

УДК 535.542.1, 538.911

PACS number(s): 66.30.Lw, 78.20.Fm, 78.40.Me

## ПРОЯВ ПРОСТОРОВОЇ МОДУЛЯЦІЇ СТРУКТУРИ В ОПТИЧНОМУ ДВОПРОМЕНЕЗАЛОМЛЕННІ ТВЕРДИХ РОЗЧИНІВ $[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2]_5\text{Cd}_2\text{CuCl}_{11}$

В. Капустяник<sup>1</sup>, В. Рудик<sup>1</sup>, С. Свелеба<sup>2</sup>, М. Партика<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Науково-технічний і навчальний центр низькотемпературних досліджень  
Львівський національний університет імені Івана Франка  
вул. Драгоманова 50, 79005 Львів, Україна  
e-mail: [kapustianyk@yahoo.co.uk](mailto:kapustianyk@yahoo.co.uk)

<sup>2</sup> кафедра нелінійної оптики  
Львівський національний університет імені Івана Франка  
вул. Ген. Тарнавського, 107, 79017 Львів, Україна

Досліджено температурну еволюцію приростів оптичного двоприменезаломлення твердих розчинів  $[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2]_5\text{Cd}_2\text{CuCl}_{11}$  (DMAСС) в області існування просторової модуляції (290-340 К). Виявлено характерні для модульованих структур особливості поведінки температурних залежностей двоприменезаломлення (глобальний гістерезис, цикли типу “діелектрична пам’ять”, кінетичні процеси). Отримані експериментальні дані свідчать про співмірність модуляції.

*Ключові слова:* тверді розчини DMAСС, модульована структура, кооперативний ефект Яна-Теллера, оптичне двоприменезаломлення.

Кристали з алкіламонієвими катіонами досить активно вивчають за допомогою різних експериментальних методів [1–9]. Передусім це пов’язано з тим, що вони характеризуються складною послідовністю фазових переходів (ФП), які супроводжуються різними типами структурних перетворень, пов’язаних з динамікою органічних катіонів і неорганічних аніонів.

Інформація щодо кристалічної структури сполук  $[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2]_5\text{Cd}_3\text{Cl}_{11}$  (DMAСС) вперше опублікована у дослідженні [1]. Симетрія кристала DMAСС за кімнатної температури – орторомбічна із просторовою групою  $C_{mnc}$  ( $D_{2h}^{17}$ ), число формульних одиниць в елементарній комірниці  $z=4$  [2]. Кристалічна структура формується двома типами почергових шарів, паралельних до площини (001). Один з них сформований диметиламонієвими катіонами, пов’язаними між собою ван-дер-ваальсівською взаємодією, інший – комплексами  $\text{Cd}_3\text{Cl}_{11}^{5-}$ , поєднаними у ланцюги одним з катіонів  $[\text{N}(1)\text{H}_2\text{C}(1)\text{H}_2]$ . Комплекс  $[\text{Cd}_3\text{Cl}_{11}]^{5-}$  має локальну симетрію  $3m$ . Цей аніон складається із атомів кадмію, октаедрично координованих атомами хлору з довжинами зв’язків Cd-Cl у межах від 2,503 до 2,784 Å. Кожен з трьох тетрагонально спотворених октаєдрів з’єднується з іншими так, що кожен октаєдр має по одній спільній грані із двома іншими, адже ребро

екваторіальній площині для всіх трьох октаедрів є спільним [2]. Загалом у метал-галогенному комплексі (МГК) можна умовно виділити два типи октаедрів, при цьому найдовша вісь для октаедра першого типу (октаедр (I)) збігається з напрямом  $[100]$ . Тоді осі  $x$  і  $y$  спрямовані, відповідно, вздовж  $[011]$  і  $[0\bar{1}1]$ . Для двох октаедрів другого типу (октаедр (II)) зручно спрямувати вісь  $z$  вздовж  $[110]$  або  $[\bar{1}10]$  і, відповідно,  $x$  і  $y$  – вздовж  $[101]$  і  $[\bar{1}01]$ .

Температурні залежності діелектричної сприйнятливості [3], оптичного двозаломлення, п'єзооптичних коефіцієнтів і параметрів правила Урбаха [4] для кристала DМАСС виявили аномалії за температур 180 і 120 К, що відповідають фазовим переходам, відповідно, другого і першого роду. Аномальну поведінку залежностей оптичних і спектральних параметрів [4] в околі  $T=151$  К також було віднесено до фазового переходу.

Для з'ясування природи структурних змін при фазових переходах у кристалах DМАСС, насамперед тих, що стосуються метал-галогенної підґратки, було вирошено твердий розчин  $[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2]_5\text{Cd}_2\text{CuCl}_{11}$  (DМАССС) і детально проаналізовано температурні залежності його електронних спектрів [5]. Двовалентний іон міді завдяки сильним зв'язкам з оточуючими лігандами виявився зручним зондом для вивчення симетрії і сили кристалічного поля. На підставі отриманих на основі спектрів кристалічного поля, зроблено висновок, що метал-галогенні комплекси у твердому розчині DМАССС мають симетрію, аналогічну до випадку "чистого" DМАСС [5]. На температурних залежностях параметрів кристалічного поля виявлено стрибки при  $T_0=313$  К і  $T_2=115$  К, а за  $T_1=176$  К спостерігається зміна нахилу. Дві низькотемпературні аномалії відповідають фазовим переходам. Причому ФП при температурах, близьких до  $T_2$  і  $T_1$ , були простежені і у „чистому” DМАСС [1, 3, 4, 6].

Аналіз температурних залежностей параметрів кристалічного поля для твердого розчину DМАССС дав змогу [5] запропонувати модель структурних змін метал-галогенного комплексу в області високих температур. Так, з підвищенням температури до  $T_0$  спостерігається зменшення ступеня тетрагонального спотворення октаедрів (I) і відповідне його збільшення для октаедрів (II). Вище від  $T_0$  простежено зворотний ефект, причиною якого є комплексне явище послаблення водневих зв'язків і температурна зміна ян-теллерівського спотворення октаедрів. Визначено також, що октаедри типу (I) характеризуються більшим ступенем тетрагонального спотворення порівняно з октаедрами (II) [5].

Цікавою особливістю температурної еволюції спектральних параметрів DМАССС [5] є так званий „глобальний” гістерезис, що проявляється в околі і особливо вище від температури  $T_0=313$  К. Такі параметри (у тім числі сталі ґратки) характерні для просторово модульованих фаз [8].

У попередній роботі [9] було детально досліджено температурну еволюцію структури твердих розчинів DМАССС за допомогою спектроскопії комбінаційного розсіювання світла. Виявлено суттєву аналогію структур твердих розчинів DМАССС і кристалів DМАСС. При цьому іони  $\text{Cu}^{2+}$  ізоморфно заміщують іони  $\text{Cd}^{2+}$  і як кристал DМАСС досліджуваний твердий розчин містить складні аніони, утворені трьома тетрагонально спотвореними метал-галогенними октаедричними комплексами. На підставі аналізу температурних залежностей основних параметрів спектрів КРС вивчено структурні зміни в околі  $T_0$  та запропоновано механізм виникнення просторової модуляції, пов'язаний з певним розподілом іонів міді по позиціях металу у складних метал-галогенних поліедрах.

При цьому на відміну від чистих кристалів ДМАСС дисторсія мідь-галогенних октаедрів значною мірою зумовлена кооперативним ефектом Яна-Теллера (КЕЯТ), який відіграє важливу роль у виникненні просторової модуляції структури. Дослідження також засвідчили, що виявлені при  $T_0$  аномалії не можна зачислити до звичайних фазових переходів, оскільки вони пов'язані зі структурними змінами лише у мідь-галогенній підґратці і жодним чином не виявляють себе у „чистих” кристалах ДМАСС [1, 3, 4, 6].

Зазначимо, що просторова модуляція, пов'язана з кооперативним ефектом Яна-Теллера, була простежена раніше в кристалах  $\text{CsCuCl}_3$  та  $\text{A}_2\text{PbCu}(\text{NO}_2)_6$  (де  $\text{A}=\text{K}, \text{Cs}, \text{Rb}, \text{Tl}$ ) з областю існування модуляції від 8 до 40 К [8, 10]. Зокрема, кристал  $\text{CsCuCl}_3$ , структура якого вздовж осі  $c$  містить ланцюжок октаедрів  $\text{CuCl}_6$ , що мають спільну грань, є, очевидно, єдиним діелектриком, в якому відбувається структурний перехід з гелікоїдальним зміщенням атомів. При  $T=423$  К ( $T_c$ ) кристал зазнає фазового переходу I-го роду з потроєнням періоду, за якого виникають локальні деформації розтягу комплексів  $\text{CuCl}_6$  так, що кожна з трьох осей октаедра по чергово стає найдовшою, внаслідок чого з'являються гелікоїдальні зміщення з хвильовим вектором  $q=(0,0,2\pi/3)$  [10].

Прикладом сполук з КЕЯТ, що мають неспівмірну структуру, є кристал  $\text{K}_2\text{PbCu}(\text{NO}_2)_6$ , що при 273 та 281 К зазнає фазових переходів I-го роду. При цьому низькотемпературний ФП є близьким до II роду [8, 10–13]. У дослідженні [11] на основі проведених досліджень ЕПР та вивчення поверхні за допомогою оптичної мікроскопії було запропоновано трактування модуляції в  $\text{K}_2\text{PbCu}(\text{NO}_2)_6$  за температурах, нижчих від 280 К, на основі моделі доменної структури, пов'язаної з КЕЯТ так, що кожний домен містить тетрагонально спотворені октаедричні комплекси  $\text{Cu}(\text{NO}_2)_6$ , тетрагональні осі яких є паралельними. Подальші нейтронографічні дослідження [13] засвідчили, що згаданий кристал характеризується неспівмірною модуляцією з хвильовим вектором  $q_0=(0,416; 0,425; 0)$  в області температур 273–281 К, причому  $q_0$  з температурою практично не змінюється.

В ході структурних досліджень кристала  $\text{Cs}_2\text{PbCu}(\text{NO}_2)_6$  [14] також виявлено модульовану фазу з хвильовим вектором  $q_0=(0,5; 0,5; \xi)$  в області температур 271–296 та 285–307 К для охолодження та нагрівання, відповідно. Причому значення  $\xi$  змінюється в межах  $0,2 \leq \xi \leq 0,25$  залежно від зразка, температурного циклювання, причому може набувати як сталого значення, так і змінюватися неперервно. Унаслідок детального аналізу було зроблено висновок, що розглянута фаза є неспівмірною, де  $\xi$  є температурно залежним, але внаслідок наявності локальних напружень чи завдяки впливу дефектів періодичність легко локалізується на двох співмірних значеннях –  $4c$  та  $5c$  ( $\xi=0,2$  та  $0,25$ ).

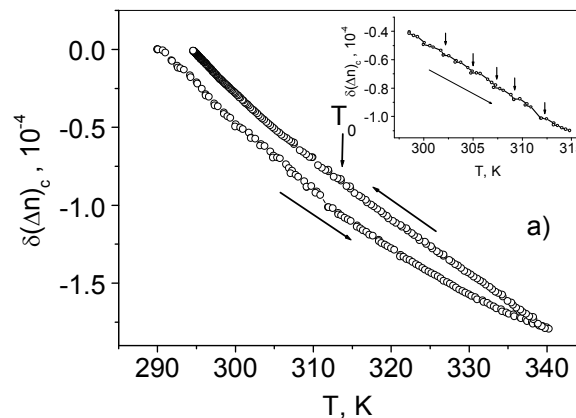
Поряд з прямими структурними методами досить чутливим методом вивчення модульованих кристалічних структур, в тому числі і неспівмірних, є дослідження температурних залежностей приростів оптичного двопронезаломлення в області існування модуляції (див. [15] та подані там посилання). Зважаючи на це, детальне вивчення еволюції оптичного двопронезаломлення твердих розчинів ДМАССС в околі температури  $T_0$  дають змогу доповнити дані попередніх досліджень та отримати детальнішу інформацію щодо природи просторової модуляції.

Жовті призматичні кристали твердих розчинів  $[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2]_5\text{Cd}_2\text{CuCl}_{11}$  вирощували за  $T=300$  К з водних розчинів солей  $\text{CdCl}_2 \times 4\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CuCl}_2$  і  $(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2\text{Cl}$ ,

взяти у стехіометричному співвідношенні з невеликим надлишком HCl. Молярне співвідношення  $\text{Cd}^{2+}:\text{Cu}^{2+}$  у розчині становило 2:1.

Дослідження температурних залежностей приростів двоприменезаломлення  $\delta(\Delta n)$  проводили методом Сенармона для  $c$ -зрізу кристала завтовшки  $d=1,63$  мм в області температур 290–340 К. Принципову схему установки і методику вимірювань описано в [16]. Як джерело випромінювання використано гелій-неоновий лазер ЛГН-105 ( $\lambda=633$  нм). Завдяки застосуванню магнітооптичного модулятора точність визначення  $\delta(\Delta n)$  становила  $10^{-7}$ . Для регулювання температури було використано автоматизовану систему “УТРЕКС”, яка забезпечувала необхідну точність вимірювання і стабілізації температури ( $\Delta T=\pm 0,05$  К).

Як показано на рис. 1, залежність  $\delta(\Delta n)$  для твердих розчинів DMACCS у температурній області 290–340 К є нелінійною. Крім цього, як і у випадку дослідження спектрів оптичного поглинання [5], в усій області зміни температур простежено глобальний гістерезис двоприменезаломлення, пов'язаний з існуванням просторової модуляції структури. При цьому величина гістерезису залежить від швидкості зміни температури і зростає зі зменшенням цієї швидкості. В околі температури  $T_0=315$  К хід двоприменезаломлення  $\delta(\Delta n)$  виявляє незначну зміну нахилу. Характерно, що положення відповідної аномалії суттєво залежить від термічної передісторії зразка і режиму зміни температури. Ці чинники впливають на величину температури  $T_0$  у різних експериментах. Варто зазначити, що така сама поведінка аномалії в околі  $T_0$  простежувалася у дослідженні температурної залежності параметрів кристалічного поля [5]. Такий ефект можна пояснити впливом просторової модуляції, пов'язаної з певним впорядкованим розподілом іонів  $\text{Cd}^{2+}$  і  $\text{Cu}^{2+}$  в метал-галогенній підґратці. Характерною особливістю поведінки двоприменезаломлення є його сходяща залежність від температури в області 300–320 К, що особливо чітко виявляється у меншій швидкості зміни температури (див вставки на рис. 1).



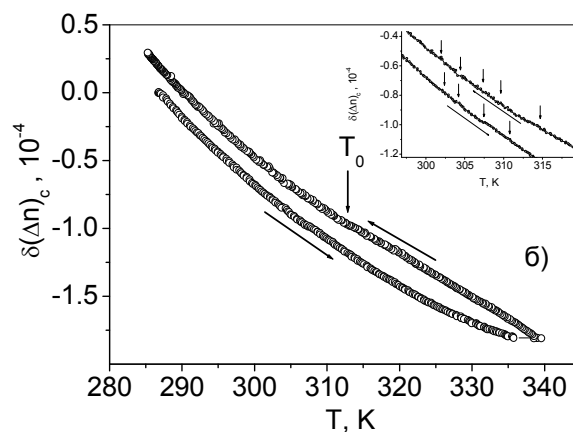


Рис. 1. Температурні залежності  $\delta(\Delta n)_c$  для вирощених зразків DMACSS за швидкостей зміни температури  $\Delta T/\Delta t$ : *a* – 0,4 К/хв.; *b* – 0,2 К/хв (на вставках стрілками позначено сходинчасті аномалії)

Якщо припущення про існування просторової модуляції в DMACSS правильне, то відпал зразка повинен супроводжуватися зменшенням величини глобального гістерезису. Справді, після витримки кристала за температури  $T=340$  К протягом  $\approx 220$  хв гістерезис значно зменшується (рис. 2). При цьому двопронезаломлення змінюється більш плавно і сходинчастих аномалій майже немає. Як і у попередньому випадку, виявлено аномалію у вигляді зміни нахилу на залежності  $\delta(\Delta n)$ , однак уже за вищої температури –  $T_0 \approx 320$  К. Доцільно також зазначити, що для температурної області, яка розміщена вище від  $T_0$ , характерна лінійна температурна залежність  $\delta(\Delta n)_c$  (як під час охолодження, так і в режимі нагрівання), тоді як нижче від цієї температури простежено помітну нелінійність.

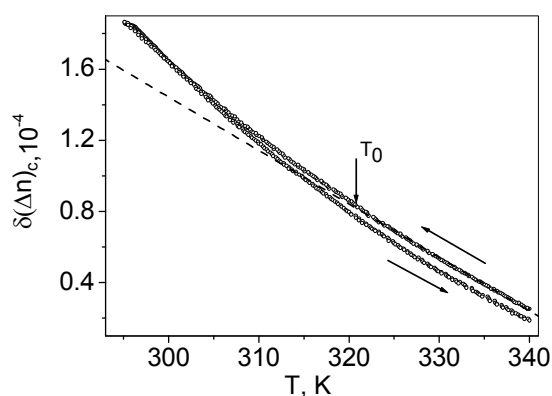


Рис. 2. Температурна залежність  $\delta(\Delta n)_c$  за швидкості зміни температури  $\Delta T/\Delta t \approx 0,2$  К/хв після витримки кристала при  $T=340$  К протягом  $\approx 220$  хв

На рис. 3 показано часові залежності  $\delta(\Delta n)$  за постійної температури 340 К для невідпаленого зразка під час його відпалу. Цей процес супроводжується монотонним зростанням  $\delta(\Delta n)$ , що є характерним для модульованих структур. Це явище, як і зменшення глобального гістерезису, пояснюють тим, що під час відпалі частина рухомих дефектів рівномірно розподіляється по об'єму зразка завдяки дифузії. Згадану кінетику описують експоненційною залежністю виду (див. рис. 3):

$$\delta(\Delta n)(t) = A(1 - e^{-\frac{t}{\tau}}), \quad (1)$$

де  $A = (26,85 \pm 0,05) \times 10^{-6}$  – параметр, що не залежить від часу і відображає максимальну зміну з часом двоприменезаломлення при  $T = 340$  К,  $\tau = 81,31 \pm 0,40$  хв – час релаксації.

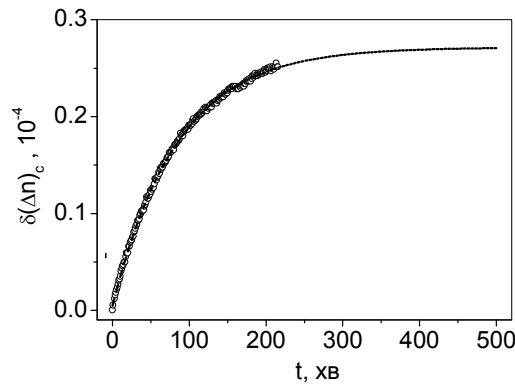


Рис. 3. Часова залежність  $\delta(\Delta n)(t)$  під час витримки щойно вирізаного зразка за постійної температури  $T = 340$  К, апроксимована формулою 1 (пунктирна лінія)

Для визначення типу модуляції було досліджено ефекти термічної пам'яті та в'язкої взаємодії, наявність яких є характерною ознакою для неспівмірно модульованих структур [15].

Ефект термічної пам'яті (ЕТП) [15], пов'язаний із взаємодією хвилі неспівмірної модуляції з хвильовим вектором  $q$  та попередньо записаною хвилею густини рухомих дефектів, що утворюється внаслідок довготривалої стабілізації температури. Якщо таке відбувається, то за умови подальшої швидкої зміни температури дефекти не встигають релаксувати у швидкозмінному полі модульованої структури і хвиля густини дефектів "заморожується" з хвильовим вектором  $q(T^*)$ , де  $T^*$  – температура стабілізації. Аномалія двоприменезаломлення внаслідок ЕТП виникає під час наближення  $q(T)$  до  $q(T^*)$ .

На рис. 4 показано температурну залежність  $\delta(\Delta n)_c$  для кристала DMACSS, попередньо витриманого за температури  $T^* = 313$  К протягом 322 хв. В околі 313 К простежено невелику зміну нахилу на цій залежності. Однак, на відміну від випадку типових кристалів з неспівмірною фазою [15], виявлений ефект є занадто слабким, щоб робити висновок про існування термооптичної пам'яті.

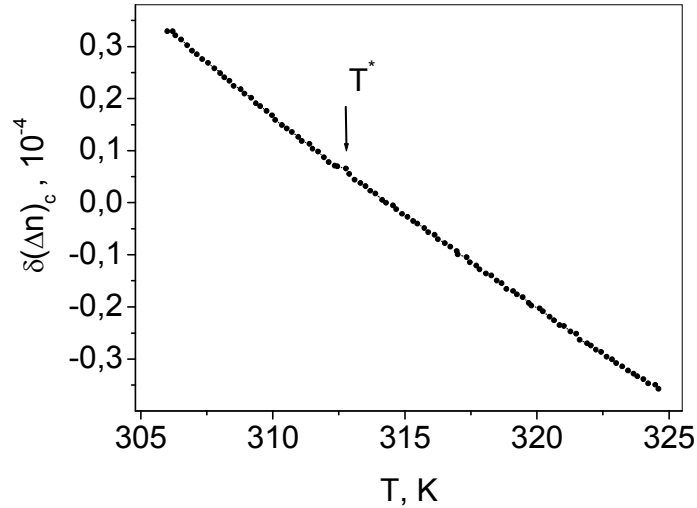


Рис. 4. Залежності  $\delta(\Delta n)_c$  від температури після витримки кристала при  $T^*=313$  К протягом 320 хв, отримані в процесі нагрівання зразка зі швидкістю зміни  $\Delta T/\Delta t \approx 0,2$  К/хв

На відміну від кінетичної залежності зміни двоприменезаломлення під час відпалу (рис. 3), залежність  $\delta(\Delta n)(t)$  під час запису хвилі модуляції при  $T^*=313$  К для попередньо відпаленого кристала (рис. 5) набуває сходинчастого вигляду. Простежується збільшення часу релаксації та зменшення амплітуди зміни  $\delta(\Delta n)_c$ .

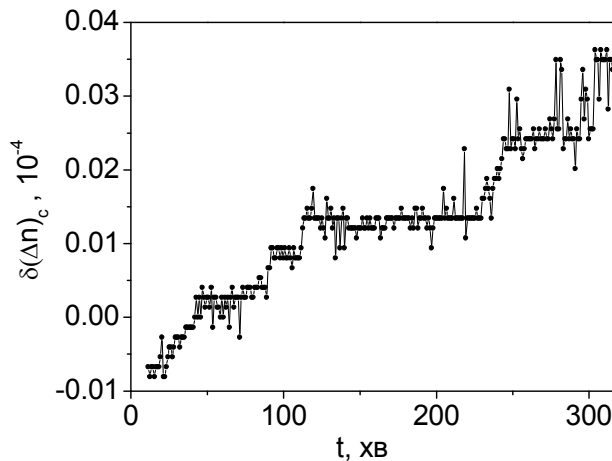


Рис. 5. Часові залежності  $\delta(\Delta n)_c$  попередньо відпаленого кристала під час витримки за постійної температури  $T^*=313$  К

На рис. 6 подано температурну залежність  $\delta(\Delta n)_c$  для кристала ДМАССС при швидкості зміни температури  $\Delta T/\Delta t \approx 300$  мК/год. За таких умов, коли швидкість температурної зміни параметра модуляції в НС-фазі стає такою як швидкість дифузії дефектів, має спостерігатися взаємодія модульованої структури з дефектами – в'язка взаємодія. При цьому сило-швидкісна залежність набуває

гістерезисного характеру. Через температурні залежності оптичного двозаломлення зазвичай простежують аномальну зміну оптичного двозаломлення у вигляді т. зв. “виплесків” [15]. У нашому ж випадку простежено сходинчасту залежність, схожа до тої, що спостерігалася на залежностях двозаломлення, отриманих за вищих швидкостей зміни температури зразка (рис. 1).

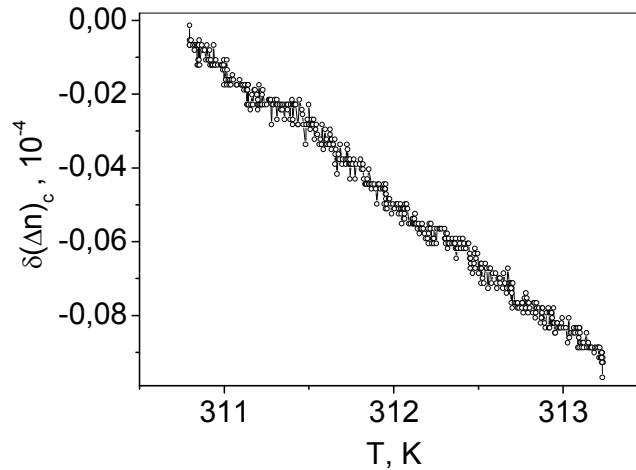


Рис. 6. Температурна залежність  $\delta(\Delta n)_c$  під час швидкості зміни температури  $\Delta T/\Delta t \approx 300$  мК/год

На відміну від неспівмірних фаз, в яких перехід від нагрівання до охолодження, і навпаки, відбувається у вигляді характерного часткового циклу типу “паралелограм”, у випадку DMAССС ці переходи спостерігаються у вигляді циклу типу “діелектрична пам’ять” (рис. 7), за якого температурний гістерезис між кривими нагрівання і охолодження реалізується так, що залежність  $\delta(\Delta n)$  повертається в точку, звідки починалася зміна напряму температурного ходу. Циклічна залежність типу “діелектрична пам’ять” є характерним проявом співмірної модуляції [15], яка очевидно властива для досліджуваних твердих розчинів. При цьому, як виявляється, величина гістерезису при циклюванні в діапазоні температур 310–320 К є значно меншою, ніж для тієї самої ділянки при циклюванні в ширшому діапазоні (300–330 К) температур.



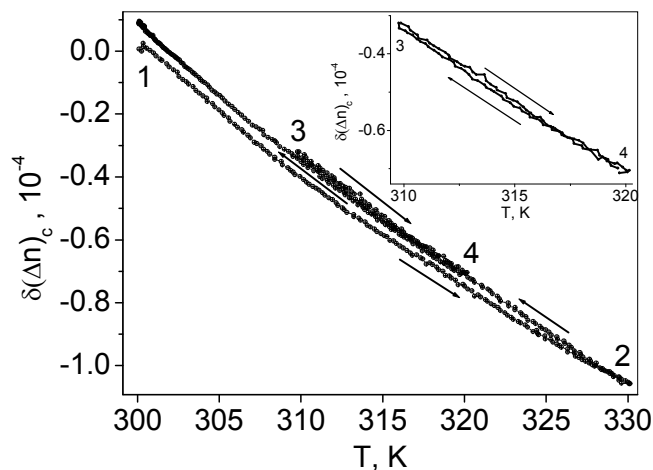


Рис. 7. Температурні цикли  $\delta(\Delta n)$  ((1) 300  $\rightarrow$  (2) 330  $\rightarrow$  (3) 310  $\rightarrow$  (4) 320  $\rightarrow$  (5) 300 K) у разі швидкості зміни температури  $\Delta T/\Delta t \approx 0,2$  K/хв

Глобальний гістерезис, циклічні залежності типу “діелектрична пам’ять”, а також відсутність помітних ефектів термічної пам’яті та в’язкої взаємодії свідчать про співмірний характер модуляції у твердих розчинах DМАССС.

На підставі аналізу отриманих експериментальних даних і результатів попередніх досліджень спектрів кристалічного поля [5] і КРС [9] можна зробити детальніші висновки щодо характеру просторової модуляції. Модуляція виникає за рахунок певного впорядкованого розподілу іонів  $\text{Cd}^{2+}$  і  $\text{Cu}^{2+}$  за розміщенням металу в метал-галогенному комплексі. Потрібно мати на увазі, що елементарна комірка містить чотири таких МГК, в кожному з яких є три можливих положення металу. Керуючись співвідношенням іонів  $\text{Cd}^{2+}$  і  $\text{Cu}^{2+}$  2:1, на кожний комплекс в середньому припадає по одному іону міді. Зважаючи на різні електронегативності згаданих іонів, рівномірний розподіл іонів  $\text{Cu}^{2+}$  у метал-галогенній підґратці (один іон  $\text{Cu}^{2+}$  на один МГК) буде енергетично не вигідним. А це своєю чергою, означає, що формування структури твердого розчину DМАССС без мультиплікації комірки порівняно з вихідною структурою кристала DМАСС є малоімовірним. Дослідження спектрів КРС [9] засвідчило, що тверді розчини DМАССС за організацією структури дуже близькі до кристалів DМАСС, що водночас не унеможливує мультиплікації елементарної комірки, зумовленої певною періодичністю у заміщенні іонів кадмію іонами міді. Варто очікувати, що цей ступінь заміщення у певному вибраному напрямі має періодично змінюватися у межах від 0 до 3 для кожного МГК. Відповідно, залежно від кількості іонів міді в кожному МГК повинен бути “промодульований” і характер ян-теллерівської дисторсії. Отож, просторову модуляцію в твердих розчинах DМАССС також можна пов’язати з кооперативним ефектом Яна–Теллера, як і в кристалах  $\text{CsCuCl}_3$  та  $\text{A}_2\text{PbCu}(\text{NO}_2)_6$  (де  $\text{A}=\text{K}, \text{Cs}, \text{Rb}, \text{Tl}$ ) [8, 10–14]. Водночас зазначимо, що характер цієї модуляції є значно складнішим завдяки специфічній взаємодії іонів  $\text{Cd}^{2+}$  і  $\text{Cu}^{2+}$ , які у різному співвідношенні входять до різних комплексів МГК.

Усі специфічні ефекти, які вивчені у цій роботі, зумовлені взаємодією просторової модуляції із зарядженими мобільними дефектами (домішками, вакансіями, у тім числі вакансіями на протонних зв'язках), які мають здатність формувати хвилю з тим самим періодом, але при відпалі більш рівномірно розподіляються по кристалу.

Досить слабкі, але помітні зміни приростів оптичного двопронезаломлення в області  $T_0$  за аналогією з даними оптико-спектральних досліджень [5, 9] пояснюють комплексним явищем послаблення водневих зв'язків і температурною зміною кооперативного ян-теллерівського спотворення октаедрів.

Імовірно, що як і у [11], під час нагрівання вище від 290 К зміна тетрагонального спотворення відбувається не синхронно для всіх МГК, що містять іони міді, а поступово, хвилеподібно з можливим утворенням окремих областей з різним ступенем дисторсії мідь-галогенних октаедрів. У такому випадку взаємодія просторової модуляції з хвилею дефектів може проявлятися у вигляді сходинок на температурних (рис. 1, 6) та часових (рис. 5) залежностях двопронезаломлення. Варто також звернути увагу, що для відпалених зразків, коли дефекти розподілені рівномірно сходинчасті залежності практично не простежуються (див рис. 2).

Отож, прояв у поведінці температурних залежностей двопронезаломлення типових для модульованих структур явищ, таких як глобальний гістерезис, цикли типу “діелектрична пам'ять”, кінетичні процеси, підтверджує існування просторової модуляції у кристалах DMACCC, що виникає внаслідок певного впорядкованого розподілу іонів  $\text{Cu}^{2+}$  по позиціях металу при заміщенні іонів  $\text{Cd}^{2+}$  у метал-галогенних поліедрах твердого розчину. Природа цієї модуляції пов'язана з кооперативним ефектом Яна-Теллера, як і в кристалах  $\text{CsCuCl}_3$  та  $\text{A}_2\text{PbCu}(\text{NO}_2)_6$  (де  $\text{A}=\text{K}, \text{Cs}, \text{Rb}, \text{Tl}$ ) [8, 10–14]. Водночас потрібно зазначити, що характер цієї модуляції є значно складнішим завдяки специфічній взаємодії іонів  $\text{Cd}^{2+}$  і  $\text{Cu}^{2+}$ , які у різному співвідношенні входять до різних МГК.

На основі отриманих результатів можна також зробити висновок, що просторова модуляція у кристалах швидше за все має співмірний характер. Однак для отримання більш повної інформації щодо природи модуляції необхідні детальні структурні дослідження.

Зміна характеру поведінки оптичного двопронезаломлення в околі температури  $T_0=315\text{--}320$  К (залежно від умов проведення експерименту) пов'язана з комплексним ефектом зміни ступеня тетрагонального спотворення мідь-галогенних октаедрів унаслідок кооперативного ефекту Яна-Теллера та послаблення водневих зв'язків.

Робота виконана завдяки підтримці Міністерства науки і освіти України.

1. *Czapla Z., Dacko S., Krzewska U. and Waškowska A.* Dielectric properties and phase transitions in  $[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2]_5\text{Cd}_3\text{Cl}_{11}$  single crystals // *Solid State Commun.* 1989. Vol. 71. P. 139–141.
2. *Waškowska A., Lis T., Krzewska U. and Czapla Z.* Structure of penta(dimethylammonium) undecachlorotricadmiate(II) // *Acta Cryst.* 1990. Vol. C46. P. 1768–1770.
3. *Sobiestianskas R., Grigas J. and Czapla Z.* Microwave dielectric dispersion in  $[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2]_5\text{Cd}_3\text{Cl}_{11}$  crystals // *Acta Phys. Pol.* 1990. Vol. A78. N. 3. P. 477–481.

4. *Капустянык В.Б., Батюк А.Я., Свелеба С.А.* Оптические свойства кристаллов  $[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2]_5\text{Cd}_3\text{Cl}_{11}$  в области их фазовых переходов // Журн. прикл. спектроскопии. 2004. Т. 71. С. 213-217.
5. *Kapustianik V., Batiuk A., Czaplа Z., Podsiadła D. and Czupiński O.* Electronic spectra of  $[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2]_5\text{Cd}_2\text{CuCl}_{11}$  crystals // Phys. Status Solidi (b), 2004. Vol. 241. N. 11. P. 2538-2548.
6. *Sobiestianskas R., Abe K. and Shigenari T.* Line Shape of the Raman Spectrum and the Disorder Mechanism of the Methylammonium Group in a  $[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2]_5\text{Cd}_3\text{Cl}_{11}$  Crystal // J. Phys. Soc. Jpn. 1996. Vol. 65. N. 10. P. 3146-3149.
7. *Elyashevskyy Yu., Dacko S., Kosturek B., Czaplа Z., Kapustyanik V.* Dielectric and optical studies of phase transitions in  $[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2]_5\text{Cd}_2\text{CuCl}_{11}$  crystal // Phys. Status Solidi (b), 2004. Vol. 241. N. 12. P. R57-R59.
8. *Cummins Z.* Experimental studies of structurally incommensurate crystal phases // Phys. Rep. 1990. Vol. 185. N. 5-6 P. 212-409.
9. *Рудик В., Капустяник В., Еліяшевський Ю., Партика М.* Вивчення особливостей кристалічної структури твердих розчинів  $[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2]_5\text{Cd}_2\text{CuCl}_{11}$  методом спектроскопії КРС // Вісн. Львів. ун-ту. Сер. фіз. (подано до друку).
10. *Кугель К.И., Хомский Д.И.* Эффект Яна-Теллера и магнетизм: соединения переходных металлов // Успехи физ. наук. 1982. Т. 136. Вып. 4. С. 621-664.
11. *Harrowfield B.V., Pilbrow J.R.* The Jahn-Teller Effect in  $\text{K}_2\text{PbCu}(\text{NO}_2)_6$  // J. Phys. C: Solid State Phys. 1973. Vol. 6. P. 75-766.
12. *McConnell J.D.C., Heine V.* Origin of Incommensurate Structure in The Cooperative Jahn-Teller System  $\text{K}_2\text{PbCu}(\text{NO}_2)_6$  // J. Phys. C. 1982. Vol. 15. P. 2387-2402.
13. *Noda Y., Mori M., Yamada Y.* Incommensurate Jahn-Teller Transition in  $\text{K}_2\text{PbCu}(\text{NO}_2)_6$  // Solid State Commun. 1977. Vol. 23. P. 247-248.
14. *Mori M., Noda Y., Yamada Y.* Successive Jahn-Teller Phase Transition in  $\text{Cs}_2\text{PbCu}(\text{NO}_2)_6$  // Solid State Commun. 1978. Vol. 27. P. 735-737.
15. *Свелеба С., Катеренчук І., Семотюк О., Куньо І.* Взаємодія модульованої структури з дефектами у кристалах з несумірною фазою // Журн. фізичних досліджень. 2005. Т. 9. № 1. С. 79-59.
16. *Половинко І., Рузак О., Свелеба С., Катеренчук І., Семотюк О., Фіцич О.* Автоматизація температурних досліджень приросту оптичного двоприменезаломлення методом Сенармона // Вісн. Львів. ун-ту. Сер. фіз. 2002. № 35. С. 48-53.

**MANIFESTATION OF THE SPATIAL STRUCTURE MODULATION IN THE  
OPTICAL BIREFRINGENCE OF THE  $[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2]_5\text{Cd}_2\text{CuCl}_{11}$  SOLID  
SOLUTIONS**

**V. Kapustianyk<sup>1</sup>, V. Rudyk<sup>1</sup>, S. Sveleba<sup>2</sup>, M. Partyka<sup>1</sup>**

<sup>1</sup> *Ivan Franko National University of Lviv, Scientific-Technical and Educational Center  
of Low Temperature Studies, Dragomanova Str., 50, UA 79005 Lviv, Ukraine  
e-mail : [kapustianyk@yahoo.co.uk](mailto:kapustianyk@yahoo.co.uk)*

<sup>2</sup> *Ivan Franko National University of Lviv, Faculty of Electronics  
Gen. Tarnavskogo Str., 107, UA 79017 Lviv, Ukraine*

The temperature evolution of the optical birefringence increment of  $[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2]_5\text{Cd}_2\text{CuCl}_{11}$  (DMACCC) solid solution in the region of the spatial modulation existence (290-340 K) was studied. The effects, characteristic of the modulated structures (global hysteresis, “dielectric memory”-type cycles, kinetic processes) have been observed. The obtained experimental data testify to the commensurate character of the modulation.

*Key words:* DMACCC solid solution, modulated structure, cooperative Jahn-Teller effect, optical birefringence.

Стаття надійшла до редколегії 17.04.2007

Прийнята до друку 09.06.2008