ISSN 1024-588X. Вісник Львівського університету. Серія фізична. 2019. Випуск 56. С. 112-121
Visnyk of the Lviv University. Series Physics. 2019. Issue 56. P. 112-121

УДК 535.323; 535.53
PACS 71.20.-b, 77.84.BW, 78.20.Ci
https://doi.org/10.30970/vph.56.2019.112

Кореляційний аналіз між структурними і рефрактивними параметрами кристалів групи $ABSO_4$

П. Щепанський[1], М. Рудиш[1], Р. Матвіїв[1], В. Стадник[1], Р. Брезвін[1], О. Кушнір[1], Л. Карплюк[1]

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

Проаналізовано зв'язок між рефрактивними та структурними параметрами кристалів групи $ABSO_4$. Запропоновано співвідношення, які визначають хорошу кореляцію. У випадку низькосиметричних кристалів групи $ABSO_4$ виявлено надзвичайно високу кореляцію усередненого показника заломлення з усередненим параметром кристалічної ґратки та іонним радіусом катіона лужного елемента. Окрім того, показник заломлення добре корелює з конкретними комбінаціями густини кристала та середньої атомної маси. Отримано хорошу кореляцію показника заломлення з одиничним об'ємом комірки на один атом сірки. Запропонований кореляційний аналіз демонструє низку практичних можливостей для прогнозування рефрактивних властивостей нових кристалів $ABSO_4$, базуючись на їх структурі.

Ключові слова: кристали, кристалічна структура, іонний радіус, показники заломлення

1 Вступ

Діелектричні кристали групи $ABSO_4$ (A, B = Li, Na, K, NH_4, Rb, Cs) утворюють велике сімейство, їх легко вирощувати з водних розчинів простих солей і вони привертають значну увагу дослідників завдяки своїм різноманітним цікавим властивостям [1]. Одним з важливих моментів фундаментального інтересу до кристалів $ABSO_4$, пов'язаний з розмаїттям структурно-фазових переходів у сегнетоелектричну, сегнетоеластичну, несумірну та інші фази [2–4]. Як результат, різні фізичні властивості вищевказаних кристалів добре описані. Більше того, кристали групи $ABSO_4$ виявляють низку ефектів, які можуть призвести до перспективних застосувань [5–7].

Оптичні властивості кристалів $ABSO_4$ також були предметом численних експериментальних та теоретичних досліджень. Зокрема, це стосується таких основних характеристик, як показники заломлення та двозаломлення [8–17]. Окрім багатьох інших аспектів, оптичні властивості кристалів $ABSO_4$ цікаві, оскільки ці речовини часто виявляють явище інверсії знаку двопроменезаломлення або нульової точки двопроменезаломлення. Це випадкове збільшення симетрії еліпсоїда оптичної індикатриси за деякої довжини хвилі λ_I та температури знаходить застосування в оптоелектроніці [18–20]. Якщо порівнювати з багатьма вирощеними з розплаву кристалами в'юрциту, де на параметри взаємодії хвиль поблизу «ізотропної точки» сильно впливають нестехіометрія, домішки та внутрішні напруження, сполуки $ABSO_4$ можуть слугувати хорошою альтернативою, що характеризується більш стійкими та відтворюваними характеристиками [16, 20, 21].

Незважаючи на велику кількість досліджень щодо показників заломлення та двопроменезаломлення кристалів $ABSO_4$, спроб пов'язати цю властивість з основними параметрами їхньої кристалічної структури досить мало [15–17, 22]. Принаймні, досі немає інформації про загальний взаємозв'язок між цими параметрами для кристалів групи $ABSO_4$. Метою даної роботи є систематизація та аналіз рекрактивних параметрів кристалів $ABSO_4$ співідносно їх кристалічної та зонно-енергетичної структури. У цій роботі зроблено спробу знайти порівняно прості взаємозв'язки між структурними та оптичними характеристиками кристалів групи $ABSO_4$ та розробити підходи до прогнозування властивостей нових кристалів цього сімейства.

2 Вхідні дані та кореляції при аналізі

На сьогодні досить великий обсяг експериментальних результатів накопичено для чотирнадцяти представників групи $ABSO_4$: $Li_2SO_4 \cdot H_2O$, $LiNaSO_4$, $LiKSO_4$, $LiNH_4SO_4$, $LiRbSO_4$, Na_2SO_4, K_2SO_4, $K_{1.75}(NH_4)_{0.25}SO_4$, $(NH_4)_2SO_4$, $RbKSO_4$, $RbNH_4SO_4$, Rb_2SO_4 і Cs_2SO_4. Більшість кристалів $ABSO_4$ належать до точкової групи симетрії mmm, за винятком $Li_2SO_4{\cdot}H_2O$ (група 2), $LiNaSO_4$ ($3m$), $LiKSO_4$ (6), $\alpha-$ і $\beta-LiNH_4SO_4$ ($mm2$) і $LiRbSO_4$ ($2/m$). Тут тільки кристали $LiKSO_4$ і $LiNaSO_4$ оптично одновісні.

Параметри кристалічної решітки a, b і c взято з ранніх робіт, або отримані з використанням стандартного рентгеноструктурного дослідження порошку та методу уточнення, заснованого на методі Рітвельда і програмному забезпеченні WinCSD [31]. Середній параметр $\overline{a}$ розраховано як $\overline{a}=(a+b+c)/3$. Середнє значення іонного радіусу катіонів A і B розраховано з використанням літературних даних [31]. Оскільки ми знайшли експериментальні густини кристалів ρ тільки для шести кристалів, то розрахунок густини для всіх сполук проведено, виходячи з молекулярних мас формульних одиниць, які утворюють елементарну комірку. Подібна ситуація характерна для ширини забороненої зони. Значення ширини забороненої зони для більшості кристалів розраховані теоретично [31].

Ми використали спектральні дані для показників заломлення (де $i = x$, y і z позначають головні осі еліпсоїда Френеля, або оптичної індикатриси) у видимій ділянці спектру за кімнатної температури (300 K), які доступні для кристалів групи $ABSO_4$ [11–17]. Тоді можна знайти середні параметри $n=(n_x+n_y+n_z)/3$ на стандартній довжині хвилі 589 нм. Для параметризації рефрактивних характеристик використано двоосциляторну формулу Зельмейєра і формули Лорентц – Лоренца [16]:

$$n_i^2 - 1 = \frac{B_i \lambda_{0,i}^2 \lambda^2}{\lambda_{0,i}^2 - \lambda^2} - B_i^{'} \lambda^2, \tag{1}$$

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

де B_i і $B_i^{'}$ описують, відповідно, ультрафіолетовий і інфрачервоний ефективні осцилятори, $\lambda_{o,i}$ визначає положення ефективної смуги ультрафіолетового поглинання, ρ – густина кристала, μ – молярна маса, N_A – число Авогадро, α_i – електронна поляризовність, R_i – молярна рефракція. Використовуючи відповідні дані, нами розраховано середню рефракцію $R = (R_x + R_y + R_z)/3$.

Загалом нас цікавлять кореляції, які включають тільки два параметри (n і $\overline{a}$, n і E_g^{calc}, тощо). Середній показник заломлення n порівнюється з наступними параметрами: а) середнім параметром кристалічної ґратки $\overline{a}$; б) середнім іонним радіусом катіонів лужного елемента r; в) об'ємом комірки кристалічної ґратки на один атом сірки V_S; г) густиною кристала ρ; д) трьома різними комбінаціями густини ρ і середньої атомної маси M кристала; е) положенням ефективної смуги поглинання ультрафіолету і параметра ультрафіолетового осцилятора B, усереднених по x, y і z (λ_0=($\lambda_{0,x}$+$\lambda_{0,y}$+$\lambda_{0,z}$)/3 і B=(B_x+B_y+B_z)/3); є параметром R і α, усереднених так само, як λ_0 і B (R і α є залежними і пропорційними один одному).

Далі, нами використано стандартний кореляційний аналіз для перевірки можливих прогностичних зв'язків між задіяними змінними, і коефіцієнт Пірсона r для лінійної кореляції, для встановлення ступеня взаємозалежності цих змінних.

3 Результати та обговорення

Основні результати отриманого кореляційного аналізу наведено в табл. 1. Перш ніж перейти до їх обговорення, зробимо декілька загальних зауважень. Коефіцієнт кореляції Пірсона широко використовується в науці для вимірювання ступеня лінійної залежності між двома фізичними величинами [23, 24]. Досить умовно можна говорити про три результати кореляційного аналізу фізичних змінних X і Y: (I) якщо коефіцієнт кореляції менше або дорівнює $r \sim 0,2 - 0,3$, то основні фізичні складові даної проблеми недостатньо висвітлені з використанням X і Y; цілком може статися так, що це співвідношення швидше випадкове, ніж причинне; (II) якщо r знаходиться в області $\sim 0,4 - 0,7$, то кореляцію можна інтерпретувати як значущу; тоді можна з деякими застереженнями заявити, що X і Y справді взаємопов'язані, можливо, за умови впливу деяких інших (неврахованих) факторів на залежну змінну Y; можна говорити про грубу кількісну передбачуваність проблеми; (III) якщо кореляція X і Y характеризується коефіцієнтами, що перевищують $r \sim 0,8 - 0,9$, швидше за все, є строгий функціональний зв'язок між X і Y, який може виявити деяку важливу фізичну закономірність або правило; потім сама сутність фізичної проблеми і її найважливіші складові розглядаються в термінах змінних X і Y. Звичайно, точні межі між цими результатами дещо розпливчасті і залежать, від багатьох інших факторів, від помилок експериментів та розрахунків.

Табл. 1: Кореляція серед оптичних, структурних і зонно-енергетичних параметрів кристалів групи $ABSO_4$

#	Залежність	Кількість точок, тобто кількість кристалів, що аналізуються*	Коефіцієнт кореляції Пірсона r
1	$n(\overline{a})$	$14(13^{\#}, 10^{\#\S})$	$0,31(0,72^{\#}, 0,93^{\#\S})$
2	$n(r)$	$14(11^{\S})$	$0,82(0,89^{\S})$
3	$n(V_S)$	$14(11^{\S})$	$0,70(0,93^{\S})$
4	$n(\rho)$	14	0,59
5	$[(n-1)/\rho](M)$	14	-0,96
6	$[(n^2-1)/\rho](M)$	14	-0,96
7	$(n^2-1)/[(n^2+2)\rho](M)$	14	-0,96
8	$n(\lambda_0)$	11	0,05
9	$n(B)$	11	~ 0
10	$n(R), n(\alpha)$	$14(12^{\dagger})$	$0,87(0,97^{\dagger})$

* Числа < 14 означають відсутність даних у літературі
\# Дані для α-$LiNH_4SO_4$ відкидаються.
§ Дані для $Li_2SO_4 \cdot H_2O$, $LiNaSO_4$ and $LiKSO_4$ відкидаються.
† Дані для $LiNaSO_4$ і $LiKSO_4$ відкидаються.

Ми почнемо наше обговорення з цікавого результату, пов'язаного зі зв'язком між n і $\overline{a}$. Хоча відповідний коефіцієнт кореляції для всіх кристалів досить малий ($r =$ 0,31), є ідея просто відкинути точку для єдиного кристала α-модифікації $LiNH_4SO_4$ з аналізу. Це значно покращує коефіцієнт кореляції ($r =$ 0,72), який тепер значно вище рівня статистичної значущості (див. табл. 1). Більш того, якщо ми додатково відкинемо кристали $Li_2SO_4 \cdot H_2O$, $LiNaSO_4$ і $LiKSO_4$, структура і симетрія яких, очевидно, відрізняються від таких у інших сполуках (див. Таблицю 1), то отримаємо $r =$ 0,93 $n(\overline{a}) = a_1 + b_1\overline{a}$, $a_1 \approx 0,955$ і $b_1 \approx 0,069$ Å^{-1} або навіть r=0,99 (якщо точка для Na_2SO_4 не враховувати). Розглядаючи неминучі експериментальні помилки, пов'язані з n, a, b і c, можна зробити висновок, що такі високі рівні кореляції означають строге функціональне співвідношення між показниками заломлення і параметрами ґратки вищезазначених кристалів.

Отже, наш аналіз засвідчує, що показник заломлення $ABSO_4$ кристалів, найближчих за структурою і симетрією, лінійно залежить від параметра ґратки. Більш того, точність цього правила є помітно вищою, ніж для монокристалів рідкоземельного граната на основі галію [31]. Зазначимо, що дослідження [31] належить до ще більш ранньої роботи [31] про взаємозв'язок діелектричної проникності ϵ_{MW} з параметром ґратки, де кореляція ϵ_{MW} щодо $\overline{a}$ порівняно слабка ($r \sim 0,5$, згідно з нашою оцінкою). Оскільки показник заломлення є не чим іншим, як оптично-частотною діелектричною проникністю, то наші дані узгоджуються з результатами [31].

Взаємозв'язок між середнім показником заломлення і середнім іонним радіусом катіонів лужних металів, на відміну від залежності $n(\overline{a})$, дає кореляцію r= 0,82, яка залишається значущою для всіх кристалів $ABSO_4$. Його можна покращити, якщо відкинути точку даних для $Li_2SO_4 \cdot H_2O$, $LiNaSO_4$ і $LiKSO_4$, які найбільш віддалені від лінії інтерполяції. Тоді отримуємо $n(r) = a_2 + b_2 r$ з $a_2 \approx 1,359$, $b_2 \approx 0,110$ Å^{-1} і $r = 0{,}89$. Цікаво, що точка для $\alpha-LiNH_4SO_4$ практично не впливає на якість кореляції.

Щоб краще зрозуміти основні особливості залежностей $n(\overline{a})$ і $n(r)$ і їх відмінності, необхідно нагадати, що параметр ґратки часто тісно пов'язаний з радіусом складових іонів [31]. Кореляція між середнім параметром ґратки і середнім іонним радіусом лужних катіонів кристалів $ABSO_4$ виявляє відхилення, пов'язане з кристалом $LiNH_4SO_4$ α-модифікації ($r = 0,30$). Проте, це цілком природно, тому що $\alpha-LiNH_4SO_4$ і $\beta-LiNH_4SO_4$ мають однаковий середній радіус лужних іонів, але по суті різні ґратки.

Кореляція $\overline{a}(r)$ суттєво покращується ($r = 0,64$) для згаданих кристалів і стає ще вищою, якщо відкинути дані для $Li_2SO_4{\cdot}H_2O$, $LiNaSO_4$ і $LiKSO_4$ ($\overline{a}(r) = a_3 + b_3 r$, з $a_3 \approx 5,90$Å, $b_3 \approx 1,50$ і $r = 0,90$). Тепер легко зрозуміти, чому, на відміну від залежності $n(r)$, лінійна залежність між показником заломлення і параметром ґратки не виконується для всіх кристалів $ABSO_4$. Це є прямим наслідком особливостей залежності $\overline{a}(r)$.

Розглянемо залежність показника заломлення n від елементарного об'єму V_S. Тут істотна кореляція ($r = 0,70$) існує для всіх досліджуваних кристалів групи $ABSO_4$ (див. Табл. 1). Крім того, кореляція помітно покращується, якщо, як і у випадку залежності $n(\overline{a})$, не враховувати дані для кристала $Li_2SO_4{\cdot}$ H_2O і двох оптично одновісних кристалів групи $ABSO_4$. Тоді функціональна залежність $n(V_S)$ стає очевидною ($n(V_S) = a_4 + b_4 V_S$, з $a_4 \approx 1,305$, $b_4 \approx 1,77 \cdot 10^{-3}$ Å^{-3} і $r = 0,93$). Варто звернути увагу на те, що точка для α-$LiNH_4SO_4$ практично не впливає на коефіцієнт кореляції. Під час інтерпретації цих фактів слід мати на увазі, що більший об'єм навколо іонів SO_4^{2-} означає менший ступінь іонності відповідних хімічних зв'язків. Інакше кажучи, можна зробити висновок, що чим менша іонність зв'язків, тим вище показник заломлення.

Хоча кореляція показника заломлення і густини кристалів досить велика ($r =$ 0.59), не можна стверджувати про строгий функціональний зв'язок $n(\rho)$. Це справедливо незалежно від того, включаємо ми або виключаємо дані для кристалів α-$LiNH_4SO_4$, $Li_2SO_4{\cdot}H_2O$, $LiNaSO_4$ і $LiKSO_4$, які дещо відрізняються від інших кристалів групи $ABSO_4$. Відзначимо, що наше початкове припущення про те, що недостатня кореляція $n(\rho)$ відбувається через деяку суперечливість експериментальних і теоретичних даних, виявилося хибним. А саме, дані «змішаної» (як експериментальної, так і розрахункової) і «чистої» (тільки розрахованої) густини дають практично однаковий коефіцієнт r. Цей висновок залишається в силі і для залежностей Лоренца або Лорентца – Лоренца, ($n^2{-}1$) щодо ρ або $(n^2{-}1)/(n^2+2)$ щодо ρ. Це свідчить про те, що причина відносно слабких кореляцій не пов'язана з їх нелінійним характером, який, як відомо, гірше описується коефіцієнтом Пірсона.

Звернемо увагу на те, що наші результати $n(\rho)$ відрізняються від результатів, наведених в [31], де був виявлений чіткий взаємозв'язок між показниками заломлення і густинами силікатних і боросилікатних стекол для дуже широкого інтервалу змін показника заломлення δn. Можна стверджувати, що інтервал δn (отже і нахил $\mathrm{d}n/\mathrm{d}\rho$) для нашої кристалічної групи занадто малий ($\delta n \sim 0,09$ при відносних змінах менше 7%), щоб надійно виявити тенденцію в $n(\rho)$. Це кардинально відрізняється від ситуації, що спостерігається для неорганічних твердих тіл, для яких виявлена чітка функціональна залежність $n(\rho)$ (відносні зміни $\sim$ 20–40% [30, 31]).

Отже, формули Гладстона – Дейла, Лоренца або Лоренца – Лоренца забезпечують практично однакову точність для показників заломлення кристалів $ABSO_4$. Це можна пояснити простими, чисто математичними аргументами: оскільки показник заломлення не дуже сильно відрізняється від одиниці, відносні зміни членів $(n-1)$ чи (n^2-1) є значно більшими порівняно з повільно змінними членами $(n+1)$ чи (n^2+2). Звідси, можна стверджувати, що всі згадані формули описують дані для цієї групи кількісним способом. Ці факти означають, що відмінність в показниках заломлення кристалів α-$LiNH_4SO_4$ і β-$LiNH_4SO_4$ може бути майже повністю інтерпретована в термінах їх густини і середніх атомних мас.

Розглянемо кореляції показника заломлення з феноменологічними параметрами, що входять в (1) і (2). Тут слабкі кореляції, пов'язані з параметрами Зельмеєра λ_0 і B (див. табл. 1), більш-менш зрозумілі: ні положення смуги поглинання, ні сила коливань не вносять значного внеску в показник заломлення. З іншого боку, ми маємо сильну позитивну кореляцію $r = 0,87$ для залежностей $n(R)$ або $n(\alpha)$. Вона стає ще кращою, коли ми обмежуємо наш аналіз тільки оптично двовісними кристалами ($r =$ 0,97). Це свідчить про те, що молярна рефракція є хорошим параметром-кандидатом для прогнозування показника заломлення оптично двовісних кристалів $ABSO_4$. Його додаткова важливість пов'язана з тим, що параметр R можна знайти абсолютно незалежно від самих вимірювань показників заломлення, припускаючи адитивність для парціальних молярних рефракцій складових іонів [17].

Висновки

Отож показано, що існує низка зв'язків між показниками заломлення і структурними параметрами кристалів групи $ABSO_4$, які можна використовувати для прогнозування заломлюючих властивостей нових кристалів зазначеної групи, виходячи з їх структурних особливостей. Зокрема, середній показник заломлення надзвичайно добре корелює з середнім параметром кристалічної ґратки та іонним радіусом катіона у випадку низькосиметричних кристалів $ABSO_4$ з близькими структурами. Показник заломлення також прекрасно корелює з конкретними комбінаціями густини кристалів і середньої атомної маси, які випливають з формул Гладстона–Дейла, Лоренца і Лорентца–Лоренца. Нарешті, середній показник заломлення досить добре корелює з об'ємом елементарної комірки на один атом сірки. Наш кореляційний аналіз демонструє нові можливості підходу простого кореляційного аналізу для цілей матеріалознавства.

Список використаної літератури

1. Ackermann W. Beobachtungen über Pyroelektrizit't in ihrer Abh'ngigkeit von der Temperatur / W. Ackermann // Ann. Phys. – 1915. – Vol. 351. – P. 197–220. doi:10.1002/andp.19153510203.
2. Rao K. Crystal structure transformations of alkali sulphates, nitrates and related substances: thermal hysteresis in reversible transformations / K. Rao, N. Rao // J. Mater. Sci. – 1996. – Vol. 1. – P. 238-248. doi:10.1007/BF00550172.
3. Diosa V. Phase transitions in $LiKSO_4$ between 10 and 750 K / L. Diosa, G. Gonzales-Montero, A. Vargas // Phys. Stat. Sol. (b). – 2007. – Vol. 220. – P. 647-650. doi:10.1002/1521-3951(200007)220:1<647::AID-PSSB647>3.0.CO;2-9.

4. Lima R. A new phase in the $LiRbSO_4$–$LiCsSO_4$ system / R. Lima, J. Sasaki, P. Freire, A. Ayala, I. Guedes, F. Melo, F. Mendes // Journal of Physics Condensed Matter. – 2000. – Vol. 12. – P. 7559-7568. doi:10.1088/0953-8984/12/34/303.
5. Righi A. Electro-optic properties of $LiKSO_4$ and $LiK_{1-x}Rb_xSO_4$ crystals / A. Righi, J. Salvestrini, P. Bourson, R. Moreira, R. Fontana // Appl. Phys. B. – 1998. – Vol. 67. – P. 559-562.
6. El-Muraikhi M. On the preparation of electron sensor using $LiRbSO_4$ samples / M. El-Muraikhi, M. Kassem, M. Gaafar, M. Abdel Gawad, I. Ragab // Phys. Stat. Sol. (a). – 2005. – Vol. 202. – P. 163-169. doi:10.1002/pssa.200406907.
7. Romanyuk M. Inversion of the Sign of Birefringence and its Application in Thermometry / M. Romanyuk, M. Romanyuk // Ferroelectrics. – 2005. – Vol. 317. – P. 57–61. doi:10.1080/00150190590963444.
8. Stadnyk V. Optical and electronic parameters of $RbNH_4SO_4$ crystals / V. Stadnyk, M. Romanyuk, R. Brezvin // Ferroelectrics. – 1997. – Vol. 192. – P. 203-207. doi:10.1080/00150199708216190.
9. Стадник В. Електронна поляризовність фероїків: монографія / В. Стадник, М. Романюк, Р. Брезвін // Львів: Вид-во ЛНУ ім. І. Франка. – 2014. – С. 306.
10. El-Korashy A. Optical studies of $(NH_4)_2SO_4$ single crystal in the paraelectric phase / A. El-Korashy, H. El-Zahed, M. Radwan // J. Phys. Chem. Sol. – 2003. – Vol. 64. – P. 2141-2146. doi:10.1016/S0022-3697(03)00132-X.
11. Брезвін Р. Оптико-електронні параметри фероїків групи сульфатів та цинкатів: монографія / Р. Брезвін, В. Габа, М. Романюк, В. Стадник, // Львів: Ліга-Прес. – 2018. – С. 244.
12. Romanyuk M. Spectral refractometry of the ferroics of triglycine sulfate group, Rochelle salt and potassium sulfate crystals / M. Romanyuk // J. Phys. Stud. – 2006. – Vol. 10. – P. 358-380.
13. Stadnyk V. Temperature and spectral changes in the refractive indices of $LiKSO_4$ crystals under uniaxial pressures / V. Stadnyk, M. Romanyuk, O. Kushnir, R. Brezvin, A. Franiv // International Journal of Modern Physics B. – 2010. – Vol. 24. – P. 6219-6233. doi:10.1142/S0217979210057675.
14. Gaba V. Temperature changes in refractive indices of uniaxially compressed K_2SO_4 crystals / V. Gaba, V. Stadnyk, O. Kushnir, O. Chizh // Opt. Spectrosc. – 2011. – Vol. 110. – P. 967-972. doi:10.1134/S0030400X11060099.
15. Rudysh M. Ionicity and birefringence of */alpha*-$LiNH_4SO_4$ crystals: ab initio DFT study, X-ray spectroscopy measurements / M. Rudysh, M. Brik, O. Khyzhun, A. Fedorchuk, I. Kityk, P. Shchepanskyi, V. Stadnyk, G. Lakshminarayana, R. Brezvin, Z. Bak, M. Piasecki, R. Brezvin // RSC Adv. – 2017. – Vol. 7. – P. 6889–6901. doi:10.1039/C6RA27386F.
16. Shchepanskyi P. Structure and Optical Anisotropy of $K_{1,75}(NH_4)_{0,25}SO_4$ solid solution / P. Shchepanskyi, O. Kushnir, V. Stadnyk, A. Fedorchuk, M. Rudysh, R. Brezvin, P. Demchenko, A. Krymus // Ukr. J. Phys. Opt. – 2017. – Vol. 18. – P. 187–197. doi:10.3116/16091833/18/4/187/2017.
17. Shchepanskyi P. Structure and refractive properties of $LiNaSO_4$ single crystals / P. Shchepanskyi, O. Kushnir, V. Stadnyk, R. Brezvin, A. Fedorchuk // Ukr. J. Phys. Opt. – 2018. – Vol. 19. – P. 141-149. doi:10.3116/16091833/19/3/141/2018.
18. Yariv A. Optical waves in crystals: propagation and control of laser radiation / A. Yariv , P. Yeh // New York: Wiley. – 2003. – P. 604.
19. Bäumer Ch. Determination of the composition of lithium tantalate crystals by zero-birefringence measurements / Ch. Bäumer, D. Berben, K. Buse, H. Hesse, J. Imbrock // Appl. Phys. Lett. – 2003. – Vol. 82. – P. 2248-2250. doi:10.1063/1.1566100.
20. Kushnir O. Optical transmittance of dichroic crystals with 'isotropic point' / O. Kushnir, O. Dzendzelyuk, V. Hrabovskyy, O. Vlokh // Ukr. J. Phys. Opt. – 2004. – Vol. 5. – P. 1-5. doi:10.3116/16091833/5/1/1/2004.
21. Henry C. Coupling of electromagnetic waves in CdS / C. Henry // J. Phys. Rev. – 1966. – Vol. 143. – P. 627-633. doi:10.1103/PhysRev.143.627.
22. Karppinen M. Crystal structure, atomic net charges and electric moments in pyroelectric $LiNaSO_4$ at 296 K / M. Karppinen // Acta Cryst. B. – 2015. – Vol. 71. – P. 334-341. doi:10.1107/S2052520615006836.
23. Rodgers J. Thirteen ways to look at the correlation coefficient / J. Rodgers, W. Nicewander // The American Statistician. – 1988. – Vol. 42. – P. 59-66. doi:10.1080/00031305.1988.10475524.
24. Buda A. Life-time of correlations and its applications / A. Buda, A. Jarynowski // Wydawnictwo Niezalezne. – 2010. – Vol. 1. – P. 5-21.
25. Akselrud L. WinCSD: software package for crystalographic calculations (Version4) / L. Akselrud, Y. Grin // Appl. Cryst. – 2014. – Vol. 47. – P. 803-805. doi:10.1107/S1600576714001058.

26. Emsley J The elements, 2nd ed. / J. Emsley // Oxford: Clarendon Press. – 1991. – P. 264.
27. Jain A. The materials project: A materials genome approach to accelerating materials innovation / A. Jain, S. Ong, G. Hautier, W. Chen, W. Richards, S. Dacek, S. Cholia, D. Gunter, D. Skinner, G. Ceder, K. Persson // APL Materials. – 2013. – Vol. 1. – P. 011002. doi:10.1063/1.4812323.
28. Kimura H. Lattice parameter dependence of refractive index and dielectric constant of Czochralski grown rare-earth garnet single crystals in solid solution / H. Kimura, A. Miyazaki // Japan. J. Appl. Phys. – 2002. – Vol. 41. – P. 5334-5335. doi:10.1143/JJAP.41.5334.
29. Ratheesh R. Vibrational analysis of $Ba_{5-x}Sr_xNb_4O_15$ microwave dielectric ceramic resonators / R. Ratheesh, H. Sreemoolanadhan, M. Sebastian // J. Solid State Chem. – 1997. – Vol. 2-8. – P. 054308. doi:10.1006/jssc.1996.7240.
30. Calculation of the refractive index of glasses. In: Statistical Calculation and Development of Glass Properties. Retrieved from :https://www.glassproperties.com/refractive_index.
31. Maj S. On the relationship between refractive index and density for SiO_2 polymorphs / S. Maj // Phys. Chem. Miner. – 1984. – Vol. 10. – P. 133-136. doi:10.1007/BF00309648.

References

1. W. Ackermann, Ann. Phys. **351**, 197–220 (1915).
2. K. Rao, N. Rao, J. Mater. Sci. **1**, 238-248 (1996).
3. L. Diosa, G. Gonzales-Montero, A. Vargas, Phys. Stat. Sol. (b). **220**, 647-650 (2007).
4. R. Lima, J. Sasaki, P. Freire, A. Ayala, I. Guedes, F. Melo, F. Mendes, Journal of Physics Condensed Matter. **12**, 7559-7568 (2000).
5. A. Righi, J. Salvestrini, P. Bourson, R. Moreira, R. Fontana, Appl. Phys. B. **67**, 559-562 (1998).
6. M. El-Muraikhi, M. Kassem, M. Gaafar, M. Abdel Gawad, I. Ragab, Phys. Stat. Sol. (a). **202**, 163-169 (2005).
7. M. Romanyuk, M. Romanyuk, Ferroelectrics. **317**, 57–61 (2005).
8. V. Stadnyk, M. Romanyuk, R. Brezvin, Ferroelectrics. **192**, 203-207 (1997).
9. V. Stadnyk, Електронна поляризовність фероїків (Ivan Franko LNU, 2014). Lviv.
10. A. El-Korashy, H. El-Zahed, M. Radwan, J. Appl. Phys. **64**, 2141-2146 (2003).
11. R. Brezvin, Оптико-електронні параметри фероїків групи сульфатів та цинкатів (Liga-Press, 2018). Lviv.
12. M. Romanyuk, J. Phys. Stud. **10**, 358-380 (2006).
13. V. Stadnyk, M. Romanyuk, O. Kushnir, R. Brezvin, A. Franiv, International Journal of Modern Physics B.**24**, 6219-6233 (2010).
14. V. Gaba, V. Stadnyk, O. Kushnir, O. Chizh, Opt. Spectrosc. **110**, 967-972 (2011).
15. M. Rudysh, M. Brik, O. Khyzhun, A. Fedorchuk, I. Kityk, P. Shchepanskyi, V. Stadnyk, G. Lakshminarayana, R. Brezvin, Z. Bak, M. Piasecki, R. Brezvin, RSC Adv. **7**, 6889–6901 (2017).
16. P. Shchepanskyi, O. Kushnir, V. Stadnyk, A. Fedorchuk, M. Rudysh, R. Brezvin, P. Demchenko, A. Krymus, Ukr. J. Phys. Opt. **18**, 187–197 (2017).
17. P. Shchepanskyi, O. Kushnir, V. Stadnyk, R. Brezvin, A. Fedorchuk, Ukr. J. Phys. Opt. **19**, 141-149 (2018).
18. Z. Yariv and P. Yeh, Optical waves in crystals: propagation and control (Wiley, NY, 2003).
19. Ch. Bäumer, D. Berben, K. Buse, H. Hesse, J. Imbrock, Appl. Phys. Lett. **82**, 2248-2250 (2003).
20. O. Kushnir, O. Dzendzelyuk, V. Hrabovskyy, O. Vlokh, Ukr. J. Phys. Opt. Phys. **5**, 1-5 (2004).
21. C. Henry, J. Appl. Phys. **143**, 627-633 (1966).
22. M. Karppinen, Acta Cryst. B. **71**, 334-341 (2015).
23. J. Rodgers, W. Nicewander, The American Statistician. **42**, 59-66 (1988).
24. A. Buda, A. Jarynowski, Wydawnictwo Niezalezne. **1**, 5-21 (2010).
25. L. Akselrud, Y. Grin, Appl. Cryst. **47**, 803-805 (2014).
26. J. Emsley, Oxford: Clarendon Press. 264 (1991).
27. A. Jain, S. Ong, G. Hautier, W. Chen, W. Richards, S. Dacek, S. Cholia, D. Gunter, D. Skinner, G. Ceder, K. Persson, APL Materials. **1**, 011002 (2013).
28. H. Kimura, A. Miyazaki, Japan. J. Appl. Phys. **41**, 5334-5335 (2002).
29. R. Ratheesh, H. Sreemoolanadhan, M. Sebastian, J. Solid State Chem. **2-8**, 054308 (1997).
30. Calculation of the refractive index of glasses. In: Statistical Calculation and Development of Glass Properties. Retrieved from :https://www.glassproperties.com/refractive_index.
31. S. Maj, Phys. Chem. Miner. **10**, 133-136 (1984).

Стаття надійшла до редакції 25.09.2019
прийнята до друку 15.10.2019

Analysis of correlations among the structural and refractive parameters of $ABSO_4$ crystals

P. Shchepanskyi[1], M. Rudysh[1], R. Matviiv[1], V. Stadnyk[1], R. Brezvin[1], O. Kushnir[1], L. Karpliuk[1]

[1] Ivan Franko National University of Lviv
Dragomanova St., 19, 79005 Lviv, Ukraine
e-mail: vasylstadnyk@ukr.net

The links among refractive and structural characteristics of $ABSO_4$ crystals are analyzed. Several relationships are found that manifest fair correlation coefficients. We are mainly interested in the correlations that involve two parameters only (n and $\overline{a}$, n and E_g^{calc}, etc). The average refractive index n is compared with the following parameters: the average lattice parameter $\overline{a}$; the average ionic radius r of the alkali cations; the lattice-cell volume per one sulfur atom V_S; the density ρ of a crystal; three different combinations of ρ and the average atomic mass M of a crystal; the effective position λ_0 of ultraviolet absorption band and the parameter B of the ultraviolet oscillator averaged over x, y and z; the parameters R and α averaged in the same manner as λ_0 and B (note that R and α are dependent and proportional to each other). Standard correlation analysis was used to verify possible predictive relationships between the variables involved, and a Pearson coefficient r for the linear correlation to determine the degree of interdependence of those variables. For the case of low-symmetry $ABSO_4$ crystals, we report on extremely high correlations of average refractive index with average lattice cell parameter and ionic radius of alkali cation. Moreover, the refractive index correlates perfectly with specific combinations of crystal density and average atomic mass, which have earlier been suggested theoretically. Besides, we obtain a good correlation of the refractive index with unit cell volume per one sulfur atom. The refractive index shows weak correlations with the Sellmeier parameters λ_0 and B but on the other hand, we have a strong positive correlation for the $n(R)$ or $n(\alpha)$ dependences. Our correlation analysis demonstrates a number of practical resources for forecasting the refractive properties of new $ABSO_4$ crystals, basing on their structure.

Key words: crystals, crystalline structure, ionic radius, refractive indices

Кореляционный анализ между структурными и рефрактивными параметрами кристаллов групи $ABSO_4$

П. Щепанский[1] М. Рудиш[1], Р. Матвиив[1], В. Стадник[1], Р. Брезвин[1], О. Кушнир[1], Л. Карплюк[1]

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

Проанализирована связь между показателями преломления и структурными параметрами кристаллов группы $ABSO_4$. Предложено соотношение, устанавливающие хорошую корреляцию. В случае низкосимметричных кристаллов $ABSO_4$ обнаружено чрезвычайно высокую корреляцию усредненного показателя преломления с усредненным параметром кристаллической решетки и ионным радиусом катиона щелочного элемента. Кроме того, показатель преломления хорошо коррелирует с конкретными комбинациями плотности кристалла и средней атомной массы. Получено хорошую корреляцию показателя преломления с единичным объемом ячейки на один атом серы. Предложенный корреляционный анализ показывает ряд практических возможностей для прогнозирования рефрактивных свойств новых кристаллов $ABSO_4$, основываясь на их структуре.

Ключевые слова: кристаллы, кристаллическая структура, ионный радиус, показатели преломления