

УДК 537.94  
PACS number(s): 78.20.Fm, 77.22.Ch.

## ДВОЗАЛОМЛЮВАЛЬНІ І ДІЕЛЕКТРИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ КРИСТАЛІВ $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]_2\text{CuCl}_4$ У ВИХІДНІЙ ФАЗІ

С. Свелеба, І. Куньо, І. Катеринчук,  
О. Семотюк, І. Карпа, О. Фіщич,  
Ю. Панківський<sup>1</sup>

Львівський національний університет ім. І.Франка  
факультет електроніки, кафедра нелінійної оптики  
вул. ген. Тарнавського 107, 79017 Львів, Україна  
e-mail: [sveleba@electronics.wups.lviv.ua](mailto:sveleba@electronics.wups.lviv.ua)

<sup>1</sup>Національний лісотехнічний університет України, кафедра екології  
вул. О. Кобилянської 1, 79005 Львів, Україна  
e-mail: [pankivyyu@lvivonline.com](mailto:pankivyyu@lvivonline.com)

Проведено температурні дослідження двозаломлення та діелектричної проникності кристала  $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]_2\text{CuCl}_4$  у вихідній фазі. Зроблено припущення, що нелінійна поведінка двозаломлення та діелектричної проникності кристала  $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]_2\text{CuCl}_4$  зумовлена наявністю локальних просторових областей скорельованого руху тетраедричних груп  $\text{CuCl}_4^{2+}$ .

*Ключові слова:* двозаломлення, діелектрична проникність, фазові переходи, скорельований рух.

Температурна поведінка фізичних величин у вихідній фазі в околі фазового переходу вихідна-неспівмірна фаза  $T_i$  ( $\Delta T \sim 20\text{K}$ ) для кристалів групи  $\text{A}_2\text{BX}_4$  є нелінійною і обґрунтовується флуктуаційними процесами [1–4]. Зокрема, спостережувану нелінійну з температурою поведінку ширини резонансних ліній  $\text{Mn}^{2+}$  у вихідній фазі кристала  $\text{Rb}_2\text{ZnCl}_4$ , дослідженого методом ЕПР [1], пов'язували з флуктуаціями кута повороту тетраедричних комплексів ( $\text{ZnCl}_4^{2+}$ ).

Якщо спиратися на класичні праці [5, 6], температурний інтервал існування флуктуації параметра порядку при фазовому переході має становити близько 1 К. Температурний інтервал простежуваних нелінійних залежностей фізичних величин є на порядок більшим ( $\Delta T = 10\text{--}40\text{K}$ ). З метою виявлення температурного інтервала нелінійної температурної поведінки двозаломлення і діелектричної проникності ( $\epsilon'_c$ ) та визначення їх причин появи в роботі проведено температурні дослідження  $\delta(\Delta n_c)$ , і  $\epsilon'_c$  у вихідній фазі в широкому температурному інтервалі для кристала  $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]_2\text{CuCl}_4$ .

Кристали  $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]_2\text{CuCl}_4$  є модельними об'єктами у дослідженні властивостей неспівмірних фаз. Ці кристали привертають увагу завдяки наявності в них у температурному інтервалі  $T_i=297\text{K} - T_c=291\text{K}$  неспівмірної фази [7, 8]. Вихідна фаза має симетрію  $\text{Pm}\bar{3}\text{n}$ . Фаза II є неспівмірною і характеризується хвильовим вектором

$q = (\frac{1}{3} - \delta)c^*$ , де  $c^* = \frac{1}{c}$ ,  $c$  – параметр ґратки решітки у вихідній фазі вздовж осі  $c^*$ ,

$\delta$  – параметр неспівмірності. Фаза III (291 – 263 К) є співмірною з  $q = \frac{1}{3}c^*$  і володіє сегнетоеластичними властивостями. Фаза IV є сегнетоеластичною.

Кристали вирощувались із водного розчину солей  $[N(CH_3)_4]Cl$  і  $CuCl_2$ , взятих у стехіометричному співвідношенні за кімнатної температури. З метою забезпечення однієї концентрації неконтрольованих домішок і дефектів дослідження  $\delta(\Delta n_c)$  і  $\epsilon'_c$  проводили на тому самому зразку кристала. Дослідження двозаломлення проводилось методом Сенармона з модуляцією світлового променя [9]. Температуру вимірювали з точністю  $\pm 0,01K$  [9]. Діелектричні вимірювання проводились на плоскопаралельних зразках прямокутної форми за допомогою автоматизованої установки. Вимірювання справжньої частини діелектричної проникності  $\epsilon'_c$  і тангенса діелектричних втрат  $\tan(\delta)$  проводились згідно з традиційним методом вимірювання ємності конденсатора. З цією метою використовували багаточастотний  $L, C, R$  – метр Hioki 3535.

Вимірювання проводили на низьких частотах і за малої величини вимірюваної змінної напруги  $U=0,5V$ .

Для проведення температурних досліджень діелектричних властивостей використовувався азотний кріостат з терморегулювальною системою UNIPAN 680. Кристал встановлювали в кріостат і обдували парами азоту. Температуру кристала вимірювали за допомогою мідь-константанової термопари з точністю  $\sim 0,01K$ .

На рис. 1 показано температурні залежності  $\delta(\Delta n_c)$  для свіжовирізаного зразка. На отриманій залежності в околі  $T^*$  ( $T^* \approx 321K$ ) для такого зразка простежується відхилення від лінійної поведінки  $\delta(\Delta n_c)$ . З подальшим охолодженням зразка простежується ріст нелінійності температурної поведінки  $\delta(\Delta n_c)$  до температури фазового переходу в неспівмірну фазу ( $T_i = 297K$ ).

Температурну залежність діелектричної проникності  $\epsilon'_c$  для свіжовирізаного зразка наведено на рис. 2.

Як і для двозаломлення, так і для діелектричної проникності кристала відхилення від лінійних температурних залежностей  $\delta(\Delta n_c)$  простежується за тих самих температур ( $T^* \sim 321K$ ). Ця нелінійна поведінка зберігається аж до температури переходу в неспівмірну фазу. Природа такої нелінійної з температурою поведінки  $\delta(\Delta n_c)$  і  $\epsilon'_c$  може бути зумовлена двома причинами: флуктуаційними процесами чи новим фазовим станом кристала.

Фазовий перехід з вихідної у неспівмірну фазу є неперервним фазовим переходом другого порядку [2, 3]. У неспівмірній фазі спонтанний приріст  $\delta(\Delta n) \sim |\tau|^{2\beta}$ ,  $\tau = \frac{T - T_i}{T_i}$

[3]. Це співвідношення слухне лише в класичній області  $\rho \sim \rho_0 (T_i - T)^{2\beta}$  [9, 10].

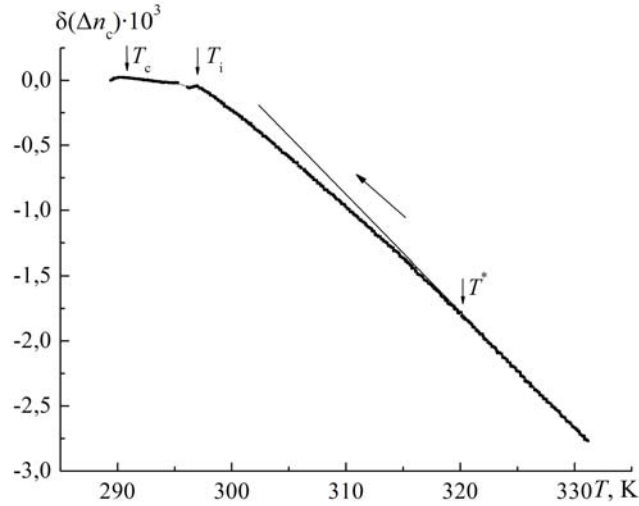


Рис. 1. Температурна залежність двозаломлення  $\delta(\Delta n_c)$  для свіжовирізаного зразка кристала  $[N(CH_3)_4]_2CuCl_4$

Для опису флуктуаційних процесів записують вираз для термооптичного коефіцієнта  $\xi = \frac{d(\Delta n)}{dT}$  [3, 10]. Вище і нижче  $T_i$  вводяться поправкові флуктуаційні члени, які вище  $T_i$  пов'язані з флуктуацією локального порядку [3]. Якщо якісно даний підхід і описує нелінійну з температурою поведінку фізичних параметрів  $\delta(\Delta n)$ ,  $\epsilon'_c$ ,  $C_p$ , то кількісне порівняння здійснити важко, це зумовлено значним температурним інтервалом її наявності [10].

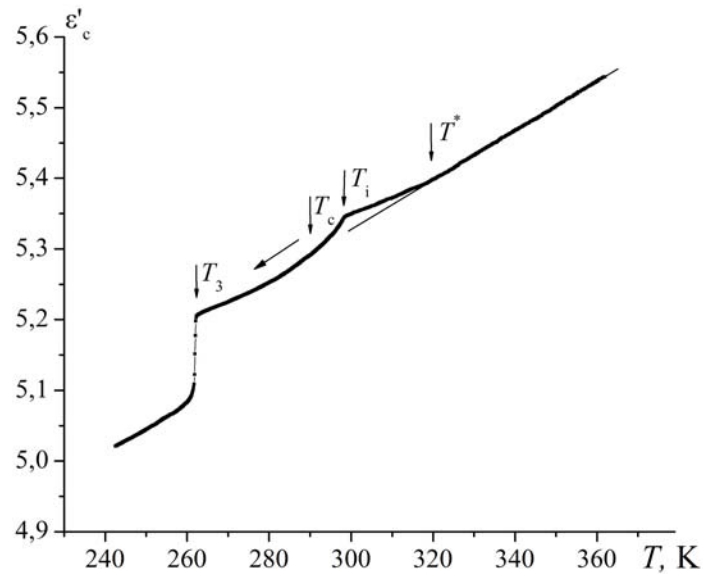


Рис. 2. Температурна поведінка  $\epsilon'_c$  для свіжовирізаного зразка кристала  $[N(CH_3)_4]_2CuCl_4$

Витримування кристала за постійної температури в цьому температурному інтервалі не супроводжується часовими змінами  $\delta(\Delta n_c)$ , що свідчить про стабільність структури у цьому інтервалі температур. На користь нового фазового стану в температурному інтервалі  $T^* - T_i$  свідчать дані дифузного розсіяння у вихідній фазі [7, 10]. Навколо положення  $(20\xi)$  на місці майбутнього рефлекса сателіта у неспівмірній фазі, ще у вихідній фазі простежується значне анізотропне розсіяння [7]. Експерименти з непружного розсіяння нейтронів [7, 10] доводять, що інтенсивність квазіпружного розсіяння у вихідній фазі значно зростає зі зниженням температури до фазового переходу  $T_i$ . З рентгеноструктурних досліджень відомо, що тетраедри  $\text{CuCl}_4^{2+}$  у вихідній фазі є майже правильними, а іони  $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]$ -ТМА деформация більша, ніж для ТМА-1. Два стани тетраедричних груп ТМА-1 і  $\text{ZnCl}_4$  у вихідній фазі пов'язані між собою поворотами навколо осей, які проходять через центри мас і орієнтовані майже вздовж псевдогексагональної осі  $c$ . Для ТМА-2 ця вісь розміщена майже вздовж  $b$ . У роботі [7] припускалося, що вже у вихідній фазі повороти всіх тетраедричних груп скорельовані. Це припущення базувалося на величині середньоквадратичної амплітуди повороту обох видів іонів ТМА та їх значної анізотропії. Далі від  $T_i$  це не так, і повороти сусідніх груп  $\text{CuCl}_4^{2+}$  значною мірою незалежні. Отже в температурному інтервалі  $T^* - T_i$  є локальні просторові області скорельованого руху тетраедричних груп, які можливо і визначають нелінійну з температурою поведінку двозаломлення і діелектричної проникності. Тобто в цих локально просторових областях виникає деформація, яка і зумовлює нелінійну з температурою поведінку  $\delta(\Delta n_c)$ . На деформацію тетраедричних груп впливають дефекти та домішки і їх просторовий розподіл [11]. Підтвердженням цього є зменшення  $T^*$  для відпаленого зразка, оскільки рухомі домішки типу “сильного пінінгу” [12], згідно з працею [13], зумовлюють зміну енергії активації водню в ТМА, чим викликають різну їх деформацію.

Отже у температурному інтервалі  $T^* - T_i$  кристали  $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]_2\text{CuCl}_4$  є у новому фазовому стані, який характеризується існуванням локальних просторових областей скорельованого руху тетраедричних груп.

1. Трубицын М.П., Пастухов В.И., Бочкова Т.М. Критическое замедление локальных флуктуаций вблизи перехода параэлектрическая-несоразмерная фаза кристаллов  $\text{Rb}_2\text{ZnCl}_4$  // Физ. тверд. тела. 1999. Т. 41. Вып. 1. С. 122–126.
2. Струков Б.А., Леванюк А.П. Физические основы сегнетоэлектрических явлений в кристаллах. 2-е изд., перераб. и доп. М.: Наука, 1995. 302 с.
3. Ivanov N.R., Levanyuk A.P., Minyukov S.A., Kroupa J., Fousek J. The critical temperature dependence of birefringence near the normal-incommensurate phase transition in  $\text{Rb}_2\text{ZnBr}_4$  // J. Phys.: Condens. Matter, 1990. Vol. 2. P. 5777–5786.
4. Изюмов Ю.А., Сыромятникова В.М. Фазовые переходы и симметрия кристаллов. М.: Наука, 1984. 248 с.
5. Кривоглаз М.А. Диффузное рассеяние рентгеновских лучей и нейтронов на флуктуационных неоднородностях в неидеальных кристаллах. К.: Наук. думка, 1984. 287 с.
6. Климонтович Ю.Л. Статистическая физика. Москва: Наука, 1982. 609 с.
7. Gesi K., Iizumi M. Neutron diffraction study on the incommensurate phase in  $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]\text{CuCl}_4$  // J. Phys. Soc. Jpn. 1980. Vol. 48. № 5. P. 1775–1776.

8. *Cummins H.Z.* Experimental Studies of structurally incommensurate crystal phases // *Physics Reports*, 1990. Vol. 185. № 5,6. P.211–409.
9. *Половинко І., Рузак О., Свелеба С.* та ін. Автоматизація температурних досліджень приросту оптичного двоприменезаломлення методом Сенармона // *Вісн. Львів. ун-ту. Сер. фіз.* 2002. Вип. 35. С. 48–53.
10. *Александров К.С., Безносиков Б.В.* Структурные фазовые переходы в кристаллах (семейство сульфата калия). Новосибирск: ВО «Наука». Сибирская издательская фирма, 1993. 287 с.
11. *Свелеба С.А., Катеринчук І.М., Семотюк О.В., Куньо І.М.* Взаємодія модульованої структури з дефектами у кристалах з несутірною фазою // *Журн. фіз. дослідж.* 2005. Т. 9. №1. С. 334–350.
12. *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.
13. *Ae Ran Lim, Pill-Hoon Bong, Se-Young Jeong.* Proton NMR study of the effect of paramagnetic impurities in the mixed crystals  $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]_2\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{Cl}_4$  ( $x=0, 0,1, \text{ and } 1$ ) and  $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]_2\text{Zn}_{1-x}\text{Cu}_x\text{Cl}_4$  ( $x=0, 0,1, \text{ and } 1$ ) // *Solid State Commun.* 2007. Vol. 143. N 8. P. 432–436.

#### BIREFRINGENCE AND DIELECTRIC PROPERTIES OF $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]_2\text{CuCl}_4$ CRYSTALS IN THE PARENT PHASE

S. Sveleba, I. Kunyo, I. Katerynychuk, O. Semotyuk,  
I. Karpa, O. Phitsych, Y. Pankivskij<sup>1</sup>

*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](mailto:sveleba@electronics.wups.lviv.ua)*

<sup>1</sup>*National Ukrainian University of Forestry, Department of Ecology  
O. Kobylyanskoi 1, 79005 Lviv, Ukraine  
e-mail: [pankivyu@lvivonline.com](mailto:pankivyu@lvivonline.com)*

The birefringence and dielectrical permittivity of  $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]_2\text{CuCl}_4$  crystals in the parent phase has been studied. It was assumed, that both non-linear behavior of birefringence and dielectrical permittivity of  $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]_2\text{CuCl}_4$  are caused by the existence of local spatial regions of tetrahedral group  $\text{CuCl}_4^{2-}$  correlated motion.

*Key words:* birefringence, dielectrical permittivity, phase transitions, correlated motion.

**ДВОЯКОПРЕЛОМЛЯЮЩИЕ И ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА  
КРИСТАЛЛОВ  $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]_2\text{CuCl}_4$  В ИСХОДНОЙ ФАЗЕ****С. Свелеба, І. Куньо, І. Катеринчук, О. Семотюк,  
І. Карпа, Е. Фицыч, Ю. Панкивский<sup>1</sup>**

*Львовский национальный университет им. І. Франко  
факультет электроники, кафедра нелинейной оптики  
ул. генерала Тарнавского, 107, 79017 Львов, Украина  
e-mail: [sveleba@electronics.wups.lviv.ua](mailto:sveleba@electronics.wups.lviv.ua)*

<sup>1</sup>*Национальный лесотехнический университет Украины, кафедра экологии  
ул. О. Кобылянской 1, 79005 Львов, Украина  
e-mail: [pankivyu@lvivonline.com](mailto:pankivyu@lvivonline.com)*

В работе проведены температурные исследования двупреломления и диэлектрической проницаемости кристалла  $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]_2\text{CuCl}_4$  в исходной фазе. Сделано предположение, что нелинейное поведение двупреломления и диэлектрической проницаемости кристалла  $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]_2\text{CuCl}_4$  предопределено существованием локальных пространственных областей скореллированного движения тетраэдрических групп  $\text{CuCl}_4^{2-}$ .

*Ключевые слова:* двупреломление, диэлектрическая проницаемость, фазовые переходы, скореллированное движение.

Стаття надійшла до редколегії 09.06.2008

Прийнята до друку 20.07.2009