УДК 621.315.61; 621.318.1; 535.34; 538.91; 537.226.4 <https://doi.org/10.30970/vph.58.2021.85>
PACS 78.20.Ek, 78.20.Fm, 42.25.Ja, 33.55+b

Вплив сегнетоеластоелектричного фазового переходу на температурну еволюцію оптичного краю поглинання кристалів тетрахлоркупрату амонію дигідрату

В. Капустяник, С. Семак, Ю. Чорній

*Львівський національний університет імені Івана Франка
вул. Драгоманова, 50, 79005 Львів, Україна
e-mail: semak.svitlana@gmail.com*

Присвячено дослідженню температурної еволюції оптичного краю поглинання кристалів $(\text{NH}_4)_2\text{CuCl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ в області сегнетоеластоелектричного фазового переходу. Показано, що низькоенергетична ділянка краю власного поглинання має експоненціальну форму і описується емпіричним правилом Урбаха в діапазоні температур вище 200,5 К і нижче 100 К. За допомогою отриманих експериментальних даних підтверджено існування сегнетоеластоелектричного фазового переходу при 200,5 К. Невиконання правила Урбаха трохи нижче температури фазового переходу пояснено розсіюванням світла на сегнетоеластоелектричних доменах.

Ключові слова: сегнетоеластоелектрик, мультифероїк, абсорбційна спектроскопія, фазові переходи, оптичний край поглинання, правило Урбаха, електрон-фононна взаємодія.

1. Вступ

Пошук нових кристалічних фероїків займає важливе місце в сучасній науці, адже такі матеріали широко використовуються у приладах функціональної електроніки, зокрема, у різних датчиках, модуляторах, перетворювачах та ін. Фероїки другого порядку, особливо сегнетоеластоелектрики, як і магнітні мультифероїки, у яких співіснують магнітне і сегнетоелектричне впорядкування, надто цікаві для прикладної фізики.

Кристал тетрахлоркупрату амонію дигідрату $((\text{NH}_4)_2\text{CuCl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O})$ зазнає феромагнітного фазового переходу за температури 0,7 К [1] і сегнетоеластоелектричного (СЕЕ) за температури $T_c = 200,5$ К [1, 2]. У СЕЕ фазі ($T < T_c$) макроскопічним параметром порядку є компонента тензора третього рангу, який описує п'єзоелектричний ефект. Сегнетоеластоелектричні домени відрізняються знаком цієї компоненти, а також компоненти тензора оптичної активності. Це означає, що

різні орієнтаційні стани доменів можна перемикаєти, одночасним прикладанням механічного напруження та електричного поля у відповідних напрямках [3]. За таких обставин дослідження можливої доменної структури є дуже складними. Ось чому відоме лише обмежене число конкретних прикладів фероїків вищого порядку такого типу. Саме тому, кристали $(\text{NH}_4)_2\text{CuCl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ є цікавими для науковців.

Розглянемо детальніше інформацію про природу СЕЕ фазового переходу. Хоча перша інформація про кристалічну структуру $(\text{NH}_4)_2\text{CuCl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ була отримана за допомогою дифракції Х-променів дуже давно [4], інформація про локалізацію атомів водню і характер впорядкування структурних груп при фазовому переході була суттєво доповнена даними нейтронографії [5] та ЯМР [6]. Було показано, що перехід у сегнетоеластоелектричну фазу зумовлений упорядкуванням тетраедрів NH_4^+ і спотворенням октаедрів $\text{CuCl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [7–9].

Зміна точкової симетрії $4/\text{mmm} \rightarrow \bar{4}2\text{m}$ при фазовому переході, виявлена за допомогою методу дифракції Х-променів [10], відповідає співвідношенню група-підгрупа між вихідною і СЕЕ фазами, яке притаманне переходам другого роду у фероїках [11].

Відомо, що оптична спектроскопія є чудовим інструментом для вивчення структурних змін, пов'язаних із деформацією хромофорних груп, наприклад комплексів перехідних металів [12, 13]. Метою цієї роботи є дослідження температурних змін оптичного краю поглинання кристалів $(\text{NH}_4)_2\text{CuCl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ з метою отримання додаткової інформації про структурні зміни при сегнетоеластоелектричному фазовому переході та відповідну доменну структуру.

2. Методика експерименту

Кристали $(\text{NH}_4)_2\text{CuCl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ були вирощені методом повільного випаровування з водних розчинів солей $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ і NH_4Cl , взятих у стехіометричному співвідношенні, при кімнатній температурі. Для вирощування кристалів використовували реактиви зі ступенем чистоти ОСЧ. Зразки виростили у вигляді світло-зелених кристалів із чітко сформованою тетрагональною огранкою. Оптичні дослідження проводилися на тонких кристалічних пластинках, товщиною 0,2 мм, вирізаних із монокристала перпендикулярно до Z-осі.

Спектри поглинання вимірювалися у світлі, поляризованому вздовж напрямку, перпендикулярному до осі z кристала, за допомогою портативного оптоволоконного спектрометра AvaSpec-ULS2048L-USB2-UA-RS (AvantesBV, Апелдорн, Нідерланди) з ПЗЗ-матрицею (2048 пікселів), з входною щілиною 25 мкм та дифракційною ґраткою (300 ліній/мм). Джерелами світла слугували галогенна і дейтерієва лампи. Коефіцієнт поглинання обчислено традиційним методом двох товщин.

Під час вимірювань зразки поміщали у гелієвий кріостат замкнутого циклу, оснащений кріокулером DE-202A (Advanced Research Systems) і терморегулятором Cryocon 32 (Cryogenic Control Systems Inc.). Точність вимірювань та стабілізації температури в інтервалі 12–300 К становила $\pm 0,1$ К. Усі температурні залежності вимірюваних параметрів представлені в режимі охолодження.

3. Обговорення результатів

Аналіз спектру поглинання монокристала $(\text{NH}_4)_2\text{CuCl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, зображеного на рис. 1, дає важливу інформацію про можливі електронні переходи. Цей спектр містить широку асиметричну смугу в області від 1,2 до 2 еВ, яку можна розглядати як суму елементарних контурів, що відповідають внутрішньоіонним переходам електронів між рівнями іонів міді, розщепленими в кристалічному полі лігандів.

Рис. 1: Поларизований спектр поглинання кристала $(\text{NH}_4)_2\text{CuCl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Детальне дослідження цих внутрішньоіонних переходів буде представлено в іншій роботі. Ми ж зосередимо нашу увагу на аналізі температурної еволюції низькоенергетичної ділянки краю поглинання, що лежить поблизу 3,3 еВ та вище (рис. 2).

Еволюція поглинання кристала $(\text{NH}_4)_2\text{CuCl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ в області краю поглинання, отриманого в межах температурного діапазону $15 \div 300$ К, показана на рис. 2. Край поглинання, який доцільно пов'язати зі смугою перенесення заряду метал-ліганд [14], значно зміщується зі зміною температури. Слід зазначити, що фундаментальний край поглинання, який відповідає електронним переходам між валентною зоною і зоною провідності, зазвичай простежується у сполуках родини A_2MeX_4 з алкіламонієвими катіонами (де Me – метал, а X – галоген) при значно вищих енергіях [14–18]. У випадку досліджуваного кристала з комплексом Cu^{2+} фундаментальне

поглинання складно відокремити від високоінтенсивної смуги перенесення заряду.

Рис. 2: Температурна еволюція низькоенергетичної ділянки оптичного краю поглинання кристала $(\text{NH}_4)_2\text{CuCl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, отримана в поляризованому світлі

Як зазначалося [12,15], температурна еволюція низькоенергетичної ділянки оптичного краю поглинання в сполуках типу A_2MeX_4 з алкіламонієвими катіонами, зокрема, пов'язаного зі смугою перенесення заряду, відповідає емпіричному правилу Урбаха [16]:

$$\alpha = \alpha_0 \times \exp\left\{\frac{\sigma(T)}{k_B T} \cdot (\hbar\omega - E_0)\right\}, \quad (1)$$

де, α_0 і E_0 – константи; $\hbar\omega$ – енергія фотонів; k_B – це стала Больцмана. Параметр $\sigma(T)$ характеризує ступінь розмиття краю поглинання.

Очевидно, що для сполук типу A_2MeX_4 цей експоненціальний характер низькоенергетичної ділянки краю власного поглинання формується в результаті електрон- або екситон-фононної взаємодії (ЕФВ), що підтверджується багатьма науковцями. У цьому разі параметр $\sigma(T)$ можна представити як [12,15]:

$$\sigma(T) = \sigma_0 \cdot \frac{2k_B T}{\hbar\omega_0} \cdot \text{th} \frac{\hbar\omega_0}{2k_B T}, \quad (2)$$

де безрозмірний параметр σ_0 пов'язаний з електрон- (екситон-) фононою взаємодією; $\hbar\omega_0$ – ефективна енергія фононів, що взаємодіють з фотонами.

Деякі властивості ЕФВ у сполуках типу A_2MeX_4 з алкіламонієвими катіонами були встановлені в [16]. Зокрема, показано, що сила ЕФВ, яка обернено пропорційна до параметра σ_0 , значно залежить від природи краю. Невелике значення цього параметра в сполуках з Н-зв'язками пов'язано з наявністю екситонної смуги поглинання, що формується за участю алкіламонієвих груп. У цьому випадку маємо справу з порівняно сильною екситон-фононою взаємодією, яка доволі добре описується моделлю автолокалізованого екситона [17]. З іншого боку, коли низькоенергетична ділянка краю поглинання утворюється переходами перенесення заряду $Cl3p \rightarrow Me3d$ або переходами типу $Cl3p \rightarrow Me4s$, сила ЕФВ виявилася значно нижчою.

Аналіз отриманих спектрів свідчить, що у вихідній фазі та низькотемпературному діапазоні ($T < 100$ К) СЕЕ фази низькоенергетична ділянка інтенсивної смуги перенесення заряду формується в результаті ЕФВ і відповідає емпіричному правилу Урбаха (1). Дійсно, встановлено, що залежність $\ln\alpha = f(E)$ для різних температур у діапазоні $T > 200,5$ К (рис. 3 а) має прямолінійний характер, окрім цього, ці прямі перетинаються в одній точці з координатами E_0, α_0 (див. таблицю 1). Подібна ситуація простежувалася за температур, нижчих за 100 К (рис. 3 в). Водночас правило Урбаха не виконується в температурному діапазоні $T = 100 \div 200,5$ К, оскільки прямі лінії не перетинаються в одній точці (рис. 3 б).

Невиконання правила Урбаха при охолодженні в діапазоні, що лежить трохи нижче від температури фазового переходу, можна пояснити внеском сегнетоеластоелектричної доменної структури.

Відомо, що розміри доменів у фероїках можуть суттєво змінюватися по мірі віддалення від точки Кюрі. Зважаючи на те, що у близьких за хімічним складом кристалах ІРАСС розміри доменів є порядку 1 мкм, а також те, що такі домени відрізняються між собою показником заломлення, вони можуть істотно розсіювати світло, а надто в околі фазового переходу [18]. По мірі віддалення від температури T_c розміри доменів змінюються (здебільшого, зростають) і внесок у розсіяння світла зменшується. Цей висновок добре співвідноситься з виконанням правила Урбаха нижче 100 К, коли домени більше не розсіюють світло. Подібний ефект проявлявся у сегнетоелектриках $NH_2(CH_3)_2Al(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ (DMAAIS) і супроводжувався значним впливом на спектри поглинання [19]. В околі точки Кюрі спостерігалася так звана мультиплікація сегнетоелектричних доменів. Якщо водночас розміри доменів співмірні з довжиною хвилі світла, істотно зростає розсіяння світла. При віддаленні від температури T_c розміри сегнетоелектричних доменів зростали і вони переставали розсіювати світло [19].

Явище розсіювання світла на доменах у досліджуваному кристалі підтверджується температурними залежностями коефіцієнта поглинання, виміряними при різних сталих значеннях довжини хвилі (рис. 4).

а)

б)

в)

Рис. 3: Залежності $\ln\alpha$ від енергії фотонів поблизу краю поглинання для різних температур: а) в межах вихідної фази, $T > 200,5$ K; б) у межах $100 \div 200,5$ K; в) за $T < 100$ K

У разі, коли $\alpha|_{\lambda=const}$ визначали в області низькоенергетичної ділянки краю поглинання ($E = 3,4$ еВ або $\lambda = 365$ нм), його значення суттєво зменшується у всьому діапазоні досліджень через блакитне зміщення краю поглинання при охолодженні (рис. 4 а). Ця залежність також відображає СЕЕ фазовий перехід зміною нахилу в точці T_c .

а)

б)

Рис. 4: Температурні залежності коефіцієнта поглинання при сталій довжині хвилі $\lambda = 365$ нм (а) і $\lambda = 425$ нм (б)

З іншого боку, температурні залежності коефіцієнта поглинання, виміряні у межах вікна прозорості ($\lambda = 425$ нм), виявляють протилежну поведінку – значення $\alpha|_{\lambda=const}$ починають зростати при охолодженні зразка нижче точки фазового переходу, що відображає помітне розсіювання світла доменами (рис. 4 б). Тільки в низькотемпературній частині СЕЕ фази ці параметри не залежать від температури. Це свідчить про те, що розміри доменів в цій області є стабільними. Завдяки цьому

стає можливим адекватний аналіз параметрів краю поглинання у цьому температурному діапазоні.

Тангенс кута нахилу лінійних залежностей $\ln\alpha(E)$, наведених на рис. 3, визначає параметр σ для певної температури:

$$\sigma(T) = \frac{\Delta(\ln \alpha)}{\Delta(\hbar\omega)} \cdot 2k_B T. \quad (3)$$

Температурна залежність цього параметра, а також температурна ізоабсорбційна залежність енергії E' , що відповідає сталому значенню α (рис. 5), виявляють аномалію в точці фазового переходу. Параметр E' , опосередковано відображає енергетичне положення краю поглинання. Аномальна поведінка σ та E' за $T_c = 200,5$ K підтверджує існування фазового переходу за цієї температури. Аномалії мають неперервний характер, що відображає другий рід переходу.

Рис. 5: Температурна залежність параметра σ (ліва шкала) та енергії E' , що відповідає сталому значенню коефіцієнта поглинання: $\alpha = 80 \text{ cm}^{-1}$ (права шкала)

Ефективні енергії фононів $\hbar\omega_0$ та константи σ_0 були визначені на основі рівняння (2) (табл. 1) з використанням апроксимації залежності $\sigma(T)$ (рис. 5). Розраховані значення енергії $\hbar\omega_0$, зазвичай, подаються в cm^{-1} , що передбачає можливість їхнього

порівняння з хвильовими числами реальних фононів, які можуть бути отримані за допомогою молекулярної спектроскопії.

Таблиця 1. Параметри правила Урбаха

Температурна область	α_0 (см ⁻¹)	E_0 (еВ)	$\hbar\omega_0$ (см ⁻¹)	σ_0
$T > 200,5$ К	$7,3 \times 10^{-6}$	4,43	812	0,623
$T < 100$ К	$1,6 \times 10^{-5}$	4,36	242	0,202

Великі значення σ_0 свідчать про меншу силу ЕФВ порівняно з тими, які зазвичай простежуються для випадку смуги локалізованих екситонів [20, 21]. Цей факт підтверджує висновок, зроблений у [20], щодо порівняно слабого розмиття крайової смуги перенесення заряду. Розрахована ефективна енергія (хвильове число) фононів (табл. 1), що беруть участь у формуванні краю поглинання у СЕЕ фазі, точно збігається з енергією деформаційного коливання зв'язку $\delta(\text{Cl(II)}-\text{Cu}-\text{OH}_2)$ всередині метал-галоген-гідратного комплексу (242 см⁻¹), що спостерігається в молекулярних спектрах кристала $(\text{NH}_4)_2\text{CuCl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [11]. Це виглядає природньо, оскільки смуга перенесення заряду зумовлена електронними переходами між центральним іоном та лігандом.

Більш складна ситуація виявлена у вихідній фазі. Ефективне значення 812 см⁻¹ за порядком величини близьке до відповідних для коливань кристалізаційної води, що спостерігаються при 693 та 778 см⁻¹ у спектрах кристалів $(\text{NH}_4)_2\text{CuCl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [8] і $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [22]. Тому доцільно припустити, що у високотемпературній фазі декілька фононів беруть участь у формуванні низькоенергетичної частини краю смуги перенесення заряду.

Висновки

На основі дослідження температурної еволюції оптичного краю поглинання кристала $(\text{NH}_4)_2\text{CuCl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ підтверджено наявність сегнетоеластоелектричного фазового переходу за температури $T_c = 200,5$ К, про що свідчать відповідні аномалії температурних залежностей параметрів правила Урбаха σ і E' .

Проведені дослідження підтвердили суттєвий вплив електрон-фононної взаємодії на положення та форму краю поглинання в кристалі $(\text{NH}_4)_2\text{CuCl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. В результаті, для фази, яка лежить вище від T_c , і температурної області нижче 100 К, низькоенергетична ділянка крайової смуги відповідає емпіричному правилу Урбаха. Невиконання правила Урбаха в інтервалі температур 100 ÷ 200,5 К пов'язане з розсіюванням світла на сегнетоеластоелектричних доменах, розміри яких у цьому діапазоні температур співмірні з довжиною хвилі світла.

Розраховані значення константи σ_0 виявилися доволі великими порівняно з тими, які зазвичай спостерігаються для випадку смуги локалізованих екситонів у фероїках з водневими зв'язками. Це відповідно свідчить про меншу силу ЕФВ у кристалі $(\text{NH}_4)_2\text{CuCl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, що притаманно для крайової смуги перенесення заряду.

Розрахована ефективна енергія (хвильове число) фононів, які беруть участь у формуванні краю поглинання у СЕЕ фазі, точно збігається з енергією внутрішнього деформаційного коливання $\delta(\text{Cl(II)}-\text{Cu}-\text{OH}_2)$ в метал-галоген-гідратному комплексі (242 см⁻¹), що простежується в молекулярних спектрах кристала

$(\text{NH}_4)_2\text{CuCl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Це виглядає природньо, оскільки смуга перенесення заряду зумовлена електронними переходами між центральним іоном та лігандом. У вихідній фазі причиною розмиття оптичного краю поглинання є участь коливань кристалізаційної води.

Робота виконана за підтримки Міністерства освіти і науки України.

-
1. Tylczynski Z. Ferroelastoelectric Phase Transition in $(\text{NH}_4)_2\text{CuCl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ Single Crystal / Z. Tylczynski, M. Wiesner // *Materials Chemistry and Physics*.— 2015.— Vol. 149-150.— P. 566–573. Doi: 10.1016/j.matchemphys.2014.11.007.
 2. Suga H. Heat Capacity and Thermodynamic Functions of $\text{K}_2\text{CuCl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ and $(\text{NH}_4)_2\text{CuCl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ from 13 to 310 K / H. Suga, M. Sorai, T. Yamanaka, S. Seki // *Bulletin of the Chemical Society of Japan*.— 1965.— Vol. 38.— P. 1007–1015. Doi: 10.1246/bcsj.38.1007.
 3. Iziumov Y. Phase Transitions and Crystal Symmetry, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, The Netherlands, 1990.
 4. Hendricks S. The Crystal Structures of Ammonium, Potassium and Rubidium Cupric Chloride Dihydrates / S. Hendricks, R. Dickinson // *Journal of the American Chemical Society*.— 1927.— Vol. 49.— P. 2149–2162. Doi: 10.1021/ja01408a005.
 5. Bhakay-Tamhane S. Disorder of Ammonium Ions in Diammonium Tetrachlorocuprate Dihydrate, $(\text{NH}_4)_2\text{CuCl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$: A High-Precision Neutron Diffraction Study / S. Bhakay-Tamhane, A. Sequeira, R. Chidambaram // *Acta Crystallographica*.— 1980.— Vol. B36.— P. 2925–2929. Doi: 10.1107/S0567740880010539.
 6. Itoh J. Nuclear Magnetic Resonance Experiments on $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{K}_2\text{CuCl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ and $(\text{NH}_4)_2\text{CuCl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ / J. Itoh, R. Kusaka, Y. Yamagata, R. Kiriya, H. Ibamoto // *Physica*.— 1953.— Vol. 19.— P. 415–418. Doi: 10.1016/S0031-8914(53)80047-9.
 7. Maluszynska H. Ferroelastoelectric Ordering in $(\text{NH}_4)_2\text{CuBr}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ Single Crystal / H. Maluszynska, Z. Tylczynski, A. Cousson // *CrystEngComm*.— 2013.— Vol. 15.— P. 7498–7504. Doi: [http://refhub.elsevier.com/S0254-0584\(14\)00710-X/sref9](http://refhub.elsevier.com/S0254-0584(14)00710-X/sref9).
 8. Bansal M.L. Raman Study of $(\text{NH}_4)_2\text{CuCl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ —I: Dynamics and Structure in Low Temperature Phase / M.L. Bansal, V.C. Sahni, A.P. Roy // *Journal of Physics and Chemistry of Solids*.— 1979.— Vol. 40.— P. 109–120. Doi: [http://refhub.elsevier.com/S0254-0584\(14\)00710-X/sref10](http://refhub.elsevier.com/S0254-0584(14)00710-X/sref10).
 9. Roy A.P. Raman Study of $(\text{NH}_4)_2\text{CuCl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ —II: Order-Disorder Transition / A.P. Roy, V.C. Sahni, M.L. Bansal // *Journal of Physics and Chemistry of Solids*.— 1979.— Vol. 40.— P. 289–292. Doi: [http://refhub.elsevier.com/S0254-0584\(14\)00710-X/sref11](http://refhub.elsevier.com/S0254-0584(14)00710-X/sref11).
 10. Slaboszewska M. Thermal, Dielectric, Elastic and Optical Properties of $(\text{NH}_4)_2\text{CuCl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ Crystal and Related Compounds / M. Slaboszewska, Z. Tylczynski, A. Pietraszko, A.D. Karaev // *Ferroelectrics*.— 2004.— Vol. 302.— P. 55–58. Doi: [http://refhub.elsevier.com/S0254-0584\(14\)00710-X/sref12](http://refhub.elsevier.com/S0254-0584(14)00710-X/sref12).

11. Toledano P. Order-Parameter Symmetries for the Phase Transitions of Nonmagnetic Secondary and Higher-Order Ferroics / P. Toledano // *Physical Review B*.– 1977.– Vol. 16.– P. 386–407.
12. Kapustianyk V. Phase Transitions and Temperature Changes of the Optical Absorption Edge in $(\text{NH}_2(\text{C}_2\text{H}_5)_2)_2\text{CoCl}_4$ Layered Crystal / V. Kapustianyk, S. Semak, P. Demchenko, I. Girnyk, Y. Eliyashevskyy // *Phase Transitions*.– 2018.– Vol. 91.– P. 715–723. Doi: 10.1080/01411594.2018.1473578.
13. Kapustianyk V. Temperature Evolution of the Intra-Ion Absorption Spectra of $(\text{NH}_2(\text{C}_2\text{H}_5)_2)_2\text{CoCl}_4$ Crystals in the Region of their Phase Transitions / V. Kapustianyk, S. Semak, M. Panasyuk, M. Rudko, V. Rudyk // *Phase Transitions*.– 2019.– Vol. 92.– P. 396–405. Doi: 10.1080/01411594.2019.1591407.
14. Narsimlu N. Spectroscopic and Transport Properties of $(\text{NH}_4)_2\text{CuCl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ Single Crystal / N. Narsimlu, K. Sivakumar, G.S. Sastry // *Cryst. Res. Technol.*– 1996.– Vol. 31.– P. 385–389. Doi: 10.1002/crat.2170310318.
15. Kapustianyk V.B. Impact of Phase Transitions on Temperature Evolution of Absorption Spectra and Electron–Phonon Interactions in $[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4]_2\text{CoCl}_2\text{Br}_2$ Crystals / V.B. Kapustianyk, S.I. Semak, S.B. Bilchenko, Y.I. Eliyashevskyy, Y.V. Chorniy, P.Y. Demchenko // *Journal of Applied Spectroscopy*.– 2019.– Vol. 86.– P. 590–596. Doi: 10.1007/s10812-019-00864-8.
16. Kapustianyk V.B. Manifestations of Incommensurate Modulation in the Spectral Properties of A_2MeCl_4 Type Crystals / V.B. Kapustianyk // *Physica Status Solidi B*.– 1997.– Vol. 207.– P. 509–520.
17. Sumi H. The Urbach-Martienssen Rule Revisited / H. Sumi, A. Sumi // *Journal of the Physical Society of Japan*.– 1987.– Vol. 56.– P. 2211–2220.
18. Kapustianyk V. Domain Structure and Birefringent Properties of $[(\text{CH}_3)_2\text{CHNH}_3]_4\text{Cd}_3\text{Cl}_{10}:\text{Cu}$ Crystals in the Region of their Phase Transitions / V. Kapustianyk, Z. Czapla, V. Rudyk, Y. Eliyashevskyy, P. Yonak, S. Sveleba // *Ferroelectrics*.– 2019.– Vol. 540.– P. 212–221. Doi: 10.1080/00150193.2019.1611113.
19. Капустяник В.Б. Фізика кристалічних фероїків з органічним катіоном, Вид. центр ЛНУ ім. І. Франка, Львів, 2006.
20. Kapustianyk V.B. Temperature Evolution of the Optical Absorption Edge in the A_2BX_4 Type Compounds with Organic Cation / V.B. Kapustianyk // *Physica Status Solidi B*.– 1997.– Vol. 204.– P. 877–887.
21. Kapustianyk V. Temperature Evolution of The Optical Absorption Edge in $(\text{NH}_3\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{CuCl}_4$ Crystals / V. Kapustianyk, Y. Korchak, V. Bazhan // *Physica Status Solidi B*.– 2000.– Vol. 218.– P. 583–590.
22. Beattie I.R. Single-crystal Raman Spectroscopy of ‘Square-planar’ and ‘Tetrahedral’ CuCl_4^{2-} Ions, of the ZnCl_4^{2-} Ion, and of $\text{CuC}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ / I.R. Beattie, T.R. Gilson, G.A. Ozin // *Journal of the Chemical Society A: Inorganic, Physical, Theoretical*.– 1969.– Vol. – P. 534–541. Doi: 10.1039/j19690000534

References

1. Z. Tylczynski and M. Wiesner, *Materials Chemistry and Physics* **149-150**, 566-573 (2015). Doi: 10.1016/j.matchemphys.2014.11.007.
2. H. Suga, M. Sorai, T. Yamanaka and S. Seki, *Bulletin of the Chemical Society of*

- Japan **38**, 1007-1015 (1965). Doi: 10.1246/bcsj.38.1007.
3. Y. Iziumov, Phase Transitions and Crystal Symmetry. (Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, The Netherlands, 1990).
 4. S. Hendricks and R. Dickinson, Journal of the American Chemical Society **49** (9), 2149-2162 (1927). Doi: 10.1021/ja01408a005.
 5. S. Bhakay-Tamhane, A. Sequeira and R. Chidambaram, Acta Crystallographica B **36**, 2925-2929 (1980). Doi: 10.1107/S0567740880010539.
 6. J. Itoh, R. Kusaka, Y. Yamagata, R. Kiriya and H. Ibamoto, Physica **19**, 415-418 (1953). Doi: 10.1016/S0031-8914(53)80047-9.
 7. H. Maluszynska, Z. Tylczynski and A. Cousson, CrystEngComm **15**, 7498-7504 (2013). Doi: [http://refhub.elsevier.com/S0254-0584\(14\)00710-X/sref9](http://refhub.elsevier.com/S0254-0584(14)00710-X/sref9).
 8. M. L. Bansal, V. C. Sahni and A. P. Roy, Journal of Physics and Chemistry of Solids **40**, 109-120 (1979). Doi: [http://refhub.elsevier.com/S0254-0584\(14\)00710-X/sref10](http://refhub.elsevier.com/S0254-0584(14)00710-X/sref10).
 9. A. P. Roy, V. C. Sahni and M. L. Bansal, Journal of Physics and Chemistry of Solids **40**, 289-292 (1979). Doi: [http://refhub.elsevier.com/S0254-0584\(14\)00710-X/sref11](http://refhub.elsevier.com/S0254-0584(14)00710-X/sref11).
 10. M. Slaboszewska, Z. Tylczynski, A. Pietraszko and A. D. Karaev, Ferroelectrics **302**, 55-58 (2004). Doi: [http://refhub.elsevier.com/S0254-0584\(14\)00710-X/sref12](http://refhub.elsevier.com/S0254-0584(14)00710-X/sref12).
 11. P. Toledano, Physical Review B **16**, 386-407 (1977).
 12. V. Kapustianyk, S. Semak, P. Demchenko, I. Girnyk and Y. Eliyashevskyy, Phase Transitions **91** (7), 715-723 (2018). Doi: 10.1080/01411594.2018.1473578.
 13. V. Kapustianyk, S. Semak, M. Panasyuk, M. Rudko and V. Rudyk, Phase Transitions **92** (4), 396-405 (2019). Doi: 10.1080/01411594.2019.1591407.
 14. N. Narsimlu, K. Sivakumar and G. S. Sastry, Cryst. Res. Technol. **31**, 385-389 (1996). Doi: 10.1002/crat.2170310318.
 15. V. B. Kapustianyk, S. I. Semak, S. B. Bilchenko, Y. I. Eliyashevskyy, Y. V. Chorniy and P. Y. Demchenko, Journal of Applied Spectroscopy **86** (4), 590-596 (2019). Doi: 10.1007/s10812-019-00864-8.
 16. V. B. Kapustianyk, Physica Status Solidi B **207**, 509-520 (1997).
 17. H. Sumi and A. Sumi, Journal of the Physical Society of Japan **56**, 2211-2220 (1987).
 18. V. Kapustianyk, Z. Czapla, V. Rudyk, Y. Eliyashevskyy, P. Yonak and S. Sveleba, Ferroelectrics **540**, 212-221 (2019). Doi: 10.1080/00150193.2019.1611113.
 19. В. Б. Капустяник, Фізика кристалічних фероїків з органічним катіоном. (Вид. центр ЛНУ ім. І. Франка, Львів, 2006).
 20. V. B. Kapustianik, Physica Status Solidi B **204**, 877-887 (1997).
 21. V. Kapustianik, Y. Korchak and V. Bazhan, Physica Status Solidi B **218**, 583-590 (2000).
 22. I. R. Beattie, T. R. Gilson and G. A. Ozin, Journal of the Chemical Society A: Inorganic, Physical, Theoretical, 534-541 (1969). Doi: 10.1039/j19690000534.

Статтю отримано: 07.12.2021
Прийнято до друку: 27.01.2022

Influence of ferroelastoelectric phase transition on the temperature evolution of the optical absorption edge of an ammonium dihydrate tetrachlorocuprate crystal

V. Kapustianyk, S. Semak, Yu. Chornii

*Ivan Franko National University of Lviv
Dragomanov St., 50, 79005 Lviv, Ukraine
e-mail: semak.svitlana@gmail.com*

On the basis of study of the temperature evolution of the optical absorption edge of $(\text{NH}_4)_2\text{CuCl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ crystal, the ferroelastoelectric phase transition at the temperature $T_c = 200,5$ K was confirmed, as evidenced by the corresponding anomalies in the temperature dependences of the Urbach's rule parameters, in particular of σ and E' . Performed spectral investigations confirmed a strong influence of the electron-phonon interaction on the position and shape of the absorption edge in $(\text{NH}_4)_2\text{CuCl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ crystals. As a result, for the phase lying above T_c and the temperature region below 100 K the low energy tail of the edge band follows the empirical Urbach's rule. Nonfulfillment of the Urbach's rule in the temperature range of $100 \div 200,5$ K would be associated with light scattering on the ferroelastoelectric domains, the size of which in this temperature range is commensurate with the wavelength of light. The values of σ_0 were found to be larger in comparison with those for the case of the localised exciton edge band observed in the related materials with an alkylammonium cation from A_2BX_4 family. This testifies to a smaller strength of the EPI in $(\text{NH}_4)_2\text{CuCl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ crystals that is characteristic of the edge bands of a charge transfer type. The calculated effective energy of phonons participating in formation of the absorption edge in the FEE phase precisely coincides with the frequency of the binding vibration $\delta(\text{Cl(II)-Cu-OH}_2)$ within metal-halogen-hydrate complex (242 cm^{-1}) observed in the investigations of the Raman spectra of $(\text{NH}_4)_2\text{CuCl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ crystals. This looks natural since the charge transfer band originates from the electron transitions between the central ion and the ligand Cl^- ion. Very similar situation was found to be in the majority of phases in the related materials manifesting the charge transfer band. One can also suggest that in the initial phase the rocking vibration of the crystallization water are most of all responsible for the broadening of the absorption edge.

Key words: ferroelectric, multiferroic, absorption spectroscopy, phase transition, optical absorption edge, empirical Urbach's rule, electron-phonon interaction.