

УДК 537.94

PACS number(s): 77.80Bh, 78.20Fm

ВПЛИВ НАПРУЖЕНОСТІ ЕЛЕКТРИЧНОГО ПОЛЯ НА МОДУЛЬОВАНУ СТРУКТУРУ КРИСТАЛІВ $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]_2\text{CuCl}_4$

**С. Свелеба, І. Куньо, І. Катеринчук,
О. Семотюк, І. Карпа, О. Фіцич,
Ю. Панківський¹**

*Львівський національний університет імені Івана Франка,
факультет електроніки, кафедра нелінійної оптики
вул. ген. Тарнавського 107, 79017 Львів, Україна
e-mail: sveleba@electronics.wups.lviv.ua*

*¹ Національний лісотехнічний університет України, кафедра екології
вул. О. Кобилянської 1, 79005 Львів, Україна
e-mail: pankivyu@lvivonline.com*

У статті досліджено вплив електричного поля на динаміку модульованої структури в околі фазового переходу неспівмірна-співмірна сегнетоеластична фаза в кристалі $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]_2\text{CuCl}_4$. З'ясовано, що електричне поле збільшує силу взаємодії модульованої структури з дефектами та домішками у неспівмірній фазі. Показано, що перехід між співмірними областями відбувається через проміжну за температурою модульовану фазу. Утворена в неспівмірній фазі хвиля густини дефектів блокує рух доменних стінок в сегнетоеластичній фазі.

Ключові слова: модульована структура, двопронезаломлення, залишкова інтенсивність, фазові переходи, неспівмірна фаза.

У літературі широко обговорюється питання впливу на властивості НС структури зовнішніх напружень. Відомо, що для центросиметричних неспівмірних фаз кристалів групи A_2BX_4 неможливий звичайний п'єзооптичний ефект, але одночас мають місце електромеханічні ефекти вищих порядків, які є результатом нелінійної взаємодії деформації з параметром порядку. Наприклад, експериментальні дані [1] свідчать про те, що зовнішнє механічне напруження призводить до нелінійних гістерезисних змін діелектричної проникності, компоненти макроскопічного квадрупольного моменту та ін. Експериментальні результати свідчать, що механічне та електричне напруження змінюють густину солітонів і зсувають температури фазових переходів T_i і T_c [2], а також спричинюють появу нових фаз. У кристалах, що володіють у певному інтервалі температур неспівмірною фазою, під впливом поля змінюється температурна залежність хвильового вектора неспівмірної модуляції. Можливість індукування зовнішнім полем співмірних областей у неспівмірній фазі теоретично обґрунтована у праці [3].

Дослідження впливу електричного поля на кристали тіосечовини оптичними і діелектричними методами, згідно з [4], свідчать, що температурний інтервал

неспівмірної фази зі збільшенням поля звужується, а за значень поля $E \sim 2 \cdot 10^6$ В/м неспівмірна фаза зникає. Крім того, зі спостереження польового зміщення аномалій для ефекту термооптичної пам'яті, записаного за різних температур, отримано сукупність ізо- q -ліній (лінії однакового значення вектора модуляції q) всередині неспівмірної фази [4].

У праці [5] досліджено вплив прикладеного електричного поля на температурну залежність параметра неспівмірності δ всередині неспівмірної фази кристалів $[\text{N}(\text{CD}_3)_4]_2\text{ZnCl}_4$. З'ясовано, що зростання напруженості електричного поля вздовж осі модуляції супроводжується звуженням області локалізації хвильового вектора $\vec{q} = (3/7)\vec{c}^*$ і виникненням співмірної області з $\vec{q} = (2/5)\vec{c}^*$. Крім того, у значному температурному інтервалі й у великому інтервалі полів співіснують ці дві співмірні фази.

Автори праці [6] зазначають, що у кристалі поблизу солітона в умовах "в'язкої" взаємодії виникає надлишкова концентрація дефектів, яку можна розглядати як напруженість електричного поля. Ще одним важливим висновком праці [6] є те, що електричне поле, прикладене до кристала у напрямках, перпендикулярних до осі модуляції, змінює як фазу параметра порядку хвилі модуляції, яке виникає внаслідок суперпозиції існуючих хвиль модуляції, так і температурну область її існування.

Отже, дослідження впливу електричного поля на модульовану структуру кристала, зокрема на довгоперіодичні області у НС фазі є інформативним, даючи можливість прояснити механізм співіснування і взаємодії цих фаз, та природу виникнення перехідних областей у неспівмірній фазі.

З групи кристалів $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]_2\text{MeCl}_4$ особливо цікавими для досліджень впливу напруженості електричного поля є кристали $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]_2\text{CuCl}_4$, оскільки результати теоретичних досліджень свідчать про появу всередині НС фази співмірної сигнетоелектричної фази [7].

Для досліджень $\delta(\Delta n_c)$ брали зразки зрізу c -кристалів $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]_2\text{CuCl}_4$, оскільки в них вздовж цієї осі виникає неспівмірна надструктура. Як джерело світла використовувався гелій-неоновий лазер ЛГН-111 ($\lambda = 632,8$ нм потужністю 20 мВт). Зразок поміщали в криостат, що був складовою частиною пристрою автоматичного керування та стабілізації температури [8]. Температуру вимірювали за допомогою диференційної мідь-константанової термопари з точністю $\sim 0,05$ К.

Дослідження $\delta(\Delta n_i)$ проводили із застосуванням стандартної методики Сенармона з модуляцією світлового променя автоматизованою установкою [8], за умови поширення світла вздовж кристалофізичних осей. Точність визначення $\delta(\Delta n_i)$ оцінено як 5×10^{-7} . Залишкову інтенсивність (I_s) визначають, як величину мінімуму інтенсивності основного світлового променя в методі Сенармона. Юстування системи проводили у вихідній фазі в околі $T = 350$ К. Температурний діапазон, в якому проводилось юстування вибирали за умов відсутності скорельованого руху тетраедричних груп [9].

Результати впливу напруженості електричного поля E_c на НС фазу кристалів $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]_2\text{CuCl}_4$ наведено на рис. 1. Порівняно невелике значення E_c призводить до виникнення на залежності $\delta(\Delta n_c) \sim f(T)$ аномалій у вигляді зламів. Зі збільшенням величини E_c аномалії стають більш чіткими, причому простежують їх зміщення вздовж температурної осі. Зазначимо, що ці аномалії за своїм характером

нагадують аномалії двозаломлення опромінених кристалів $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]_2\text{MeCl}_4$ (див. рис. 1).

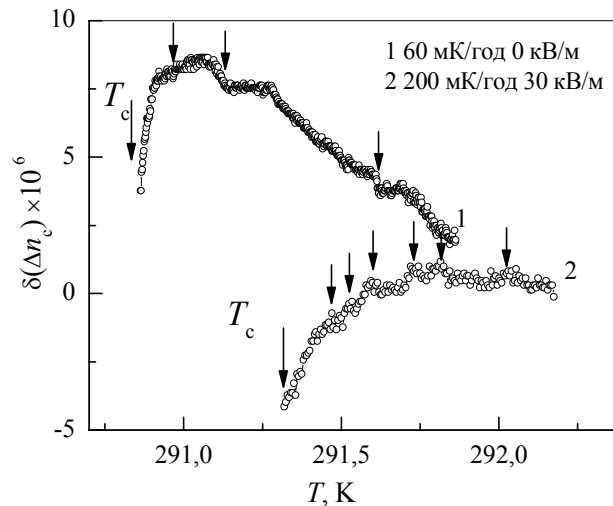


Рис. 1. Температурні залежності зміни двозаломлення $\delta(\Delta n_c)$ кристала $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]_2\text{CuCl}_4$ для $dT/dt=60$ мК/год при $E=0$ кВ/м (1) та $dT/dt=200$ мК/год при $E=30$ кВ/м (2). Стрілками для кожної з залежностей позначені як температури фазового переходу неспівмірна-сегнетоеластична фаза, так і температури існування метастабільних станів

Відомо, що під час фазового переходу з неспівмірної в полярну фазу, в розгляненому випадку в сегнетоеластичну фазу, перехід відбувається через проміжну за температурою область, в котрій простежують суперпозицію існуючих хвиль модуляції [10]. У такому випадку температурна залежність $\delta(\Delta n_c)$ набуває характерної аномальної *S*-подібної форми [11]. Таку поведінку приросту оптичного двозаломлення спостерігали у кристалах $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]_2\text{CuCl}_4$, причому зі збільшенням величини прикладеного електричного поля E_c аномальна поведінка $\delta(\Delta n_c)$ набуває більш яскраво вираженої *S*-подібної форми (див. рис. 2) під час фазового переходу неспівмірна-співмірна сегнетоеластична фаза. Отже в температурному інтервалі переходу неспівмірна-співмірна сегнетоеластична фаза зі збільшенням E_c зростає взаємний вплив існуючих хвиль модуляції і як наслідок збільшується внесок хвилі модуляції з різницею значенням Δq .

Щодо роду фазового переходу, то беручи до уваги теоретичну працю [12] та наші експериментальні результати рис. 2, можна зробити висновок про неперервність цього фазового переходу. Окіл існування фазового переходу можна розглядати як температурний інтервал існування модульованої структури, а його граничні температурні точки існування як температури зародження та зникнення хвилі модуляції з різницею значенням Δq .

Відомо, що при проходженні неспівмірної фази в зразку залишається слід (просторове збурення концентрації дефектів, в оптимальному випадку хвиля густини дефектів), що зумовлює зменшення глобального температурного гістезезису та гістезезису фазового переходу при повторному циклюванні. Таке

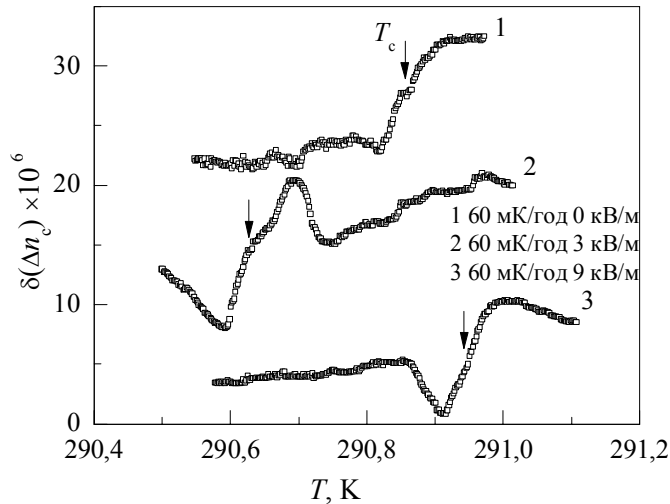


Рис. 2. Температурні залежності зміни двозаломлення $\delta(\Delta n_c)$ кристала $[N(CH_3)_4]_2CuCl_4$ для різних значень напруження електричного поля E_c . Стрілкою для кожної з залежностей позначено температуру фазового переходу неспівмірна-сегнетоеластична фаза

просторове збурення дефектів відображається на поведінці фізичних параметрів у співмірній фазі. Зокрема, згідно з працею [13], хвиля густини дефектів блокує рух сегнетоелектричних доменів, спричиняючи появу аномальної поведінки діелектричної проникності в кристалах тіосечовини. У нашому випадку з підвищенням напруженості електричного поля на залежностях $\delta(\Delta n_c) \sim f(T)$ також спостерігають аномалії в сегнетоеластичній фазі, природа яких, на нашу думку, є подібною до описаної в [13]. Зі збільшенням напруженості електричного поля зростає надлишкова концентрація дефектів довкола солітона. Утворена хвиля густини дефектів зберігається зі зменшенням температури. Ця хвиля густини дефектів призводить до періодичної деформації структури кристала [14]. При переході в сегнетоеластичну фазу солітонні межі частково зникають, а частково перетворюються у межі між сегнетоеластичними доменами. Будова таких меж залежить від величини повороту тетраедричних груп у суміжних доменах. Коли поворот тетраедричних груп більший за амплітуду їх теплових коливань, то для структури характерні широкі міждоменні границі. Це зумовлено необхідністю ліквідації розривів у кристалічній ґратці.

Оскільки при суперпозиції хвиль модуляції збільшується амплітуда повороту тетраедричних груп у кристалах з хвилею густини дефектів, то можна очікувати більш широкі доменні межі. Розширення доменних меж у кристалах з хвилею модуляції структури та хвилею густини дефектів виявляється в пінінгу доменної структури в сегнетоеластичній фазі (нерегулярності ходу приросту оптичного двозаломлення, рис. 3, крива 1). На модуляцію міждоменних стінок в сегнетоеластичній фазі діє деформація структури. Відомо, що напруження електричного поля в неспівмірній фазі призводить до деформації солітонної структури. Зі збільшенням напруженості електричного поля зростає надлишкова

концентрація дефектів довкола солітона у неспівмірній фазі, збільшується амплітуда повороту тетраедричних груп, а отже, розширюватиметься температурний інтервал блокування руху сегнетоеластичних доменів і спостерігатиметься зміщення аномалій $\delta(\Delta n_c)$ у низькотемпературну область.

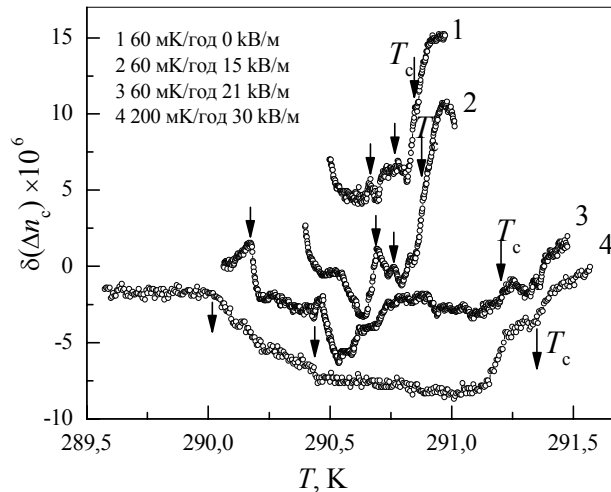


Рис. 3. Температурні залежності зміни двозаломлення $\delta(\Delta n_c)$ кристала $[N(CH_3)_4]_2CuCl_4$ для різних значень напруження електричного поля E_c . Стрілками для кожної з залежностей позначено температуру фазового переходу неспівмірна-сегнетоеластична фаза, та температури при яких проходить розблокування руху сегнетоеластичних доменів

Отже, в сегнетоеластичній фазі залишається слід від неспівмірної модуляції у вигляді хвилі густини дефектів. Ця хвиля густини дефектів спричинює до розширення міждоменних меж та блокує рух доменних стінок за зразком.

Як і оптичне двозаломлення, так і залишкова інтенсивність світла I_3 (рис. 4) зазнає аномальної поведінки з температурою під впливом напруженості електричного поля E_c .

У неспівмірній фазі простежується аномальний хід I_3 від температуризокрема при переході від одного метастабільного стану до іншого проходить аномальне зростання I_3 (рис. 4, а). З ростом E_c залишкова інтенсивність характеризується низкою аномальних змін, зумовлених збільшенням кількості метастабільних станів, через які проходить кристал в процесі нагрівання. Відомо, [15] що I_3 зумовлена поворотом оптичної індекатриси. Тому зменшення I_3 в температурному інтервалі фазового переходу T_c (рис. 4, а) засвідчує, що цей перехід проходить через проміжну по температурі область, в якій виникає хвиля модуляції [16], період якої є не кратний періоду основної структури. З підвищенням E_c характер поведінки I_3 від температури в околі T_c не змінюється, відбувається лише підвищення температурного інтервалу аномальних змін як I_3 , так $\delta(\Delta n_c)$

(рис. 4 б, в). На відміну від вище зазначених аномальних змін I_3 поведінка її в співмірній-сегнетоеластичній фазі в температурному інтервалі аномальних змін

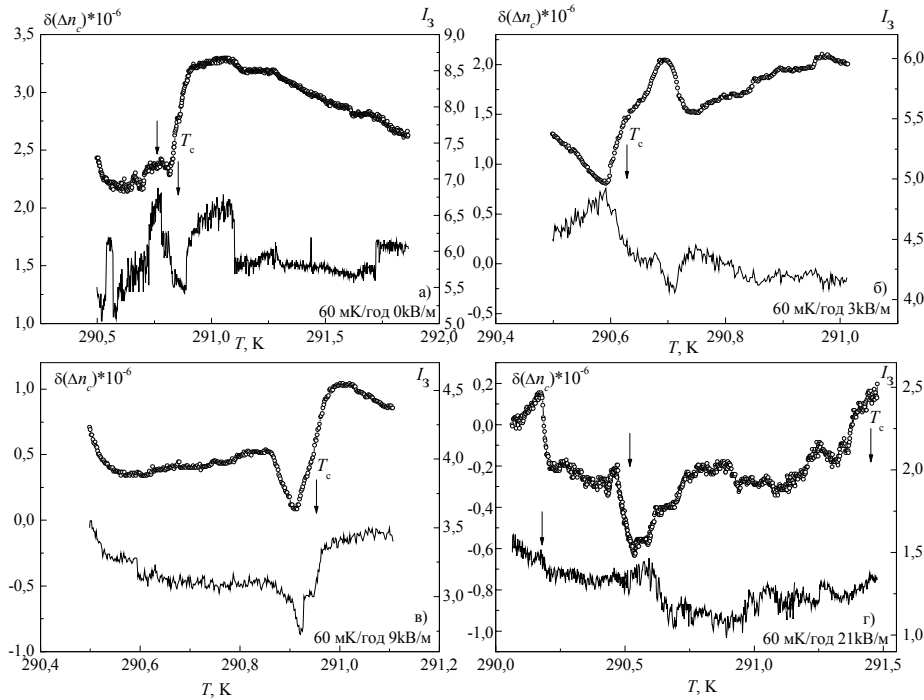


Рис. 4. Температурні залежності зміни інтенсивності основного пучка для кристала $[N(CH_3)_4]_2CuCl_4$ під впливом електричного напруження E_c

$\delta(\Delta n_c)$ дещо інша (рис. 4 а, з). Згідно з рис. 4 а, хвиля густини дефектів блокує рух доменних стінок, а при $T=290,7K$ відбувається зрив із цього запінінгованого стану, що супроводжується зменшенням деформованості структури (зменшенням $\delta(\Delta n_c)$). При цій же температурі відбувається збільшення I_3 , що засвідчує збільшення величини повороту індекатриси. Підвищення E_c супроводжує лише зміщення у низькотемпературну область аномалій $\delta(\Delta n_c)$, так і I_3 .

Отже дія електричного поля в напрямі існування в кристалі неспівмірної модуляції зумовлює підсилення взаємодії дефектів та домішок з модульованою структурою.

1. Гладкий В.В., Кириков В.А. Аномальный температурный гистерезис диэлектрической проницаемости сегнетоэлектрика с несоизмерной фазой при одноосной деформации // Физика тв. тела. 1986. Т. 28. Вып. 10. С. 3149–3152.
2. Гладкий В.В., Каллаев С.Н., Кириков В.А., Иванова Е.С. и др. Подавление сегнетоэлектричества малым механическим напряжением в кристаллах $[N(CH_3)_4]_2ZnCl_4$ и $[N(CH_3)_4]_2CoCl_4$ // Кристаллография. 1991. Т. 36. № 2. С. 458–462.

3. Санников Д.Г., Головкин В.А. Несобственный ферроэластик с несоизмерной фазой во внешнем электрическом поле // Изв. АН СССР. Сер. физ. 1989. Т. 53. № 7. С. 1251–1253.
4. Jamet J.P., Lederer P., Moudden A.H. Field-Induced Commensurate Phase in Thiourea // Phys. Rev. Lett. 1982. Vol. 48. P. 442–445.
5. Durand D., Denoyer F., More M. Neutron diffraction study of deuterated $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]_2\text{ZnCl}_4$ under an applied electric field // Sol. Stat. Comm. 1988. Vol. 66. N 12. P. 1195–1199.
6. Srolovitz D.J., Eykholt R., Barnett D.M., Hirth J.P. Moving discommensurations interacting with diffusing impurities // Phys. Rev. B. 1987. Vol. 35. N 12. P. 6107–6121.
7. Свелеба С., Катеринчук І., Семотюк О., Фіщук О. Фазова діаграма кристала $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]_2\text{CuCl}_4$ // Вісник Львів. ун-ту. Серія фізична. 2001. Вип. 34. С. 30–37.
8. Половинко І., Рузак О., Свелеба С., Катеринчук І. та ін. Автоматизація температурних досліджень приросту оптичного двопронезаломлення методом Сенармона // Вісник Львів. ун-ту. Серія фізична. 2002. Вип. 35. С. 48–53.
9. Semotyuk O.V., Sveleba S.A., Katerynychuk I.M., Fhitsych O.I. Correlated of *T*-groups in the initial phase of $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]_2\text{CuCl}_4$ crystals // XI th International seminar on physics and chemistry of solids. ISPCS'05. Zloty Potok. k/Czestochowy. 29 maja 1 czerwca. 2005. 45 p.
10. Свелеба С.А., Катеринчук І.М., Семотюк О.В., Куньо І.М. Взаємодія модульованої структури з дефектами у кристалах з несумірною фазою // Журн. фіз. досліджень. 2005. Т. 9. № 1. С. 79 – 95.
11. Свелеба С.А., Катеринчук І.Н., Семотюк О.В., Половинко І.І. та ін. Взаимодействие волны плотности дефектов с модулированной структурой в кристаллах с несоизмерной фазой // Журн. прикл. спектроскопии. 2005. Т. 72. № 5. С. 632–639.
12. Санников Д.Г. Последовательность двух непрерывных переходов, ограничивающие одну несоизмерную фазу // Физика тв. тела. 1987. Т. 29. Вып.1. С. 23–27.
13. Багаутдинов Б.Ш., Новикова М. М. Структурные аспекты диэлектрической аномалии при 161 К в кристаллах $\text{SC}(\text{NH}_2)_2$ // Физика тв. тела. 2002. Т. 44. № 12. С. 2189–2192.
14. Багаутдинов Б.Ш., Шмытько И.М. Дифракционные свидетельства образования волн плотности дефектов в несоизмерных модулированных структурах // Письма в ЖЭТФ. 1994. Т. 59. Вып. 3. С. 171–174.
15. Sveleba S.A., Semotyuk O.V., Katerynychuk I.M., Fhitsych O.I. Characteristic properties of disordering *T*-groups movement in the initial phase of $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]_2\text{ZnCl}_4$ and $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]_2\text{CuCl}_4$ crystals // 3rd International Conference “Physics of Disordered Systems”. ABSTRACT BOOK. Gdansk-Sobieszewo. Poland. September 18-21. 2005. P. 56–57.
16. Sveleba S., Semotyuk O., Katerynychuk I., Furgala Yu. et al. The Stochastic Mode of the Modulated Structure in $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]_2\text{MeCl}_4$ Dielectric Crystals // ACTA PHYSICA POLONICA A. 2006. Vol. 109. N. 6. P. 695–700.

**THE ELECTRIC FIELD STRENGTH INFLUENCE ON MODULATED
STRUCTURE OF $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]_2\text{CuCl}_4$ CRYSTALS****S. Sveleba, I. Kunyo, I. Katerynchuk, O. Semotyuk, I. Karpa, O. Phitsych,
Y. Pankivskiy***

*Ivan Franko Lviv National University,
Department of Electronics, Non-linear Optics Chair
hen. Tarnavskogo, 107, 79017 Lviv, Ukraine
e-mail: sveleba@electronics.wups.lviv.ua*

**National Ukrainian University of Forestry, Department of Ecology,
O.Kobylyanskoi, 1, 79005 Lviv, Ukraine
e-mail: pankivyu@lvivonline.com*

The influence of the electrical field on the modulated structure dynamics in the vicinity of the incommensurate-commensurate ferroelastic phase transition for $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]_2\text{CuCl}_4$ crystals has been studied. It has been found that the electrical field increases force of interaction between the modulated structure and defects in the incommensurate phase. It has been shown that transition between the commensurate regions passes through the intermediate by temperature commensurate phase. The wave of the defect's density in the incommensurate phase, originated in the incommensurate phase, blocks the domain walls motion in the ferroelectric phase.

Key words: modulated structure, birefringence, residual intensity, phase transitions, incommensurate phase.

Стаття надійшла до редколегії 30.12.2006

Прийнята до друку 26.02.2007