

В.Й. СТАДНИК, П.А. ЩЕПАНСЬКИЙ, М.Я. РУДИШ, Р.Б. МАТВІЇВ, Р.С. БРЕЗВІН
 Львівський національний університет імені Івана Франка
 (Вул. Драгоманова, 19, Львів 79023; e-mail: vasylstadnyk@ukr.net)

КОНЦЕНТРАЦІЙНІ ЗАЛЕЖНОСТІ ДІЕЛЕКТРИЧНИХ ПАРАМЕТРІВ ДОМІШКОВИХ КРИСТАЛІВ K_2SO_4

УДК 535.323, 535.53,
 537.226, 548

Досліджено вплив концентрації домішки міді на параметри елементарної комірки, зонно-енергетичну структуру та рефрактивні характеристики кристалів сульфату калію. Встановлено, що параметри та об'єм елементарної комірки домішкових кристалів майже лінійно зростають зі збільшенням концентрації домішки порівняно з чистим кристалом, тоді як показники заломлення n_i домішкових кристалів дещо зменшуються ($\sim 2,5 \cdot 10^{-3}$), однак співвідношення між ними ($n_z > n_x > n_y$ та $dn_z/d\lambda > dn_x/d\lambda > dn_y/d\lambda$) залишаються незмінними. Розраховано зонно-енергетичну структуру кристалів з 1,7% вмістом міді та виявлено, що зі зростанням концентрації ширина забороненої зони зменшується. Виявлено п'ять локалізованих рівнів у забороненій зоні, що відповідають d-електронним станам домішкових іонів Cu^{2+} . Встановлено, що вершина валентної зони утворена p-станами кисню, а дно зони провідності – 3s- та 4s-станами атомів сірки і калію. Біля дна зони провідності розташовані локалізовані 4s-стани атома міді. Проаналізовано зміни параметрів елементарної комірки, показника заломлення та двоприменезаломлення, ширини забороненої зони, густини кристалів із зміною концентрації домішки міді у матриці кристала сульфату калію, а також отримано відповідні концентраційні залежності.

Ключові слова: кристал, домішка, показник заломлення, двоприменезаломлення, елементарна комірка, зонно-енергетична структура, заборонена зона.

1. Вступ

Кристали сульфату калію (СК), K_2SO_4 є типовими представниками кристалів групи $ABSO_4$. Це сегнетоелектричні діелектрики, які прозорі у видимій ділянці спектра та володіють фазовим переходом. Відомі дві модифікації: β - K_2SO_4 за температури нижче $587^\circ C$ і α - K_2SO_4 за вищої температури. Кристалічну ґратку кристала α - K_2SO_4 можна описати гексагональним базисом з такими параметрами кристалічної ґратки: $a = 5,90(2) \text{ \AA}$, $c = 8,11(3) \text{ \AA}$ [1–4]. Просторова група симетрії кристала α - K_2SO_4 є $P6_3/mmc$. У низькотемпературній фазі (нижче від 860 K) елементарна комірка

ка містить чотири формульні одиниці з параметрами: $a = 0,05731 \text{ нм}$, $b = 1,008 \text{ нм}$, $c = 0,7424 \text{ нм}$. Вісь c – це псевдогексагональна вісь. Група SO_4^{2-} в кристалах сульфату калію утворює жорсткий тетраедр з іоном сірки в центрі та іонами кисню в вершинах [5–7].

Дані кристали широко використовують в оптоелектроніці, кристалооптичній сенсоріці (датчики температури, тиску і електромагнітного випромінювання), а також для акустооптичної модуляції ультрафіолетового випромінювання. Проте область їх використання постійно розширюється, більш складнішими стають умови експлуатації. Проблеми, що при цьому виникають, вимагають прогнозування поведінки конструктивних матеріалів в екстремальних умовах, модифікації фізичних

© В.Й. СТАДНИК, П.А. ЩЕПАНСЬКИЙ,
 М.Я. РУДИШ, Р.Б. МАТВІЇВ, Р.С. БРЕЗВІН, 2022

властивостей або ж створення нових матеріалів із специфічними характеристиками [8].

Найяскравішим прикладом зміни фізичних властивостей є створення дефектів кристалічної ґратки в результаті радіаційно-хімічних процесів. Знання механізмів їх створення і перетворення дозволяє проводити напрямлений пошук радіаційно-стійких та радіаційно-чутливих матеріалів, які використовують як конструкційні матеріали в різних областях техніки.

Одним із найпростіших методів зміни оптичних і діелектричних властивостей кристалів є дія зовнішніх чинників чи введення різних домішок заміщення. Для цього завдання добре підходять іони перехідних металів, адже вони є одними із традиційних активаторів для вивчення спектральних і радіаційних властивостей кристалів.

Раніше досліджували вплив домішок на діелектричні параметри кристалів СК [9–14]. Встановлено, що величина діелектричної константи та коефіцієнт діелектричних втрат для кристалів K_2SO_4 з домішками іонів Cu^{2+} та Fe^{2+} [9, 10] поступово зменшуються зі збільшенням частоти. Таку поведінку автори пояснюють впливом поляризованих іонів Fe^{2+} на октаедральне оточення структури кристала.

У випадку введення домішки Co^{2+} за кімнатної температури в діапазоні 4,0–6,2 еВ спостерігаються три нові смуги поглинання з максимумами при: 4,57 еВ, 4,96 еВ і 5,85 еВ [11], що пов'язують з активаторним поглинанням. Оптична густина смуг поглинання зростає зі збільшенням концентрації домішкових центрів [12]. Збільшення числа смуг поглинання зі зниженням температури автори пов'язують зі зменшенням ширини оптичної смуги, що призводить до розщеплень, які не спостерігаються за вищої температури.

Відповідні зміни виявлені при внесенні домішок Ni^{2+} та Mn^{2+} : поява за кімнатної температури нових смуг поглинання [13–15]. Незалежно від концентрації сульфату марганцю у вихідному розчині, а, відповідно, й від концентрації домішки в кристалі, оптична густина в домішкових смугах поглинання лінійно залежить від товщини зразків. Домішкові центри поглинання рівномірно розподілені по об'єму зразка. За більшого вмісту домішкової солі у вихідному розчині (відповідно більша концентрація домішки у кристалі) лінійність порушується.

Досліджено вплив домішок міді різної концентрації на оптичні параметри (показники заломлення та двоприменезаломлення) кристалів СК [16–19]. Встановлено, що введення домішки призводить до зменшення абсолютних величин показників заломлення і не змінює характеру їх дисперсії; змінює абсолютні величини двозаломлення і призводить до зростання температурної залежності $\Delta n_i(T)$ відносно чистого кристала.

За кімнатної температури кристал СК є оптично двовісним, проте із зміною температури у діапазоні 300–850 К він двічі переходить в оптично одновісний стан (відповідає виникненню ізотропних точок), не пов'язаний із структурними перетвореннями. Виявлено, що введення домішок призводить до зміщення ізотропних точок у бік нижчих температур, порівняно із чистим кристалом [19]. Досліджено структуру кристалів СК з 3% домішкою міді методом X-променевої порошкової дифракції. Встановлено, що цю структуру можна розглядати як результат кратного (два атоми калію на один атом міді) гетеровалентного заміщення атомів $2K^+$ на Cu^{2+} у структурі [17].

Однак в літературі відсутні чіткі залежності діелектричних параметрів кристалів СК від концентрації уведених домішок.

Метою даної роботи є аналіз залежності параметрів елементарної комірки, ширини забороненої зони та кристалооптичних характеристик кристалів СК від величини концентрації уведених домішок міді з метою прогнозування отримання кристалів з наперед заданими властивостями.

2. Результати та їх обговорення

2.1. Параметри елементарної комірки та зонно-енергетична структура домішкових кристалів

Проведено дослідження кристалічної структури кристалів сульфату калію із домішками міді Cu (1,7 та 3%) методом дифракції X променів (XRPD). З аналізу отриманих результатів з'ясовано, що у випадку введення домішки двох різних концентрацій просторова група не змінюється і є $Pnma$, $Z = 4$. Для кристалів K_2SO_4 з концентрацією домішки міді Cu (1,7%) отримані параметри елементарної комірки рівні: $a = 7,4777(4)$, $b = 5,7716(3)$, $c = 10,0732(5)$ Å, а об'єм елементарної комірки $V = 434,74(7)$ Å³. Для зразків

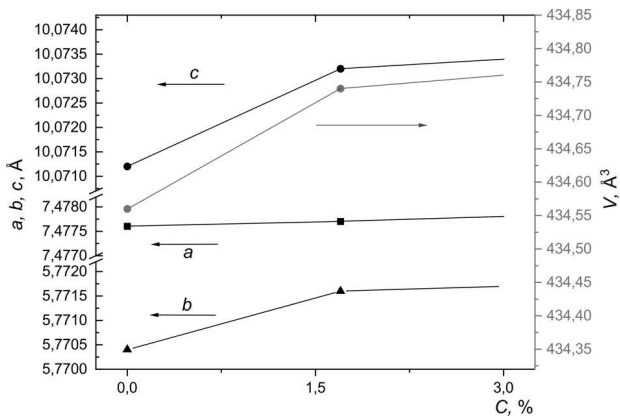


Рис. 1. Концентраційні залежності параметрів елементарної ґратки домішкових кристалів K_2SO_4

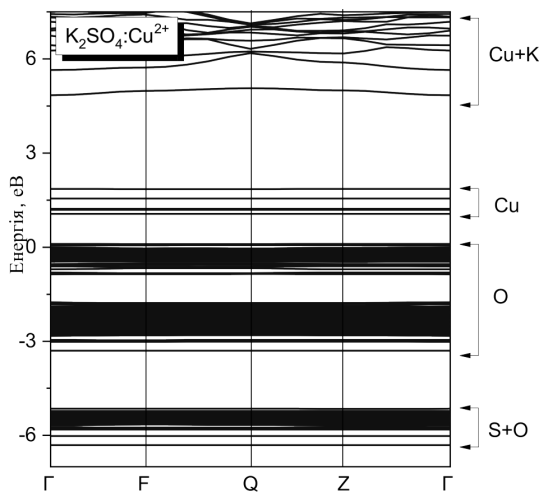


Рис. 2. Зонно-енергетична структура кристалів K_2SO_4 з 1,7% домішкою міді, розрахована з використанням GGA-PBE методу

K_2SO_4 з концентрацією домішки міді Cu (3,0%) параметри елементарної комірки рівні: $a = 7,4778(4)$, $b = 5,7717(3)$, $c = 10,0734(6)$ Å, об'єм елементарної комірки $V = 434,76(7)$ Å³ [16].

На рис. 1 наведено концентраційну залежність параметрів та об'єму елементарної комірки домішкових кристалів. Бачимо, що вони майже лінійно зростають зі збільшенням концентрації домішки порівняно з чистим кристалом. Однак загалом метрика кристалічної структури залишається не деформованою. Використовуючи отримані залежності параметрів елементарної комірки, а також координати відповідних атомів, розрахована

в рамках методу DFT GGA-PBE [20–23] електронна зонна структура $E(k)$ кристала K_2SO_4 з домішкою іонів міді Cu^{2+} (3%) і побудована в спеціальних точках та вздовж ліній високої симетрії зони Бріллюена (ЗБ). Отримана зонна структура є дуже подібною до повідомленої для чистого кристала [24, 25], а також для ізоморфних кристалів [26, 27]. Для того, щоб оцінити вплив концентрації домішки міді на зонно-енергетичну структуру нами додатково проведено розрахунки зонної структури з 1,7% вмістом міді. Загалом для кристалів СК з різним вмістом домішки електронні стани, зазвичай, плоскі (мають низьку дисперсію). Рівні зони провідності (ЗП) мають вищу дисперсію, що вказує на меншу ефективну масу носіїв заряду та їхню більшу рухливість. Встановлено, що валентна зона (ВЗ) складається з декількох вузьких підзон, розділених забороненими зонами (ЗЗ) (рис. 2). Ці підзони можуть забезпечувати додаткові переходи електронів між ними.

Такі переходи можуть бути цікавими для осововно-валентної люмінесценції. Значення енергії 0 eV відповідає максимуму валентної смуги. Заборонена зона утворена верхом ВЗ та дном ЗП, розташованими в центрі ЗБ. Ширина ЗЗ $E_g = 5,0$ eV і 4,92 eV для концентрацій 1,7% та 3,0%, відповідно. Кілька електронних рівнів є локалізованими у забороненій зоні. Ці рівні відповідають домішковим електронним станам іонів Cu^{2+} . Детальний аналіз зонно-енергетичної структури виявив вузький пучок із п'яти енергетичних рівнів, що відповідають d -електронам міді та знаходяться в діапазоні енергій 1,09–1,9 eV 1,06–1,8 eV для концентрацій 1,7% та 3,0%, відповідно.

На рис. 3 зображено парціальну густину станів, побудованих з окремих внесків одного з атомів, що дозволяє ідентифікувати розташування електронних рівнів. Бачимо, що вершина ВЗ, збігається з енергією 0 eV, утвореними p -станами кисню, що представлені електронними рівнями у діапазоні від 0 до -5 eV. Електронні рівні з нижчими енергіями у діапазоні від -6 до -8 eV сформовані $2p$ $3p$ і $2s$ $3s$ -станами атома кисню та сірки. Спостережуваний різкий пік при -12 eV відповідає $3p$ -станам атома калію. Два піки при -18,4 eV та -22,3 eV сформовані $2s$ -станами кисню, гібридизованими з $3p$ - та $3s$ -станами атома сірки, відповідно. При -27,6 eV спостерігається смуга, сформована $3s$ -станами атома калію. Дно зони провід-

ності утворене 3s- та 4s-електронами атомів сірки і калію. Біля дна ЗП розташовані локалізовані 4s-стани атома міді. Також спостерігається розщеплення 3d-рівнів атома міді для енергій 1,09–1,9 eV. Не залежно від концентрації в тетраедричному оточенні d-рівні електронів розщеплюються на два e та t_2 енергетичні рівні. Рівень e є подвійно виродженим, тоді як t_2 – потрійно виродженим енергетичним рівнем, який знаходиться вище рівня e на енергетичній шкалі приблизно на 10 Dq. Таким чином, спостережуване розщеплення електронних d-станів на більш ніж два підрівні виникає внаслідок усунення виродження полем ліганду з низькою симетрією.

На рис. 4 наведено концентраційну залежність ширини ЗЗ E_g кристала СК. Бачимо, що зі зростанням концентрації величина майже лінійно зменшується. Ці результати добре корелюють з раніше отриманими результатами щодо баричної залежності E_g [24]. Авторами показано, що величина зростає E_g ($dE_g/d\sigma \sim eV/ГПа$) для невеликих стискань, що відповідає зростанню густини ρ кристала. Якщо припустити, що введення домішки приводить до виникнення внутрішніх напружень, тобто розтягу, то це призводитиме до зменшення ширини ЗЗ.

2.2. Концентраційні залежності показників заломлення та двопронезаломлення

Дослідження дисперсії показників заломлення $n_i(\lambda)$ кристалів СК з концентрацією домішок іонів Cu^{2+} 1,7 та 3,0% показало, що у спектральному діапазоні 300–700 нм вона є нормальною і різко зростає з наближенням до краю поглинання [17, 19]. Введення домішки іонів Cu^{2+} призводить до зменшення значень показників заломлення n_i для трьох кристалофізичних напрямів у кристалі з максимальною зміною $\sim 2,5 \cdot 10^{-3}$ (рис. 5). Для домішкових кристалів залишаються справедливими співвідношення для показників заломлення $n_z > n_x > n_y$ та дисперсії $dn_z/d\lambda > dn_x/d\lambda > dn_y/d\lambda$, що й для чистих кристалів. Найбільше зменшення показника заломлення спостерігається для напрямку n_x (X – напрям, перпендикулярний до площини оптичних осей). Відповідно для домішкових кристалів спостерігається зменшення розміру та анізотропії оптичної індикатриси, а також невелике зменшення анізотропії кристалів.

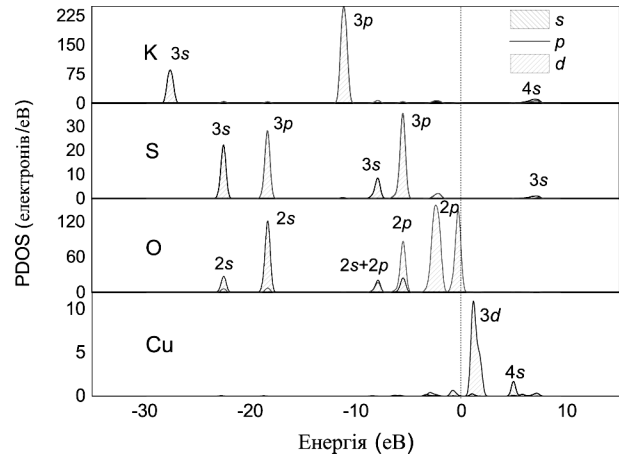


Рис. 3. Парціальна густина станів для кристала $K_2SO_4 : Cu^{2+}(1,7\%)$, розрахованого за допомогою GGA функціонала

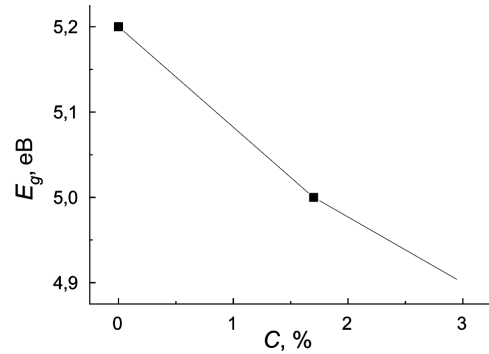


Рис. 4. Залежність ширини забороненої зони від концентрації домішки міді кристалів K_2SO_4

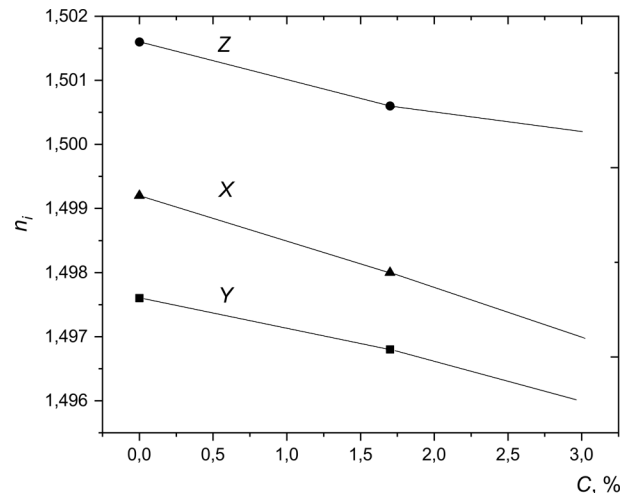


Рис. 5. Концентраційні залежності показників заломлення домішкових кристалів K_2SO_4

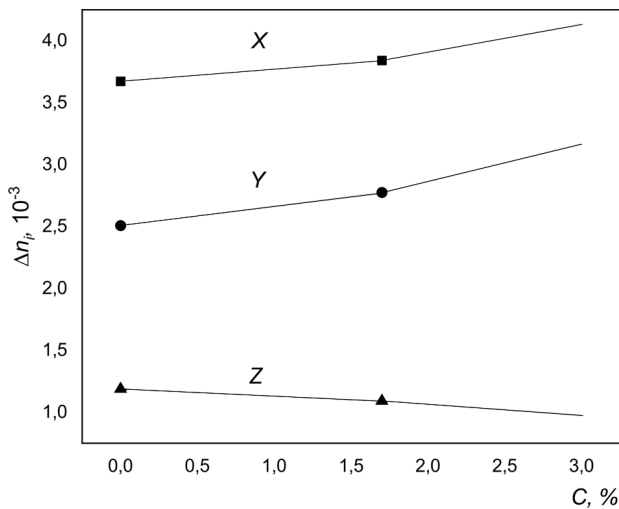


Рис. 6. Концентраційні залежності двоприменезаломлення домішкових кристалів K_2SO_4

Двозаломлюючі властивості кристалів СК досліджувалися за допомогою спектрального методу Обреїмова. Реперними точками слугували показники заломлення, отримані за допомогою імерсійного методу Обреїмова. Усі дослідження двозаломлення проводилися за кімнатної температури та для діапазону довжин хвиль 300–700 нм [28, 29]. Встановлено, що введення домішки слабо змінює величину $\Delta n_i(\lambda)$ і при цьому не впливає на характер дисперсії $|\frac{\partial \Delta n_x}{\partial \lambda}| > |\frac{\partial \Delta n_y}{\partial \lambda}| > |\frac{\partial \Delta n_z}{\partial \lambda}|$. Виявлено такі зміни абсолютної величини двозаломлення $\Delta n_i(\lambda)$ за довжини хвилі 500 нм: в X- і Y-напрямах збільшення приблизно на $5,2 \cdot 10^{-4}$ і $6,8 \cdot 10^{-4}$, а в Z-напряму зменшення на $1,4 \cdot 10^{-4}$ і $2,1 \cdot 10^{-4}$ для концентрацій домішок 1,7% і 3,0%, відповідно (рис. 6). Окрім того виявлено зменшення величини $\frac{\partial \Delta n_x}{\partial \lambda}$: від $3,5 \cdot 10^{-6} \text{ нм}^{-1}$ (чистий кристал) до $3,2 \cdot 10^{-6} \text{ нм}^{-1}$ і $3,0 \cdot 10^{-6} \text{ нм}^{-1}$ для домішок 1,7% і 3,0%, відповідно. Найзначніша зміна величини дисперсії $\Delta n_i(\lambda)$ спостерігається у довгохвильовій ділянці спектра.

Спостережувані зміни у двоприменезаломленні домішкових кристалів СК спричинені введенням домішки іонів Cu^{2+} , можуть суттєво змінити температурні та спектральні положення двох ізотропних точок у кристалах СК, що спостерігаються за температур 617 К і 700 К у чистому кристалі СК (для довжини хвилі 500 нм). Причина зміни кристалооптичних параметрів домішкових кристалів, на нашу думку, полягає у наступному. Криста-

лам СК властивий іонно-ковалентний зв'язок. Ковалентний зв'язок проявляється в тетраедричних аніонних групах, тоді як іонний зв'язок утворюється іонами калію у вершинах тетраедра. Іони K^+ у кристалі сульфату калію розташовані у двох нееквівалентних положеннях K1 і K2, що відрізняються оточенням. Катіони K1 та K2 відповідно мають координаційне оточення 10 та 9 відносно атома кисню. Основи тетраедрів SO_4 розташовані в шарі K1O3; вершини знаходяться у шарі K2O. Оскільки шари K2O є майже площинною і зміщені у XY площині один відносно одного, іони одного шару розташовані напроти пустот наступного шару K2O в межах елементарної комірки. Шар K1O3 є затиснутим між шарами K2O, що мають зигзагоподібні щілини. Завдяки цьому і внаслідок того, що площина K1O3 і шари K2O не співпадають за розмірами у випадку накладання шарів одного на іншого, то шар K1O3 деформується і стає гофрованим. Таким чином, розміри елементарної орторомбічної комірки та відповідно оптичні параметри визначаються упаковкою іонів у шарі K1O3 з та без урахування гофрованості, а також взаємною упаковкою шарів K1O3 та K2O. Окрім того, кристалічну структуру сполуки K_2SO_4 з домішкою міді можна розглядати як результат кратного (два атоми калію на один атом міді) гетеровалентного заміщення атомів $2K^+$ на Cu^{2+} в структурі сполуки K_2CuSO_4 [17] або як укладання колон з тетраедрів SO_4^{2-} вздовж напрямку $[0 Y 0]$. Атоми K утворюють зигзагоподібні ланцюги в проміжку між цими колонами, а атоми міді розташовані в ланцюгах з металічного компонента. Атоми K1 розташовані в спарених тетраедричних порожнинах, а атоми міді (іон Cu^{2+} є парамагнітним за своєю природою [15]) знаходяться на межі тетраедричних та октаедричних порожнин другого координаційного оточення (ДКО) Двовалентні іони міді вибірково замінюють катіони. Переважно вони займають позиції, які раніше займали іони K1, хоча трохи зміщені до основи одного з тетраедрів аніонів. Оскільки порядковий номер калію – 19, атомна маса – 39 а.о., а для міді – 29 та 63, 5 а.о., відповідно, то таке збільшення параметрів зумовлене зростанням атомної маси та зміною іонного радіуса. Іонний радіус зменшується для металів, рухаючись зліва направо по періоду. При цьому додається більше протонів і метали втрачають свої зовнішні електронні орбіталі, але зовнішня вален-

тна оболонка залишається незмінною, тому позитивно заряджене ядро втягує електрони щільніше. Використовуючи отримані нами, а також раніше опубліковані результати щодо оптико-електронних параметрів, проведено їх кореляційний аналіз з метою встановлення взаємозв'язку між значеннями показників заломлення та двопроменезаломлення та значенням ширини ЗЗ для домішкових кристалів K_2SO_4 . Виявлено, що показник заломлення монотонно зменшується зі зростанням густини кристалів (див. таблицю), що, на нашу думку, поляризаційною дією катіонів. Так, у результаті поляризаційної дії іонів міді на електронні оболонки калію зменшується концентрація електронів у міжатомному просторі й зменшується показник заломлення. Спостережувані зміни показників заломлення кристалів спричинені багатьма факторами: зміною молекулярної маси і густини речовини, або зміною міжатомних відстаней, а отже, і міцністю хімічного зв'язку. Зі зростанням значення густини кристалів усереднене значення показника заломлення головню зростає. Зменшення густини можна пов'язати зі зменшенням іонного радіуса катіонів. Так, у випадку зменшення радіуса катіона показник заломлення кристалів майже лінійно зменшується. Аналіз зв'язку структури та рефракційних параметрів можна проводити виходячи також з таких міркувань. Відомо [30–33], що густина ρ багатьох мінералів, що містять аніон кисню, та усереднена атомна маса M (молекулярна маса речовини поділена на кількість атомів у хімічній формулі) лінійно пов'язана з їх усередненим показником заломлення n . Це співвідношення означає, що густина визначає значення показника заломлення незалежно від складу, фази і кристалічної симетрії. Це свідчить про те, що показник заломлення кристалів зростає зі зростанням ковалентної складової у зв'язку. У літературі запропоновано кілька залежностей для опису зв'язку між показником заломлення та густиною. Найбільш відомими є закони Гладстона-Дейла, Лоренца, Друде та Аллена. Придатність цих законів до тлумачення даних про залежність показника заломлення від густини розглянуто в роботі [30]. У роботах [32, 33] показано, що з формули дисперсії для показника заломлення можна вивести співвідношення, які можна розглядати як закони Гладстона-Дейла і Друде. У роботі [33] було встановлено, що експериментальні дані для більшості простих неорганічних сполук, за

винятком галогенідів лужних металів, можуть бути представлені залежностями $(n - l)$, $(n^2 - 1)$ та $(n^2 - l)/(n^2 + 2)$ від ρ/M :

$$n - 1 \propto C_1 \rho M^{-u_1}, \quad (1)$$

$$n^2 - 1 \propto C_2 \rho M^{-u_2}, \quad (2)$$

$$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \propto C_3 \rho M^{-u_3}, \quad (3)$$

де C_i – константи, а показники u_i мають значення $\approx 0,4$. Експериментальні дані для галогенідів лужних металів також можуть бути описані вищезазначеними рівняннями.

Раніше встановлено [34], що параметри u_i є більшими для кристалів групи $ABSO_4$, що вказує на сильнішу степеневу залежність між густиною та показником заломлення. Також коефіцієнти C_i , як і для галогенідів лужних металів [35] відрізняються від середньостатистичних, набуваючи значно більших значень. Найближчими за параметрами C_i до кристалів K_2SO_4 є броміди лужних металів ($C_1 = 0,991$, $C_3 = 0,547$).

Зміна показника заломлення також може бути зумовлена зміною координаційного числа, і цей ефект тим сильніший, чим більшою є зміна в координації атомів. Показники заломлення кристалів збільшуються разом з координаційними числами, валентністю аніонів, оточуючих при однакових координаційних числах катіон, та концентрацією зв'язуючих електронів. Це також зумовлено очікуваною обернено пропорційною залежністю показників заломлення від об'єму елементарної комірки довільного матеріалу.

Зміна показників заломлення може бути зумовлена не лише зміною молярного об'єму чи характером хімічного зв'язку між атомами, а й можливим впливом хімічного складу. Практично найважливішим є вплив кристалізаційної води на показник заломлення. Як відомо, майже усі кристали

Концентраційна залежність густини та іонного радіуса домішкових кристалів сульфату калію

C , %	$r_{\text{іон}}$, Å	ρ , г/см ³
0,0	8,240	2,660
1,7	8,212	2,649
3,0	8,183	2,641

групи сульфатів ростуть з водного розчину і тому в них присутня кристалізаційна вода, яка змінює об'єм елементарної комірки. Тому зневоднення речовини (видалення з формульної одиниці речовини найлегшої, найменш заломлюючої частини) призводить до зростання густини та показника заломлення.

3. Висновки

Таким чином, досліджено вплив концентрації домішки міді на параметри елементарної комірки, зонно-енергетичну структуру та рефрактивні параметри кристалів сульфату калію.

Встановлено, що параметри та об'єм елементарної комірки домішкових кристалів майже лінійно зростають зі збільшенням концентрації домішки порівняно з чистим кристалом. Однак загальна метрика кристалічної структури залишається не деформованою.

Спектральні дослідження рефрактивних параметрів синтезованих кристалів показали, що показники заломлення n_i домішкових кристалів дещо зменшуються з максимальною зміною $2,5 \cdot 10^{-3}$, однак співвідношення між ними ($n_z > n_x > n_y$ та $dn_x/d\lambda > dn_x/d\lambda > dn_y/d\lambda$) залишаються незмінними.

Розраховано зонно-енергетичну структуру кристала з 1,7% вмістом міді. Порівняння з чистим та кристалом з 3% вмістом міді показало, що ширина забороненої зони зменшується: $E_g = 5,2$ еВ; 5,0 еВ і 4,9 еВ для концентрацій 0, 1,7 та 3,0%.

Виявлено, що введення домішок приводить до виникнення п'яти локалізованих рівнів у забороненій зоні, що відповідають d -електронним станам домішкових іонів Cu^{2+} , які знаходяться в діапазоні енергій 1,09–1,9 та 1,06–1,8 еВ для 1,7% та 3,0% концентрацій, відповідно. У тетраедричному оточенні d -рівні електронів розщеплюються на два e та t_2 енергетичні рівні. Рівень e є подвійно виродженим, тоді як t_2 – потрійно виродженим енергетичним рівнем, який знаходиться вище рівня по енергетичній шкалі. Зміна концентрацій в досліджуваних нами невеликих в межах 1,7... 3,0% не призводить до зміни положень цих рівнів.

Розраховано парціальну густину електронних станів. Встановлено, що вершина валентної зони утворена p -станами кисню, а дно зони провідності $3s$ - та $4s$ -станами атомів сірки і калію. Біля дна зо-

ни провідності розташовані локалізовані $4s$ -стани атома міді.

Проведено кореляційний аналіз рефрактивних, структурних та електронних параметрів кристалів групи K_2SO_4 . Виявлено зростання показника заломлення кристалів СК у міру зростання їхнього середнього іонного радіуса, що пояснюється зростанням поляризаційної дії катіонів. Виявлено, що збільшення концентрації введеної домішки приводить до зменшення ширини забороненої зони.

Стаття виконана в рамках проекту Національного фонду досліджень України 2020.02/0211 "Експериментально-теоретичне вивчення і прогнозування фотопружних властивостей кристалічних матеріалів для пристроїв керування електромагнітним випромінюванням".

1. A.J. Van den Berg, F. Tuinstra. The space group and structure of α - K_2SO_4 . *Acta Crystallographica B* **34**, 3177 (1978).
2. S. Shiozaki, A. Sawada, Y. Ishibashi, Y. Takagi. Hexagonal-orthorhombic phase transition and ferroelasticity in K_2SO_4 and K_2SeO_4 . *J. Phys. Soc. of Japan* **43**, 1314 (1977).
3. H. Arnold, W. Kurtz, A. Richter-Zinnius, J. Bethke, G. Heger. The phase transition of K_2SO_4 at about 850 K. *Acta Crystallographica B* **37**, 1643 (1981).
4. T.M. Chen, R.H. Chen. High-temperature structural phase transition of K_2SO_4 and K_2SeO_4 crystals studied by X-ray diffraction. *J. Solid State Chem.* **111**, 338 (1994).
5. К.С. Александров. *Структурные фазовые переходы в кристаллах: семейство сульфата калия* (Наука, 1993).
6. Б.В. Безносиков, К.С. Александров. Кристаллохимические закономерности изменения структур, родственных типу α - K_2SO_4 . Препринт № 304 (АН СССР, 1985).
7. Б.В. Безносиков, К.С. Александров. Закономерности образования структур ABCX_4 . Препринт № 463 (АН СССР, 1987).
8. Л.И. Анатычук. *Термоэлементы и термоэлектрические устройства* (Наукова Думка, 1979).
9. A.S. Baltabekov, T.A. Koketaitegi, L.M. Kim. Recombination processes in K_2SO_4 doped by ions of transitive metals. *Education and Science Vithout Borders* **2**, 131 (2011).
10. N. Mahadeva, A.S. Etalo. Electrical conductivity and phase transformation studies on pure and doped (Mg^{2+} , Zn^{2+} , Cu^{2+} , and Mn^{2+}) crystals of K_2SO_4 . *Canadian J. Chem.* **53**, 1542 (1975).
11. S. Radhakrishna, E.D. Pande. Transport properties of cobalt-doped potassium sulphate. *Phys. Status Solidi (a)* **16**, 433 (1973).
12. B.V.R. Chowdari, P. Venkateswarlu. Electron paramagnetic resonance of Mn^{2+} in K_2SO_4 single crystal. *J. Chem. Phys.* **48**, 318 (1968).

13. A.S. Baltabekov, T.A. Koketajtegi, L.M. Kim, B.S. Tagayeva. Radiolysis of crystalhydrates alkaline metals. *Nauka i Studia. Phisica* **2**, 91 (2011).
14. S.B. Anooza, R. Bertramb, D. Klimb. The solid state phase transformation of potassium sulfate. *Solid State Commun.* **141**, 497 (2007).
15. R.Yu. Abdusabirov, Yu.S. Gryaznov, M.M. Zapirov. Electron paramagnetic resonance of Cu^{2+} ions in K_2SO_4 . *Phys. Solid State* **12**, 657 (1970).
16. V.Yo. Stadnyk, R.B. Matviiv, P.A. Shchepanskyi, M.Ya. Rudysh, Z.A. Kogut. Photoelastic properties of potassium sulfate crystals. *Phys. Solid State* **61**, 2130 (2019).
17. R.B. Matviiv, M.Ya. Rudysh, V.Yo. Stadnyk, A.O. Fedorchuk, P.A. Shchepanskyi, R.S. Brezvin, O.Y. Khyzhun. Structure, refractive and electronic properties of $K_2SO_4:Cu^{2+}$ (3%) crystals. *Curr. Appl. Phys.* **21**, 80 (2021).
18. V.Y. Stadnyk, R.B. Matviiv, M.Y. Rudysh, R.S. Brezvin, P.A. Shchepanskyi, B.V. Andrievskii. Refractive parameters and band energy structure of K_2SO_4 crystals doped with copper. *J. Appl. Spectr.* **87**, 143 (2020).
19. V.Yo. Stadnyk, R.B. Matviiv, P.A. Shchepanskyi. Refractive and photoelastic properties of K_2SO_4 crystals doped with copper. *Crystallography Reports* **65**, 961 (2020).
20. J.P. Perdew, J.A. Chevary, S.H. Vosko, K. Jackson, M.R. Pederson, D.J. Singh, C. Fiolhais. Atoms, molecules, solids, and surfaces: Applications of the generalized gradient approximation for exchange and correlation. *Physical Review B* **46**, 6671 (1992);
21. STOE & Cie GmbH, WinXPOW 3.03. Powder Diffraction Software Package (Darmstadt, 2010).
22. W. Kraus, G. Nolze. POWDER CELL – a program for the representation and manipulation of crystal structures and calculation of the resulting X-ray powder patterns. *J. Appl. Crystallography* **29**, 301 (1996).
23. L. Akselrud, Y. Grin. WinCSD: Software package for crystallographic calculations (Version 4). *J. Appl. Crystallography* **47**, 803 (2014).
24. B. Andriyevsky, M. Jaskólski, V.Y. Stadnyk, M.O. Romanyuk, Z.O. Kashuba, M.M. Romanyuk. Electronic band structure and influence of uniaxial stresses on the properties of K_2SO_4 crystal: ab initio study. *Computational Mater. Sci.* **79**, 442 (2013).
25. V.M. Gaba, V.Y. Stadnyk, O.S. Kushnir. Temperature changes of refractive indices of uniaxially compressed K_2SO_4 crystals. *Optics and Spectroscopy* **110**, 967 (2011).
26. O.V. Bovgyra, V.I. Stadnyk, O.Z. Chyzh. Energy band structure and refractive properties of $LiRbSO_4$ crystals. *Phys. Sol. State.* **48**, 1268 (2006).
27. V.Y. Stadnyk, M.O. Romanyuk, R.S. Brezvin. Optical and electronic parameters of $RbNH_4SO_4$ crystals. *Ferroelectrics* **192**, 203 (1997).
28. М.О. Романюк, А.С. Крочук, І.П. Пашук. *Оптика* (ЛНУ ім. І. Франка, 2012).
29. М.О. Романюк. *Практикум з кристалооптики і кристаллофізики* (ЛНУ ім. І. Франка, 2012).
30. O.L. Anderson. The relation between refractive index and density of minerals related to the Earth's mantle. *J. Geophys. Res.* **70**, 1463 (1965).
31. D. Adamowska. Dichte und Lichtbrechung der Moldavite von N?chov. *J. Contrib. Miner. Petrol* **16**, 204 (1967).
32. S. Maj. On the relationship between refractive index and density for SiO_2 polymorphs. *Phys. Chem. Miner.* **10**, 133 (1984).
33. K. Sangwal, W. Kucharczyk. Relationship between density and refractive index of inorganic solids. *J. Phys. D: Appl. Phys.* **20**, 522 (1987).
34. O.S. Kushnir, P.A. Shchepanskyi, V.Yo. Stadnyk, A.O. Fedorchuk. Relationships among optical and structural characteristics of $ABSO_4$ crystals. *Optical Materials* **95**, 109221 (2019).
35. J.L. Dhay, J.H. Wernick. *Ternary Chalcopyrite Semiconductors: Growth, Electronic Properties and Application* (Pergamon Press, 1975).

Одержано 24.03.22

V.Yo. Stadnyk, P.A. Shchepanskyi,
M.Ya. Rudysh, R.B. Matviiv, R.S. BrezvinCONCENTRATION
DEPENDENCES OF DIELECTRIC PARAMETERS
OF IMPURITY-DOPED K_2SO_4 CRYSTALS

The influence of a copper impurity with various concentrations on the unit cell parameters, band-energy structure, and refractive characteristics of potassium sulfate crystals has been studied. The unit-cell parameters and volume of impurity-doped crystals are found to increase almost linearly with the growth of the impurity content. At the same time, the refractive indices n_i ($i = x, y, z$) of doped crystals slightly decrease (by about 2.5×10^{-3}), but the relations $n_z > n_x > n_y$ and $dn_z/d\lambda > dn_x/d\lambda > dn_y/d\lambda$ between them remain unchanged. The energy band structure of crystals with a copper content of 1.7% is calculated. It is found that the forbidden gap decreases, as the impurity concentration increases. Five localized levels corresponding to d -electron states of Cu^{2+} impurity ions are identified in the band gap. It is established that the top of the valence band is formed by the oxygen p -states, and the bottom of the conduction band by the $3s$ - and $4s$ -states of the sulfur and potassium atoms. The localized $4s$ -states of copper atoms are located at the bottom of the conduction band. The concentration dependences of the density and ionic radius are analyzed.

Keywords: crystal, impurity, refractive index, birefringence, unit cell, energy band structure, forbidden gap.