

# ДВОПРОМЕНЕЗАЛОМЛЕННЯ СЕГНЕТОЕЛЕКТРИЧНИХ КРИСТАЛІВ [NH<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>3</sub>Sb<sub>2</sub>Cl<sub>9</sub> ПРИ ВИСОКИХ ГІДРОСТАТИЧНИХ ТИСКАХ

П.П. Гуранич, О.Г. Сливка, Р.Р. Росул, О.М. Хмара

Кафедра оптики, Ужгородський національний університет  
88000, Ужгород, вул.Волошина, 54

Досліджено вплив гідростатичного тиску на двоприменезаломлення кристалів [NH<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>3</sub>Sb<sub>2</sub>Cl<sub>9</sub> в околі сегнетоелектричного фазового переходу. Визначено критичний індекс параметра порядку сегнетоелектричного фазового переходу. На основі досліджень двоприменезаломлення кристалів [NH<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>3</sub>Sb<sub>2</sub>Cl<sub>9</sub> побудована їх фазова  $p, T$ -діаграма до тисків 600 МПа.

## Вступ

Кристали [NH<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>3</sub>Sb<sub>2</sub>Cl<sub>9</sub> (DMAСA) є шаруватими сегнетоелектриками в яких при  $T=242\text{K}$  спостерігається сегнетоелектричний фазовий перехід. У параелектричній фазі DMAСA кристалізується у моноклінній симетрії, просторової групи  $P2_1/c$  з параметрами ґратки  $a = 14,074(2) \text{ \AA}$ ,  $b = 9,0692(3) \text{ \AA}$ ,  $c = 9,692(3) \text{ \AA}$ ,  $\beta = 95,56(2)^\circ$ ,  $Z = 2$  [1,2]. В роботах [1-4] механізм фазового переходу в даних кристалах пов'язується з перебудовою одного із двох різних типів DMA-катіонів, при цьому перехід при температурі 242 К проявляється як сегнетоелектричний перехід типу “лад-безлад”. В дослідженнях [3,4] спостерігається незначний температурний гістерезис переходу, який залежить від якості кристалу і коливається в межах 0,2-0,3 К. В області фазового переходу спостерігається максимум діелектричної проникності в усіх кристалографічних напрямках, при цьому найбільші аномалії діелектричної проникності проявляється вздовж  $a$ -осі. Закон Кюри-Вейса справджується при температурах вище  $T_c$  на 4 К, і при температурах, нижчих від неї на 2 К. Константа Кюри-Вейса для параелектричної фази рівна 410 К [3,4].

В даній роботі проведені дослідження температурних залежностей

двоприменезаломлення кристалів DMAСA при високих гідростатичних тисках (до 650 МПа) в температурному інтервалі  $77 \text{ K} < T < 300 \text{ K}$ .

## Техніка експерименту

Досліджувались монокристали [NH<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>3</sub>Sb<sub>2</sub>Cl<sub>9</sub> вирізані у формі пластин (100) зрізу. Зміни двоприменезаломлення визначались за допомогою методу Сенармона на довжині хвилі лазерного випромінювання  $\lambda = 0,63 \text{ мкм}$ . Світловий промінь поширювався вздовж кристалографічного напрямку [100]. Вимірювання проводилось в тривіконній оптичній камері високого гідростатичного тиску. В якості робочої рідини використовувався технічний бензин.

## Експериментальні результати та їх обговорення

Експериментальну залежність зміни двоприменезаломлення від температури для кристалів [NH<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>3</sub>Sb<sub>2</sub>Cl<sub>9</sub> представлено на рис. 1. В області фазового переходу при температурі  $T_c = 242 \text{ K}$  спостерігається аномалія в температурній поведінці двоприменезаломлення у формі злому. Неперервність даної залежності вказує, що даний перехід є фазовим переходом другого роду.

Відомо, що для сегнетоелектриків зміна двопронезаломлення  $\Delta n(T)$  в полярній фазі є пропорційною квадрату спонтанної поляризації  $P_s^2(T)$ . Так як  $P_s \sim \left(\frac{T_c - T}{T_c}\right)^\beta$ , де  $\beta$  – критичний індекс, то  $\Delta n(\tau) \sim \tau^{2\beta}$ , де  $\tau = (T_c - T)/T_c$  – приведена

температура. Залежності  $\Delta n(T)$  дозволяють визначити критичний індекс параметра порядку  $\beta$ . Отриманий нами критичний індекс дорівнює  $\beta = 0.44$ . Слід відмітити що дані значення критичного індексу параметра порядку відрізняються від значень  $\beta = 0.35$  визначених в [5].

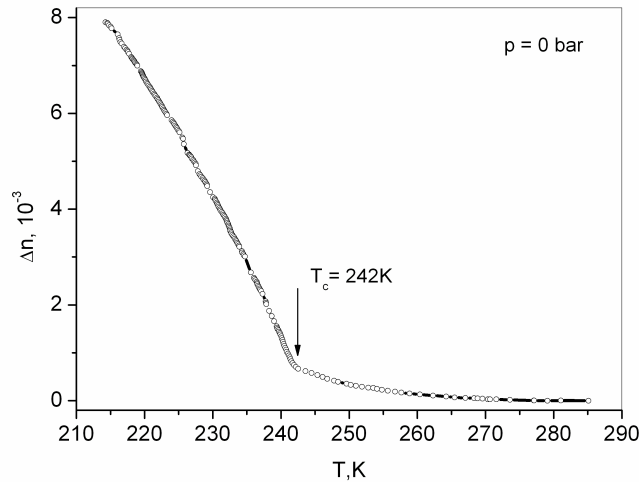


Рис.1. Температурна залежність зміни двопронезаломлення кристалів ДМАСА.

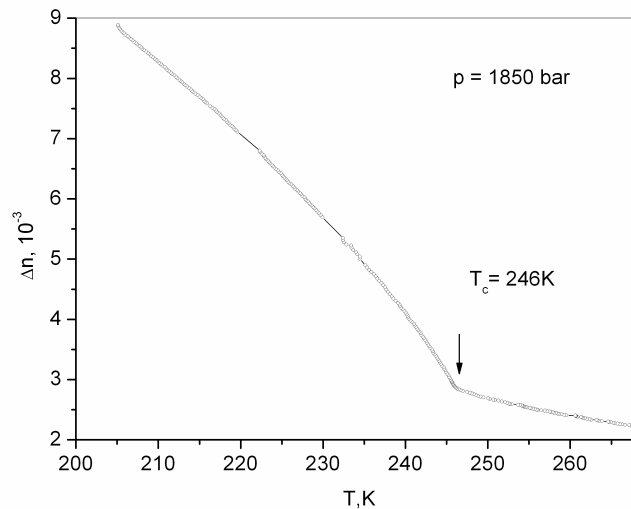


Рис.2. Температурна залежність зміни двопронезаломлення кристалів ДМАСА при значенні гідростатичного тиску  $p=185$ МПа.

Температурні залежності двопронезаломлення кристалів ДМАСА при гідростатичному тиску  $p=185$ МПа представлені на рис.2. Зростання тиску призводить до значних змін двопронезаломлення в високотемпературній фазі та в

сегнетоелектричній фазі. При цьому температурні залежності двопронезаломлення в околі фазового переходу залишаються неперервними, що свідчить про незмінність характеру сегнетоелектричного фазового переходу.

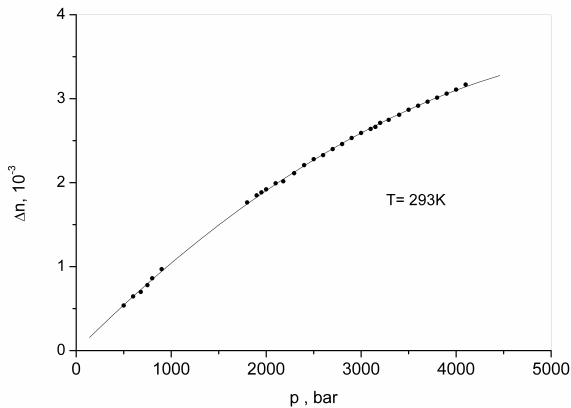


Рис.3. Барична залежність зміни двопронезаломлення при постійній температурі  $T=293\text{K}$ .

З підвищенням гідростатичного тиску двопронезаломлення в паралектричній фазі нелінійно змінюється. Барична поведінка зміни двопронезаломлення для кристала DMACA при постійному значенні температури  $T=293\text{K}$  представлена на рис.3.

На основі досліджень двопронезаломлення в кристалах DMACA при високих тисках побудована фазова  $p$ - $T$  діаграма (рис. 4). Температура фазового переходу збільшується зі зростанням тиску до 160 МПа, а потім зменшується з подальшим зростанням тиску. Максимальне значення  $T_c=247\text{ K}$  спостерігається при 160 МПа.

Для тисків менших за 160 МПа коефіцієнт є додатнім. При тисках більших за 160 МПа відбувається зміна знаку баричного коефіцієнта. Так,  $dT/dp = 0,06\text{ K/MPa}$  для  $p = p_{\text{атм}}$ , а для  $p = 570\text{ МПа}$  значення баричного коефіцієнта є від'ємним і становить  $dT/dp = -230\text{ K/MPa}$ . Зміну температури фазового переходу  $T_c$  при зростанні гідростатичного тиску  $p$  для кристалів DMACA можна описати виразом:

$$T(p) = A + B \cdot p + C \cdot p^2,$$

де  $A=242\text{ K}$ ,  $B=0.054\text{ K/MPa}$ ,  $C = -1,74 \cdot 10^{-5}\text{ K/MPa}^2$ .

Представлена фазова  $p$ , $T$ - діаграма для кристалів DMACA добре узгоджується з результатами роботи [4], де, на основі

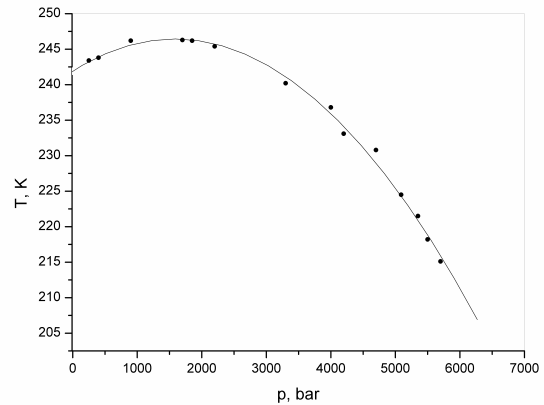


Рис. 4.  $p$ , $T$  – фазова діаграма для кристалів DMACA.

діелектричних досліджень, побудовано  $p$ , $T$ -діаграму даних кристалів до 400 МПа.

Оцінка критичного індексу параметра порядку при зростанні тиску вказує на його зменшення. Так при  $p=470\text{ МПа}$  критичний індекс  $\beta = 0.35$ , що вказує на можливість зміни характеру фазового переходу в даних кристалах при подальшому підвищенню гідростатичного тиску.

## Висновок

Досліджено двопронезаломлення кристалів DMACA в інтервалі температур 200-300 К і гідростатичних тисків до 600 МПа. В даних кристалах спостерігається аномальна поведінка двопронезаломлення, яка пов'язана з фазовим переходом з параелектричної у сегнетоелектричну фазу. Гідростатичний тиск приводить до зсуву аномалії у відповідності до фазової  $p$ ,  $T$  – діаграми, при цьому спостерігається зменшення критичного індексу параметра порядку  $\beta$  від значень  $\beta = 0,44$ , для  $p = p_{\text{атм}}$  до  $\beta = 0,35$ , для  $p = 4700\text{ МПа}$ .

## Подяка

Автори висловлюють вдячність Zdanowska-Fraczek M. за надані зразки.

## Література

1. Ensinger U., Swarz W., Schmidt A., Z/Naturforsch, 1982. - 37b. - P. 1584.
2. Jakubas R., Czapla Z., Gawerski Z., Sobczyk L., Zogal O.J., T.Ias.

- Phys.Status Solidi (a), 1986. - 93. - P. 449.
3. Jakubas R. Ferroelectric phase transition in  $[\text{NH}_2(\text{CH}_3)_2]_3[\text{Sb}_2\text{Cl}_9]$  // Solid State Communications, 1986. - V.60, 4. - P. 389-391.
  4. Zdanowska-Fraczek M., Jakubas R., Krupski M. The effect of hydrostatic pressure on the ferroelectric phase transition in  $[\text{NH}_2(\text{CH}_3)_2]_3[\text{Sb}_2\text{Cl}_9]$  // Journal of Physics and Chemistry of Solids., 2004. – vol. 65, 10, P. 1679-1682.
  5. Bator G., Jakubas R., Lefebvre J., Guinet Y. Raman studies of ferroelectric phase transition in  $[\text{NH}_2(\text{CH}_3)_2]_3\text{Sb}_2\text{Cl}_9$  (DMACA) // Vibrational Spectroscopy, 1998. – 18. - P. 203-210.

## **BIREFRINGENCE IN [ $\text{NH}_2(\text{CH}_3)_2$ ] $_3\text{Sb}_2\text{Cl}_9$ CRYSTALS UNDER HIGH HYDROSTATIC PRESSURE**

**P.P. Guranich, A.G. Slivka, R.R. Rosul, O.M. Khmara**

Optic department, Uzhhorod National University  
UA-88000, Uzhhorod, Voloshin str., 54  
optics@univ.uzhgorod.ua

The temperature dependences of the birefringence in ferroelectric crystals  $[\text{NH}_2(\text{CH}_3)_2]_3\text{Sb}_2\text{Cl}_9$  in the vicinity of phase transition at high hydrostatic pressure (to 600MPa) have been investigated. Based on the studies of pressure and temperature effects on the birefringence a  $(p, T)$ -phase diagram is built.