

ІЗОТРОПНІ ТОЧКИ В ДОМІШКОВИХ КРИСТАЛАХ СУЛЬФАТУ КАЛІЮ

В. Стадник, П. Щепанський, І. Матвіїшин, О. Штука

*Львівський національний університет імені Івана Франка,
вул. Кирила і Мефодія, 8, 79005 Львів, Україна*

vasylstadnyk@ukr.net

В роботі досліджені температурні, спектральні і баричні залежності двоприменезаломлення Δn_i кристалів сульфату калію з домішкою марганцю. Установлено, що введення домішки змінює абсолютну величину Δn_i і призводить до зростання температурної залежності $\Delta n_i(T)$. Показано, що в домішковому кристалі сульфату калію виникають ізотропні точки, які зміщені в бік нижчих температур порівняно з чистим кристалом. Установлено, що одновісні напруження змінюють величину абсолютних значень Δn_i , а також область існування ізотропного стану. Побудовані узагальнені температурно-спектрально-баричні діаграми ізотропного стану домішкового кристала сульфату калію, які дозволяють використовувати їх як кристалооптичні сенсори.

Ключові слова: двоприменезаломлення, ізотропна точка, дисперсія, одновісне навантаження, діаграми, кристалооптичні сенсори

1. Вступ

Інверсія знаку двоприменезаломлення (ізотропна точка (ІТ)) є результатом підвищення симетрії оптичної індикатрисы у разі зміни температури чи довжини світлової. Дослідження кристалів з ІТ мотивовані можливістю їх використання як робочі елементи в кристалооптичних сенсорах для вимірювання температури чи тиску, а також створення нових оптично активних середовищ. Вони дозволяють покращити умови для вимірювання температури в жорстких умовах (високі електричні чи магнітні поля, рухомі деталі) і дозволяють забезпечити чутливість до 10^{-3} К [1-4].

Раніше ізотропні точки, які охоплюють широкі температурні й спектральні діапазони існування, були виявлені в низці ізоморфних кристалів групи $ABSO_4$ ($LiKSO_4$, $RbNH_4SO_4$, $RbKSO_4$, $LiNH_4SO_4$) [5-8]. Незважаючи на значну кількість кристалів, практична цінність пошуку нових кристалів з ІТ є актуальною, оскільки багато з відомих кристалів володіють ІТ у незручних для практичного використання ділянках спектру та зазнають фазових переходів (ФП) за певних температур, що обмежує їх технічні характеристики. З іншого боку, фундаментальний аспект дослідження також є значним, оскільки умови появи ізотропності в діелектричних кристалах вивчені недостатньо [9-13].

Кристал сульфату калію K_2SO_4 (СК) є представником кристалів групи $ABSO_4$, що має дві ІТ. Це типові сегнетоеластики, в яких за температури $T = 860$ К має місце ФП з параелектричної фази в орторомбічну сегнетоеластичну з просторовою групою симетрії $D_{2h}^{16} - Pmcn$ ($c_0 = 7.48$ Å, $b_0 = 10.07$ Å, $a_0 = 5.76$ Å, $Z = 4$ [14-17]). Дослідження дифракції X-променів [18, 19] показало, що структура параелектричної фази кристалів СК є

центро-симетричною з просторовою групою симетрії $D_{6h}^6 - P6_3 / mmc$ ($c_1 = 7.90 \text{ \AA}$, $b_1 = 10.12 \text{ \AA}$, $a_1 = 5.84 \text{ \AA}$, $Z = 2$, при этом $a_0 \parallel c_1$). В діапазоні температур 300–850 К він двічі переходить в оптично одновісний стан, який не пов'язаний зі структурними перетвореннями. За кімнатної температури кристал СК є оптично двовісним і додатним, з кутом між оптичними осями $2V = 60^\circ$ для 632,8 нм і 58° для 441,1 нм [20, 21].

Найпростішим способом зміни діелектричних властивостей кристалів є введення різних домішок заміщення або вплив іонізаційного опромінення. Однак для керованої модифікації необхідно глибоке розуміння процесів впливу цих факторів на речовину.

Метою даної роботи є вивчення температурних і спектральних залежностей двопротомезаломлення Δn_i кристалів СК з домішкою марганцю для встановлення можливостей розширення температурної та спектральної областей існування ізотропних станів в даних кристалах. Іони перехідних металів є одним з традиційних активаторів для вивчення спектральних і радіаційних властивостей кристалів.

Раніше встановлено, що у разі внесення в кристал СК домішкових іонів двовалентної міді Cu^{2+} у спектрах поглинання виникають дві смуги поглинання: інтенсивна короткохвильова смуга з максимумом при 5.17 eV і менш інтенсивна широка смуга без структури в ділянці 1.03-1.91 eV [22, 23]. Уведення домішки Mn^{2+} [24] спричиняє створення в ґратці кристалу декількох типів парамагнітних центрів, що зумовлено варіацією положення катіонної вакансії, яка компенсує надлишковий заряд гетеровалентної домішки. Крім цього, на домішкових іонах з недобудованою d-оболонкою створені лазерні системи.

2. Методика досліджень

Двопротомезаломлення Δn_i досліджували спектроскопічним методом, який дає можливість вивчати дисперсію Δn_i в широкому спектральному діапазоні, а також одночасно його температурні зміни в широкій спектральній області [25]. Досліджуваний зразок встановлювався в криостат в діагональне положення між схрещеними ніколями. При проходженні через таку систему пучка білого світла в фокальній площині спектрографа виникала інтерференційна картина. Умовою появи інтерференційних екстремумів в спектрі є рівність:

$$d \cdot (n_i - n_j) = k \cdot \lambda, \quad (1)$$

де k – порядок інтерференційного максимуму; d – товщина зразка вздовж ходу променів; n_i і n_j – показники заломлення в кристалофізичних напрямках i та j . Порядок інтерференційної картини визначається за відомими значеннями показника заломлення.

У досліджуваному спектральному діапазоні на базі КСВУ-23 записується спектральна залежність інтенсивності пропускання системи схрещених поляризаторів і зразка між ними в діагональному положенні, яка описується відомим співвідношенням [4, 25]:

$$I = I_0 \sin^2 \frac{\pi}{\lambda} \Delta n_i d_i \quad (2)$$

де I_0 і I – інтенсивності падаючого та пройденого пучків; Δn_i – величина двозаломлення. За екстремумами інтерференційної картини знаходимо спектральну залежність різниці ходу (3) і Δn_i .

При одновісному стисканні зразка за допомогою спеціального пристосування, спостерігається спектральне зміщення інтерференційних смуг, що відповідає зміні двозаломлення.

Баричні зміна Δn_i при цьому будуть визначатися співвідношенням:

$$\Delta n_i(\lambda, \sigma_i) = k \cdot \lambda / d(\sigma) \quad (3)$$

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

3. Результати дослідження та обговорення

На рис. 1 показано дисперсію Δn_i чистих і домішкових кристалів СК. Бачимо, що внесення домішки незначно змінює абсолютну величину Δn_i , не змінюючи при цьому характеру дисперсії $|\partial \Delta n_x / \partial \lambda| > |\partial \Delta n_y / \partial \lambda| > |\partial \Delta n_z / \partial \lambda|$. Однак, варто відмітити значну зміну абсолютної величини Δn_i . Так Δn_i в X- і Y-напрямах зростає приблизно на $5.1 \cdot 10^{-4}$, тоді як в Z-напрямі зменшується на $1.4 \cdot 10^{-4}$. Окрім того, виявлено зменшення величини $\partial \Delta n_i / \partial \lambda$: от $3.3 \cdot 10^{-6} \text{ nm}^{-1}$ (чистий кристал) до $3.0 \cdot 10^{-6} \text{ nm}^{-1}$ (домішковий кристал).

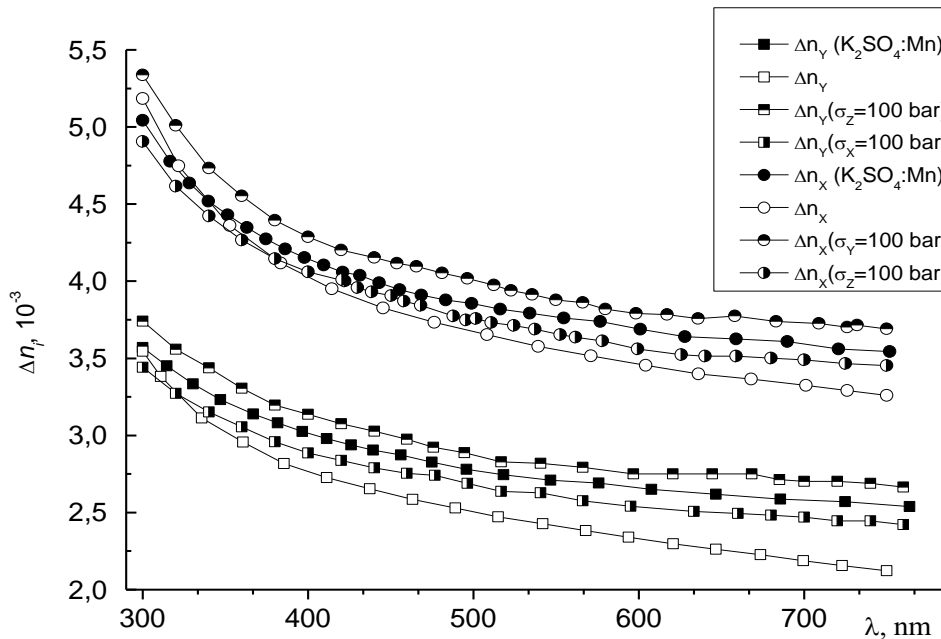


Рис. 1. Дисперсія двоприменезаломлення кристалів K_2SO_4 за кімнатної температури: світлі точки – чистий кристал; темні точки – домішковий механічно вільний і затиснутий кристал

На рис. 2 наведено температурні залежності Δn_i кристалів K_2SO_4 для $\lambda = 500 \text{ nm}$. Бачимо, що для всіх кристалографічних напрямів $\Delta n_i(T)$ змінюється нелінійно. Внесення домішки спричиняє незначне зростання температурної залежності $\Delta n_i(T)$. Так $d\Delta n_x(T)/dT = 10.1 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ і $11.3 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, а також $d\Delta n_y(T)/dT = 9.6 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ і $10.5 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ для чистого і домішкового кристалів, відповідно.

Оскільки кристал СК володіє ІТ, умовою виникнення яких є рівність $\Delta n_x = 0$ і $\Delta n_y = 0$, то зміна температурної залежності $d\Delta n_i(T)/dT$ означає зміщення положення ІТ по температурній шкалі. Так у чистому кристалі ІТ виявлено за температур 617 К ($\Delta n_y = 0$) і 700 К ($\Delta n_x = 0$). З рис. 2 бачимо, що в домішковому кристалі СК ІТ виникають за температур $T = 610$ К ($\Delta n_y = 0$, ІТ I) і $T = 688$ К ($\Delta n_x = 0$, ІТ II). Тобто, введення домішки марганцю спричиняє зміщення ІТ у бік нижчих температур на 7 К і 12 К, відповідно.

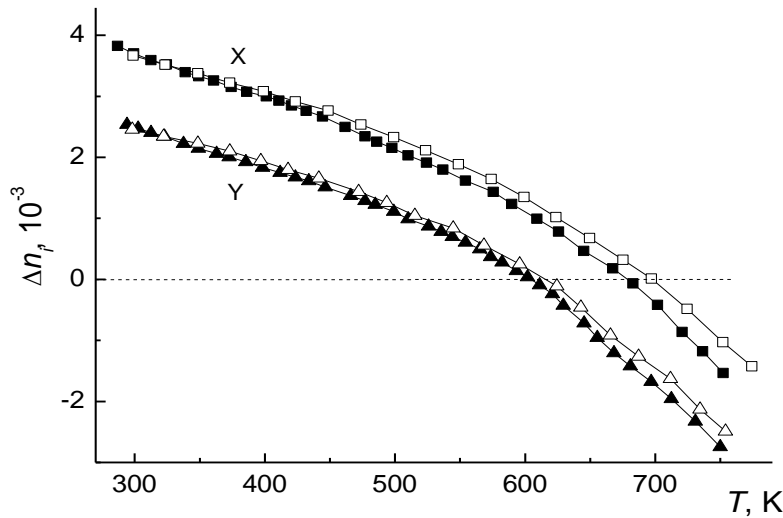


Рис. 2. Температурні залежності двоприменезаломлення домішкових кристалів K_2SO_4 для $\lambda = 500$ nm: світлі точки – чистий кристал; темні точки – домішковий кристал

Окрім того, з температурних залежностей $\Delta n_i(T)$ для ряду довжин хвиль виявлено, що температури ІТ у напрямках X і Y не залежать від спектрального діапазону, що свідчить про «ізоспектральний» характер ІТ в кристалі СК, або точок з дуже великим значенням $d\lambda_0/dT \rightarrow \infty$. Оскільки ізотропні точки виникають за певних температур одночасно в широкому спектральному діапазоні, то їх природу пов'язують зі взаємними температурними змінами параметрів ультрафіолетових і інфрачервоних осциляторів, які визначають температурні й спектральні залежності рефрактивних параметрів кристалів уздовж різних кристалофізичних напрямках.

На рис. 1 також наведено дисперсійні залежності двоприменезаломлення під впливом одновісних навантажень. Бачимо, що одновісні навантаження $\sigma_x = 200$ bar і $\sigma_z = 200$ bar зміщують дисперсійні криві в бік більших і менших значень Δn_y . Одночасно зміщується область існування ізотропного стану. Встановлено, що одновісне навантаження $\sigma_x = 200$ bar зменшує Δn_y , так, що «ізоспектральність ІТ» виникає за температури $T \sim 599$ К, тоді як навантаження $\sigma_z = 200$ bar збільшує Δn_y , так, що «ізоспектральність ІТ» виникає за температури $T \sim 628$ К.

Температурно-баричні дослідження ІТ кристалу в напрямках X і Y показали, що у випадку зростання одновісного навантаження до 200 бар ІТ практично лінійно зміщується в

бік вищих чи нижчих температур. Найчутливішими до впливу одновісних навантажень є ІТ в X -напрямі. Так, під час одновісного стискання вздовж осі Z ІТ зміщується в бік вищих температур зі швидкістю $dT/d\sigma = \sim +0,12$ K/bar, тоді як при стисканні вздовж осі Y вона зміщується в бік нижчих температур зі швидкістю $dT/d\sigma = -0,16$ K/bar. Тобто, одновісне навантаження суттєво розширює температурний інтервал існування ізотропного стану даного кристалу.

Оскільки обидві ІТ виникають за певних температур для фіксованих значень одновісного стискання одночасно в широкому спектральному діапазоні від 350 до 750 нм, то їх природу необхідно пов'язувати зі структурними перетвореннями. Оскільки за таких умов кристал не стає оптично ізотропним у всіх напрямках, то виявлений ефект необхідно пов'язувати зі взаємними температурними або баричними змінами параметрів УФ і ІЧ осциляторів, які визначають дисперсійні, температурні чи баричні залежності показників заломлення.

Умову «ізоспектральності» можна отримати з формули Зельмейєра за умови, що в ізотропній точці ($n_i = n_j$) [4, 26]:

$$n_i = n_j = \frac{B_{i1}\lambda_{0i1}^2\lambda^2}{\lambda^2 - \lambda_{0i1}^2} + \frac{B_{i2}\lambda_{0i2}^2\lambda^2}{\lambda^2 - \lambda_{0i2}^2} = \frac{B_{j1}\lambda_{0j1}^2\lambda^2}{\lambda^2 - \lambda_{0j1}^2} + \frac{B_{j2}\lambda_{0j2}^2\lambda^2}{\lambda^2 - \lambda_{0j2}^2}. \quad (4)$$

Температурне чи баричне зміщення ІТ описують так:

$$\left(\frac{d\lambda_0}{d\sigma}\right)_T = \frac{\left(\frac{d(n_1 - n_2)}{d\sigma}\right)_T}{\left(\frac{d(n_1 - n_2)}{d\lambda}\right)_T} \quad (5)$$

Аналіз температурних і баричних змін параметрів УФ і ІЧ осциляторів кристала СК показав, що в області ІТ вони співпадають. Тобто, в даному кристалі реалізується найпростіший випадок, коли $B_i \sim B_j$, $B_i' \sim B_j'$, $\lambda_{0i} \sim \lambda_{0j}$. Величини і дисперсія показників заломлення кристалу K_2SO_4 в напрямках i та j є дуже близькими і за певних температур або одновісних напружень співпадають по всьому спектру, тобто має місце «ізоспектральність» ІТ.

Для ІТ в Y -напрямі умова $\Delta n_y = 0$ буде виконуватись для фіксованої довжини хвилі чи температури залежно від напруження. Величину цих змін можна записати так:

$$\frac{d\Delta n_y}{d\sigma_m} \cdot \Delta\sigma_m = \left[\frac{dn_x}{d\sigma_m} - \frac{dn_z}{d\sigma_m} \right] \cdot \Delta\sigma_m = \left[\frac{1}{2} (\pi_{3m} n_{30}^3 - \pi_{1m} n_{10}^3) \cdot \Delta\sigma_m = \left(\frac{\partial \Delta n}{\partial \lambda} \right)_{\lambda_0 + \Delta\lambda} \cdot \Delta\lambda \right] \quad (6)$$

Під час одновісного стискання вздовж осі X зміни поляризаційних констант можна записати так:

$$a_{11} - a_{10}^0 = \pi_{11}\sigma_1, \quad a_{33} - a_{30}^0 = \pi_{31}\sigma_1, \quad (7)$$

а зміну двоприменезаломлення:

$$\frac{d\Delta n_y}{d\sigma} = \frac{1}{2}(\pi_{31}n_3^3 - \pi_{11}n_1^3). \quad (8)$$

Тобто, величину зміщень точок температурно-спектральної діаграми при одновісному стисканні σ_x , насамперед, визначають п'єзооптичні коефіцієнти π_{11} і π_{31} . Оскільки для кристалу СК встановлено наступні значення коефіцієнтів: $\pi_{11} = 2,2$ Вр, а $\pi_{31} = 1,8$ Вр, то зміщення ІТ під час дії σ_x у бік вищих температур визначатимуть зміни n_x .

Під час одновісного стискання вздовж осі Z отримаємо:

$$\frac{d\Delta n_y}{d\sigma_z} = \frac{1}{2}(\pi_{33}n_3^3 - \pi_{13}n_1^3). \quad (9)$$

Оскільки $\pi_{13} = 1,1$ Вр, а $\pi_{33} = 1,3$ Вр, то зміщення ІТ у бік вищих температур при одновісному стисканні σ_z буде також визначати зміни n_x при одновісному стисканні σ_z .

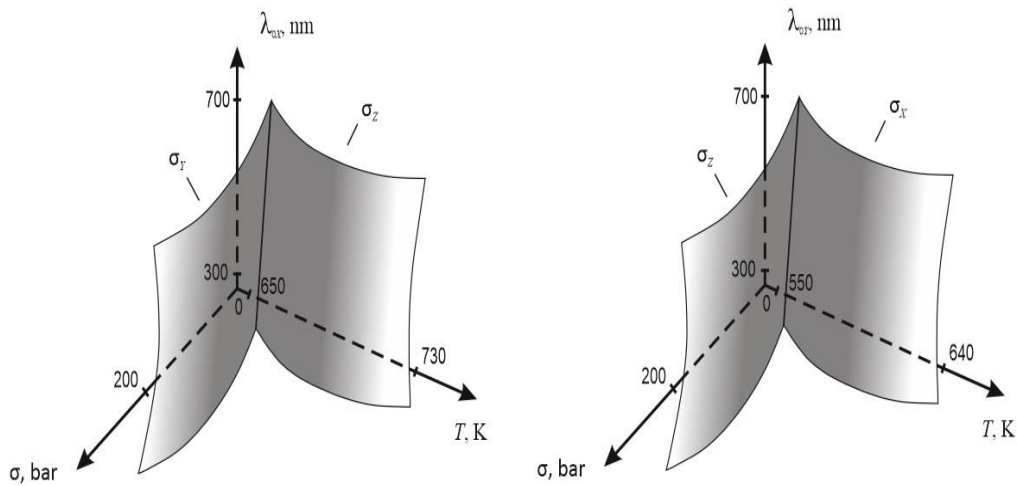


Рис. 3. Температурно-спектрально-баричні діаграми ізотропних станів домішкового кристалу K_2SO_4 : а) – X-напрямок, б) Y-напрямок.

Подібні зміни спостерігаються і для ІТ, яка виникає вздовж X-напряму. Під час одновісного стискання вздовж осі Y зміщення ІТ у бік вищих температур визначатимуться більшими змінами n_y під дією σ_y , тоді як під час одновісного стискання вздовж осі Z зміщення ІТ у бік вищих температур визначатимуться більшими змінами n_y під впливом σ_z .

Використовуючи експериментально отримані температурні й спектральні залежності двоприменезаломлення кристалів СК для різних значень одновісного стискання, побудовані узагальнені температурно-спектрально-баричні діаграми ізотропного стану кристалів СК (рис. 3). Вони дозволяють знайти співвідношення між деформаціями оптичної індикатриси, зумовлені змінами температури при постійному стисканні σ_m і довжині хвилі λ ; чи змінами одновісного навантаження при постійній температурі T і довжині хвилі λ ; а

також деформаціями, зумовленими змінами довжини хвилі при постійній температурі T і одновісному навантаженні σ_m . Дана діаграма дозволяє визначити ізотропний стан кристалів СК у певних температурному, спектральному і баричному діапазонах, що може мати практичне значення у випадку використання даного кристала в якості кристаллооптичного датчика.

Висновки

В роботі досліджені температурні, спектральні та баричні залежності двоприменезаломлення кристалів сульфату калію з домішкою марганцю. Установлено, що введення домішки змінює абсолютну величину Δn_i , не змінюючи при цьому характеру дисперсії $\partial \Delta n_i / \partial \lambda$, а також призводить до зростання температурної залежності $\Delta n_i(T)$. Показано, що в домішковому кристалі сульфату калію виникають ізотропні точки за температур $T = 610$ К ($\Delta n_y = 0$, ІТ I) і $T = 688$ К ($\Delta n_x = 0$, ІТ II), які зміщені в бік нижчих температур на 7 К і 12 К, відповідно, порівняно з чистим кристалом. Баричні дослідження показали, що одновісні навантаження $\sigma_x = 200$ бар і $\sigma_z = 200$ бар зміщують дисперсійні криві в сторону більших і менших значень Δn_y , і, відповідно, зміщується область існування ізотропного стану. Встановлено, що одновісне навантаження $\sigma_x = 200$ бар зменшує Δn_y , так, що «ізоспектральність ІТ» виникає за температури $T \sim 599$ К, тоді як навантаження $\sigma_z = 200$ бар збільшує Δn_y , так, що «ізоспектральність ІТ» виникає за температури $T \sim 628$ К. Використовуючи експериментально отримані температурні й спектральні залежності двоприменезаломлення кристалів для різних значень одновісного стискання, побудовані узагальнені температурно-спектрально-баричні діаграми ізотропного стану кристалів сульфату калію, які дозволяють визначити ізотропний стан кристалів у певних температурному, спектральному і баричному діапазонах, що може мати практичне значення у разі використання цього кристалу як кристаллооптичний датчик.

Робота виконана в рамках проекту «Експериментально-теоретичне вивчення і прогнозування фотопружних властивостей кристалічних матеріалів для пристроїв керування електромагнітним випромінюванням» (№ 2020.02/0211).

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

- [1] Hopfield J. J. Polariton absorption lines / J. J. Hopfield, D. G. Thomas // Phys. Rev. Lett. – 1965. – V.15, №1. – P. 22-24.
- [2] Laurenty J. P. Optical filters using coupled light waves in mixed crystals / J. P. Laurenty, K. G. Rustagi, M. Rouzeyere // J. Appl. Phys. Lett. – 1976. – V. 28, N 4. – P. 212-213.
- [3] Стадник В. Й. Електронна поляризованість фероїків: монографія / В.Й. Стадник, М.О. Романюк, Р.С. Брезвін. // Львів: ЛНУ ім. І. Франка, 2013. – 305 с.
- [4] Романюк М.О. Кристаллооптика: навч. посібник / М.О. Романюк. // Львів: ЛНУ ім. І. Франка, 2017. – 456 с.
- [5] Kushnir O.S. Relationships among optical and structural characteristics of ABSO_4 crystals / O.S. Kushnir, P.A. Shchepanskyi, V.Yo. Stadnyk, A.O. Fedorchuk // Optical Materials – 2019. – V. 95, P. 109221. DOI: [10.1016/j.optmat.2019.109221](https://doi.org/10.1016/j.optmat.2019.109221)
- [6] Stadnyk V. Yo. A new LiNH_4SO_4 crystal with an isotropic point / V.Yo. Stadnyk, M. O. Romanyuk, R. S. Brezvin // Ukr. J. Phys. – 2012. – V.57, №12. – P. 1231-1233.
- [7] Andriyevsky B. Simulation of elasto optical properties of K_2SO_4 crystals / B. Andriyevsky, M. Romanyuk, V. Stadnyk // J. of Phys. and Chem. of Solids. – 2009. – V.70. – P.1109-1112.

- [8] *Andriyevsky B.* Band structure and optical spectra of RbNH_4SO_4 crystals / B. Andriyevsky, F. Ciepluch-Trojan F. V. Stadnyk V., V. Tuzyak M., V. Kurlyak // *Journal of Physics and Chemistry of Solids.* – 2007. – V.68. – P. 1892-1896.
- [9] *Wemple S.H.* Optical Dispersion and the Structure of Solids / S. H. Wemple, M. DiDomenico // *Phys. Rev. Lett.* – 1969. – V. 23, № 20. – P. 1156. DOI: [10.1103/PhysRevLett.23.1156](https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.23.1156)
- [10] *Hilton A.R.* The thermal change in the nondispersive infrared refractive index of optical materials / A. R. Hilton, C. E. Jones // *Appl. Opt.* – 1967. – V. 6, № 9. – P. 1513. DOI: [10.1364/AO.6.001513](https://doi.org/10.1364/AO.6.001513)
- [11] *Happer W.* Spin-Exchange Shift and Narrowing of Magnetic Resonance Lines in Optically Pumped Alkali Vapors / Happer W., Tang H. // *Phys. Rev. B.* – 1973. – V. 8, № 10. – P. 4607. DOI: [10.1103/PhysRevLett.31.273](https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.31.273)
- [12] *Chemla D.S.* Origin of the second-order optical susceptibilities of crystalline substituted benzene / D.S. Chemla, J. L. Oudar, and J. Jerphagnon // *Phys. Rev. B.* – 1975. – V. 12, № 5. – P. 4534. DOI: [10.1103/PhysRevB.12.4534](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.12.4534)
- [13] *Chemla D.S.* Local-field effects and birefringence in II-IV-V₂ chalcopyrite crystals / D.S. Chemla // *Phys. Rev. B.* 1975. V. 12, № 5. – P. 3275. DOI: [10.1103/PhysRevB.12.3275](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.12.3275)
- [14] *Arnold H.* The phase transition of K_2SO_4 at about 850 K. / H. Arnold, W. Kurtz, A. Richter-Zinnius, J. Bethke // *Acta Cryst.* – 1981. – V. B37, N 11. – P. 1643- 1651.
- [15] *Mijake M.* Phase transition of potassium sulphate, K_2SO_4 (III); thermodynamical and phenomenological study. / M. Mijake and S. Iwai // *Phys. Chem. Materials.* – 1981. – V. 7, N 2. – P. 211-215.
- [16] *Shiozaki S.* Hexagonal-orthorombic phase transition and ferroelasticity in K_2SO_4 and K_2SeO_4 / S. Shiozaki, A. Sawada, J. Ishibashi // *J. Phys. Soc. Jap.* – 1977. – V. 43, N 4. – P. 1314-1319.
- [17] *El-Kabbany F. A. I.* Mechanism of thermal hysteresis in reversible transformation of K_2SO_4 // *Phys. Stat. Sol (a).* – 1980. – V. 58. – P. 373-378.
- [18] *Berg A. I.* The space group and structure of $\alpha\text{-K}_2\text{SO}_4$ / A.I. Berg, H. Tuinstra // *Acta Cryst.* – 1978. – V. B34. – P. 3177-3181.
- [19] *El-Kabbany F. A. I.* Polymorphism in potassium sulphate / F. A.I. El-Kabbany, J. Badr, N.H. Taher, S. Taha S. // *Appl. Phys. Commun.* – 1987. – V. 6, N 4. – P. 313-323.
- [20] *Arnold H.* Lconditional-acoustic soft mode in the phase transition of K_2SO_4 at 6040 C. / H. Arnold, W. Kurtz // *Ferroelectrics.* – 1980. – V. 25, N 3. – P. 557- 560.
- [21] *Stadnyk V.Yo.* The baric changes of the refractive properties of K_2SO_4 crystals / V.Yo. Stadnyk, M.O. Romanyuk, O.Z. Chyzh, V.F. Vachulovych // *Condensed Matter Physics.* – 2007. – V. 10, № 1. – P.45. DOI: [10.5488/CMP.10.1.45](https://doi.org/10.5488/CMP.10.1.45)
- [22] *Radhakrishna S.* Optical and electrical properties of some sulphates doped with cobalt / Radhakrishna S., Pande K. P. // *Journal of Physics and Chemistry of Solids.* – 1973. – № 34. – P. 2037–2044.
- [23] *Radhakrishna S.* Transport properties of cobalt-doped potassium sulphate / S. Radhakrishna, K. Pande // *Physica status solidi (a).* – 1973. – № 16. – P. 433–437.
- [24] *Mahadeva N.* Electrical conductivity and phase transformation studies on pure and doped (Mg^{2+} , Zn^{2+} , Cu^{2+} , and Mn^{2+}) crystals of K_2SO_4 / N. Mahadeva, A.S. Etalo // *Canadian Journal of Chemistry.* – 1975. – № 53. – P. 1542–1547.
- [25] *Романюк М. О.* Практикум з кристалооптики і кристалофізики: навч. посібник / М.О. Романюк // Львів: ЛНУ імені Івана Франка. – 2012. – 362 с.

- [26] Рудиш М.Я. Зонна структура та рефрактивні параметри кристалів з ізотропною точкою: монографія / М.Я. Рудиш, П.А. Щепанський, В.Й. Стадник, Р.С. Брезвін // Львів: ЛНУ імені Івана Франка. – 2022. – 264 с.

ISOTROPIC POINTS IN DOPED POTASSIUM SULPHATE CRYSTALS

V. Stadnyk, P. Shchepanskyi, I. Matviishyn, O. Shtuka

*Ivan Franko National University of Lviv,
St. 8 Kyryla i Methodia Street, 79005 Lviv, Ukraine*

vasylstadnyk@ukr.net

The temperature, spectral and baric dependences of birefringence of potassium sulfate crystals with manganese admixture are studied in the work. It was established that the introduction of an admixture changes the absolute value of Δn_i without changing the nature of the dispersion $\partial \Delta n_i / \partial \lambda$, and also leads to an increase in the temperature dependence of $\Delta n_i(T)$. It is shown that isotropic points (IPs) appear in the impurity crystal of potassium sulfate at temperatures $T = 610$ K ($\Delta n_y = 0$, IP I) and $T = 688$ K ($\Delta n_x = 0$, IP II), which are shifted towards lower temperatures by 7 K and 12 K, respectively, compared to the pure crystal.

The analysis of temperature and baric changes in the parameters of the ultraviolet (UV) and infrared (IR) oscillators of the potassium sulfate crystal showed that they coincide in the vicinity of IP. That is, the simplest case is realized in this crystal, when the strengths of the ultraviolet and infrared oscillators in the two crystal physical directions i and j coincide. The values and dispersion of the refractive indices of the K_2SO_4 crystal in these directions are very close and at certain temperatures or uniaxial stresses coincide over the entire spectrum, i.e., IP is "isospectral".

Baric studies have shown that uniaxial loads $\sigma_x = 200$ bar and $\sigma_z = 200$ bar shift the dispersion curves in the direction of larger and smaller values of Δn_y , and, accordingly, the region of existence of the isotropic state shifts. It is established that the uniaxial load $\sigma_x = 200$ bar reduces Δn_y so that the "isospectrality of IP" occurs at the temperature $T \sim 599$ K, while the load $\sigma_z = 200$ bar increases Δn_y so that the "isospectrality of IP" occurs at the temperature $T \sim 628$ K. Using experimentally obtained temperature and spectral dependences of birefringence of crystals for different values of uniaxial compression, generalized temperature-spectral-baric diagrams of the isotropic state of potassium sulfate crystals were constructed, which allow determining the isotropic state of crystals in certain temperature, spectral and baric ranges, which may be of practical importance in the case of using this crystal as a crystal-optical sensor.

Key words: birefringence, isotropic point, dispersion, uniaxial load, diagrams, crystal-optical sensors

Стаття надійшла до редакції 19.07.2023.

Прийнята до друку 24.08.2023.