

С.А. Свелеба, І.В. Карпа, І.М. Катеринчук, І.М. Куньо, О.І. Фіцич
Фазові переходи в тонкошарових мікрокристалах
 $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]_2\text{MnCl}_4$

*Львівський національний університет імені Івана Франка, кафедра нелінійної оптики
вул. ген. Тарнавського 107, Львів 79017, Україна
E-mail: sergij.sveleba@gmail.com, kno@electronics.wups.lviv.ua*

Досліджено вплив товщини (d_a , d_b , d_c) кристала $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]_2\text{MnCl}_4$ на температурний інтервал існування несумірної фази. Встановлено, що зменшення розмірів кристала супроводжується розширенням температурного інтервалу існування несумірної фази, підвищенням температур фазових переходів T_i і T_c і появою на фазовій діаграмі нових сумірних довгоперіодичних фаз.

Ключові слова: несумірна фаза, фазові переходи, двоприменезаломлення, мікрокристал.

Стаття поступила до редакції 24.10.2011; прийнята до друку 15.06.2012.

Вступ

В даний час робіт присвячених модульованим структурам в зразках малих розмірів є незначна кількість [1-3]. Розгляд модульованих структур в обмежених зразках, природно, вимагає відмови від наближення постійної амплітуди, оскільки неможливо в загальному випадку задовольнити граничні умови. Тому розглядають систему рівнянь для амплітудної та фазової функції [1] в наближенні повільно змінних амплітуд. В працях [2, 4] вивчено вплив товщини плівки на температуру фазового переходу в несумірну фазу. Вклад граничних умов зумовлює зміну амплітуди параметра порядку, яка викликана, вкладом поверхневої енергії [1], або зміною її періодичності [2].

Передусім, залежність властивостей тонкої плівки від її товщини можна пояснити впливом двох факторів [5]: кореляційним ефектом (його називають розмірним) і механічними напруженнями, що існують у мікроплівці. Розмірні ефекти в тонких плівках несумірних сегнетоелектриків стають помітними, коли довжина екстраполяції (довжина екстраполяції описує вплив поверхні на розподіл амплітуди параметра порядку по товщині плівки) є співмірна з товщиною плівки [1].

В даній роботі будемо розглядати умову, коли товщина мікрокристала велика в порівнянні з періодом просторових осциляцій параметра порядку. При даній умові, для появи розмірного ефекту необхідно, щоб довжина екстраполяції була більша за період просторової модуляції. Згідно з результатами праці [2], граничні умови в тонких плівках невласного несумірного сегнетоелектрика

зумовлюють порушення строгої просторової періодичності модуляції амплітуди параметра порядку на значній відстані від границі кристала, і визначається (порушення строгої просторової періодичності) величиною параметра анізотропії [2].

Відомо, що період неоднорідності параметра порядку L_i визначається різницею хвильових векторів несумірної і сумірної модуляції. Оскільки, як правило, $k_i \ll k_c$, то період несумірної модуляції

$$L_i \gg L_c = \frac{na}{m}, \text{ і становить } \sim 100 \text{ елементарних}$$

комірок кристала. Тому розмірний ефект обумовлений несумірною надструктурою можна очікувати у мікрометричному діапазоні товщини.

Завдання даної роботи полягає в експериментальному дослідженні впливу розмірів мікрокристалів на модульовану надструктуру та фазовий перехід в несумірну фазу.

У роботі розглянуто вплив зміни товщини кристала d_a, d_b, d_c ($5 \text{ мкм} \leq d \leq 600 \text{ мкм}$) на двозаломлюючі властивості кристалів. Як об'єкт дослідження було обрано кристал $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]_2\text{MnCl}_4$, оскільки в ньому спостерігається вузький температурний інтервал існування несумірної (НС) фази $\sim 0,6 \text{ К}$ ($T_i = 292,1 \text{ К}$ и $T_c = 291,5 \text{ К}$) [6].

$$\text{Хвильовий вектор несумірності } \mathbf{k}_i = \left(\frac{1}{2} - \delta \right) \mathbf{a}_0^*.$$

Зміна величини параметра несумірності δ становить $\sim 0,015$. Отже, при T_i виникає несумірна модуляція з довжиною хвилі $L_i \approx 82 \text{ нм}$, яка збільшується з наближенням до температури фазового переходу (T_c) з несумірної фази в сегнетоеластичну сумірну фазу з

$$\mathbf{k}_i = \frac{1}{2} \mathbf{a}_0^* (P_{21}/c_{111}).$$

I. Методика вимірювань

Кристали вирощувалися з водного розчину солей MnCl_2 і $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]_2\text{Cl}$ взятих у стехіометричному співвідношенні методом повільного випаровування, при кімнатній температурі. Протягом 90 діб виростили кристали розміром $\sim 15 \times 5 \times 5$ мм з добре розвиненою кристалічною огранкою з характерним яскраво жовто-зеленим кольором. З одного зразка кристала вирізалися плоскопаралельні пластинки орієнтацією (100); (010); (001). Шліфування зразків кристала здійснювалося на вологій підкладці, а полірування за допомогою алмазної пасту М1/0.

Синтез монокристалів мікрметричних розмірів здійснювався на скляній підкладці при кімнатній температурі. При цьому на скляну поверхню наносився перенасичений водний розчин, отриманий шляхом розчинення попередньо вирощеного зразка кристала $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]_2\text{MnCl}_4$. Полікристалічний зразок кристала складався з монокристалів, розміщених на деякій відстані один від одного.

Двозаломлюючі властивості кристалів досліджувалися методом Сенармона за допомогою автоматизованої установки з точністю $\sim 5 \times 10^{-8}$ зі швидкістю 1 точка за хвилину [7]. Одночасно проводилися дослідження залишкової інтенсивності лазерного променя при компенсації різниці ходу світлового променя компенсатором Сенармона. Коефіцієнт пропускання світлового променя полікристалічного зразка досліджувався при схрещених ніколях поляризатора і аналізатора з допомогою вище згаданої автоматизованої установки. Товщина досліджуваних зразків визначалася за допомогою поляризаційного мікроскопа «МІН - 8», з точністю не гірше ± 5 мкм. Дослідження поверхні кристалів і визначення товщини зразків порядку мікрметра здійснювалося за допомогою атомно-силового мікроскопа. Температура досліджуваних зразків визначалася з точністю не гірше $\pm 0,05$ К.

II. Експериментальні результати та їх обговорення

На рис. 1, а наведені температурні залежності двозаломлення $\delta(\Delta n_a)$ кристала $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]_2\text{MnCl}_4$ при декількох значеннях товщини d_a . При $d_a < 150$ мкм спостерігається зсув температур фазових переходів в високотемпературну область. При $d_a = 137$ мкм спостерігається різка зміна залежності $\delta(\Delta n_a) \sim f(T)$ в околі $T \approx 292,4$ К, що свідчить про наявність фазового переходу, можливо в сумірну довгоперіодичну фазу (СДФ). Наявність аномальної поведінки залишкової інтенсивності (I), а саме, її аномальний ріст при подальшому зменшенні d_a (див. рис. 1, б крива для $d_a = 33$ мкм) вказує на наявність

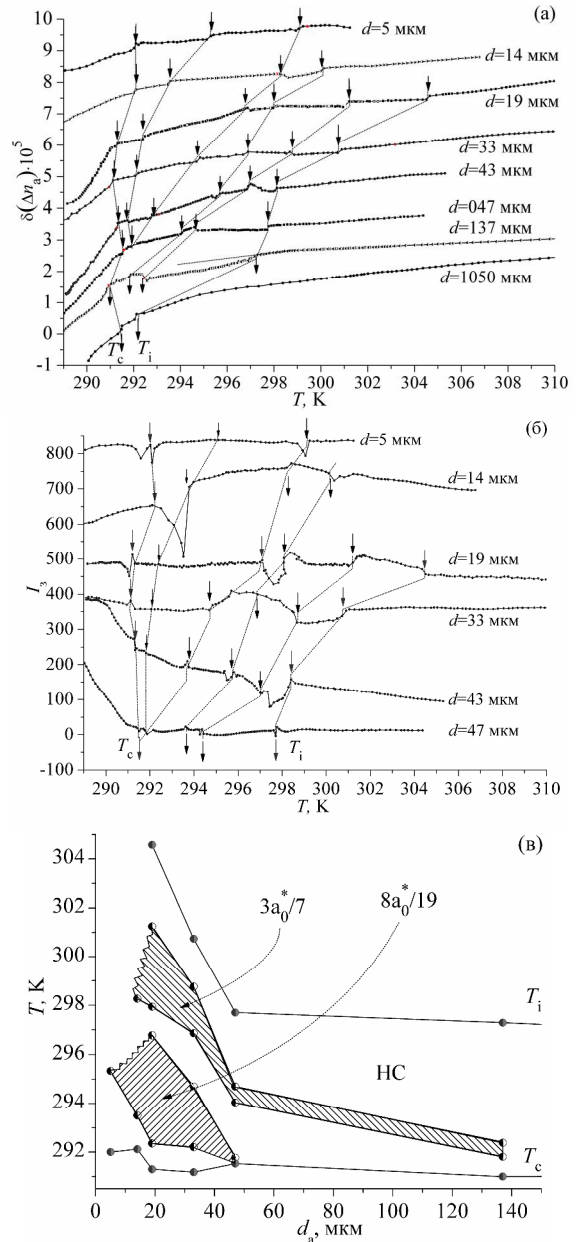


Рис. 1. Температурна залежність двозаломлення $\delta(\Delta n_a)$ (а) і залишкової інтенсивності I (б) для кристала $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]_2\text{MnCl}_4$ від товщини зразка вздовж осі a . Фазова d_a, T -діаграма кристала $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]_2\text{MnCl}_4$ (в).

повороту оптичної індикатриси кристала в цій сумірній довгоперіодичній фазі. Подальше зменшення товщини кристала супроводжується збільшенням температурного інтервалу існування даної СДФ і зміщенням її у високотемпературну область (рис. 1). З наведеної на рис. 1, в фазової d_a, T -діаграми стану кристала, крім згаданої довгоперіодичної сумірної фази при $d < 50$ мкм, спостерігається виникнення можливо ще однієї СДФ.

Характерною особливістю представленої на рис. 1, в фазової d_a, T -діаграми є зміщення в високотемпературну область температур фазових переходів (зокрема T_i і T_c) при зменшенні розмірів

кристала $[N(CH_3)_4]_2MnCl_4$. Наведена на рис. 1, в фазова d_a, T -діаграма подібна P, T -діаграмі даного кристала [8].

Порівнюючи отриману d_a, T -діаграму з P, T -діаграмою даного кристала [8], можна припустити, що спостережувані СДФ характеризуються хвильовими векторами зі значенням;

$k_i = \frac{3}{7}a_0^*$; $\frac{8}{19}a_0^*$ тобто фазовий перехід з вихідної фази в дані СДФ фази здійснюється за представленням $A_u(x, y, z)$ і $B_{3u}(y)$ [9] відповідно.

Зменшення товщини зразка, як у напрямку осі модуляції (а), так і в напрямку осі c зумовлює розширення температурного інтервалу існування НС фази, виникнення локалізації хвильового вектора несумірності, і зміщення температур фазових

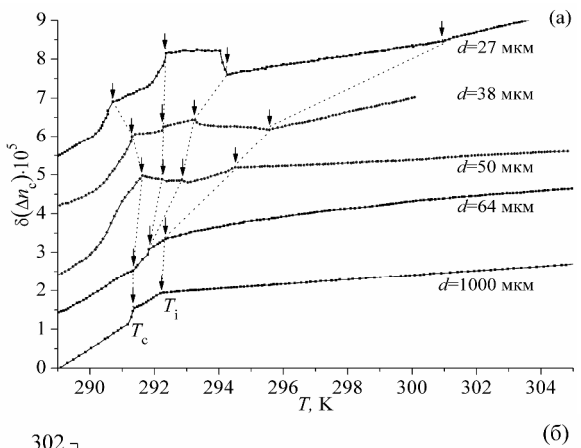


Рис. 2. Температурна залежність двоаломлення $\delta(Dn_c)$ для кристала $[N(CH_3)_4]_2MnCl_4$ від товщини зразка вздовж осі c (а). Фазова d_c, T -діаграма кристала $[N(CH_3)_4]_2MnCl_4$ (б).

переходів (рис. 2, а). Наведена на рис. 2, б фазова d_c, T -діаграма стану кристала $[N(CH_3)_4]_2MnCl_4$ якісно є подібною до фазової d_a, T -діаграми.

На рис. 3, а наведена температурна залежність $\delta(Dn_b)$ при зміні товщини кристала в напрямку осі b . Як і при зміні товщини кристала в напрямку a і c , так і в напрямку осі b спостерігається розширення температурного інтервалу існування НС фази, появою сумірної довгоперіодичної фази, і збільшення її температурного інтервалу існування

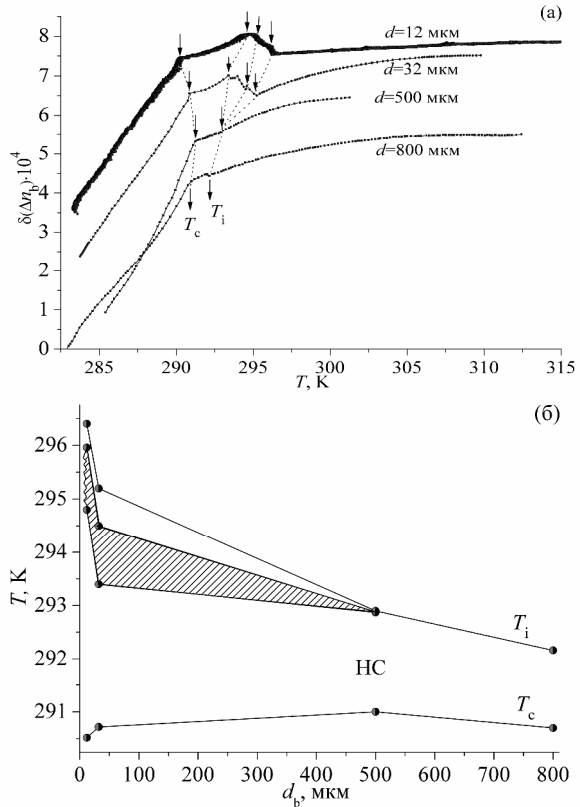


Рис. 3. Температурна залежність двоаломлення $\delta(Dn_b)$ для кристала $[N(CH_3)_4]_2MnCl_4$ від товщини зразка вздовж осі b (а). Фазова d_b, T -діаграма кристала $[N(CH_3)_4]_2MnCl_4$ (б).

(рис. 3).

Підсумовуючи, можна зазначити, що зменшення розмірів кристала по осях a, b, c зумовлює розширення температурного інтервалу існування НС фази, і появу на фазовій d, T -діаграмі сумірних довгоперіодичних фаз.

Звертає на себе увагу те, що зміщення температури переходу вихідна-несумірна фаза (T_i) при зменшенні товщини кристала вздовж осі існування несумірної модуляції кристала значно перевищує зміщення T_i при зміні товщини вдвох інших напрямках кристала. Ця відмінність можливо зумовлена порушенням строгої просторової періодичності модуляції амплітуди параметра порядку під впливом граничних умов кристала. Поблизу точки фазового переходу вихідна – несумірна фаза структура неспівмірної фази близька до синусоїдальної. Спотворення структури, яке зумовлене існуванням границь кристала, поширюється на весь кристал, оскільки можна вважати, що в першому наближенні кристал не володіє жорсткістю по відношенню до спотворень, які відповідають зміні фази параметра порядку. В даному випадку зміна значення амплітуди параметра порядку має цілком визначений радіус кореляції, що не перевищує декількох значень постійної комірки. Поблизу переходу несумірна – сумірна фаза (T_c) модуляційну структуру можна розглядати як решітку солітонів (доменних стінок). При цьому середній по об'єму

квадрат амплітуди модуляції, залежить від густини солітонів. Густина солітонів є функцією величини концентрації дефектів в зразку та прикладеної сили [10]. Тобто зміна температури фазового переходу при T_c внаслідок зміни товщини кристала d_a повинна бути більша за зміну температури фазового переходу при T_i . Однак на експерименті спостерігається зворотна картина: при зміні d_a величина T_c лишається практично без змін а T_i швидко змінюється. Отже зміну температур фазових переходів при зменшенні товщини кристала $[N(CH_3)_4]_2MnCl_4$ можна пов'язати з механічними напруженнями які виникають у мікророзмірних зразках даного кристала.

З метою встановлення впливу механічних напружень невідповідності на температури фазових переходів, розглянемо температурну залежність інтенсивності світла полікристалічного зразка кристала $[N(CH_3)_4]_2MnCl_4$.

Фотографія полікристалічного зразка кристала $[N(CH_3)_4]_2MnCl_4$, а також температурна залежність інтенсивності світла (I), що пройшло скрізь поляризатор, кристал, аналізатор, які виставлені в схрещеному положенні, наведена на рис. 4. Температурна залежність I характеризується зломом при $T_1 = 329$ К і різкою зміною при $T_2 = 319,9$ К і $T_3 = 314,7$ К, що можливо пов'язано з фазовими переходами. Зміна нахилу залежності $I \sim f(T)$ при T_1 можна віднести до наявності безперервного фазового переходу. Аномальна різка зміна I при T_2 і T_3 , можливо, пов'язана з наявністю фазових переходів між сумірними фазами. Температурний інтервал аномальних змін залежно $I \sim f(T)$ склав $T_3 \div T_1 \sim 15$ К.

Фазова P, T -діаграма кристалів $[N(CH_3)_4]_2MnCl_4$ [8, 11] рис. 5, при ширині НС фази $T_i - T_c = \Delta T \sim 15$ К, характеризується існуванням метастабільних станів із значенням; $k_i = \frac{8}{19} a_0^*$;

$k_i = \frac{3}{7} a_0^*$. Подальше зниження температури супроводжується фазовим переходом в сумірну фазу зі значенням $k_0 = \frac{1}{3} a_0^*$.

Беручи до уваги характер залежності $I \sim f(T)$ (рис. 4), можна припустити, що зміна об'єму кристала $[N(CH_3)_4]_2MnCl_4$ зумовила появу на фазовій V, T -діаграмі нових сумірних фаз зі значенням;

$k_i = \frac{3}{7} a_0^*$; $\frac{8}{19} a_0^*$. Результати проведених досліджень

кристала $[N(CH_3)_4]_2MnCl_4$ показують, що зменшення розмірів кристала до $V \approx 16 \times 10^{-14} \text{ м}^3$ не зумовлює зникнення несумірної фази. Спостережуване зміщення температур фазових переходів у високотемпературну область і збільшення температурного інтервалу існування НС фази при зменшенні розмірів кристалів $[N(CH_3)_4]_2MnCl_4$, можливо, пов'язане з механічними напруженнями, які виникають внаслідок деформації невідповідності [5, 12].

Зазначимо, що зміщення температури фазового переходу від товщини кристала може бути

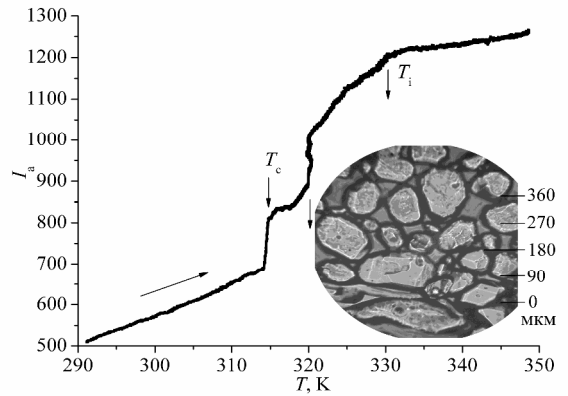


Рис. 4. Свелеба С.А. Темп. залежність інт. світлового променя, що пройшов скрізь систему поляризатор-кристал-аналізатор, встановлених в положення погасання для полікристалічного зразка кристала $[N(CH_3)_4]_2MnCl_4$ при $d \sim 65$ мкм. Вставка – малюнок полікристалічного зразка кристала $[N(CH_3)_4]_2MnCl_4$ при п'ятсоткратному збільшенні.

обумовлено конкуренцією двох факторів [12]. З одного боку, має місце розмірний ефект, який спричиняє зниження температури фазового переходу (T_c) при зменшенні товщини кристала, з іншого боку, повинен проявитися ефект, викликаний наявністю деформації невідповідності між параметрами елементарних комірок кристала і підкладки, і відмінністю їх коефіцієнта теплового розширення. Як і для плівок з титанату барію, так і для досліджуваного кристала $[N(CH_3)_4]_2MnCl_4$, цей ефект (викликаний наявністю деформації невідповідності) повинен зумовлювати зростання температури фазового переходу в порівнянні з об'ємним кристалом [12]. Відомо, що властивості мікрочастин, тонких плівок відрізняються від властивостей об'ємних зразків. В першу чергу зміна їх фізичних властивостей пов'язана з великими механічними напруженнями на границі кристал (плівка) – підкладка. Ці напруження виникають внаслідок невідповідності параметрів решіток кристала (плівки) і підкладки, відмінності їх коефіцієнтів теплового розширення і виникнення спонтанної деформації при фазовому переході. Наявність термопружних напружень може зумовити як зміщення температури фазового переходу в кристалі (плівці), так і до зміни структури низькосиметричних фаз. Виникнення в мікрочастинках $[N(CH_3)_4]_2MnCl_4$ механічного напруження внаслідок відмінності коефіцієнта теплового розширення кристала $\gamma_f \approx 10^{-4} \text{ К}^{-1}$ і скляної підкладки $\gamma_s \approx 5 \cdot 10^{-6} \text{ К}^{-1}$ може скласти $u_m \approx 1 \cdot 10^{-3}$ [5].

Сумарна деформація на експерименті виявляється істотно меншою за "теоретичне" значення, завдяки релаксації механічних напружень. Як відомо [5], деформація неузгодженості зумовлює підвищення температури фазових переходів, у той

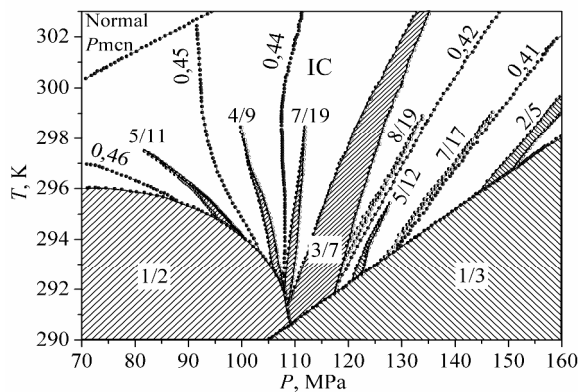


Рис. 5. Фазова P, T -діаграма кристала $[N(CH_3)_4]_2MnCl_4$ [11].

час як розмірні ефекти спричиняють її зниження. У нашому випадку зі зменшенням товщини кристала, спостерігається підвищення температур фазових переходів, що вказує на домінуючий вплив не кореляційних ефектів, а механічних напружень. На підтвердження цієї думки виступає подібність p, T [8,11] (див. рис. 5) і d, T фазових діаграм (див. рис. 1-3) цього кристала. Можливо, що збільшення деформації невідповідності кристала $[N(CH_3)_4]_2MnCl_4$ спричиняє зміну відстані між Mn і Cl в металгалогенному комплексі.

При зменшенні об'єму кристалів відбувається зміна їх пружних властивостей, що, можливо, виявляється у зміні деформації органічних комплексів кристала $[N(CH_3)_4]_2MnCl_4$. Це може служити причиною зміни температурного інтервалу існування НС фази на фазовій d, T -діаграмі даних кристалів. Це припущення базується на результатах роботи [6], в якій зазначалося, що поява НС модуляції в кристалах $[N(CH_3)_4]_2MnCl_4$ обумовлено різною деформацією органічних комплексів $[N(CH_3)_4]$ – (деформація йона $[N(CH_3)_4] - A^I$ більша, ніж йона $[N(CH_3)_4] - A^{II}$, позначення йонів 1 і 2 таке ж, що і для A^I і A^{II} в $A^I A^{II} CuCl_4$).

Залишається відкритим питання про наявність

розмірного ефекту в тонкошарових мікрочастинках $[N(CH_3)_4]_2MnCl_4$ з несумірною фазою. Відомо [1], що розмірний ефект пов'язаний з довжиною екстраполяції. Згідно з результатами праці [2], граничні умови в тонких плівках невластного несумірного сегнетоелектрика зумовлюють порушення строгої просторової періодичності модуляції амплітуди параметра порядку на значній відстані від границі кристала, і визначається (порушення строгої просторової періодичності) величиною параметра анізотропії. Отже слід було очікувати появи розмірного ефекту при $d \gg L_i$. Тобто, за умови коли довжина екстраполяції (δ) є більша за період просторової модуляції і рівна товщині кристала (в кристалі $[N(CH_3)_4]_2MnCl_4$ це $\delta \sim d \gg L_i \approx 82$ нм) слід очікувати розмірний ефект. В нашому випадку при зміні розміру ($4 \text{ мкм} < d_a$) кристала $[N(CH_3)_4]_2MnCl_4$ уздовж осі несумірної модуляції, не виявлено пониження температури фазових переходів. Хоча слід відмітити зменшення “швидкості” зміни величини $\Delta T^*/\Delta d_a$ (де $T^* - T_c$ і температури фазових переходів у сумірні довгоперіодичні фази) за умови зменшення товщини кристала d_a . Нелінійне зменшення величини $\Delta T^*/\Delta d_a$ за умови коли $d_a < 50$ мкм свідчить про можливість конкуренції двох факторів: деформації “невідповідності” і розмірного ефекту. Однак, все ж залишається відкритим питання про наявність розмірного ефекту в кристалі $[N(CH_3)_4]_2MnCl_4$. Відповідь на це запитання можуть дати дослідження при $d_a < 4$ мкм.

Свелеба С.А. – доктор фізико-математичних наук, головний науковий співробітник;

Карпа І.В. – молодший науковий співробітник;

Катеринчук І.М. – кандидат фізико-математичних наук, доцент;

Куньо І.М. – кандидат фізико-математичних наук;

Фіцич О.І. – кандидат фізико-математичних наук, асистент.

- [1] S.A. Ktitorov, F.A. Pogorelov, E.V. Charnaya. FTT 45(11), 2062 (2003).
- [2] S.A. Ktitorov, F.A. Pogorelov, E.V. Charnaya. FTT 51(8), 1480 (2009).
- [3] E.V. Charnaya, S.A. Ktitorov, O.S. Pogorelova. Ferroelectrics 297, 29 (2003).
- [4] J. Schneider, C. Schürer, A. Brunetti. Phys. Rev. B 54(5), 2972 (1996).
- [5] S.T. Davitadze, B.A. Strukov, D.V. Vysockij, i dr. FTT 50(12), 2206 (2008).
- [6] N. Koshiji, H. Mashiyama. J. Phys. Soc. Japan 69, 3853 (2000).
- [7] I. Polovinko, O. Ruzak, S. Sveleba, I. Katerinchuk, O. Semotjuk, O. Ficich. Visnik L'viv un-tu Serija fizichna 35, 48 (2002).
- [8] S. Shimomura, N. Hamaya, Y. Fujii. Phys. Rev. B 53, 8975 (1996).
- [9] D.G. Sannikov. Pis'ma v ZhJeTF 96(6(12)), 2198 (1989).
- [10] D.J. Srolovitz, R. Eykholt, D.M. Barnett, [et al.]. Phys. Rev. B 35(12), 6107 (1987).
- [11] K. Gesi, K. Ozawa. J. Phys. Soc. Japan 53(2), 627 (1984).
- [12] S.P. Zubko. FTT 52(12), 2401 (2010).

S.A. Sveleba, I.V. Karpa, I.M. Katerynychuk, I.M. Kunyo, O.I. Fitsych

Size Effects in Crystals $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]_2\text{MnCl}_4$

*Lviv Franco National University, Department of Non-Linear Optics
hen. Tarnavskogo st 107, Lviv, UA79017*

In this paper the investigations of thickness (d_a , d_b , d_c) of the crystals $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]_2\text{MnCl}_4$ on the incommensurate phase temperature range existence are presented. It was established that the expansion of temperature range existence of the incommensurate phase is accompanied with reducing the size of the crystals. The temperature of phase transitions T_i and T_c is grown. The new long-period commensurate phase appears on the phase diagram.