

На правах рукопису

Ж М У Р К О

Володимир Станіславович

ДОСЛІДЖЕННЯ ВЗАЄМОДІЇ НЕСПІВМІРНОЇ
СТРУКТУРИ З ДЕФЕКТАМИ В КРИСТАЛАХ
ТЕТРАХЛОРМЕТАЛАТІВ ТЕТРАМЕТИЛАМОНІЮ
 $(N(CH_3)_4)_2MeCl_4$ (Me=Zn, Cu, Mn, Fe, Co)

01.04.07 — фізика твердого тіла

А в т о р е ф е р а т

дисертації на здобуття наукового ступеня
кандидата фізико-математичних наук



Робота виконана на кафедрі нелінійної оптики Львівського державного університету ім. І. Франка.

Науковий керівник — доктор фізико-математичних наук, професор ВЛОХ Орест Григорович.

Офіційні опоненти: доктор фізико-математичних наук, професор СТАСЮК Ігор Васильович; кандидат фізико-математичних наук, старший науковий співробітник ХАЦЬКО Євген Миколайович.

Провідна установа — Ужгородський державний університет.

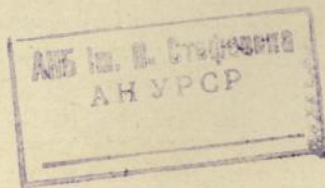
Захист відбудеться « 2 » зрудня 1992 р. о 15¹⁵ год. на засіданні спеціалізованої ради Д 068:26.05 при Львівському державному університеті ім. І. Франка за адресою: 290005, м. Львів-5, вул. Ломоносова, 8а, Велика фізична аудиторія.

З дисертацією можна ознайомитись в науковій бібліотеці Львівського державного університету ім. І. Франка, м. Львів, вул. Драгоманова, 5.

Автореферат розісланий « 29 » травня 1992 р.

*Вчений секретар
спеціалізованої ради,
доктор фізико-математичних наук,
професор*

І. І. ПОЛОВИНКО



ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність теми. За останні 10-15 років все більшу увагу дослідників викликають властивості неспівмірних (НС) структур. Свою назву вони отримали завдяки тому, що в температурній області існування НС фази зміщення атомів хоча і є періодичною функцією координат, але період модуляції не є кратним до періоду елементарної комірки. Відношення таких періодів в загальному випадку є числом ірраціональним і, як правило, неперервно залежить від температури та інших зовнішніх факторів. В НС фазах відсутня трансляційна періодичність вздовж осі модуляції і тому для їх опису були введені так звані надпросторові групи симетрії. Загальні властивості НС структур все більше стають універсальними. Зростання кількості дослідницьких робіт привело до виявлення НС фаз у нових середовищах. Так, спочатку НС фази були виявлені в магнітних системах з гелікоїдальним впорядкуванням, потім в системах, які володіють хвилями зарядової густини (CDW). На даний час відомо понад 100 представників діелектричних кристалів, в яких існує НС модуляція. НС фази знайдено також в металічних сполуках і в рідких кристалах. Неспівмірні структури володіють рядом цікавих властивостей. В діелектричних кристалах такими властивостями є гістерезис температурних залежностей хвильового вектора і діелектричних параметрів, ефекти термічної, діелектричної і термооптичної пам'яті, кінетичні особливості і т.д. На модульовані структури суттєвим чином впливають домішки, дефекти і дислокації. При розгляді впливу дефектів слід розрізнати такі можливі випадки: 1) НС модуляція взаємодіє із невпорядкованими нерухомими дефектами (швидкість руху структури v_c набагато більша від швидкості руху дефектів v_d ($v_c \gg v_d$)); 2) рухомі дефекти взаємодіють із статичною НС модуляцією, утворюючи "хвилю густини дефектів" ($v_d \gg v_c$); 3) "в'язка" взаємодія рухомих дефектів із НС структурою ($v_d \cong v_c$).

Таким чином, дослідження впливу дефектів (як внутрішніх, так і введених), а також впливу зовнішніх факторів (прикладеного механічного напруження, електричного поля та ін.) на умови взаємодії дефектів із структурою стають актуальними як з наукової, так і з практичної точки зору.

З наукової точки зору детальні дослідження взаємодії дефектів з модульованою структурою дають можливість отримати до-

даткову інформацію про саму структуру. В плані практичного застосування такі дослідження допоможуть виробити методику керування ефектами термооптичної пам'яті, гістерезисом фізичних параметрів, а також знайти нові можливості практичного використання НС структури.

Звичайно, що взаємодія НС структури діелектриків з дефектами неодноразово привертала увагу експериментаторів. Такі дослідження проводились із застосуванням методик ЕПР, ЯМР, рентгеноструктурного аналізу, розсіяння нейтронів, діелектричних вимірювань. Важливим методичним аспектом даної роботи є проведення досліджень такої взаємодії оптичними методами. Суттєвим методичним моментом є також дозоване введення рентгенівських дефектів чи зовнішніх факторів (механічне напруження, електричне поле).

На початок наших досліджень було відомо ряд робіт, присвячених експериментальному вивченню впливу дефектів на НС фази, але систематичних досліджень в даному напрямку не проводилось.

Метою роботи є комплексне дослідження взаємодії неспівмірної структури з дефектами оптичними і діелектричними методами під дією зовнішніх електричних полів і механічних напружень та при контрольованому введенні дефектів.

З цієї метою вирішувались наступні завдання:

- синтез і вирощування чистих кристалів $(N(CH_3)_4)_2MeCl_4$ та з домішками;

- розробка методики дослідження зміни двозаломлення $\delta(\Delta n)$, дійсної частини діелектричної проникності ϵ' , тангенса діелектричних втрат $\text{tg} \delta$ при малих швидкостях зміни температури;

- дослідження температурних залежностей $\delta(\Delta n)$, ϵ' , $\text{tg} \delta$ для кристалів різних зрізів, з різною концентрацією рентгенівських дефектів, при різних швидкостях зміни температури dT/dt ;

- дослідження ефектів "в'язкої" взаємодії і термооптичної пам'яті, кінетичних залежностей фізичних параметрів;

- дослідження температурних залежностей $\delta(\Delta n)$, ϵ' , $\text{tg} \delta$ при різних значеннях прикладених механічних напружень σ і електричних полів E ;

- дослідження польових залежностей $\delta(\Delta n)$, ϵ' , $\text{tg} \delta$ від величини прикладених σ і E при постійній температурі.

Об'єктами для досліджень були вибрані кристали тетрагало-металатів тетраметиламонію $(N(CH_3)_4)_2MeCl_4$ ($Me = Zn, Cu, Mn$).

Fe, Co) (скорочено ТМАТС-Ме). Вибір об'єктів зумовлювався наступними міркуваннями:

- кристали $(N(CN_3)_4)_2MeCl_4$ за розмірами їх катіонів і аніонів займають проміжне місце серед представників відомої групи сполук типу β - K_2SeO_4 ;
- ці кристали є модельними об'єктами при дослідженні багатьох властивостей НС структур;
- дані кристали володіють НС фазами в температурних інтервалах, які зручні для досліджень; всі кристали прозорі у видимій області спектру;
- оптично однорідні кристали цієї групи можуть бути легко отримані в лабораторних умовах.

Наукова новизна виконаної роботи полягає в наступному:

1. Для кристалів групи ТМАТС-Ме (Me = Zn, Cu, Co, Fe) при допомозі двозаломлюючих і діелектричних вимірювань підтверджено ефект "в'язкої" взаємодії неспівмірної структури з дефектами;
2. Вперше виявлено виникнення регулярних аномалій на температурних залежностях зміни двозаломлення в області існування НС фази опромінених кристалів ТМАТС-Ме (Me = Zn, Cu, Mn, Fe). Вказані аномалії пояснюються зміною температурної залежності хвильового вектора НС модуляції. Виявлено зсув температур фазових переходів T_i та T_c під впливом опромінення.
3. Виявлено, що при дії на неспівмірну структуру кристалів ТМАТС-Ме зовнішніх механічних напружень чи електричних полів порушується регулярний розподіл структури, що проявляється у виникненні аномалій на температурних залежностях $\delta(\Delta n)$, ϵ' , $\lg \delta$.
4. Вперше експериментально визначено величину сили пінінгу НС структури на дефектах, використовуючи аномальні польові залежності фізичних параметрів $\delta(\Delta n)$, ϵ' , $\lg \delta$ від величини прикладених механічних напружень чи електричних полів;
5. Виявлено, що ізоморфне заміщення іона Me^{2+} в кристалах ТМАТС-Ме приводить до звуження області існування НС фази і до локалізації хвильового вектора модуляції на співмірному значенні вищого порядку. В середині неспівмірних фаз кристалів ТМАТС-Ме виявлено співмірні області, які індуковані рентгенівськими дефектами, зовнішніми механічними напруженнями і електричними полями.
6. Вперше досліджено вплив на неспівмірну фазу градієнт-

них факторів (градієнта концентрації рентгенівських дефектів, градієнтів температури, механічного напруження і електричного поля). Показано, що дія градієнтних факторів приводить до виникнення довгоперіодичних аномалій на температурних залежностях $\delta(\Delta n)$, ϵ' , $\text{tg}\delta$ в області існування неспівмірної фази.

Практична цінність роботи полягає у використанні результатів досліджень температурних залежностей зміни двозаломлення опромінених кристалів. Зокрема, запропоновано спосіб визначення дози рентгенівського опромінення, який ґрунтується на зміні температур T_i та T_c під впливом опромінення.

Основні положення, які виносяться на захист:

1. Загальні закономірності прояву взаємодії модульованої структури з дефектами в оптичних і діелектричних властивостях кристалів групи ТМАТС-Ме (Ме = Zn, Cu, Mn, Fe, Co).

2. Розділення вкладу амплітуди і фази параметра порядку в аномальну поведінку двозаломлення НС фаз.

3. Експериментальне визначення величини сили пінінгу НС структури кристалів ТМАТС-Ме на дефектах.

4. Аномальна поведінка температурних залежностей $\delta(\Delta n)$, ϵ' , $\text{tg}\delta$ зумовлена впливом градієнтів концентрації дефектів, механічних напружень, електричних полів і температури. Причина виникнення даних аномалій.

5. Вид фазових діаграм "температура - доза рентгенівського опромінення", "температура - однобічне механічне напруження", "температура - електричне поле" з індукованими співмірними областями всередині НС фази. Кореляція отриманих діаграм між собою, а також з діаграмою "гідростатичний тиск - температура" (р,Т). Відповідність отриманих результатів до висновків термодинамічної теорії.

Структура і об'єм роботи. Дисертаційна робота складається із вступу, 5 розділів, висновків і бібліографії. Вона викладена на 184 сторінках, в тому числі містить 168 сторінок машинописного тексту, 80 рисунків (рисунки приведені по ходу тексту). Бібліографія складається із 149 найменувань вітчизняних і зарубіжних джерел.

Апробація роботи. Викладені в дисертації результати доповідались і обговорювались на УІ міжнародному симпозіумі по застосуванню сегнетоелектриків (Лдінояс, США, 1990), УІ Європейських конференції з сегнетоелектрики (Діжон, Франція, 1991),

XVIII міжнародній школі з сегнетоелектрики (Боровіце, Польща, 1991), 12-й конференції Європейського фізичного товариства з фізики конденсованих середовищ (Прага, Чехословаччина, 1992), 2-ому міжнародному симпозиумі з доменної структури сегнетоелектриків і споріднених матеріалів (Нант, Франція, 1992), Міжнародній конференції з фізики дефектів в діелектриках (Норд-Кірхен, Німеччина, 1992), 1-ому радянсько-польському симпозиумі з фізики сегнетоелектриків і споріднених матеріалів (Львів, 1990), У Всесоюзній школі-семінарі з фізики сегнетоеластиків (Ужгород, 1991), Республіканській науково-технічній конференції "Параметрична кристалооптика і її застосування" (Карпати, 1990), П-й республіканській конференції з фізики твердого тіла (Караганда, 1990), регіональній конференції молодих вчених з фізики конденсованого стану (Львів, 1990), а також на щорічних конференціях молодих вчених і співробітників Львівського університету (Львів, 1990, 1991, 1992).

Публікації. По матеріалах дисертації опубліковано 19 статей в наукових журналах, отримано авторське свідоцтво на винахід.

ЗМІСТ РОБОТИ

У вступі обґрунтована актуальність теми, сформульовані мета роботи, наукова новизна отриманих результатів і основні положення, які виносяться на захист, а також викладений короткий зміст розділів.

Перший розділ має оглядовий характер. В ньому міститься феноменологічний опис неспівмірних фаз і відомі з літератури результати експериментальних досліджень модульованих структур. Зроблено загальну характеристику досліджуваних кристалів $(N(CH_3)_4)_2MeCl_4$ ($Me = Zn, Cu, Mn, Fe, Co$).

Введення в феноменологічну теорію неспівмірних фаз зроблено на прикладі кристала фторберилату амонію. Для цього кристала записано термодинамічний потенціал системи Φ , в якому в ролі параметра фазового переходу використано двокомпонентний параметр порядку з нормальними координатами η і ξ . В полярній системі координат $\eta = \rho \sin \varphi$ і $\xi = \rho \cos \varphi$, де ρ і φ - амплітуда і фаза параметра порядку відповідно. Розглядаються теоретичні аспекти температурної поведінки фази φ параметра порядку. Розмежовуються випадки плоскохвильової і доменоподібної модуляції структури. Подано вигляд термодинамічних потен -

ціалів для кристалів $(N(CH_3)_4)_2MeCl_4$ (Me = Zn, Cu, Mn, Fe, Co).

В рамках феноменологічного підходу для кристалів групи ТМАТС-Ме розглянуто випадок сходинчастої залежності хвильового вектора \vec{k} від температури, так звану "чортову драбину". На сходинках чортової драбини відбувається локалізація хвильового вектора на співмірних значеннях вищого порядку $\vec{k} = \frac{m}{l} \vec{c}$, тобто відношення періодів вихідної фази і неспівмірної l є числом раціональним. Для різних значень натуральних чисел m і l спостерігається послідовність співмірних фаз із різними \vec{k} всередині НС фази. Розглянуто вплив прикладених механічних напружень σ_{ij} і електричних полів E_i на фазову діаграму стану. При дії зовнішніх впливів певної симетрії відбувається відбір конкретних співмірних значень $k_l = m/l$.

Приведено теоретичний опис впливу швидкості руху надструктури на її взаємодію з дефектами і домішками. Для пружно-модульованих і несуміщених домішок потенціал їх взаємодії з розспівмірностями (discommensurations - область різкої зміни фази) має однакову просторову залежність. Наявність взаємодії домішок з розспівмірностями приводить до просторового розподілу концентрації домішки C , створюючи надлишкову концентрацію ΔC в одному місці і її нестачу в іншому. Сітка надлишкової концентрації спричиняє силу тертя на рух розспівмірностей. В певних межах швидкості руху надструктури (швидкості зміни температури) сило-швидкісна залежність має гістерезисний характер, система володіє бістабільністю і спостерігається ефект "в'язкої" взаємодії НС структури з дефектами. Описано відомі з літератури результати експериментальних досліджень ефекту "в'язкої" взаємодії в діелектричних кристалах.

Розглянуто експериментальні результати по дослідженню впливу на властивості НС структури таких зовнішніх факторів як гідростатичний тиск, механічне напруження, електричне поле, рентгенівське опромінення. Зовнішні впливи спричиняють зміну величини температурних інтервалів існування НС фази, а також зміну характеру температурної залежності вектора модуляції. Розглянуто вклади компонент параметра порядку у двозаломлюючі і діелектричні властивості НС структур. На основі літературних даних зроблено висновок, що температурна поведінка діелектричної сприйнятливості визначається вкладом амплітуди ρ і фази φ параметра порядку, а оптичні показники заломлення n

чутливими тільки до амплітуди параметра порядку.

В цьому розділі також описано послідовність фазових переходів і основні фізичні властивості кристалів тетрахлорметалатів тетраметиламонію.

Другий розділ присвячений методичним і технічним аспектам роботи. Спочатку коротко описана методика вирощування кристалів сімейства $(N(CH_3)_4)_2MeCl_4$ із водних розчинів відповідних солей при повільному випаровуванні розчинника. Установка зразків в кристалографічній системі координат проводилась рентгеноструктурним методом на дифрактометрі УРС-2, а також оптико-поляризаційним методом. Приведена методика підготовки зразків для оптичних і діелектричних досліджень. Показана форма зразків для дослідження впливу градієнтів електричного поля і механічних напружень.

Коротко описаний метод Сенармона, який застосовувався для вимірювання температурних і польових приростів двозаломлення $\delta(\Delta n)$. Для дослідження впливу механічних напружень використовувався спеціальний кристалотримач.

Вимірювання дійсної частини діелектричної проникності ϵ' і тангенса діелектричних втрат $\tan \delta$ проводилось згідно стандартного методу вимірювання ємності конденсатора.

З цієї метою використовувався багаточастотний LCR-метр "Hewlett-Packard 42.75 A". Конструкція LCR-метра давала можливість подавати на електроди досліджуваного зразка постійну електричну напругу, що було використано для вивчення впливу електричного поля.

Для температурних досліджень $\delta(\Delta n)$ використовувався азотний криостат, температура в якому регулювалась системою "УТРЕКС" і визначалась з точністю до 0,01 К.

Для температурних досліджень діелектричних характеристик використовувався гелієвий криостат із системою терморегулювання, яка забезпечувала точність вимірювання температури $\pm 0,001$ К.

Описана методика задання повільної швидкості зміни температури для випадків дослідження "в'язкої" взаємодії.

В третьому розділі викладено результати дослідження впливу швидкості руху НС структури на діелектричні і двозаломлюючі властивості кристалів ТМАТС-Ме. Розглядається вплив зовнішніх факторів на в'язку взаємодію структури з дефектами.

Виявлено, що пониження швидкості зміни температури в НС фазі кристалів $(N(CH_3)_4)_2ZnCl_4$, $(N(CH_3)_4)_2CuCl_4$.

$(N(CH_3)_4)_2FeCl_4$ до значення $dT/dt = 300$ мК/год. приводить до виникнення сходячих аномалій на температурних залежностях $\delta(\Delta n)$. При дальшому зменшенні dT/dt до 15 мК/год. між сусідніми сходячками виникають піки. Для швидкості $dT/dt = 150$ мК/год. введення в кристали ізоморфної домішки Me^{2+} чи рентгенівське опромінення зразків змінює величину і регулярність аномалій. Таким чином було показано, що природа ефекту в'язкої взаємодії зумовлена впливом рухомих дефектів і домішок на динаміку НС структури.

Сходяча поведінка ϵ' для кристалів $(N(CH_3)_4)_2CoCl_4$, $(N(CH_3)_4)_2ZnCl_4$ спостерігається при дещо вищих швидкостях $dT/dt = 400$ мК/год. В місцях переходів між сусідніми сходячками ϵ' на температурних залежностях $tg \delta$ спостерігаються аномалії у формі піків, що пояснюється наростанням діелектричних втрат в місцях переходів між станами з різною густиною солітонів n_s .

Дослідження циклу типу "паралелограм", кінетичної залежності і гістерезису $\delta(\Delta n)$, ефекту термооптичної пам'яті для кристалів $(N(CH_3)_4)_2FeCl_4$ показали, що релаксаційні процеси фізичних величин в НС фазі визначаються як впорядкуванням рухомих дефектів і домішок в полі надструктури, так і релаксацією НС структури до її термодинамічно рівноважного стану.

Аналіз сходячих і пікоподібних аномалій на температурних залежностях двозаломлення, отриманих при дослідженні в'язкої взаємодії, ефекту термооптичної пам'яті і кінетичних характеристик привів до висновку, що аномальна поведінка двозаломлення описується членом розкладу типу $\chi_L \rho^2 \frac{\partial \psi(\Delta T)}{\partial z}$, який при зміні температури на ΔT дає зміну спонтанного приросту двозаломлення величиною:

$$\Delta T \chi_L \rho^2 \frac{1}{\ell} \int_0^{\ell} \frac{\partial^2 \psi(\Delta T)}{\partial z^2 \partial T} dz, \quad (1)$$

де ℓ - товщина зразка в напрямку модуляції.

Аналіз виразу (1) показує, що в місцях плавної температурної зміни хвильового вектора k вклад виразу (1) буде постійним, а в місцях крутої зміни k вираз (1) буде давати внесок у вигляді піка чи імпульса.

Дослідження впливу механічних напружень σ_j на форму аномалії ефекту термооптичної пам'яті (ЕТОП), а також дослідження залежностей $\delta(\Delta n)$ від величини σ_j при постійній температурі показали, що під дією σ відбувається не тільки зміна періоду модульованої структури, а також порушення її регулярності.

Використовуючи аномальний характер залежностей $\delta(\Delta n) = f(\sigma)$ для кристалів $(N(CH_3)_4)_2ZnCl_4$ було експериментально визначено величину сили пінінгу НС структури на дефектах $F_{pin} \sim 10^{-8} H$. Величина сили пінінгу також визначалася, використовуючи аномальний характер залежностей діелектричної проникності від величини прикладеного електричного поля. Виявлено, що величина F_{pin} залежить від концентрації дефектів і не залежить від природи зовнішніх впливів.

В четвертому розділі описано результати дослідження впливу рентгенівських дефектів, механічних напружень, електричних полів і їх градієнтів на температурну поведінку двозаломлення і діелектричних параметрів всередині НС фази.

Виходячи з температурних залежностей двозаломлення і дійсної частини діелектричної проникності для кристалів $(N(CH_3)_4)_2ZnCl_4$ підтверджено існування локалізації хвильового вектора в НС фазі на співмірному значенні вищого порядку $k \approx 5 \cdot 10^4 / \text{см}$.

Виявлено, що рентгенівське опромінення кристалів $(N(CH_3)_4)_2MeCl_4$ ($Me = Zn, Cu, Mn, Fe$) приводить до виникнення аномалій на температурних залежностях двозаломлення в області всієї неспівмірної фази при достатньо високих швидкостях $dT/dt \approx 5$ К/год. Аналогічні аномалії виявлені також при її на кристали зовнішніх механічних напружень. Показано, що аномальна поведінка $\delta(\Delta n)$ пояснюється зміною характеру температурної залежності хвильового вектора k під дією зовнішніх впливів. Виявлено індуковані зовнішніми впливами співмірні області всередині НС фази.

Проведені дослідження впливу електричного поля на температурний гістерезис діелектричної проникності в кристалах $(N(CH_3)_4)_2CoCl_4$ показали, що прикладення електричного поля переводить кристал в нові метастабільні стани, змінює стабільність кристалу, прискорює (сповільнює) релаксацію до рівноваги.

Виявлено, що прикладення електричного поля вздовж осі z кристалів $(N(CH_3)_4)_2ZnCl_4$ і $(N(CH_3)_4)_2CoCl_4$ приводить до розширення температурної області існування їх сегнетоелектричної фази, а також до виклинення нижньої неспівмірної фази в кристалах $(N(CH_3)_4)_2CoCl_4$.

При вимірюванні діелектричної проникності кристалу $(N(CH_3)_4)_2CoCl_4$ при постійних значеннях температури всередині сегнетоелектричної фази отримано подвійні гістерезисні петлі,

які пояснюються блокуванням НС структуров процесів переполаризації сегнетоелектричних доменів.

Дослідження впливу градієнта концентрації рентгенівських дефектів на двозаломлюючі властивості НС фаз кристалів $(N(CH_3)_4)_2ZnCl_4$ і $(N(CH_3)_4)_2CuCl_4$ показали, що при достатньо великих значеннях градієнта на температурній залежності $\delta(\Delta n)$ виникають довгоперіодичні, хвилеподібні аномалії, які пов'язуються з коливаннями густини неспівмірностей вздовж осі модуляції кристала. Взаємодія хвилі модуляції із складовими розкладу експоненціального розподілу концентрації рентгенівських дефектів в ряд Фур'є дає хвилю биття, період якої залежить від температурної поведінки параметра неспівмірності δ і яка відповідним чином проявляється у двозаломлюючих властивостях. Для кристалів $(N(CH_3)_4)_2ZnCl_4$ також представлені результати дослідження впливу градієнтів температури, механічних напружень і електричного поля.

В п'ятому розділі розглядаються фазові діаграми стану кристалів $TMnATC-Me$ в залежності від часу рентгенівського опромінення, величин прикладених механічних напружень і електричних полів.

Використовуючи результати двозаломлюючих досліджень опромінених кристалів $(N(CH_3)_4)_2MeCl_4$ було побудовано фазові діаграми від часу рентгенівського опромінення. Виявлено, що наростання концентрації рентгенівських дефектів в кристалах $(N(CH_3)_4)_2CuCl_4$ і $(N(CH_3)_4)_2MnCl_4$ приводить до звуження області існування НС фази аж до її зникнення, а в кристалах $(N(CH_3)_4)_2ZnCl_4$ - до зміщення T_C і до зникнення сегнетоелектричної фази. В області існування НС фази опромінених кристалів $(N(CH_3)_4)_2FeCl_4$ виявлено індуковані дефектами співмірні області. Показано, що вплив радіаційних дефектів неможливо замінити впливом "від'ємного" гідростатичного тиску.

При дослідженні впливу зовнішніх механічних напружень і електричних полів на кристали $(N(CH_3)_4)_2MeCl_4$ було виявлено зміщення температур фазових переходів T_i та T_C , а також індуковані зовнішніми впливами співмірні області всередині НС фази. Під дією механічних напружень і електричних полів відбувається не тільки локалізація хвильового вектора на співмірних значеннях вищого порядку $k = \frac{m}{\delta} c^*$, а й відбір конкретних значень m і δ .

Аналіз отриманих фазових діаграм підтвердив добре узго -

дження отриманих результатів із дослідженнями впливу гідростатичного тиску і з висновками феноменологічної теорії.

ОСНОВНІ РЕЗУЛЬТАТИ І ВИСНОВКИ

1. При малих швидкостях зміни температури ($dT/dt \sim 300$ мК/год.) в температурній області існування неспівмірної фази кристалів $(N(CH_3)_4)_2MeCl_4$ ($Me = Zn, Cu, Fe, Co$) виявлено аномальну поведінку двозаломлюючих і діелектричних характеристик з температурою. Встановлено, що "сходинок" на температурних залежностях $\delta(\Delta n)$ і ϵ' відповідають стани з постійною густиною розспівмірностей. Переходи між такими сусідніми станами супроводжуються зміною розподілу фази модульованої структури вздовж осі модуляції, а також наростанням діелектричних втрат. Ширину "сходинок" можна змінювати шляхом введення дефектів або їх впорядкуванням.

2. При достатньо великих швидкостях зміни температури ($dT/dt \sim 5$ К/год.) аномальна температурна поведінка $\delta(\Delta n)$ в області неспівмірної фази кристалів $(N(CH_3)_4)_2MeCl_4$ ($Me = Zn, Cu, Mn, Fe$) під впливом рентгенівського опромінення і механічних напружень, а також аномальна поведінка ϵ' і $tg \delta$ кристалів $(N(CH_3)_4)_2ZnCl_4$ і $(N(CH_3)_4)_2CoCl_4$ під впливом електричного поля пов'язана з порушенням регулярного розподілу неспівмірної структури і виникненням нових метастабільних станів. При цьому змінюється характер температурної залежності хвильового вектора \vec{k} , поряд з його плавною зміною має місце послідовна локалізація на співмірних значеннях вищого порядку $k = \frac{\pi}{2} c^*$.

3. В області існування неспівмірної фази кристалів $(N(CH_3)_4)_2ZnCl_4$ діелектричними дослідженнями підтверджено локалізацію $\vec{k} = 5c^*/12$, а двозаломлюючими дослідженнями така локалізація була виявлена при введенні в кристали ізоморфної домішки Ni^{2+} .

4. Зроблено висновок, що в аномальну температурну поведінку двозаломлення неспівмірних структур крім амплітуди параметра порядку ρ робить внесок ще й фаза параметра порядку φ . Вклад фази в спонтанний температурний приріст двозаломлення визначається членом розкладу $\frac{1}{2} \rho^2 \frac{\partial \varphi}{\partial T}$. Встановлено, що даний член добре описує аномальну поведінку $\delta_2(\Delta n)$ у випадку кінетичних ефектів, ефектів в'язкої взаємодії і термооптичної пам'яті, а також при дії рентгенівських дефектів і зовнішніх механічних напружень.

5. На прикладі кристалів $(N(CH_3)_4)_2ZnCl_4$ і $(N(CH_3)_4)_2CoCl_4$ показано, що, використовувачи залежності дво- заломлюючих і діелектричних характеристик від величини прикладених механічних напружень і електричних полів при постійній температурі, можливе експериментальне визначення величини сили пінінгу F_{pin} неспівмірної структури на дефектах. Встановлено, що величина F_{pin} залежить від концентрації дефектів і не залежить від пригоди зовнішніх впливів. Отримані значення величини сили пінінгу за порядком величини ($\sim 10^{-8}$ Н) добре узгоджуються з літературними даними.

6. Дослідження впливу градієнтних факторів (градієнти температури, концентрації рентгенівських дефектів, механічних напружень і електричних полів) на неспівмірну структуру кристалів $(N(CH_3)_4)_2ZnCl_4$ і $(N(CH_3)_4)_2CuCl_4$ показали, що дія градієнтів вздовж осі модуляції викликає при зміні температури коливання густини розспівмірностей в цьому ж напрямку, що проявляється в аномальній температурній поведінці двозаломлюючих і діелектричних характеристик.

7. Отримано фазові діаграми стану кристалів $(N(CH_3)_4)_2MeCl_4$ ($Me = Zn, Cu, Mn, Fe, Co$) від часу рентгенівського опромінення, величини зовнішніх механічних напружень і прикладених електричних полів. В рамках феноменологічного підходу пояснено σ, T і E, T діаграми, на яких спостерігаються не тільки локалізація хвильового вектора HC структури на співмірних значеннях вищого порядку $k_z = \frac{\pi}{2} z^*$, а також відбір конкретних співмірних значень.

Основні результати дисертації опубліковані в наступних роботах:

1. Влох О.Г., Жмурко В.С., Половинко И.И., Свелеба С.А. Индцирование механическими напряжениями соразмерные фазы в несоизмерных сегнетоэластиках // Известия РАН. Сер. физ. - 1992. - Т.56, № 10. - С.44-47.
2. Жмурко В.С., Половинко И.И., Свелеба С.А. Взаимодействие несоизмерной структуры с дефектами в кристаллах $(N(CH_3)_4)_2MeCl_4$ ($Me = Zn, Cu, Mn$) // Известия АН СССР. Сер. физ. - 1991. - Т.55, № 3. - С.491-496.
3. Polovinko I.I., Sveleba S.A., Vlokh O.G., Zhmurko V.S. Influence of mechanical stress on the birefringence proper -

- ties of $(N(CH_3)_4)_2ZnCl_4$ crystals // Acta Phys. Polonica A. - 1992. - Vol.81, N 3. - P.409-412.
4. Kapustianik V.B., Polovinko I.I., Sveleba S.A., Vlokh O.G., Zhmurko V.S. New effect in incommensurate phase of X-ray-irradiated $(N(CH_3)_4)_2CuCl_4$ and $(N(CH_3)_4)_2ZnCl_4$ crystals // Europhys.Lett. - 1992. - Vol.19, N 5. - P.429-432.
 5. Vlokh O.G., Polovinko I.I., Sveleba S.A., Zhmurko V.S., Kapustianik V.B. Manifestation of interaction of incommensurate modulated structure with defects in the birefringence properties of $(N(CH_3)_4)_2FeCl_4$ crystals // Ferroelectrics. - 1992. - Vol. 126.- P.137-143.
 6. Sveleba S.A., Zhmurko V.S., Kapustianik V.B., Polovinko I.I., Trybula Z. Influence of Concentration, Temperature and Field Gradients on the Birefringence and Dielectric Properties of Incommensurate $(N(CH_3)_4)_2ZnCl_4$ and $(N(CH_3)_4)_2CuCl_4$ Crystals // Phys.stat.sol. (a). - 1992. - Vol.133, N 2. - P.4-9.
 7. Polovinko I.I., Sveleba S.A., Kapustianik V.B., Zhmurko V.S. Interaction of the incommensurate structure with defects in crystals of $(N(CH_3)_4)_2BCl_4$ ($B = Zn, Cu, Mn$) and $(NH_2(CH_3)_2)_2CuCl_4$ // Phys.stat.sol. (a). - 1992. - Vol.131.- P.K13-K18.
 8. Влох О.Г., Жмурко В.С., Половинко И.И., Мокрый В.И., Свелеба С.А. Индуцированные дефектами соразмерные фазы в кристаллах $(N(CH_3)_4)_2BCl_4$ ($B = Zn, Co, Cu, Mn$) // Кристаллография. - 1991. - Т.36, вып.3. - С.769-771.
 9. Влох О.Г., Жмурко В.С., Половинко И.И., Свелеба С.А. Фазовые диаграммы несоизмерных кристаллов $(N(CH_3)_4)_2BCl_4$ ($B = Cu, Mn, Zn$) в координатах температура - доза рентгеновского облучения // Кристаллография. - 1991. - Т.36, вып.2. - С.502-503.
 10. Влох О.Г., Жмурко В.С., Половинко И.И., Свелеба С.А. О проявлении ступенек "чертовой лестницы" в кристаллах $(N(CH_3)_4)_2FeCl_4$ // Кристаллография. - 1991. - Т.36, вып.5.- С.1315-1317.
 11. Влох О.Г., Жмурко В.С., Половинко И.И., Свелеба С.А. Влияние одноосного механического напряжения на свойства несоизмерной фазы кристаллов Ca_2CdBr_4 // Кристаллография. - 1991.- Т.36, вып.6. - С.1574-1575.

12. Половинко И.И., Свелеба С.А., Змурко В.С. Модификация несоразмерной фазы в облученных кристаллах $(N(CH_3)_4)_2FeCl_4$ // Кристаллография. - 1992. - Т.37, вып.2. - С.521-525.
13. Влох О.Г., Змурко В.С., Половинко И.И., Свелеба С.А. Свойства несоизмерной фазы кристаллов $(N(CH_3)_4)_2MnCl_4$ в поле одноосных механических напряжений $\sigma_4, \sigma_5, \sigma_6$ // Кристаллография. - 1992. - Т.37, вып.2. - С.525-529.
14. Влох О.Г., Змурко В.С., Половинко И.И., Свелеба С.А. Вплив іонного заміщення Ni^{2+} на двоприменезаломлення неспівмірних кристалів $(N(CH_3)_4)_2ZnCl_4$ // УФЖ. - 1990. - Т.35, № 10. - С.1493-1495.
15. Влох О.Г., Змурко В.С., Половинко И.И., Свелеба С.А. Вплив рентгенівського опромінення на двоприменезаломлючі властивості кристалів $(N(CH_3)_4)_2MnCl_4$ в їх неспівмірній фазі // УФЖ. - 1990. - Т.35, № 11. - С.1651-1652.
16. Влох О.Г., Змурко В.С., Половинко И.И., Свелеба С.А. Вплив одновісного механічного напруження на двоприменезаломлючі властивості неспівмірної фазы кристала Cs_2CdBr_4 // УФЖ. - 1991. - Т.36, № 7. - С.1040-1041.
17. Влох О.Г., Змурко В.С., Половинко И.И., Свелеба С.А. Особенности поведения двулучепреломления кристаллов Cs_2CdBr_4 и Cs_2HgBr_4 в поле одноосного механического напряжения // СТТ. - 1991. - Т.33, № 10. - С.3109-3112.
18. Влох О.Г., Змурко В.С., Половинко И.И., Свелеба С.А. Изменение характера двулучепреломления в несоизмерной фазе кристалла $(N(CH_3)_4)_2CuCl_4$ под влиянием рентгеновского облучения // Письма в ЖТФ. - 1990. - Т.16, вып.23. - С.39-43.
19. Влох О.Г., Змурко В.С., Половинко И.И., Свелеба С.А. Влияние рентгеновского облучения на двулучепреломление кристаллов $(N(CH_3)_4)_2ZnCl_4$ // ЖТФ. - 1991. - Т.61, вып.5. - С.128-130.
20. Vlokh O.G., Zhmurko V.S., Polovinko I.I., Sveleba S.A. The influence of X-ray irradiation and mechanical stress on the incommensurate phase in A_2BX_4 crystals / 7-th European Meeting on Ferroelectricity. Abstracts. Dijon. - 1991. - P.208.
21. Polovinko I.I., Sveleba S.A., Zhmurko V.S. An interaction of natural and induced defects with incommensurate structure of $(N(CH_3)_4)_2MeCl_4$ crystals (Me = Zn, Co, Mn, Fe, Cu) / International conference on defects in insulating materi-

- als. Abstracts. Nordkirchen. - 1992. - P.123.
22. Polovinko I.I., Sveleba S.A., Zhmurko V.S. Discommensuration motion influence on birefringence and dielectric properties of $(N(CH_3)_4)_2MeCl_4$ crystals / 2nd International Symposium on Domain Structure of Ferroelectrics and Related Materials. Abstracts. Nantes. - 1992. - P.121.
23. Polovinko I.I., Sveleba S.A., Zhmurko V.S., Kapustianik V.B. Influence of electric, mechanic fields and irradiation on the properties of incommensurate structures / 12th General Conference of the Condensed Matter Division. Abstracts. Praha. - 1992. - P.184.
24. Влох О.Г., Жмурко В.С., Половинко И.И., Свелеба С.А. Индуцированные механическим напряжением соразмерные фазы в несооразмерных сегнетоэластиках // Тез.докл. У-Я Всесоюзн. школы-семинара по физике сегнетоэластиков. Ужгород. - 1991. - С.97.
25. Жмурко В.С., Половинко И.И., Свелеба С.А. Взаимодействие несооразмерной структуры с дефектами в кристаллах $(N(CH_3)_4)_2BCl_4$ (B = Zn, Cu, Mn) / Тез.докл. 1 советско-польского симпозиума по физике сегнетоэлектриков и родственных материалов. Львов. - 1990. - С.111-112.
26. Влох О.Г., Жмурко В.С., Половинко И.И., Свелеба С.А. Дифузія наведених рентгенівським опроміненням дефектів в полі неспівмірної хвилі кристала $(N(CH_3)_4)_2CuCl_4$ / Тез.допов. республ. науково-технічної конф. "Параметрична кристалооптика та її застосування". Львів. - 1990. - С.37.
27. Влох О.Г., Жмурко В.С., Половинко И.И., Свелеба С.А. Вплив рентгенівського опромінення на властивості надструктури кристалів $(N(CH_3)_4)_2MnCl_4$ / Тез.допов. республ. науково-технічної конф. "Параметрична кристалооптика та її застосування". Львів. - 1990. - С.39.
28. Влох О.Г., Жмурко В.С., Половинко И.И., Свелеба С.А. Влияние ионного замещения M^{2+} на свойства несооразмерной фазы кристаллов $(N(CH_3)_4)_2ZnCl_4$ / Тез.докл. II Респ. конф. "Физика твердого тела и новые области ее применения". Караганда. - 1990. - С.143.

Підписано до друку 20.10.92р. Формат 60х84/16 Друк офсет. Папір
офсет . Умов.друк.арк. 0,93 Умсв фарбо-відб.І,І7 Обл.-вид арк 0,8
Тираж 100 прим. Зам. 3181.

Обласна книжкова друкарня , 290000, Львів, вул. Стефаника,11

467299

AB 25.726

AB 25.726

[Handwritten scribble]

[Handwritten scribble]