

ЗОННА СТРУКТУРА ТА РЕФРАКТИВНІ ВЛАСТИВОСТІ КРИСТАЛУ ТВЕРДОГО РОЗЧИНУ КАЛІЙ-АМОНІЙ СУЛЬФАТУ

В. Стадник¹, П. Щепанський^{1,2}, М. Рудиш^{1,2}, Р. Брезвін¹, І. Матвіїшин¹,
Л. Карплюк¹, З. Когут³.

¹Львівський національний університет імені Івана Франка,
вул. Кирила і Мефодія, 8, 79005 Львів, Україна
vasylstadnyk@ukr.net, pavloshchepanskyi@gmail.com

²Академія ім. Яна Длугоша в Ченстохові,
ал. Армії Крайової 13/15, 42-200 Ченстохова, Польща

³Національний університет “Львівська політехніка”,
вул. С. Бандери, 12, 79013 Львів, Україна

В роботі проведено ab initio розрахунки зонно-енергетичної структури, розподілу електронної густини та діелектричних проникностей кристалу представника твердого розчину калій-амоній сульфату в рамках теорії функціоналу густини. Для обчислень використано ультрам'які псевдопотенціали та узагальнене градієнтне наближення (GGA). Встановлено, що заборонена щілина кристалу є прямого типу і становить $E_g = 4.8$ eV. Дно зони провідності сформоване, головню, s-станами атомів калію, а вершина валентної зони – p-електронами кисню. З обчислених дійсної і уявної частин діелектричної проникності отримано дисперсію показників заломлення кристалу. Отримані результати задовільно корелюють з експериментальними даними.

Ключові слова: зонна структура, густина станів, діелектрична функція, показник заломлення.

1. Вступ

Кристали групи $ABSO_4$, де А і В - катіони лужних металів, представляють значний інтерес завдяки здатності зазнавати різноманітні фазові переходи, їх сегнетоелектричним, сегнетоеластичним, суперіонним, оптичними та іншим властивостям. Серед оптичних властивостей цікавою особливістю даних кристалів є можливе існування ізотропних точок, коли кристал переходить з двовісного в одновісний або з оптично одновісного в ізотропний. Такі кристали можна використовувати як датчики температури та тиску [1, 2].

Нещодавно, з метою виявлення впливу часткового ізоморфного заміщення $K \rightarrow NH_4$ на оптичні властивості кристалів, ми дослідили $K_{1.75}[NH_4]_{0.25}SO_4$ [3]. Він є представником системи $K_2SO_4 - (NH_4)_2SO_4$, яка, як відомо, утворює неперервну серію твердих розчинів з загальною формулою $(K_x[NH_4]_{x-1})_2SO_4$, ($0 < x < 1$) [4].

Кристал $K_{1.75}[NH_4]_{0.25}SO_4$ належить до просторової групи $Pnma$ (№ 62). Його параметри ґратки рівні: $a = 7.5562(3)$ Å, $b = 5.7917(2)$ Å, $c = 10.1016(4)$ Å, об'єм комірки

$V = 442.08 \text{ \AA}^3$. Серед особливостей оптичних властивостей кристалів $K_{1,75}[NH_4]_{0,25}SO_4$ була виявлена аномальна поведінка дисперсії двоприменезаломлення в напрямку перпендикулярно до оптичних осей, що призводить до існування ізотропної точки при кімнатній температурі, яка не спостерігається ні для K_2SO_4 ні для $(NH_4)_2SO_4$. Враховуючи, що кристали $K_{1,75}[NH_4]_{0,25}SO_4$ механічно стабільні, мають відносно високу температуру плавлення і не зазнають фазових переходів у широкій області температурній, його було запропоновано як новий кристал з ІТ для практичної реалізації в кристалооптичній сенсо-риці [3].

Розширюючи представлене дослідження, цікавим постає вивчення впливу часткового ізоморфного заміщення на електронні властивості кристалів, а також моделювання оптичних властивостей з перших принципів. Оскільки зонна структура для кристалу K_2SO_4 [5] є відомою, так само, як і для інших ізоморфних кристалів цього сімейства, досліджуючи кристали $K_{1,75}[NH_4]_{0,25}SO_4$, можна виявити бажані особливості. Знання характеру зміни властивостей може допомогти у прогнозуванні найбільш відповідного кандидата з цієї системи для практичного застосування.

Таким чином, у роботі ми представляємо обрахунки зонної структури, густини станів та діелектричних функцій $\epsilon(E)$ кристалів $K_{1,75}[NH_4]_{0,25}SO_4$ в рамках торії функціоналу густини (DFT).

2. Методика розрахунків

Розрахунки зонно-енергетичної структури проводились самоузгоджено, з використанням формалізму Кона-Шема в рамках теорії функціоналу густини (DFT). Вхідними параметрами були дані рентгеноструктурного аналізу. У якості базису використовувались плоскі хвилі. Для опису обмінно-кореляційної взаємодії використовувались обмінно-кореляційний функціонал у вигляді узагальненого градієнтного наближення (GGA). Основні електрони брались до уваги у вигляді ультра'якого псевдо потенціалу Вандербільта. Електронна конфігурація рівна H $[1s^1]$; N $[2s^2 2p^3]$; O $[2s^2 2p^4]$; S $[3s^2 3p^4]$; K $[3s^2 3p^6 4s^1]$.

Гранична кінетична енергія плоских хвиль обмежувалась значенням 380 еВ. Інтегрування по k -точкам зони Бриллюена проводилось по сітці Монхроста-Пека яка рівна $2 \times 2 \times 1$.

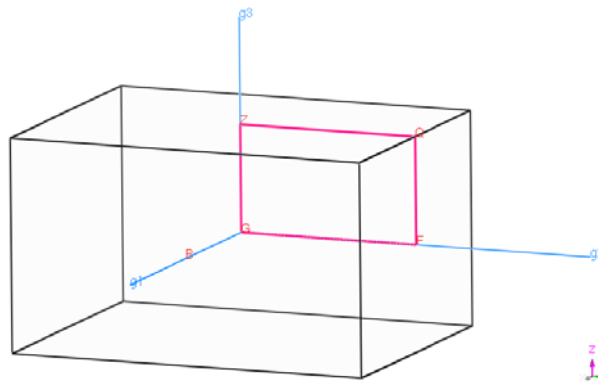


Рис. 1. Зона Бриллюена для кристалів $K_{1,75}[NH_4]_{0,25}SO_4$. Координати спеціальних точок: Г(0; 0; 0); F(0; 0,5; 0), Q(0; 0,5; 0,5), Z(0; 0; 0,5).

Перед розрахунками елементарна комірка та положення атомів оптимізувались за допомогою алгоритму BFGS (Бройден-Флетчер-Голфарб-Шено). Параметри використані для обчислень вибирались наступним чином. Критерієм зупинки самоузгодженого циклу було досягнення збіжності енергії системи з точністю $E = 5,0 \times 10^{-7}$ еВ/Атом; Критерієм отримання геометрії структури хорошої якості були наступні параметри: збіжність енергії рівна $5,0 \times 10^{-6}$ еВ/Атом; максимальна сила 0,01 еВ/Å; максимальний тиск 0,02 ГПа; максимальне зміщення $5,0 \times 10^{-4}$ Å.

Структура зони Бриллюена, що використовувалась для побудови діаграми енергетичних зон, представлена на рис. 1.

3. Результати дослідження та обговорення

3.1. Зонно-енергетична структура. Структура кристалу $K_{1,75}[NH_4]_{0,25}SO_4$ представлена на рис 2. Елементарна комірка базується на тетраедрах SO_4 (аніонні комплекси). Катіони калію в даній структурі частково заміщуються на катіонний комплекс NH_4 .

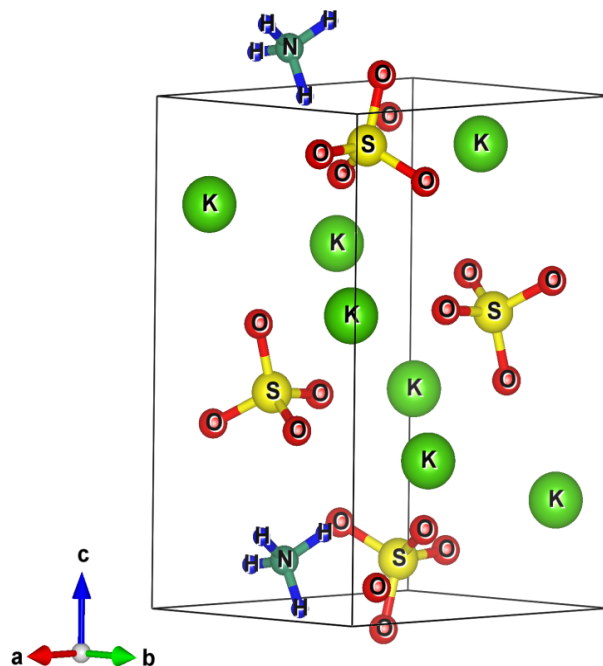


Рис. 2. Кристалічна структура твердого розчину $K_{1,75}[NH_4]_{0,25}SO_4$ за кімнатної температури.

Експериментально отримані в роботі [3] параметри елементарної комірки та оптимізовані за методом BFGS представлені в таблиці 1. Як видно з таблиці, розраховані значення є дещо більшими, що є характерним для функціоналу GGA, але близькими до експериментальних. Оптимізований об'єм елементарної комірки є більшим у порівнянні з експериментальним на $\sim 9,3\%$.

Таблиця 1.

Параметри ґратки a , b , c та об'єм елементарної комірки V кристалу $K_{1,75}[NH_4]_{0,25}SO_4$, отримані експериментально [3] та обраховані з перших принципів.

| Параметри елементарної комірки сполуки $K_{1,75}[NH_4]_{0,25}SO_4$ | Експеримент | Обрахунок GGA | Відхилення |
|--|-------------|---------------|------------|
| a (Å) | 7,5562(3) | 7,9850 | + 5,4 % |
| b (Å) | 5,7917(2) | 5,8303 | + 0,7 % |
| c (Å) | 10,1016(4) | 10,4729 | + 3,5 % |
| c/a | 1,33686 | 1,3116 | - 1,9 % |
| c/b | 1,74415 | 1,7963 | + 2,9 % |
| Об'єм (Å ³) | 442,08(5) | 487,5569 | + 9,3 % |
| Z | 4 | 4 | |

Розрахована зонно-енергетична діаграма для кристалу $K_{1,75}[NH_4]_{0,25}SO_4$ представлена на рисунку 3. Як видно з рисунку, майже всі енергетичні рівні характеризуються низькою дисперсією. Винятком є найнижчі рівні зони провідності (ЗП) ділянок зон Бриллюена (ЗБ) Γ - Z та Γ - F , де дисперсійна залежність $E(k)$ є максимальною. Така особливість виявлена також для таких кристалів, як K_2SO_4 [5], $RbNH_4SO_4$ [6], $LiRbSO_4$ [7], $LiNH_4SO_4$ [8, 9] і, таким чином, її можна кваліфікувати як типову для кристалів типу $ABSO_4$.

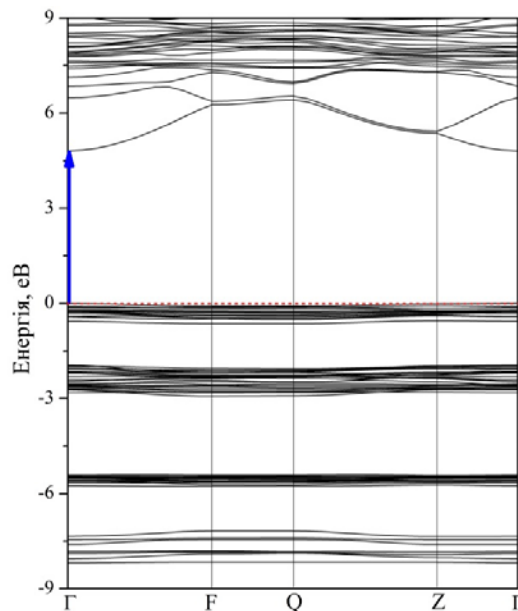


Рис. 3. Розрахована зонно-енергетична діаграма для кристалу $K_{1,75}[NH_4]_{0,25}SO_4$ для функціоналу GGA ($E_g = 4,8$ eV).

Вершина валентної зони (ВЗ), позначена як 0 еВ, збігається з рівнем Фермі E_F . Заборонена зона кристалу $K_{1,75}[NH_4]_{0,25}SO_4$ є прямого типу і відповідає оптичним переходам у точці Γ ЗБ (рис. 3). Отримане значення $E_g = 4.8$ еВ для кристалу є нижчим, ніж розраховане для K_2SO_4 [5] ($E_g = 5.2$ еВ) і лежить між енергією 4,5 еВ краю оптичного поглинання кристалу $(NH_4)_2SO_4$ [10] та енергією 7.2 еВ відповідного для кристала K_2SO_4 [11]. Проте це значення ϵ , приблизно, на 2 еВ недооцінено через відомі особливості методу DFT.

Розподіл електронної густини з внесками окремих атомів для зонно-енергетичної діаграми кристалу $K_{1,75}[NH_4]_{0,25}SO_4$ представлено на рис. 4. Характерною особливістю даного розподілу є те, що дві верхні валентні зони (від $-3,1$ до $-1,3$ і від $-1,2$ до 0 еВ) майже повністю утворені p -електронами кисню аніонних комплексів SO_4^{2-} . Незначний внесок у ці дві смуги дають p -стани калію та сірки і s -електрони водню. Глибше розташовані рівні валентної зони, в діапазоні від $-4,8$ до -8 еВ, мають змішане походження і утворені p - та s -станами кисню та сірки, а також s -станами водню, гібридизованими з p -станами азоту. Також тут присутні слабо виражені p -стани калію.

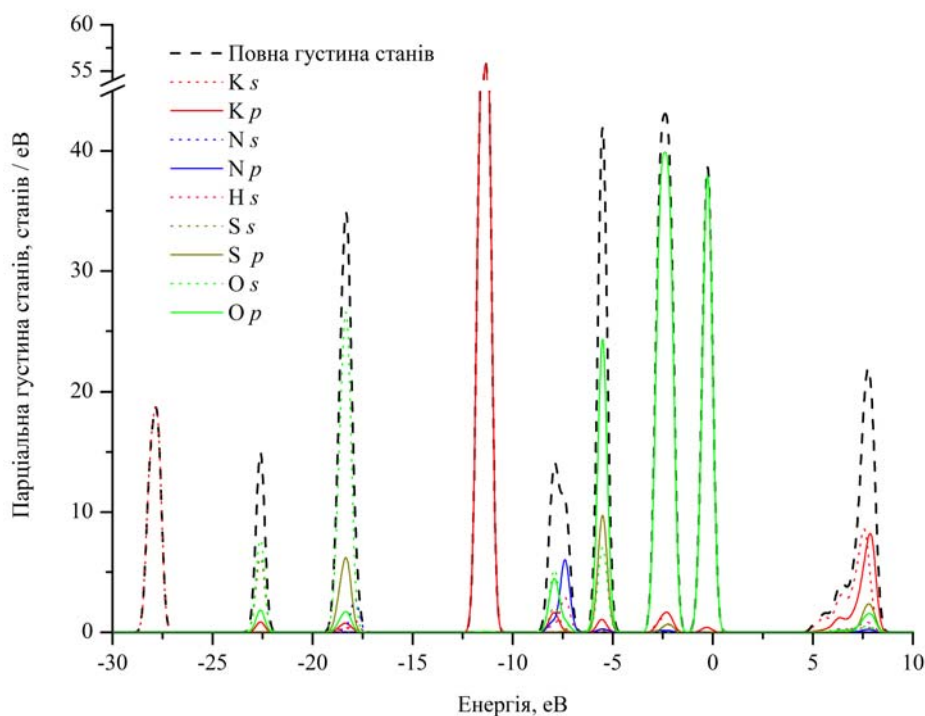


Рис. 4. Розподіл електронної густини станів для кристалів $K_{1,75}[NH_4]_{0,25}SO_4$.

Валентні зони від $-17,5$ до -19 еВ містять дві під-зони, одна з яких утворена, в основному, катіонними комплексами SO_4 (s -станами кисню гібридизованими $3p$ -станами сірки), а інша – групою NH_4 (s -стани азоту та водню). Рівень енергії поблизу $-22,5$ еВ формується, головним чином, за рахунок s -станів сірки S та кисню O. Індивідуальні внески електронів атомів калію проявляються в ВЗ при $-11,5$ еВ (p -стани) та -28 еВ (s -

стани).

Дно зони провідності (ЗП) кристалу сформоване головню s -станами калію; вищі ділянки цієї зони при $E > 6,1$ еВ – змішаним набором хімічних елементів і орбітальних моментів.

Отримана зонно-енергетична структура кристалу $K_{1,75}[NH_4]_{0,25}SO_4$ доволі схожа до розрахованої для K_2SO_4 [5]. Виняток становить той факт, що в $K_{1,75}[NH_4]_{0,25}SO_4$ дно ЗП зміщене на $\approx 0,4$ еВ. Така особливість може бути зумовлена присутністю тут станів водню.

3.2 Рефрактивні властивості. Оптичні властивості матеріалів можуть бути вивчені шляхом дослідження комплексної діелектричної функції $\epsilon(\omega)$. Її уявна частина $\epsilon_2(\omega)$ може бути розрахована з елементів матриці імпульсів між зайнятими та незайнятими хвильовими функціями [12]:

$$\epsilon_2(\omega) = \frac{2\pi e^2}{\Omega \epsilon_0} \sum_{k,v,c} \left| \langle \psi_k^c | u \vec{r} | \psi_k^v \rangle \right|^2 \delta(E_k^c - E_k^v - E), \quad (1)$$

де u – вектор поляризації падаючого фотону; ψ_k^c та ψ_k^v – хвильові функції ЗП та ВЗ в k -просторі.

Дійсну частину $\epsilon_1(\omega)$ діелектричної функції можна отримати з уявної частини $\epsilon_2(\omega)$ за допомогою відомого співвідношення Крамерса-Кроніга

$$\epsilon_1(\omega) = 1 + \frac{2}{\pi} \int_0^\infty \frac{\epsilon_2(\omega') \omega' d\omega'}{\omega'^2 - \omega^2}. \quad (2)$$

Обчислені дійсна та уявна частини діелектричної функції для монокристалу $K_{1,75}[NH_4]_{0,25}SO_4$ для енергій до 25.0 еВ представлені на рис. 5. З кривої уявної частини діелектричної функції можна побачити, що перша оптична критична точка діелектричної функції, якою є край фундаментального поглинання, виникає за енергії $\sim 4,9$ еВ. Зі зростанням енергії спостерігається типовий швидкий ріст $\epsilon_2(\omega)$. Анізотропія діелектричної функції рівна $\delta\epsilon = 0,0043$.

З обраних спектрів дійсної та уявної частин діелектричної функції можна отримати спектральну залежність показників заломлення використовуючи співвідношення [13]:

$$n = \sqrt{\frac{(\epsilon_1^2 + \epsilon_2^2)^{\frac{1}{2}} + \epsilon_1}{2}}. \quad (3)$$

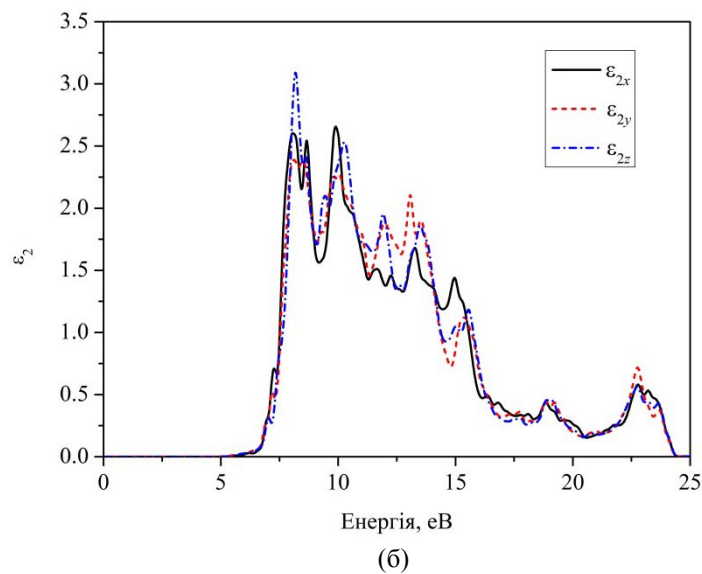
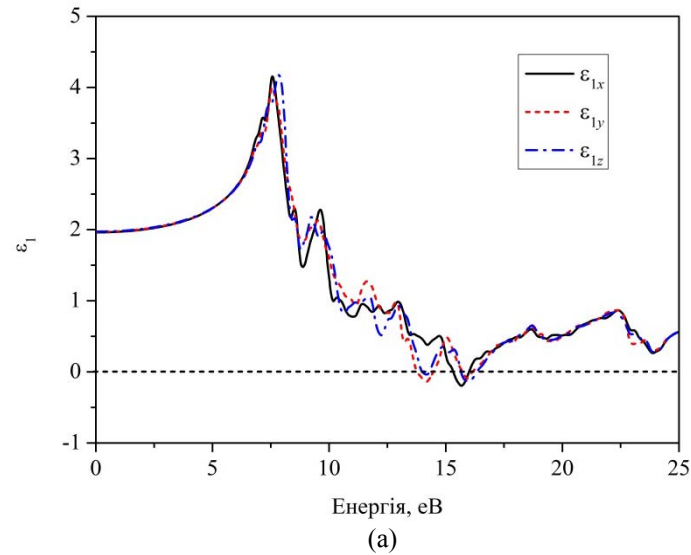


Рис. 5. Дійсна (а) та уявна (б) частини спектрів діелектричних функцій розраховані для трьох головних оптичних напрямків кристалу $K_{1,75}[NH_4]_{0,25}SO_4$ (GGA).

Розраховані дисперсії показників заломлення для $K_{1,75}[NH_4]_{0,25}SO_4$ для видимої області спектру представлені на рис. 6. Як видно з рисунка, показники заломлення задовольняють співвідношенню $n_z > n_x > n_y$ для усього представленого діапазону довжин хвиль. Порядок отриманих кривих збігається з встановленим експериментально [3].

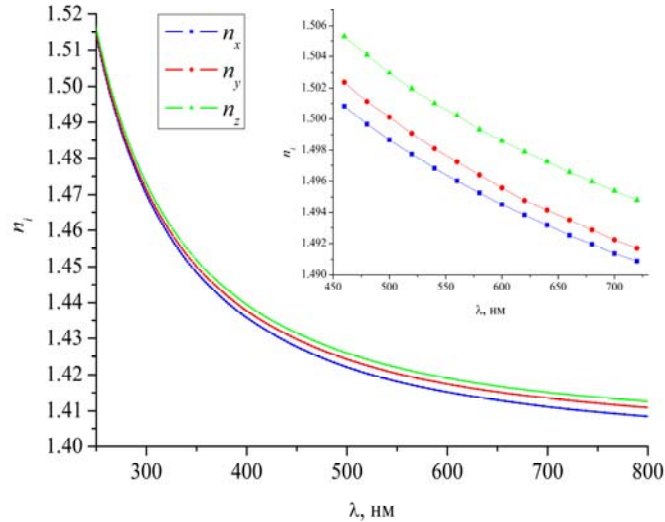


Рис. 6. Дисперсія показників заломлення кристалу $K_{1.75}[NH_4]_{0.25}SO_4$. На вставці представлено експериментально отримані криві в роботі [3].

Теоретично отримані значення показників заломлення є дещо нижчими (в межах 6%), ніж експериментальні. Також можна помітити, що дисперсія отриманих кривих є приблизно однаковою для трьох напрямків кристала, тоді як експериментально виміряні дисперсії дещо різняться, що призводить до перетину $n_x=n_y$ в ближній ІЧ ділянці спектру. Така розбіжність між першопринципними та експериментальними даними може бути пов'язана з нехтуванням ІЧ поглинанням кристалу при розрахунку та наявністю домішок у реальному кристалі.

СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1. *Romanyuk M. | O. Crystal optical method for temperature measuring / M. O. Romanyuk, B. Andriyevsky, O. Kostetsky, M. M. Romanyuk, V. Stadnyk // Condensed Matter Physics – 2002. – V. 5. – P. 579-586.*
2. *Romanyuk M. O. Inversion of the Sign of Birefringence and its Application in Thermometry / M. O. Romanyuk, M. M. Romanyuk // Ferroelectrics – 2005. – V. 317. – P. 57–61.*
3. *Shchepanskyi P. A. Structure and Optical Anisotropy of $K_{1.75}(NH_4)_{0.25}SO_4$ solid solution / P. A. Shchepanskyi, O. S. Kushnir, V. Yo. Stadnyk, A. O. Fedorchuk, M. Ya. Rudysh, R. S. Brezvin, P. Yu. Demchenko and A. S. Krymus // Ukr. J. Phys. Opt. – 2017. – V. 18. – P. 187–197.*
4. *González-Silgo C. Study on the mixed crystals $(NH_4)_{2-x}K_xSO_4$ / C. González-Silgo, X. Solans, C. Ruiz-Pérez, M. L. Martínez-Sarrión, L. Mestres, E. Bocanegra // Condens. Matter – 1997. – V. 9. – P. 2657–2669.*
5. *Andriyevsky B. Electronic band structure and influence of uniaxial stresses on the properties of K_2SO_4 crystal: ab initio study / B. Andriyevsky, M. Jaskolski, V. Y. Stadnyk, M. O. Romanyuk, Z. O. Kashuba, M. M. Romanyuk // Computational Materials Science – 2013. – V. 79. – P. 442–447.*

6. *Bovgyra O. V.* Energy Band Structure and Refractive Properties of LiRbSO₄ Crystals / O. V. Bovgyra, V. Y. Stadnyk, O. Z. Chyzh // *Phys. Solid State* – 2006. –V. 48. –P. 1268–1272.
7. *Rudysh M. Ya.* Ionicity and birefringence of α-LiNH₄SO₄ crystals: ab initio DFT study, X-ray spectroscopy measurements / M. Ya. Rudysh, M. G. Brik, O. Y. Khyzhun, A. O. Fedorchuk, I. V. Kityk, P. A. Shchepanskyi, V. Yo Stadnyk, G. Lakshminarayana, R. S. Brezvin, Z. BakandM. Piasecki // *RSC Adv.*–2017. – V. 7. –P. 6889–6901.
8. *Rudysh M. Ya.* Energy Band Structure of LiNH₄SO₄ Crystals / M. Ya. Rudysh, V. Yo. Stadnyk, R. S. Brezvin, P. A. Shchepanskii // *Condensed Matter Physics* –2015.– V. 57. –P. 50–55
9. *Abu-El-Fadl A.* Optical properties of pure and metal ions doped ammonium sulfate single crystals / A. Abu-El-Fadl, S. Bin Anooz // *Cryst. Res. Technol.* –2006. –V. 41.–P. 487–493.
10. *Андрієвський Б. В.* Поляризаційно-оптичні властивості кристалів K₂SO₄ в області власного поглинання / Б. В. Андрієвський, В. Ю. Курляк, Н. А. Романюк // *Изв. АН СССР, сер. физ.* – 1989. – Т. 53, № 7. – С. 1335–1338.
11. <http://www.tem.phy.cam.ac.uk/castep/documentation/WebHelp/CASTEP.html>.
12. *Sonali saha.* Electronic structure, chemical bonding, and optical properties of paraelectric BaTiO₃ / Sonali saha, T. P. Sinha and Abhijiti Mookerjee // *Phys. Rev. B*–2000. –V. 62. – P. 8828-8834.

*Стаття: надійшла до редакції 10.10.2017,
доопрацьована 17.10.2017,
прийнята до друку 12.10.2017.*

THE BAND STRUCTURE AND REFRACTIVE PARAMETERS OF POTASSIUM AMMONIUM SULPHATE SOLID SOLUTION CRYSTAL

V. Stadnyk¹, P. Shchepanskyi^{1,2}, M. Rudysh^{1,2}, R. Brezvin¹, I. Matviishyn¹,
L. Karpliuk¹, Z. Kohut³

¹*Ivan Franko National University of Lviv,
8 Kyrylo and Mefodij St., UA-79005 Lviv, Ukraine
vasylstadnyk@ukr.net, pavloshchepanskyi@gmail.com*

²*Jan Dlugosh University in Czestochowa,
Armii Krajowej 13/15, 42-200 Czestochowa, Poland*

³*Lviv Polytechnic National University,
12 S. Bandera st., UA-79013 Lviv, Ukraine*

In this work we present results of quantum chemistry calculations of the electronic and optical properties of the representative of potassium sulphate – ammonium sulphate system, K_{1.75}[NH₄]_{0.25}SO₄ crystal. Current research was motivated by performed so far experimental study of refractive indices and birefringence dispersions of the crystal, which revealed the increase of optical indicatrix symmetry at room temperature, not detected in either K₂SO₄ or (NH₄)₂SO₄ crystals.

tals. Thus we found interesting to investigate the peculiarities of electronic structure of specified compound along with comparison of theoretically deduced refractive parameters with experimental data.

Ab initio calculations of the band-energy structure, the distribution of the electronic density with contribution of individual atoms and dielectric function in this work are performed using ultrasoft pseudopotentials and generalized gradient approximation (GGA) in the framework of the density functional theory. As input parameters X-ray analysis data served. Before the calculations the optimization of the structure was performed. Optimized structure was for about 9.3 % increased in volume; maximal deviation from the experimentally established lattice parameters is on the level of 5.4 %. The coordinates of special points were: $\Gamma(0; 0; 0)$; $F(0; 0.5; 0)$, $Q(0; 0.5; 0.5)$ and $Z(0; 0; 0.5)$.

It is established that the band gap of the crystal is of a direct type and is equal $E_g = 4.8$ eV. The bottom of conduction band is formed mainly by the s -states of potassium atoms and the top of the valence band is formed by the oxygen p -electrons. Band structure of the crystal is characterized by a low dispersion of energy levels with an exception of lowest in conduction band in the vicinity of Brillouin zone center which is rather typical for $ABSO_4$ -group crystals. The genesis of main bands of the crystal is established and contributions of individual atoms are discussed. Presence of NH_4 complexes in the crystal leads to the decreasing of band gap value and insignificant changes in the band structure.

Imaginary part of dielectric function is calculated from the momentum matrix elements between the occupied and unoccupied wave-functions. From this, using Kramers–Kronig relation its real part was obtained. Knowing the real and imaginary parts of dielectric function the spectral dependences of refractive indices were deduced. The crystal reveals normal dispersion for three crystal optics directions in a visible spectrum region and satisfy the relation $n_z > n_x > n_y$. Obtained results are in a good agreement with the experimental data.

Key words: band structure, density of states, dielectric function, refractive index.