

ДИНАМИКА РЕШЕТКИ
И ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ

УДК 537.94

РАЗМЕРНЫЕ ЭФФЕКТЫ В КРИСТАЛЛАХ $[N(CH_3)_4]_2Zn_{0.58}Cu_{0.42}Cl_4$ © 2013 г. С. А. Свелеба, И. В. Карпа, И. Н. Катеринчук, Ю. М. Фургала, О. В. Семотюк,
И. М. Куньо, Е. И. Фищыч, Ю. И. Панкивский*

Львовский национальный университет, Украина

E-mail: kno@electronics.wups.lviv.ua

* Национальный лесотехнический университет Украины, Львов

Поступила в редакцию 29.08.2011 г.

Исследованы температурные зависимости двулучепреломления в тонких кристаллах $[N(CH_3)_4]_2Zn_{0.58}Cu_{0.42}Cl_4$ в интервале толщин $20 \times 10^{-6} \leq d \leq 500 \times 10^{-6}$ м. Обнаружено повышение температур фазовых переходов: исходная – несоразмерная (T_i) и несоразмерная – сегнетоэлектрическая (T_c) фаза. Обсуждаются причины смещения температур фазовых переходов при уменьшении толщины кристалла $[N(CH_3)_4]_2Zn_{0.58}Cu_{0.42}Cl_4$, и наличие размерного эффекта в кристаллах с несоразмерной сверхструктурой.

DOI: 10.7868/S0023476113010165

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время имеется небольшое число работ, посвященных исследованию несоразмерных структур в малых образцах [1–4]. Теоретические аспекты рассматривались в [1–3], где, в частности, было показано, что граничные условия влияют на температуру перехода в несоразмерную фазу.

Задача настоящей работы заключается в экспериментальном исследовании влияния размера образца и граничных условий на длиннопериодическую (соразмерную или несоразмерную) модулированную структуру и фазовые переходы в кристаллах с несоразмерной сверхструктурой.

В работе исследовано влияние толщины кристалла $[N(CH_3)_4]_2Zn_{0.58}Cu_{0.42}Cl_4$ на температурное поведение двулучепреломления $\delta(\Delta n)$ вдоль осей несоразмерной модуляции **c** и спонтанной поляризации (ось **a**).

Поскольку исследуемое двулучепреломление существует в исходной симметричной фазе, его величина линейно связана с инвариантными (относительной преобразований симметрии этой фазы) комбинациями компонент параметра порядка [5, 6]. Естественно, наибольшую роль играют инварианты низших порядков. Так, аномалии $\delta(\Delta n)$ в несоразмерной фазе определяются линейной зависимостью $\delta(\Delta n)$ от квадрата амплитуды модуляции (скалярного квадрата параметра порядка, отвечающего переходу исходная–несоразмерная фаза).

В качестве исследуемых объектов выбраны кристаллы $[N(CH_3)_4]_2Zn_{0.58}Cu_{0.42}Cl_4$, поскольку замещение иона Zn на Cu приводит к подавлению сегнетоэлектричества в кристалле $[N(CH_3)_4]_2ZnCl_4$. Элементарная ячейка в исходной фазе кристаллов

$[N(CH_3)_4]_2ZnCl_4$ состоит из четырех формульных единиц. Для устранения возможности образования в кристалле кратности замещения иона Zn^{+2} на ион Cu^{+2} количество меди в растворе выбиралось, не равное 25, 50 и 75%. Как известно [7], кратность замещения приводит к возникновению нелинейного поведения $\delta(\Delta n)$ в исходной фазе.

Зависимость свойств тонкой пленки от ее толщины (размерный эффект) можно объяснить влиянием двух факторов: корреляционными эффектами и механическими напряжениями, зависящими и от размеров пленки. Особенности свойств пленок с несоразмерными фазами обусловлены следующими эффектами. Вблизи точки фазового перехода исходная–несоразмерная фаза структура несоразмерной фазы близка к синусоидальной. Искажения ее структуры, обусловленные, в частности, наличием границ, распространяются на весь кристалл, поскольку можно считать, что, по крайней мере, идеальный (без дефектов в объеме) кристалл не обладает жесткостью по отношению к искажениям, отвечающим изменению фазы параметра порядка (в реальной ситуации возникают вопросы, связанные с пиннингом фазы волны модуляции на дефектах). Вблизи перехода несоразмерная–соразмерная фаза модуляции структуры часто может рассматриваться в подобной решетке солитонов (доменных стенок). При этом средний по объему квадрат амплитуды модуляции, а значит и величина $\delta(\Delta n)$ существенным образом зависит от плотности солитонов.

Кристаллы $[N(CH_3)_4]_2ZnCl_4$ принадлежат семейству кристаллов A_2BX_4 и характеризуются сложной последовательностью фазовых перехо-

дов, включая несоразмерную фазу. Согласно рентгеноструктурным исследованиям [8], в исходной фазе кристаллы обладают пр. гр. D_{2h}^{16} , параметры кристаллической решетки: $a = 8.998$, $b = 15.545$, $c = 12.275$ Å. При понижении температуры кристаллы $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]_2\text{ZnCl}_4$ испытывают следующие фазовые переходы: исходная – несоразмерная фаза ($T_i = 296.6$ К), несоразмерная – соразмерная сегнетоэлектрическая фаза ($T_c = 280$ К, $\mathbf{P}_s \parallel \mathbf{a}$), сегнетоэлектрическая – сегнетоэластическая фаза ($T_3 = 276$ К).

Возникающая при $T_i = 296.6$ К фаза, модулированная вдоль оси \mathbf{c} , характеризуется волновым вектором $\mathbf{q} = (2/5 + \delta)c^*$. Период длиннопериодической несоразмерной модуляции определяется величиной $\delta = 0.023$.

В кристаллах $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]_2\text{CuCl}_4$ соразмерная ($P2_1cn$ (C_{2v}^9)) сегнетоэлектрическая фаза отсутствует [9] и наблюдается фазовый переход из несоразмерной в сегнетоэластическую фазу ($T_c = 291$ К).

Кристаллы $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]_2\text{Zn}_{0.58}\text{Cu}_{0.42}\text{Cl}_4$ выращивались из водного раствора солей $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]\text{Cl}$ и ZnCl_2 , CuCl_2 , взятых в стехиометрическом соотношении при комнатной температуре.

Выращенные кристаллы $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]_2\text{Zn}_{0.58}\text{Cu}_{0.42}\text{Cl}_4$ имели желтоватый оттенок с хорошо развитой кристаллической огранкой, которая соответствует кристаллу $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]_2\text{ZnCl}_4$. Зависимости температур фазовых переходов от размеров кристаллов вдоль осей \mathbf{a} и \mathbf{c} (d_c , d_a) $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]_2\text{Zn}_{0.58}\text{Cu}_{0.42}\text{Cl}_4$ определялись из температурных зависимостей двулучепреломления $\delta(\Delta n_a)$, $\delta(\Delta n_c)$ и остаточной интенсивности.

МЕТОДИКА ИЗМЕРЕНИЙ

Исследования прироста линейного двулучепреломления ($\delta(\Delta n)$) осуществлялись методом Сенармона с использованием автоматизированной установки с модуляцией оптического сигнала [10] на длине волны $\lambda = 633$ нм. Температура исследуемых образцов измерялась с точностью ± 0.1 К при помощи автоматизированной системы [10]. Скорость изменения температуры ~ 5 К/ч.

Толщина образцов измерялась оптическим поляризационным микроскопом с точностью ± 5 мкм. Плоскопараллельность обеспечивалась шлифованием и полированием образцов, приклеенных к стеклянной подкладке. Поскольку исследуемые кристаллы являются гигроскопичными, уменьшение толщины исследуемых образцов осуществлялось шлифовкой кристалла на влажной основе.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

На рис. 1 приведена температурная зависимость $\delta(\Delta n_a)$ для кристалла $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]_2\text{Zn}_{0.58}\text{Cu}_{0.42}\text{Cl}_4$ при разных значениях толщины d_a образца (остальные размеры (d_b , d_c) оставались постоянными и равны ~ 4 – 5 мм). Для $d_a \approx 1500$ мкм из зависимостей $\delta(\Delta n_a) \sim f(T)$, полученных в процессе нагрева, определены соответствующие температуры фазовых переходов: $T_i = 296.6$, $T_c = 277.3$, $T_3 = 274.6$ К. Видно, что замещение ионов Zn^{2+} на Cu^{2+} сопровождается понижением температур фазовых переходов ($\Delta T_c = -2.7$, $\Delta T_3 = -1.4$ К), сужая температурный интервал существования сегнетоэлектрической фазы на 1.3 К. Температура ($T_i = 296.6$ К), при которой происходит фазовый переход исходная–несоразмерная фаза, практически остается неизменной. С уменьшением размеров образца ($33 \leq d_a \leq 500$ мкм) температура ($T_c = 277.3$ К при охлаждении) фазового перехода несоразмерная–соразмерная сегнетоэлектрическая фаза повышается со скоростью $dT_c/d(d_a) \approx 0.033$ К/мкм. За счет незначительного уменьшения температуры фазового перехода сегнетоэлектрическая–сегнетоэластическая фаза ($T_3 = 274.6$ К при понижении температуры, $dT_3/d(d_a) \approx -0.0034$ К/мкм) при уменьшении толщины образца происходит увеличение температурного интервала сегнетоэлектрической фазы со скоростью $d(\Delta T)/d(d_a) \approx 0.042$ К/мкм. При $d_a = 33$ мкм температурный интервал существования сегнетоэлектрической фазы составил ~ 19.54 К (для сравнения при $d_a > 500$ мкм это ~ 3 – 3.5 К для кристалла $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]_2\text{ZnCl}_4$ [8]), т.е. при уменьшении толщины образца d_a ($d_a < 500$ мкм) наблюдается сужение температурного интервала существования несоразмерной фазы за счет сдвига температуры фазового перехода T_c в сторону более высоких температур (рис. 2а). Аналогичная зависимость наблюдается и в процессе нагрева. Из зависимостей $\delta(\Delta n_a) \sim f(T)$, измеренных в процессе охлаждения (рис. 1а) и нагрева (рис. 1б), видно, что при $d < 300$ мкм в окрестности фазового перехода T_i наблюдается существенный температурный гистерезис. Одной из причин которого в синусоидальном режиме может являться образование состояний с локализацией волнового вектора сверхструктуры на соразмерных значениях. Поскольку в таких фазах возможно появление спонтанных деформаций [11], вызывающих поворот оптической индикатрисы и, как следствие, увеличение остаточной интенсивности [10], исследовано температурное поведение остаточной интенсивности.

На рис. 2 представлены температурные зависимости остаточной интенсивности ($I_{\text{ост}}$), полученные в процессе охлаждения и нагрева при раз-

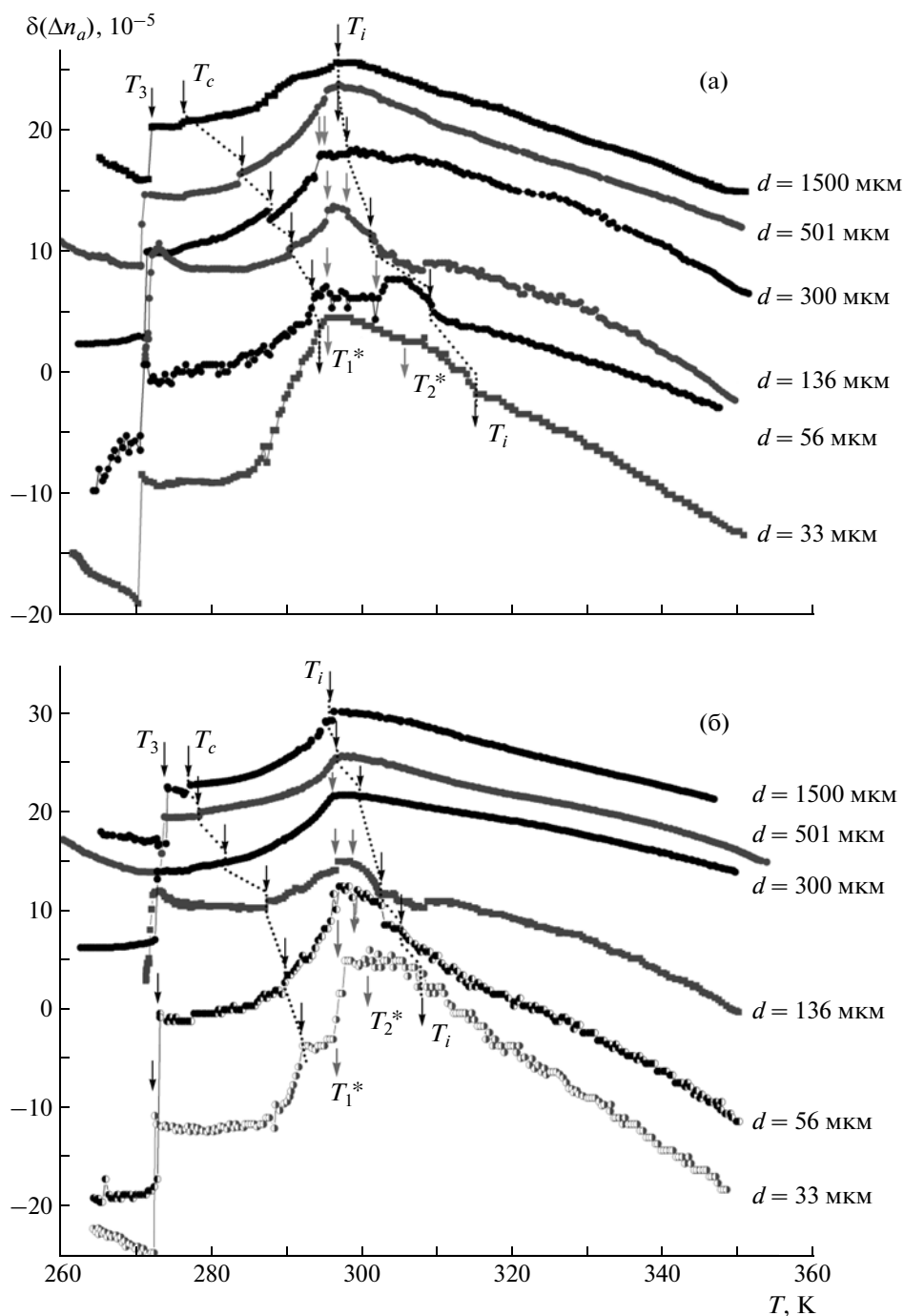


Рис. 1. Температурная зависимость $\delta(\Delta n_a)$, измеренная при охлаждении (а) и нагревании (б), при разных значениях толщины образца d_a для кристалла $[N(CH_3)_4]_2Zn_{0.58}Cu_{0.42}Cl_4$.

ных значениях d_a . При $d < 100$ мкм наблюдается anomalous increase $I_{\text{ост}}$ в окрестности T_i со стороны исходной фазы. Согласно рис. 2, если для зависимости $I_{\text{ост}} \sim f(T)$, снятой в процессе охлаждения, температурный интервал anomalous поведения $I_{\text{ост}}$ с уменьшением толщины образца кристалла возрастает, то при нагреве ее температурный интервал приблизительно в 3 раза

больше (при $d = 56$ мкм) и уменьшается с уменьшением величины d_a .

Наличие поворота оптической индикатрисы может свидетельствовать о возникновении длиннопериодической соразмерной фазы. Исходя из подробных экспериментальных исследований температурной зависимости волнового вектора несоизмерности для кристалла $(N(CH_3)_4)_2ZnCl_4$,

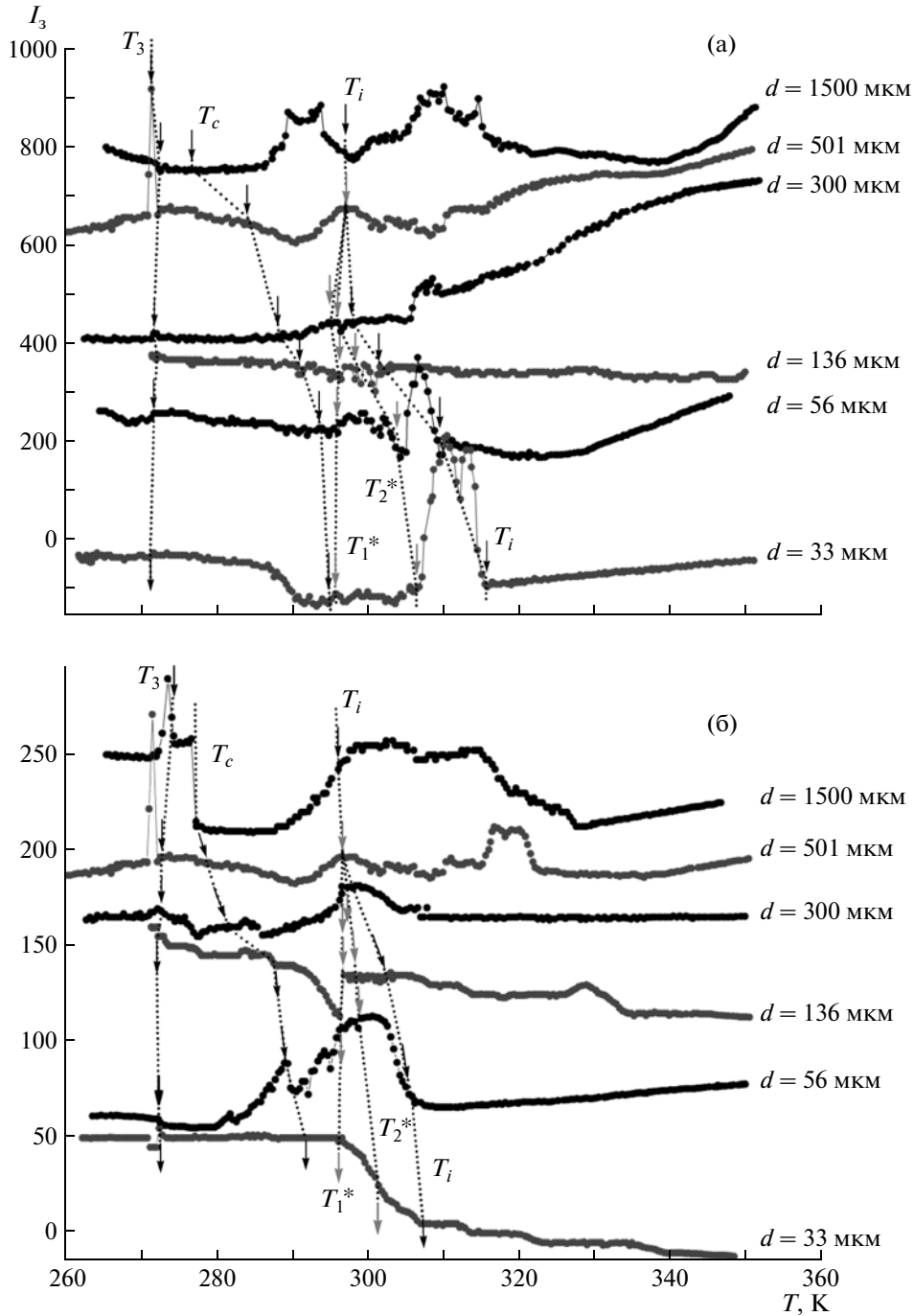


Рис. 2. Температурная зависимость остаточной интенсивности, измеренная в процессе охлаждения (а) и нагревания (б) при разных значениях толщины образца d_a для кристалла $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]_2\text{Zn}_{0.58}\text{Cu}_{0.42}\text{Cl}_4$.

выполненных в [12, 13], установлено, что при $T \approx 294$ К наблюдается локализация волнового вектора несоизмерности на значениях $\mathbf{q} = 5/12$ [12], а в окрестности T_i (при $T \approx 296$ К) – на значениях $\mathbf{q} = 3/7$ [13]. Исходя из результатов [14], для увеличения температурного интервала существования локализации волнового вектора несоизмерности на значениях $\mathbf{q} = 5/12$ необходимо, чтобы

внешнее воздействие преобразовывалось согласно представлениям $B_{2u}(y)$ и $B_{3g}(yz)$ (в скобках указаны компоненты тензора низшего ранга, которые преобразуются по этим представлениям), а для значения $\mathbf{q} = 3/7$ – согласно представлениям $A_u(x,y,z)$ и $B_{1g}(xy)$.

В эксперименте уменьшение толщины кристалла осуществлялось вдоль оси \mathbf{a} . В то же время

вдоль двух других кристаллографических направлений **v** и **c** вследствие различия коэффициентов линейного удлинения кристалла и клея (подкладки) возникает деформация несоответствия, т.е. U_{yz} . Поскольку это внешнее воздействие преобразуется по представлению $B_{3g}(yz)$, оно приводит к увеличению температурного интервала локализации волнового вектора несоответствия на значении $q = 5/12$. Поэтому естественно предположить, что и в исследуемых кристаллах наблюдаемый поворот оптической индикатрисы вдоль оси **a** (рис. 2) также свидетельствует о возникновении соразмерной длиннопериодической фазы со спонтанной деформацией U_{yz} и локализацией волнового вектора на значении $q = 5/12$.

Принимая во внимание результаты [15, 16], одноосное механическое напряжение U_{yy} приводит к уменьшению температурного интервала существующей соразмерной сегнетоэлектрической фазы в кристалле $[N(CH_3)_4]_2ZnCl_4$. В данном случае при наличии U_{yy} наблюдается (рис. 3) уширение температурного интервала существования сегнетоэлектрической фазы. Это возможно при условии, когда деформации несоответствия приводят к изменению величины существующей спонтанной поляризации P_a в кристалле (наличие электрострикционного эффекта [17]).

Вероятно, уменьшение толщины кристалла $[N(CH_3)_4]_2Zn_{0.58}Cu_{0.42}Cl_4$ может сопровождаться изменением волнового числа, приводя к возникновению новой соразмерной фазы в окрестности T_i .

Переходя к обсуждению результатов, отметим, что зависящее от толщины кристалла смещение температуры фазового перехода может быть обусловлено конкуренцией двух факторов [18]. С одной стороны, имеет место размерный эффект, который должен приводить к понижению температуры фазового перехода (T_c) при уменьшении толщины кристалла; с другой стороны, должен проявиться эффект, вызванный наличием деформаций несоответствия между параметрами элементарных ячеек кристалла и подложки и различием их коэффициента теплового расширения. Как и для пленок титаната бария [19], для исследуемого кристалла $[N(CH_3)_4]_2Zn_{0.58}Cu_{0.42}Cl_4$ этот эффект (вызванный наличием деформации несоответствия) также может приводить к возрастанию температуры фазового перехода по сравнению с объемным кристаллом. Известно [18], что суммарную деформацию несоответствия для эпитаксиальных пленок обычно представляют в виде $u_m = (a_f - a_s)/a_f + (\gamma_s - \gamma_f)(T - T_g)$, где a_f и a_s – параметры ячейки подложки и пленки соответственно, γ_s и γ_f – их коэффициенты теплового расширения (КТР), T_g – температура роста (отжига) образца. Поскольку исследуемые образцы

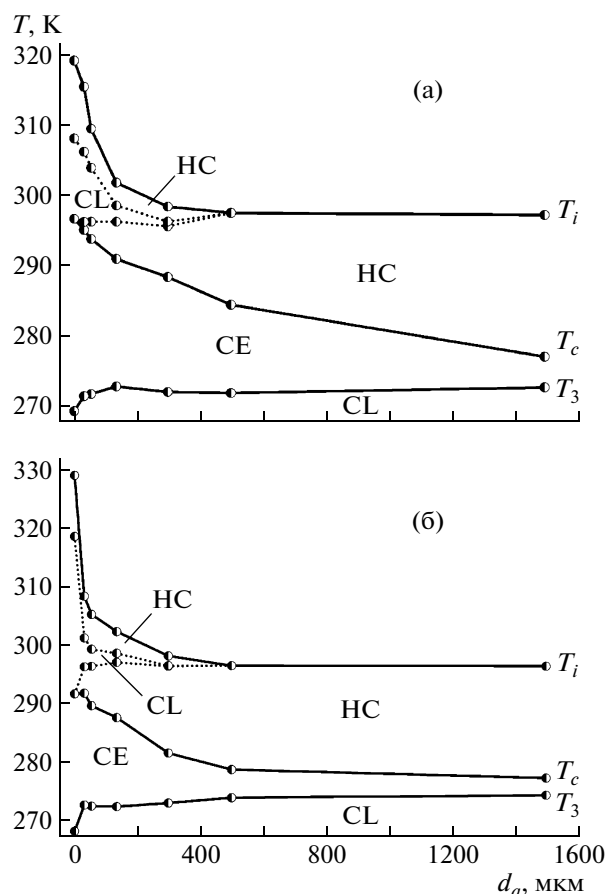


Рис. 3. Фазовая d_a , T -диаграмма состояния кристалла $[N(CH_3)_4]_2Zn_{0.58}Cu_{0.42}Cl_4$, полученная из экспериментальных значений температурного поведения двулучепреломления $\delta(\Delta n_a)$ при охлаждении (а) и нагревании (б) кристалла.

кристалла $[N(CH_3)_4]_2Zn_{0.58}Cu_{0.42}Cl_4$ приклеивались к стеклянной подложке, деформацию рассогласования следует связывать с разницей коэффициентов теплового расширения кристалла и клея. Согласно геометрии эксперимента, вектор поляризации перпендикулярен плоскости пленки (тонкого кристалла). Две другие оси лежат в плоскости кристалла. Коэффициенты теплового расширения кристалла $[N(CH_3)_4]_2Zn_{0.58}Cu_{0.42}Cl_4$ по аналогии с кристаллом $[N(CH_3)_4]_2ZnCl_4$ (поскольку КТР для кристаллов $[N(CH_3)_4]_2MeCl_4$, где $Me = Co, Zn, Cu, Mn$ приблизительно равны между собой) равны [20]: $\gamma_b \approx 2.0 \times 10^{-4} K^{-1}$ и $\gamma_c \approx 1.2 \times 10^{-4} K^{-1}$ соответственно при $T = 300 K$, и убывают с уменьшением температуры. В связи с различием КТР кристалла (γ_b, γ_c) и клея $\gamma_s \approx 8 \times 10^{-5} K^{-1}$ с уменьшением температуры деформация будет “растягивающая”. Рассчитанное значение механического напряжения u_2 , исходя из КТР кристалла и клея, составило $u_2 \approx 2.2 \times 10^{-3}$. Как и в [18], можно предположить, что суммарная дефор-

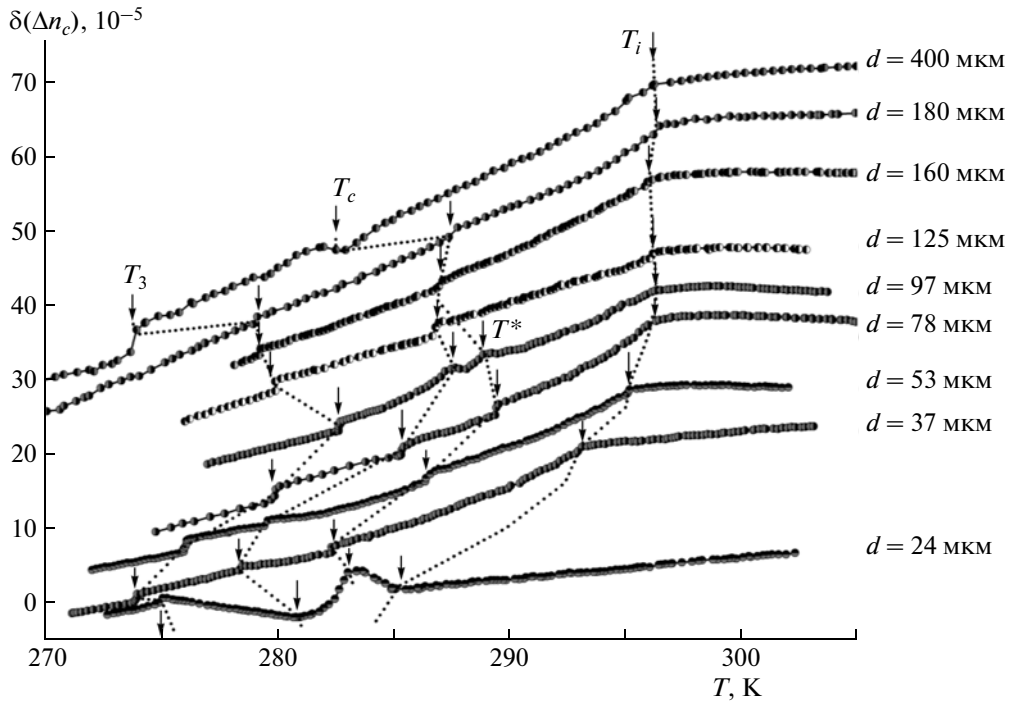


Рис. 4. Температурная зависимость $\delta(\Delta n_c)$ кристалла $[N(CH_3)_4]_2Zn_{0.58}Cu_{0.42}Cl_4$ при разных значениях толщины образца d_c .

мазия в эксперименте оказывается существенно меньше “теоретического” значения благодаря релаксации механических напряжений, вызванных либо образованием дислокаций, либо возникновением доменной структуры, а ее знак соответствует возрастанию температуры гипотетического (в отсутствие несоответствующей фазы) перехода исходная—сегнетоэлектрическая фаза, т.е. расширению сегнетофазы за счет соответствующего возрастания T_c .

Рассмотрим влияние изменения толщины d_c вдоль оси несоответствующей модуляции кристалла $[N(CH_3)_4]_2Zn_{0.58}Cu_{0.42}Cl_4$ на температуры фазовых переходов.

На рис. 4 приведена температурная зависимость $\delta(\Delta n_c)$ для кристалла $[N(CH_3)_4]_2Zn_{0.58}Cu_{0.42}Cl_4$ при разных значениях толщины d_c образца. При уменьшении толщины образца ($d_c < 400$ мкм) наблюдается повышение температур фазовых переходов T_c и T_3 , причем зависимости $T_3 \sim f(d)$, $T_c \sim f(d)$ являются нелинейными. Что касается фазового перехода при T_i , то при уменьшении толщины (d_c) кристалла вплоть до $d_c \approx 80$ мкм изменение величины T_i находится в пределах точности измерений температуры. Повышение температур фазовых переходов T_c и T_3 вследствие изменения толщины d_c , как и при изменении толщины кристалла вдоль оси спонтанной поляризации, может быть объяснено деформацией несоответствия (разницей КТР кристалла и клея). Дальнейшее

уменьшение толщины $d_c < 80$ мкм кристалла сопровождается понижением температур фазовых переходов ($\Delta T_i, \Delta T_c, \Delta T_3 \approx 10$ К). В отличие от фазовой диаграммы d_a, T фазовая диаграмма d_c, T (рис. 5) характеризуется понижением температур фазовых переходов при уменьшении толщины кристалла, что может свидетельствовать о проявлении влияния граничных условий на структуру несоответствующей фазы.

В заключение отметим, что результаты исследования влияния толщины микрокристалла на фазовую диаграмму являются полезной дополнительной информацией о фазовых переходах в микрокристаллах с несоответствующей фазой. Механические напряжения в кристалле, возникающие вследствие деформации несоответствия, обуславливают смещение температуры фазовых переходов в высокотемпературную область при уменьшении толщины кристалла $[N(CH_3)_4]_2Zn_{0.58}Cu_{0.42}Cl_4$. Изменение толщины кристалла $[N(CH_3)_4]_2Zn_{0.58}Cu_{0.42}Cl_4$ вдоль оси несоответствующей модуляции также вначале приводит к смещению температур фазовых переходов в высокотемпературную область, но затем наблюдается их уменьшение при $d < 100$ мкм. Тем не менее остается открытым вопрос о наличии размерного эффекта в микрокристалле в несоответствующей фазе. Как известно, размерный эффект связан с длиной экстраполяции [2], и для наличия его в микрокристаллах с несоответствующей сверхструктурой необходимо, чтобы эта длина со-

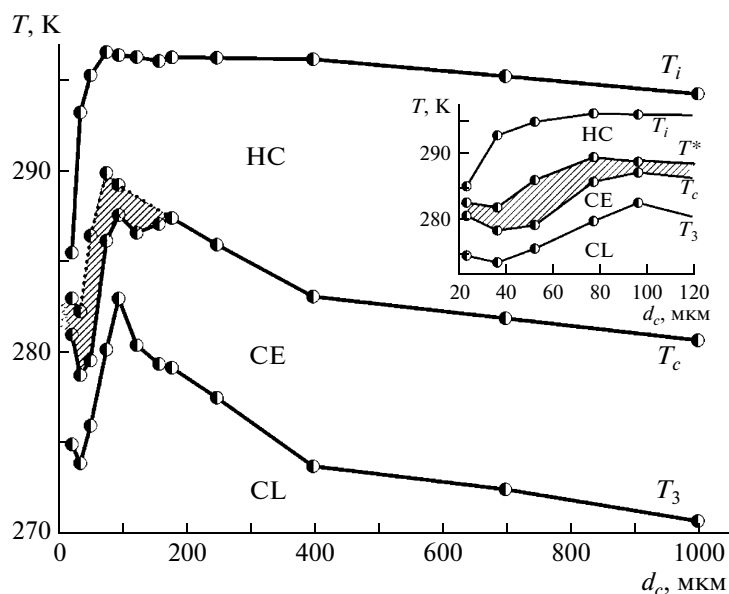


Рис. 5. Фазовая d_c , T -диаграмма состояния кристалла $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]_2\text{Zn}_{0.58}\text{Cu}_{0.42}\text{Cl}_4$, полученная из экспериментальных значений температурного поведения двулучепреломления $\delta(\Delta n_c)$.

ставляла несколько ее (несоразмерной сверхструктуры) периодов. Наблюдаемое в эксперименте понижение температуры фазового перехода из исходной в несоизмерную фазу при уменьшении толщины кристалла вдоль оси несоизмерной модуляции можно связать с наличием размерного эффекта, но для этого необходимо провести структурные исследования глубины пространственного искажения амплитуды параметра порядка, обусловленного граничными условиями.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ктиторов С.А., Погорелов Ф.А., Чарная Е.В. // ФТТ. 2009. Т. 51. Вып. 8. С. 1480.
2. Ктиторов С.А., Погорелов Ф.А., Чарная Е.В. // ФТТ. 2003. Т. 45. Вып. 11. С. 2062.
3. Charnay E.V., Ktitorov S.A. // Ferroelectrics. 2003. V. 297. P. 29.
4. Schneider J., Schurrer C., Brunetti A. // Phys. Rev. B. 1996. V. 54. № 5. P. 2972.
5. Fousek J., Petzelt J. // Phys. Status Solidi. A. 1979. V. 55. P. 11.
6. Ivanov N.R., Levanyuk A.P., Minyukov S.A. et al. // J. Phys.: Condens. Matter. 1990. V. 2. P. 5777.
7. Капустяник В., Рудик В., Свелеба С.В. и др. // Вісн. Львів. ун-та Сер. фіз. 2008. Вып. 41. С. 49.
8. Tanisaku S., Mashiyama H. // J. Phys. Soc. Jpn. 1980. V. 48. № 1. P. 339.
9. Gesi K., Izumi M. // J. Phys. Soc. Jpn. 1980. V. 48. № 5. P. 1775.
10. Половинко І., Рузак О., Свелеба С. и др. // Вісн. Львів. ун-та Сер. фіз. 2002. Вып. 35. С. 48.
11. Свелеба С.А., Катеринчук И.Н., Карпа И.В. и др. // Кристаллография. 2010. Т. 55. № 2. С. 280.
12. Bziouet M., Almairac R., Saint-Cregoire P. // J. Phys. C: Solid. State Phys. 1987. V. 20. № 9. P. 2635.
13. Kusz J., Pietraszko A., Kucharczyk D. // Phase Transitions. 1992. V. 37. P. 261.
14. Санников Д.Г. // ЖЭТФ. 1989. Т. 96. Вып. 6. С. 2198.
15. Гладкий В.В., Каллаев С.Н., Кириков В.А. и др. // Кристаллография. 1991. Т. 36. № 2. С. 458.
16. Влох О.Г., Половинко І.І., Свелеба С.А. и др. // Укр. физ. журн. 1990. Т. 35. № 4. С. 520.
17. Сиротин Ю.И., Шаскольская М.П. Основы кристаллофизики. М.: Наука, 1979. 640 с.
18. Давитадзе С.Т., Струков Б.А., Высоцкий Д.В., и др. // ФТТ. 2008. Т. 50. Вып. 12. С. 2206.
19. Зубко С.П. // ФТТ. 2010. Т. 52. Вып. 12. С. 2401.
20. Шелег А.У., Науковец А.М. // ФТТ. 2004. Т. 46. Вып. 7. С. 1280.