

ІНСТИТУТ
ФІЗИКИ
КОНДЕНСОВАНИХ
СИСТЕМ

ICMP-97-08U

Р.Я.Стеців

ЗОННИЙ ЕЛЕКТРОННИЙ СПЕКТР І ОПТИЧНІ
ВЛАСТИВОСТІ КРИСТАЛІВ ТИПУ KDP ПРИ НАЯВНОСТІ
ЗОВНІШНЬОГО ГІДРОСТАТИЧНОГО ТИСКУ

Зонний електронний спектр і оптичні властивості кристалів типу KDP при наявності зовнішнього гідростатичного тиску

Р.Я.Стеців

Анотація. В наближенні сильно зв'язаних електронів досліджено залежність зонного електронного спектру кристалів типу KDP від зовнішнього гідростатичного тиску. Розраховані комбінована густина електронних станів, дійсна та уявна частини діелектричної проникності для різної поляризації світла, показники заломлення, коефіцієнти гирації, коефіцієнти поглинання та відбивання світла. Досліджена їх залежність від енергії світлової хвилі та від зовнішнього гідростатичного тиску. Результати порівнюються з експериментальними даними для п'єзооптичних коефіцієнтів. Отримані аномалії оптичних констант при тиску $p \simeq 17$ кбар зумовлені трансформацією потенціалу протона на зв'язку з двомінімунного в одномінімунний.

Band electron spectrum and optical properties of KDP-type crystals under external hydrostatic pressure

R. Ya. Stetsiv

Abstract. The Electron spectrum KDP-type crystals has been investigated as a function of external hydrostatic pressure using the tight-binding approximation. The joint density of electron states, real and imaginary parts of the dielectric permeability, refraction index, gyration coefficients, absorption and reflection coefficients for different polarization of light are determined. There pressure and frequency dependences are investigated. The results are discussed by comparing with experimental data on piezooptic coefficients. The anomalous behaviour of the optical constants at the pressure $p \simeq 17$ kbar are due to the transformation of the hydrogen bond from two minimum to one minimum bond, when the proton to be located at the midpoint of the hydrogen bond.

Подається в Physica Status Solidi (b)

Submitted to Physica Status Solidi (b)

© Інститут фізики конденсованих систем 1997
Institute for Condensed Matter Physics 1997

1. Вступ

Фізичні властивості сегнетоелектричних систем з водневими зв'язками корінним чином визначаються довжиною водневих зв'язків R_{0-0} і характером руху протонів на зв'язках. Як правило протони хаотично розміщуються в двох положеннях на зв'язку в високотемпературній фазі і впорядковуються в одному з положень після переходу в низькотемпературну фазу. Загальною рисою кристалів з водневими зв'язками є пониження температури фазового переходу T_c , при скороченні довжини зв'язків R_{0-0} [1]. Тому представляє інтерес дослідження зміни фізичних властивостей даних кристалів при зміні структурних параметрів водневих зв'язків, що зокрема, дасть змогу з нових позицій розглянути природу самих фазових переходів. Міняти структурні параметри водневих зв'язків можна застосуванням тиску, дейтерування, чи іншими ізоморфними замінами, наприклад заміною KH_2PO_4 на RbH_2PO_4 , KH_2AsO_4 і т.д. Найпростішим видається застосування тиску, оскільки при цьому не міняється сама система. Відомо (див. [2,3]), що для обох кристалів, КДР, ДКДР, температура сегнетоелектричного фазового переходу знижується з тиском і для КДР T_c стає рівною нулю при $p=17$ кбар. Досить просте пояснення цього ефекту пропонує Р.Нелмз. На основі детальних досліджень структури даних кристалів і особливо структури водневих зв'язків розсіянням нейтронів в роботах [4-9] отримано, що при тиску $p \approx 17$ кбар квадрат половини відстані між двома можливими положеннями протона на зв'язку стає меншим ніж середньоквадратичне зміщення протона вздовж зв'язку: $(\frac{\delta}{2})^2 \leq \mu^{22}$. Амплітуда коливань протона стає такою, що протон не може локалізуватися в одному з положень на зв'язку, і тому неможлива реалізація сегнетофази. Згідно з описаним вище можна вважати, що протон вільно переміщається по досить широкому плато на водневому зв'язку і в середньому знаходиться на середині зв'язку. Таким чином, звідси випливає, що в області $p \approx 17$ кбар має місце доволі різка зміна δ (δ стає рівним нулю). Цей ефект враховано нижче при наших дослідженнях оптичних констант кристалу.

Висновок про саме таку поведінку протона на зв'язку підтверджує розгляд великої кількості систем з водневими зв'язками [див.10], який дав змогу отримати емпіричну залежність відстані R_{O-H} від довжини водневого зв'язку R_{O-O} . Згідно з цими даними [10,11] при подальшому зменшенні довжини водневих зв'язків (зокрема при зростанні тиску), маємо стрімке нелінійне зменшення δ до нуля. Тому ми приймаємо в наших розрахунках оптичних кон-

стант $\delta = 0$ при $p \geq 17$ кбар.

В кристалі KH_2PO_4 в широкому діапазоні зміни тиску, від 1 бар до 17 кбар, ряд структурних параметрів, таких як довжина водневого зв'язку ($2R$), відстань між двома положеннями протона на зв'язку (δ), кут повороту груп PO_4 (θ) навколо осі четвертого порядку міняються лінійно з тиском [4-9,12]. Встановлені наступні зміни даних параметрів з тиском: $\frac{\Delta\theta}{\Delta p} = 5.8 \cdot 10^{-2}$ град/кбар, $\frac{\Delta(2R)}{\Delta p} = -1.8 \cdot 10^{-3}$ А/кбар, $\frac{\Delta(\delta)}{\Delta p} = -3.2 \cdot 10^{-3}$ А/кбар. Постійна ґратки c також міняється лінійно з тиском, $\frac{\Delta c}{\Delta p} = -7.152 \cdot 10^{-3}$ А/кбар. Для постійної ґратки a спостерігаються нелінійні зміни, які експериментально більше проявляються при нижчих тисках, $1 \div 4$ кбар, в середньому зміна a з тиском згідно [5,8] рівна $(\frac{\Delta a}{\Delta p}) \approx -7.46 \cdot 10^{-3}$ А/кбар. Спостерігається крім того аномальна зміна деяких структурних параметрів кристалу KH_2PO_4 при тиску $p=27$ кбар [12]: стрибкоподібно міняється кут θ , $\Delta\theta \approx 1^\circ$, також раптово зростає довжина водневого зв'язку $2R$. Оглядаючи результати експериментальних досліджень зміни структури кристалу KH_2PO_4 з тиском [12] можна відзначити і певну аномалію в області $14 \div 16$ кбар, хоча автори цього детально не обговорюють.

В даній роботі досліджено зонний електронний спектр кристалів типу КДР в залежності від зовнішнього гідростатичного тиску. Використано експериментальні дані про структурні зміни індуковані тиском. Визначено комбіновану густину електронних станів, дійсну та уявну частини діелектричної проникності, показники заломлення, коефіцієнти поглинання та відбивання світла. Досліджено їх залежність від частоти та зовнішнього гідростатичного тиску.

2. Зонний електронний спектр кристалу KH_2PO_4

Зонний електронний спектр кристалу KH_2PO_4 розраховувався в наближенні сильного зв'язку. Електронні хвильові функції представлялися у вигляді лінійних комбінацій блохівських функцій - побудованих на 3s- і 3p орбіталях атомів фосфору, 2p- орбіталях атомів кисню і 1s- орбіталях водню.

$$\psi_{\vec{q}(\vec{r})} = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{nks} e^{i\vec{q}\vec{R}_{nk}} \cdot C_{ks}(\vec{q}) \cdot \varphi_{nks}(\vec{r} - \vec{R}_{nk}) \quad (1)$$

Де n номер елементарної комірки, k сорт атому, s електронний стан атому. Атомні орбіталі φ_{nks} бралися у вигляді слейтерівських

функцій. Розв'язуючи рівняння Шредінгера з хвильовими функціями (1), в наближенні розширеного методу Хюккеля (див.[13]), отримуємо систему лінійних однорідних рівнянь відносно коефіцієнтів розкладу $C_{ks}(\vec{q})$:

$$\sum_{ks} [\tilde{H}_{k's',ks}(\vec{q}) - E(\vec{q}) \cdot \tilde{S}_{k's',ks}(\vec{q})] \cdot C_{ks}(\vec{q}) = 0 \quad (2)$$

а також секулярні рівняння для знаходження зонного спектру:

$$|\tilde{H}_{k's',ks}(\vec{q}) - E(\vec{q}) \cdot \tilde{S}_{k's',ks}(\vec{q})| = 0 \quad (3)$$

тут

$$\tilde{S}_{k's',ks}(\vec{q}) = \sum_n S_{n'k's',nks} \cdot e^{i\vec{q}(\vec{R}_{nk} - \vec{R}_{n'k'})} \quad (4)$$

$$\tilde{H}_{k's',ks}(\vec{q}) = \sum_n H_{n'k's',nks} \cdot e^{i\vec{q}(\vec{R}_{nk} - \vec{R}_{n'k'})}, \quad (5)$$

$$S_{n'k's',nks} = \int \varphi_{n'k's'}(\vec{r} - \vec{R}_{n'k'}) \cdot \varphi_{nks}(\vec{r} - \vec{R}_{nk}) dV, \quad (6)$$

$$H_{n'k's',nks} = \int \varphi_{n'k's'}(\vec{r} - \vec{R}_{n'k'}) \cdot \hat{H} \varphi_{nks}(\vec{r} - \vec{R}_{nk}) dV, \quad (7)$$

В (4), (5) сумування проводилось лише по найближчих сусідах. Для довільного значення хвильового вектора \vec{q} розв'язувалося секулярне рівняння (3) і відповідні системи рівнянь (2) 36-го порядку з комплексними матричними елементами. При розрахунку електронного спектру враховані описані вище структурні зміни, які зумовлені зовнішнім гідростатичним тиском. Залежність відстані R_{O-H} від тиску, а також зміна кута повороту груп PO_4 навколо с-осі приводять до залежності інтегралів перекривання базисних функцій, а також матричних елементів електронного гамільтоніану і відповідно електронного спектру від зовнішнього гідростатичного тиску. Розрахунок інтегралів перекривання і матричних елементів гамільтоніану детально описаний в попередніх наших роботах (див.[13]). Отриманий зонний електронний спектр кристалу KH_2PO_4 при атмосферному тиску ($p \approx 1$ бар) наведений на рисунку 1. Зміна спектру з тиском в точках Γ , M , X представлена в таблиці 1. На рисунку 2 показана перша зона Бріллюена (ЗБ) для кристалу KH_2PO_4 .

Отримано, що найсуттєвіших змін при накладанні зовнішнього гідростатичного тиску зазнають електронні енергетичні зони, які

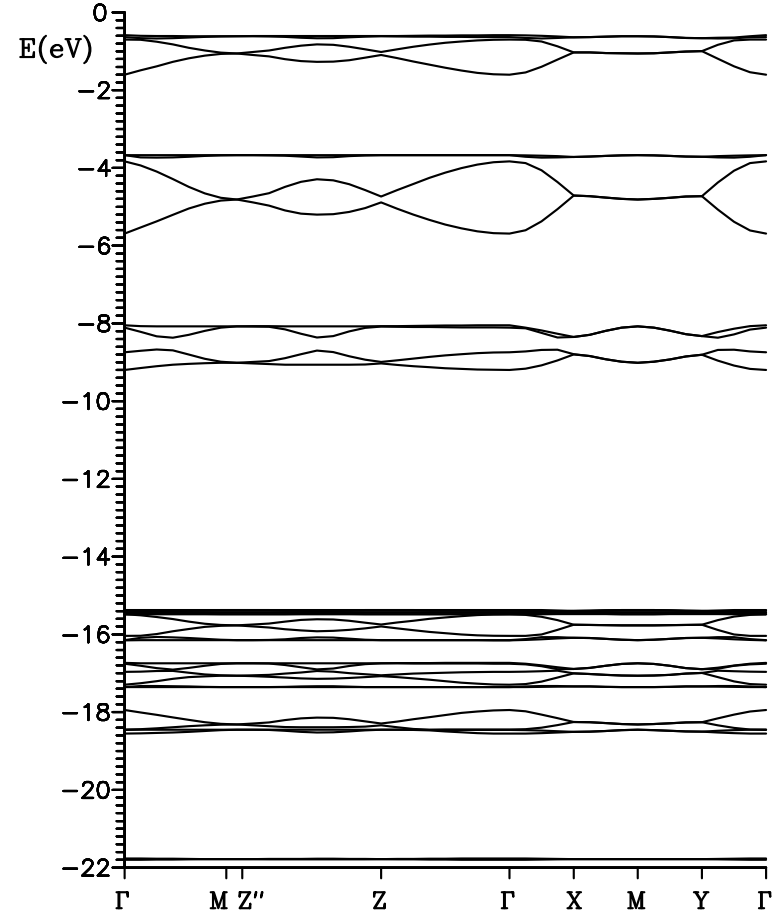


Рис. 1. Зонний електронний спектр кристалу KH_2PO_4

Табл. 1. Залежність електронного спектру в Γ , M, X точках від гідростатичного тиску для верхньої заповненої зони (N24) і групи нижніх вакантних зон (N 25-31)

p (kbar)	номер зони									
	31	30	29	28	27	26	25	24		
	Γ -точка									
0.001	-3.6716	-3.8348	-5.6901	-8.0494	-8.1058	-8.7409	-9.1949	-15.3636		
17.0-0.0	-3.6716	-3.8169	-5.7026	-8.0140	-8.0651	-8.6080	-9.0769	-15.3636		
17.0+0.0	-3.6716	-3.7744	-5.7351	-8.0439	-8.0439	-8.5816	-9.0695	-15.3636		
	M -точка									
0.001	-3.6716	-4.8128	-4.8128	-8.0777	-8.0777	-9.0109	-9.0109	-15.3636		
17.0-0.0	-3.6716	-4.8062	-4.8062	-8.0396	-8.0396	-8.8892	-8.8892	-15.3636		
17.0+0.0	-3.6716	-4.8078	-4.8078	-8.0439	-8.0439	-8.8759	-8.8759	-15.3636		
	X -точка									
0.001	-3.7167	-4.7119	-4.7120	-8.3453	-8.3453	-8.7931	-8.7932	-15.3732		
17.0-0.0	-3.7193	-4.7240	-4.7243	-8.2817	-8.2817	-8.6884	-8.6885	-15.3732		
17.0+0.0	-3.7223	-4.7267	-4.7270	-8.3057	-8.3058	-8.6543	-8.6545	-15.3732		

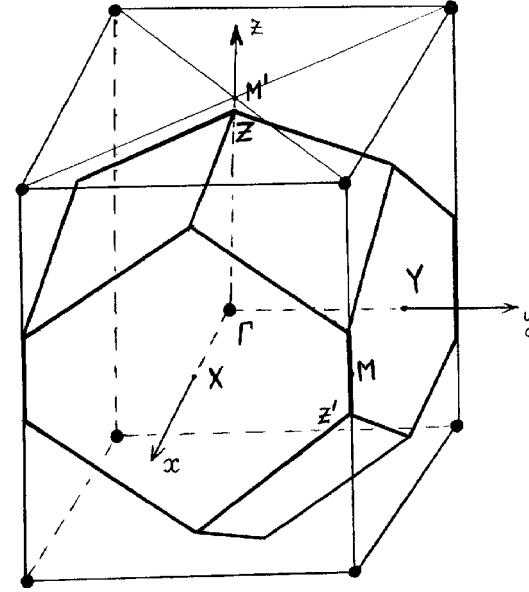


Рис. 2. Перша зона Бріллюена для кристалу KH_2PO_4 . Лінія ZM' еквівалентна лінії $Z'M$

формується в основному 1s-орбіталями атомів водню (їх номери 25-28). Слід відзначити, що є групи зон, які зовсім не зазнають впливу тиску (N 1,2; 7,8; 13,14; 31,32). До цієї групи можна віднести і групу верхніх заповнених зон (їх номери 17,24), зміна яких не перевищує $2 \cdot 10^{-3}$ eV при зміні тиску від 1 бар до 18 кбар. Для більшості з них отримана слабка залежність від хвильового вектора \vec{q} . Ширина цих зон менша за $2 \cdot 10^{-2}$ eV, за винятком зон під номером N 13,14; 31,32, ширина яких є в межах $4 \cdot 10^{-2} - 1 \cdot 10^{-1}$ eV. Необхідно також відзначити, що при $\vec{q} = 0$ значення енергії більшості цих зон, які слабо залежні від хвильового вектора а також і від тиску, з точністю до $1 \cdot 10^{-3}$ eV співпадають з енергіями відповідних рівнів, зокрема 2B,4A,4B,8B, окремої (ізолюваної) групи $H_2PO_4^-$ симетрії C_2 [14].

3. Оптичні властивості

Уявна частина діелектричної проникності розраховувалася за наступним співвідношенням [15]:

$$\varepsilon_2(\omega) = \frac{4\pi^2 e^2}{m^2 \omega^2} \sum_{i,j} \int \frac{2d\vec{q}}{(2\pi)^3} |\vec{e} \vec{d}_{ij}(\vec{q})|^2 \delta(E_i(\vec{q}) - E_j(\vec{q}) - \hbar\omega), \quad (8)$$

де

$$\vec{e} \cdot \vec{d}_{ij}(\vec{q}) = \langle \psi_{i\vec{q}} | \vec{e} \cdot \vec{p} | \psi_{j\vec{q}} \rangle = \vec{e} \cdot \int \psi_i^*(\vec{q}, \vec{r}) (-i\hbar \nabla) \cdot \psi_j(\vec{q}, \vec{r}) d\vec{r} \quad (9)$$

тут j - заповнені зони, i - пусті, \vec{e} - одиничний вектор поляризації світлової хвилі. Інтегрування в (8) проводиться по першій зоні Бріллюена.

Дійсна частина діелектричної проникності $\varepsilon_1(\omega)$ визначається з допомогою дисперсійного співвідношення Крамерса-Кроніга у всьому частотному діапазоні:

$$\varepsilon_1(\omega) = 1 + \frac{2}{\pi} P \int_0^{\infty} \omega' \varepsilon_2(\omega') \frac{1}{\omega'^2 - \omega^2} d\omega' \quad (10)$$

В області прозорості кристалу $\varepsilon_1(\omega)$ розраховувалась також за формулою [15]

$$\varepsilon_1(\omega) = 1 + \frac{8\pi^2 e^2 \hbar^2}{m^2} \sum_{i,j} \int \frac{2d\vec{q}}{(2\pi)^3} \cdot \frac{|\vec{e} \vec{d}_{ij}(\vec{q})|^2}{[E_i(\vec{q}) - E_j(\vec{q})]} \times \quad (11)$$

$$\times \frac{1}{[E_i(\vec{q}) - E_j(\vec{q})]^2 - (\hbar\omega)^2}$$

Оптична активність кристалу (гіротропія) є частковим проявом просторової дисперсії і описується лінійним членом в розкладі тензора діелектричної проникності $\varepsilon_{\alpha\beta}$ за хвильовим вектором [16]:

$$\varepsilon_{\alpha\beta}(\omega, \vec{q}) = \varepsilon_{\alpha\beta}^{(0)}(\omega) + i \sum_{\gamma} A_{\alpha\beta,\gamma}^{(1)}(\omega) \cdot q_{\gamma} + \dots \quad (12)$$

Розраховувалася компонента тензора гірації $g_{xx} = \frac{e}{c} A_{yz,x}^{(1)}$, де компоненти тензора $A_{yz,x}^{(1)}$ визначаються наступним співвідношенням:

$$A_{\alpha\beta,\gamma}^{(1)}(\omega) = \quad (13)$$

$$= -8\pi\hbar c \sum_{i,j} \int \frac{2d\vec{q}}{(2\pi)^3} \cdot \frac{Im[d_{ji}^{\alpha}(\vec{q})m_{ij}^{\beta\gamma}(\vec{q}) + m_{ji}^{\alpha\gamma}(\vec{q})d_{ij}^{\beta}(\vec{q})]}{[E_i(\vec{q}) - E_j(\vec{q})]^2 - (\hbar\omega)^2}$$

тут

$$m_{ij}^{\beta\gamma} = \langle \psi_{i\vec{q}} | \hat{m} | \psi_{j\vec{q}} \rangle = \int \psi_i^*(\vec{q}, \vec{r}) (r^{\gamma} p^{\beta} - r^{\beta} p^{\gamma}) \cdot \psi_j(\vec{q}, \vec{r}) d\vec{r} \quad (14)$$

Виконано розрахунок комбінованої густини електронних станів [15]:

$$J_{ij}(\omega) = \int \frac{2d\vec{q}}{(2\pi)^3} \delta[E_i(\vec{q}) - E_j(\vec{q}) - \hbar\omega] \quad (15)$$

вона дає густину пар станів - одного заповненого і другого вакантного, які відрізняються один від одного за енергією на $\hbar\omega$.

Інтегралі в (8), (11), (13), (15) замінялися сумуванням по точках \vec{q} в першій зоні Бріллюена; при цьому бралось 1836 точок в ЗБ, що забезпечило точність $\sim 10\%$. В кожній точці q_n виконувався розрахунок зонного спектру $E(\vec{q}_n)$, а також матричних елементів електронних електричних $e\vec{d}$ і магнітних $\frac{e}{2mc}\hat{m}$ дипольних моментів, відповідно (9) і (14). Результати розрахунку $\varepsilon_1(\omega)$ через дисперсійне співвідношення Крамера-Кроніга відрізняються від результатів, отриманих за формулою (11) менше ніж на 1%. При розрахунку комбінованої густини станів (15), а також $\varepsilon_2(\omega)$ (8), δ - функція апроксимувалася стовпчиком, ширина якого вибиралася рівною $\Delta = 0,05$ eV:

$$\delta[E_i(\vec{q}) - E_j(\vec{q}) - \hbar\omega_0] = \begin{cases} \frac{1}{\Delta}, & \text{when } |E_i - E_j - \hbar\omega_0| \leq \frac{\Delta}{2} \\ 0, & \text{when } |E_i - E_j - \hbar\omega_0| > \frac{\Delta}{2} \end{cases} \quad (16)$$

Нами одержано також значення показників заломлення $n(\omega)$, коефіцієнтів екстинкції $K(\omega)$, коефіцієнтів поглинання $\alpha(\omega)$ і відбивання $R(\omega)$ світла за співвідношеннями:

$$n = \sqrt{\frac{1}{2} \left(\sqrt{\varepsilon_1^2 + \varepsilon_2^2} + \varepsilon_1 \right)}, \quad K = \sqrt{\frac{1}{2} \left(\sqrt{\varepsilon_1^2 + \varepsilon_2^2} - \varepsilon_1 \right)},$$

$$\alpha(\omega) = \frac{2\omega}{c} \cdot K(\omega), \quad R = \frac{(n-1)^2 + K^2}{(n+1)^2 + K^2} \quad (17)$$

Згідно з нашими розрахунками показники заломлення n_0 і n_e міняються практично лінійно з тиском в області тисків p від 1 бар до 17 кбар. Обчислена залежність оптичних констант від зовнішнього гідростатичного тиску, а також від енергії світлової хвилі представлена на рисунках 3-9. Аномалії оптичних констант при тисках 17 та 27 кбар отримані завдяки врахуванню описаних вище змін структури кристалу, що спостерігаються експериментально. Було прийнято до уваги, що при $p \cong 17$ кбар водневий зв'язок з двомінімумного перетворюється в одномінімумний і при $p > 17$ кбар протони розміщуються на серединях зв'язків. Кореляція між характером розподілу протонів і змінами показників n_0 , n_e та компоненти g_{xx} тензора гірації виявляється достатньо помітною, тому представляють інтерес експериментальні дослідження поведінки оптичних констант з тиском з метою пошуку та аналізу їх можливих аномалій в області $p \geq 17$ кбар. Такі дослідження могли б більш детально вивчити поведінку протона на водневих зв'язках при високих тисках, і відповідно з нових позицій розглянути природу сегнетоелектричного фазового переходу.

Отримані головні максимуми в спектрах поглинання і відбивання світла при атмосферному тиску ($p \approx 1$ бар) узгоджуються з експериментальними даними. Детальний аналіз їх а також визначення пар енергетичних зон, електронні переходи між якими формують головні максимуми поглинання було дано в попередніх наших роботах [13,17]. Зупинимось детальніше на отриманій залежності поглинання та відбивання світла в кристалі KH_2PO_4 від зовнішнього гідростатичного тиску. Згідно з отриманими результатами при накладанні зовнішнього гідростатичного тиску на кристал KH_2PO_4 спостерігається зростання головних максимумів поглинання та відбивання світла і особливо максимуму А (див.[13,17]), який знаходиться в області частот $\hbar\omega \sim 9 \div 10$ eV. Цей ефект проявляється в більшій мірі для світла, поляризованого перпендикулярно до головної осі кристалу. Зміна з тиском оптичних характеристик, що описують поглинання світла поляризованого вздовж осі z (зміна K_3, ε_2^{zz} і т.д.) є суттєво слабшою. Стрибокподібні зміни (зростання) функцій K_1, ε_2^{xx} при $p = 17$ кбар є більшими ніж зростання цих функцій при зміні тиску від 1 бар до 17 кбар (див.рисунок 7).

Виходячи з отриманих залежностей показників заломлення n_0 і n_e від тиску, можна провести розрахунок п'єзооптичних констант. Зміна діелектричної проникності кристалу $\varepsilon_{\alpha\beta}$ при наявності зовнішніх механічних напружень визначається наступним чином:

$$\varepsilon_{\alpha\beta}^{-1}(\omega, \sigma) = \varepsilon_{\alpha\beta}^{(0)-1}(\omega) + \sum_{ke} \pi_{ijke} \sigma_{ke} \quad (18)$$

де π_{ijke} - п'єзооптичні коефіцієнти.

У випадку гідростатичного тиску маємо:

$$\frac{d(\varepsilon_{xx}^{-1})}{d\sigma} = \pi_{11} + \pi_{12} + \pi_{13} \quad \frac{d(\varepsilon_{zz}^{-1})}{d\sigma} = \pi_{31} + \pi_{32} + \pi_{33} \quad (19)$$

Згідно з нашими розрахунками п'єзооптичні коефіцієнти $\frac{d(\varepsilon_{xx}^{-1})}{d\sigma}$ і $\frac{d(\varepsilon_{zz}^{-1})}{d\sigma}$ практично не залежать від тиску. При зміні тиску від 1 бар до 17 кбар при фіксованій довжині світлової хвилі їх зміна є порядку 2,5%. Розрахункові значення похідних по тиску від оптичних констант при різних довжинах світлової хвилі представлені в таблиці 2. Використовуючи експериментальні значення π_{ij} (для довжини світлової хвилі $\lambda = 632.8$ нм) [18,19] знаходимо:

$$\frac{d(\varepsilon_{xx}^{-1})}{d\sigma} = 9,35 \cdot 10^{-13} \text{см}^2/\text{дин}$$

$$\frac{d(\varepsilon_{zz}^{-1})}{d\sigma} = 7,64 \cdot 10^{-13} \text{см}^2/\text{дин}$$

Як видно з таблиці 2, отримані нами значення п'єзооптичних коефіцієнтів $\frac{d(\varepsilon_{xx}^{-1})}{d\sigma}$ і $\frac{d(\varepsilon_{zz}^{-1})}{d\sigma}$ узгоджуються з експериментальними даними.

Табл. 2. Розрахункові значення похідних по тиску від оптичних констант для кристалу KH_2PO_4 при різних значеннях довжини світлової хвилі (в $10^{-13} \text{см}^2/\text{дин}$)

λ (нм)	400	500	600	800	1000	1200
$\frac{dn_0}{dp}$	14.4	14.3	14.0	14.0	14.0	14.0
$\frac{dn_e}{dp}$	15.0	15.0	15.0	15.0	15.0	15.0
$\frac{d\varepsilon_{xx}^{-1}}{d\sigma}$	7.39	7.69	7.71	7.90	7.97	8.02
$\frac{d\varepsilon_{zz}^{-1}}{d\sigma}$	7.50	7.89	8.10	8.32	8.40	8.45

Компонента g_{11} тензора гірації кристалу є практично постійною (при фіксованій довжині світлової хвилі) і не залежить від тиску, за винятком аномалії при $p = 17$ кбар, коли g_{11} раптово зростає \sim на 10%. У випадку іонних внесків в оптичні характеристики кристалу KH_2PO_4 було отримано слабке монотонне зростання компоненти g_{11} на всьому протязі зростання тиску, $1 \text{ бар} \leq p < 17 \text{ кбар}$ [20].

Автор висловлює глибоку вдячність члену-кореспонденту НАН України, професору Стасюку І.В. за постійну увагу до роботи і обговорення результатів.

Робота виконана при частковій фінансовій підтримці Державного фонду фундаментальних досліджень Міністерства України у справах науки і технологій (проект № 2.4/171).

Література

1. McMahon M.C., Piltz R.O., Nemes R.J. Neutron-diffraction studies of the relationship between T_c and H-bond dimensions in H-ordering transition. // *Ferroelectrics*, 1990, vol.108, p.277-282.
2. Samara G.A. The hydrogen bond in ferroelectricity and the role of high pressure research. // *Ferroelectrics*, 1978, vol.20, p.87-96.
3. Samara G.A. Pressure dependence of the static dielectric properties of $K(H_{1-x}D_x)_2PO_4$ and RbH_2PO_4 . // *Ferroelectrics*, 1979, vol.22, p.925-936.
4. Nemes R.J., Tibbals J.E. Structural studies of KH_2PO_4 and isomorphs as a function of temperature and pressure. // *Ferroelectrics*, 1981, vol.39, p.1041-1044.
5. Tibbals J.E., Nemes R.J. and McInture G.J. The crystal structure of tetragonal KH_2PO_4 and KD_2PO_4 as a function of temperature and pressure. // *J.Phys.C.*, 1982, vol.15, p.37-58.
6. Nemes R.J., Meyer G.M. and Tibbals J.E. The crystal structure of tetragonal KH_2PO_4 and KD_2PO_4 as a function of temperature. // *J.Phys.C.*, 1982, vol.15, p.59-75.
7. Tibbals J.E., Nemes R.J. The p-T dependence of the crystal structure of KDP and DKDP above T_c . // *J.Phys.C*, 1982, v.15, p.L848-L853.
8. Nemes R.J. Structural studies of KDP and the KDP-type transition by neutron and X-ray diffraction: 1970-1985. // *Ferroelectrics*, 1987, vol.71, p.87-123.
9. Nemez R.J., Tun Z. and Kuhs W.F. A compilation of accurate structural parameters for KDP and DKDP, and users guide to their crystal structures. // *Ferroelectrics*, 1987, vol.71, p.125-141.
10. Matsushita E. and Matsubara T. Note on isotope effect in hydrogen bonded crystals. // *Progr. of Theor.Physics.*, 1982, vol.67, No1, p.1-19.
11. Noda Y., Kasatani H., Watanabe Y. and Terauchi H. Temperature dependence of hydrogen bond nature in $K_3H(SO_4)_2$. // *J. Phys. Soc. Jap.*, 1992, vol. 61, No 3, p.905-915.

12. Endo Sh., Chino T., Tsuboi Sh., Koto K. Pressure-induced transition of the hydrogen bond in the ferroelectric compounds KH_2PO_4 and KD_2PO_4 . // *Nature*, 1989, vol.340, p.452-455.
13. Стасюк І.В., Стеців Р.Я. Зонний електронний спектр і оптичні константи кристалу KH_2PO_4 .- Львів, 1992.- 29 с.- (Препринт НАН України. Інститут фізики конденсованих систем; ІФКС-92-30У).
14. Стеців Р.Я., Юречко Р.Я. Электронный спектр ионных групп и вклад радиационных дефектов в оптическую активность кристаллов типа KDP.- Киев, 1988.- 15 с. (Препринт/АН УССР.- Ин-т теор.физики; ИТФ-88-52Р).
15. Басани Ф., Пастори Парравичини Дж. Электронные состояния и оптические переходы в твердых телах.- М.: Наука, 1982.- 391 с.
16. Stasyuk I.V., Kotsur S.S. The Microscopic Theory of the Gyration and Electrogyration in Dielectric Crystals. // *Phys.Stat.Sol.(b)*., 1983., vol.117, No2, p.557-568.
17. Stasyuk I.V. and Stetsiv R.Ya. Electron spectrum and optical constants of ferroelectrics with hydrogen bonds. // *Ferroelectrics*, 1993, vol.144, p.195-206.
18. Нарасимхамурти Т. Фотоупругие и электрооптические свойства кристаллов.- М.: Мир, 1984.
19. Акустические кристаллы: Справ. / А.А.Блистанов, В.С.Бондаренко, В.В.Чкалов и др. / Под ред. М.П.Шаскольской. – М.: Наука, 1982.
20. Стасюк І.В., Стеців Р.Я., Голубець Т.В. Дослідження впливу зовнішнього гідростатичного тиску на електронні енергетичні спектри іонних груп та оптичні характеристики кристалів типу KDP. // *УФЖ*, 1996, т.41, N10, с.910-915.

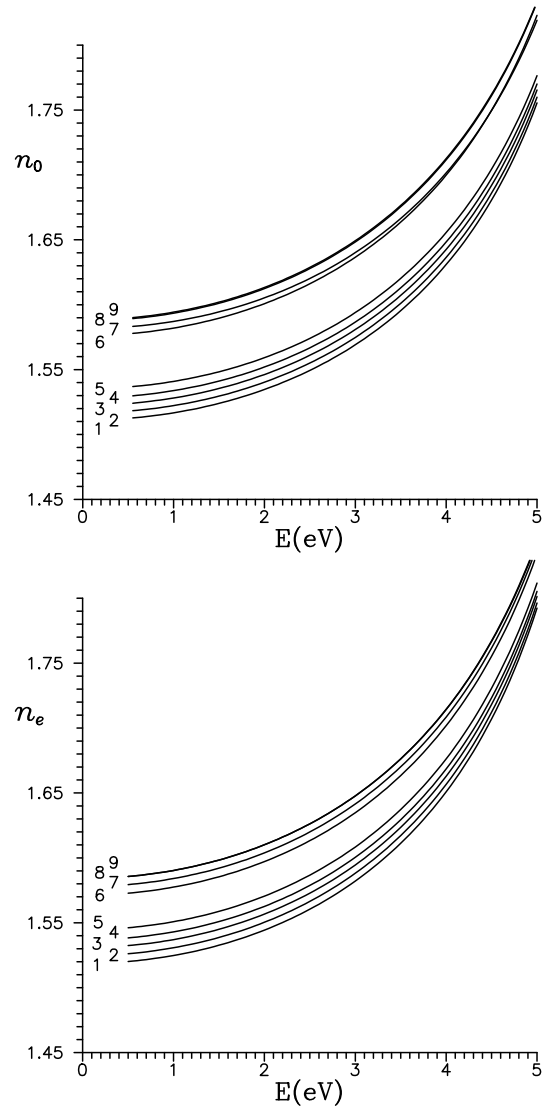


Рис. 3. Дисперсія показників заломлення n_o і n_e для кристалу KH_2PO_4 при різних значеннях гідростатичного тиску: 1 – 1 бар, 2 – 4 кбар, 3 – 8 кбар, 4 – 12 кбар, 5 – (17.0 - 0.0) кбар, 6 – (17.0+0.0) кбар, 7 – 22 кбар, 8 – (27.0 - 0.0) кбар, 9 – (27.0 + 0.0) кбар.

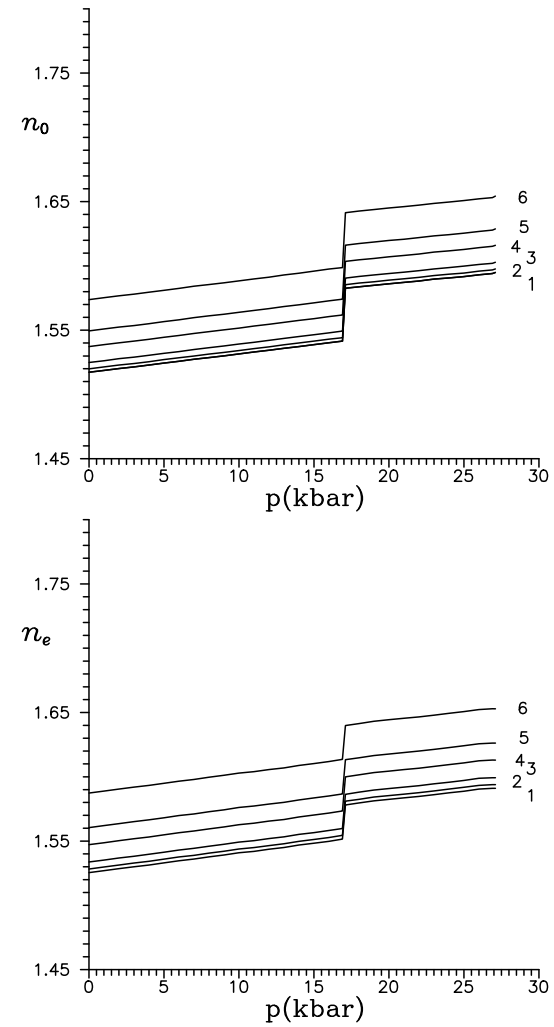


Рис. 4. Залежність показників заломлення n_o і n_e кристалу KH_2PO_4 від гідростатичного тиску при різних значеннях довжини світлової хвилі: 1 – 1200 нм, 2 – 1000 нм, 3 – 800 нм, 4 – 600 нм, 5 – 500 нм, 6 – 400 нм.

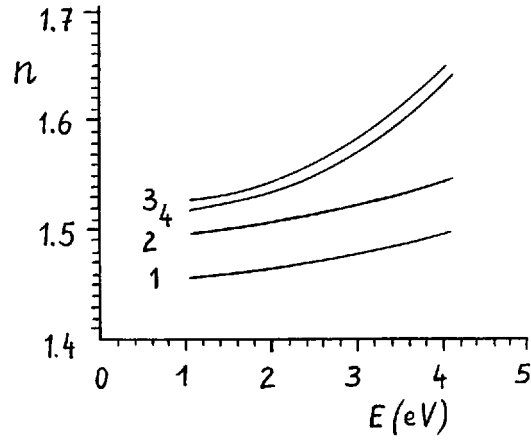


Рис. 5. Дисперсія показників заломлення кристалу KH_2PO_4 при атмосферному тиску. 1,2 – експериментальні дані. 3,4 – розрахункові криві. 1,3 – n_e , 2,4 – n_o .

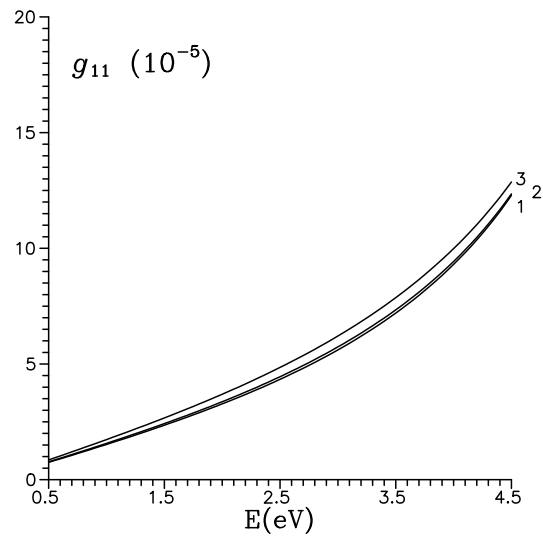


Рис. 6. Дисперсія g_{xx} компоненти тензора гірації для кристалу KH_2PO_4 при різних значеннях гідростатичного тиску: 1 – 1 бар, 2 – (17.0 - 0.0), 3 – (17.0 + 0.0) кбар.

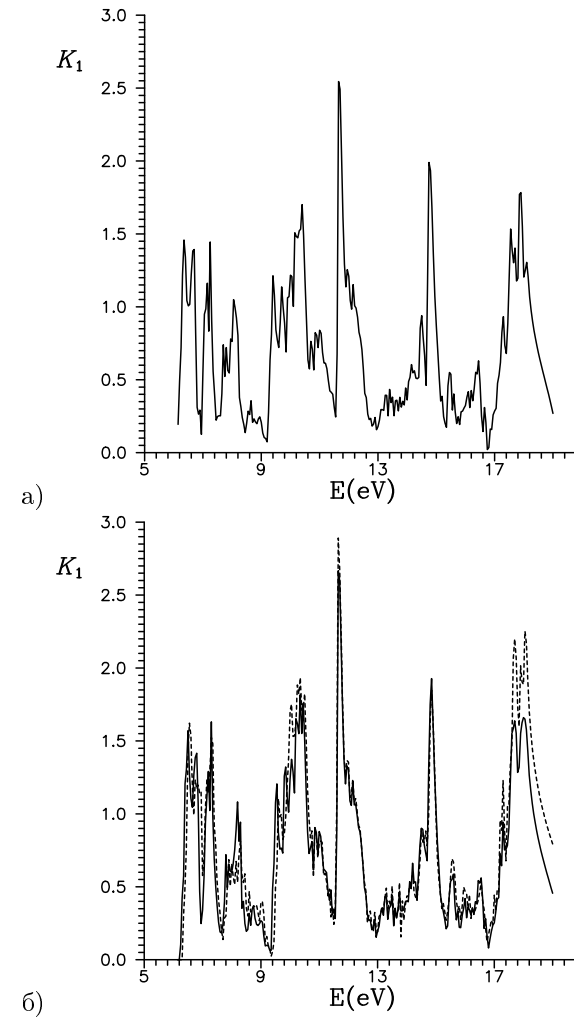


Рис. 7. Дисперсія коефіцієнта екстинкції для світла поляризованого перпендикулярно до C - осі, K_1 для кристалу KH_2PO_4 при різних значеннях гідростатичного тиску: (а) – 1 бар, (б) – (17.0 - 0.0) кбар – суцільна лінія, (17.0 + 0.0) – штрихова лінія.

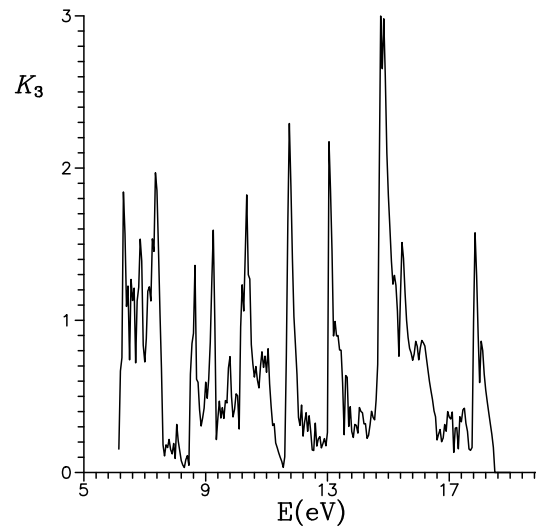


Рис. 8. Дисперсія коефіцієнта екстинкції K_3 для кристалу KH_2PO_4 при атмосферному тиску.

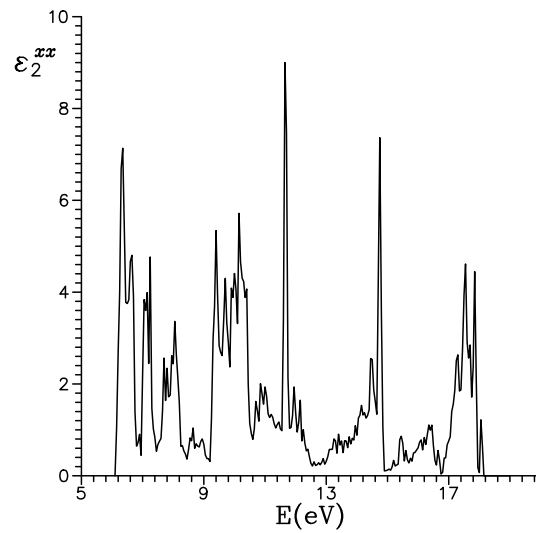


Рис. 9. Дисперсія уявної частини діелектричної проникності ϵ_2^{xx} для кристалу KH_2PO_4 при атмосферному тиску.

Препринти Інституту фізики конденсованих систем НАН України розповсюджуються серед наукових та інформаційних установ. Вони також доступні по електронній комп'ютерній мережі на WWW-сервері інституту за адресою <http://www.icmp.lviv.ua/>

The preprints of the Institute for Condensed Matter Physics of the National Academy of Sciences of Ukraine are distributed to scientific and informational institutions. They also are available by computer network from Institute's WWW server (<http://www.icmp.lviv.ua/>)

Роман Ярославович Стеців

ЗОННИЙ ЕЛЕКТРОННИЙ СПЕКТР І ОПТИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ
КРИСТАЛІВ ТИПУ KDP ПРИ НАЯВНОСТІ ЗОВНІШНЬОГО
ГІДРОСТАТИЧНОГО ТИСКУ

Роботу отримано 19 березня 1997 р.

Затверджено до друку Вченою радою ІФКС НАН України

Рекомендовано до друку семінаром відділу квантової статистики

Виготовлено при ІФКС НАН України

© Усі права застережені