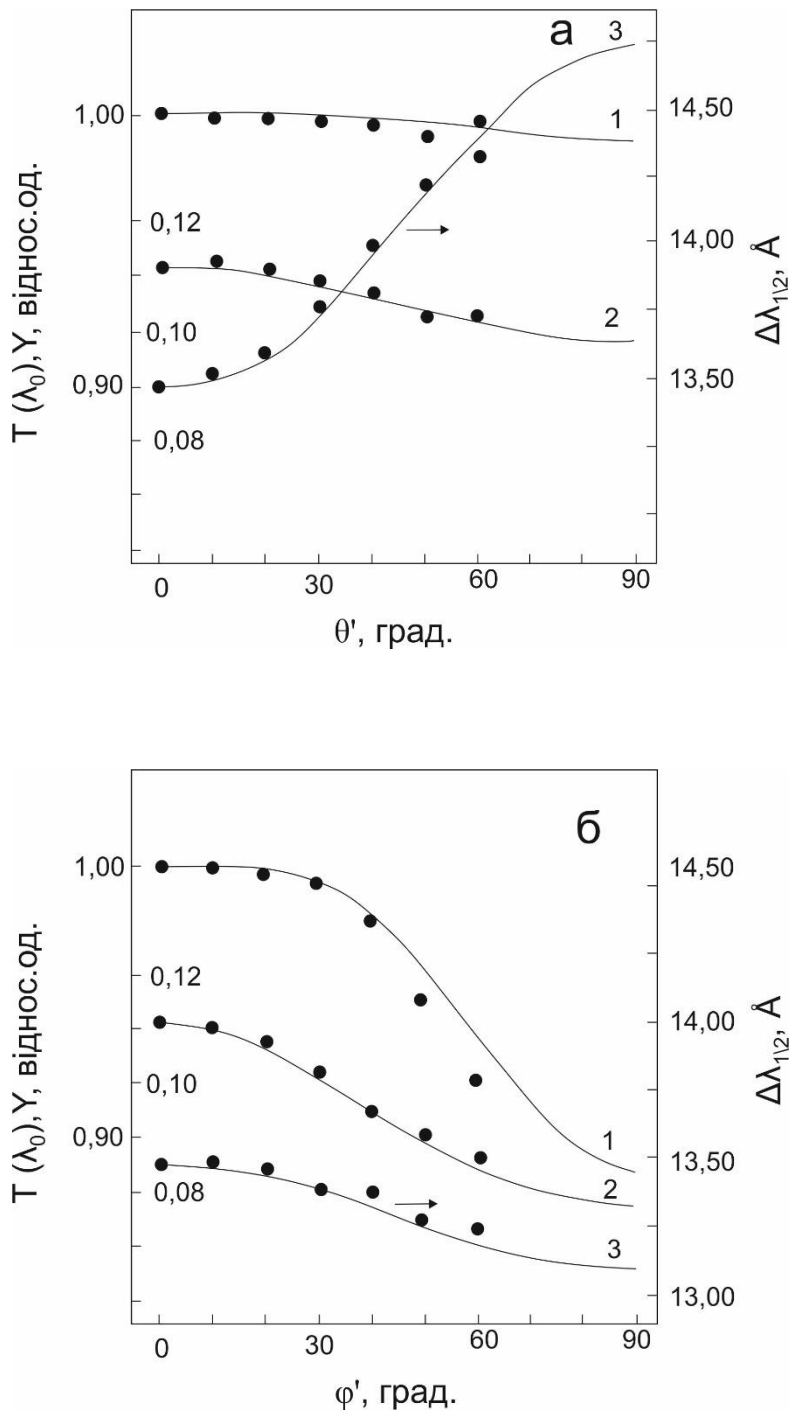


Рис.5.2. Залежність пропускання  $T(\lambda_0)$  (1), контрастності  $Y$  (2) і вибірконості (3) оптичного фільтра на кристалі  $\text{AgGaS}_2$  від зовнішніх кутів  $\theta'$  (а) і  $\phi'$  (б) падіння світла. Точки - експериментальні дані

Розв'язок рівняння (5.17) методом послідовних наближень при різних значеннях кутів  $\varphi$  і  $\theta$  призводить до закономірностей зміни  $\Delta\lambda_{1/2}(\varphi, \theta)$ , представленим на рис.5.3, крива 3. Отримані криві добре описуються аналітичним виразом вигляду

$$\Delta\lambda_{1/2}(\varphi, \theta) = k(\varphi, \theta) \frac{\lambda_0 \rho_0(0, 0)}{\pi \alpha}, \quad (5.18)$$

де  $k(\varphi, \theta) = [1.6 - 1.68 \cdot 10^{-1}(1 - \cos 2\varphi)] / \cos \theta$ . Максимальна похибка при цьому не перевищує 1,5%. Теоретичні розрахунки були виконані для кристала  $\text{AgGaS}_2$ , що характеризується наступними параметрами:  $\lambda_0 = 4974 \text{ \AA}$ ,  $\rho(0, 0) = 522 \text{ град / мм}$ ,  $\alpha = 1,71 \cdot 10^{-4} \text{ \AA}^{-1}$ .

Характерною особливістю отриманих результатів є зростання вибіркової властивості фільтра при зростанні кута  $\varphi'(\theta' = 0)$ . Фізично це пояснюється зменшенням величини  $\rho(\lambda, \varphi, 0)$  із зростанням кута  $\varphi$  при незмінних значеннях  $\Delta n(\lambda, \varphi, 0)$  і  $\alpha$ , що призводить до більш швидкого виконання співвідношення  $\Delta n(\lambda) = \delta n(\lambda)$  (в шкалі довжин хвиль) при відході від  $\lambda_0$ . Навпаки, зі зростанням  $\theta'$  в межах  $0 \dots \pi/2$  ( $\varphi' = 0$ ),  $\Delta\lambda_{1/2}(\theta')$  збільшується до значення  $14,75 \text{ \AA}$ , що пов'язано з появою частотної і кутової залежності  $\Delta n(\lambda, 0, \theta)$  і пояснюється відносною зміною  $\Delta n(\lambda, \theta)$  і  $\delta n(\lambda, \theta)$  при відхиленні променя на кут  $\theta$ .

Щоб знайти кутову дисперсію контрастності, необхідно з'ясувати, яким чином положення довжин хвиль  $\lambda_1$  і  $\lambda_2$  перших бічних максимумів і пропускання в них залежать від  $\varphi'$  і  $\theta'$ . Як випливає з (5.15) перші бічні екстремуми матимуть місце на тих довжинах хвиль, на яких різниця фаз  $2\pi d/\lambda \cdot (\delta n^2 + \Delta n^2)^{1/2}$  між взаємодіючими модами досягне значення  $3\pi$ . В результаті, використовуючи (5.11) та (5.14), приходимо до таких виразів:

$$\lambda_{1,2} = \lambda_0 \pm \frac{(9 \cos^2 \varphi - \cos^2 \theta \cos^2 2\varphi)^{1/2}}{\cos \theta} \cdot \frac{\lambda_0 \rho_0(0,0)}{\pi \alpha}, \quad (5.19)$$

$$Y(\varphi, \theta) = \left[ \frac{\cos 2\varphi \cos \theta}{3 \cos \varphi \sin \left( \frac{\pi \cos 2\varphi \cos \theta}{2 \cos \varphi} \right)} \right]^2. \quad (5.20)$$

Кількісні оцінки показують, що зі зростанням  $\theta'(\varphi=0)$  і  $\varphi'(\theta=0)$  контрастність фільтра підвищується (рис.5.3, криві 2), складаючи відповідно 14,4 і 46% для інтервалу  $0 \dots \pi/2$  зміни цих кутів.

На рис. 5.4 наведені спектральні характеристики оптичного фільтра, розраховані при різних кутах падіння випромінювання без урахування явищ відбивання і поглинання. Результати експериментальних досліджень добре узгоджуються з даними теоретичних розрахунків (рис. 5.3). Якщо обмежитися кутами, в межах яких пропускання  $T(\lambda_0)$  зменшується, наприклад, на 10%, то вони складають  $\pm 90^\circ$  і  $\pm 75^\circ$  для  $\varphi'$  і  $\theta'$  відповідно. Контрастність при цьому покращується, а збільшення  $\Delta\lambda_{1/2}$  становить  $\sim 6\%$ . Природно, що врахування відбивної здатності кристала та її кутової дисперсії зменшують граничні значення кутів  $\varphi'$  і  $\theta'$ . Проте, кутова апертура оптичних фільтрів на гіротропних кристалах з ІТ становить  $\pm 40^\circ$  і значно перевершує апертуру відомих вузькосмугових інтерференційно-поляризаційних і інтерференційних світлофільтрів, яка не перевищує декількох градусів ( $3 \dots 5^\circ$ ) [5.2, 5.3, 5.19].



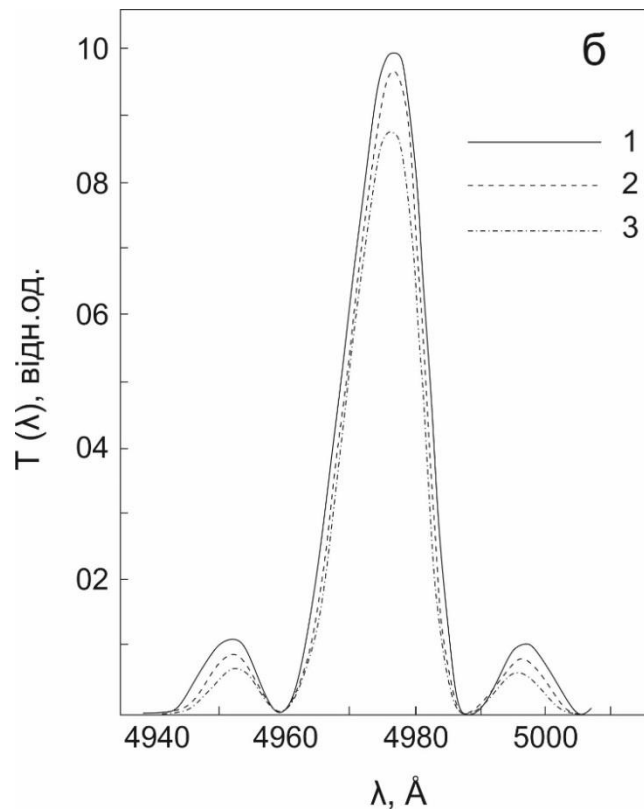
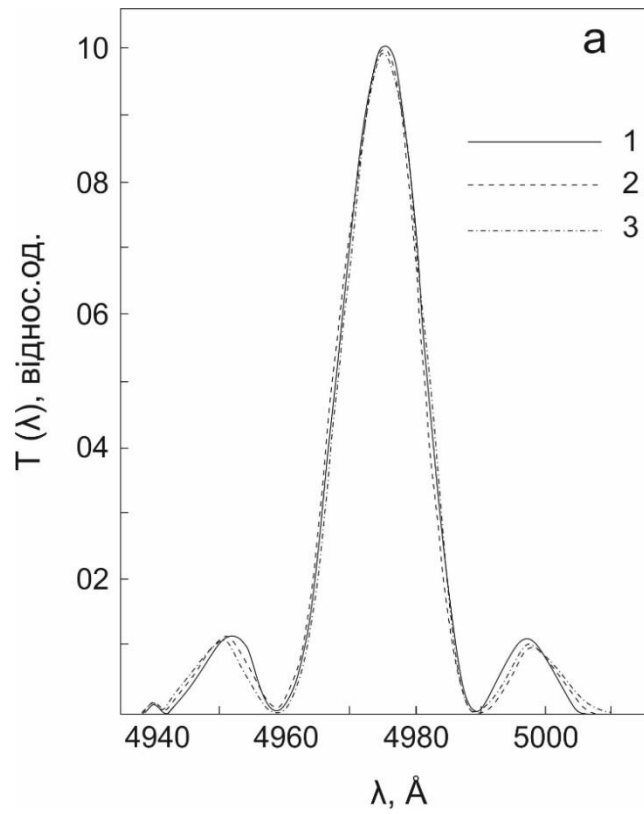


Рис.5.3. Спектри пропускання оптичного фільтра на основі  $\text{AgGaS}_2$ , розраховані для різних кутів падіння: а -  $\varphi' = 0$ ;  $\theta' = 0$  (1),  $45^\circ$  (2),  $90^\circ$  (3); б -  $\theta' = 0$ ;  $\varphi' = 0$  (1),  $45^\circ$  (2),  $90^\circ$  (3);

Отримані результати справедливі не тільки для фільтрів на основі  $\text{AgGaS}_2$ , але також для фільтрів, побудованих на одновісних гіротропних кристалах будь-симетрії, що володіють ІТ. Для кожного конкретного матеріалу необхідно враховувати тільки вид вказівної поверхні тензора гірації. Зокрема, для тіогаллата кадмію (симетрія  $\bar{4}$ ,  $\lambda_0=4907 \text{ \AA}$  [5.6]) вона має вигляд:

$$\rho(\lambda, \varphi, \theta) = [\rho_{[100]}(\lambda) \cos 2\varphi + \rho_{[110]}(\lambda) \sin 2\varphi] \cos^2 \theta. \quad (5.21)$$

### 5.3. Критерії вибору матеріалів для оптичних фільтрів

Однією з основних вимог, що пред'являються до матеріалів, призначених для роботи в оптичних пристроях, є висока оптична якість. Вона характеризується коефіцієнтом поглинання  $\alpha$  в області прозорості кристала, що не перевищує  $1 \text{ см}^{-1}$  на довжині хвилі ІТ для оптично якісних кристалів. Значення  $\alpha(\lambda_0)$  в свою чергу визначається близькістю ІТ до краю власного поглинання кристала. Тому бажано для збільшення пропускання використовувати кристали, ІТ яких розташовується далеко від краю поглинання.

Висока чутливість спектрального положення ІТ від складу кристала вимагає його хімічної однорідності по всьому об'єму. Інакше за рахунок розкиду  $\lambda_0$  по об'єму кристалу фільтр не зможе забезпечити вузької смуги пропускання. Вище було показано, що ширина спектрального контуру, що виділяється фільтром, обернено пропорційна крутизні кривої дисперсії  $\Delta n(\lambda)$  в околі ІТ. Отже, для підвищення селективних властивостей фільтра необхідно використовувати кристали з більшою величиною  $(d\Delta n / d\lambda)_{\lambda_0}$ .

Чисельне значення її в свою чергу визначається ступенем віддаленості ІТ від краю власного поглинання, тобто спектральним інтервалом  $(\lambda_0 - \bar{\lambda}_g)$ , де  $\bar{\lambda}_g = (\lambda_g^0 + \lambda_g^e) / 2$  - довжина хвилі, яка

відповідає середньому значенню ширини забороненої зони кристала (індекси "o" і "e" відповідають звичайному і незвичайному променям).

У роботі [5.20] зроблена спроба отримати кількісний зв'язок між величинами  $(\lambda_0 - \bar{\lambda}_g)$  і  $(d\Delta n / d\lambda)_{\lambda_0}$  з одного боку, і параметрами, що описують анізотропію крайового поглинання, з іншого. При цьому використовувалася феноменологічна модель, заснована на наступних експериментально встановлених для кристалів з ІТ фактах:

1. Положення краю власного поглинання для світла, поляризованого паралельно і перпендикулярно до оптичної вісі кристала є різним.

2. Показник заломлення далеко від краю поглинання більше для тієї поляризації, для якої ширина забороненої зони більше.

3. Ізотропна точка досить віддалена від краю поглинання.

Розглядається резонансний вклад крайових переходів. Для простоти передбачається, що спектральні контури смуг, які відповідають цим переходам, описуються рівнянням Лорентца, причому сили осциляторів  $S$  переходів для обох поляризацій рівні, тобто  $S_o = S_e = S$ , де  $S_e$  відповідає поляризації  $E \parallel c$ , а  $S_o = \bar{E} \perp c$ . При таких припущеннях отримано співвідношення:

$$(\lambda_0 - \bar{\lambda}_g) \approx \left( \frac{S}{c\bar{n}} \cdot \frac{\lambda_g^2 \delta\lambda_g}{\Delta n} \right)^{1/2},$$

$$\left( \frac{d\Delta n}{d\lambda} \right)_{\lambda_0} = \left( \frac{4c\bar{n}}{S} \cdot \frac{\Delta n^3}{\lambda_g^2 \delta\lambda_g} \right)^{1/2}, \quad (5.22)$$

де  $\delta\lambda_g = (\lambda_g^0 - \lambda_g^e)$ ,  $n$  – середній показник заломлення,  $\Delta n$  – двозаломлення в області прозорості,  $c$  – швидкість світла у вакуумі. Перевірка співвідношень (5.22) на ряді відомих кристалів ( $\text{AgGaS}_2$ ,  $\text{AgGaSe}_2$ ,  $\text{CdS}$ ,  $\text{CuGaS}_2$ ,  $\text{ZnO}$ ) показує задовільне узгодження теорії з експериментом. Недолік їх полягає в тому, що вони не дають можливості по відомим параметрам  $\bar{\lambda}_g$ ,  $\delta\lambda_g$ ,  $\Delta n$  передбачити наявність ІТ в даному кристалі, оскільки в основі їх виведення вже закладений факт її існування. Незважаючи на це, співвідношення (5.22) дають критерії вибору найбільш придатних кристалів для вузькосмугових світлофільтрів, а саме:

1. Кристали з великим двозаломленням дають більш вузькі смуги пропускання, тому що напівширина  $\Delta\lambda_{1/2} \sim (\Delta n)^{-3/2}$ .

2. Кристали з малою анізотропією  $\delta\lambda_g$  також дають більш вузькі смуги пропускання, оскільки  $\Delta\lambda_{1/2} \sim \delta\lambda_g^{1/2}$ . Однак анізотропія не повинна бути занадто малою, тому що в цьому випадку можлива локалізація ІТ в області поглинання.

3. Чим більше ширина забороненої зони кристала, тим вужче смуга, що виділяється фільтром, оскільки  $\Delta\lambda_{1/2} \sim \bar{\lambda}_g$ .

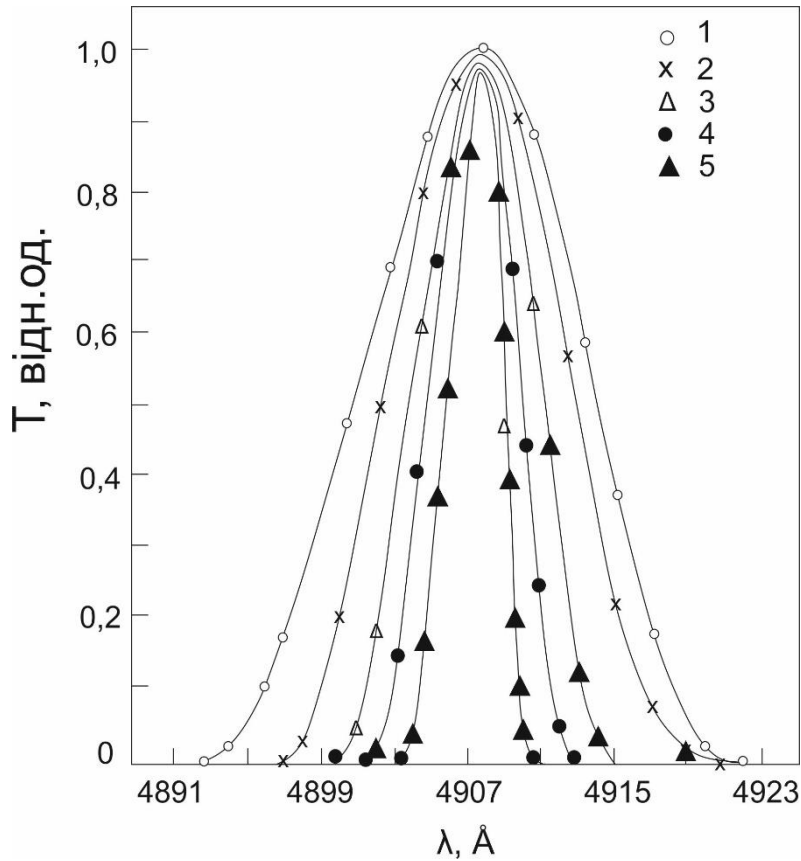
При виборі кристалів для оптичних фільтрів необхідно враховувати також питома обертання площини поляризації на довжині хвилі ІТ. Чим менше  $\rho(\lambda_0)$  при незмінному значенні інших параметрів, що входять в (5.11), тим вище селективні властивості фільтра. Різний характер залежності півширини  $\Delta\lambda_{1/2}$  від  $\rho(\lambda_0)$  і  $(d\Delta n/d\lambda)_{\lambda_0}$  (5.18) дозволяє рекомендувати для використання в оптичних фільтрах і кристали з малим значенням  $(d\Delta n/d\lambda)_{\lambda_0}$ , якщо у них слабка оптична активність  $\rho(\lambda_0)$ , як наприклад у  $\text{CdGa}_2\text{S}_4$ . Тут важливо відношення  $\rho(\lambda_0)/\alpha$ : чим воно менше, тим вище вибірковість фільтра.

Аналіз виразу (5.7) з точки зору впливу співвідношення параметрів  $\alpha$  і  $\beta$  на вибірковість фільтра показує, що при  $\alpha/\beta \geq 10$  розрахунок по (4.7) і (5.8) дає практично однакові результати. В інтервалі  $0,1 < \alpha/\beta < 10$  у міру зменшення відношення  $\alpha/\beta$  спостерігається монотонне зменшення  $\Delta\lambda_{1/2}$  щодо значення, обчисленого за формулою (5.8). При  $\alpha/\beta \leq 0,1$  відбувається різке зменшення  $\Delta\lambda_{1/2}$ , вибірковість при цьому описується виразом

$$(\Delta\lambda_{1/2})_{1,2} = \mp \frac{\lambda_0 \rho(\lambda_0)}{\pi\beta}. \quad (5.23)$$

На рис. 5.5 наведені розрахункові криві спектральної характеристики фільтра на прикладі кристала тіогаллата кадмію при різних значеннях відношення  $\alpha/\beta$  ( $\alpha = -4,22 \cdot 10^{-6} \text{ \AA}^{-1}$ ). З рисунка випливає, що для отримання найкращої вибірковості бажано мати кристали з відношенням  $\alpha/\beta \leq 1$ . Розрахунок показує також, що при даному значенні  $\rho(\lambda_0)$  вибірковість тим краще, чим більші за абсолютним значенням параметри  $\alpha$  і  $\beta$ . Відомі на даний час кристали характеризуються, як правило, відношенням  $\alpha/\beta = (10^1 \dots 10^2)$  (таблиця 5.1).

Для досягнення високої контрастності фільтра необхідно, щоб відношення  $\Delta n/\delta n$  різко зростала при відході від ІТ. Це має місце при  $\alpha/\beta \gg 1$ . Із зменшенням  $\alpha/\beta$  спостерігається погіршення контрастності, особливо з короткохвильового боку від основного максимуму.



**Рис.5.4.** Розрахункова спектральна характеристика оптичного фільтра на основі кристалу  $\text{CaGa}_2\text{S}_4$  (випромінювання поширюється у напрямку  $[100]$ ) при різних значення відношення  $\alpha/\beta$ : 1 – 42,20; 2 – 1,92; 3 – 1,00; 4 – 0,70; 5 – 0,42.

Таким чином, міркування вибірковості і контрастності фільтра пред'являють до гіротропних кристалів з ІТ діаметрально протилежні вимоги щодо параметра  $\alpha/\beta$ . Тому при виборі матеріалу необхідно виходити, очевидно, з конкретних особливостей використання фільтра.

#### 5.4. Оптичний фільтр на кристалі $\text{CaGa}_2\text{S}_4$

Тіогаллат кадмію є перспективним матеріалом для побудови оптичного фільтра. Цікавим є дослідити спектральні параметри фільтра на  $\text{CaGa}_2\text{S}_4$ . Кристалічний елемент фільтра являв собою прямокутний паралелепіпед, орієнтований по площині (100). Товщина кристала в напрямку [100] становила 6,87 мм, щоб виконувалася умова  $\rho_0 d = \pi/2$  ( $\rho_0 = 13,1$  град / мм). Площа поверхні дорівнювала  $12 \times 6$  мм<sup>2</sup>. В якості поляризаторів використовувалися призми Глана-Томпсона. Фільтр виділяє вузьку спектральну область з центром на  $\lambda_0 = 4907$  Å [5.4]. Напівширина контуру, що виділяється, складає 13,5 Å і узгоджується зі значенням, отриманим за (5.10). Пропускання фільтра - 12%, контрастність - 0,11.

Зсув ІТ з температурою дозволяє здійснити температурну перебудову робочої частоти фільтра в діапазоні 0,46 ... 0,51 мкм. Температурна залежність спектральної характеристики описується виразом:

$$T(\lambda_0, t) = \frac{\sin^2 \frac{\pi}{\lambda} d(t) [\Delta n^2(t) + \delta n^2(t)]^{1/2}}{1 + \left( \frac{\Delta n(t)}{\delta n(t)} \right)^2} \quad (5.24)$$

де  $t$  - температура. Нехтуючи температурними змінами товщини кристала, пропускання фільтра на довжині хвилі ІТ з урахуванням її температурного зсуву задається виразом

$$T(\lambda_0, t) = \sin^2 \frac{\pi}{2} \cdot \frac{\rho[\lambda_0(t)]}{\rho[\lambda_0(t_k)]}$$

( $t_k$  - кімнатна температура) і визначається залежністю  $\rho[\lambda_0(t)]$ . Вимірювання останньої, виконані методом повного згасання на кристалах  $\text{CdGa}_2\text{S}_4$  різної товщини в напрямку  $[100]$  з урахуванням температурного зсуву ІТ призводять до залежності, наведеної на рис.5.4. З неї випливає, що зміна температури кристала від 300 К призводить до порушення умови  $\rho d_0 = \pi / 2$ , і, природно, до зменшення пропускання фільтра. Внаслідок слабкої залежності  $\rho(\lambda_0)$  від температури зменшення пропускання фільтра незначне. Так, при зміні температури від 300 К до 140 К,  $\rho(\lambda_0)$  зменшується від  $\sim 17$  до  $\sim 15$  град / мм. Це призводить до зміни  $T(\lambda_0)$  на  $\sim 3,6\%$ .

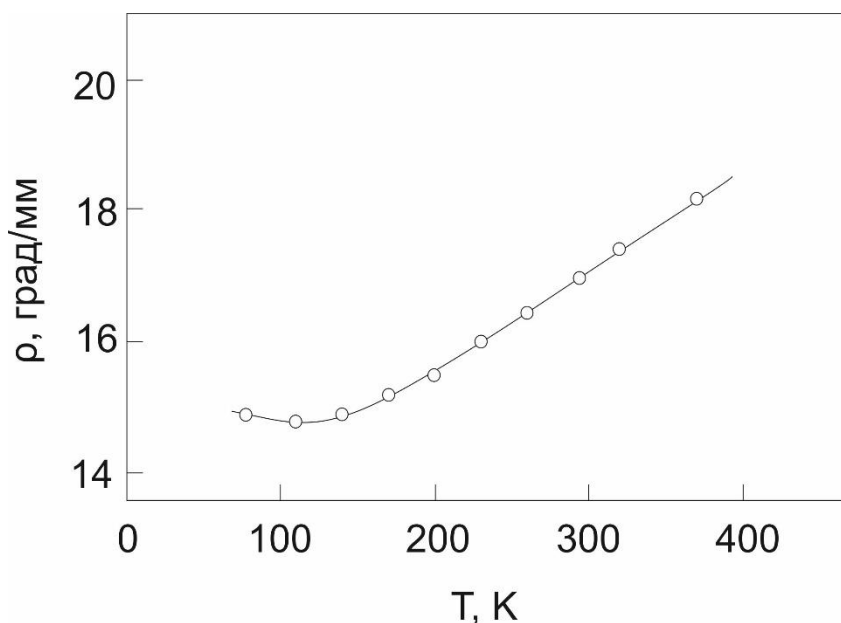


Рис. 5.5. Температурна залежність величини питомого обертання площини поляризації в ізотропній точці кристалу  $\text{CdGa}_2\text{S}_4$

Якщо відома довжина хвилі, на яку повинен бути налаштований фільтр, то дані рис. 2.15 в поєднанні з даними рис.5.5 дозволяють визначити робочу температуру і найбільш оптимальну при даній температурі товщину кристалічного елемента фільтра.



Цікаво, що при температурах  $T \leq 125\text{K}$  у міру охолодження кристала  $\rho(\lambda_0)$  зазнає незначного зростання (рис.5.5).

Аналіз експериментальних даних з гіротропії і температурні дослідження ефектів прояву просторової дисперсії свідчать про те, що спостережуваний характер залежності  $\rho(T)$  обумовлений температурним зсувом крайових міжзонних переходів –  $\Gamma_3 \rightarrow \Gamma_1$  і  $\Gamma_2 + \Gamma_4 \rightarrow \Gamma_1$ , які визначають оптичну активність тіогалата кадмію. Ділянка кривої при  $T < 125\text{K}$  пояснюється зростанням в цій температурній області вкладу в оптичну активність, пов'язаного з переходом  $\Gamma_2 + \Gamma_4 \rightarrow \Gamma_1$ . Це впливає з того, що при  $T \leq 140\text{K}$  спостерігається аномальна зміна енергії переходу  $\Gamma_2 + \Gamma_4 \rightarrow \Gamma_1$ , коли вона зменшується з охолодженням кристала [5.21]. Зазначимо, що подібна ситуація має місце також в кристалах  $\text{AgGaS}_2$  при температурах, нижче  $100\text{K}$  [5.22, 5.23].

Напівширина  $\Delta\lambda_{1/2}$  виділеного фільтром спектрального контуру, однак, монотонно зменшується з пониженням температури (рис. 5.5). З проведених досліджень випливає, що крутизна  $(d\Delta n/d\lambda)_{\lambda_0}$  практично постійна і не залежить від температури. Тому температурна залежність визначається зміною параметрів, що входять в чисельник виразу (5.10). Обидва ці параметри -  $\lambda_0(t)$  і  $\rho[\lambda_0(t)]$  зменшуються із зменшенням температури, чим і пояснюється хід кривої  $\Delta\lambda_{1/2}(t)$  в інтервалі  $120 \dots 380\text{K}$ . При  $T < 120\text{K}$  вибіркові властивості фільтра не залежать від температури, що обумовлено різним характером зміни  $\lambda_0(t)$  і  $\rho[\lambda_0(t)]$  в інтервалі  $77 \dots 140\text{K}$ .

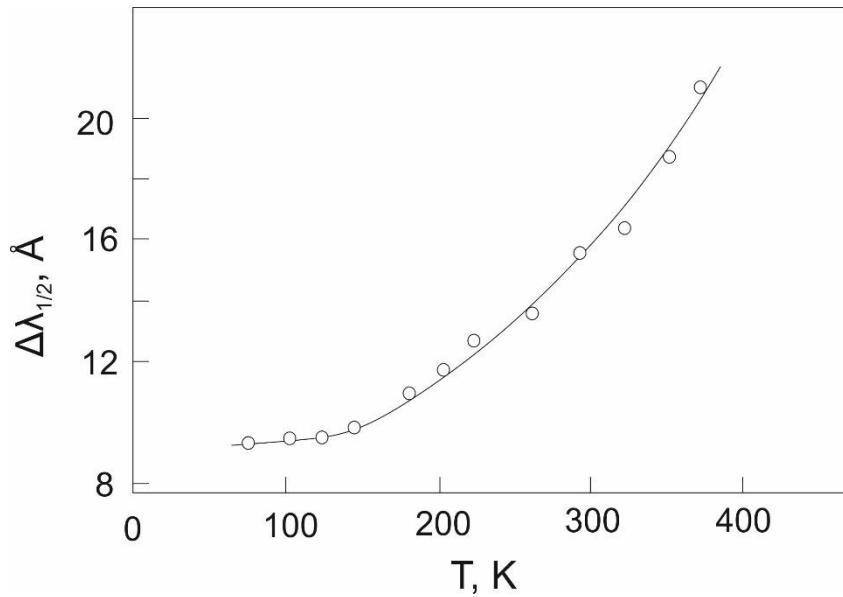


Рис. 5.6. Температурна залежність селективності оптичного фільтра на кристалі CdGa<sub>2</sub>S<sub>4</sub>

Що стосується контрастності, то вона практично постійна в дослідженому інтервалі температур (77 ... 380 К). Змінюється лише положення бічних максимумів, які наближаються до  $\lambda_0$  при охолодженні. Така залежність  $\lambda_1$  і  $\lambda_2$  впливає з (5.12).

Дослідження характеристик фільтра при різних значеннях одновісного тиску (0 ... 11,8 · 10 Па), прикладеного в кристалографічних напрямках [001] ( $\vec{P} \parallel c$ ) і [010] ( $\vec{P} \perp c$ ), дає лінійну залежність пропускання в ІТ від тиску. При тиску, прикладеному як уздовж [001], так і в напрямку [010], значення пропускання зменшується із зростанням тиску. Така зміна ефективності фільтра узгоджується з результатами, отриманими при вимірюванні питомого обертання в ІТ тіогалата кадмію в залежності від величини і напрямку одновісного стиснення (рис.5.6). З них впливає, що залежність  $\rho [\lambda_0(P)]$  - лінійна як при  $\vec{P} \parallel [001]$ , так і при  $\vec{P} \parallel [010]$ , причому коефіцієнт тиску  $d\rho/dP = -1,04 \cdot 10^{-6}$

град / мм Па при  $\vec{P} \parallel [001]$  перевищує за абсолютним значенням коефіцієнт  $d\rho/dP = 0,58 \cdot 10^{-6}$  град / мм Па при  $\vec{P} \parallel [010]$ . Отримана залежність  $\rho[\lambda_0(P)]$  добре пояснюється характером зсуву рівнів  $\Gamma_3$  і  $\Gamma_2 + \Gamma_4$  вершини валентної зони  $\text{CdGa}_2\text{S}_4$  в залежності від величини і напрямку одновісного тиску [5.24] і свідчить про те, що швидкість зсуву рівня  $\Gamma_3$  при  $\vec{P} \parallel [001]$  більше швидкості зміщення при  $\vec{P} \parallel [010]$ , що узгоджується з результатами, описаними в розділі 2. Кількісні оцінки зміни пропускання  $T(\lambda_0)$  фільтра із зростанням тиску, нехтуючи зміною товщини кристала і з урахуванням даних рис. 5.6, призводять до наступних результатів. При максимальному тиску зменшення  $T[\lambda_0(P)]$  щодо його значення при  $P = 0$  становить  $\sim 70\%$  при  $\vec{P} \parallel c$  і  $\sim 30\%$  при  $\vec{P} \perp c$ . Тому для підвищення ефективності фільтра на тіогалаті кадмію, який можна перелаштовувати за довжиною хвилі, доцільно в разі  $\vec{P} \parallel c$  товщину кристалічного елемента вибирати трохи більшою за його оптимальне значення при  $P = 0$ , а в разі  $\vec{P} \perp c$  - менше, ніж  $d_0$  при  $P = 0$ .

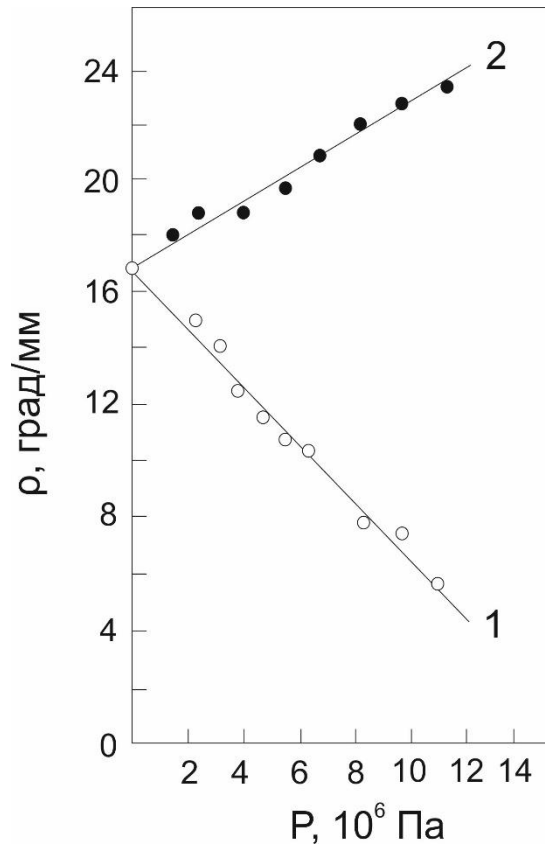


Рис. 5.7. **Залежність** величини питомого обертяння площини поляризації в ІТ кристалі  $\text{CdGa}_2\text{S}_4$  від величини і напрямку одновісного стиснення: 1 –  $\vec{P} \parallel c$ ; 2 –  $\vec{P} \perp c$

Спектральна характеристика фільтра, що може бути перевлаштований під тиском, описується виразом (5.24), в якому необхідно врахувати залежність  $d$ ,  $\Delta n(\lambda)$  і  $\delta n(\lambda)$  від тиску.

Дані експериментальних досліджень впливу одновісного стиснення різного напрямку на величину і дисперсію  $\Delta n(\lambda)$  тіогалата кадмію показують відсутність залежності параметра  $\alpha = (\Delta n / d\lambda)_{\lambda_0}$  як від значення, так і від напрямку тиску. Тоді вибірковість фільтра визначається як

$$\Delta\lambda_{1/2}(P) = 1,60 \frac{\lambda_0(P)\rho[\lambda_0(P)]}{\pi\alpha}, \quad (5.25)$$

звідки видно, що при товщині кристала  $d_0 = \pi / 2\rho[\lambda_0(P=0)]$  одновісне стиснення  $\vec{P} \parallel c$  призводить до звуження спектрального контуру, тоді як  $\vec{P} \perp c$  - до його розширення. Така ж тенденція спостерігається і на експерименті. Однак виграш у селективності при  $\vec{P} \parallel c$  не може компенсувати значні втрати в пропусканні, зазначені вище. Тому найбільш оптимальним варіантом є побудова двох фільтрів, один з яких перебудовується під тиском  $\vec{P} \parallel c$ , другий -  $\vec{P} \perp c$ . Причому товщина  $d$  кристала в фільтрах вибирається проміжною між  $d_0(P=0)$  і  $d_0(P=P_{\max})$ , де  $d_0(P=0)$  і  $d_0(P=P_{\max})$  - оптимальна товщина кристала за відсутності тиску і при його максимальному значенні відповідно. Конкретне значення  $d$  визначається, виходячи з вимог максимального зростання пропускання фільтра в граничних точках частотного діапазону його перебудови і зменшення інтервалу зміни величини  $\Delta\lambda_{1/2}$ . Наприклад, у випадку  $\vec{P} \parallel c$  товщину кристала для фільтра на кристалі  $\text{CdGa}_2\text{S}_4$  доцільно вибирати такою, що дорівнює  $d = \pi / 2\rho[\lambda_0(P = 4 \cdot 10^6 \text{ Па})]$ . При цьому зміна селективності у всьому діапазоні перебудови становить  $\pm 6 \text{ \AA}$ , а максимальне значення пропускання -  $\sim 50\%$ .

Таким чином, перевлаштований фільтр на тіогалаті кадмію дає можливість зміни робочої частоти в достатньо широкому діапазоні спектра (4600 ... 5100  $\text{\AA}$ ) шляхом зміни температури кристала або величини і напрямку прикладеного до кристалу тиску. Висока вибірковість дозволяє використовувати його в якості фільтра ліній випромінювання оптичних квантових генераторів, зокрема на барвниках, які характеризуються широкими смугами випромінювання, що охоплюють спектральний інтервал  $\Delta\lambda = 200 \dots 800 \text{ \AA}$  [5.25]. Він може знайти застосування в приладах для точного

аналізу складу газових сумішей - газоаналізаторах, а також гетеродинного прийому інфрачервоного випромінювання. З огляду на лінійний характер зсуву IT  $\text{CdGa}_2\text{S}_4$  від тиску і розглядаючи дані рис.15 як градууювальні, можна допустити можливе використання фільтра в якості оптичного датчика тиску. Зазначимо, що залежність довжини хвилі  $\lambda_0$  кристала від температури дозволяє використовувати такі фільтри для вимірювання температури безконтактним методом [5.26].

### **5.5. Застосування кристалів $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{X}$ ( $\text{X} = \text{I}, \text{Br}$ ) у ролі оптичного реле температури**

Таку властивість кристалів  $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{X}$ , як здатність до виникнення двопронезаломлення світла при строго фіксованій температурі (рис. 5.7, а), було вперше використано для створення на їх основі матеріалу для оптичного реле температур [5.27]. Принцип дії розробленого оптичного реле температур такий: якщо розмістити орієнтований кристал  $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{X}$  між схрещеними поляризатором та аналізатором, то при температурі сегнетоеластичного ФП виникатиме пропускання світла в такій оптичній системі (рис. 5.8,а). Блок-схему оптичного реле температур наведено на рис. 5.8,б. Добре відполірована монокристалічна пластинка 1 вставляється в оптичну комірку (рис. 5.8,б), де розміщується між поляризатором 2 та аналізатором 3, головні площини пропускання яких взаємно перпендикулярні. Пучок світла від світлодіода 4 проходить через оптичну систему поляризатор-кристал-аналізатор, розміщену в оптичній комірці, і потрапляє на фотоприймач 5. При температурах, вищих за  $T_c$ , світловий пучок через оптичну комірку не проходить і не фіксується фотоприймачем. При  $T=T_c$  оптична комірка починає пропускати світловий пучок, який потрапляє на фотоприймач і фіксується ним. Електричний сигнал, що надходить із

фотоприймача, може керувати включенням або виключенням будь-якого електричного пристрою.

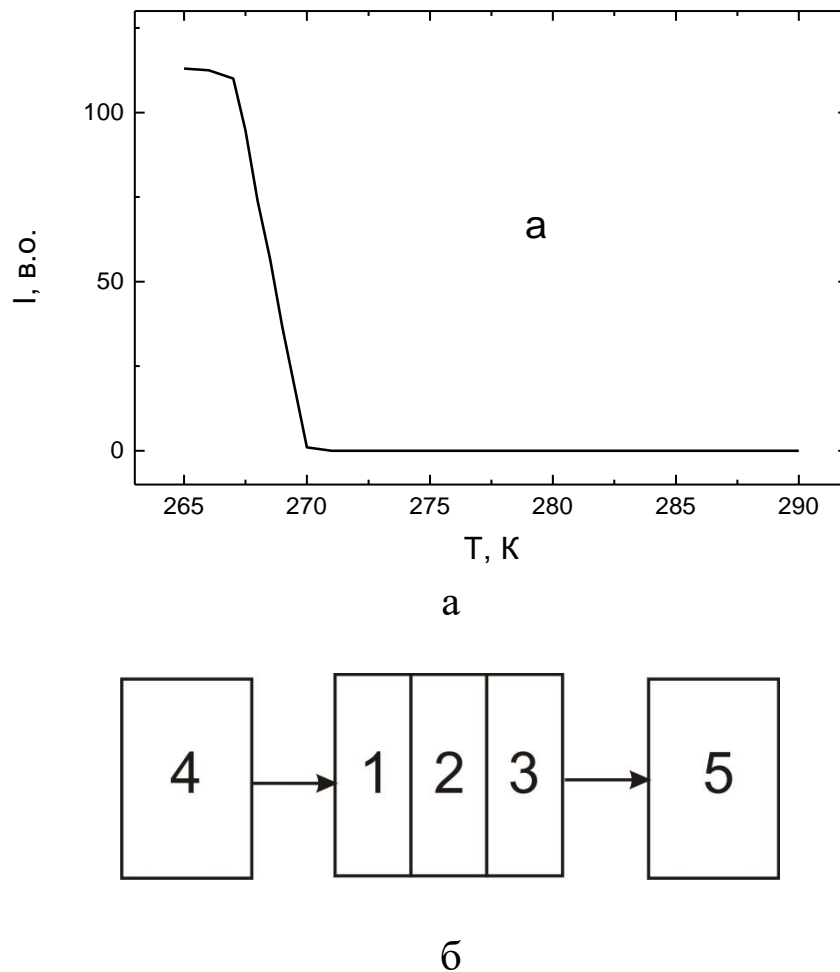


Рис. 5.8. а) Температурна залежність інтенсивності пройденого через систему поляризатор-кристал-аналізатор світла для кристала  $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{Br}$ ; б) Блок-схема оптичного реле температур: 1 – поляризатор, 2 – кристал типу  $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{Br}$ , 3 – аналізатор, 4 – світлодіод, 5 – фотоприймач.

Використання двозаломлюючих властивостей кристалів  $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{X}$  у пристроях для контролю та регулювання температури дозволить не тільки покращити характеристики оптичних датчиків температури, а й застосовувати їх у різних промислових виробництвах, що потребують контролю за температурою та регулюванням технологічних процесів, особливо у вибухо-, вогне- та радіаційно небезпечних середовищах.

## СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

### ДО РОЗДІЛУ 1

- 1.1. Горюнова Н.А. Сложные алмазоподобные полупроводники.- М.:Сов. радио,1968. 267с.
- 1.2. Вайполин А.А. Кристаллохимия соединений  $A^{II}B^{IV}C_2^V$  со структурой типа халькопирита //Тройные полупроводники  $A^{II}B^{IV}C_2^V$  и  $A^{II}B_2^{III}C_4^{VI}$ . Кишинев,1972. С.36–38.
- 1.3. Bernard M. J. Phys. 1975. V.36, №9. P.1–7.
- 1.4. Weaire D., Noolandi J. J.Phys. 1975. V.36, №9. P.27–29.
- 1.5. Полупроводники  $A^2B^4C_2^5$  / Под ред. Н.А. Горюновой, Ю.А. Валова. М.: Сов.радио,1974. 374 с.
- 1.6. Abrahams S.C., Bernstein J.L. J.Chem.Phys. 1970. V.52, №11. P.5607–5613.
- 1.7. Abrahams S.C., Bernstein J.L. J.Chem.Phys. 1971. V.55, №2. P.796–803.
- 1.8. Abrahams S.C., Bernstein J.L. J.Chem.Phys. 1973. V.59, №4. P.1625–1629.
- 1.9. Сусликов Л.М., Небола И.И., Переш Е.Ю. и др. ФТТ. 1978. Т.20, №10. С.3186–3189.
- 1.10. Hahn H., Frank G., Klingler W. Z.anorg. allg.Chemie. 1955. B.279, №5–6. S.241–270.
- 1.11. Kshirsagar S.T., Sinha A.P.V. J.Mat.Sci. 1977. V12, №12. P.2441–2446.
- 1.12. Hobden M.V. Acta Crystallogr. 1969. V.A25, №2. P.633–638.
- 1.13. Мушинский В.П., Караман М.И., Гранацкий В.И., Чеботарь В.В. Материалы для оптоэлектроники. Ужгород, 1980. С.40–41.
- 1.14. Фольберт О.Г. Химическая связь в соединениях  $A^{II}B^V$  / Полупроводниковые соединения / Под.ред. Р.Виллардсона и Х.Геринга. М.: ИЛ, 1967. С.37–55.



- 1.15. Shay J.L., Wernick J.H. Ternary chalcopyrite semiconductors: Growth, electronic properties and applications. Oxford: Pergamon Press, 1975. 245 p.
- 1.16. Shay J.L., Tell B., Kasper H.M., Shiavone L.M. Phys.Rev.B. 1972. V.5, №12. P.5003–5005.
- 1.17. Studenyak I.P., Kokhan O.P., Buchuk R.Yu., Kovach S.K., Stasyuk Yu.M., Panko V.V.. In: Proc. 7th Int. Conf. on Solid State Chemistry. Pardubice, 2006. p.133.
- 1.18. Kuhs W.F., Nitsche R., Scheunemann K. Mat. Res. Bull. 1976. V.11. P. 1115.
- 1.19. Kuhs W.F., Nitsche R., Scheunemann K. Acta Cryst. 1978. V.B34. P. 64.
- 1.20. Kuhs W.F., Nitsche R., Scheunemann K. Mat. Res. Bull. 1978. V.14. P. 241.
- 1.21. Haznar A., Pietraszko A., Studenyak I.P. Solid State Ionics. 1999. V. 119. P. 31.
- 1.22. Студеняк І.П., Краньчец М. Ефекти розупорядкування в суперіонних провідниках зі структурою аргіродита. Ужгород: Говерла, 2007. 193 с.
- 1.23. Gagor A., Pietraszko A., Kaynts D.J. Solid State Chem. 2005. V.178. P. 3366.
- 1.24. Gagor A., Pietraszko A., Drozd M., Polomska M., Kaynts D. Mat. Sci. Poland. 2006. V. 24. P. 237.
- 1.25. Гадьмаши З.П., Сусликов Л.М., Вороштелов Ю.В., Худолий В.А., Сейковская Л.А., Сливка В.Ю. ФТТ. 1985. Т.27, №2. С. 566–570.
- 1.26. Ворошилов Ю.В., Гадьмаши З.П., Сливка В.Ю., Худолий В.А. Изв. АН СССР, Неорган. Материалы. 1981. Т.17, №11. С.2022–2024.
- 1.27. Puff H., Kuster J. Naturwissenschaften. 1962. B49, №20. S. 464–465.
- 1.28. Puff H., Kuster J. Naturwissenschaften. 1962. B49, №13. S. 299.
- 1.29. Aurivillius K. Arkiv kemi. 1967. V.26, №6. P.497–505.
- 1.30. Frueh A.J., Gray N. Acta Crystallogr. 1969. V. B24, №1. P. 156–157.

- 1.31. Puff H., Heine D., Lieck G. *Naturwissenschaften*. 1968. В 55, №6. S. 298.
- 1.32. Бацанов С.С., Коломийчук В.Н., Дербенева С.С., Эренбург Р.С. *Изв. АН СССР, Неорган. Материалы*. 1973. Т.9, №7. С. 1098–1104.
- 1.33. Сложные халькогениды и халькогалогениды /Под. ред. Д.В. Чепура. Львов, Вища школа. 1983. 183 с.
- 1.34. Довгошей Н.И., Мица В.М., Головей М.И., Герасименко В.С. *Укр. физ. журнал*. 1985. Т. 30, № 11. С. 1721–1722.
- 1.35. Gadenik D. *Quart rev*. 1965. V. 19. P. 303–308.
- 1.36. Семилетов С.А. *Кристаллография*. 1976. Т. 21, №4. С. 752–758.

## ДО РОЗДІЛУ 2

- 2.1. Shay J.L., Wernick J.H. *Ternary chalcopyrite semiconductors: Growth, electronic properties and applications.*-Oxford: Pergamon Press, 1975.-245p.
- 2.2. Shay J.L., Tell B., Kasper H.M., Shiavone L.M. *Phys.Rev.B.*-1972. V.5, №12. P.5003–5005.
- 2.3. Tell B., Shay J.L., Kasper H.M., Barns R.L. *Phys.Rev.B*. 1974. V.10, №4. P.1748–1750.
- 2.4. Tell B., Bridenbaugh P.M. *Phys.Rev.B*. 1975. V.12, №8. P.3330–3335.
- 2.5. Shay J.L. *J.Phys*. 1975. V.36, №9. P.109–113.
- 2.6. Shileika A. *Energy band structure of chalcopyrite semiconductors. // Ternary compounds. Edinburg, 1977. P.129–138.*
- 2.7. Luciano M.I., Vesely C.I. *Appl.Phys Lett*. 1973. V.23, №8. P.453–454.
- 2.8. Luciano M.I., Vesely C.I. *Appl.Phys.Lett*. 1973. V.23, №2. P.60–61.
- 2.9. Kono S., Okusawa M. *J.Phys. Soc. Jap*. 1974. V.37, №5. P.1301–1304.
- 2.10. Чалдышев В.А., Караваев Г.Ф. *Изв. вузов. Физика*. 1963. №5. С.103–112.

- 2.11. Alvares C.V., Cohen M.L. Phys. Rev. Lett. 1973. V.30, №20. P.979–982.
- 2.12. Поплавной А.С., Польшгалов Ю.И., Ратнер А.М. ФТП. 1975. Т.9, №9. С.1842–1848.
- 2.13. Polygalov Ju.J., Poplavnoi A.S., Ratner A.M. J.Phys. 1975. V.36, №9. P.129–135.
- 2.14. Paseman L., Cordts W., Heinrich A., Monecke I. Phys. Stat. Sol.(b). 1976. V.77, №2. P.527–533.
- 2.15. Караваев Г.Ф., Поплавной А.С., Чалдышев В.А. ФТП. 1968. Т.2, №1. С.113–115.
- 2.16. Поплавной Г.С., Польшгалов Ю.И., Чалдышев В.А. Изв. вузов. Физика. 1970. №6. С.95–100.
- 2.17. Поплавной Г.С., Польшгалов Ю.И., Чалдышев В.А. Изв. вузов. Физика. 1970. №7. С. 17–22.
- 2.18. Goryunova N.A., Poplavnoi A.S., Polygalov In.I., Chaldyshev V.A. Phys.Stat.Sol. 1970. V.39, №1. P.9–17.
- 2.19. Караваев Г.Ф., Кривайте Г.З., Польшгалов Ю.И. и др. ФТП. 1972. Т.6, №11. С.2211–2215.
- 2.20. Ringeissen I., Regolini I.L., Lewonczuk S. Surf.Sci. 1973. V.37, №6. P.777–785.
- 2.21. Shay J.L., Tell B., Chiavone L., Kasper H.M. Phys.Rev.B. 1974. V.9, №4. P.1719–1723.
- 2.22. Tell B., Kasper H.M. Phys.Rev.B.-1971. V.4, №12. P.4455–4459.
- 2.23. Shay J.L., Buehler E., Wernick I.H. Phys.Rev.B. 1970. V.2, №10. P.4104–4109.
- 2.24. Rowe I.E., Shay J.L. Phys.Rev.B. 1971. V.3, №2. P.451–453.
- 2.25. Shay J.L., Buehler E., Wernick I.H. Phys.Rev.B. 1971. V.4, №8. P.2479–2485.
- 2.26. Gallay I., Deschanyres A., Gailard S., Alibert C. Phys.Rev.B. 1975. V.11, №12. P.5199–5202.
- 2.27. Joullie A.M., Alibert C., Gallay I., Deschanyres A. Solid State Commun. 1976. V.19, №2. P.369–372.
- 2.28. Yamamoto N., Horinaka H., Okada O., Miyauchi T. Jap.J.Appl.Phys. 1977. V.16, №10. P.1817–1822.

- 2.29. Yoodee K., Woolley I.C. Phys. Rev.B.-1984.-V.30,№10.- P.5904-5915.
- 2.30. Панютин В.Л., Понедельников Б.Э., Розенсон А.Э., Чижигов В.И. Изв.вузов. Физика. 1979. №8. С.57–64.
- 2.31. Радауцан С.И., Сырбу Н.Н., Небола И.И. и др. ФТП. 1977. Т.11, №1. С.69–74.
- 2.32. Гусейнова Д.А., Керимова Т.Г., Нани Р.Х. ФТП. 1977. Т.11, №6. С.1135–1145.
- 2.33. Арешкин А.Г., Житарь В.Ф., Радауцан С.И.и др. ФТП. 1979. Т.13, №2. С.337–340.
- 2.34. Райлян В.Я. Тройные полупроводники и их применение. Кишинев, 1979. С.125–126.
- 2.35. Амбразявичюс Г.А., Бабонас Г.А., Шилейка А.Ю. Лит.физ. сборник. 1977. Т.17, №2. С.205–211.
- 2.36. Амбразявичюс Г.А., Бабонас Г.А., Дарпус В. ФТП. 1978. Т.12, №10. С.2034–2036.
- 2.37. Сусликов Л.М., Гадьмаши З.П., Ковач Д.Ш., Сливка В.Ю. ФТП. 1982. Т.16, №1. С.143–146.
- 2.38. Агранович В.М., Гинзбург В.Л. Кристаллооптика с учетом пространственной дисперсии и теория экситонов. 2-е изд., перераб. и доп. – М.: Наука, 1979. 432 с.
- 2.39. Соловьев Л.Е., Рудаков В.С. Вестник ЛГУ. 1967. №16. С.170–171.
- 2.40. Veun I.A., Nitsche R., Lichtensteiger M. Physica. 1961. V.27, №12. P.448–452.
- 2.41. Радауцан С.И., Дитарь В.Ф., Дону В.С. ФТП. 1975. Т.9, №5. С.1018–1020.
- 2.42. Оптические свойства полупроводников. / Под общ. ред. Р.Уиллардсона и А.Бира. М.: Мир,1970. 488 с.
- 2.43. Гинзбург В.Л. ЖЭТФ. 1958. Т.34, №6. С.1593–1604.
- 2.44. Сусликов Л.М., Гадьмаши З.П., Сливка В.Ю. ФТП. 1982. Т.16, №11. С.1955–1959.
- 2.45. Горюнова Н.А. Сложные алмазоподобные полупроводники. М.: Сов. радио, 1968. 267 с.

- 2.46. Кожина И.И., Борщевский А.С. Вести.ЛГУ. 1971. №22. С.87–92.
- 2.47. Miller A., Humphreys R.G., Chapmann B. J.Phys. 1975. V.36, №9. P.31–34.
- 2.48. Бабюк Т.И., Мочарнюк Г.Ф. Тройные полупроводники и их применение. Кишинев, 1979. С.96–97.
- 2.49. Bhar G.C., Gnosh G.C. Appl.Opt. 1980. V.19, №7. P.1029–1031.
- 2.50. Shay I.L, Tell B., Buehler E., Wernick I.H. Phys.Rev.Lett. 1973. V.30, №20. P.983–986.
- 2.51. Shay I.L., Tell B., Kasper H.M., Shiavone L.M. Phys.Rev.B. 1973. V.7, №10. P.4485–4490.
- 2.52. Park Y.S., Schneider I.R. J.Appl. Phys. 1968. V.39, №7. P.3049–3052.
- 2.53. Pinnow D.A., Abrams R.L., Lotspeich I.F. Appl.Phys.Lett. 1979. V.34, №6. P.391–393.
- 2.54. Yu P.W., Anderson W.I., Park Y.S. Solid State Commun. 1973, V.13, №11. P.1883–1887.
- 2.55. Tell B., Shay I.L., Kasper H.M. Phys.Rev. B. 1972. V.6, №8. P.3008–3012.
- 2.56. Bhar G.C., Smith R.C. IEEE J.Quant.Electr. 1974. V.QE-10, №7. P.546–550.
- 2.57. MacKinnon A., Miller A., Ross G. Ternary compounds. Edinburg. 1977. P.171–180.
- 2.58. Малинко В.М., Терехова С.Ф. Укр. физ. журнал. 1967. Т.12, №4. С.631–636.
- 2.59. Абагян С.А., Иванов Г.С., Картушина А.А. и др. ФТП. 1971. Т.5, №8. С.1630–1631.
- 2.60. Бродичко О.Д., Мушинский В.П. Полупроводниковые материалы и их применение. Кишинев, 1976. С.147–151.
- 2.61. Schwartz C., Chemla D.S., Ayrault B., Smith R.C. Opt.Commun. 1975. V.5, №4. P.244–247.
- 2.62. Сусликов Л.М., Гадьмаши З.П., Копинец И.Ф. и др. Опт.и спектр. 1980. Т.49, №1. С.97–99.
- 2.63. Влох О.Г., Добылянский В.Б. Укр.физ.журнал. 1974. Т.19, №7. С.2379–2382.

- 2.64. Сусликов Л.М., Гадьмаши З.П., Сливка В.Ю. Укр. физ. журнал. 1988. Т.33, №3. С.340–343.
- 2.65. Сусликов Л.М., Гадьмаши З.П., Ковач Д.Ш. и др. Опт.и спектр. 1982. Т.53, №3. С.480–488.
- 2.66. Хазитарханов Ю.А., Сусликов Л.М., Гадьмаши З.П., Сливка В.Ю. Опт.и спектр. 1990. Т.68, №6. С.1320–1323.
- 2.67. Сусликов Л.М., Гадьмаши З.П., Хазитарханов Ю.А. Опт.и спектр. 1987. Т.62, №4. С.823–827.
- 2.68. Марцинкявичюс С., Бабонас Г., Шилейка А. Лит.физ. сборник. 1986. Т.26, №6. С.732–739.
- 2.69. Банди Б. Методы оптимизации. М.: Мир, 1988. 128 с.
- 2.70. Сусликов Л.М., Гадьмаши З.П., Ковач Д.Ш., Сливка В.Ю. Опт.и спектр. 1983. Т.54, №3. С.492–497.
- 2.71. Feldman A. Phys.Rev. 1966. V.150, №2. P.748–757.
- 2.72. Gavini A., Timusk T. Phys.Rev.B. 1970. V.2, №6. P.2262–2264.
- 2.73. Poliak F.H., Cardona M. Phys.Rev. 1968. V.172, №3. P.816–837.
- 2.74. Canal F., Grimsditch M., Cardona M. Solid State Commun. 1979. V.29, №7. P.523–526.
- 2.75. Aldrich R.E., Hou S.L., Harwill M.L. J.Appl. Phys. 1971. V.42, №1. P.493–494.
- 2.76. Brust D. Phys.Rev. 1964. V.134, №5A. P.A1337–A1353.
- 2.77. Yu P.Y., Cardona M. J.Phys.Chem. Sol. 1973. V.34, №1, P.29–56.
- 2.78. Higgibotham C.W., Cardona M., Poliak F.H. Phys.Rev. 1969. V.184, №3. P.821–829.
- 2.79. Yu P.W., Cardona M., Poliak F.H. Phys.Rev.B. 1971. V.3, №2. P.340–346.
- 2.80. Gavini A., Cardona M. Phys.Rev. 1969. V.177, №3. P.1351–1357.
- 2.81. Riskaer S., Balslev J. Phys.Lett. 1966. V.21, №1. P.16–18.
- 2.82. Hensel I.C., Suzuki K. Bull.Am.Phys.Soc. 1969. V.14, №1. P.113.
- 2.83. Suzuki K., Hensel I.C. Bull.Am.Phys.Soc. 1969. V.14, №1. P.113–114.
- 2.84. Laude L.D., Poliak F.H., Cardona M. Bull.Am.Phys.Soc. 1970. V.15, №3. P.289.
- 2.85. Wemple S.H., DiDomenico M. Phys.Rev.B. 1971. V.4, №4. P.1338–1351.

- 2.86. Сусликов Л.М., Гадьмаши З.П., Сливка В.Ю. Опт.и спектр. 1984. Т.56, №2. С.319–323.
- 2.87. Barnes N.P., Eckhardt R.C., Gettemy D.I., Edgett L.B. IEEE J.Quant. Electr. 1979. V.QE-15, №10. P.1074–1076.
- 2.88. Сусликов Л.М., Хазитарханов Ю.А., Гадьмаши З.П. Опт.и спектр. 1990. Т.68, №3. С.636–639.
- 2.89. Artus L., Bertrand Y. Sol.St.Comm. 1987. V.61, №11. P.733–736.
- 2.90. Влох О.Г. Явления пространственной дисперсии в параметрической кристаллооптике. Львов:Вища школа, 1984. 155 с.
- 2.91. Ивченко Е.Л., Селькин А.В. ЖЭТФ. 1979. Т.76, №5. С.1837–1855.
- 2.92. Пекар С.И. Кристаллооптика и добавочные световые волны. Киев: Наукова думка, 1982. 295 с.
- 2.93. Сусликов Л.М. Частотная и пространственная дисперсия диэлектрической проницаемости в кристаллах титогаллата кадмия: Автореф. дис....канд. физ.-мат.наук. Киев,1982. 16 с.
- 2.94. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Электродинамика сплошных сред. М.: Наука,1982. 620 с.

### ДО РОЗДІЛУ 3

- 3.1. Samulionis V., Valevičius V., Studeniak I.P., Kovač D.S. Ultragarsas (Ultrasonics). 1993. Vol.25. P.129–136.
- 3.2. Студеняк І.П., Ковач Д.Ш., Орлюкас А.С., Ковач Е.Т. Изв.АН: сер.физ. 1992. Т.56, №10. С.86–93.
- 3.3. Рассеяние света вблизи точек фазовых переходов / Под ред. Г.З. Камминза, А.П. Леванюка: Пер. с англ. М: Наука, 1990. 414 с.
- 3.4. Fousek J. Ferroelectrics. 1978. Vol.20. P.11–20.
- 3.5. Tsay J., Bendow B., Mitra S.S. Phys. Rev. B. 1973. Vol. 8, №6. P.2688–2696.
- 3.6. Bhar G.C., Samanta L.K. Phys. Stat. Sol. (a). 1980. Vol. 57, №2. P.735–740.

- 3.7. Studenyak I.P., Kranjces M., Kovacs Gy.S., Panko V.V., Desnica I.D., Slivka A.G., Guranich P.P. *J. Phys. Chem. Solids*. 1999. Vol.60, №12. P.1897–1904.
- 3.8. MacKinnon A., Miller A., Ross G. *Ternary Compounds*. Bristol-London, 1977. P.171–180.
- 3.9. Студеняк И.П., Ковач Д.Ш., Панько В.В., Ковач Е.Т., Борец А.Н. *Физ. тверд. тела*. 1984. Т.26, №9. С.2598–2602.
- 3.10. Сусликов Л.М., Гадьмаши З.П., Сливка В.Ю. *ФТП*. 1982. Т.16, №11. С.1955–1959.
- 3.11. Студеняк И.П., Краньчец М., Сусликов Л.М., Ковач Д.Ш., Гуранич П.П. *Опт. и спектроскопия*. 2002. Т.92, №6. С.1007–1011.
- 3.12. Нарасимхамурти Т. *Фотоупругие и электрооптические свойства кристаллов: Пер. с англ.* М.: Мир, 1984. 621 с.
- 3.13. Студеняк И.П., Сусликов Л.М., Ковач Д.Ш., Краньчец М., Товт В.В. *Опт. и спектроскопия*. 2001. Т.90, №4. С.608–611.
- 3.14. Studenyak I.P., Kranjces M., Mykailo O.A., Bilanchuk V.V., Panko V.V., Tovt V.V. *J. Optoelectron. Adv. Mater.* 2001. Vol.3, №4. P.879–884.
- 3.15. Борец А.Н., Ковач Д.Ш., Студеняк И.П., Панько В.В., Росола И.И. *Укр. физ. журн.* – 1986. – Т.31, №8. С.1201–1204.
- 3.16. Иоффе Б.И. *Рефрактометрические методы химии*. Л.: Химия, 1974. 400 с.
- 3.17. Moss T.S. *Phys. Stat. Sol. (b)*. 1985. Vol.131. P.415–427.
- 3.18. Ravindra N.M., Srivastava V.K. *Infrared Phys.* 1979. Vol.19. P.603–604.
- 3.19. Penn D.R. *Phys. Rev.* 1962. Vol.128, №5. P.2093–2097.
- 3.20. Wemple S.H. *Phys. Rev. B*. 1973. Vol.7, №4. P.3767–3777.
- 3.21. Wemple S.H., Di Domenico M. *Phys. Rev. B*. 1971. Vol.3, №4. P.1338–1352.
- 3.22. Ravindra N.M., Auluck S., Srivastava V.K. *Phys. Stat. Sol.(b)*. 1979. Vol. 93, №2. P. K155–K160.
- 3.23. Gupta V.P., Ravindra N.M. *Phys.Stat.Sol.(b)*. 1980. Vol. 100, №2. P. 715–719.
- 3.24. Борец А.Н. *Укр. физ. журн.* 1980. Т.25, №4. С.680–682.



- 3.25. Борец А.Н. Укр. физ. журн. 1983. Т.28, № 9. С.1346–1350.
- 3.26. Бацанов С.С. Структурная рефрактометрия. М.: Высшая школа, 1976. 304 с.
- 3.27. Студеняк И.П., Краньчец М., Сусликов Л.М., Ковач Д.Ш., Панько В.В. Опт. и спектроскопия. 2002. Т.92, №4. С.584–587.
- 3.28. Сливка А.Г., Студеняк И.П., Ковач Д.Ш., Герзанич Е.И., Борец А.Н. Укр. физ. журнал. 1985. Т.30, №8. С.1212–1215.
- 3.29. Студеняк И.П., Краньчец М., Чомоляк А.А., Ворохта М., Матолін В. Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології. 2012. Т.10, №3. С.489–496.
- 3.30. Ізай В.Ю., Студеняк І.П., Ворохта М., Матолін В., Куш П., Плещенік А., Загоран М., Роч Т., Грегуш Я. Науковий вісник Ужгородського університету. Сер. Фізика. 2011. №30. С.74–79.

#### ДО РОЗДІЛУ 4

- 4.1. Заказнов П.Н., Попов Ю.В. Письма в ЖТФ. 1979. Т.5, №21. С.1305–1307.
- 4.2. Parthe E. Crystal chemistry of tetrahedral structures. New York. London, 1964. 176 p.
- 4.3. Levine V.F., Bethea C.G., Kasper H.M. IEEE J. Quant. Electr. 1974. V. QE-10, №12. P.904–906.
- 4.4. Levine V.F., Bethea C.G., Kasper H.M., Thiel A. IEEE J. Quant. Electr. 1976. V. QE-12, №6. P. 367–368.
- 4.5. Сусликов Л.М., Гадьмаши З.П., Сливка В.Ю. Опт. и спектр. 1983. Т.55, № 4. С. 748–752.
- 4.6. Сусликов Л.М., Сливка В.Ю. Квант электр. (Киев). 1984. №26. С.69–87.
- 4.7. Керимова Т.Г., Мамедов Ш.С., Нани Р.Х. ФТП. 1981. Т.15, №1. С.138–141.
- 4.8. Бережной А.А., Заказнов П.Н., Попов Ю.В. Письма в ЖТФ. – 1978. Т.4, №9. С.553–556.
- 4.9. Diehl R., Carpentier C. Acta Cryst. 1978. V.34, №4. P.1097–1105.
- 4.10. Сусликов Л.М., Гадьмаши З.П., Ковач Д.Ш., Сливка В.Ю. Опт. и спектр. 1983. Т.54, № 3. С.492–497.

- 4.11. Shay J.L., Tell B. Surf. Science. 1973. V.37. P.748–762.
- 4.12. Yu P.Y., Cardona M. J. Phys. Chem. Sol. 1973. V.34, №1. P.29–56.
- 4.13. Сусликов Л.М., Гадьмаши З.П., Ковач Д.Ш., Сливка В.Ю. ФТП, 1982. Т.16, № 1. С. 143–146.
- 4.14. Chemla D.S. J. Phys (France). 1975. V.36, №9. P. C3–17; C3–24.
- 4.15. School F.W., Tang C.L. Phys.Rev.B. 1973. V.8, №10. P.4607–4611.
- 4.16. Chemla D.S. Phys.Rev.B. 1975. V.12, №5. P.3275–3279.
- 4.17. Lind M.D., Grant R.W. J.Chem.Phys. 1973. V.58, №3. P.357–362.
- 4.18. Амбразявичюс Г.А., Бабонас Г.А., Шилейка А.Ю. Лит. физ. сборник. 1977. Т.17, № 2. С. 202–211.
- 4.19. Соболев В.В. Изв. АН МССР, сер. физ.-техн. и мат. Наук. 1976. №2. С.60–63.
- 4.20. Goryunova N.A., Poplavnoi A.S., Polygalov I.I. Phys.stat.sol. 1970. V. 39, №1. P.9–17.
- 4.21. Дьордяй В.С., Сливка В.Ю. Сборник физическая электроника, Львов. 1982. Вып.25. С. 49–53.
- 4.22. Wemple S.H., Di Domenico M. Phys.Rev.B. 1971. V.4, №4. P.1338–1351.
- 4.23. Abrahams S.C. J. Phys. Chem. 1973. V.53, №4. P. 1625–1629.
- 4.24. Reddy N.A., Kistaiah P., Murthy K.S. J. Mat. Sci. 1983. V.18, №1. P.145–152.
- 4.25. Reddy N.A., Kistaiah P., Murthy K.S. High Temp. High Pressure. 1983. V.15, №4. P. 517–523.
- 4.26. Калитиевский Н.И. Волновая оптика: Учебн. пос. для физ. Специальностей. М.: Наука, 1971. 376 с.
- 4.27. Гвоздев В.В., Сердюков А.Н. Докл. АН БССР. 1979. Т. 23, №4. С.319–321.
- 4.28. Агранович В.М., Гинзбург В.Л. Кристаллооптика с учетом пространственной дисперсии и теория экситонов. УФН. 1962. Т.77, №4. С.663–725.
- 4.29. Агранович В.М., Гинзбург В.Л. Кристаллооптика с учетом пространственной дисперсии и теория экситонов. УФН. 1962. Т.76, №4. С.643–682.

- 4.30. Гинзбург В.Л. ЖЭТФ. 1958. Т.34, №6. С.1593–1604.
- 4.31. Пекар С.И. ЖЭТФ. 1958. Т.34, №5. С.1176–1187.
- 4.32. Давыдов А.С. ЖЭТФ. 1962. Т.43, №5. С.1832–1840.
- 4.33. Агранович В.М., Рухадзе А.А. ЖЭТФ. 1958. Т.35, №4. С.983–984.
- 4.34. Карпус В., Бабонас Г. Лит. физ. сборник. 1979. Т.19, № 5. С.723–729.
- 4.35. Ивченко Е.Л., Пикус Г.Е. ФТТ. 1974. Т.16, №7. С. 1933–1940.
- 4.36. Miller A., Lockwood D.I., Montgomery H. J.Phys. C: Solid State Phys. 1976. V.9. P. 2997–3011.
- 4.37. Гадьмаши З.П., Сусликов Л.М., Вороштелов Ю.В., Худолый В.А., Сейковская Л.А., Сливка В.Ю. ФТТ. 1985. Т.27, №2. С.566–570.
- 4.38. Стойбер Р., Морзе С. Определение кристаллов под микроскопом. М.: Мир, 1970. 280 с.
- 4.39. Най Дж. Оптические свойства кристаллов. М.: Мир, 1967. 385 с.
- 4.40. Aurivillius K. Arkiv kemi. 1967. V.26, №6. P.497–505.
- 4.41. Бир Г.Л., Пикус Г.Е. Симметрия и деформационные эффекты в полупроводниках. Монография. М.: Наука, 1972. 584 с.
- 4.42. Константинов О.В., Перель В.И. ЖЭТФ. 1959. Т.37, №3(9). С.786–792.
- 4.43. Natori K. J. Phys. Soc. Japan. 1975. V.19, №39. P.1013–1021.
- 4.44. Kivits P., Wijnakker M. J. Phys. C: Solid State Phys. 1978. V.11. P. 2361–2370.
- 4.45. Кизель В.А., Красилов Ю.И., Бурков В.И. УФН. 1974. Т.114, №2. С. 295–349.
- 4.46. Kshirsayar S.T., Sinha A.P.B. J. Mat. Sci. 1977. V. 12, №12. P.2441–2446.
- 4.47. Mamedov K.K., Aliev M.M., Kerimov C.G., Nami R.Kh. Phys. Stat. Solid. 1972. V. A9, №1. P. K149–K150.
- 4.48. Fateley W.G., McDevitt N.T., Bentley F.F. Appl. Spectr. 1971. V.25, №2. P. 155–173.
- 4.49. Hobden M.V. Acta Cryst. 1969. V. A25, №2. P. 633–638.

- 4.50. Абдулаев Г.Б., Гусейнова Д.А., Керимова Т.Г., Нани Р.Х. ФТП. 1973. Т. 7, №4. С. 840–842.
- 4.51. Лебедева В.В. Техника оптической спектроскопии. М.: МГУ, 1977. 383 с.
- 4.52. Розенберг Г.В. Оптика тонкослойных покрытий. М.: Физматгиз, 1958. 342 с.
- 4.53. Зильберштейн А.Х., Соловьев Л.Е., Ляпичев И.Г., Сысоев А.Г. ФТП. 1978. Т. 12, №2. С.407–410.
- 4.54. Бокуть Б.В., Сердюков А.Н. Основы теоретической кристаллооптики: Учебн. пособие. Гомель, 1977. ч. I, 94 с.; ч. II, 60 с.
- 4.55. Kobayashy J. Solid. State Phys. 1978. V. 13, №11. P. 680–686.
- 4.56. Gadenik D. Quart rev. 1965. V. 19. P. 303–308.
- 4.57. Семилетов С.А. Кристаллография. 1976. Т. 21, №4. С.752–758.
- 4.58. Гадьмаши З.П., Сусликов Л.М. ФТТ. 1984. Т. 26, №2. С.592–594.
- 4.59. Oswald F. J. Z. Naturforsch. 1959. V. B14a, №4. S. 374–379.
- 4.60. Ландсберг Г.С. Оптика: Учебн. пособие для физич. специальностей. М.: Наука, 1976. 926 с.
- 4.61. Abrahams S.C., Swenson C., Tanguay A.R. Solid State Commun. 1979. V. 30, №5. P. 293–297.
- 4.62. Brewster J.H. J. Wiley and sons. 1967. V.2. P. 1–72.
- 4.63. Белогуров Д.А., Окроашвили Т.Г., Харитонов Ю.А., Шалдин Ю.В., Вишняков Ю.С. Докл.АН СССР. 1980. Т. 253, №2. С.335–338.
- 4.64. Кизель В.А., Бурков В.И., Красилов Ю.И., Козлова Н.Л., Сафронов Г.М., Батог В.Н. Опт. и спектр. 1973. Т.34, №6. С.1165–1171.
- 4.65. Ворошилов Ю.В., Гадьмаши З.П., Сливка В.Ю., Худолий В.А. Изв. АН СССР, Неорган. Материалы. 1981. ИТ.17, №11. С.2022–2024.
- 4.66. Грибковский В.П. Теория поглощения и испускания света в полупроводниках. Минск.: Наука и техника, 1975. 463 с.
- 4.67. Кизель В.А., Бурков В.И. Гиротропия кристаллов. М.:Наука, 1980. 304 с.

4.68. Jerphagnon J., Chemla D.S. J. Chem. Phys. 1976. V.65, №4. P.1522–1529.

#### ДО РОЗДІЛУ 5

- 5.1. Най Дж. Физические свойства кристаллов. М.: Мир, 1967. 385 с.
- 5.2. Бадиков В.В., Матвеев И.Н., Пшеничников С.М. и др. Кристаллография. 1981. Т.26, №3. С.537–539.
- 5.3. Бадиков В.В., Матвеев И.Н., Пшеничников С.М. и др. Квант, электр. 1981. Т.8, №4. С.910–912.
- 5.4. Кизель В.А., Бурков В.И., Красилов Ю.И. и др. Опт.и спектр. 1973. Т.35, №6. С.1165–1171.
- 5.5. Сусликов Л.М., Гадьмаши З.П., Сливка В.Ю. Опт.и спектр. 1985. Т.59, №4. С.876–880.
- 5.6. Хазитарханов Ю.А., Сусликов Л.М., Гадьмаши З.П., Сливка В.Ю. Опт.и спектр. 1990. Т.68, №6. С.1320–1323.
- 5.7. Агранович В.М., Гинзбург В.Л. ЖЭТФ. 1972. Т.63, №3. С.838–843.
- 5.8. Марцинкявичюс С., Бабонас Г. ФТТ. 1984. Т.27, №2. С.314–317.
- 5.9. Сусликов Л.М., Гадьмаши З.П., Ковач Д.Ш., Сливка В.Ю. ФТП. 1982. Т.16, №1. С.143–146.
- 5.10. Сусликов Л.М., Сливка В.И. Опт.и спектр. 1984.-Т.57, №4.- С.716-719.
- 5.11. Ярив А. Введение в оптическую электронику. М.: Высшая школа, 1983, 398 с.
- 5.12. Джерасси К. Дисперсия оптического вращения. М.: ИЛ, 1962. 397 с.
- 5.13. Сусликов Л.М., Гадьмаши З.П., Копинец И.Ф., Сливка В.Ю. Опт.и спектр. 1981. Т.51, №2. С.307–311.
- 5.14. Ким И.С., Увакина В.Ф. ИЗМИРАН; №13(546). М.,1985. 15 с.
- 5.15. Henderson D.M. IEEE J.Quant.Electr. 1982. V.QE-18, №5. P.921–925.
- 5.16. А.С.742725 СССР МКИ G01 К 11/00. Способ измерения абсолютной температуры в прозрачных изотропных средах.

/Н.А.Романюк, А.М. Костецкий: Львовский госун-т (СССР). №2590584/18-10; Заявл. 14.03.78; Опубл.17.05.80, Бюл.№23. 4 с.

- 5.17. Сусликов Л.М., Стойка И.М. Журн.прикл.спектр. 1991. Т.54, №4. С.673–675.
- 5.18. Kobayashi I., Uesu Y., Takehara H. J.Appl. Cryst. 1983. V. 16, №2. P.212–219.
- 5.19. Стойка И.М., Сусликов Л.М., Газа Л.С., Гадьмаши З.П. Укр.хим.журнал. 1991. Т.57, №6. С.589–593.
- 5.20. Yeh P. Appl .Opt. 1982. V.21, №22. P.4054-4058.
- 5.21. Сусликов Л.М., Гадьмаши З.П., Сливка В.Ю. ФТП – 1982. – Т.16,№11. – С.1955 – 1959.
- 5.22. Tell B., Shay I.L., Kasper H.M. Phys.Rev.B. 1972. V.6, №8. P.3008–3012.
- 5.23. Сусликов Л.М. Частотная и пространственная дисперсия диэлектрической проницаемости в кристаллах титогаллата кадмия: Автореф. дис....канд. физ.-мат.наук. Киев,1982. 16 с.
- 5.24. Beun I.A., Nitsche R., Physica. 1961. V.27, №12. P.448–452.
- 5.25. Сусликов Л.М., Сливка В.Ю. Квант.электр. Киев, 1984. С.69–87.
- 5.26. Сусликов Л.М., Гадьмаши З.П., Сливка В.Ю. Опт.и спектр. 1985. Т.59, №3. С.655–660.
- 5.27. Застосування бромідпентатіофосфату міді та твердих розчинів на його основі як матеріалу для оптичного реле температур: Патент України №63599, МПК G01K 17/08 (2006.01), G01K 11/32 (2006.01) / Студеняк І.П., Біланчук В.В., Панько В.В., Сливка В.Ю. – №2003054246; Заявлено 12.05.2003; Опубл. 15.02. 2006, Бюл. №2. – 3 с.

## ЗМІСТ

<b>ВСТУП .....</b>	<b>3</b>
<b>РОЗДІЛ 1. КРИСТАЛІЧНА СТРУКТУРА СПОЛУК З РЕШІТКОЮ ХАЛЬКОПІРИТУ, КОРДЕРОЇТУ ТА АРГІРОДИТУ .....</b>	<b>7</b>
1.1. Кристалічна структура сполук з решіткою халькопіриту .....	7
1.2. Структура та фазові переходи в кристалах з решіткою аргіродиту ( $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{X}$ ( $\text{X} = \text{I}, \text{Br}$ )) .....	15
1.3. Структура кристалів халькогалогенідів ртуті .....	27
<b>РОЗДІЛ 2. ЕФЕКТИ ЧАСТОТНОЇ ДИСПЕРСІЇ В КРИСТАЛАХ ІЗ СТРУКТУРОЮ ХАЛЬКОПІРИТУ .....</b>	<b>33</b>
2.1. Особливості зонної структури кристалів із структурою халькопіриту .....	33
2.2. Край поглинання одновісно деформованих кристалів $\text{CdGa}_2\text{S}_4$ .....	37
2.3. Вплив температури на край поглинання кристалу тіогалату кадмія .....	42
2.4. Про природу аномалій в спектрах двопроменезаломлюючої інтерференції світла в кристалах з ізотропною точкою .....	47
2.5. Про роль гіротропії при вивченні оптичних властивостей кристалів методом інтерференції поляризованих променів .....	57
2.6. Двопроменезаломлення кристалів $\text{CdGa}_2\text{S}_4$ .....	62
2.6.1. Вплив одновісного стиснення на двозаломлення кристалів $\text{CdGa}_2\text{S}_4$ .....	63
2.6.2. Вплив температури на двозаломлення кристалів $\text{CdGa}_2\text{S}_4$ .....	71
2.7. Анізотропія двопроменезаломлення кристалів тіогалата срібла, індукована одновісним стисненням .....	78
2.7.1. Особливості динаміки спектру інтерференції .....	79
2.7.2. Двопроменезаломлення одновісно стиснених кристалів $\text{AgGaS}_2$ .....	84
2.8. Особливості температурної поведінки спектру інтерференції кристалів тіогалата срібла .....	88
2.9. Вплив температури на двопроменезаломлення монокристалів $\text{AgGaS}_2$ .....	97

<b>РОЗДІЛ 3. РЕФРАКТОМЕТРИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ АРГІРОДИТІВ .....</b>	<b>110</b>
3.1. Двопроменезаломлюючі властивості кристалів $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{X}$ ( $\text{X} = \text{I}, \text{Br}$ ) .....	110
3.2. Вплив тиску на двопроменезаломлення кристалів $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{X}$ ( $\text{X} = \text{I}, \text{Br}$ ) .....	118
3.2.1. Вплив гідростатичного тиску на двопроменезаломлення .....	118
3.2.2. Вплив одновісного механічного тиску на двопроменезаломлення .....	122
3.3. Дисперсія показників заломлення та оптико-рефрактометричні параметри кристалів $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{X}$ ( $\text{X} = \text{I}, \text{Br}$ ) та твердих розчинів на їх основі .....	127
3.4. Дисперсія показників заломлення в аморфних тонких плівках на основі $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}$ .....	135
<b>РОЗДІЛ 4. ГІРОТРОПІЯ ПОТРІЙНИХ ХАЛЬКОГЕНІДНИХ СПОЛУК ІЗ СТРУКТУРОЮ ХАЛЬКОПРИТУ ТА КОРДЕРОЇТУ .....</b>	<b>141</b>
4.1. Тензор гірації і властивості його симетрії .....	141
4.2. Методика досліджень .....	147
4.3. Гіротропія кристалів $\text{AgGaS}_2$ .....	149
4.4. Оптична активність кристалів $\text{CdGa}_2\text{S}_4$ .....	156
4.5. Гіротропія кристалів із структурою кордероїту .....	166
4.6. Край поглинання кристалів $\text{Hg}_3\text{Te}_2\text{Cl}_2$ .....	172
4.7. Вплив температури на гіротропію кристалів халькогенідів ртуті .....	176
<b>РОЗДІЛ 5. ПРАКТИЧНЕ ЗАСТОСУВАННЯ КРИСТАЛІВ <math>\text{CdGa}_2\text{S}_4</math> ТА <math>\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{X}</math> (<math>\text{X} = \text{I}, \text{Br}</math>) .....</b>	<b>182</b>
5.1. Оптичні фільтри на халькопіритних кристалах з ізотропною точкою .....	182
5.1.1. Будова фільтра .....	182
5.1.2. Пропускання фільтра .....	184
5.1.3. Вибірковість фільтра .....	185
5.1.4. Контрастність фільтра .....	190
5.2. Кутова апертура фільтрів .....	191
5.3. Критерії вибору матеріалів для оптичних фільтрів .....	200
5.4. Оптичний фільтр на кристалі $\text{CaGa}_2\text{S}_4$ .....	205
5.5. Застосування кристалів $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{X}$ ( $\text{X} = \text{I}, \text{Br}$ ) у ролі оптичного реле температури .....	212
<b>СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ .....</b>	<b>214</b>



*Наукове видання*

**Л.М. СУСЛІКОВ, І.П. СТУДЕНЯК**

**ЯВИЩА ЧАСТОТНОЇ  
ТА ПРОСТОРОВОЇ ДИСПЕРСІЇ В СКЛАДНИХ  
НАПІВПРОВІДНИКОВИХ СПОЛУКАХ**

*Гарнітура Times New Roman  
Формат 60x84/16 Зам.№89  
Ум.друк.арк. 13,48. Обл.вид.арк. 10,54.  
Тираж 300 прим.*

*Оригінал-макет виготовлено  
у редакційно-видавничому відділі видавництва УжНУ «Говерла».  
E-mail: [dep-editors@uzhnu.edu.ua](mailto:dep-editors@uzhnu.edu.ua)*

*Свідоцтво про внесення до державного реєстру  
видавців, виготівників і розповсюджувачів видавничої продукції  
Серія 3т № 32 від 31 травня 2006 року*

**С 88**

**Сусліков Л.М., Студеняк І.П. Явища частотної та просторової дисперсії в складних напівпровідникових сполуках: монографія. Ужгород: Видавництво «Говерла», 2017. 232 с. ISBN 978-617-7333-50-9**

У монографії наведено результати експериментальних досліджень дисперсії компонент тензора діелектричної проникності у відсутності та за наявності ефектів просторової дисперсії в напівпровідникових кристалах із структурою халькопіриту, кордероїту та аргіродиту в широкому спектральному інтервалі та діапазоні температур 77...300К. Розглянуто особливості впливу структури кристалів на характер прояву частотної та просторової дисперсії. З'ясовано механізм виникнення гіротропії в досліджуваних сполуках, визначено дисперсію компонент тензора гірації та проведено оцінку їх значень в досліджуваному спектральному інтервалі.

Показано, що спільний прояв ефектів частотної та просторової дисперсії обумовлює виникнення цікавих явищ, що можуть знайти практичне використання в оптоелектроніці, оптичному приладобудуванні та технічних пристроях різного функціонального призначення.

Для наукових працівників, інженерів, спеціалістів відповідного профілю.

**УДК 577.355:544.773(02.064)**