

КРИСТАЛООПТИЧНІ ПАРАМЕТРИ ОДНОВІСНО ЗАТИСНУТИХ КРИСТАЛІВ LiNaSO_4

П. Щепанський, В. Стадник, М. Рудиш, І. Матвіїшин

*Львівський національний університет імені Івана Франка,
вул. Драгоманова, 19, 79005 Львів, Україна*
vasylstadnyk@ukr.net, pavloshchepanskyi@gmail.com

В роботі синтезовано кристал LiNaSO_4 та проведено спектральні дослідження його двопронезаломлення Δn_i . Показано, що висока оптична анізотропія дослідженого кристала може бути пов'язана з асиметрією, виявленою у другому координаційному оточенні його структури. Досліджено поведінку оптичного двопронезаломлення кристалів LiNaSO_4 в умовах одновісних тисків вздовж головних кристалофізичних напрямків та встановлено, що одновісний тиск уздовж взаємно перпендикулярних напрямків призводить до змін двопронезаломлення, різних за величиною і знаком. Дисперсійний ефект двопронезаломлення послаблюється під впливом напруження $\sigma \perp z$ та посилюється в протилежному випадку $\sigma \parallel z$. Встановлено, що теоретично розраховані двопронезаломлення відрізняються від експериментальних середніх значень Δn_i у межах 8%, і добре відтворюють характер їх дисперсійних змін.

Ключові слова: кристал, двопронезаломлення, одновісний тиск, п'зооптичні коефіцієнти, показник заломлення.

1. Вступ

За кімнатної температури кристала LiNaSO_4 (ЛНС) належать до тригональної сингонії зі симетрією просторової групи $P31c$ і шістьма формульними одиницями на елементарну комірку. Параметри ґратки $a = 7,6310 \text{ \AA}$ і $c = 9,8600 \text{ \AA}$ [1-3]. Елементарна комірка має форму правої призми, вершини і центри ребер якої орієнтовані вздовж осей c , зайняті атомами сірки. Кожен іон S^{6+} оточений чотирма іонами O^{2-} , які утворюють правильні тетраедри. Середня відстань $\text{S} - \text{O}$ у ЛНС дорівнює $1,469 \text{ \AA}$.

Пізніше структурні параметри кристала ЛАС були уточнені: об'єм елементарної комірки дорівнює $497,09 (5) \text{ \AA}^3$, параметри комірки дорівнюють $a = 7,6299(2) \text{ \AA}$ і $c = 9,8597(2) \text{ \AA}$. Стандартні структурно-різницеві коефіцієнти дорівнюють відповідно $R_1 = 0,0424$, $R_p = 0,0674$, $R_{wp} = 0,0924$ і $R_{exp} = 0,0461$.

Кристалічну структуру кристалів ЛНС можна розглядати як укладання аніонних тетраедрів $[\text{SO}_4]^{2-}$ та атомів катіонів [4]. На рис. 3.6 (а, б, в) представлено ДКО аніонів, утворених навколо трьох різних атомів сірки (позначення S1, S2 і S3) у структурі ЛНС. Для аніонів, пов'язаних з атомами S1 і S2, ДКО має вигляд дефектних гексагональних аналогів куботаедрів, тоді як для аніонів, які відповідають атомам S3 – деформованої гексагональної призми з додатковими аніонами, розташованими проти базисних граней. Атоми Li та Na займають відповідно тетраедричні та октаедричні порожнини в межах оточення [5].

Структурні одиниці ЛНС розташовані щільно, що є особливістю іонного типу зв'язку. Інша особливість переважання іонності зв'язків у цих кристалах – це високосиметричний характер ДКО аніонів у вигляді гексагонального аналога кубооктаедра.

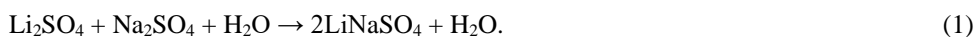
Незважаючи на загальні ознаки іонності, у зв'язках ЛНС можна помітити більш виражену ковалентну складову, порівняно зі структурою $K_{1,75}(NH_4)_{0,25}SO_4$ [6]. Це пов'язано з недосконалотями, які наявні в другому аніонному оточенні ЛНС. Ці недосконалоті, які передбачають нижчу симетрію локального оточення аніонів у ЛНС, значно легше виявити, якщо порівнювати ДКО аніонів $(SO_4)^{2-}$ з відповідним для $LiKSO_4$. Більше того, всі атоми сірки в $LiKSO_4$ структурно еквівалентні і мають таке ж координаційне оточення. Інша відмінність ДКО $LiKSO_4$ полягає в визначеній орієнтації тетраєдрів $(SO_4)^{2-}$, яка відсутня в ЛНС. Ми передбачаємо, що ці істотні структурні відмінності та, зокрема, зниження локальної симетрії і більша структурна анізотропія ЛНС, порівняно з $LiKSO_4$, повинні призводити до істотних відмінностей у оптичних властивостях цих кристалів.

В діапазоні температур 788-888 К, ЛНС володіє дуже високою іонною провідністю ($0,92 \text{ Ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$ при 823 К [61]); трохи нижче точки плавлення (888 К) провідність становить $1,35 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ і вона збільшується приблизно на 10%, коли сіль розплавляється. Нижче ФП до β -модифікації іонна провідність різко зменшується щонайменше на два порядки: $0,0010 \text{ Ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$ при 773 К [7-9].

Раніше дослідження дисперсії показників заломлення для кристалів ЛНС показало, що для них виконується співвідношення $n_x = n_y \neq n_z$ і $n_z > n_{x,y}$ у всій досліджуваній ділянці спектра (450–750 нм), що підтверджує дані одновісність та оптичну додатність кристалу ЛНС [10]. Спектральні зміни звичайного та незвичайного показників заломлення є майже однаковими і дорівнюють $-5,5 \cdot 10^{-5}$ і $-2,5 \cdot 10^{-5}$ для 450 і 750 нм, відповідно.

2. Методика дослідження

Кристали $LiNaSO_4$ отримано при змішуванні солей-реагентів у еквімолярному співвідношенні за схемою:



Для забезпечення максимальної якості отриманих кристалів попередньо проведено кількарзову перекристалізацію сполук. Температура вирощування становила 323 К і контролювалась термостатом з точністю 0,5 К.

Основою установки для вирощування кристалів тут слугує скляний корпус (посушина), заповнений теплоносієм, який нагрівається за допомогою трубчастого електронагрівника (ТЕН). Система керування і стабілізації температури у кристалізаторі побудована на базі мікроконтролерної схеми Atmega 8 на апаратній обчислювальній платформі для конструювання Arduino UNO. Вимірювання температури здійснювалось цифровим датчиком DS18B20 у гідроізолюваному корпусі, який використовує інтерфейс 1 – Wire.

Оптично однорідні кристали ЛНС виростили у вигляді трикутних призм, об'ємом приблизно $1-3 \text{ см}^3$ упродовж 40–50 діб. Середня швидкість росту становила $0,1 \pm 0,04 \text{ мм/добу}$.

Двопроменезаломлення досліджували спектральним методом, в основі якого є система на базі схрещених поляризаторів, між якими розміщений зразок в діагональному положенні та нормально до падаючого паралельного пучка світла. Пропускання такої системи описується співвідношенням:

$$I = aI_0 \sin^2 \left(\frac{\pi(n_i - n_j)d}{\lambda} \right), \quad (2)$$

де I_0 і I – інтенсивності вхідного і вихідного пучків; λ – довжина хвилі; $n_i - n_j$ – величина двопронезаломлення.

Описана система забезпечує виникнення у фокальній площині встановленого перед вхідною щілиною реєструючого пристрою – спектрографа – інтерференційної картини [11, 12], яка виникає внаслідок розкладання в спектр білого світла вищого порядку. Екстремуми інтерференції задовольняють наступне співвідношення:

$$\Delta = \Delta nd = k\lambda, \quad (3)$$

де Δ – різниця ходу променів, Δn – двопронезаломлення, k – порядок інтерференційного екстремуму, λ – довжина світлової хвилі, d – товщина зразка. Зі зміною температури положення інтерференційних екстремумів зміщується по спектру, а двопронезаломлення кристала визначається виразом:

$$\Delta n(\lambda, T) = \frac{k\lambda}{d(T)}. \quad (4)$$

Реєструючим пристроєм слугує дифракційний спектрограф ДФС-8, який забезпечує просторове розділення екстремумів різних порядків, усуває їх розмиття і тим самим дає можливість незалежної їх реєстрації.

При одновісному стисканні зразка за допомогою спеціального пристосування, спостерігається спектральне зміщення інтерференційних смуг, що відповідає зміні двопронезаломлення. Баричні зміна Δn_i при цьому будуть визначатися співвідношенням:

$$\Delta n_i(\lambda, \sigma_i) = k \cdot \lambda / d(\sigma) \quad (5)$$

Вимірювання проводилися до тиску $\sigma_i \sim 200$ бар. Точність вимірювання двопронезаломлення складала $\delta \Delta n_i = \pm 2 \cdot 10^{-5}$.

3. Результати дослідження та обговорення

На рис. 1 показані спектральні залежності двопронезаломлення, виміряні для кристала ЛНС за кімнатної температури. Тут центральна лінія відображає механічно вільний зразок, а верхня та нижня – зразки, навантажені одновісними тисками паралельно і перпендикулярно до оптичної осі. Подібно до LiKSO_4 , дисперсія $\Delta n(\lambda)$ в ЛНС є додатною ($d(\Delta n)/d\lambda > 0$). Вона змінюється незначно в видимому діапазоні ($d(\Delta n)/d\lambda = 1,9 \cdot 10^{-6}$ для 400 нм, $1,2 \cdot 10^{-6}$ для 750 нм і $1,3 \cdot 10^{-6}$ в середньому). Варто зазначити, що ЛНС виявляє доволі високу оптичну анізотропію як для кристалів групи ABSO_4 , лише $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ та $\beta\text{-LiNH}_4\text{SO}_4$ володіють ще більшою анізотропією [13, 14].

З метою порівняння загальних анізотропних характеристик кристалів обчислено середнє двопронезаломлення $\overline{\Delta n} = (|\Delta n_x| + |\Delta n_y| + |\Delta n_z|) / 3$ для ЛНС, $\text{K}_{1,75}(\text{NH}_4)_{0,25}\text{SO}_4$ та LiKSO_4 при 500 нм (див. дані [5, 14, 15]). Параметр $\overline{\Delta n}$ для ЛНС ($4,3 \cdot 10^{-3}$) лише трохи більший, ніж для $\text{K}_{1,75}(\text{NH}_4)_{0,25}\text{SO}_4$ ($2,8 \cdot 10^{-3}$) і більш ніж на порядок більший, ніж для LiKSO_4 ($0,4 \cdot 10^{-3}$). Ми вважаємо, що велика різниця в оптичному двопронезаломленні структурно дуже близьких LiNaSO_4 та LiKSO_4 є наслідком різних структурних анізотропій, зокрема їх істотно відмінних ДКО аніона.

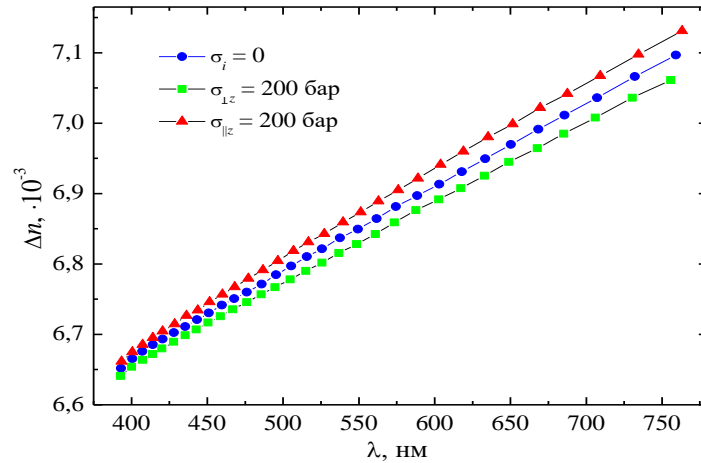


Рис. 1. Дисперсії двопронезаломлення $\Delta n(\lambda)$, отримані при різних одновісних напруженнях для кристала LiNaSO_4 за кімнатної температури

З іншого боку, відмінність двопронезаломлення LiNaSO_4 , $\text{K}_{1,75}(\text{NH}_4)_{0,25}\text{SO}_4$ та LiKSO_4 не може бути напряму пов'язана з анізотропіями в їх параметрах ґратки. Встановлено, що середні анізотропні відмінності Δa ($\Delta a = (|a - b| + |a - c| + |b - c|) / 3$) параметрів ґратки для трьох кристалів взагалі не корелюють з відповідними значеннями $\overline{\Delta n}$. Важливим також є те, що припущення, яке співвідносить оптичну анізотропію та анізотропію ширини забороненої зони, також не справджується, про що можна судити з встановленої антикореляції параметрів $\overline{\Delta n}$ та параметрів ΔE_g .

З аналізу анізотропії кристала ЛНС можна відзначити, що внаслідок доволі великого абсолютного значення двопронезаломлення, ймовірність існування оптично ізотропного стану в кристалі є дуже низькою, принаймні за нормальних умов.

На рис. 2 наведено баричні залежності двопронезаломлення. Бачимо, що одновісні тиски, спрямовані паралельно та перпендикулярно до осі z кристала ЛНС, приводять до змін двопронезаломлення, які практично однакові за величиною, але протилежні за знаками. Варто відзначити, що збільшення (або зменшення) оптичної анізотропії, що спостерігається під дією механічного тиску, прикладеному паралельно (або перпендикулярно) до оптичної осі, також є характерним для одновісних кристалів LiKSO_4 [16]. Дисперсійний ефект у відповідній кривій $\Delta n(\lambda)$ для ЛНС послаблюється під впливом напруження $\sigma \perp z$ та посилюється в протилежному випадку $\sigma \parallel z$ (табл. 1).

З рис. 2 бачимо, що баричні залежності двопронезаломлення $\Delta n(\sigma)$ практично лінійні. Порівняння з кристалами $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ [13] та RbKSO_4 [17] показує, що двопронезаломлення ЛНС майже на порядок менш чутливі до механічних тисків.

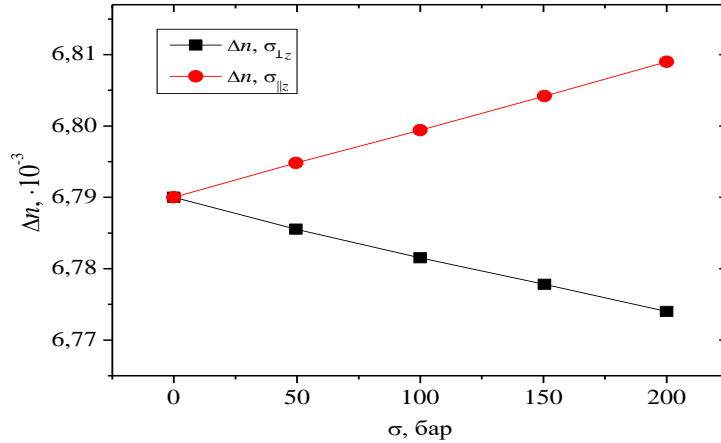


Рис. 2. Барична залежність двоприменезаломлення LiNaSO₄ Δn(σ) для різних напрямків тиску, встановлена для довжині хвилі λ = 500 нм за кімнатної температури.

Таблиця 1
 Характеристики баричних змін дисперсії двоприменезаломлення Δn(λ) для кристала LiNaSO₄ за температури T = 294 К

Довжина хвилі λ, нм	Напрямок поширення Світла i	-d(Δn)/dλ, 10 ⁻⁶ нм ⁻¹ (σ _i = 200 бар)			
		σ _m = 0	σ _x	σ _y	σ _z
400	x	1,70	-	1,56	1,72
	y		1,56	-	
550	x	1,12	-	1,11	1,27
	y		1,11	-	
750	x	1,14	-	1,02	1,16
	y		1,02	-	

В загальному випадку індукована механічною напругою різниця ходу в кристалі визначається як індукованим двоприменезаломленням $\delta\Delta n_k$, так і індукованою деформацією зразка δd_k , у напрямку його просвічування:

$$\delta(\Delta n_k d_k) = \delta\Delta n_k d_k + \Delta n_k \delta d_k + \delta\Delta n_k \delta d_k, \quad (6)$$

де Δn_k і d_k – двоприменезаломлення і товщина зразка у напрямку просвічування. Враховуючи, що $\delta d_k = d_k S_{km} \sigma_m$, а $\delta\Delta n_k d_k$ є достатньо мала величина (S_{km} – коефіцієнт пружної податливості), рівняння (6) запишемо:

$$\delta(\Delta n_k d_k) = \delta\Delta n_k d_k + \Delta n_k d_k S_{km} \sigma_m. \quad (7)$$

Враховуючи зміну розмірів зразка $\delta\Delta n_k$, з (6) отримаємо:

$$\pi_{im}^* = 2 \frac{\delta(\Delta n_i d_i)}{\sigma_m d_i} - 2 \Delta n_i S_{im} \quad (8)$$

Введемо наступне позначення:

$$\pi_{im}^0 = 2 \frac{\delta(\Delta n_i d_i)}{\sigma_m d_i} \quad (9)$$

Саме цей ПОК вимірюється на практиці. Для визначення п'єзооптичного коефіцієнта π_{im}^* , що визначає індуковану зміну двопронезаломлення, необхідно, згідно з (8), мати числові значення коефіцієнтів пружності S_{im} .

Для вимірювання ПОК використано поляризаційно-оптичний метод, який оснований на інтерференції променів світла, що пройшли через систему поляризатор-кристал-аналізатор [12]. При дії механічного навантаження σ_m відбувається зміщення інтерференційних екстремумів, яке спостерігають у фокальній площині спектрального приладу (спектрограф ДФС-8).

На рис. 3 наведено дисперсію ПОК для кристала ЛНС.

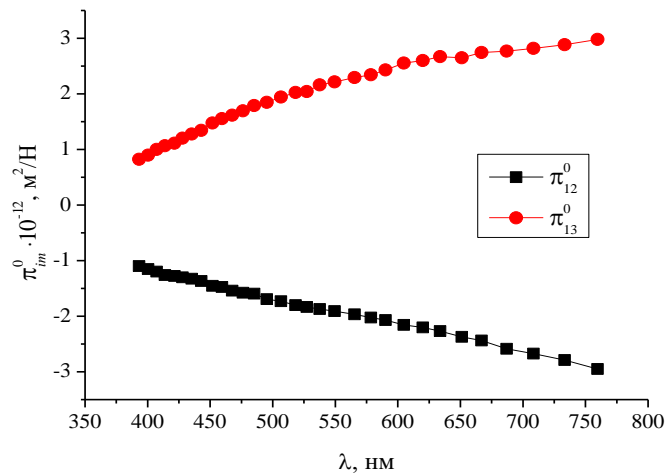


Рис. 3. Спектральні залежності комбінованих п'єзооптичних коефіцієнтів кристалів ЛНС за кімнатної температури

Бачимо, що за кімнатної температури коефіцієнти π_{im}^0 характеризуються незначною дисперсійною залежністю, при цьому дисперсія π_{13}^0 є від'ємною, а π_{12}^0 – додатною. Дисперсійна зміна комбінованої ПОК π_{13}^0 становить $12,9 \cdot 10^{-15}$ для 400 нм та $2,2 \cdot 10^{-15}$ для 700, а π_{12}^0 – $-7,1 \cdot 10^{-15}$ та $-4,8 \cdot 10^{-15}$ для 400 і 700 нм, відповідно.

Різні знаки і спектральні зміни π_{im}^0 вказують на те, що вплив одновісного механічного тиску вздовж кристалофізичних осей $x = y$ і z призводить до різного характеру змін індукованого двопронезаломлення кристала.

За своїм характером дисперсійні зміни ПОК π_{12}^0 і π_{13}^0 кристала ЛНС є подібними до

відповідних для кристала $\alpha\text{-LiNH}_4\text{SO}_4$ [18], однак самі коефіцієнти сильно різняться за значенням: усереднене значення $\pi_{12}^0 = 5,6$ Бр для $\alpha\text{-LiNH}_4\text{SO}_4$, тоді як для ЛНС $\pi_{12}^0 = -2,1$ Бр, $\pi_{13}^0 = -5,8$ Бр для $\alpha\text{-LiNH}_4\text{SO}_4$ і $\pi_{13}^0 = 2,2$ Бр для ЛНС.

З розрахованих спектрів дійсної та уявної частин діелектричної функції отримано спектральну залежність показників заломлення та коефіцієнта екстинкції. Розраховані дисперсії показників заломлення кристала LiNaSO_4 для видимої ділянки спектра представлені на рис. 4. Бачимо, що показники заломлення задовольняють співвідношенню $n_z > n_{x,y}$ для усього наведеного діапазону довжин хвиль. Порядок отриманих кривих збігається з визначеними експериментально [6].

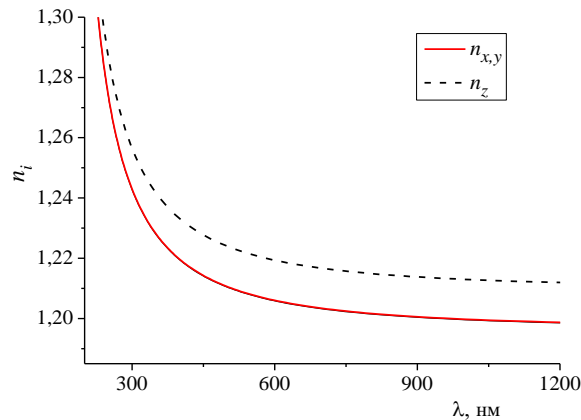


Рис. 4. Теоретично розрахована дисперсія показників заломлення кристала LiNaSO_4

Теоретично отримані значення показників заломлення є нижчими (в межах 8%) від експериментальних. Таке відхилення може бути спричинене від'ємним внеском інфрачервоного поглинання в кристалі, яке не враховується в програмі CASTEP.

Варто відзначити однак, що з розрахунків отримано дуже хороше відтворення дисперсійних змін показників заломлення. Так для залежностей $n_{x,y}(\lambda)$ та $n_z(\lambda)$ величини $d(\Delta n_i)/d\lambda$ є практично однаковими і становлять $-8,8 \cdot 10^{-5} \text{ nm}^{-1}$ (450 нм) і $-1,7 \cdot 10^{-5} \text{ nm}^{-1}$ (750 нм) для розрахованих кривих та $-5,5 \cdot 10^{-5} \text{ nm}^{-1}$ (450 нм) і $-2,5 \cdot 10^{-5} \text{ nm}^{-1}$ (750 нм) для визначених експериментально.

Таким чином, в роботі синтезовано кристал LiNaSO_4 та проведено спектральні дослідження його двоприменезаломлення Δn_i . З'ясовано, що катіонна заміна $\text{K}^+ \rightarrow \text{Na}^+$ ($\text{LiKSO}_4 \rightarrow \text{LiNaSO}_4$) в системі ABSO_4 значно збільшує показники заломлення та Δn_i (більше ніж на порядок) порівняно зі замінами $\text{K}^+ \rightarrow \text{Rb}^+$ і $\text{K}^+ \rightarrow (\text{NH}_4)^+$. Показано, що висока оптична анізотропія кристала ЛНС може бути пов'язана з асиметрією, виявленою у ДКО його структури.

Досліджено поведінку оптичного двоприменезаломлення кристалів LiNaSO_4 в умовах одновісних тисків вздовж головних кристалофізичних напрямків та встановлено, що одновісний тиск уздовж взаємно перпендикулярних напрямків призводить до змін двоприменезаломлення, різних за величиною і знаком. Дисперсійний ефект двоприменезаломлення послаблюється під впливом напруження $\sigma \perp z$ та посилюється в протилежному випадку $\sigma \parallel z$.

Проведено першопринципні розрахунки електронних та оптичних властивостей кристалів LiNaSO_4 . Встановлено, що теоретично розраховані значення показників заломлення відрізняються від експериментальних середніх значень n_i у межах 8% (ЛНС), і добре відтворюють характер їх дисперсійних змін.

Список використаних джерел

- [1] *Freiheit H. C.* The trigonal-to-cubic phase transition in LiNaSO_4 : An X-ray and calorimetric study / H. C. Freiheit, H. Kroll, A. Putnis // *J. Kristallogr.* – 1998. – Vol. 213. – P. 575.
- [2] *Shakhovoy R.* Propriétés structurales et dynamiques des sulfates d'alcalins / R. Shakhovoy // *Université d'Orléans.* – 2015. – Vol. 4. – P. 186.
- [3] *Forland T.* The Structure of the High Temperature Modification of Lithium Sulfate / T. Forland, J. Krogh-Moe // *Acta Chemica Scandinavica.* – 1958. – Vol. 11. – P. 224.
- [4] *Щепанський П.* Рефрактивні параметри кристалів $\text{K}_{1.75}(\text{NH}_4)_{0.25}\text{SO}_4$ / П. Щепанський, В. Стадник, Р. Брезвін, М. Рудиш // *Вісн. Львів. ун-ту. Сер. фіз.* – 2016. – Вип. 52. – С. 108–115.
- [5] *Shchepanskyi P.A.* Structure and optical anisotropy of $\text{K}_{1.75}(\text{NH}_4)_{0.25}\text{SO}_4$ solid solution / P. A. Shchepanskyi, O. S. Kushnir, V. Yo. Stadnyk [et al.] // *Ukr. J. Phys. Opt.* – 2017. – Vol. 18, № 4. – P. 187–196.
- [6] *Shchepanskyi P.A.* Structure and refractive properties of LiNaSO_4 single crystals / P. A. Shchepanskyi, O. S. Kushnir, V. Yo. Stadnyk [et al.] // *Ukr. J. Phys. Opt.* – 2018. – Vol. 19, № 3. – P. 141–149.
- [7] *Polishcuk A. F.* Nuclear magnetic resonance study of sulfate reorientations in LiNaSO_4 / A.F. Polishcuk, T.M. Shurzhal // *Electrokhimiya.* – 1979. – Vol. 9. – P. 838.
- [8] *Singh K.* Electrical conductivity of binary sulphates of lithium sulphate / K. Singh, V. K. Deshpande // *Solid State Ionics.* – 1984. – Vol. 13. – P. 157–164.
- [9] *Pina C. M.* Hartman–Perdok analysis of crystal morphology and interface topology of $\beta\text{-LiNaSO}_4$ / C. M. Pina, C. F. Woensdregt // *J. Cryst.* – 2001. – Vol. 233. – P. 355–366.
- [10] *Karppinen M.* Crystal structure, atomic net charges and electric moments in pyroelectric LiNaSO_4 at 296 K / M. Karppinen // *Acta Cryst.* – 2015. – B. 71. – P. 334–341.
- [11] *Романюк М.О.* Оптика / М.О. Романюк, А.С. Крочук, І.П. Пашук. – Львів: ЛНУ імені Івана Франка, 2012. – 564 с.
- [12] *Романюк М.О.* Практикум з кристалооптики і кристалофізики / М.О. Романюк. – Львів: ЛНУ імені Івана Франка, 2012. – 362 с.
- [13] *Stadnyk V.Y.* Birefringence of $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ crystals under the action of uniaxial pressures / V.Y. Stadnyk, M. O. Romanyuk, M. R. Tuzyak, V. Y. Kurlyak, V. M. Gaba // *Crystallography Reports.* – 2008. – Vol. 53. – P. 1039–1043.
- [14] *Rudysh M.Ya.* Ab initio calculations of the electronic structure and specific optical features of $\beta\text{-LiNH}_4\text{SO}_4$ single crystals / M.Ya. Rudysh, M.G. Brik, V.Yo. Stadnyk, [et al.] // *Physica B: Physics of Condensed Matter.* – 2018. – Vol. 528. – P. 37–46.
- [15] *Stadnyk V.Yo.* Behaviour of isotropic point in LiKSO_4 / V.Yo. Stadnyk, N.A Romanyuk, V.F. Vachulovych // *Acta Polonica Physica.* – 1993. – Vol. 83. – P. 469–475.
- [16] *Stadnyk V. Y.* Temperature and baric changes in the refractive indices of LiKSO_4 crystals / V.I Stadnyk, O.S. Kushnir, R.S. Brezvin, V.M. Gaba // *Optics and Spectroscopy.* – 2009. – Vol. 106. – P. 614–620.

- [17] *Stadnyk V.Y.* Birefringence of $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ crystals under the action of uniaxial pressures / V.Y. Stadnyk, M. O. Romanyuk, M. R. Tuzyak, V. Y. Kurlyak, V. M. Gaba // Crystallography Reports. – 2008. – Vol. 53. – P. 1039–1043.
- [18] *Stadnyk V.Yo.* Piezo-optic properties of LiNH_4SO_4 crystals / V.Yo. Stadnyk, R.S. Brezvin, M.Ya. Rudish, [et al.] // Crystallography Reports. – 2015. – Vol. 60, № 3. – P. 388–392.

CRYSTAL OPTICAL PARAMETERS OF UNIAXIALLY COMPRESSED LiNaSO_4 CRYSTALS

P. Shchepanskyi, V. Stadnyk, M. Rudysh, I. Matviishyn

*Ivan Franko National University of Lviv,
19 Drahomanova St., 79005 Lviv, Ukraine*

vasylstadnyk@ukr.net, pavloshchepanskyi@gmail.com

In the work, a LiNaSO_4 crystal was synthesized and spectral study of its birefringence Δn_i was carried out. It was found that the cation substitution of potassium with sodium ($\text{LiKSO}_4 \rightarrow \text{LiNaSO}_4$) in the LiBSO_4 system significantly increases the refractive index and birefringence (by more than an order of magnitude) compared to the substitutions $\text{K}^+ \rightarrow \text{Rb}^+$ and $\text{K}^+ \rightarrow (\text{NH}_4)^+$. It is shown that the high optical anisotropy of the lithium sodium sulfate crystal can be related to the asymmetry of the second coordination environment of anions in its structure.

First-principles calculations of the electronic and optical properties of LiNaSO_4 crystals were performed. From the calculated spectra of the real and imaginary parts of the dielectric function, the spectral dependence of the refractive indices and the extinction coefficients were obtained. The calculated dispersions of the refractive indices of the LiNaSO_4 crystal for the visible part of the spectrum satisfy the ratio $n_z > n_{x,y}$. The order of the obtained curves coincides with those determined experimentally. The theoretically obtained values of refractive indices are lower (within 8%) than the experimental ones. Such a deviation can be caused by the negative contribution of infrared absorption in the crystal, which is not taken into account in the CASTEP code. It is worth noting, however, that a very good reproduction of the dispersion changes of the refractive indices was obtained from the calculations. Here, the values of $d(\Delta n_i)/d\lambda$ for $n_{x,y}(\lambda)$ and $n_z(\lambda)$ dependences are practically the same with the maximum deviation of $3.3 \cdot 10^{-5} \text{ nm}^{-1}$ from those determined experimentally.

The behavior of optical birefringence of LiNaSO_4 crystals was studied under conditions of uniaxial pressures applied along the main crystal physical directions. The uniaxial pressure applied along mutually perpendicular directions was found to lead to changes in birefringence, different in magnitude and sign. Dispersion effect of birefringence weakens under the influence of stress $\sigma \perp z$ and strengthens in the opposite case of $\sigma \parallel z$.

Keywords: crystal, birefringence, uniaxial pressure, piezo-optical coefficients, refractive index.

Стаття надійшла до редакції 06.10.2022.

Прийнята до друку 11.09.2022.