

УДК 537.94

© 1990

ДВУПРЕЛОМЛЯЮЩИЕ И ПЬЕЗООПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КРИСТАЛЛОВ $\text{NH}_2(\text{CH}_3)_2\text{Al}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

О. Г. Влох, В. Б. Капустянык, И. И. Половинко, С. А. Свелеба,
Е. Ф. Андреев, В. М. Варикаш, Л. А. Шувалов

Методом Сенармона исследованы двупреломляющие и пьезооптические свойства кристаллов $\text{NH}_2(\text{CH}_3)_2\text{Al}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Обнаружен ранее неизвестный фазовый переход при $T_0 = 390$ К. Получена петля гистерезиса в координатах двупреломление—одноосное напряжение. Показано, что исследуемые свойства в значительной степени определяются деформацией смещения, возникающей в процессе роста кристалла.

Активное изучение кристаллов $\text{NH}_2(\text{CH}_3)_2\text{Al}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (ДМААС) началось сравнительно недавно. Обнаружено, что при комнатной температуре кристалл является сегнетоэластиком и обладает симметрией $2/m$, а при температуре 150 К претерпевает собственный фазовый переход в сегнетоэлектрическую фазу с симметрией m [1, 2]. Предполагалось, что при атмосферном давлении ДМААС не имеет парафазы. К интересным особенностям данного кристалла можно отнести его высокую пластичность, а также то, что выращенные образцы находятся в монодоменном состоянии. В связи с этим целесообразными представляются исследования пьезооптических свойств и, в частности, поворотных коэффициентов π_j (где $j > 3$), чувствительных к изменению спонтанной деформации. Измерение температурной зависимости приращения оптического двупреломления δ (Δn) не только дает дополнительную информацию о характере фаз в кристалле, но и обеспечивает возможность обнаружения ранее неизвестных фазовых переходов.

Измерения проводились методом Сенармона [3] на длине волны 6328 Å. Точность стабилизации температуры 0.01 К. Кристаллографические оси выбирались по коноскопической картине: a — острая биссектриса; c — тупая биссектриса между оптическими осями; b — ось, перпендикулярная плоскости оптических осей, совпадающая с осью второго порядка кристалла.

Температурные зависимости оптического двупреломления δ (Δn) для главных срезов кристалла ДМААС приведены на рис. 1. Температура фазового перехода в сегнетоэлектрическую фазу уточнена $T_1 = 152$ К, кроме этого, обнаружен еще один фазовый переход — при $T_0 = 390$ К. Таким образом, есть основания предполагать, что выше T_0 существует исходная фаза. В данной области температур зависимости δ (Δn), прямолинейны. Аналогичным является поведение двупреломления в исходной фазе целого ряда кристаллов, например из группы A_2BX_4 [4, 5]. Отклонения зависимости δ (Δn) = $f(T)$ от прямолинейности ниже T_0 , вероятно, являются следствием возникновения и последующего изменения спонтанной деформации. С другой стороны, начиная с 375 К происходит ухудшение оптического качества образца. Его, как правило, связывают с потерей воды кристаллом [6]. В этом случае не исключена возможность того, что фазовый переход при T_0 происходит в образце с измененной структурой.

Кристаллы ДМААС очень пластичны и уже при сравнительно небольших механических напряжениях (порядка 10^5 Н/м²) деформируются не-

обратно. В связи с этим измерения температурной зависимости эффективного пьезооптического коэффициента $\pi_{55}^0 = \partial(\Delta n)_5 / \partial \sigma_5 = 1/2 n_0^3 \pi_{55}^0$ (где π_{55}^0 — коэффициент истинного пьезооптического эффекта) проводились под напряжением $\sigma_5 = 3.6 \cdot 10^5$ Н/м² (рис. 2). В окрестности фазового перехода $T_1 = 152$ К имеет место скачок коэффициента π_{55}^0 , а при температуре 288.5 К наблюдается инверсия его знака. Изменения коэффициента выше 334 К связаны с необратимыми деформациями образца, так как при подходе к точке плавления кристалл становится более пластичным. В связи с этим высокотемпературный фазовый переход T_0 , обнаруженный по дупреломлению, под давлением не наблюдался. Однако, как

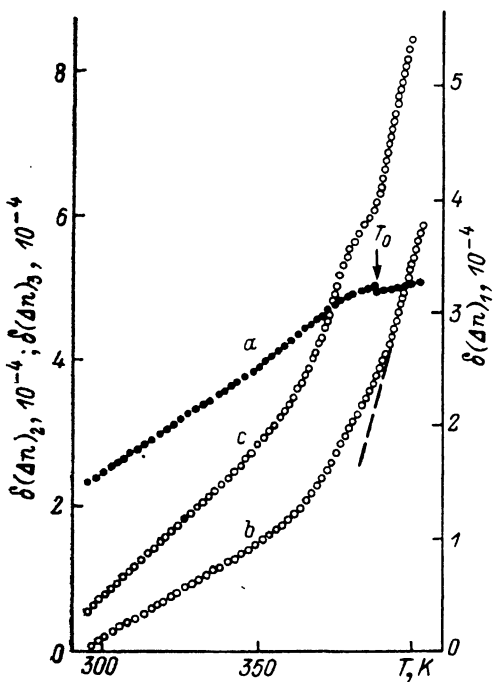


Рис. 1. Температурные зависимости оптического дупреломления для главных срезов кристалла $\text{NH}_2(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{Al}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

видно из рис. 2, температурная зависимость обратного пьезооптического коэффициента $1/\pi_{55}^0$ имеет прямолинейный характер. Ниже 300 К она ста-

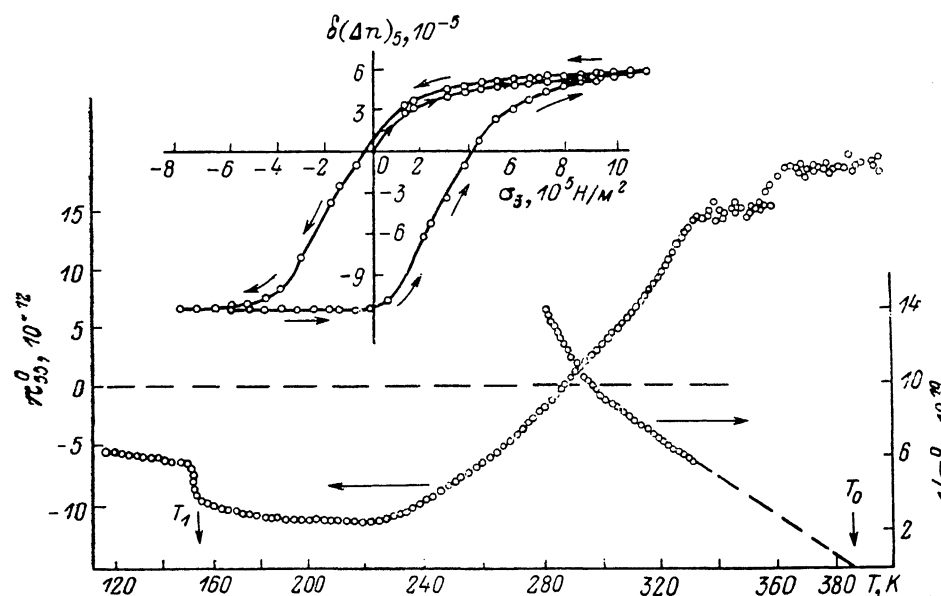


Рис. 2. Температурная зависимость пьезооптического коэффициента π_{55}^0 кристалла $\text{NH}_2(\text{CH}_3)_2 \text{Al}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

новится нелинейной. Экстраполяция прямолинейного участка к нулевому значению оси ординат дает температуру фазового перехода $T = 385 \pm 5$ К, которая в границах точности хорошо согласуется с данными исследования оптического дупреломления. Полученный результат говорит в пользу того, что при нагревании образца до T_0 его структура изменяется незна-

чительно и выше 390 К существует исходная фаза. Однако для окончательного выяснения этого вопроса необходимо провести высокотемпературные структурные исследования.

В данной работе при 293 К получена также петля гистерезиса в координатах двупреломление—одноосное напряжение (рис. 2, вставка). Напряжение сжатия со знаком «+» прикладывалось вдоль оси (101), а отрицательное напряжение равнозначно сжатию вдоль (10 $\bar{1}$). Направление распространения света соответственно (10 $\bar{1}$) и (101). Полученная петля асимметрична относительно координатных осей вследствие существования поля смещения U_{cm} , возникающего в процессе роста образца. Данное

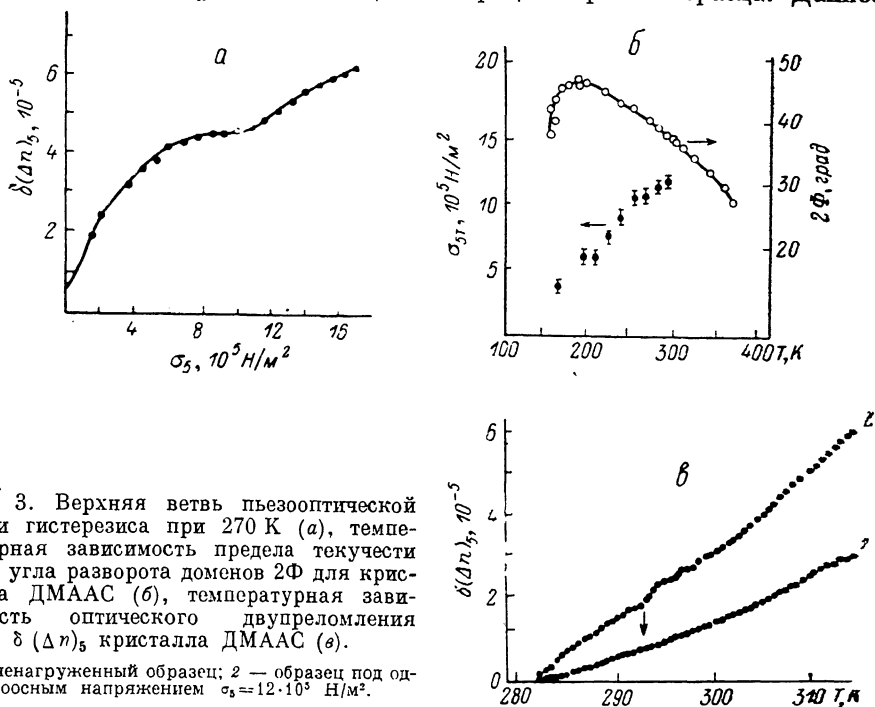


Рис. 3. Верхняя ветвь пьезооптической петли гистерезиса при 270 К (а), температурная зависимость предела текучести σ_{5T} и угла разворота доменов 2Ф для кристалла ДМААС (б), температурная зависимость оптического двупреломления $\delta(Dn)_y$ кристалла ДМААС (в).

1 — ненагруженный образец; 2 — образец под одноосным напряжением $\sigma_5 = 12 \cdot 10^5 \text{ Н/м}^2$.

поле приводит, в частности, к тому, что кристаллы ДМААС вырастают монокристаллическими [1]. Коэрцитивное поле, определенное из петли (рис. 2, вставка) $\sigma_c = 2.4 \cdot 10^5 \text{ Н/м}^2$ по своему порядку согласуется с данными, полученными с использованием крутильного маятника [1].

Интересно отметить, что с понижением температуры, начиная с 285 К и вплоть до 185 К, на верхней части петли гистерезиса наблюдается характерная «ступенька» (рис. 3, а). Отвечающее ей напряжение σ_{5T} зависит от температуры и при охлаждении образца уменьшается (рис. 3, б). Существование упомянутой аномалии подтверждено при измерении двупреломления аналогичного образца ДМААС, находящегося под постоянным напряжением $\sigma_5 = 12 \cdot 10^5 \text{ Н/м}^2$ (рис. 3, в). Она имеет место при температуре 292 К, что хорошо согласуется с полученной зависимостью $\sigma_{5T} = f(T)$. В то же время двупреломление, измеренное на свежесрезанном, ненагруженном образце, не претерпевает какие-либо аномалии в исследуемом диапазоне температур.

Учитывая высокую пластичность кристаллов ДМААС, можно предположить, что возникновение «ступеньки» связано с достижением предела текучести образца. В этом случае деформация продолжает возрастать без увеличения напряжения [7]. Следует отметить, что в области температур 185—285 К образец действительно деформировался необратимо под напряжениями $\sigma_5 > \sigma_{5T}$, что можно было наблюдать визуально. В то же время исследование петли гистерезиса при 293 К не сопровождалось никакой деформацией, так как в этом случае не достигался предел текучести.

Из [7] известно, что для кристаллов—диэлектриков предел текучести при сдвиговых деформациях обычно уменьшается с повышением температуры в отличие от полученной в данной работе зависимости $\sigma_{5T} = f(T)$. Данное различие, вероятно, связано с существованием в монокристалле ДМААС деформации смещения $U_{см}$. Очевидно, эта деформация увеличивается с понижением температуры. Подтверждением этому служит температурная зависимость угла разворота доменов 2Φ (рис. 3, б). Его значение уменьшается при охлаждении в температурной области 200—152 К, что, вероятно, вызвано возрастанием деформации смещения $U_{см}$, которая компенсирует спонтанную деформацию. При комнатной температуре деформация смещения велика и составляет ~ 0.1 [1]. Поэтому для достижения предела текучести необходимо сравнительно небольшое напряжение σ_{5T} . При охлаждении образца в связи с увеличением деформации $U_{см}$ напряжение уменьшается.

Не исключено, что с повышением температуры ($T > 293$ К) деформация смещения стремится к нулю, а следовательно, зависимость σ_{5T} от температуры становится обычной [7]. В пользу этого утверждения говорит то, что при измерении пьезооптического коэффициента π_{55}^0 необратимые деформации наступают начиная с температуры 334 К, хотя приложенное напряжение составляет всего $3.6 \cdot 10^5$ Н/м².

Таким образом, в кристалле ДМААС обнаружен новый фазовый переход при $T_0 = 390$ К — предположительно в исходную фазу. Существование в кристалле деформации смещения позволяет при сравнительно небольших напряжениях достигнуть предела текучести, которому отвечает аномалия двупреломления на петле пьезооптического гистерезиса. Можно предположить, что именно конкуренция деформации смещения и спонтанной деформации определяет поведение пьезооптического коэффициента π_{55}^0 , в частности инверсию его знака и выход на насыщение ниже температуры 230 К.

Список литературы

- [1] Киричникова Л. Ф., Иванов Н. Р., Шувалов Л. А., Гриднев С. А., Андреев А. Ф. // Тез. докл. IV Всес. школы-семинара «Сегнетоэластики» (свойства и применение). 1988. С. 137—139.
- [2] Киричникова Л. Ф., Андреев Е. Ф., Иванов Н. Р., Шувалов Л. А., Варикаш В. М. // Кристаллография. 1988. Т. 33. № 6. С. 1437—1440.
- [3] Нарасимхамурти Т. Фотоупругие и электрооптические свойства кристаллов. М., 1984. 295 с.
- [4] Влох О. Г., Китык А. В., Половинко И. И. // Кристаллография. 1984. Т. 29. № 6. С. 1198—1200.
- [5] Влох О. Г., Варикаш В. М., Боброва З. А., Капустянык В. Б., Половинко И. И., Свелеба С. А. // ФТТ. 1989. Т. 1. № 7. С. 264—268.
- [6] Natterman T. // Phys. St. Sol. (b). 1986. V. 133. N 1. P. 65—79.
- [7] Смирнов Б. И. Дислокационная структура и упрочнение кристаллов. Л., 1981. 235 с.

Львовский государственный университет
им. И. Я. Франко

Поступило в Редакцию
24 ноября 1989 г.
В окончательной редакции
29 марта 1990 г.