

Структура та рефрактивні параметри домішкових кристалів K_2SO_4

Р. Матвіїв, М. Рудиш, В. Стадник, Р. Брезвін,
І. Матвіїшин, Л. Карплюк

*Львівський національний університет імені Івана Франка
вул. Драгоманова, 19, 79005 Львів, Україна
e-mail: vasylstadnyk@ukr.net*

Синтезовано кристали сульфату калію з 3% вмістом міді та досліджено їхні дисперсійні залежності показників заломлення $n_i(\lambda)$ та двопроменезаломлення $\Delta n_i(\lambda)$. Визначено, що в спектральному діапазоні 300...700 нм дисперсія $n_i(\lambda)$ є нормальною. Введення домішки призводить до зменшення n_i , спричиняє зміщення положення центрів ультрафіолетових осциляторів в довгохвильову ділянку спектру, зменшення сили відповідних осциляторів, величин рефракції зв'язків та електронної поляризованості. Методом X-променевої порошкової дифракції встановлено, що кристалічну структуру домішкового кристала можна розглядати як результат кратного гетеровалентного заміщення двох атомів калію $2K^+$ на один атом міді Cu^{2+} в структурі; атоми міді знаходяться на межі тетраедричних та октаедричних порожнин другого координаційного оточення, вони наближені до ребра нижнього тетраедра, а з верхніми тетраедрами мають послаблені зв'язки.

Ключові слова: кристал, показники заломлення, двопроменезаломлення, дисперсія, кристалічна структура, анізотропія

1 Вступ

Діелектричні кристали є одними з важливих конструктивних матеріалів у сучасній техніці. Галузь їх застосування постійно розширюється, складнішими стають умови експлуатації. Проблеми, які при цьому виникають потребують прогнозування поведінки конструктивних матеріалів в екстремальних умовах, модифікації фізичних властивостей або створення нових матеріалів зі специфічними характеристиками. Одним із найпростіших методів зміни оптичних, механічних і електрофізичних властивостей кристалів є введення різних домішок заміщення або вплив іонізуючого опромінення.

Останнім часом у зв'язку з бурхливим розвитком лазерної техніки зростає зацікавленість до матеріалів, активованих іонами перехідних металів, що мають незаповнену d -оболонку. Наприклад, інтенсивно досліджують кристали і стекла, активовані іонами титану [1]. Більшості вимогам, які висувають до такого типу кристалічних лазерних матриць, задовільняють кристали сульфату калію.

Кристали сульфату калію (СК) K_2SO_4 є типовими представниками групи діелектричних фероїків, які мають складну систему фазових переходів (ФП). У них параметром переходу є спонтанна деформація, а спонтанна поляризація виступає як вторинний ефект. Високотемпературна фаза кристалу K_2SO_4 має просторову групу симетрії $P6_3/mmc$ ($6/mmm$, α - K_2SO_4) [2]- [6]. Структуру кристала СК в низькотемпературній фазі ($T < 860$ К, β - K_2SO_4) описують просторовою групою симетрії D_{2h}^{16} - $Pnam$ (точкова група mmm , $a = 5,763$; $b = 10,071$; $c = 7,476$, $Z = 4$) [4-7].

Структура, характеристики ФП та низка інших фізичних властивостей змінюються під впливом тиску. Відомі дослідження при гідростатичному та одновісному стисканні зразка. Баричні зміни властивостей ефективно простежуються оптичними методами, які базуються на інтерференції поляризованого світла і реєструють зміни по напрямках. Під дією гідростатичного тиску зменшується об'єм кристала, збільшується його густина і, відповідно, показник заломлення повинен зростати. Для низки кристалічних діелектриків дослідження впливу одновісного тиску показало, що показники заломлення здебільшого зростають [8-14].

Ефективним механізмом зміни фізичних параметрів кристалів є введення домішок. Так дослідження спектрів поглинання, збудження та випромінювання люмінесценції кристалів СК з домішкою Tl^+ виявило появу нових смуг при 5,75 еВ і 7,35 еВ. Зі зростанням концентрації іонів талію додатково виникають нові смуги поглинання [15].

Показано [16], що в кристалі K_2SO_4 , активованого іонами Co^{2+} , за кімнатної температури спостерігаються смуги поглинання при 4,57 еВ, 4,96 еВ і 5,85 еВ, яких не виявлено в чистому кристалі. Оптична густина смуг поглинання зростає зі збільшенням концентрації домішкових центрів. Зі спектрів ЕПР виявлено, що домішки Mn^{2+} [17, 18] у ґратці сульфату калію утворюють декілька типів парамагнітних центрів, що зумовлено варіацією положення катіонної вакансії, яка компенсує надлишковий заряд гетеровалентної домішки. У випадку внесення у кристал сульфату калію домішкових іонів двовалентної міді Cu^{2+} у спектрах поглинання виникають дві смуги поглинання: інтенсивна короткохвильова смуга з максимумом при 5,17 еВ і менш інтенсивна широка безструктурна смуга в області від 1,03-1,91 еВ.

Однак, у літературі немає відомостей про вплив домішок на рефрактивні параметри та зонно-енергетичну структуру даних кристалів. Тому цікаво визначити: вплив домішок на рефрактивні параметри (двопроменезаломлення і показники заломлення) кристалів; вигляд спектральної залежності змін показників заломлення та двопроменезаломлення у випадку наближення до смуг поглинання; можливість індукування ізотропного стану.

Нижче описано вплив домішки перехідного металу Cu^{2+} на кристалічну структуру, дисперсійні залежності показників заломлення та двопроменезаломлення кристала K_2SO_4 як модельного представника кристалів групи A_2BX_4 .

2 Методика експерименту

Досліджувані кристали були отримані методом повільного випаровування за постійної кімнатної температури з водного розчину солей чистого K_2SO_4 та кристалогідрату сульфату міді $CuSO_4 \cdot 5H_2O$, маса якого становила 3% від загальної маси

розчинених солей (9,7 г сульфату калію та 0,3 г кристалогідрату міді). Відповідні солі розчиняли у дистильованій воді (100 мл) та перемішували протягом приблизно 3 годин. Для забезпечення максимальної якості отриманих кристалів попередньо проведено кількаразову перекристалізацію та фільтрування сполук. Температура вирощування становила 293 К і контролювалась термостатом з точністю 0,5 К. Вирощування проводили зі спонтанно утворених зародків з псевдо-гексагонального морфологією. Отримані таким способом упродовж 20 діб кристали володіли хорошою оптичною якістю, а також мали добре розвинену кристалографічну огранку у вигляді видовженої призми, розміром приблизно $8 \times 8 \times 10$ мм. Спектральну залежність показників заломлення досліджували імерсійним методом Обреїмова, який ґрунтується на порівнянні показників заломлення досліджуваного кристала і відомої рідини [19, 20]. Показник заломлення визначають зі співвідношення:

$$n_{кр} = n_{ср} + \frac{k\lambda}{d}, \quad (1)$$

де $n_{кр}$ та d – відповідно показник заломлення та товщина досліджуваного зразка, k – порядок інтерференційних смуг.

Двопроменезаломлення Δn_i досліджували спектроскопічним методом, який дозволяє вивчати дисперсію Δn_i у широкому спектральному діапазоні, а також одночасні його температурні зміни у широкій спектральній ділянці. Пропускання поляризаційної системи зі схрещених поляризаторів і зразка між ними визначають за співвідношенням:

$$I = I_0 \cdot \sin^2(\pi/\lambda)(n_i - n_j)d, \quad (2)$$

де I_0 і I – інтенсивності падаючого та пройденого пучків; λ – довжина хвилі; $n_i - n_j$ – величина двопроменезаломлення. У разі проходження білого пучка світла через таку систему, спектр у фокальній площині спектрографа складатиметься з низки світлих і темних смуг, які чергуються. Положення екстремумів інтерференційної картини визначають так:

$$d(n_i - n_j) = k\lambda, \quad (3)$$

де k – порядок спектра.

Структурні характеристики кристалів досліджено методом X-променевої порошкової дифракції. Для цього монокристалічні зразки розтирали в агатовій ступці у дрібний порошок, який згодом було нанесено рівномірним шаром на полімерну плівку і зафіксували іншою плівкою.

Експериментальну залежність інтенсивностей та кутів відбивання від досліджуваних зразків отримано з використанням автоматичного дифрактометра STOE STADI P (виробник фірма STOE & Cie GmbH, Німеччина) з лінійним позиційно-прецизійним детектором (PSD) за схемою модифікованої геометрії Гінье, у режимі «на проходження» (джерело – $\text{Cu } K\alpha_1$ -випромінювання; детектор – увігнутий Геммохроматор (111) типу Юганна; сканування – $2\theta/\omega$; інтервал кутів 2θ : $10,000 \leq 2\theta \leq 110,305^\circ$ 2θ з кроком $0,015^\circ$ 2θ ; крок детектора $0,480^\circ$ 2θ ; час сканування в кроці 275–350 с; температура під час сканування $T=23,0 \pm 0,5$ °C; $U=40$ кВ; $I=37$ мА).

Первинну обробку експериментальних дифракційних масивів, розрахунок теоретичних дифрактограм та індексування параметрів елементарних комірок здійснено за допомогою пакета програм STOE WinXPOW [21] та PowderCell [22] шляхом порівняння рентгенівських профілів, одержаних з експериментальних дифрактограм між собою та з теоретичними або наявними експериментальними дифрактограмами можливих фаз досліджуваної системи. Кристалічну структуру в ізотропному наближенні для параметрів зміщення атомів уточнено методом Рітвельда [23] з використанням функції профілю *pseudoVoigt* за допомогою програми Win CSD [24].

3 Результати та обговорення

3.1 Рефрактивні параметри домішкових кристалів K_2SO_4

Дослідження дисперсійних залежностей показників заломлення кристалів K_2SO_4 з домішкою міді за кімнатної температури показали, що в спектральному діапазоні 300...700 нм дисперсія $n_i(\lambda)$ є нормальною і з наближенням до краю поглинання різко зростає (рис. 1).

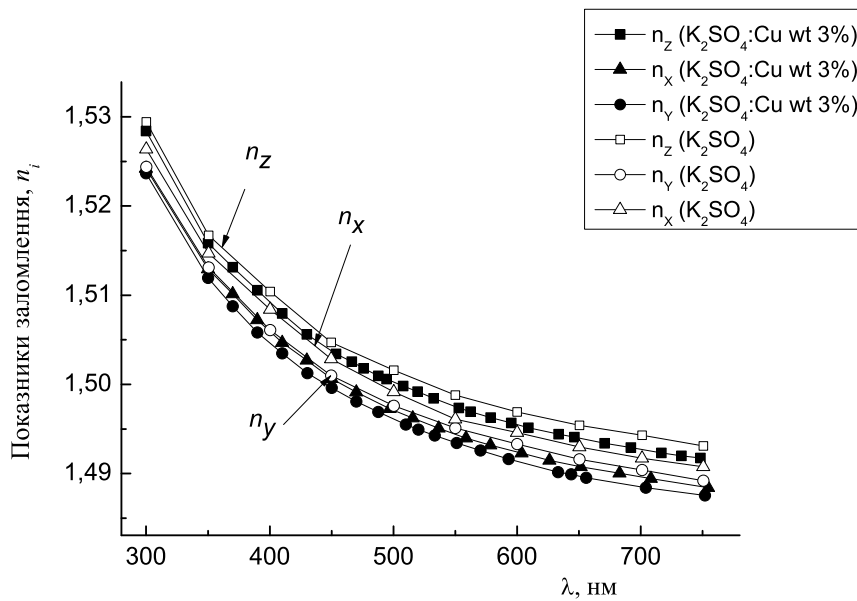


Рис. 1: Дисперсія показників заломлення кристалів K_2SO_4 з 3% домішкою міді за кімнатної температури

Порівняння отриманих значень n_i для домішкових кристалів з відповідними для чистого кристала засвідчує, що введення домішки призводить до зменшення n_i приблизно на 0,001...0,002. У табл. 1 наведено відповідні значення для чистого та домішкового кристалів. При цьому співвідношення між їхніми величинами та

дисперсійними змінами $n_z > n_x > n_y$, $dn_z/d\lambda > dn_x/d\lambda > dn_y/d\lambda$ залишаються незмінними. Оскільки при введенні домішки найбільше зменшується показник заломлення n_x (Х-напрямок відповідає напрямку перпендикулярному до площини оптичних осей), то це означає, що зменшується розмір та анізотропія оптичної індикатриси даних кристалів.

На основі експериментальних результатів, використовуючи дисперсійні формули Зельмейєра

$$n_i^2 = 1 + \frac{B_{1i}\lambda^2\lambda_{01}^2}{\lambda^2 - \lambda_{01}^2} + \frac{B_{2i}\lambda^2\lambda_{02}^2}{\lambda_{02}^2 - \lambda^2} \cong 1 + \frac{B_{1i}\lambda^2\lambda_{01}^2}{\lambda^2 - \lambda_{01}^2} - B_{2i}\lambda^2, \quad (4)$$

та Лорентц-Лоренца, які описують рефракцію R_i й електронну поляризованість α_i :

$$\alpha = \frac{3}{4\pi N} \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2}, \quad R = \frac{4\pi N\alpha}{3} = \frac{\mu}{\rho} \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2}, \quad (5)$$

(де N – число частинок в одиниці об'єму; μ – молярна маса; ρ – густина кристала; λ_{01} , λ_{02} – довжини хвиль максимуму смуг поглинання ультрафіолетових (УФ) та інфрачервоних (ІЧ) осциляторів; B_{1i} та B_{2i} – відповідні їхні ефективні сили) розраховано кристалооптичні параметри домішкових кристалів СК (табл. 1).

Табл. 1: Параметри оптичної індикатрисы кристалів K_2SO_4 з 3% домішкою міді за кімнатної температури

Характеристика	Кристал, напрям					
	Чистий			Домішковий		
$\lambda = 500\text{нм}$	Х	Y	Z	Х	Y	Z
n_i	1,49916	1,49755	1,50158	1,49704	1,49599	1,50017
$-\frac{\partial n_i}{\partial \lambda}, 10^{-5}, \text{нм}^{-1}$	6,2	5,1	6,6	6,1	5,2	6,3
$\lambda_{01}, \text{нм}$	90,3	90,4	91,1	94,0	94,1	94,7
$B_i \cdot 10^{-6}, \text{нм}^{-2}$	148,0	147,5	146,2	135,4	134,9	134,6
$\alpha_i \cdot 10^{-24}, \text{см}^3$	7,608	7,588	7,642	7,594	7,584	7,638
$R_i, \text{см}^3$	19,30	19,27	19,40	19,14	19,12	19,23

Бачимо, що введення домішки спричиняє зміщення положення центрів УФ-осциляторів λ_{01} в довгохвильову ділянку спектру приблизно на 3,7 нм і зменшення сили відповідних осциляторів. Водночас дещо зменшується величина рефракції зв'язків (в середньому на $0,15 \text{ см}^3$) та електронна поляризованість.

Тобто введення домішки зменшує анізотропію кристалів СК. Оскільки домішка міді приводить до збільшення структурних одиниць в елементарній комірці, то це повинно б було привести до зростання аддитивної рефракції. Однак виявлене на експерименті зменшення рефракції може бути зумовлене лише зменшенням рефракцій хімічних зв'язків.

У кристалах СК реалізується іонно-ковалентний зв'язок, ковалентний – у тетраедричних аніонних групах SO_4^{2-} , а іонний утворюють іони калію у вершинах

тетраедра. Іони K^+ знаходяться в кристалі сульфату калію в двох нееквівалентних положеннях K_1 і K_2 , які відрізняються оточенням.

Катіон K_1 має координацію – 10, катіон K_2 – 9 щодо атому кисню. Тетраедри SO_4 розташовані основами в шарі K_1O_3 , а вершинами – в шарі K_2O . Оскільки шари K_2O майже плоскі і зміщені відносно один одного в площині X – Y так, що в межах однієї елементарної комірки іони одного шару розташовані навпроти пустот наступного шару K_2O . Шар K_1O_3 є затиснутий між шарами K_2O , які мають зигзагоподібні щілини. Внаслідок цього, а також того, що плоскі шари K_1O_3 і K_2O не узгоджуються за розмірами під час накладання один на одного, шари K_1O_3 деформуються, вони стають гофрованими. Так, розміри елементарної ромбічної комірки визначаються параметрами: c – упакування іонів в шарі K_1O_3 ; b – упакуванням іонів в шарі K_1O_3 ; b із врахуванням його гофрованості та a – взаємним упакуванням шарів K_1O_3 і K_2O .

На рис. 2 зображено дисперсію двопронезаломлення чистих і з домішками кристалів СК. Видно, що введення домішки суттєво змінює абсолютну Δn_i , не змінюючи при цьому характеру дисперсії $|\frac{\partial \Delta n_x}{\partial \lambda}| > |\frac{\partial \Delta n_y}{\partial \lambda}| > |\frac{\partial \Delta n_z}{\partial \lambda}|$. Однак, варто відмітити значну зміну величини дисперсії Δn_i по шкалі довжин хвиль. Так Δn_i в X - і Y -напрямах зростає приблизно на $5,4 \cdot 10^{-4}$, тоді як в Z -напрямі зменшується на $1,4 \cdot 10^{-4}$.

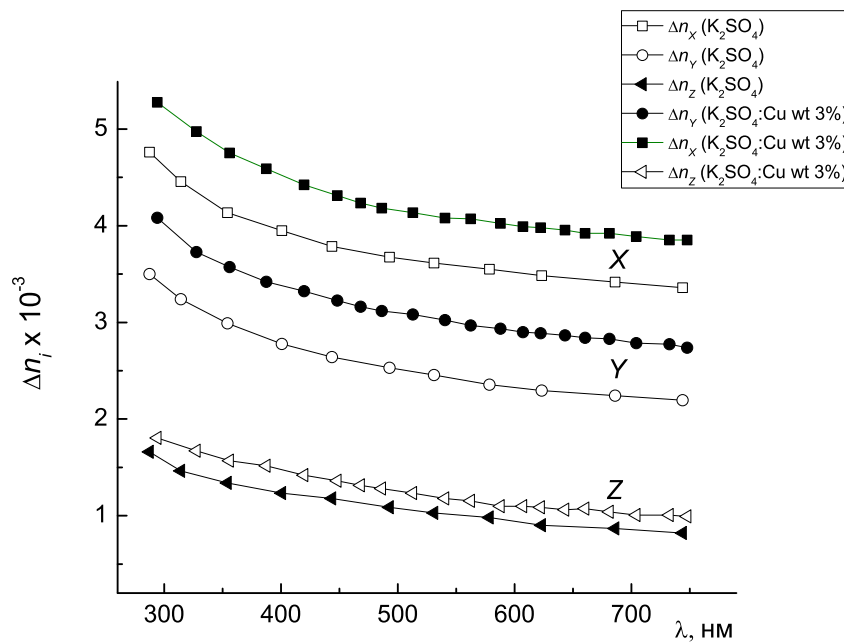


Рис. 2: Дисперсія двопронезаломлення кристалів K_2SO_4 за кімнатної температури: світлі точки – чистий кристал; темні точки – домішковий кристал

Відомо, що СК – оптично двовісний, додатний кристал з гострою бісектрисою, направленою вздовж осі Z , і кутом між оптичними осями $2V = 60^\circ$ для 633 нм і 58° для 633 нм. Зі підвищенням температури значення кута сильно змінюється так, що оптична індикатриса зазнає суттєвих деформацій, перетворюючись почергово з еліпсоїда загального типу в еліпсоїд обертання. Це свідчить про те, що у кристалі виникає дві ізотропні точки за температур 617 і 700 К. Відповідно зміна двопронезаломлення у випадку внесення домішки спричинить зміну умов виникнення ізотропних станів, що дасть змогу розширити температурний та спектральний діапазон їхнього існування.

3.2 Кристалічна структура кристалів сульфату калію з домішкою міді

Рентгенівський фазовий аналіз зразка виявив його однофазність та дозволив ідентифікувати фазу сполуки K_2SO_4 (мінерал з власним структурним типом арканіту, β -модифікація, яка є стабільною нижче 840 К аж до кімнатної температури).

Під час уточнення кристалічної структури сполуки методом Рітвельда виявилось, що коефіцієнт заповнення позицій для атомів калію є меншим від одиниці для обох правильних систем точок (ПСТ) $4c$ просторової групи $Pnma$. Це могло вказувати на відсутність атомів міді, важчих за атоми калію, у цих позиціях. Тому було вирішено уточнити коефіцієнти зайнятості позицій атомів калію. Обрахунок різницевого Фур'є зображення виявив додаткову густину біля атомів К з координатами (0.11 0.08 0.26). В результаті було уточнено отриману модель: уточнений склад фази $K_{1,84(1)}Cu_{0,08(1)}SO_4$, просторова група $Pnma$, $Z = 4$, параметри елементарної комірки: $a = 7,4777(4)$, $b = 5,7717(3)$, $c = 10,0735(6)$ (Å), об'єм елементарної комірки $V = 434,76(7)$ (Å)³, фактори достовірності уточнення кристалічної структури $R_I = 0,0754$, $R_p = 0,1109$, $R_{wp} = 0,1328$, $R_{exp} = 0,0933$. Зазначимо, що уточнення G для атомів калію та поява нового кристалографічного положення зайнятого атомами міді знизило фактори достовірності на 1,5-2 % та покращило значення параметрів зміщення атомів в ізотропному наближенні (параметри теплового коливання атомів).

Можна бачити, що об'єм елементарної комірки $V = 434,76(7)$ (Å)³ є майже аналогічним до літературних даних, зокрема результатів прецизійної роботи [6], де об'єм становить 434,6 (Å)³. Тобто, загальна метрика кристалічної структури залишається не деформованою. Зайнятість G атомами металічної компоненти правильних систем точок може свідчити про високу імовірність валентного стану для атомів міді Cu^{2+} .

Кристалічну структуру сполуки $K_{1,84(1)}Cu_{0,08(1)}SO_4$ 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 .

Структуру сполуки $K_{1,84(1)}Cu_{0,08(1)}SO_4$ можна представити як укладання колон з тетраєдрів SO_4^{2-} вздовж напрямку $[0 Y 0]$ (рис. 3). Атоми К утворюють зигзагоподібні ланцюги в проміжку між цими колонами. В такому представленні атоми міді розташовані в ланцюгах з металічної компоненти.

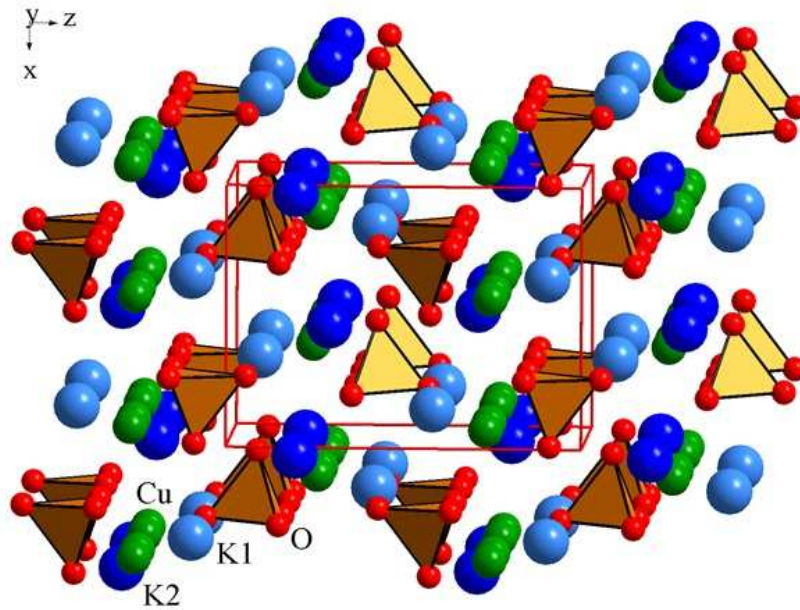


Рис. 3: Укладання атомів металічних компонент та тетраедрів SO_4^{2-} у структурі кристалів K_2SO_4 з домішкою Cu

Висновки

Отже, у праці синтезовано кристал сульфату калію з 3% вмістом міді і досліджено його дисперсійні залежності показників заломлення $n_i(\lambda)$ та двоприменезаломлення $\Delta n_i(\lambda)$ за кімнатної температури. Визначено, що в спектральному діапазоні 300...700 нм дисперсія $n_i(\lambda)$ є нормальною і з наближенням до краю поглинання різко зростає. З'ясовано, що введення домішки призводить до зменшення $n_i(\lambda)$ приблизно на 0,001...0,002. Розраховано кристалооптичні параметри і виявлено, що введення домішки спричиняє зміщення положення центрів УФ осциляторів λ_{01} в довгохвильову ділянку спектра, зменшення сили відповідних осциляторів, величин рефракції зв'язків та електронної поляризованості. Останнє може бути зумовлене лише зменшенням рефракцій хімічних зв'язків.

Показано, що введення домішки суттєво змінює абсолютну величину Δn_i , не змінюючи при цьому характеру дисперсії $|\frac{\partial \Delta n_x}{\partial \lambda}| > |\frac{\partial \Delta n_y}{\partial \lambda}| > |\frac{\partial \Delta n_z}{\partial \lambda}|$.

Методом X-променевої порошкової дифракції вивчено структурні характеристики кристалів. Кристалічну структуру домішкового кристала K_2SO_4 можна розглядати як результат кратного (два атоми калію на один атом міді) гетеро-валентного заміщення атомів 2K^+ на Cu^{2+} в структурі з утворенням сполуки $\text{K}_{1,84(1)}\text{Cu}_{0,08(1)}\text{SO}_4$, яку можна представити як укладання колон з тетраедрів SO_4^{2-} вздовж напрямку $[0\ Y\ 0]$.

Список використаної літератури

1. Трусова Е. Оптические свойства Се-Ті-содержащих силикатных стекол / Е. Трусова, Н. Бобкова, В. Гурин, Г. Глушенок // Журнал прикладной спектроскопии. – 2009. – Т. 76, № 2. – С. 202–208. doi:10.1007/s10812-009-9167-1.
2. Arnold H. The phase transition of K_2SO_4 at about 850 K / H. Arnold, W. Kurtz, A. Richter-Zinnius, J. Bethke, G. Heger // Acta Crystallogr. Sec. B. – 1981. – Vol. B37, № 11. – P. 1643–1651. doi:10.1107/S0567740881006808.
3. Mijake M. Phase transition of potassium sulfate, K_2SO_4 (III); thermodynamical and phenomenological study / M. Mijake, S. Iwai // Phys. Chem. Materials. – 1981. – Vol. 7, № 5. – P. 211–215. doi:10.1007/BF00311891.
4. Shiozaki S. Hexagonal-orthorhombic phase transition and ferroelasticity in K_2SO_4 and K_2SeO_4 / S. Shiozaki, A. Sawada, J. Ishibashi // J. Phys. Soc. Jpn. – 1977. – Vol. 43, № 4. – P. 1314–1319. doi:10.1143/JPSJ.43.1314.
5. El-Kabbany F.A.I. Mechanism of thermal hysteresis in reversible transformation of K_2SO_4 / F.A.I. El-Kabbany // Phys. Status Solids A. – 1980. – Vol. 58, № 2. – P. 373–378. doi:10.1002/pssa.2210580207.
6. Ojima K. Structure of Potassium Sulfate at Temperatures From 296 K Down to 15 K / K. Ojima, Y. Nishihata, A. Sawada // Acta Crystallogr. Sec. B. – 1995. – Vol. 51. – P. 287–293. doi:10.1107/S0108768194013327.
7. Jin S. R. Wavelength dependence of the modal refractive index in 1.3 μm InGaAsP, AlGaInAs and GaInNAs lasers using high pressure / S. R. Jin, S. J. Sweeney, A. R. Adams, T. Higashi, H. Riechert // Phys. Status Solidi B. – 2002. – Vol. 235, № 2. – P. 491–495. doi:10.1002/pssb.200301608.
8. Jones S. C. Refractive indices of sapphire under elastic, uniaxial strain compression along the a axis / S. C. Jones, B. A. M. Vaughan, Y. M. Gupta // J. Appl. Phys. – 2001. – Vol. 90, № 10. – P. 4990–4996. doi:10.1063/1.1409576.
9. Jones S. C. Ordinary refractive index of sapphire in uniaxial tension and compression along the c axis / S. C. Jones, M. C. Robinson, Y. M. Gupta // J. Appl. Phys. – 2003. – Vol. 93, № 2. – P. 1023–1031. doi:10.1063/1.1530716.
10. Uchino K. Pressure dependence of the refractive index and dielectric constant in a fluoroperovskite, $KMgF_3$ / K. Uchino, S. Nomura, K. Vedam, R. Newnham, L. Cross // Phys. Rev. B. – 1984. – Vol. 29, № 12. – P. 6921–6925. doi:10.1103/PhysRevB.29.6921.
11. Stadnyk V. The Baric Changes of the Electron Polarisability of $LiRbSO_4$, $LiKSO_4$ and $(NH_4)_2BeF_4$ Crystals / V. Stadnyk, M. Romanyuk // Ferroelectrics. – 2005. – Vol. 317, № 1. – P. 63–68. doi:10.1080/00150190590963453.
12. Stadnyk V. Temperature changes of refractive indices of uniaxially compressed K_2SO_4 crystals / V. Stadnyk, V. Gaba, O. Kushnir, O. Chizh // Opt. Spectrosc. – 2011. – Vol. 110, № 6. – P. 967–972. doi:10.1134/S0030400X11060099.
13. Andriyevsky B. Electronic band structure and influence of uniaxial stresses on the properties of K_2SO_4 crystal: ab initio study / B. Andriyevsky, M. Jaskolskia, V. Stadnyk, M. Romanyuk, Z. Kashuba, M. Romanyuk // Computational Materials Science. – 2013. – Vol. 79. – P. 442–447. doi:10.1016/j.commatsci.2013.06.048.
14. Stadnyk V. Birefringence properties of uniaxially compressed K_2SO_4 crystals / V. Stadnyk, O. Kashuba, R. Brezvin, I. Matviishyn, M. Rudysh // Ukr. J. Phys. – 2013. – Vol. 58, № 9. – P. 853–856. doi:10.15407/ujpe58.09.0853.
15. Osminin V. Recombination processes in potassium sulfate with thallium as an impurity / V. Osminin, V. Plekhanov, N. Silkin // J. Appl. Spectrosc. – 1974. – Vol. 21, № 1. – P. 908–910. doi:10.1007/BF00606487.
16. Radhakrishna S. Optikal and electrical properties of some sulphates doped with cobalt / S. Radhakrishna, K. Pande // J. Phys. Chem. Solids. – 1972. – Vol. 34, № 8. – P. 2037–2044. doi:10.1016/S0022-3697(73)80052-6.
17. Abdusabirov R. The Electronic paramagnetic resonance of ions Cu^{2+} in K_2SO_4 / R. Abdusabirov, J. Grjaznov, M. Zaripov // FTT. – 1970. – Vol. 12, № 2. – P. 657–659.
18. Chowdari B. V. R. Electron paramagnetic resonance of Mn^{2+} in K_2SO_4 / B. V. R. Chowdari, P. Venkateswarlu // J. Chem. Phys. – 1968. – Vol. 48, № 1. – P. 318–327. doi: 10.1063/1.1670600.
19. Нарасимхамурти Т. С. Фотоупругие и электрооптические свойства кристаллов / Т.С. Нарасимхамурти; – М.: Мир, 1984. – 624с.

20. Романюк М. О. Практикум з кристалооптики і кристалофізики / М. О. Романюк. – Львів: ЛНУ імені Івана Франка, 2012. – 362 с.
21. STOE and Cie GmbH, WinXPOW 3.03, Powder Diffraction Software Package, Darmstadt, Germany, – 2010.
22. Kraus W. POWDER CELL - a program for the representation and manipulation of crystal structures and calculation of the resulting X-ray powder patterns / W. Kraus, G. Nolze // *J. Appl. Cryst.* – 1996. – Vol. 29. – P. 301–303. doi:10.1107/S0021889895014920.
23. Young R. A. The Rietveld method / R. A. Young. – Oxford : Oxford University Press, 1993. – 298 с.
24. Akselrud L. WinCSD: software package for crystallographic calculations (Version 4) / L. Akselrud, Y. Grin // *J. Appl. Cryst.* – 2014. – Vol. 47. – P. 803-805. doi:10.1107/S1600576714001058.

References

1. E. Trusova, N. Bobkova, V. Gurin and G. Hlushonok, *Zhurnal Prikladnoi Spektroskopii*. – *J. Appl. Spectrosc.* **76** (2), 202 (2009).
2. H. Arnold, W. Kurtz, A. Richter-Zinnius, J. Bethke and G. Heger, *Acta Crystallogr. Sec. B.* **37** (11), 1643 (1981).
3. M. Mijake and M. Mijake, *Phys. Chem. Materials.* **7** (5), 211 (1981).
4. S. Shiozaki, A. Sawada and J. Ishibashi, *J. Phys. Soc. Jpn.* **43** (4), 1314 (1977).
5. F.A.I. El-Kabbany, *Phys. Status Solids A.* **58** (2), 373 (1980).
6. K. Ojima, Y. Nishihata and A. Sawada, *Acta Crystallogr. Sec. B.* **51**, 287 (1995).
7. S. R. Jin, S. J. Sweeney, A. R. Adams, T. Higashi and H. Riechert, *Phys. Status Solidi B.* **235** (2), 491 (2002).
8. S. C. Jones, B. A. M. Vaughan and Y. M. Gupta, *J. Appl. Phys.* **90** (10), 4990 (2001).
9. S. C. Jones, M. C. Robinson and Y. M. Gupta, *J. Appl. Phys.* **93** (2), 1023 (2003).
10. K. Uchino, S. Nomura, K. Vedam, R. Newnham and L. Cross, *Phys. Rev. B.* **29** (12), 6921 (1984).
11. V. Stadnyk and M. Romanyuk, *Ferroelectrics.* **317** (1), 63 (2005).
12. V. Stadnyk, V. Gaba, O. Kushnir and O. Chizh, *Opt. Spectrosc.* **110** (6), 967 (2011).
13. B. Andriyevsky, M. Jaskolskia, V. Stadnyk, M. Romanyuk, Z. Kashuba and M. Romanyuk, *Computational Materials Science.* **79**, 442 (2013).
14. V. Stadnyk, O. Kashuba, R. Brezvin, I. Matviishyn and M. Rudysh, *Ukr. J. Phys.* **58** (9), 853 (2013).
15. V. Osminin, V. Plekhanov and N. Silkin, *J. Appl. Spectrosc.* **21** (1), 908 (2013).
16. S. Radhakrishna and K. Pande, *J. Phys. Chem. Solids.* **34** (8), 2037 (1972).
17. R. Abdusabirov, J. Grjaznov and M. Zaripov, *FTT.* **12** (2), 657 (1970).
18. B. V. R. Chowdari and P. Venkateswarlu, *J. Chem. Phys.* **48** (1), 318 (1968).
19. T. S. Narasimhamurty, *Photoelastic and electro-optical properties of crystals*, (Myr, Moscow, 1981), 624 p.
20. M. O. Romanyuk, *Workshop on crystallooptics and crystallophysics*, (Ivan Franko National University of Lviv, Lviv, 2012), – 365 p.
21. STOE and Cie GmbH, WinXPOW 3.03, Powder Diffraction Software Package, Darmstadt, Germany, – 2010.
22. W. Kraus and G. Nolze, *J. Appl. Cryst.* **29**, 301 (1996).
23. R. A. Young, *The Rietveld method*, (Oxford University Press, Oxford, 1993), – 298 p.
24. L. Akselrud and Y. Grin, *J. Appl. Cryst.* **47**, 803 (2014).

Стаття надійшла до редакції 20.06.2019
прийнята до друку 18.07.2019

Structure and refractive parameters of doped K_2SO_4 crystals**R. Matviiv, M. Rudysh, V. Stadnyk, R. Brezvin,
I. Matviishyn, L. Karpliuk***Ivan Franko National University of Lviv
Dragomanova St., 19, 79005 Lviv, Ukraine
e-mail: vasylstadnyk@ukr.net*

Potassium sulfate crystals doped by 3% copper were synthesized, and their dispersion dependences of refractive index $n_i(\lambda)$ and birefringence $\Delta n_i(\lambda)$ were investigated. It has been established that in the spectral range 300 ... 700 nm the dispersion $n_i(\lambda)$ is normal. Doping of the impurity leads to a decrease in n_i , causes a shift in the position of the centers of ultraviolet oscillators in the long-wavelength region of the spectrum, a decrease in the strength of the corresponding oscillators, the values of refraction of the bonds and electron polarizability. It has been established that the relation between the magnitudes and the dispersion changes of n_i for pure and impurity crystals remains unchanged. Doping of the impurity leads to an increase of Δn_i along two directions X , Y and a decrease along the Z direction. It has been shown that the doping of the impurity significantly changes the absolute value of Δn_i without changing the nature of the dispersion. The X-ray powder diffraction method found the parameters of an elementary cell and calculated its volume. It is shown a slight increase in the volume of the elementary cell relatively to pure crystal that is the metric of the crystalline structure remains not deformed. It is established that the crystalline structure of the impurity crystal can be considered as the result of a multiple heterovalent substitution of two potassium atoms $2K^+$ into one Cu^{2+} copper atom in the structure; Copper atoms are on the verge of tetrahedral and octahedral cavities of the second coordination environment, they are close to the edge of the lower tetrahedron, and with the upper tetrahedra have weakened bonds; for copper atoms occupied by them positions are too large and they have space for thermal oscillations and the possibility of movement along the atoms of the metal component.

Key words: crystal, refractive indices, birefringence, dispersion, crystalline structure, anisotropy

Структура и рефрактивные параметры примесных кристаллов K_2SO_4

**Р. Матвиив В. Стадник, М. Рудиш, Р. Брезвин,
И. Матвишин, Л. Карплюк**

*Львовский национальный университет имени Ивана Франко
ул. Драгоманова, 19, 79005 Львов, Украина
e-mail: vasylstadnyk@ukr.net*

Синтезированы кристаллы сульфата калия с 3% содержанием меди и исследованы их дисперсионные зависимости показателей преломления $n_i(\lambda)$ и двулучепреломления $\Delta n_i(\lambda)$. Установлено, что в спектральном диапазоне 300 ... 700 нм дисперсия $n_i(\lambda)$ является нормальной. Введение примеси приводит к уменьшению n_i , вызывает смещение положения центров ультрафиолетовых осцилляторов в длинноволновую область спектра, уменьшение силы соответствующих осцилляторов, величин рефракции связей и электронной поляризуемости. Методом X-лучевой порошковой дифракции установлено, что кристаллическую структуру примесного кристалла можно рассматривать как результат кратного гетеровалентного замещения двух атомов калия $2K^+$ на один атом меди Cu^{2+} в структуре; атомы меди находятся на грани тетраэдрических и октаэдрических пустот второго координационного окружения, они приближены к ребру нижнего тетраэдра, а с верхними тетраэдрами имеют ослабленные связи.

Ключевые слова: кристалл, показатели преломления, двулучепреломления, дисперсия, кристаллическая структура, анизотропия