ВІСНИК ЛЬВІВ. УН-ТУ *VISNYK LVIV UNIV.*
Серія фізична. 2008. Вип.42. С.119-125 *Ser.Physic. 2008. № 42. P.119-125*

УДК 537.94
PACS number(s): 42.25.Lc, 61.44.Fw, 64.70.Rh, 78.20.Fm

ТЕМПЕРАТУРНА ЕВОЛЮЦІЯ ДВОЗАЛОМЛЕННЯ У СТОХАСТИЧНОМУ РЕЖИМІ НЕСПІВМІРНОЇ ФАЗИ КРИСТАЛА $[N(CH_3)_4]_2CuCl_4$

С. Свелеба, О. Семотюк, І. Катеринчук, І. Куньо, І. Карпа, Р. Пастухов

Львівський національний університет імені Івана Франка
вул. ген. Тарнавського, 107, 79017 Львів,
e-mail: kno@electronics.wups.lviv.ua

Проведені дослідження впливу надструктури на температурну еволюцію двозаломлення в неспівмірній фазі кристала $[N(CH_3)_4]_2CuCl_4$. З'ясовано, що немонотонна залежність двозаломлення у неспівмірній фазі пояснюють аномальною поведінкою параметра неспівміпрності. У стохастичному режимі неспівмірної надструктури в температурному інтервалі існування хаотичної фази величину приросту двозаломлення визначають значенням хвильового вектора хвилі суперпозиції.

Ключові слова: двозаломлення, неспівмірна фаза, перехідна область, стохастичний режим.

Неспівмірні фази виникають у кристалах, коли завдяки властивостям структури може розвинутися просторова модуляція із довжиною хвилі b, що є неспівмірною з періодом ґратки a, тобто відношення b/a є ірраціональним, а отже, не може бути виражене як відношення двох цілих чисел. Загалом, будь-який матеріал можна розглядати як неспівмірний, якщо наявні два або більше елементів трансляційної симетрії, які взаємно неспівмірні.

За умови скінченності розмірів досліджуваних об'єктів, що мають неспівмірну фазу, просторова зміна періоду надструктури набуває східчастого характеру. За умови зниження температури від точки фазового переходу T_i, де виникає модульована структура, зміна фази модуляції вздовж осі z (для кристалів $[N(CH_3)_4]_2CuCl_4$ вісь z є віссю неспівмірної модуляції) стає неоднорідною. Області повільної зміни фази змінюються областями швидкого підйому, і цей розподіл фази періодично змінюється на довжині L. Із зростанням $\boldsymbol{k}$ (тобто із зростанням амплітуди параметра порядку) зміна фази з z стає східчастою, а ширина сходинки росте. Це спричинює появу метастабільних станів (температурний інтервал, де хвильовий вектор неспівмірності приймає співмірне значення). За умови існування метастабільного стану в неспівмірній фазі під впливом енергії співмірності (розмірів зразка) відбувається деформація надструктури, так що ця система складається із доменів, де надструктура є співмірна з вихідною ґраткою [1] (фаза

© Свелеба С., Семотюк О. та ін., 2008

$\Theta(x) = 2\pi n$ або $\varphi(x) = \frac{2\pi n}{M}$). Ці співмірні просторові області є розділені відносно вузькими доменними стінками (Мак–Міллан назвав їх discommensurations – порушення співмірності).

Виходячи із рівності

$$z - z_0 = \int_0^{\Theta} \frac{d\Theta}{\left(c - 2\xi\cos\Theta\right)^{1/2}}, \qquad (1)$$

де $c \geq 2\xi = \frac{2\rho^{2l-2}}{\gamma}$ – постійна інтегрування, ці доменні стінки збігаються із статичними солітонами. Вони виступають не як елементи збурення в системі. Ефекти співмірності міняють саму структуру основного стану неспівмірної модуляції, оскільки в ній існує періодична решітка з статичних солітонів.

Кристали групи A'A"BX_4 володіють складною послідовністю фазових переходів включаючи і неспівмірну фазу. Згідно феноменологічної теорії фазових переходів виникнення просторової модуляції структури зумовлено існуванням інваріанта Лівшиця в розкладі термодинамічного потенціалу. Його присутність визначається характером нестабільності у вихідній фазі і є неявним відображенням обмеженої стабільності даної фази. Яскравим прикладом такої ситуації є кристали $[N(CH_3)_4]_2CuCl_4$. Послідовність фазових переходів кристалу $[N(CH_3)_4]_2CuCl_4$ така: вихідна фаза, T_i=297,1→неспівмірна фаза, T_c=291,1→сегнетоеластична фаза, T=263,1→сегнетоеластична фаза. У вихідній фазі даних кристалів спостерігається нееквівалентність двох органічних комплексів. Тобто обидва іони ТМА спотворені у вихідній фазі і для ТМА" [2] деформація більша, ніж для ТМА'.

Два стани органічних груп ТМА' і ТМА" у вихідній фазі пов'язані між собою поворотами навколо осей, які проходять через центри їх мас. Для ТМА' ця вісь орієнтована вздовж псевдогексагональної осі ***c*** (*z*). Для ТМА" ця вісь лежить майже вздовж ***b***. В кристаллах $(TMA)_2CuCl_4$ спостерігається температурна поведінка хвильового вектора у вигляді «чортової драбини» [3] а також локалізація хвильового вектора неспівмірності на співмірних значеннях вищого порядку [3].

Відомо, що у діелектричних кристалах $[N(CH_3)_4]_2CuCl_4$ у перехідній по температурі області, між метастабільними станами може співіснувати кілька хвиль модуляції в одному кристалографічному напрямку [5]. Коли таке співіснування виникає, то можлива поява хвилі модуляції з різницевим хвильовим вектором [5]. Її хвильовий вектор може приймати неспівмірне значення. В цьому випадку неспівмірну структуру розглядають як таку, що містить фрагменти співмірних структур з різними періодами. Усереднений по всьому хаотичному ансамблю період може бути несумірним з періодом вихідної фази [3]. Тобто, у діелектричних кристалах $[N(CH_3)_4]_2CuCl_4$, за цих умов можлива поява стохастичного режиму модульованої структури або існування хаотичної фази.

В даній роботі проводились дослідження особливостей поведінки двопроменезаломлення в умовах існування стохастичного режиму модульованої структури, та співставлення величини $\delta(\Delta n)$ у хаотичній фазі з величиною $\Delta q = q_1 - q_2$ (де q_1 і q_2 – співмірні значення хвильового вектора неспівмірності в сусідніх метастабільних станах).

Відомо, що у кристалах $[N(CH_3)_4]_2CuCl_4$ двозаломлення в неспівмірній фазі змінюється монотонно з характерними змінами нахилу залежності $\delta(\Delta n)$ від температури, що засвідчує немонотонну поведінку параметра неспівмірності (δ) в околі температур 293-T_i. Згідно з працею [6] температурна поведінка δ характеризується немонотонною поведінкою у вищезазначеному температурному інтервалі. Тому вихідними даними з δ використано експериментальні результати структурних досліджень цієї праці.

При розрахунку співмірних значень хвильового вектора надструктури реперними точками слугували значення δ в околах T_c та T_i. Крім цього до уваги брали результати із дослідження метастабільних станів цих кристалів, отриманих з дослідження $\delta(\Delta n)$ [7], з яких випливало, що температурні точки локалізації хвильового вектора з точністю до другого знаку після коми за температурою узгоджувались з розрахованими значеннями локалізації хвильового вектора на співмірних значеннях вищого порядку згідно з даними рентгеноструктурних досліджень [6]. Зазначимо, що чим менше значення n ($q=n/m$), тим більша точність узгодження розрахованих і експериментальних температурних точок локалізації q.

На рис. 1 зображено температурну залежність $\delta(\Delta n_a)$ при швидкості зміни температури dT/dt = 60 мК/год з якого робимо висновок, в разі нагрівання кристал проходить через низку метастабільних станів із значеннями q = 50/147, 33/97, 49/144 (див. рис. 2, рис. 3), які розділені перехідними за температурою областями, в яких $\delta(\Delta n_a)$ зазнає аномальної S-подібної поведінки. Відповідно до [8] таку аномальну зміну $\delta(\Delta n_a)$ описують поведінкою хвильового вектора хвилі суперпозиції. Значення цього хвильового вектора ($\Delta q = q_1 - q_2$, див. рис. 3) отримано з даних роботи [6] дорівнює $\Delta q = q_1 - q_2 = 0{,}000071$, $q_3 - q_2 = 0{,}000070$ і добре узгоджується за порядком величини з даними, отриманими за двозаломленням.

На підтвердження цього розглянемо розраховану температурну поведінку $\frac{d(\delta(\Delta n))}{dT}$, яка несе інформацію про поведінку теплоємності в досліджуваних температурних інтервалах (у перехідних областях).

З праці [9] відомо, що $\frac{d(\delta(\Delta n))}{dT}$ має ту ж поведінку що і теплоємність C_p. Розрахована нами залежність $\frac{d(\delta(\Delta n))}{dT} \sim f(T)$ наведено на рис. 2. Загалом, як і в [10], в області існування хаотичної фази $\frac{d(\delta(\Delta n))}{dT} \sim f(T)$ веде себе так як в теоретичній роботі [11]. У співмірних довгоперіодичних фазах (метастабільних станах) $\frac{d(\delta(\Delta n))}{dT}$ набув малих постійних значень порівняно із перехідними за температурою областями [10]. У точках переходів (температура входження і виходу із перехідної області) значення теплоємності прямує до нескінченності. У перехідній за температурою області теплоємність має монотонну параболічноподібну залежність. Що стосується $\frac{d(\delta(\Delta n))}{dT}$ в околах вищезазначених температур зі сторони співмірних довгоперіодичних фаз, то спостережувана аномальна її поведінка, на нашу думку, зумовлена процесами

зародження та анігіляції солітонів з різними періодами та умовами їх суперпозиції (умовами зародження та зникнення хаотичної фази).

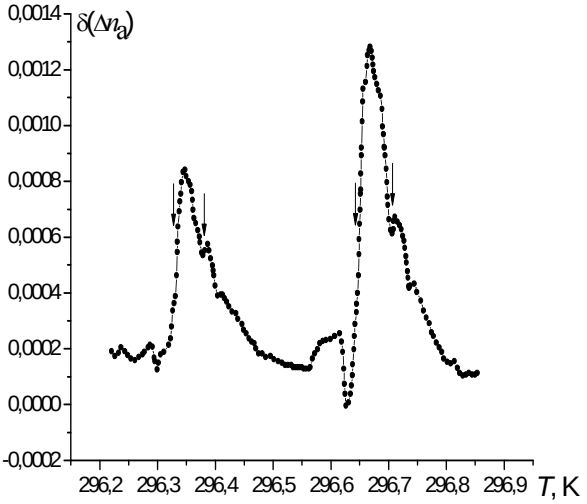

Рис. 1. Температурна залежність двозаломлення вздовж осі ***a*** за умови в'язкої взаємодії (при dT/dt= 60 мК/год) для кристала $[N(CH_3)_4]_2CuCl_4$. Стрілками відзначені температурні інтервали існування хаотичної фази

Оскільки під час поширення світла в напрямках, перпендикулярних до осі модуляції, приріст $\delta(\Delta n)$ у неспівмірній фазі несе інформацію про температурну еволюцію хвильового вектора надструктури, то керуючись даними, наведеними на рис. 1 розрахована за методикою, описаною у праці [8] залежність $\delta(\Delta n) \sim \Delta q(T)$ наведено на рис. 3. У розрахунку Δq використовувались висновки праці [8], де у перехідній за температурою області $\Delta q \sim \delta(\Delta n)$. З іншого боку, керуючись експериментальними результатами роботи [12], за малокутовим розсіюванням світла період хвилі суперпозиції ($d \sim 316{,}5 \cdot 10^{-6}$ м) є більшим від періоду світлової хвилі ($\lambda = 633$ нм), а значення Δq у перехідній області $\sim 6{,}7 \cdot 10^{-5}$. Це значення Δq добре узгоджується з його величиною, отриманою з двозаломлювальних досліджень (див. рис. 3).

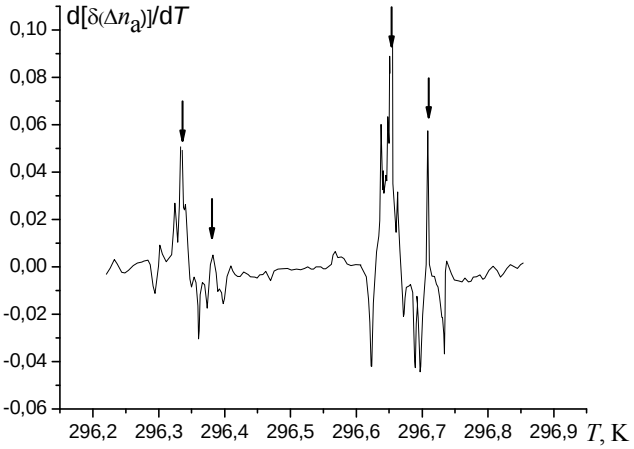

Рис. 2. Температурна залежність $\frac{d(\delta(\Delta n))}{dT}$ у перехідній області отримана з експериментальної залежності $\delta(\Delta n_a) \sim f(T)$ (рис. 1) для кристала $[N(CH_3)_4]_2CuCl_4$

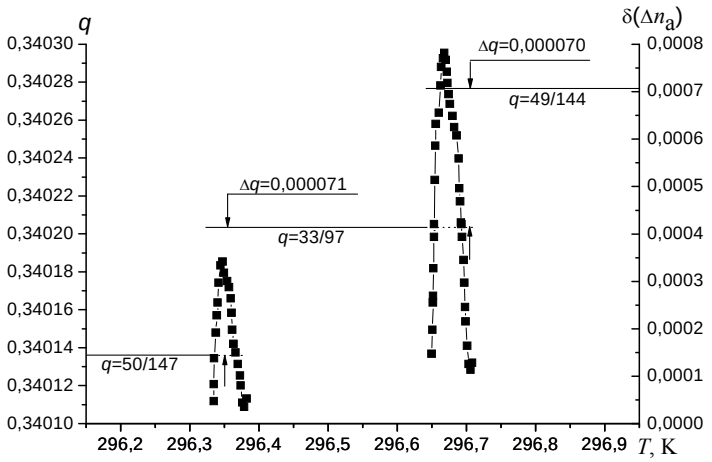

Рис. 3. Температурна залежність двозаломлення та хвильового вектора неспівмірності в хаотичній фазі кристала $[N(CH_3)_4]_2CuCl_4$

Враховуючи результати праці [10], поведінка хвильового вектора неспівмірної структури за умови, коли неспівмірна фаза обмежена двома співмірними фазами (C_1 і C_2 [11]), схожа до отриманої нами залежності, наведеної на рис. 3. Це дає підставу говорити, що перехід між двома метастабільними станами відбувається через проміжну за температурою модульовану фазу (можливо з неспівмірним значенням хвильового вектора $\Delta q = q_1 - q_2$).

Аналіз температурної поведінки двозаломлення і параметра неспівмірності у неспівмірній фазі кристалів $[N(CH_3)_4]_2CuCl_4$ свідчить про те, що немонотонна температурну поведінку двозаломлення у неспівмірній фазі пояснюють

аномальною зміною параметра неспівмірності. У солітонному режимі хвильовий вектор неспівмірності пробігає низку послідовних раціональних чисел, що виявляється у сходинчастоподібній температурній поведінці хвильового вектора надструктури і двозаломлення. За умови виникнення стохастичного режиму неспівмірної надструктури температурну зміну двозаломлення у температурному інтервалі існування хаотичної фази визначають значенням хвильового вектора суперпозиції.

Перехідну область потрібно розглядати як температурний інтервал існування хаотичної фази, період хвилі модуляції якої може бути неспівмірним з періодом вихідної фази. Температурна еволюція двозаломлення за умови виникнення стохастичного режиму неспівмірної модуляції характеризується немонотонною, аномальною поведінкою і несе інформацію щодо динаміки надструктури.

---

1. *Булаевский Л. Н., Хомский Д. И.* Эффекты соизмеримости и коллективные возбуждения в системах с волнами зарядовой плотности // Письма в ЖЭТФ. 1978. Т. 74. С. 1863–1869.
2. *Александров К. С., Безносиков Б. В.* Структурные фазовые переходы в кристаллах (семейство сульфата калия). Новосибирск: ВО “Наука”. Сибирская издательская фирма, 1993. 287 с.
3. *Влох О. Г., Жмурко В. С., Половинко И. И., Мокрый В. И., Свелеба С. А.* Индуцированные дефектами соразмерные фазы в кристаллах $[N(CH_3)_4]_2BCl_4$ (B = Zn, Cu, Mn) и $(NH_2(CH_3)_2)_2CuCl_4$ // Кристаллография. 1991. Т. 36. С. 769–771.
4. *Свелеба С. А., Катеринчук И. Н., Семотюк О. В., Половинко И. И.* и др. Взаимодействие волны плотности дефектов с модулированной структурой в кристаллах с несоразмерной фазой // Журн. прикл. спектроскопии. 2005. Т. 72. № 5. С. 632–639.
5. *Багаутдинов Б. Ш., Гладкий В. В., Каллаев С. Н., Кириков В. А.* Многоволновые модулированные состояния в кристаллах $[N(CH_3)_4]_2ZnCl_4$ // Письма в ЖЭТФ. 1994. Т. 59. Вып. 2. С. 113–117.
6. *Asahi T., Haesebe K., Gesi K.*, X-Ray Study on Incommensurate Phase Transition in $[N(CD_3)_4]_2CuCl_4$ // J. Phys. Soc. Japan. 1988. Vol. 57. N 8. P. 2860–2861.
7. *Sveleba S., Polovinko I. I., Zhmurko V., Pankivskyi Yu.* Manifestation of coexistence of the long – periodic phase with the incommensurate phase // Acta Phys. Pol. A. 1999. Vol. 96. N 3–4. P. 437–444.
8. *Свелеба С. А., Катеринчук І. М., Семотюк О. В., Куньо І. М.* Взаємодія модульованої структури з дефектами у кристалах з несумірною фазою // Журн. фіз. дослідж. 2005. Т. 9. № 1. С. 334–350.
9. *Семак Д. Г., Різак В. М., Різак І. М.* Фото-термоструктурні перетворення халькогенідів. Ужгород: Закарпаття, 1999. С. 162.
10. *Sveleba S., Semotyuk O., Katerynchuk I, Furgala Yu. and Pankivskyi Yu.* The Stochastic Mode of the Modulated Structure in [N(CH3)4]2MeCl4 Dielectric Crystals // Acta Physica Polonica (A). 2006. Vol. 109. N 6. P. 695–700.

11. *Санников Д. Г.* Последовательность двух непрерывных переходов, ограничивающие одну несоразмерную фазу // Физ. тверд. тела. 1987. Т. 29. Вып. 1. С. 23–27.
12. *Sveleba S., Kapustianik V., Polovinko I., Bublyk M., Zhmurko V.* Behaviour of the optical indicatrix and small-angle light scattering in the case of "devil's staircase" // Phys. Status Solidi B. 1994. Vol. 183. P. 291–298.

TEMPERATURE EVOLUTION OF THE BIREFRINGENCE IN THE STOCHASTIC MODE OF THE INCOMENSURATE PHASE IN $[N(CH_3)_4]_2CuCl_4$ CRYSTAL

S. Sveleba, O. Semotyuk, I. Katerynchuk, I. Kunyo, I. Karpa, R. Pastuhov

Ivan Franko Lviv National University, Non-LinearPhysics Department
Hen. Tarnavskogo Str., 107, UA–79017 Lviv, Ukraine
e-mail: kno@electronics.wups.lviv.ua

The influence of the superstructure on the temperature evolution of the birefringence in the incommensurate phase of $[N(CH_3)_4]_2CuCl_4$ crystal. It has been set, that the non-monotonous dependency of the birefringence in the incommensurate phase is explained by the anomalous dependency of the incommensurability parameter. In the stochastic mode of the incommensurate superstructure in the temperature interval of the chaotic phase existence the value of the birefringence is determined by the superposition wave vector.

Key words: birefringence, incommensurate phase, transition region, stochastic mode.

Стаття надійшла до редколегії 22.10.2007
Прийнята до друку 08.07.2008