

**РЕФРАКТИВНЫЕ ПАРАМЕТРЫ И ЗОННО-ЭНЕРГЕТИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА КРИСТАЛЛОВ  $K_2SO_4$ , ЛЕГИРОВАННЫХ МЕДЬЮ**

В. И. Стадник<sup>1\*</sup>, Р. Б. Матвиив<sup>1</sup>, М. Я. Рудиш<sup>1,2</sup>,  
Р. С. Брезвин<sup>1</sup>, П. А. Щепанский<sup>1,2</sup>, Б. В. Андриевский<sup>3</sup>

УДК 535.323;548.0

<sup>1</sup> Львовский национальный университет имени Ивана Франко,  
79005, Львов, Украина, e-mail: vasylstadnyk@ukr.net

<sup>2</sup> Университет им. Яна Длугоша в Ченстохове, 42200, Ченстохова, Польша

<sup>3</sup> Кошалинский технологический университет, Кошалин, 75453, Польша

(Поступила 19 сентября 2019)

Синтезированы кристаллы сульфата калия с содержанием меди 1.7 % 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, а введение примеси приводит к уменьшению  $n_i$  и электронной поляризуемости. Рассчитана зонно-энергетическая структура кристалла сульфата калия с примесью  $Cu^{2+}$  1.7 % и установлено, что введение примеси вызывает уменьшение ширины запрещенной зоны ( $E_g = 5.3$  и  $4.9$  эВ для чистого и примесного кристаллов). Рассчитаны оптические функции примесных кристаллов сульфата калия.

**Ключевые слова:** кристалл, показатель преломления, двулучепреломление, зонно-энергетическая структура.

The potassium sulfate crystals with a copper content of 1.7% were synthesized and their dispersion dependences of the refractive indices  $n_i(\lambda)$  and birefringence  $\Delta n_i(\lambda)$  were studied. It was found that in the spectral range of 300–700 nm, the dispersion  $n_i(\lambda)$  is normal, and the introduction of the impurity leads to a decrease in  $n_i$  and in the electron polarizability. The band energy structure of the potassium sulfate crystal doped with 1.7% of  $Cu^{2+}$  was calculated. The introduction of an impurity leads to a decrease in the band gap ( $E_g = 5.3$  and  $4.9$  eV for pure and doped crystals, respectively). The optical functions of doped potassium sulfate crystals were calculated.

**Keywords:** crystal, refractive index, birefringence, band-energy structure.

**Введение.** Диэлектрические кристаллы — одни из важных конструкционных материалов в современной технике. Область их использования постоянно расширяется, более сложными становятся условия эксплуатации. Возникающие при этом проблемы требуют прогнозирования поведения конструкционных материалов в экстремальных условиях, модификации их физических свойств или создания новых материалов со специфическими характеристиками. Среди наиболее простых методов изменения оптических, механических и электрофизических свойств кристаллов — введение примесей замещения или облучение ионизирующим излучением.

В последнее время в связи с бурным развитием лазерной техники возрастает интерес к материалам, активированным ионами переходных металлов, которые имеют незаполненную  $d$ -оболочку. Например, интенсивно исследуются кристаллы и стекла, активированные ионами титана [1]. Большинство требований, которые выдвигаются к кристаллическим лазерным матрицам такого типа, удовлетворяют кристаллы сульфата калия.

**REFRACTIVE PARAMETERS AND BAND ENERGY STRUCTURE OF  $K_2SO_4$  CRYSTALS DOPED WITH COPPER**

V. Yo. Stadnyk<sup>1\*</sup>, R. B. Matviiv<sup>1</sup>, M. Ya. Rudysh<sup>1,2</sup>, R. S. Brezvin<sup>1</sup>, P. A. Shchepanskyi<sup>1,2</sup>, B. V. Andrievskii<sup>3</sup> (<sup>1</sup> Ivan Franko National University of Lviv, Lviv, 79005, Ukraine; e-mail: vasylstadnyk@ukr.net; <sup>2</sup> Jan Dlugosh University, Czestochowa, 42200, Poland; <sup>3</sup> Politechnika Koszalińska, Koszalin, 75453, Poland)

Кристаллы сульфата калия ( $K_2SO_4$ ) — типичные представители группы диэлектрических кристаллов, которые имеют сложную систему фазовых переходов (ФП). Параметром перехода у них является спонтанная деформация, а спонтанная поляризация выступает как вторичный эффект. Высокотемпературная фаза кристалла  $K_2SO_4$  имеет пространственную группу симметрии  $P6_3/mmc$  ( $6/mmm$ ,  $\alpha$ - $K_2SO_4$ ) [2—6], низкотемпературная ( $T < 860$  К,  $\beta$ - $K_2SO_4$ ) — пространственную группу симметрии  $D_{2h}^{16}-Pnam$  (точечная группа  $mmm$ ,  $a = 5.763$  Å;  $b = 10.071$  Å;  $c = 7.476$  Å,  $Z = 4$ ) [4—7].

Структура, характеристики ФП и ряд других физических свойств изменяются под влиянием давления. Известны исследования при гидростатическом и одноосном сжатии кристалла. Барические изменения свойств эффективно исследуются оптическими методами, которые базируются на интерференции поляризованного света и регистрируют изменения вдоль разных кристаллофизических направлений. Под действием гидростатического давления уменьшается объем кристалла, возрастает его плотность и, соответственно, должен увеличиваться показатель преломления. Для ряда кристаллических диэлектриков исследования влияния одноосного давления показали, что показатель преломления в основном возрастает [8—14].

Эффективным механизмом изменения физических параметров кристаллов является введение примесей. Так, исследования спектров поглощения, возбуждения и испускания люминесценции кристаллов  $K_2SO_4$  с примесью  $Tl^+$  позволили обнаружить полосы при 5.75 и 7.35 эВ. При увеличении концентрации ионов талия дополнительно возникают новые полосы поглощения [15]. В [16] показано, что в спектре поглощения кристалла  $K_2SO_4$ , активированного ионами  $Co^{2+}$ , при комнатной температуре наблюдаются полосы при 4.57, 4.96 и 5.85 эВ, которые не обнаруживаются для чистого кристалла. Оптическая плотность поглощения увеличивается с ростом концентрации примесных центров. Из спектров ЭПР обнаружено, что примеси  $Mn^{2+}$  [17, 18] в решетке сульфата калия создают несколько типов парамагнитных центров. Это обусловлено вариацией положения катионной вакансии, компенсирующей избыточный заряд гетеровалентной примеси.

При внесении в кристалл  $K_2SO_4$  примесных ионов двухвалентной меди ( $Cu^{2+}$ ) в спектрах поглощения возникают две полосы: интенсивная коротковолновая с максимумом при 5.17 эВ и менее интенсивная широкая бесструктурная полоса в области 1.03—1.91 эВ. Однако в литературе отсутствуют сведения о влиянии примесей на рефрактивные параметры и зонно-энергетическую структуру данных кристаллов. Поэтому целесообразно установить влияние примесей на рефрактивные параметры (двулучепреломление и показатель преломления) кристаллов, вид спектральной зависимости изменений показателей преломления и двулучепреломления в случае приближения к полосе поглощения, а также возможность возникновения изотропного состояния.

В настоящей работе исследовано влияние примеси переходного металла  $Cu^{2+}$  на зонно-энергетическую структуру, дисперсионные зависимости показателей преломления и двулучепреломления кристалла  $K_2SO_4$  как модельного представителя группы  $A_2BX_4$ .

**Методика эксперимента.** Кристаллы получены методом медленного испарения при комнатной температуре водного раствора солей чистого сульфата калия  $K_2SO_4$  и кристаллогидрата сульфата меди  $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ , масса которого составляла 1.7 % общей массы растворенных солей (9.83 г сульфата калия и 0.17 г кристаллогидрата меди). Соли растворяли в дистиллированной воде (100 мл) и перемешивали в течение ~3 ч. Для обеспечения максимального качества кристаллов предварительно осуществляли многократную перекристаллизацию и фильтрацию раствора. Температура раствора 293 К поддерживалась термостатом с точностью 0.5 К. Рост проводили из спонтанно образованных зародышей с псевдогексагональной морфологией. Полученные таким образом в течение 20 сут кристаллы имели хорошее оптическое качество, а также хорошо развитую кристаллографическую гранку в виде удлиненной призмы размерами ~8×8×10 мм.

Дисперсия показателя преломления исследована иммерсионным методом Обреимова, который базируется на сравнении показателей преломления исследуемого кристалла и известной жидкости [19, 20]. Показатель преломления определен из соотношения:

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

где  $n_{кр}$  и  $d$  — показатель преломления и толщина исследуемого образца;  $k$  — порядок интерференционных полос. Точность измерения показателя преломления  $10^{-3}$  [21].

Двулучепреломление  $\Delta n_i$  исследовано спектроскопическим методом, который дает возможность изучать его дисперсию и температурные изменения в широком спектральном интервале. Пропускание поляризационной системы, которая состоит из скрещенных поляризаторов и кристалла между

ними, определяется из соотношения:

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

где  $I_0$  и  $I$  — интенсивности падающего и прошедшего пучков;  $\lambda$  — длина волны;  $n_i - n_j$  — величина двулучепреломления. В случае прохождения пучка белого света через такую систему изображение в фокальной плоскости спектрографа состоит из чередующихся светлых и темных полос. Положения экстремумов интерференционной картины определяются как

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

Расчет зонно-энергетической структуры кристаллов  $K_2SO_4$  проведен с использованием метода теории функционала плотности (ТФП), в качестве базиса выбраны плоские волны блоховского типа. Расчеты основаны на решении системы уравнений Кона—Шема. Обменно-корреляционная энергия, которая характеризует квантовые эффекты при взаимодействии электронов, описана с помощью обобщенного градиентного приближения (GGA) с параметризацией Пердю—Бурке—Эрнзергофа (PBE) [22—24]. Для описания взаимодействия валентных электронов с ядром использован ультрамягкий псевдопотенциал Вандербилта. Энергия отсекания плоских волн  $E_{\text{cut-off}} = 360$  эВ.

Моделирование примеси меди проведено методом суперъядчейки. Для расчетов выбраны валентные электроны, имеющие конфигурацию: К  $3s^2 3p^6 4s^1$ ; S  $3s^2 3p^4$ ; O  $2s^2 2p^4$ ; Cu  $3d^{10} 4s^1$ . Интегрирование проведено по первой зоне Бриллюэна вдоль направлений  $\Gamma \rightarrow F \rightarrow Q \rightarrow Z$ . Использована  $k$ -сетка  $2 \times 2 \times 2$ , выбранная по схеме Монхроста—Пака.

Проведена геометрическая оптимизация кристаллической структуры методом BFGS [24], которая состоит в оптимизации параметров решетки и положения атомов. Для расчетов использованы следующие критерии сходимости: сходимость полной энергии  $5 \cdot 10^{-6}$  эВ/ат, максимальная сила  $1 \cdot 10^{-2}$  эВ/Å, максимальное давление 0.02 ГПа, максимальное перемещение  $5 \cdot 10^{-4}$  Å.

**Результаты и их обсуждение.** *Рефрактивные параметры примесных кристаллов  $K_2SO_4$ .* Исследование дисперсионных зависимостей показателей преломления кристаллов  $K_2SO_4$  с примесью меди при комнатной температуре показывает, что в диапазоне 300—700 нм дисперсия  $n_i(\lambda)$  является нормальной и с приближением к краю поглощения резко возрастает (рис. 1). Сравнение полученных значений  $n_i$  для примесных кристаллов и для чистого кристалла показывает, что введение примеси приводит к уменьшению  $n_i$  на ~0.001—0.002. В табл. 1 представлены параметры оптической индикатрисы для чистого и примесного кристаллов. При этом соотношения между их величинами и дисперсионными изменениями  $n_z > n_x > n_y$ ,  $dn_z/d\lambda > dn_x/d\lambda > dn_y/d\lambda$  остаются неизменными. Поскольку при введении примеси уменьшается показатель преломления  $n_x$  (ось  $X$  соответствует направлению, перпендикулярному плоскости оптических осей), уменьшаются размер и анизотропия оптической индикатрисы данных кристаллов.

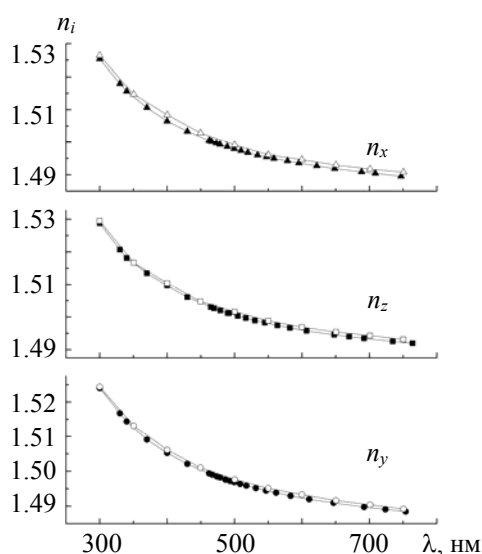


Рис. 1. Дисперсия показателей преломления чистого (светлые точки) и с примесью меди 1.7 % (темные) кристаллов  $K_2SO_4$  при комнатной температуре

**Т а б л и ц а 1. Параметры оптической индикатрисы кристаллов  $K_2SO_4$  с примесью меди 1.7 % при комнатной температуре**

Параметр	Чистый кристалл			Примесный кристалл		
	X	Y	Z	X	Y	Z
$n_i$ (500 нм)	1.49916	1.49755	1.50158	1.49821	1.49687	1.50089
$-\partial n_i / \partial \lambda$ , $10^{-5}$ , $nm^{-1}$	6.2	5.1	6.6	6.1	5.2	6.4
$\lambda_{01}$ , нм	90.32	90.33	91.13	91.73	91.67	92.87
$B_i \cdot 10^{-6}$ , $nm^{-2}$	148.03	147.53	146.19	142.96	142.76	140.23
$\alpha_i \cdot 10^{-24}$ , $cm^3$	7.62	7.60	7.64	7.61	7.59	7.65
$R_i$ , $cm^3$	19.22	19.16	19.30	19.19	19.14	19.27

На основании экспериментальных результатов с использованием дисперсионных формул Зельмеера

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

и Лорентц—Лоренца, которые описывают рефракцию  $R_i$  и электронную поляризуемость  $\alpha_i$ :

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

( $N$  — число частиц в единице объема;  $\mu$  — молярная масса;  $\rho$  — плотность кристалла;  $\lambda_{01}$ ,  $\lambda_{02}$  — длины волн максимумов УФ и ИК полос поглощения;  $B_{1i}$  и  $B_{2i}$  — эффективные силы осцилляторов), рассчитаны кристаллооптические параметры примесных кристаллов  $K_2SO_4$  (табл. 1). Видно, что введение примеси приводит к смещению положения максимумов  $\lambda_{01}$  в длинноволновую область спектра на  $\sim 1.6$  нм и уменьшению силы осцилляторов переходов. Одновременно несколько уменьшаются величина рефракции (в среднем на  $0.3 \text{ cm}^3$ ) и электронная поляризуемость, т. е. введение примеси уменьшает анизотропию кристаллов  $K_2SO_4$ . Поскольку введение примеси меди вызывает увеличение количества структурных единиц в элементарной решетке, это должно приводить к увеличению аддитивной рефракции.

В кристалле  $K_2SO_4$  реализуется ионно-ковалентная связь: ковалентная — в тетраэдрических анионных группах  $SO_4^{2-}$ , ионную связь образуют ионы калия в вершинах тетраэдра. Ионы  $K^+$  находятся в кристалле сульфата калия в двух неэквивалентных положениях  $K_1$  и  $K_2$ , которые различаются окружением. Катион  $K_1$  имеет координацию 10, катион  $K_2$  — 9 относительно атома кислорода. Тетраэдры  $SO_4$  расположены основаниями в шаре  $K_1O_3$ , а вершинами — в шаре  $K_2O$ . Шары  $K_2O$  почти плоские и смещены относительно друг друга в плоскости  $X$ – $Y$  так, что в пределах одной элементарной ячейки ионы одного шара расположены напротив пустот следующего шара  $K_2O$ . Шар  $K_1O_3$  зажат между шарами  $K_2O$ , которые имеют зигзагообразные щели. Вследствие этого, а также того, что плоские шары  $K_1O_3$  и  $K_2O$  не совпадают по размерам, шары  $K_1O_3$  деформируются и становятся гофрированными. Таким образом, размеры элементарной ромбической ячейки и, соответственно, оптические параметры определяются упаковкой ионов в слое  $K_1O_3$  (без учета и с учетом его гофрированности) и взаимной упаковкой шаров  $K_1O_3$  и  $K_2O$ .

На рис. 2 показана дисперсия двулучепреломления чистых кристаллов  $K_2SO_4$  и с примесью. Видно, что введение примеси существенно изменяет абсолютную величину  $\Delta n_i$ , не изменяя характера дисперсии  $|\partial \Delta n_x / \partial \lambda| > |\partial \Delta n_y / \partial \lambda| > |\partial \Delta n_z / \partial \lambda|$ . Однако следует отметить значительное изменение дисперсии  $\Delta n_i$  по шкале длин волн. Так,  $\Delta n_i$  в  $X$ - и  $Y$ -направлениях увеличивается на  $\sim 5.4 \cdot 10^{-4}$ , тогда как в  $Z$ -направлении уменьшается на  $1.4 \cdot 10^{-4}$ .

Известно, что  $K_2SO_4$  — оптически двуосный, положительный кристалл с острой биссектрисой, направленной вдоль оси  $Z$ , и углом между оптическими осями  $2V = 60^\circ$  для 633 нм. При увеличении температуры угол  $2V$  сильно изменяется, так что оптическая индикатриса претерпевает существенные деформации — поочередно преобразуется из эллипсоида общего типа в эллипсоид вращения. Это свидетельствует о том, что в кристалле возникают две изотропные точки при температурах 617 и 700 К. Соответственно, изменение двулучепреломления при введении примеси приведет к изменению условий возникновения изотропных состояний, что позволит расширить температурный и спек-

тральный диапазоны их существования. Однако для этого необходимо дополнительно изучить температурные зависимости двулучепреломления примесных кристаллов  $K_2SO_4$ .

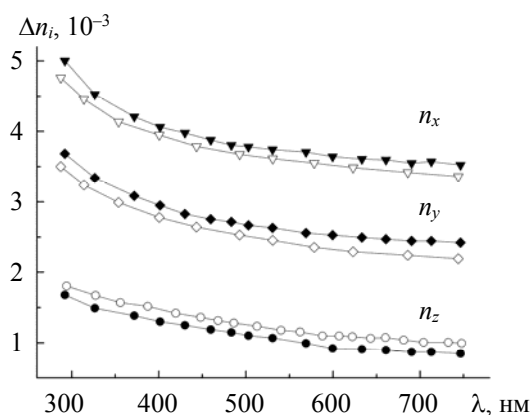


Рис. 2. Дисперсия двулучепреломления кристаллов  $K_2SO_4$  при комнатной температуре: светлые точки — чистый кристалл; темные точки — примесный кристалл

*Зонно-энергетическая структура примесных кристаллов.* Зонно-энергетическая структура кристалла  $K_2SO_4$  исследована в [13]. Для кристалла  $K_2SO_4$  с примесью 1.7 %  $Cu^{2+}$  расчет зонной структуры проведен с использованием метода ГФП с функционалом GGA-PBE для описания обменно-корреляционного взаимодействия. Зонная структура построена вдоль направлений зоны Бриллюэна  $\Gamma(0;0;0) \rightarrow F(0;1/2;0) \rightarrow Q(0;1/2;1/2) \rightarrow Z(0;0;1/2)$  (рис. 3, а) и представлена зоной проводимости и валентной зоной, которые разделены запрещенной зоной. Валентная зона состоит из набора узких подзон, разделенных промежутками запрещенной энергии. Все уровни валентной зоны являются плоскими и обладают слабой дисперсией. Значение 0 эВ имеет вершина валентной зоны чистого кристалла  $K_2SO_4$ . Зона проводимости обладает большей дисперсией по сравнению с валентной зоной.

Наибольшая дисперсия наблюдается для нижних уровней и максимальна в точке  $\Gamma$  зоны Бриллюэна. Следует отметить, что дно зоны проводимости и вершина валентной зоны расположены в центре зоны Бриллюэна. Это означает, что наиболее вероятны переходы  $\Gamma_v \rightarrow \Gamma_c$ , которые соответствуют краю фундаментального поглощения.

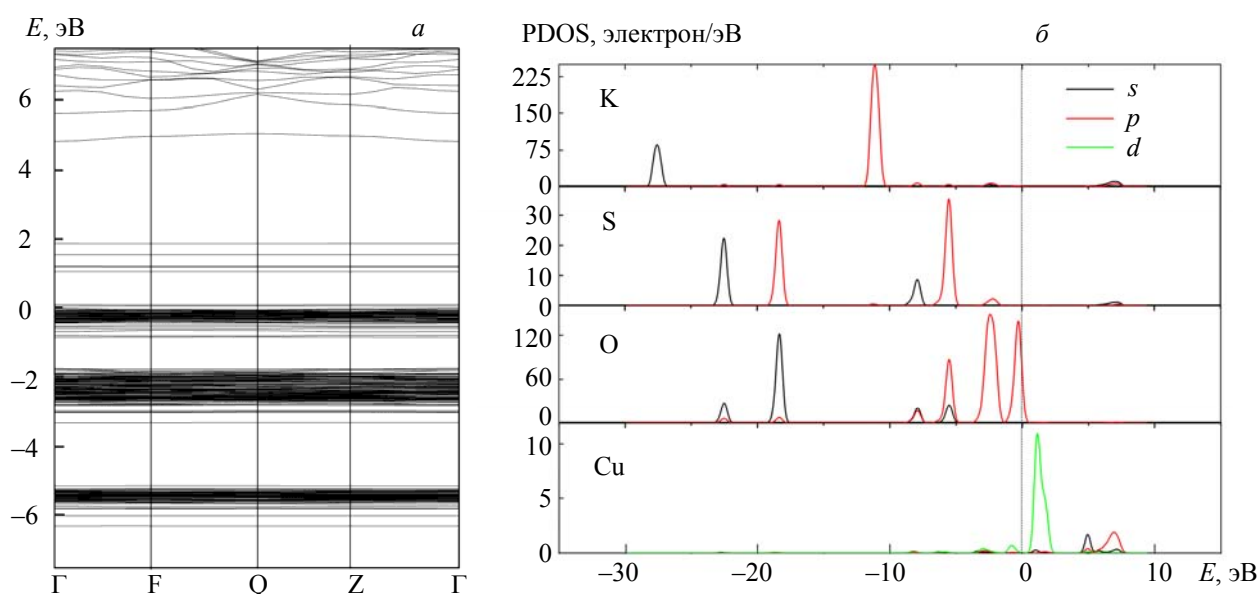


Рис. 3. Зонная структура (а) и частичная плотность состояний (б) для кристалла  $K_2SO_4:Cu^{2+}$  (1.7 %), рассчитанные с использованием GGA-функционала

Известно, что изолированный ион меди  $\text{Cu}^{2+}$  имеет электронную конфигурацию  $d^9$ , состоящую из пяти вырожденных энергетических уровней, на которых имеются девять  $d$ -электронов [25]. Из рис. 3, *a* видно, что в запрещенной зоне размещены пять энергетических уровней, которые соответствуют  $d$ -электронам в диапазоне 1.06—1.80 эВ. Вырождение энергетических уровней снято полем лигандов, которое имеет низкую симметрию. Снятие вырождения приводит к появлению в запрещенной зоне пяти  $d$ -уровней. Определена также ширина запрещенной зоны примесного кристалла  $E_g = 4.9$  эВ. Как видно, введение примеси приводит к уменьшению ширины запрещенной зоны (для чистого кристалла  $\text{K}_2\text{SO}_4$   $E_g = 5.3$  эВ). В [13, 26] установлено, что при действии одноосного или гидростатического давления на кристалл ширина запрещенной зоны  $E_g$  увеличивается, т. е. введение примеси противоположно действию механических напряжений. Схожая ситуация имеет место и для показателей преломления. Одноосное напряжение в основном приводит к увеличению  $n_i$ , тогда как введение примеси — к уменьшению.

На рис. 3, *б* представлена плотность состояний кристалла  $\text{K}_2\text{SO}_4$  с примесью ионов  $\text{Cu}^{2+}$ . Видно, что вершина валентной зоны образована  $p$ -состояниями кислорода, а дно зоны проводимости —  $s$ -состояниями калия и меди.

Оптические параметры кристалла можно получить из спектральной зависимости комплексной диэлектрической функции  $\varepsilon = \varepsilon_1 + i\varepsilon_2$ . Действительная часть диэлектрической функции  $\varepsilon_1$  описывает рефрактивные параметры материала, мнимая часть  $\varepsilon_2$  — эффекты, связанные с процессами поглощения. Величина  $\varepsilon_2$  получена из энергии междузонных переходов электронов при поглощении света путем интегрирования в  $\mathbf{k}$ -пространстве элементов дипольной матрицы между состояниями заполненных уровней валентной зоны и незаполненными уровнями зоны проводимости:

$$\varepsilon_2(\omega) = \frac{2\pi e^2}{\Omega \varepsilon_0} \sum_{k,v,c} \left| \langle \psi_k^c | \mathbf{ur} | \psi_k^v \rangle \right|^2 \delta(E_k^c - E_k^v - E), \quad (6)$$

где  $E$  — энергия;  $\mathbf{u}$  — вектор поляризации падающей волны;  $\psi_k^c$  и  $\psi_k^v$  — волновые функции зоны проводимости и валентной зоны в  $\mathbf{k}$ -пространстве;  $\Omega$  — объем элементарной ячейки;  $e$  — заряд электрона;  $\varepsilon_0$  — диэлектрическая проницаемость в вакууме;  $\mathbf{r}$  — оператор положения электрона,  $\omega$  — частота падающей волны.

Действительную часть диэлектрической функции можно получить из мнимой:

$$\varepsilon_1(\omega) = 1 + \frac{2}{\pi} \int_0^\infty \frac{\varepsilon_2(\omega') \omega' d\omega'}{\omega'^2 - \omega^2}. \quad (7)$$

На рис. 4 представлены действительная и мнимая части диэлектрической функции кристалла  $\text{K}_2\text{SO}_4$  с примесью  $\text{Cu}^{2+}$ , рассчитанные с использованием GGA-функционала. Как видно, диэлектрическая функция характеризуется незначительной анизотропией.

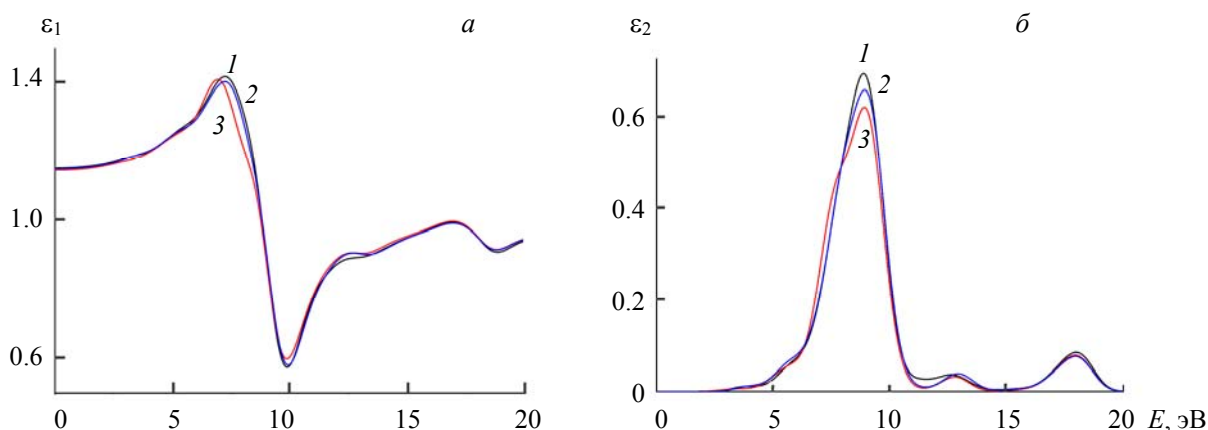


Рис. 4. Действительная (*a*) и мнимая части диэлектрической функции (*б*) для кристаллов  $\text{K}_2\text{SO}_4:\text{Cu}^{2+}$  (1.7 %), рассчитанные с использованием GGA-функционала, 1 —  $x$ , 2 —  $y$ , 3 —  $z$

**Заключение.** Синтезирован кристалл сульфата калия с примесью меди 1.7 % и исследованы его дисперсионные зависимости показателей преломления  $n_i(\lambda)$  и двулучепреломления  $\Delta n_i(\lambda)$  при комнатной температуре. Установлено, что в спектральном диапазоне 300—700 нм дисперсия  $n_i(\lambda)$  является нормальной и с приближением к краю поглощения резко увеличивается. Введение примеси приводит к уменьшению  $n_i$  на ~0.001—0.002. Рассчитаны кристаллооптические параметры и обнаружено, что введение примеси вызывает смещение положения УФ максимумов  $\lambda_{01}$  в длинноволновую область спектра, уменьшение силы осцилляторов соответствующих переходов, рефракции и электронной поляризуемости. Показано, что введение примеси существенно изменяет абсолютную величину  $\Delta n_i$ , не изменяя характера дисперсии  $|\partial \Delta n_x / \partial \lambda| > |\partial \Delta n_y / \partial \lambda| > |\partial \Delta n_z / \partial \lambda|$ .

Рассчитана зонно-энергетическая структура кристалла сульфата калия с примесью Cu<sup>2+</sup> 1.7 %. Установлено, что в запрещенной зоне легированного кристалла K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> присутствуют уровни  $d$ -электронов, которые отсутствуют в чистом кристалле. Вершина валентной зоны образована  $p$ -состояниями кислорода, тогда как дно зоны проводимости образовано  $s$ -состояниями калия и меди. Получена ширина запрещенной зоны примесного кристалла  $E_g = 4.9$  эВ. Введение примеси приводит к уменьшению ширины запрещенной зоны (для чистого кристалла  $E_g = 5.3$  эВ). Рассчитаны оптические функции кристаллов сульфата калия, легированного медью.

- [1] **Е. Е. Трусова, Н. М. Бобкова, В. С. Гурин, Г. К. Глушонок.** Журн. прикл. спектр., **76**, № 2 (2009) 202—208 [E. E. Trusava, N. M. Bobkova, V. S. Gurin, G. K. Hlushonak. J. Appl. Spectr., **76** (2009) 187—193]
- [2] **H. Arnold, W. Kurtz, A. Richter-Zinnius A. J. Bethke.** Acta Cryst. B, **37**, N 11 (1981) 1643—1651
- [3] **M. Mijake, S. Iwai.** Phys. Chem. Mater., **7**, N 2 (1981) 211—215
- [4] **S. Shiozaki, A. Sawada, J. Ishibashi.** J. Phys. Soc. Jpn., **43**, N 4 (1977) 1314—1319
- [5] **F. A. I. El-Kabbany.** Phys. Status Solidi (a), **58** (1980) 373—378
- [6] **K. Ojima, Y. Nishihata, A. Sawada.** Acta Crystallogr. B, **51** (1995) 287—293
- [7] **S. R. Jin, S. J. Sweeney, A. R. Adams, T. Higashi, H. Riechert.** Phys. Status Solidi (b), **235** (2002) 491—497
- [8] **S. C. Jones, B. A. M. Vaughan, Y. M. Gupta.** J. Appl. Phys., **90** (2001) 4990—4995
- [9] **S. C. Jones, M. C. Robinson, Y. M. Gupta.** J. Appl. Phys., **93** (2003) 1023—1028
- [10] **K. Uchino, S. Nomura.** Phys. Rev. B, **29** (1986) 6921—6930
- [11] **V. Yo. Stadnyk, M. O. Romanyuk.** Ferroelectrics, **317** (2005) 255—260
- [12] **V. M. Gaba, V. Y. Stadnyk, O. S. Kushnir, O. Z. Chizh.** Opt. Spectrosc., **110**, N 6 (2011) 967—972
- [13] **B. V. Andrievskii, M. Jaskolski, V. Yo. Stadnyk, M. O. Romanyuk, O. Z. Kashuba, M. M. Romanyuk.** Comput. Mat. Sci., **79** (2013) 442—447
- [14] **V. Yo. Stadnyk, O. Z. Kashuba, R. S. Brezvin, I. M. Matviishyn, M. Y. Rudysh.** Ukr. J. Phys., **58**, N 9 (2013) 853—856
- [15] **В. С. Осминин, В. Г. Плеханов, Н. И. Силкин.** Журн. прикл. спектр., **21**, № 1 (1974) 88—91
- [16] **S. Radhakrishna, K.P. Pande.** Phys. Chem. Sol., **34**, N 8 (1972) 2037—2044
- [17] **Р. Ю. Абдусабиров, Ю. С. Грязнов, М. М. Зарипов.** ФТТ, **12**, № 2 (1970) 657—659
- [18] **B. V. R. Chowdari, P. Venkateswarlu.** J. Chem. Phys., **48**, N 1 (1968) 318—327
- [19] **Т. С. Нарасимхамурти.** Фотоупругие и электрооптические свойства кристаллов, Москва, Мир (1984)
- [20] **Н. М. Меланхолин.** Методы исследований оптических свойств кристаллов, Москва, Наука (1970)
- [21] Современная кристаллография, под ред. Б. К. Вайнштейна, Москва, Наука (1981)
- [22] STOE & Cie GmbH, WinXPOW 3.03, Powder Diffraction Software Package, Darmstadt, Germany (2010)
- [23] **L. Akselrud, Y. Grin.** J. Appl. Cryst., **47** (2014) 803—805
- [24] **W. Kraus, G. Nolze.** J. Appl. Cryst., **29** (1996) 301—303
- [25] **Р. Ю. Абдусабиров, Ю. С. Грязнов, М. М. Зарипов.** ФТТ, **12**, № 2 (1970) 657—659
- [26] **V. Y. Stadnyk, O. Z. Kashuba, R. S. Brezvin, B. V. Andrievskii, V. M. Gaba.** Crystallogr. Rep., **59**, N 1 (2014) 101—104