

УДК 535.542; 535.012; 535.544  
PACS 71.20.-b, 77.84.BW, 78.20.Ci

# ЕЛЕКТРОННА СТРУКТУРА ТА ОПТИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ КРИСТАЛУ ЛІТІЙ-АМОНІЙ СУЛЬФАТУ $\alpha$ -МОДИФІКАЦІЇ

В. Стадник<sup>1</sup>, М. Рудиш<sup>1,2</sup>, Р. Брезвін<sup>1</sup>,  
П. Щепанський<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup> Львівський національний університет імені Івана Франка  
вул. Кирила і Мефодія, 8, 79005 Львів, Україна  
e-mail: vasylstadnyk@ukr.net

<sup>2</sup> Академія імені Яна Длугоша в Ченстохові  
вул. Армії Крайової, 13/15, 42-201 Ченстохова, Польща  
e-mail: rudysh.myron@gmail.com

Проведено теоретичні обрахунки зонно-енергетичної структури та густини електронних станів, а також оптичних властивостей кристалу  $\alpha$ -LiNH<sub>4</sub>SO<sub>4</sub> в рамках теорії функціоналу електронної густини. Використано комплексний підхід з обмінно-кореляційним функціоналом у вигляді лінійної апроксимації густини, узагальненої градієнтної апроксимації та гібридного потенціалу. Встановлено походження та характер головних енергетичних зон кристалу, визначено парціальний внески кожного типу атомів. Обраховано комплексну діелектричну функцію, з якої виражено спектральну залежність показників заломлення та поглинання. Здійснено порівняльний аналіз отриманих теоретичних результатів з наявними експериментальними.

**Ключові слова:** теорія функціоналу густини, зонна структура, густина станів, заборонена зона, оптичні спектри, показник заломлення

## 1 Вступ

Кристали літій-амоній сульфату LiNH<sub>4</sub>SO<sub>4</sub> є типовими представниками групи ABCX<sub>4</sub> (A = Na, Li, NH<sub>4</sub>, B = Na, K, Rb, NH<sub>4</sub>, CX<sub>4</sub> = BeF<sub>4</sub>, SO<sub>4</sub>, SeO<sub>4</sub>) зі змішаним типом хімічного зв'язку. Ці кристали є цікавими з точки зору дослідження та низки нестандартних фізичних властивостей, таких як оптична активність, генерація гармонік вищих порядків, термодинамічні, електричні та інші властивості. Їх просто отримувати та обробляти, є можливість вирощування кристалів високої якості. Як

результат, ці кристали є перспективними з точки зору їх практичного використання як оптичні фільтри, поляризатори, фото-термодатчики та датчики тиску тощо.

Згідно зі структурними дослідженнями кристали  $\text{LiNH}_4\text{SO}_4$  можуть утворюватися у двох модифікаціях [1, 2]. Кристали  $\alpha$ -модифікації утворюються під час вищювання за кімнатної температури, тоді як  $\beta$ -модифікації ростуть за температур вищих за  $30^\circ\text{C}$  [3]. Кристали  $\text{LiNH}_4\text{SO}_4$ , подібно до більшості представників досліджуваної групи, зазнають низки фазових перетворень під час зміни температури.

Зазвичай у межах одного зразка може співіснувати кілька політипів з різним значенням параметра  $c$ : політип  $A$ , що містить структуру з  $a = a_0$ ,  $b = b_0$  і  $c = c_0$ , політип  $B$  з параметрами  $a = a_0$ ,  $b = b_0$  і  $c = 2c_0$  та політип  $C$  з  $a = a_0$ ,  $b = b_0$  і  $c = 3c_0$  [4]. Більше ніж у 80% випадків кристал утворений політипом  $A$  [2].

Раніше досліджувалися дисперсійні залежності показників заломлення  $n_i(\lambda)$  і двопронезаломлення  $\Delta n_i(\lambda)$  кристалів  $\text{LiNH}_4\text{SO}_4$   $\alpha$ -модифікації. Виявлено перетин кривих  $n_x(\lambda)$  та  $n_z(\lambda)$ , що свідчить про наявність ізотропної точки ( $\Delta n_y = 0$ ) у даному кристалі, котра за кімнатної температури знаходиться на довжині хвилі  $\lambda_0 \approx 683$  нм [5, 6]. З огляду на експериментальні результати показників заломлення і двопронезаломлення для кристалів  $\text{LiNH}_4\text{SO}_4$  можуть бути цікавими теоретичні розрахунки з перших принципів зонної структури та відповідних оптичних властивостей досліджуваного кристалу.

## 2 Методика обрахунку

Розрахунки проводились з використанням плоскохвильового псевдопотенціального методу, який реалізований на базі теорії функціоналу електронної густини (DFT). Як вихідну геометрію для розрахунків використано експериментальні дані кристалічної структури, отримані у роботі [7]. Розрахунки проводились з використанням обмінно-кореляційного функціоналу для Гамільтоніану системи у вигляді узагальненої градієнтної апроксимації (GGA) з використанням параметризації Пердю-Бурке-Ернзергофа (PBE) [8], лінійної апроксимації електронної густини (LDA) у вигляді Цеперлі-Алдера [9] (і параметризацією Педью-Цунгера) для обмінно-кореляційної частини Гамільтоніана а також гібридного функціонала B3LYP. Електрон-іонна взаємодія була врахована у вигляді ультрам'якого псевдопотенціалу Вандербільта [10] з наступною валентною конфігурацією: Н  $[1s^1]$ , Li  $[1s^2, 2s^1]$ , N  $[2s^2, 2p^3]$ , O  $[2s^2, 2p^4]$ , S  $[3s^2, 3p^4]$ . Цей псевдопотенціал потребує значно нижчої енергії відсікання плоских хвиль. Перед розрахунком повної енергії кристалу та  $E - \mathbf{k}$  діаграми проведено повну оптимізацію (релаксацію) позицій іонів і параметрів ґратки досліджуваного кристалу. Для геометричної оптимізації використано алгоритм BFGS (Бройдена — Флетчера — Гольдфарба — Шанно) [11]. Інтегрування по зоні Брілюена проведено з використанням сітки Мнхорста-Пека [12]  $1 \times 3 \times 1$ . Під час розрахунків використано наступні параметри збіжності: критерій збіжності процесу самоузгодження  $E < 2 \times 10^{-6}$  еВ; енергія обрізання базисного набору плоских хвиль (гранична кінетична енергія)  $E_{cut} = G_{max}^2/2 = 380$  еВ; збіжність повної енергії  $1 \times 10^{-5}$  еВ/Атом; збіжність самоузгодженого поля  $1 \times 10^{-5}$  еВ/Атом; максимальна сила  $0,03$  еВ/Å; максимальний тиск  $0,005$  ГПа і максимальне зміщення  $0,0001$  Å. Зонну діаграму побудовано вздовж ліній високої симетрії за наступними

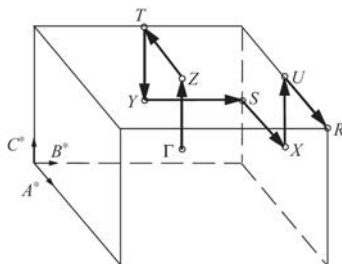


Рис. 1: Структура зони Бриллюена для кристалу  $\alpha$ -LiNH<sub>4</sub>SO<sub>4</sub>. Координати особливих точок (в одиницях оберненої ґратки):  $\Gamma(0; 0; 0)$ ;  $Z(0; 0; 0,5)$ ,  $T(0; 0,5; 0,5)$ ,  $Y(0; 0,5; 0)$ ,  $S(0,5; 0,5; 0)$ ,  $X(0,5; 0; 0)$ ,  $U(0;0,5;0,5)$ ,  $R(-0,5; 0,5; 0,5)$ .

Табл. 1: Параметри ґратки  $a, b, c$  та об'єм  $V$  кристалу  $\alpha$ -LiNH<sub>4</sub>SO<sub>4</sub>, отримані експериментально [7], та з першопринципних розрахунків

Сполука: LiNH <sub>4</sub> SO <sub>4</sub>	Експеримент	LDA	GGA
Просторова група	$Pca2_1$ (№ 29)	$Pca2_1$ (№ 29)	$Pca2_1$ (№ 29)
Параметри ґратки: $a$ (Å)	10,193	10,0289	10,5085
$b$ (Å)	4,9967	4,7422	5,0526
$c$ (Å)	17,127	16,4394	17,2237
$c/a$	1,68027	1,6392027	1,63902555
$c/b$	3,42766	3,46661887	3,4088786
Об'єм (Å <sup>3</sup> )	872,3	781,9	914,5
$Z$	8	8	8
Густина (г/см <sup>3</sup> )	1,8427	2,0558	1,7576
Кількість атомів у комірці	88,0	88,0	88,0

напрямами зони Бриллюена в оберненому просторі, що з'єднують наступні точки високої симетрії:  $\Gamma(0; 0; 0)$ ;  $Z(0; 0; 0,5)$ ,  $T(0; 0,5; 0,5)$ ,  $Y(0; 0,5; 0)$ ,  $S(0,5; 0,5; 0)$ ,  $X(0,5; 0; 0)$ ,  $U(0;0,5;0,5)$ ,  $R(-0,5; 0,5; 0,5)$  (рис.1).

### 3 Результати та обговорення

#### 3.1 Кристалічна структура

Кристалічну структуру сполуки LiNH<sub>4</sub>SO<sub>4</sub> можна представити як укладання окремих атомів чи поліедрів з атомів. Структура складається з атомів гідрогену розташованих навколо атомів нітрогену, та атомів оксигену що оточують атоми сірки.

Параметри елементарної комірки кристалу LiNH<sub>4</sub>SO<sub>4</sub>, отримані у роботі [7] наведено у таблиці 1. Тут також наведено оптимізовані BFGS методом параметри ґратки

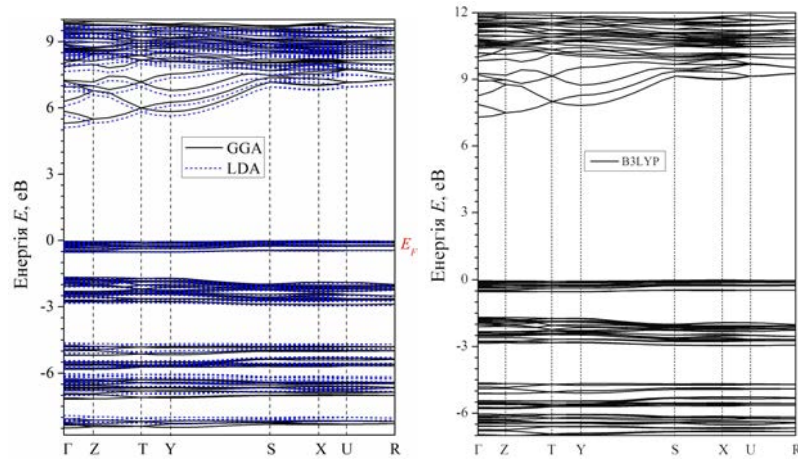


Рис. 2: Структура зони Бриллюена для кристалу  $\alpha$ -LiNH<sub>4</sub>SO<sub>4</sub>. Координати особливих точок (в одиницях оберненої ґратки):  $\Gamma(0; 0; 0)$ ;  $Z(0; 0; 0,5)$ ,  $T(0; 0,5; 0,5)$ ,  $Y(0; 0,5; 0)$ ,  $S(0,5; 0,5; 0)$ ,  $X(0,5; 0; 0)$   $R(-0,5; 0,5; 0,5)$ .

з використанням LDA та GGA функціоналів. З таблиць видно, що параметри кристалічної структури є досить близькими до експериментальних. Згідно з відомою закономірністю, параметри ґратки, отримані за допомогою LDA функціоналу є менші за експериментальні (порядку  $\Delta a \sim 1,6\%$ ;  $\Delta b \sim 5,1\%$ ;  $\Delta c \sim 4,0\%$ ), що пов'язано з проблемою надзв'язування LDA методу. Параметри, отримані за допомогою GGA функціоналу, є дещо більшими ( $\Delta a \sim 3,1\%$ ;  $\Delta b \sim 1,1\%$ ;  $\Delta c \sim 0,6\%$ ). Оскільки використання GGA методу дає ближчі до експериментальних структурні параметри, то в подальших обрахунках ми головно використовували GGA функціонал.

### 3.2 Електронна структура

На рис. 2 наведено обрахунки зонно-енергетичної структури кристалу  $\alpha$ -LiNH<sub>4</sub>SO<sub>4</sub> з використанням LDA/CA-PZ, GGA/PBE та B3LYP функціоналів. З рисунку бачимо, що вершина валентної зони, яку прийнято за 0 eV, співпадає з рівнем Фермі  $E_F$ . Валентні рівні утворені сукупністю вузьких в'язок зон, розділених забороненими проміжками. Усі рівні володіють досить малою дисперсією (залежністю енергії від хвильового вектора  $\mathbf{k}$ ). Таку особливість отримано раніше для інших ізоморфних кристалів: сульфату калію K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> [13], рубідій-амоній сульфату RbNH<sub>4</sub>SO<sub>4</sub> [14] та кристалів боратів [15]. Низька дисперсія енергетичних рівнів, що утворюють вершину валентної зони, може бути пов'язана з відносно слабкою взаємодією між структурними елементами кристалу (NH<sub>4</sub> та SO<sub>4</sub> комплекси). Дно зони провідності також володіє слабкою дисперсією у  $k$ -просторі. Винятком є нижні рівні зони провідності у напрямку до точки  $\Gamma(0; 0; 0)$  - центру зони Бриллюена, які володіють дещо більшою дисперсією. Дно зони провідності знаходиться в точці  $\Gamma$  зони Бриллюена. Ширина забороненої зони становить  $E_g = 5,3$  eV для обмінно-кореляційного функціоналу GGA/PBE, 5,1 eV для LDA/CA-PZ та 7,3 eV для B3LYP

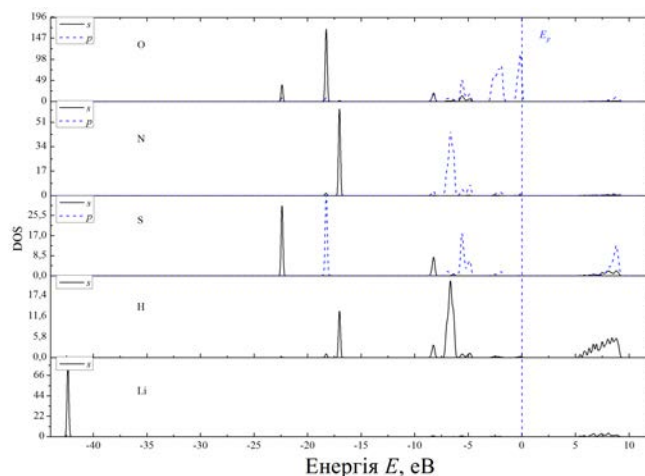


Рис. 3: DOS кристалу  $\alpha\text{-LiNH}_4\text{SO}_4$  спроектована на s- та p- орбіталі, розрахована з використанням функціоналу GGA.

функціоналу. З отриманих результатів можна припустити, що фундаментальний край поглинання пов'язаний з прямими переходами між вершиною валентної зони та дном зони провідності в точці  $\Gamma$  центра зони Бриллюена. Також варто відмітити, що через відомі особливості DFT, розрахунки дають значення ширини забороненої зони нижче за експериментально отримане ( $E_g^{\text{теор.}} < E_g^{\text{експер.}}$ ). Отже експериментальне значення ширини забороненої зони повинно становити більше 7 eV.

Для зонно-енергетичної діаграми  $E(k)$  кристалу  $\alpha\text{-LiNH}_4\text{SO}_4$  розраховано повну густину електронних станів  $N(E)$  та парціальну PDOS з вкладками окремих атомів (рис. 3). З рисунків бачимо, характерною особливістю DOS є те, що дві верхні валентні смуги (від -3 до -1,5 і від -0,77 до 0 eV) майже повністю формуються p-електронами кисню аніонних комплексів  $\text{SO}_4^{2-}$ . В ці дві смуги незначний вклад дають p-стани сірки, p-стани азоту та s-електрони водню. Глибші рівні валентної зони в діапазоні -4,2 до -8,7 eV мають змішаний характер, і сформовані s- та p- станами сірки та кисню, а також s- станами водню, гібридизованими з p- станами азоту. Також тут присутні стани літію слабкої інтенсивності.

Рівні валентної зони (ВЗ) на проміжку від -5,5 до 0 eV формуються станами  $\text{SO}_4$  комплексів, тоді як, смуга від -8,5 до -4,5 eV – головню станами  $\text{NH}_4^+$  груп. Тим не менш, спостережувані міжіонні ( $\text{SO}_4$  і  $\text{NH}_4$ ) внески також є присутні у цих двох зонах.

Валентні зони від -17 до -18,3 eV містять дві близькі підзони, одна з яких формується катіонною  $\text{NH}_4$  групою (s-стани азоту та водню), а інша – аніонними комплексами  $\text{SO}_4$  (s-стани кисню гібридизовані з p-станами сірки). Енергетичні рівні поблизу -22,3 eV утворені головню s-станами сірки S та s- станами кисню O. Участь електронних станів атомів літію є найбільшою для ВЗ при -42,3 eV. Характеристика цих зон є корисною для аналізу взаємодії цих комплексів в кристалі.

Нижня частина зони провідності (ЗП) сформована головню, атомами водню (s-

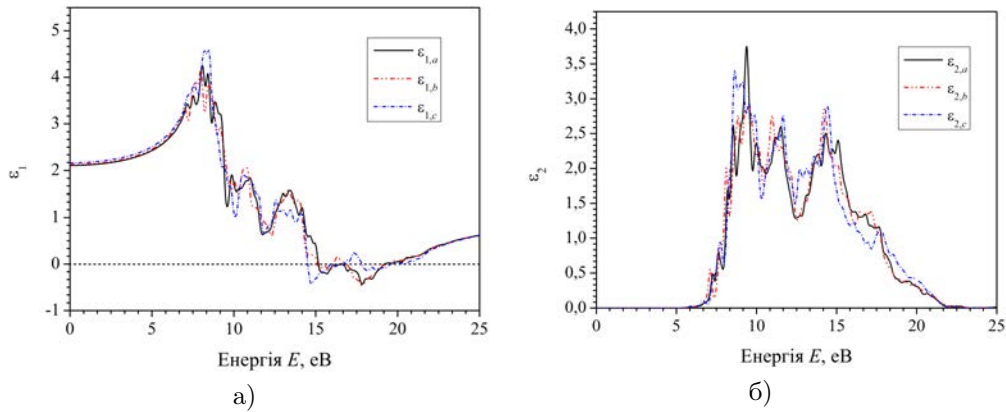


Рис. 4: Спектральна залежність дійсної  $\epsilon_1$  (а) та уявної  $\epsilon_2$  (б) частини діелектричної проникності для кристалу  $\alpha$ -LiNH<sub>4</sub>SO<sub>4</sub> для  $a$ ,  $b$  та  $c$ - напрямків.

станами); вищі ділянки цієї зони при  $E > 5,8$  eV, - змішаним набором хімічних елементів і орбітальних моментів.

Отримані зонна структура і густина станів кристала  $\alpha$ -ЛАС є досить подібними до інших ізоморфних кристалів типу ABCX<sub>4</sub> (LiRbSO<sub>4</sub> літій-рубідій сульфату (ЛРС) [16] та RbNH<sub>4</sub>SO<sub>4</sub> рубідій-амоній сульфату (РАС) [14]), які також отримано з використанням наближення ТФГ. Виявлена відмінність, яка полягає у тому, що вершина валентної зони кристала ЛРС утворена станами атомів сірки, тоді як для кристалів ЛАС та РАС вершина валентної зони формується здебільшого р- станами атомів кисню. Також важливо відзначити, що кристал  $\alpha$ -ЛАС володіє дуже подібною зонною структурою до кристалу ЛАС  $\beta$ -модифікації, розрахованою раніше [17].

### 3.3 Оптичні властивості

Оптичні властивості кристалу ЛАС можуть бути отримані за допомогою частотної залежності комплексної діелектричної функції  $\epsilon(\omega) = \epsilon_1(\omega) + i\epsilon_2(\omega)$ , де  $i = \sqrt{-1}$ , яка зв'язана з електронною структурою [18]. Спектр уявної частини діелектричної проникності  $\epsilon_2(\omega)$  може бути розрахований за допомогою чисельного інтегрування в  $k$ -просторі елементів оператора дипольної матриці між заповненими рівнями валентної зони та порожніми рівнями зони провідності (2).

$$\epsilon_2(\omega) = \frac{2\pi e^2}{\Omega \epsilon_0} \sum_{k,\nu,c} |\langle \Psi_k^c | u \mathbf{r} | \Psi_k^\nu \rangle|^2 \delta(E_k^c - E_k^\nu - E) \quad (1)$$

де  $E$  – енергія;  $u$ -вектор поляризації падаючого фотона;  $\Psi_k^c$  та  $\Psi_k^\nu$  – відповідно хвильові функції зони провідності та валентної зони в  $k$ -просторі;  $\Omega$ -об'єм елементарної комірки;  $e$ -заряд електрона;  $\epsilon_0$ -діелектрична проникність вакууму та  $r$ -оператор положення електрона. Дійсна частина діелектричної проникності  $\epsilon_1(\omega)$  може бути отримана зі спектра її уявної частини  $\epsilon_2(\omega)$  за допомогою співвідношення Крамерса-

Кроніга [19]

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

На рис. 4 показано спектри дійсної  $\varepsilon_1(E)$  та уявної  $\varepsilon_2(E)$  частин комплексної діелектричної проникності  $\varepsilon(E)$  в області власного поглинання кристалів  $\alpha$ -ЛАС. З рисунків бачимо, що діелектрична функція  $\varepsilon(E)$  характеризується значною анізотропією, що узгоджується з відносно великим двопронезаломленням в області прозорості [5]. Діелектрична проникність  $\varepsilon_1$  досить добре описує залежність від енергії для усіх трьох поляризацій (відсутній значний перерозподіл інтенсивності). Маючи спектри дійсної  $\varepsilon_1(\omega)$  та уявної  $\varepsilon_2(\omega)$  частини діелектричної проникності ми можемо отримати інші оптичні властивості такі як показник заломлення  $n(\omega)$  та коефіцієнт поглинання  $k(\omega)$  ( $n = n + ik$ ) за допомогою наступних співвідношень [20]

$$n(\omega) = \sqrt{\frac{(\varepsilon_1^2(\omega) + \varepsilon_2^2(\omega))^{1/2} + \varepsilon_1(\omega)}{2}}, k(\omega) = \sqrt{\frac{(\varepsilon_1^2(\omega) + \varepsilon_2^2(\omega))^{1/2} - \varepsilon_1(\omega)}{2}} \quad (3)$$

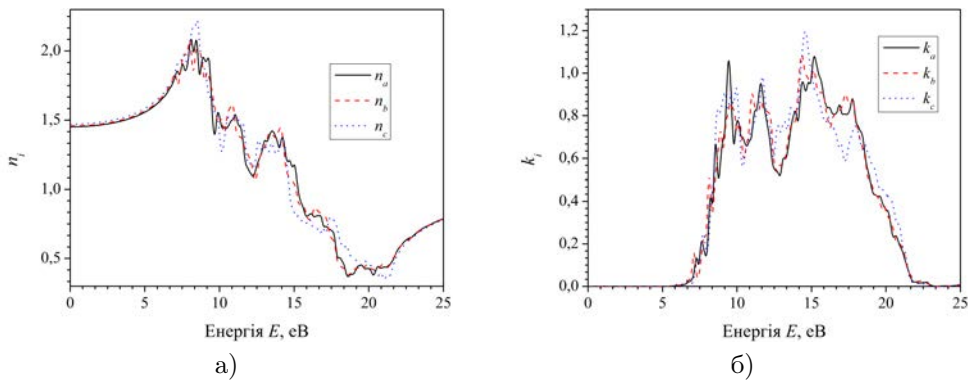


Рис. 5: Спектральна залежність показника заломлення  $n$  (а) та поглинання  $k$  (б) для кристалу  $\alpha$ -LiNH<sub>4</sub>SO<sub>4</sub> для  $a$ ,  $b$  та  $c$  - напрямків.

На рис. 5 наведено частотну залежність показника заломлення  $n_i(E)$  та показника поглинання  $k_i(E)$  кристалу ЛАС для трьох кристалофізичних напрямів. З рисунків видно, що показник заломлення в оптичній ділянці спектру задовільняє наступні нерівності  $n_c > n_b > n_a$ .

Обраховану та отриману експериментально [5] дисперсію показників заломлення в оптичній ділянці спектру наведено на рис. 6. Тут варто відзначити ідентичний порядок розміщення дисперсійних кривих для обох обрахованих і експериментальної залежностей. Однак для теоретично отриманої кривої дисперсії  $n_c$  характерні значно більші значення показника заломлення ніж для кривої  $n_b$ . Як наслідок, в діапазоні 450-850 нм немає перетину дисперсійних кривих показників заломлення  $n(E)$ , а також не спостерігається їх сходження в ближній ІЧ-ділянці спектру. Ця розбіжність можливо зумовлена не врахуванням ІЧ-поглинання кристала ( $E < 0,4$

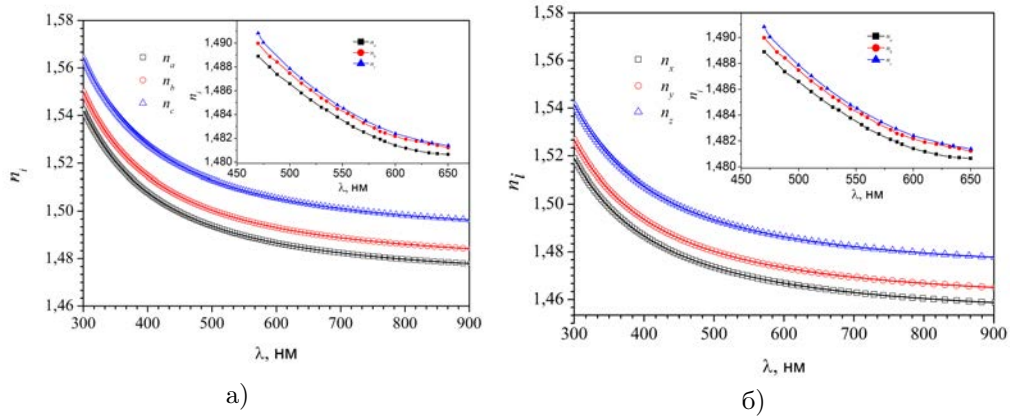


Рис. 6: Дисперсія показників заломлення кристалів  $\text{LiNH}_4\text{SO}_4$  обрахована з використанням функціоналів GGA та LDA і отримана експериментально (вставки).

eВ), яке також володіє анізотропією відповідно до симетрії кристала  $\alpha$ -ЛАС, а також наявністю дефектів в кристалі.

## Висновки

З проведених теоретичних першопринципних розрахунків зонно-енергетичної структури і густини електронних станів та оптичних властивостей кристалу  $\alpha$ - $\text{LiNH}_4\text{SO}_4$  з просторовою групою  $Pcn2_1$  (№ 29) з використанням теорії функціоналу електронної густини можна зробити наступні висновки.

Кристалічна структура оптимізована перед розрахунками (оптимізація параметрів ґратки та позицій атомів у комірці) є досить близькою до отриманої експериментально. Найбільшу дисперсію електронної густини  $E(k)$  виявлено для найнижчих рівнів зони провідності у напрямку до центра зони Бріллюена. Усі рівні валентної зони є досить плоскими і утворюють вузькі в'язки рівнів, які розділені забороненими проміжками. Вершина валентної зони сформована р-станами кисню. Дно зони провідності сформоване s-станами водню. Заборонена зона кристалу є прямого типу, що відповідає оптичним переходам в точці  $\Gamma$  зони Бріллюена. Ширина забороненої зони становить  $E_g = 5,3$  eВ у випадку використання LDA, 5,1 eВ – GGA та 7,3 eВ для ВЗLYP обмінно-кореляційних функціоналів. Розрахована спектральна залежність показників заломлення в області прозорості показує характер ходу кривих подібний до отриманих експериментально. Відмінності між теоретичними та експериментальними результатами можуть бути пояснені неврахуванням температурних коливань атомів та іншими наближеннями DFT та наявністю дефектів у реальних кристалах.

## Список використаної літератури



1. 17. *Dollase W. A.*  $\text{NH}_4\text{LiSO}_4$ : A Variant of the General Tridymite Structure / W. A. Dollase // *Acta Cryst.* – 1969. – P. 2298.
2. *Pietraszko A.* Crystal structure of  $\alpha\text{-LiNH}_4\text{SO}_4$  in the basic polytypic modification / A. Pietraszko, K. Lukaszewicz // *Pol. J. Chem.* – 1992. – №66. – P. 2057.
3. *Мельникова С. В.* Исследование реконструктивного фазового перехода между метастабильной ( $\alpha$ ) и стабильной ( $\beta$ ) модификациями кристалла  $\text{NH}_4\text{LiSO}_4$  / С. В. Мельникова, А. В. Каргашев, В. А. Гранкина [и др.] // *ФТТ.* – 2003. – №8. – С. 1497–1502.
4. *Tomaszewski P. E.* The elastic stiffness constants of  $\beta\text{-NH}_4\text{LiSO}_4$  around its phase transition at 460 K / P. E. Tomaszewski // *Solid State Commun.* – 1992. – №81. – P. 333.
5. *Стадник В.Й* Об изотропных состояниях в кристаллах  $\text{LiNH}_4\text{SO}_4$   $\alpha$ -модификации / В.Й Стадник, Р.С. Брезвін, М.Я. Рудиш, П.А. Щепанський, В.М. Габа, З.А. Когут / *Оптика и спектроскопия.* – 2014. Т. 117, – С. 73-76.
6. *Стадник В. И.* Пьезооптические свойства кристаллов  $\text{LiNH}_4\text{SO}_4$  / В. И. Стадник, Р. С. Брезвін, М. Я. Рудиш, П. А. Щепанский, В. Ю. Курляк // *Кристаллография.* -2015. -Т. 60, № 2, - С. 273–277.
7. *Komornicka D.* Polymorphism and polytypism of  $\alpha\text{-LiNH}_4\text{SO}_4$  crystals / D. Komornicka, M. Wolczyk, and A. Pietraszko // *Cryst. Growth Des.* -2014. 11, - P.5784.
8. *Perdew J. P.* Atoms, molecules, solids, and surfaces: Applications of the generalized gradient approximation for exchange and correlation / J. P. Perdew, J. A. Chevary, S. H. Vosko [at al.] // *Phys. Rev.* – 1992. – №46. – P. 6671–6687.
9. *Ceperley D.M.* Ground State of the Electron Gas by a Stochastic Method / D.M. Ceperley, B. Alder, *Phys. Rev. Lett.* -1980. 45, -P.566.
10. *Vanderbilt D.* Soft self-consistent pseudopotentials in a generalized eigenvalue formalism / D.Vanderbilt // *Phys. Rev.* – 1990. – №41. – P. 7892–7895.
11. *Pfrommer B.G.* Relaxation of crystals with the quasi-newton method / B.G. Pfrommer, M. Cote, S.G. Louie, M.L. Cohen // *J. Comput. Phys.* -1997. 131, -P.233.
12. *Monkhorst, H. J.* Special points for Brillouin-zone integrations / H.J. Monkhorst, J.D. Pack // *Phys. Rev. B.* -1976. 13, -P.5188.
13. *Andriyevsky B.* Electronic band structure and influence of uniaxial stresses on the properties of  $\text{K}_2\text{SO}_4$  crystal: ab initio study / B. Andriyevsky, M. Jaskolskia, V. Y. Stadnyk [at al.] // *Computational Materials Science.* – 2013. – №79. – P. 442–447.
14. *Andriyevsky B.* Band structure and optical spectra of  $\text{RbNH}_4\text{SO}_4$  crystals / B. Andriyevsky, W. Ciepluch-Trojanek, V. Stadnyk [at al.] // *J. of Physics and Chemistry of Solids.* – 2007. – №68. – P. 1892–1896.
15. *Smok P.* Band structure and optical properties of highly anisotropic  $\text{LiBa}_2[\text{B}_{10}\text{O}_{16}(\text{OH})_3]$  decaborate crystal / P. Smok, I. V. Kityk, J. Berdowski // *Physica B.* – 2003. – №328. – P. 163–172.
16. *Bovgyra O. V.* Energy band structure and refractive properties of  $\text{LiRbSO}_4$  crystals / O. V. Bovgyra, V. Y. Stadnyk, O. Z. Chyzh // *Phys. Solid State.* – 2006. – №48. – P. 1200–1204.

17. Рудиш М.Я. Зонно-энергетическая структура кристаллов  $\text{LiNH}_4\text{SO}_4$  / М.Я. Рудиш, В.И. Стадник, Р.С. Брезвин [и др.] // Физика твердого тела. –2015. Т. 57, вып. 1. – С. 53–58.
18. Fox M., Optical properties of solids (Oxford University Press, Oxford, 2001)
19. Dressel M. Kramers-Kronig-consistent optical functions of anisotropic crystals: generalized spectroscopic ellipsometry on pentacene // M. Dressel, B. Gompf, D. Faltermeier, A. Tripathi, J. Pflaum and M. Schubert // Opt. Express. -2008. 16, -P.19770.
20. Sonali S. Electronic structure, chemical bonding, and optical properties of paraelectric  $\text{BaTiO}_3$  / S. Sonali, T.P.Sinha and A. Mookerjee // Phys. Rev. B. - 2000. 62, -P.8828.

Стаття надійшла до редакції 21.11.2016

прийнята до друку 27.06.2017

## ELECTRONIC STRUCTURE AND OPTICAL PROPERTIES OF LITHIUM-AMMONIUM SULPHATE CRYSTAL OF $\alpha$ -MODIFICATION

V. Stadnyk<sup>1</sup>, M. Rudysh<sup>2</sup>, R. Brezvin<sup>1</sup>, P. Shchepanskyi<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Ivan Franko National University of Lviv  
Kyrylo and Mefodiy St., 8, 79005 Lviv, Ukraine  
e-mail: vasylstadnyk@ukr.net

<sup>2</sup> Jan Dlugosz University in Czestochowa  
Armii Krajowej St., 13/15, 42,201 Czestochowa, Poland  
e-mail: rudysh.myron@gmail.com

Theoretical calculations of band-energy structure and density of electronic states as well as optical properties of  $\alpha$ - $\text{LiNH}_4\text{SO}_4$  single crystal within density functional theory are performed. Complex approach including exchange-correlation functional in a form of linear density approximation, generalized gradient approximation and hybrid potential was implemented. Origin and character of main energy bands of the crystal is established and partial contributions of each atom type defined. Complex dielectric function is calculated, from which spectral dependence of refractive indices and absorption coefficient were evaluated. Comparison analysis of obtained theoretical results with available experimental data is carried out.

**Key words:** density functional theory, band structure, density of states, band gap, optical spectra, refractive index

## ЭЛЕКТРОННАЯ СТРУКТУРА И ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КРИСТАЛЛА ЛИТИЙ-АМОНИЙ СУЛЬФАТА $\alpha$ -МОДИФИКАЦИИ

В. Стадник<sup>1</sup>, М. Рудиш<sup>1,2</sup>, Р. Брезвін<sup>1</sup>, П. Щепанський<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup> Львівський національний університет імені Івана Франка  
ул. Кирила і Мефодія 8, 79005 Львів, Україна  
e-mail: vasylstadnyk@ukr.net

<sup>2</sup> Академія імені Яна Длугоша в Ченстохові  
ул. Армії Крайової 13/15, 42-201 Ченстохова, Польща  
e-mail: rudysh.myron@gmail.com

Проведено теоретическіе расчеты зонно-енергетическоі структуры и плотности электронных состояний, а также оптических свойств кристалла  $\alpha$ -LiNH<sub>4</sub>SO<sub>4</sub> в рамках теории функционала электронной плотности. Исползовано комплексный подход с обменно-кореляционным функционалом в виде линейной аппроксимации плотности, обобщенной градиентной аппроксимации а также гибридного потенциалу. Встановлено походжение и характер главных энергетических зон кристалла, установлено парциальный вклад каждого типу атомов. Расчитано комплексную диелектрическую функцию, из которой выражено спектральную зависимость показателей преломления и поглощения. Проведено сравнительный анализ полученных теоретических результатов с наявными экспериментальными.

**Ключевые слова:** теория функционала плотности, зонная структура, плотность состояний, запрещенная зона, оптические спектры, показатель преломления