

ОПТИКО-ЕЛЕКТРОННІ ПАРАМЕТРИ КРИСТАЛІВ СУЛЬФАТУ КАЛІЮ З ДОМІШКОЮ МАНГАНУ

В. Й. Стадник¹, П. А. Щепанський¹, Р. С. Брезвін¹, А. О. Шаправський¹, В. М. Салапак²

¹Львівський національний університет імені Івана Франка,
вул. Драгоманова, 19, Львів, 79005, Україна

²Український національний лісотехнічний університет,
вул. Генерала Чупринки, 103, 79057 Львів, Україна,
e-mail: vasylstadnyk@ukr.net

(Отримано 05 жовтня 2023 р.; в остаточному вигляді — 21 жовтня 2023 р.; прийнято до друку — 23 жовтня 2023 р.; опубліковано онлайн — 28 листопада 2023 р.)

Синтезовано кристал сульфату калію з домішкою марганцю, визначено його кристалічну структуру, досліджено дисперсію показників заломлення та розраховано зонно-енергетичну структуру. Встановлено, що кристалічну структуру домішкових кристалів K_2SO_4 можна розглядати як результат кратного гетеровалентного заміщення двох атомів K^+ на один атом Mn^{2+} та укладання колон з тетраедрів SO_4^{2-} . Показано, що дно зони провідності сформоване *s*- та *p*-станами атомів сірки та калію, а вершина валентної зони утворена *p*-станами кисню та *s*-станами кисню. Домішка марганцю у густині станів кристала сульфату калію репрезентована вузьким інтенсивним піком *d*-електронів, що відповідає рівням домішки в забороненій зоні поблизу вершини валентної зони. Розраховано ширину забороненої зони домішкового кристала, $E_g = 5.92$ еВ.

Виявлено, що введення домішки спричиняє зменшення об'єму елементарної комірки, зменшення показників заломлення для трьох кристалофізичних напрямків у середньому на 1.9×10^{-3} ; зміщення положення центрів ультрафіолетових осциляторів у довгохвильову ділянку спектра, зменшення сили відповідних осциляторів та електронної поляризованості щодо чистих кристалів.

Ключові слова: кристал, кристалічна структура, зонно-енергетична структура, густина станів, показник заломлення, дисперсія.

DOI: <https://doi.org/10.30970/jps.27.4702>

І. ВСТУП

Кристали сульфату калію K_2SO_4 (СК) є типовими діелектричними кристалами, які останнім часом широко використовують як конструкційні матеріали в оптоелектроніці, кристалооптичній сенсоріці (датчики температури, тиску й електромагнітного випромінювання), а також для акустооптичної модуляції ультрафіолетового випромінювання. Сфера їх використання постійно розширюється в напрямку ускладнення умов експлуатації. Тому весь час виникають проблеми щодо прогнозування поведінки конструкційних матеріалів в екстремальних умовах, модифікації фізичних властивостей або ж створення нових матеріалів зі специфічними характеристиками. З метою керуваної модифікації параметрів потрібне чітке усвідомлення процесів впливу цих чинників на речовину.

Найочевиднішими й найпростішими методами зміни діелектричних властивостей кристалів є введення різних домішок заміщення або зовнішній вплив на кристали. Це дає змогу з'ясувати можливість розширення сфер практичного застосування кристалів як оптичних фільтрів, акустооптичних модуляторів, сенсорів температури й тиску, п'єзоперетворювачів, скінтіляторів тощо. Основними напрямками поліпшення умов використання таких кристалів є розширення температурної та спектральної ділянок, зміцнення термостійкості, покращення

механостійкості тощо.

Для цього завдання добре підходять йони перехідних металів, адже вони одні з традиційних активаторів для вивчення спектральних і радіаційних властивостей кристалів.

Кристал СК є у двох модифікаціях: β - K_2SO_4 від температури нижче $587^\circ C$ і α - K_2SO_4 за вищої температури. Кристалічну ґратку кристала α - K_2SO_4 описують гексагональним базисом $P6_3/mmc$ [1–4]. Цікавою властивістю цих кристалів є наявність двох ізотропних точок, за яких оптична індикатриса за певних температури й довжини світлової хвилі спонтанно трансформується з оптично двовісного в оптично одновісний стан [5–7]. Окрім того, одна з цих точок має ізоспектральний характер, тобто не залежить від довжини світлової хвилі. Це все робить кристал СК цікавим об'єктом для дослідження.

Раніше встановлено [8–10], що введення домішки йонів Cu^{2+} концентрацією 1.7 та 3.0 % у кристал СК призводить до зменшення абсолютних величин показників заломлення, не змінюючи характеру їх дисперсії, а розрахунки зонно-енергетичної структури кристалів K_2SO_4 із домішкою міді концентрацією 3% з використанням теорії функціонала густини показали, що в забороненій зоні є рівні *d*-електронів міді, які внаслідок дії кристалічного поля знімають їх виродження. Показано, що вершина валентної зони утворена $2p$ -станами кисню, тоді як дно зони провідності — *s*-станами калію та міді.



Установлено, що введення домішки Mn^{2+} [11, 12] у кристал СК спричиняє створення в ґратці кристала декількох типів парамагнітних центрів. Це зумовлено варіацією положення катіонної вакансії, яка компенсує надлишковий заряд гетеровалентної домішки.

У ділянці прозорості матриці домішкові йони спричиняють появу за кімнатної температури двох нових смуг поглинання з максимумом за 5.04 еВ і в ділянці 4.0 еВ [13]. 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 в кристалі) лінійність порушується.

На сьогодні не досліджено впливу домішки марганцю на діелектричні параметри кристалів СК. Тому метою цієї роботи є вивчення впливу введення домішки марганцю у кристали сульфату калію на їхню зонно-енергетичні та рефрактивні властивості.

II. МЕТОДИКА ДОСЛІДЖЕНЬ

Зразки K_2SO_4 з домішкою Mn для досліджень отримані вирощуванням із водного розчину методом повільного випаровування розчинника за сталого пересичення, температури вирощування, кислотності середовища та гідростатичних умов. Вихідними реагентами слугували хімічно чисті солі сульфату калію та кристалогідрату сульфату мангану ($MnSO_4 \times 5H_2O$). Вирощували за кімнатної температури $T \sim 293$ К, яку контролювали термостатом з точністю ± 0.05 К зі спонтанно утворених зародків із псевдогексагональною морфологією. Упродовж 30 діб отримано зразки розмірами $7 \times 7 \times 9$ мм хорошої оптичної якості з добре розвинутою кристалографічною огранкою у вигляді видовженої призми.

Розрахунки проводили за допомогою методу псевдопотенціалу, реалізованого в програмі Cambridge Serial Total Energy Package (CASTEP) [14] на основі теорії функціонала електронної густини (DFT) [15]. Для опису обмінно-кореляційної взаємодії використано узагальнене ґрдіентне наближення (GGA) з параметризацією Пердю–Бурке–Ернзергофа (PBE) [16]. Цей функціонал показав добре узгодження отриманих з його використанням результатів з експериментальними даними для різних кристалічних систем [17–20]. Електрони поділяли на дві групи — остовні та валентні. Остовні електрони враховували разом з ядром у вигляді ультрам'якого псевдопотенціалу Ван-дер-Більта [21]. Валентні електрони описують плоскими хвилями блохівського типу для такої атомної конфігурації: К $3s^2 3p^6 4s^1$; S $3s^2 3p^4$; O $2s^2 2p^4$; Mn $3d^5 4s^2$. Енергія відсікання плоских хвиль становила $E_{cut} = 450$ еВ.

Для ідентифікації структури й визначення концентрації домішок у кристалах СК проведено аналіз на

засаді підготовлених зразків у вигляді порошку X-променевої дифракції (XRPD) в діапазоні кутів від 4.0° до 99.985° з кроком 0.015° . Тривалість сканування за один крок становила 230 с. За результатами аналізу ідентифіковано сполуку K_2SO_4 з домішкою Mn^{2+} (3.3 %).

Дисперсійні залежності показників заломлення визначали за допомогою імерсійного методу Обреїмова [22, 23], який дає змогу отримати значення показників заломлення в широкому спектральному діапазоні 400–700 нм з точністю вимірювань $\pm 2 \times 10^{-4}$. В основі методу лежить явище невидимості зразка, поміщеного в імерсійну рідину, за довжини хвилі, для якої показники заломлення зразка дорівнюють показнику заломлення імерсійної рідини. З цією метою попередньо підготовлений кристал для досліджень із показником заломлення n_{cr} поміщають в імерсійну рідину з показником заломлення n_l . За певної поляризації світла та довжини хвилі світла, що проходить через кювету з імерсійною рідиною та зразком, показники заломлення дорівнюють $n_l(\lambda) = n_{cr}(\lambda)$. Умовою рівності показників заломлення рідини та кристала є наявність смужки Бекке. Для визначення показника заломлення імерсійної рідини використовували рефрактометр ИРФ-23. За його допомогою встановлювали граничне значення кута відхилення $\phi(\lambda_{cr})$ за довжини хвилі λ_{cr} . Для досліджень використовують α -монобромнафталін та чисту нафту як імерсійні рідини з показниками заломлення $n = 1.66$ та $n = 1.46$ відповідно.

III. РЕЗУЛЬТАТИ ТА ОБГОВОРЕННЯ

A. Кристалічна структура домішкового кристала сульфату калію

Фазовий аналіз зразків за допомогою X-променів указав на їхню однофазність та дав змогу ідентифікувати фазу — сполуки K_2SO_4 (власний структурний тип, мінерал arcanite, β -модифікація, стабільна нижче від ~ 840 К, модифікація за кімнатної температури).

На рис. 1 наведено структуру кристалічної ґратки K_2SO_4 з домішкою атомів Mn. Тут фіолетовим кольором зображені атоми калію, жовтим — атоми сірки, червоним — атоми кисню, а зеленим — домішки марганцю. Моделювання кристала K_2SO_4 з домішкою марганцю проведено методом суперкомірки через заміну двох атомів К на один атом Mn. Ґратка містить 27 атомів і її можна зобразити, як дещо деформовану ґратку чистого кристала сульфату калію, що містить у своїй структурі на один атом менше, ніж чистий кристал.

У структурі кристала можна виділити відносно ізольовані аніонні тетраедричні комплекси SO_4 , які сформовані сильними ковалентними зв'язками S–O. Ці тетраедри формують аніонну підґратку кристала. У порожнинах утворених між цим тетраедрами розташовуються катіони К та Mn.

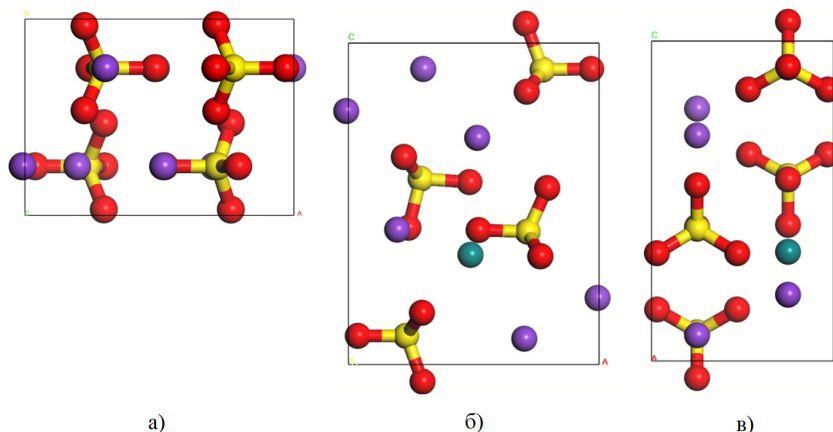


Рис. 1. Структура елементарної комірки кристала K_2SO_4 з домішкою Mn: а) ab , б) ac , в) bc
 Fig. 1. The structure of the unit cell of the K_2SO_4 crystal with Mn admixture: а) ab , б) ac , в) bc

| Параметр | Експеримент | Розрахунок за GGA-методикою |
|-----------------|-------------|-----------------------------|
| $a, \text{Å}$ | 7.4813(6) | 7.704650 |
| $b, \text{Å}$ | 5.7740(5) | 5.622194 |
| $c, \text{Å}$ | 10.0771(8) | 9.890097 |
| $V, \text{Å}^3$ | 1435.3(1) | 428.409709 |

Табл. 1. Параметри кристалічної ґратки a, b, c та об'єм комірки V отриманий експериментально та для оптимізованої комірки кристала K_2SO_4 : Mn

Table 1. Lattice parameters a, b, c and unit cell volume V obtained experimentally and for optimized cell of K_2SO_4 : Mn crystal

Вихідні (експериментальні) та оптимізовані параметри ґратки досліджуваного кристала наведено в таблиці 1, а відносні координати атомів — у таблиці 2. Як видно з табл. 1, оптимізовані параметри

ґратки менші за експериментальні значення. Загальновідомою є тенденція, що характеризується незначним завищенням довжини зав'язків і, як наслідок, параметрів ґратки. З таблиці випливає, що параметри ґратки оптимізованого кристала з домішкою Mn дещо менші, ніж для чистого кристала СК. Відповідно зменшення параметрів ґратки проявляється в зменшенні об'єму кристалічної ґратки. Така зміна кристалографічних параметрів пов'язана зі складом матеріалу. Відтак під час утворення домішкового кристала відбувається заміна двох атомів калію на один марганцю. Оскільки атомний радіус Mn (1.30Å) значно менший за атомний радіус калію (2.36Å), то відповідна заміна ($2K \rightarrow Mn$) характеризується значним зменшенням об'єму, що узгоджується з розрахунковими даними.

| Атом | Експеримент | | | Розрахунок за GGA-методикою | | |
|------|-------------|------------|------------|-----------------------------|----------|----------|
| | x/a | y/b | z/c | x/a | y/b | z/c |
| O1 | 0.3035(10) | 0.0406(12) | 0.1472(7) | 0.293118 | 0.030343 | 0.161057 |
| O2 | 0.0327(13) | 0.25000 | 0.0807(9) | 0.037451 | 0.250002 | 0.089275 |
| O3 | 0.7994(13) | 0.25000 | 0.5581(10) | 0.792972 | 0.249997 | 0.549115 |
| S1 | 0.2370(6) | 0.25000 | 0.0786(5) | 0.230070 | 0.250001 | 0.089473 |
| K1 | 0.1723(4) | 0.250000 | 0.4107(4) | 0.194435 | 0.250000 | 0.419523 |
| K2 | 0.4905(5) | 0.250000 | 0.6997(3) | 0.513620 | 0.250000 | 0.705055 |
| Mn | — | — | — | 0.486835 | 0.750004 | 0.341162 |

Табл. 2. Експериментальні та оптимізовані з використанням GGA-функціонала відносні атомні координати кристала K_2SO_4 з домішкою Mn

Table 2. Fractional atomic coordinates of the crystal K_2SO_4 with Mn impurity (experimental and optimized using the GGA functional)

Б. Зонно-енергетична структура

На рисунку 2 зображено зонно-енергетичну структуру (а) та повну густину електронних станів (б) кристала K_2SO_4 :Mn. Зонна структура побудована в точках високої симетрії та вздовж ліній, що їх з'єднують. Координати цих точок такі: $\Gamma[0; 0; 0]$; $Z[0;$

$0; 0.5]$; $T[0; 0.5; 0.5]$; $Y[0; 0.5; 0]$; $S[0.5; 0.5; 0]$; $X[0.5; 0; 0]$; $U[0; 0.5; 0.5]$; $R[0.5; 0.5; 0.5]$.

Розрахована зонно-енергетична структура складається з низки електронних рівнів, які формують валентну зону та зону провідності. Електронні рівні валентної зони формують кілька груп підрівнів. Поблизу вершини валентної зони розташована широка смуга,

що складається з великої кількості окремих рівнів. Нижчі рівні також утворені наборами електронних станів, які розташовані в широкому діапазоні енергій. Електронні рівні валентної зони характеризуються низькою дисперсією, що вказує на значну ізоляваність структурних комплексів. Також спостері-

гається розширення вузьких підрівнів, які виявлено в чистому кристалі сульфату калію [6]. Таке розширення рівнів, очевидно, пов'язане зі зниженням локальної симетрії кристала і спричинене наявністю домішки та двома типами тетраедрів SO_4 , які взаємодіють або не взаємодіють з йонами домішки.

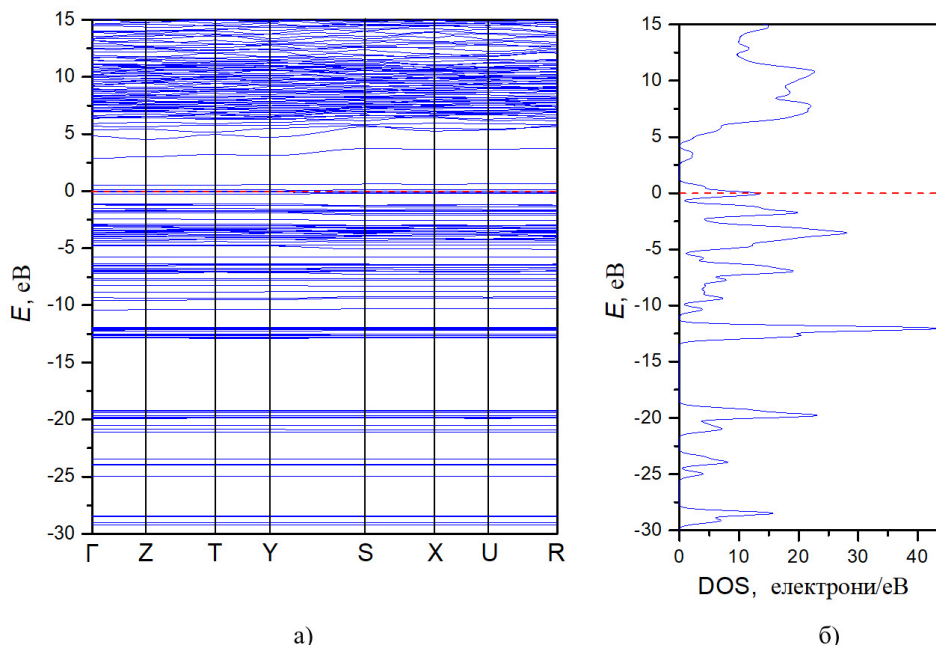


Рис. 2. Зонна структура (а) та повна густина станів (б), розрахована з GGA — PBE-функціоналом для K_2SO_4 з домішкою Mn

Fig. 2. Band structure (a) and total density of states (b) calculated with GGA — PBE functional for Mn-doped K_2SO_4

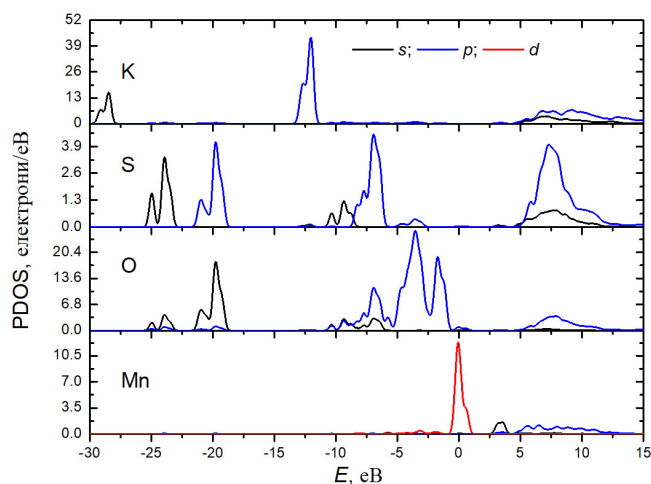


Рис. 3. Парціальна густина станів розрахована для кристала K_2SO_4 з домішкою Mn

Fig. 3. The partial density of states calculated for the K_2SO_4 crystal with Mn admixture

Зона провідності містить додаткові рівні домішки, що ймовірно відповідають d - та s -станам, детальніший розгляд яких можна провести з аналізу густини станів. Вершина валентної зони утворена великим набором близько розташованих електронних рівнів, що

в підсумку формують одну широкую смугу. Зазначимо, що рівні мають малу дисперсію. Це характерно для систем зі слабкою взаємодією між структурними комплексами в кристалі. Ця тенденція притаманна як для рівнів валентної зони, так і для зони провідності. Зокрема, подібні результати отримано для низки інших кристалів групи A_2BX_4 , як-от: LiNH_4SO_4 [24,25], LiNaSO_4 [26], $(\text{NH}_4)_2\text{BeF}_4$ [27]. У забороненій зоні кристала наявні рівні домішки поблизу позначки 0 eV та 2.6 eV. Ці рівні є на відстані приблизно 1 eV та 3.8 eV вище від вершини валентної зони. Розрахована ширина забороненої зони досліджуваного кристала, отримана з використанням GGA — PBE методу, становить $E_g = 5.92$ eV. Раніше повідомлялося, що розрахункова ширина забороненої зони чистого кристала СК становить 5.2 eV [6].

На рисунку 2,б зображено повну густину електронних станів. Найбільшу густину станів виявлено за енергії -12.5 eV. У спектрі повної густини станів кристала можна умовно виділити дві ділянки валентної зони, що сформовані групами підрівнів а саме 0 — -13 eV та -18 — -30 eV. Детальніший аналіз про походження електронних рівнів можна зробити з парціальної густини електронних станів.

На рисунку 3 зображено парціальну густину електронних станів кристала K_2SO_4 з домішкою Mn. Ця густина станів розрахована для кожного атома кри-

стала. Як видно з рисунка, зона провідності сформована широкими смугами електронних станів, що містять внески всіх атомів. Дно зони провідності сформоване *s*- та *p*-станами атомів сірки. Також значний внесок у дно зони провідності дають *s*- та *p*-стани калію. Валентна зона сформована кількома групами станів. Вершина валентної зони утворена, як і в чистих кристалах сульфату калію, *p*-станами кисню, що формують два розділені рівні з енергією 2 еВ між їхніми вершинами. Тут також наявні *s*-стани кисню за енергій -20 еВ та -25 еВ. Ці піки гібридизовані з *p*-станами сірки, а також дещо зміщені, як і *s*- та *p*-стани сірки за вищих енергій. Така поведінка пов'язана з наявністю двох типів тетраедрів SO₄ (одні взаємодіють з атомами домішки марганцю, а інші не взаємодіють). Для атомів калію електрони формують дві смуги за енергій -12 еВ, що відповідає *p*-електронам, та за енергій -28 еВ для *s*-станів. Домішка марганцю в густині станів кристала сульфату калію репрезентована вузьким інтенсивним піком *d*-електронів, що відповідає рівням домішки в забороненій зоні поблизу вершини валентної зони.

В. Дисперсійні залежності показників заломлення домішкових кристалів сульфату калію

На рисунку 4 наведено дисперсійні залежності показників заломлення $n_i(\lambda)$ кристалів СК з домішками йонів Mn²⁺ з концентрацією 3,3 %. Бачимо, що в спектральному діапазоні 300–700 нм дисперсія нормальна й різко зростає з наближенням до краю поглинання.

Уведення домішки йонів Mn²⁺ призводить до зменшення значень n_i для трьох кристалофізичних напрямів у середньому 1.9×10^{-3} . Детальні зміни рефрактивних параметрів наведено в таблиці 3. Для домішкових кристалів, як і для чистих, виконуються співвідношення для показників заломлення $n_z > n_x > n_y$ та дисперсії $dn_z(\lambda) > dn_x(\lambda) > dn_y(\lambda)$.

Найбільше зменшення n_i спостерігається для напрямку *X*, який перпендикулярний до площини оптичних осей. Відповідно для домішкових кристалів спостерігається зменшення розміру та анізотропії оптичної індикатриси.

Для з'ясування цих змін розраховано кількісний коефіцієнт анізотропії A_{n-1} з використанням такого співвідношення:

$$\begin{aligned}
 A_{n-1} &= \sum_{i,j=1,i \neq j}^3 \frac{|(n_i - 1) - (n_j - 1)|}{(n_i - 1) + (n_j - 1)} \\
 &= \frac{|(n_y - 1) - (n_x - 1)|}{(n_y - 1) + (n_x - 1)} \\
 &+ \frac{|(n_z - 1) - (n_y - 1)|}{(n_z - 1) + (n_y - 1)} + \frac{|(n_x - 1) - (n_z - 1)|}{(n_x - 1) + (n_z - 1)},
 \end{aligned} \tag{1}$$

де індекси *i* та *j* змінюються циклічно: $i = 2 \rightarrow 3 \rightarrow 1$ і $j = 1 \rightarrow 2 \rightarrow 3$.

Розрахунок показав такі коефіцієнти A_{n-1} за кімнатної температури: $A_{n-1} = 0.080$ (чистий кристал) і 0.076 (домішковий). Отже, унаслідок внесення домішки в кристал спостерігаємо невелике зменшення анізотропії кристалів. Причина цієї зміни полягає в тому, що кристалам СК властивий йонно-ковалентний зв'язок, який проявляється в тетрадричних аніонних групах, тоді як йонний зв'язок утворюється йонами калію у вершинах тетраедра. Йони K⁺ в кристалі сульфату калію розташовані у двох нееквівалентних положеннях K1 і K2, що відрізняються оточенням.

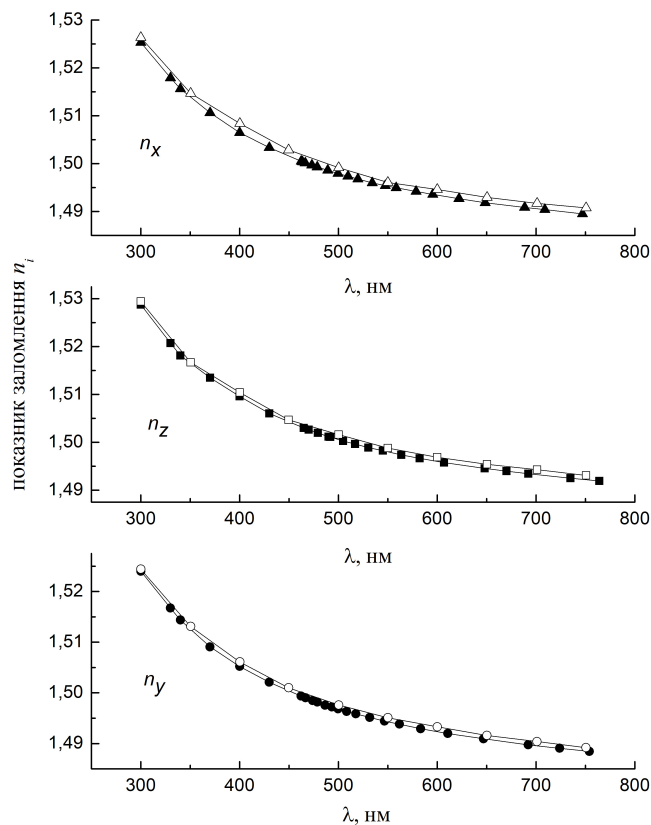


Рис. 4. Дисперсійні залежності показників заломлення домішкових кристалів K₂SO₄:Mn²⁺ (темні точки) та чистих K₂SO₄ (світлі точки) за кімнатної температури

Fig. 4. Dispersion dependencies of the refractive indices of K₂SO₄:Mn²⁺ impurity crystals (dark points) and pure K₂SO₄ (light points) at room temperature

Катіони K1 та K2 відповідно мають координаційне оточення 10 та 9 щодо атома кисню. Основи тетраедрів SO₄ розташовані в шарі K1 O3; вершини – у шарі K2 O. Оскільки шари K2 O є майже площиною і зміщені в XY- площині один щодо одного, йони одного шару розташовані напроти пустот наступного шару K2 O в межах елементарної комірки. Шар K1 O3 затиснутий між шарами K2 O, що мають зигзагоподібні щілини. Завдяки цьому й унаслідок того, що площина K1 O3 і шари K2 O не збігаються за розмірами в разі накладання шарів один на одного, то шар K1 O3 деформується і стає гофрованим. Отже, розміри елементарної орторомбічної комірки та від-

повідно оптичні параметри визначаються упаковкою йонів у шарі К1 ОЗ з та без урахування гофрованості, а також взаємною упаковкою шарів К1 ОЗ та К2 О [10,29].

На основі експериментальних результатів з використанням дисперсійної формули Зельмаєра [23]:

$$n_i^2 = \lambda + \frac{B_{1i}\lambda^2\lambda_{01}^2}{\lambda^2 - \lambda_{01}^2} + \frac{B_{2i}\lambda^2\lambda_{02}^2}{\lambda_{02}^2 - \lambda^2} \cong 1 + \frac{B_{1i}\lambda^2\lambda_{01}^2}{\lambda^2 - \lambda_{01}^2} - B'_{2i}\lambda^2, \quad (2)$$

та Лоренца–Лоренца, що описує електронну поляри-

зованість α_i і молярну рефракцію R_i :

$$\frac{\mu n_i^2 - 1}{\rho n_i^2 + 2} = \frac{4}{3}\pi N_A \alpha_i = R_i, \quad (3)$$

розраховано кристалооптичні параметри кристалів СК з домішкою йонів Mn^{2+} , які наведено в табл. 3. Тут N_A — стала Авогадро; μ — молярна маса; ρ — густина кристала; λ_{01} і λ_{02} — довжини хвиль максимуму смуг поглинання ефективних ультрафіолетового (УФ) та інфрачервоного осциляторів; B_{1i} і B_{2i} — відповідно їхні ефективні сили.

| Напрямок (домішковість) | $B_i,$ 10^{-6} нм^{-2} | $B'_i,$ 10^{-9} нм^{-2} | $\lambda_{01i},$ нм | $R_i,$ $\text{см}^3/\text{моль}$ | $\alpha_i,$ 10^{-24} см^3 | n_i |
|----------------------------|-------------------------------------|--------------------------------------|------------------------|-------------------------------------|--|--------|
| X (чистий) | 148.033 | 6.738 | 90.322 | 19.217 | 7.622 | 1.4992 |
| X (домішковий) | 136.533 | 3.086 | 94.322 | 19.189 | 7.597 | 1.4968 |
| Y (чистий) | 147.527 | 6.137 | 90.329 | 19.164 | 7.601 | 1.4976 |
| Y (домішковий) | 135.761 | 2.541 | 93.112 | 19.151 | 7.590 | 1.4958 |
| Z (чистий) | 146.175 | 4.576 | 91.130 | 19.295 | 7.653 | 1.5016 |
| Z (домішковий) | 135.357 | 1.654 | 93.567 | 19.143 | 7.630 | 1.5000 |

Табл. 3. Рефрактивні параметри домішкових $K_2SO_4:Mn^{2+}$ та чистих K_2SO_4 (для порівняння) кристалів для довжини хвилі $\lambda = 500$ нм за кімнатної температури $T = 293$ К

Table 3. Refractive parameters of doped $K_2SO_4:Mn^{2+}$ and pure K_2SO_4 (for comparison) crystals for $\lambda = 500$ nm wavelength at room temperature $T = 293$ K

Із таблиці 3 бачимо, що введення домішки спричиняє зсув положення центрів УФ-осциляторів λ_{01} у довгохвильову ділянку спектра приблизно на 1,6 нм і зменшує силу відповідних осциляторів. Також дещо меншою є величина молярної рефракції і електронної поляризованості. Уведення йонів Mn^{2+} у матрицю кристала зменшує анізотропію рефрактивних параметрів кристалів СК. Оскільки домішка призводить до збільшення кількості структурних одиниць у елементарній комірці, це повинно призводити до зростання адитивної рефракції. Отже, виявлене в експерименті зменшення рефракції повинне бути зумовлене зменшенням рефракцій хімічних зв'язків.

IV. ВИСНОВКИ

Отож, у роботі методом випаровування синтезовано кристал сульфату калію з домішкою марганцю, визначено його кристалічну структуру, досліджено дисперсію показників заломлення та розраховано зонно-енергетичну структуру.

Установлено, що кристалічну структуру домішкових кристалів K_2SO_4 можна розглядати як результат кратного гетеровалентного заміщення двох атомів K^+ на один атом Mn^{2+} та укладання колон з тетраедрів SO_4^{2-} уздовж напрямку $[0 Y 0]$, а елементарна комірка містить 27 атомів, і її можна зобразити як дещо деформовану ґратку чистого кристала сульфату калію,

що містить у своїй структурі на один атом менше, ніж чистий кристал.

Виявлено, що введення домішки спричиняє зменшення об'єму елементарної комірки, що спричинене тим, що атомний радіус Mn (1.30 Å) є значно менший за атомний радіус калію (2.36 Å).

Показано, що дно зони провідності сформоване s -та p -станами атомів сірки та калію. Вершина валентної зони утворена p -станами кисню, що формують два розділені рівні з енергією 2 еВ між їхніми вершинами, а також s -станами кисню за енергій -20 еВ та -25 еВ. Ці піки є гібридизованими з p -станами сірки. Домішка марганцю в густині станів кристала сульфату калію препрезентована вузьким інтенсивним піком d -електронів, що відповідає рівням домішки в забороненій зоні поблизу вершини валентної зони.

Розрахована ширина забороненої зони домішкового кристала, отримана з використанням GGA — PBE методу становить $E_g = 5.92$ еВ, тоді як чистого кристала — 5.20 еВ.

Установлено, що введення домішки приводить до зменшення n_i для трьох кристалофізичних напрямків з максимальною зміною 1.9×10^{-3} стосовно чистих кристалів. Найбільше зменшення показника заломлення спостерігається для напрямку X. Для досліджуваних зразків справедливі співвідношення, що й для чистих кристалів: $n_z > n_x > n_y$ та $dn_z(\lambda) > dn_x(\lambda) > dn_y(\lambda)$.

Виявлено, що введення домішки спричиняє зміщення положення центрів УФ-осциляторів у довгохвильову ділянку спектра, зменшення сили відповідних осциляторів, величин рефракції зв'язків та електронної поляризованості щодо чистих кристалів. Розрахований кількісний коефіцієнт анізотропії домішкового кристала вказує на зменшення його анізотропії порівняно з чистим кристалом.

Подяки.

Робота виконана в межах проекту НФДУ “Експериментально-теоретичне вивчення і прогнозування фотопружних властивостей кристалічних матеріалів для пристроїв керування електромагнітним випромінюванням” (№ 2020.02/0211).

-
- [1] A. John, M. McGinety, *Acta Crystallogr. B* **28**, 2845 (1972); <https://doi.org/10.1107/S0567740872007022>.
- [2] A. J. Berg, F. Tuinstra, *Acta Crystallogr. B* **34**, 3177 (1978); <https://doi.org/10.1107/S0567740878010432>.
- [3] M. Miyake, S. Iwai, *Phys. Chem. Minerals* **7**, 211 (1981); <https://doi.org/10.1007/BF00311891>.
- [4] H. Arnold, W. Kurtz, *Ferroelectrics* **25**, 557 (1980); <https://doi.org/10.1080/00150198008207069>.
- [5] M. O. Romanyuk *et al.*, *J. Phys. Stud.* **18**, 4701 (2014); <https://doi.org/10.30970/jps.18.4701>.
- [6] B. V. Andrievskii, M. Jaskolski, V. Yo. Stadnyk, M. O. Romanyuk, O. Z. Kashuba, *Mater. Sci.* **79**, 442 (2013); <https://doi.org/10.1016/j.commsci.2013.06.048>.
- [7] B. Andriyevsky, M. Romanyuk, V. Y. Stadnyk, *J. Phys. Chem. Solids* **70**, 1109 (2009); <https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2009.06.007>.
- [8] V. Y. Stadnyk *et al.*, *J. Appl. Spectroscopy* **87**, 143 (2020); <https://doi.org/10.1007/s10812-020-00975-7>.
- [9] R. Matviiv *et al.*, *J. Phys. Stud.* **25**, 2703 (2021); <https://doi.org/10.30970/JPS.25.2703>.
- [10] R. B. Matviiv *et al.*, *Current Appl. Phys.* **21**, 80 (2021); <https://doi.org/10.1016/j.cap.2020.09.015>.
- [11] B. V. R. Chowdari and P. Venkateswarlu, *J. Chem. Phys.* **48**, 318 (1968); <https://doi.org/10.1063/1.1667923>.
- [12] M. Natarajan, E. A. Secco, *Can. J. Chem.* **53**, 6 (1975).
- [13] S. B. Anooza, R. Bertramb, D. Klimb, *Solid State Commun.* **141**, 497 (2007); <https://doi.org/10.1016/j.ssc.2006.12.008>.
- [14] S. J. Clark *et al.*, *Z. Kristallogr.* **220**, 567 (2005); <https://doi.org/10.1524/zkri.220.5.567.65075>.
- [15] W. Kohn, L. J. Sham, *Phys. Rev. A* **140**, 1133 (1965); <https://doi.org/10.1103/PhysRev.140.A1133>.
- [16] J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **77**, 3865 (1996); <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.77.3865>.
- [17] T. Babuka, K. Glukhov, Y. Vysochanskii, M. Makowska-Janusik, *RSC Adv.* **7**, 27770 (2017); <https://doi.org/10.1039/C7RA00682A>.
- [18] M. G. Brik, M. Piasecki, I. V. Kityk, *Inorg. Chem.* **53**, 2645 (2014); <https://doi.org/10.1021/ic403030w>.
- [19] M. Chrunik *et al.*, *Current Appl. Phys.* **17**, 1100 (2017); <https://doi.org/10.1016/j.cap.2017.05.001>.
- [20] M. Ya. Rudysh *et al.*, *Infrared Phys. Technol.* **111**, 103476 (2020); <https://doi.org/10.1016/j.infrared.2020.103476>.
- [21] D. Vanderbilt, *Phys. Rev. B* **41**, 7892 (1990); <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.41.7892>.
- [22] М. О. Романюк, *Кристаллооптика* (ЛНУ імені Івана Франка, Львів, 2017).
- [23] P. A. Shchepanskyi, O. S. Kushnir, V. Yo. Stadnyk, R. S. Brezvin, A. O. Fedorchuk, *Ukr. J. Phys. Opt.* **19**, 141 (2018); <https://doi.org/10.3116/16091833/19/3/141/2018>.
- [24] M. Y. Rudysh *et al.*, *RSC Adv.* **7**, 6889 (2017); <https://doi.org/10.1039/C6RA27386F>.
- [25] M. Ya. Rudysh *et al.*, *Physica B Condens. Matter* **528**, 37 (2018); <https://doi.org/10.1016/j.physb.2017.10.085>.
- [26] P. A. Shchepanskyi, V. Yo. Stadnyk, M. Ya. Rudysh, R. S. Brezvin, B. V. Andrievskii, *Opt. Spectrosc.* **125**, 353 (2018); <https://doi.org/10.1134/S0030400X18090217>.
- [27] M. Y. Rudysh *et al.*, *Current Appl. Phys.* **45**, 76 (2023); <https://doi.org/10.1016/j.cap.2022.11.005>.

OPTICAL AND ELECTRONIC PARAMETERS OF POTASSIUM SULPHATE CRYSTALS DOPED WITH MANGANESE IMPURITY

V. Yo. Stadnyk¹, P. A. Shchepanskyi¹, R. S. Brezvin¹, A. O. Shapravskyi¹, V. M. Salapak²

¹*Ivan Franko National University of Lviv, 19, Drahomanov St., Lviv, UA-79005, Ukraine,*

²*Ukrainian National Forestry University,*

103, General Chuprynka St., Lviv, UA-79057, Ukraine

The simplest method for changing and improving the dielectric properties of crystals involves introducing various substitutional impurities or subjecting the crystals to external influences. This allows us to uncover the potential for expanding the practical applications of crystals as optical filters, acousto-optic modulators, temperature and pressure sensors, piezo transducers, scintillators, etc. Currently, the effect of manganese admixture on the dielectric parameters of K₂SO₄ crystals remains unstudied. Therefore, the

objective of this work is to investigate the effect of introducing a manganese admixture into potassium sulfate crystals on their band-energy and refractive properties.

In this study, a potassium sulfate crystal with a manganese admixture was synthesized, and its crystal structure was determined. The dispersion of refractive indices was investigated, and the band-energy structure was calculated. It was established that the crystal structure of K_2SO_4 impurity crystals can be considered a result of multiple heterovalent replacement of two K^+ atoms by one Mn^{2+} atom in the framework of stacking of SO_4^{2-} tetrahedra. The study reveals that the conduction band's bottom is formed by s - and p -states of sulfur and potassium atoms, while the valence band's top is formed by p -states of oxygen and s -states of oxygen. The manganese impurity in the density of states of the potassium sulfate crystal is represented by a narrow intense d -electron peak, which corresponds to impurity levels in the band gap near the top of the valence band. The calculated band gap for the impurity crystal is $E_g = 5.92$ eV.

It was found that the introduction of the admixture results in a reduction in the volume of the unit cell and a decrease in the refractive indices for three crystal physical directions, with an average decrease of 1.9×10^{-3} . Additionally, it causes a shift in the position of the centers of ultraviolet oscillators in the long-wavelength spectrum region, leading to a decrease in the strength of the corresponding oscillators and electronic polarizability compared to pure crystals.

Key words: crystal, crystal structure, band-energy structure, density of states, refractive index, dispersion.