

ДВОПРОМЕНЕЗАЛОМЛЕННЯ СЕГНЕТОЕЛЕКТРИЧНИХ КРИСТАЛІВ [NH₂(CH₃)₂]₃Sb₂Cl₉ 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 [NH₂(CH₃)₂]₃Sb₂Cl₉ в околі сегнетоелектричного фазового переходу. Визначено критичний індекс параметра порядку сегнетоелектричного фазового переходу. На основі досліджень двоприменезаломлення кристалів [NH₂(CH₃)₂]₃Sb₂Cl₉ побудована їх фазова p, T -діаграма до тисків 600 МПа.

Вступ

Кристали [NH₂(CH₃)₂]₃Sb₂Cl₉ (DMACA) є шаруватими сегнетоелектриками в яких при $T=242\text{K}$ спостерігається сегнетоелектричний фазовий перехід. У параелектричній фазі DMACA 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 проявляються 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 DMACA при високих гідростатичних тисках (до 650 МПа) в температурному інтервалі $77 \text{ K} < T < 300 \text{ K}$.

Техніка експерименту

Досліджувались монокристали [NH₂(CH₃)₂]₃Sb₂Cl₉ 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 [NH₂(CH₃)₂]₃Sb₂Cl₉ 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 β – 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 β . 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].

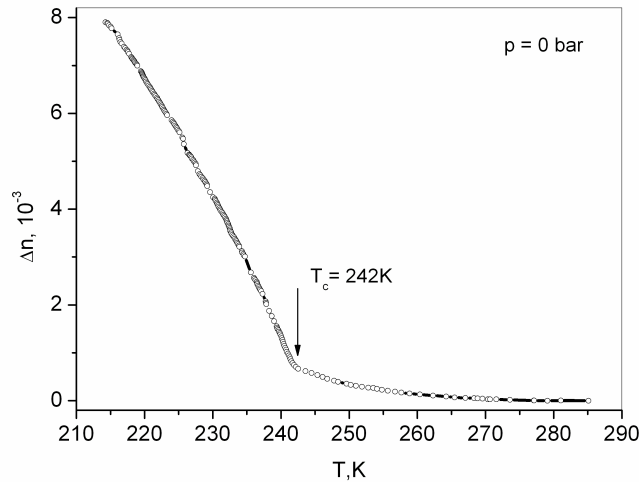


Рис.1. Температурна залежність зміни двопронезаломлення кристалів ДМАСА.

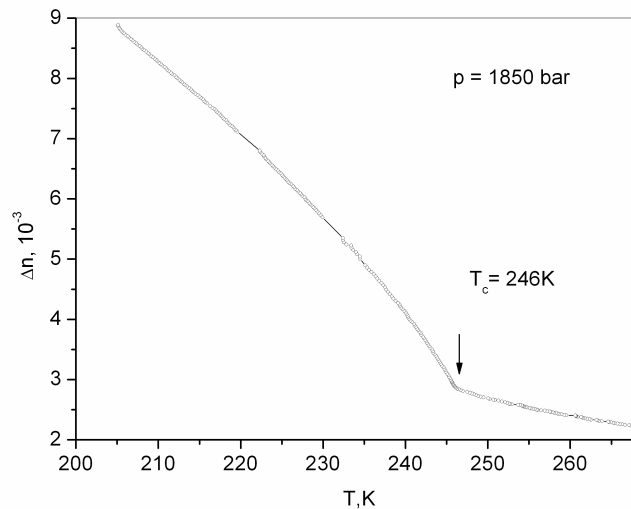


Рис.2. Температурна залежність зміни двопронезаломлення кристалів ДМАСА при значенні гідростатичного тиску $p=185\text{МПа}$.

Температурні залежності двопронезаломлення кристалів ДМАСА при гідростатичному тиску $p=185\text{МПа}$ 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.

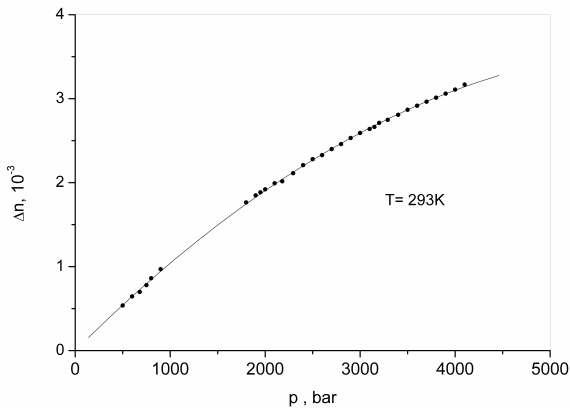


Рис.3. Барична залежність зміни двоприменезаломлення при постійній температурі $T=293\text{K}$.

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

На основі досліджень двоприменезаломлення 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

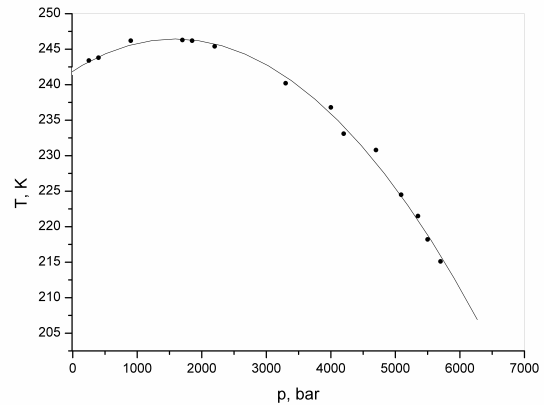


Рис. 4. p , T – фазова діаграма для кристалів DMACA.

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 двоприменезаломлення кристалів DMACA в інтервалі температур 200-300 К і гідростатичних тисків до 600 МПа. В даних кристалах спостерігається аномальна поведінка двоприменезаломлення, 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 β 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.