

УДК 537.94  
PACS number(s): 78.20.Fm, 64.70.Rh

## ПОВЕДІНКА ТЕПЛОПРОВІДНОСТІ В ХАОТИЧНІЙ ФАЗІ КРИСТАЛА $[N(CH_3)_4]_2ZnCl_4$

О. Семотюк<sup>1</sup>, С. Свелеба<sup>1</sup>, І. Катеринчук<sup>1</sup>, І. Куньо<sup>1</sup>, І. Карпа<sup>1</sup>,  
Ю. Панківський<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Львівський національний університет ім. І.Франка  
вул. генерала Тарнавського, 107, 79017 Львів, Україна  
e-mail: kno@electronics.wups.lviv.ua

<sup>2</sup>Національний лісотехнічний університет України  
кафедра екології  
вул. О. Кобилянської 1, 79005 Львів

Подано температурні дослідження динаміки модульованої структури при переході між метастабільними станами у неспівмірній фазі кристала  $[N(CH_3)_4]_2ZnCl_4$ . З'ясовано, що за відсутності хвилі густини дефектів аномальна поведінка коефіцієнта теплопровідності зумовлена різницею між потенціальною енергією, що виникає в результаті піннінгу солітонів на дефектах і кінетичною енергією солітонної системи. За наявності хвилі густини дефектів аномальне збільшення коефіцієнта теплопровідності пов'язане з додатковою енергією, необхідною для виникнення хаотичної фази.

*Ключові слова:* неспівмірна фаза, хаотична фаза, солітон, теплопровідність.

У солітонному режимі модульованої структури за умови, коли сила взаємодії між солітонами наближається до сили взаємодії дефект–солітон, виникає стохастичний режим неспівмірної структури [1]. За цих умов перехід між метастабільними областями [2] відбувається через проміжний за температурою перехідний інтервал [3]. У цьому температурному інтервалі згідно з [4, 5] може здійснюватися суперпозиція існуючих хвиль модуляції (хвилі густини дефектів, період якої дорівнює періоду попереднього метастабільного стану, і хвилі неспівмірної модуляції з новим періодом), внаслідок чого виникає просторова модуляція з різницею хвильовим вектором [6].

Проаналізувавши розв'язок нелінійного рівняння мінімізації енергії на фазовій площині (“координата”–“імпульс”) ми дійшли висновку, що за достатньо великих значень анізотропного потенціалу разом зі звичайними гладкими траєкторіями, що відповідають неспівмірним структурам, виникають стохастичні траєкторії, що відповідають хаотичним структурам. Цю структуру можна уявити собі такою, що складається з фрагментів співмірних структур з різними періодами. Середній за всією хаотичною сукупністю період може бути неспівмірним з періодом вихідної фази кристала. Отож, у вказаних вище системах хвильовий вектор надструктури може змінюватися не лише між співмірними значеннями („чортова драбина”), але і в іншому – стохастичному режимі. В останньому випадку він може набувати й ірраціональних

значень. На відміну від неспівмірних фаз, що описуються незакріпленою солітонною ґраткою, хаотична фаза відповідає закріпленям на основній кристалічній ґратці солітонам. Зміщення хаотичної ґратки солітонів потребує енергії активації, і цим дана структура ближча до співмірної, хоча її середній період загалом може бути неспівмірний з періодом основної ґратки [7]. На відміну від співмірних фаз, хаотичні фази є метастабільними.

Керуючись вище викладеним, можна припустити, що перехід від одного метастабільного стану до іншого потрібно розглядати не лише як неперервний фазовий перехід [8], але і як температурний інтервал існування хаотичної фази. Тому в статті розглянуто поведінку фізичних параметрів, таких як поворот оптичної індикатриси, і коефіцієнта теплопровідності кристала  $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]_2\text{ZnCl}_4$  в стохастичному режимі неспівмірної фази.

Для вимірювання вибирали зразки кристала  $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]_2\text{ZnCl}_4$  (001 - зріз) завтовшки 1,0–3,0 мм. Як джерело світла використовувався гелій-неоновий лазер ЛГН-111 ( $\lambda = 632,8$  нм, потужністю 20 мВт). Зразок поміщали в кріостат, який був складовою частиною пристрою автоматичного керування температурою [9]. Температуру вимірювали за допомогою диференційованої мідь-константової термопари з точністю  $\sim 0,01$  К.

Теплопровідність кристалів  $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]_2\text{ZnCl}_4$  вимірювали методом плоских температурних хвиль в режимі автоколивання, при амплітуді хвиль  $\sim 0,05$  К, і швидкості зміни температури кристала  $\sim 200$  мК/год.

Поворот індикатриси ( $\varphi_c$ ) вимірювали за величиною інтенсивності світлового променя, що пройшов через систему поляризатор, кристал, аналізатор, виставлену в положення загасання. Для вимірювання використовувалися зразки товщиною  $d \leq 2 \cdot 10^{-3}$  м. При значенні  $\Delta l \approx 10^{-4}$  похибка  $\varphi_c$  становила  $\sim 1\%$ . Під час перерахунку величини інтенсивності світла ( $I$ ) в поворот оптичної індикатриси використовувалися експериментальні залежності  $I \sim f(\varphi_c)$ , отримані за декількох температур. Цю залежність описували поліномом другого рангу, а величина отриманих коефіцієнтів використовувалася при перерахунку  $I$  в  $\varphi_c$ . Точність вимірювання  $\varphi_c$  становила  $\sim 0,02$  град.

На рис. 1 показано температурну залежність величини кута повороту оптичної індикатриси для кристала  $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]_2\text{ZnCl}_4$ . Керуючись рис. 1, спочатку (в околі 340 К) спостерігається незначне монотонне збільшення  $\varphi_c$ . В околі  $T_1 = 296,6$  К швидкість зміни її зростає. При  $T_c = 279,5$  К спостерігається згин на залежності  $\varphi_c \sim f(T)$ , що свідчить про наявність фазового переходу за цієї температури з неспівмірною в співмірну – сегнетоелектричну фазу.

Що стосується фазового переходу сегнетоелектрична-сегнетоеластина фаза ( $T_3$ ), то залежність  $\varphi_c$  тут має аномальну “s”-подібну поведінку (рис. 1). Така залежність  $\varphi_c$  [8, 1] свідчить про існування неперервного фазового переходу при  $T_3$ , зумовлена наявністю хвилі густини дефектів. Схожу температурну залежність  $\varphi_c$  слід очікувати при переході між метастабільними станами в неспівмірній фазі.

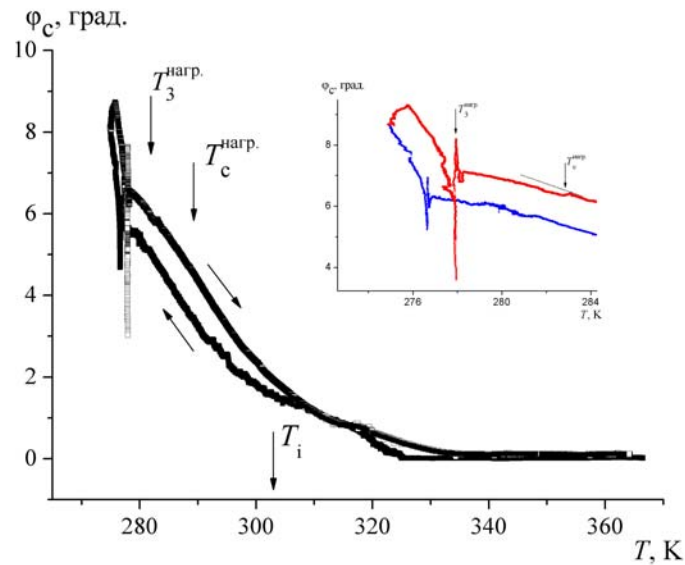


Рис. 1. Температурна залежність повороту оптичної індикатриси ( $\varphi_c$ ) для свіжовирізаного зразка кристала  $[N(CH_3)_4]_2ZnCl$ . Вставка: температурна залежність  $\varphi_c$  в околі фазових переходів неспівмірна – співмірна сегнетоелектрична і сегнетоелектрична–сегнетоеластична фази

З цією метою були проведені температурні дослідження  $\varphi_c$  в умовах “в’язкої” взаємодії [2, 3] неспівмірної модуляції з дефектами і домішками. При цьому перехід між метастабільними станами відбувається проходить через проміжний за температурою інтервал. На рис. 2 показана залежність  $\varphi_c \sim f(T)$  і коефіцієнта теплопровідності кристала  $\lambda$ . Зміна температури відбувалася з швидкістю  $\partial T/\partial t \approx 200$  мК/год.

На рис. 2 залежності  $\varphi_c \sim f(T)$  в перехідному за температурою інтервалі простежують аномальну поведінку  $\varphi_c$  з характерною s-подібною формою (рис. 3, а, в). Зі зміною температури кристал проходить через низку послідовних метастабільних станів. Температурна поведінка  $\varphi_c$  у метастабільних станах змінюється або залишається постійною залежно від їхньої природи – сегнетоеластичної або сегнетоелектричної [10]. Водночас у перехідному температурному інтервалі простежується аномальна поведінка  $\lambda$ . Подібне явище спостерігалось і раніше [11, 12]. Природу цього явища пов’язували з процесами, що відбуваються під час переходу кристала від одного метастабільного стану до іншого. При цьому спостерігалися випадки з виділенням або поглинанням тепла кристалом.

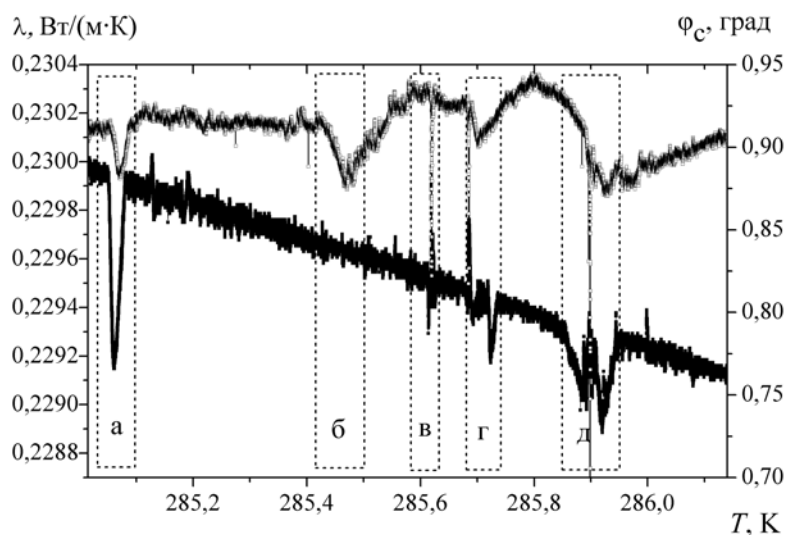


Рис. 2. Температурна залежність повороту оптичної індикатриси ( $\phi_c$ ), і коефіцієнта теплопровідності кристала  $[N(CH_3)_4]_2ZnCl_4$  при швидкості зміни температури  $\partial T/\partial t \approx 200$  мК/год

У нашому випадку, як і в працях [11, 12] простежували збільшення і зменшення температури кристала в перехідному за температурою інтервалі (рис. 2).

Спостережувану на експерименті аномальну поведінку температури кристала (дослідження проводилося в процесі нагрівання) можна пояснити за допомогою енергетичної моделі переходу між метастабільними станами. У перехідному за температурою інтервалі спочатку відбувається зміна потенціальної енергії кристала, внаслідок проходження бар'єра поля дефектів. Ця потенціальна енергія перевищує величину кінетичної енергії солітонної структури. Відомо, що під дією електричного поля в кристалі відбувається зміна густини солітонів [13]. У моменти включення і виключення електричного поля спостерігається, відповідно, стрімке пікоподібне підвищення і зниження температури кристала.

В момент включення електричного поля відбувається зсув температури рівноважного стану кристала у високотемпературну область, зумовлюючи збільшення періоду надструктури при  $T_{ст}$ . Це створює умову, за якої зміна вільної енергії кристала перевищує потенціальну енергію бар'єра дефектів. При цьому надлишкова енергія витрачається на нагрівання кристала. У випадку зменшення величини поля всі процеси відбуваються у зворотному напрямі. Керуючись цим, розглянемо показану на рис. 3 аномальну поведінку коефіцієнта теплопровідності кристала.

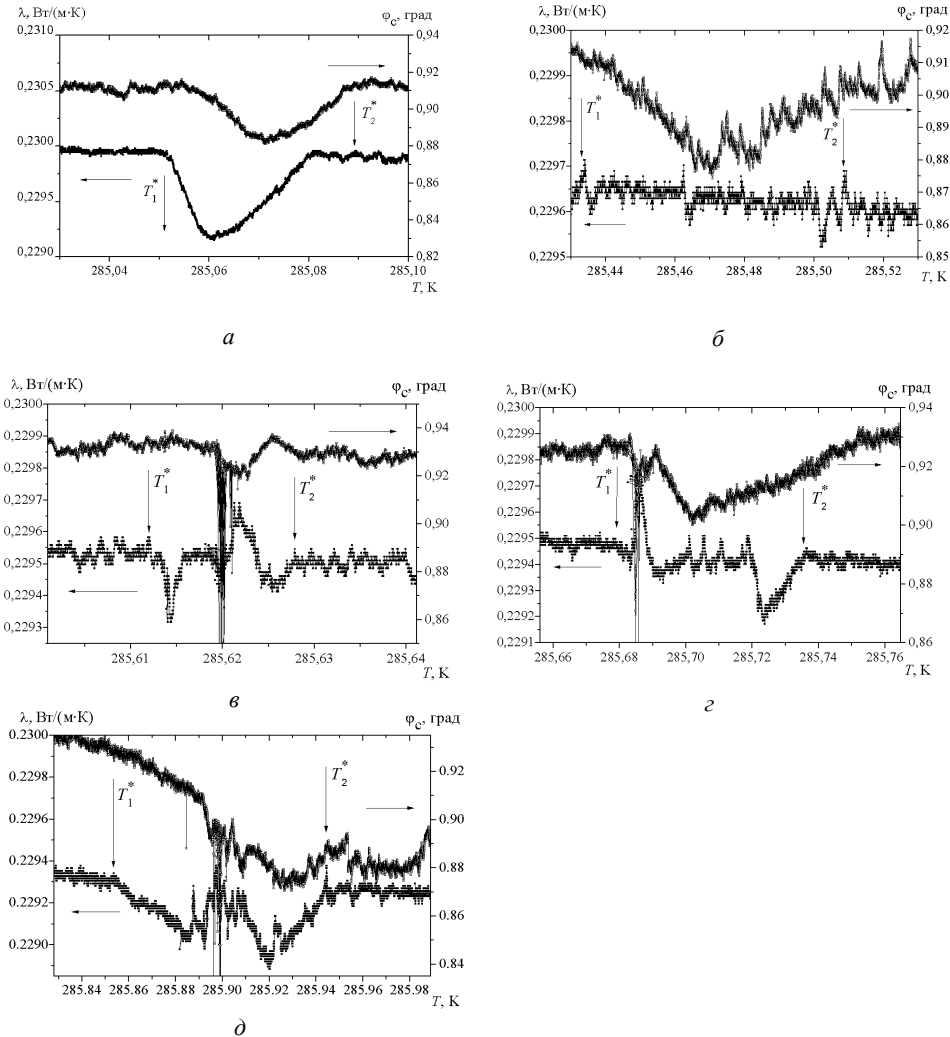


Рис. 3. Температурна залежність повороту оптичної індикатриси  $\varphi_c$  і коефіцієнта теплопровідності кристала  $[N(CH_3)_4]_2ZnCl_4$  за швидкості зміни температури  $\partial T/\partial t \approx 200$  мК/год у перехідному за температурою інтервалі.  $T_1^* - T_2^*$  – перехідний за температурою інтервал. Стрілками позначено температурний інтервал існування хаотичної фази

За умови відсутності хвилі густини дефектів (ХГД) простежується зменшення величини коефіцієнта теплопровідності (збільшення температури кристала) при переході від одного метастабільного стану до іншого (рис. 3, а). Асиметричність аномальної поведінки  $\lambda$ , можливо, пов'язана з різними процесами, що відбуваються під час входження, всередині, при виході з перехідного за температурою інтервалу. Спочатку відбувається зародження структури з новим періодом в околі  $T_1^*$  у вигляді ядра солітонів

(рис. 3, а). При цьому простежується зменшення  $\lambda$ . Далі, унаслідок “ковзального руху” солітонів, коефіцієнт теплопровідності монотонно зростає до значення його в початковому метастабільному стані. В міру зростання сили пінінгу модульованої структури на дефектах може спостерігатися різна аномальна залежність коефіцієнта теплопровідності під час переходу між метастабільними станами. На цьому етапі на динаміку надструктури впливає хвиля густини дефектів. Це спричинює виникнення двох конкуруючих процесів: розбиття кристала на доменоподібні області і утворення суперпозиційної хвилі модуляції по всьому об’єму кристала.

Зі збільшенням часу перебування в метастабільному стані виникає ХГД, що зумовлює аномальну зміну коефіцієнта теплопровідності, тобто зменшенням на початку з подальшими його зростанням всередині перехідного за температурою інтервалу (рис. 3, б) порівняно зі значенням у метастабільних станах. Згідно з рис. 3, в-д, зі збільшенням кількості існуючих ХГД форма аномальної поведінки величини коефіцієнта теплопровідності характеризується пікоподібною поведінкою  $\lambda$  на температурному інтервалі його зростання. Така температурна залежність  $\lambda$  засвідчує, що в перехідному за температурою інтервалі є доменоподібна будова кристала, яка зумовлює виникнення хаотичної фази.

На підставі наведених результатів, зменшення коефіцієнта теплопровідності на етапі утворення надструктури з новим періодом пов’язане зі зменшенням часу життя теплових фононів за рахунок непружного розсіювання на критичних фонах „м’якої” оптичної гілки коливань. Зростання величини теплопровідності в хаотичній фазі пов’язане з внеском у теплоперенесення “м’яких” оптичних фононів, внаслідок збільшення їх групової швидкості [14].

1. Sveleba S.A., Semotyuk O.V., Katerynychuk I.M. et al. The stochastic mode of the modulated structure in  $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]_2\text{MeCl}_4$  dielectric crystals // Acta Phys. Pol. 2006. Vol. 109. N 6. P. 695–700.
2. Свелєба С.А., Катєринчук І.М., Семотюк О.В., Куньо І.М. Взаємодія модульованої структури з дефектами у кристалах з несумірною фазою // Журн. фіз. досл. 2005. Т. 9. № 1. С. 334–350.
3. Свелєба С.А., Катєринчук І.Н., Семотюк О.В. та др. Взаимодействие волны плотности дефектов с модулированной структурой в кристаллах с несоизмерной фазой. // Журн. прикл. спектроскопии. 2005. Т. 72. № 5. С. 632–639.
4. Багаутдинов Б.Ш., Гладкий В.В., Каллаев С.Н., Кириков В.А. Многоволновые модулированные состояния в кристаллах  $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]_2\text{ZnCl}_4$  // Письма в ЖЭТФ. 1994. Т. 59. Вып. 2. С. 113–117.
5. 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.
6. Sveleba S.A., Katerynychuk I.M., Semotyuk O.V. et al. Chaitoc phase in the dielectric crystals  $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]_2\text{MeCl}_4$  (Me=Co, Zn, Cu, Fe), presented at NATO Advanced Workshop “Dimensionality effects and non-linearity in ferroics”. Lviv. 19–22 October 2004. P. 105.
7. Изюмов Ю.А., Сыромятников В.М. Фазовые переходы и симметрия кристаллов. М.: Наука, 1984. 248 с.
8. Дзялошинский И.Е., Кричевер И.М. Эффекты соизмеримости в дискретной модели Пайерлса // Письма в ЖЭТФ. 1982. Т. 83. С. 1576–1581.

9. *Половинко І., Рузак О., Свелеба С., Катеринчук І.* та ін. Автоматизація температурних досліджень приросту оптичного двопронезаломлення методом Сенармона // Вісн. Львів. ун-ту. Сер. фіз. 2002. Вип. 35. С. 48–53.
10. *Polowinko I., Kaluza S.* Optyczne wlasciwosci faz niewspolmiernych crystalow typu  $A_2MX_4$ . Kielce: Wydawnictwo Politechniki Swietokrzyskiej. 1998. 320 p.
11. *Mogeeon F., Dolino G.* Birefringence study of the irreversible behavior of the incommensurate phase of quartz: effects of chemical impurities // J. Phys. France. 1990. Vol. 51. P. 1939–1945.
12. *Parlinski K.* Evolution of the discommensuration patterns in incommensurate phase // Ferroelectrics. 1990. Vol. 104. P. 73–84.
13. *Свелеба С.А., Катеринчук І.М., Семотюк О.В., Куньо І.М.* Природа ефекту термооптичної пам'яті в неспівмірних фазах кристалів групи  $A_2BX_4$  // Вісн. Львів. ун-ту. Сер. фіз. 2004. Вип. 37. С.268–273.
14. *Семак Д.Г., Різак В.М., Різак І.М.* Фото-термоструктурні перетворення халькогенідів. Ужгород: Закарпаття, 1999. 400 с.

#### THE BEHAVIOR OF THERMAL CONDUCTIVITY IN THE CHAOTIC PHASE OF $[N(CH_3)_4]_2ZnCl_4$ CRYSTAL

**O. Semotyuk<sup>1</sup>, S. Sveleba<sup>1</sup>, I. Katerynychuk<sup>1</sup>, I. Kunyo<sup>1</sup>, I. Karpa<sup>1</sup>, Yu. Pankivskyj<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>*Department of Nonlinear Optics, Lviv National Ivan Franko University  
Tarnavskogo Str., 107, UA-79017 Lviv, Ukraine  
e-mail: kno@electronics.wups.lviv.ua*

<sup>2</sup>*Department of Ecology, Ukrainian National University of Forestry  
O.Kobylyanskoyi Str., 1, UA-79005 Lviv, Ukraine*

The thermal investigation of the modulated structure dynamics in the transition process between metastable states in the incommensurate phase of  $[N(CH_3)_4]_2ZnCl_4$  has been studied. It has been established, that at the defect density wave absence the anomalous behavior of thermal conductivity is caused by the difference between potential energy of soliton pinning and kinetic energy of soliton system. At the presence of defect density wave the anomalous increasing of thermal conductivity relates to additional energy required for chaotic phase appearance.

*Key words:* incommensurate phase, chaotic phase, soliton, thermal conductivity.

**ПОВЕДЕНИЕ ТЕПЛОПРОВОДИМОСТИ В ХАОТИЧЕСКОЙ ФАЗЕ  
КРИСТАЛЛА  $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]_2\text{ZnCl}_4$** **О. Семотюк<sup>1</sup>, С. Свелеба<sup>1</sup>, И. Катеринчук<sup>1</sup>, И. Куньо<sup>1</sup>, И. Карпа<sup>1</sup>, Ю. Панкивский<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>Львовский национальный университет им. И. Франко  
факультет электроники, кафедра нелинейной оптики  
ул. генерала Тарнавского, 107, Львов 79017, Украина  
e-mail: [sveleba@electronics.wups.lviv.ua](mailto:sveleba@electronics.wups.lviv.ua)

<sup>2</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 динамики модулируемой структуры при переходе между метастабильными состояниями в несоразмерной фазе кристалла  $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]_2\text{ZnCl}_4$ . Установлено, что при отсутствии волны плотности дефектов аномальное поведение коэффициента теплопроводности обусловлено разницей между потенциальной энергией, которая возникает в результате пиннинга солитонов на дефектах и кинетической энергией солитонной системы. При наличии волны плотности дефектов аномальное увеличение коэффициента теплопроводности возникает в связи с дополнительной энергией, необходимой для возникновения хаотической фазы.

*Ключевые слова:* несоразмерная фаза, хаотическая фаза, солитон, теплопроводность.

Стаття надійшла до редколегії 17.06.2008  
Прийнята до друку 20.07.2009