

УДК 537.94; 548.0:535

ISSN 1729-4428

С. Свелеба<sup>1</sup>, І. Катеринчук<sup>1</sup>, І. Куньо<sup>1</sup>, І. Карпа<sup>1</sup>, О. Семотюк<sup>1</sup>, Ю. Панківський<sup>2</sup>  
**Динаміка колективного руху солітонної ґратки в неспівмірній фазі кристала  $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]_2\text{ZnCl}_4$**

<sup>1</sup>Львівський національний університет імені Івана Франка, кафедра нелінійної оптики, вул. ген. Тарнавського, 107, м. Львів, Україна. E-mail: [kno@electronics.wups.lviv.ua](mailto:kno@electronics.wups.lviv.ua).

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

В роботі проведені температурні дослідження повороту оптичної індикатриси та теплопровідності зразка в неспівмірній фазі кристала  $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]_2\text{ZnCl}_4$ . Встановлено, що наявність повороту оптичної індикатриси в неспівмірній фазі, у її солітонному режимі зумовлена існуванням довгоперіодичних співмірних фаз. Показано, що внаслідок перебудови структури при переході від одного метастабільного стану до наступного немонотонна поведінка повороту індикатриси, двозаломлення, та теплопровідності зразка зумовлена колективним рухом солітонної ґратки.

**Ключові слова:** неспівмірна фаза, метастабільні стани, солітон, скорельований рух.

Стаття поступила до редакції 17.04.2008; прийнята до друку 15.03.2010.

## Вступ

Існуючі у вихідній фазі в околі фазового переходу вихідна - неспівмірна фаза ( $T_i$ ) локальні просторові області скорельованого руху тетраедричних груп в кристалах  $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]_2\text{ZnCl}_4$  при неперервному фазовому переході вихідна - неспівмірна фаза перетворюються у неспівмірну синусоїдальну модуляцію [1]. При пониженні температури росте величина деформації тетраедричних груп, відтак проходить збільшення впливу енергії співмірності на неспівмірну модуляцію, і неспівмірна структура переходить з синусоїдального режиму в солітонний [2]. В цьому режимі неспівмірну фазу можна розглядати як послідовність метастабільних станів - співмірних довгоперіодичних фаз, розділених перехідними по температурі інтервалами. Кожен з цих метастабільних станів існує у температурному інтервалі порядку  $\Delta T \sim 0,1 \div 0,5$  К [3], де хвильовий вектор неспівмірної надструктури, приймає співмірне значення вищого порядку. Тобто неспівмірна фаза являє собою температурну послідовність довгоперіодичних співмірних фаз [4]. Точкові групи симетрії цих фаз, взагалі кажучи, є різними, навіть якщо хвильові вектори надструктури досить близькі один до одного [4]. Тобто можуть існувати метастабільні стани, симетрія яких не забороняє поворот оптичної індикатриси. З подальшим пониженням температури зменшується величина сили солітон-солітонної взаємодії [5]. За умови наближення сили взаємодії солітон-солітон до сили

взаємодії солітон-дефект (або сили взаємодії солітон-дефект до сили взаємодії солітон-солітон [6], зокрема внаслідок збільшення концентрації дефектів у кристалі [7]) надструктура переходить в стохастичний режим [8,9]. В даному режимі НС структури, кристал характеризується існуванням хаотичної фази. На відміну від неспівмірних фаз, які описуються незакріпленою надструктурою, хаотичній фазі відповідають закріплені на кристалічній решітці солітони. Отже зсув хаотичної ґратки солітонів потребує енергії активації, і цим хаотична структура ближча до співмірної, хоча її середній період у загальному випадку може бути неспівмірним з періодом основної ґратки.

Тобто, наявність повороту оптичної індикатриси ( $\varphi_s$ ) в неспівмірній фазі (НС) діелектричних кристалів групи  $\text{A}_2\text{BX}_4$  може бути зумовленою існуванням співмірних довгоперіодичних фаз (СД) [4]. Точкова група симетрії котрих є підгрупою симетрії вихідної фази, а отже можливі СД фази, симетрія яких допускає існування повороту оптичної індикатриси [10]. За цих умов температурна поведінка  $\varphi_s$  повинна характеризуватись немонотонною залежністю  $\varphi_s \sim f(T)$ .

Перехід від одної СД фази до іншої є неперервний [11] і може проходити через суперпозицію існуючих хвиль модуляцій [12]. Виникаюча при цьому хвиля модуляції характеризується не тільки різницею значення хвильового вектора  $\Delta q = q_1 - q_2$  [13], а й значенням амплітуди параметра порядку більшим за значення амплітуд хвиль модуляцій, які приймають участь у

суперпозиції [14]. При розгляді НС фази, як послідовності СД фаз, неперервність переходів між ними дає підставу говорити про неспівмірний характер даної НС фази.

З огляду на це, в даній роботі проведено дослідження впливу неспівмірності на величину повороту оптичної індикатрисы в кристалі  $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]_2\text{ZnCl}_4$ .

В якості досліджуваних об'єктів використовувались кристали  $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]_2\text{ZnCl}_4$ , оскільки вони є модельними при дослідженні НС фаз.

Кристали  $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]_2\text{ZnCl}_4$  володіють складною послідовністю фазових переходів. Ці кристали привертають увагу завдяки наявності в них у температурному інтервалі  $T_i = 296.7 \div T_c = 280\text{K}$  неспівмірної фази. Вихідна фаза має симетрію  $\text{Rmcs}$ . Фаза II є неспівмірною з хвильовим вектором модуляції  $q \sim 2/5c^* + \delta$ , де  $c^*$  - вектор оберненої решітки у вихідній фазі. Фаза III ( $280\text{K} \div 275.3\text{K}$ ) є співмірна фаза з  $q = 2/5c^*$  і володіє вектором спонтанної поляризації вздовж  $a$ . Фаза IV ( $275.3 \div 168\text{K}$ ) є сегнетоелектричною з  $q = c^*/3$ . Фаза V ( $168 \div 155\text{K}$ ), яка зазнає ще двох фазових переходів, (фаза V –  $168 \div 155\text{K}$ ,  $q = 0$ ) і VI ( $T < 155\text{K}$ ,  $q = c^*/3$ ).

## I. Методика експерименту

Температурні дослідження  $\varphi_s$  проводились по аналізу інтенсивності світлового променя, який пройшов крізь систему: поляризатор - кристал - аналізатор, виставлених в схрещене положення. Оскільки для кристалів  $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]_2\text{ZnCl}_4$  в досліджувальному інтервалі температур ( $270 \div 370\text{K}$ )

зміна  $\Delta n$  знаходиться в межах  $\frac{I}{8d} \leq \Delta n \leq \frac{3I}{8d}$ , а

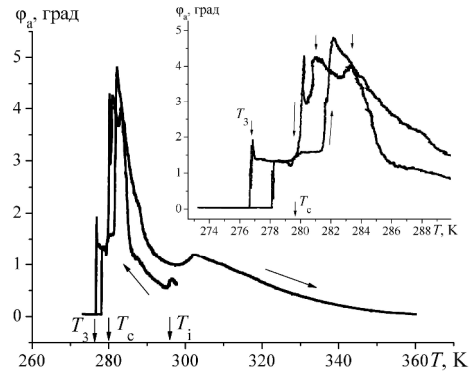
$d = 2 \times 10^{-3}\text{ м}$ , і  $\lambda = 6.33 \times 10^{-7}\text{ м}$ , величина відносної похибки вимірювання  $\varphi_s$  є порядку 1%. Юстування системи проводилось у вихідній фазі поза температурним інтервалом існування локальних просторових областей скорельованого руху тетраедричних груп ( $T = 370\text{K}$ ) [15]. При перерахунку величини інтенсивності світла ( $I$ ) у поворот оптичної індикатрисы  $\varphi_s$  використовувалася експериментальна залежність  $I \sim f(\varphi_s)$  отримана при кількох температурах. Ця залежність описувалася поліномом другого порядку (при малих кутах повороту індикатрисы можна вважати, що  $\sin \varphi \sim \varphi$ ). Величини отриманих коефіцієнтів апроксимації використовувалися при перерахунку  $I$  в  $\varphi_s$ . Таким чином, точність вимірювання величини кута повороту оптичної індикатрисы склала  $\sim 0,001\text{град}$ .

Температура зразка вимірювалася з точністю 0,01K при дослідженні "в'язкої взаємодії", ефекту термооптичної пам'яті, та кінетики  $\varphi_s$ . При дослідженні  $\varphi_s \sim f(T)$  в залежності від термічної передісторії, температура зразка вимірювалася з точністю 0,05K. Теплопровідність кристалів  $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]_2\text{ZnCl}_4$  вимірювалася методом плоских температурних хвиль в режимі автоколивання, при амплітуді хвиль  $\sim 0,05\text{K}$  і швидкості зміни

температури кристалів  $\sim 200\text{мК/год}$ .

## II. Експериментальні результати

На рис. 1, наведено температурну залежність повороту оптичної індикатрисы навколо осі  $a$  для кристала  $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]_2\text{ZnCl}_4$ . Ще у вихідній фазі



**Рис. 1.** Температурна залежність кута повороту оптичної індикатрисы навколо осі  $a$  для свіжовирізаного зразка кристалу  $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]_2\text{ZnCl}_4$ . На вставці температурна залежність  $\varphi_a$  в околі фазових переходів неспівмірна-сегнетоелектрична, та сегнетоелектрична-сегнетоеластична фази. Стрілками на вставці позначено аномалії при  $T = 281\text{ K}$ ,  $T = 283,2\text{ K}$ .

починаючи з  $T \approx 350\text{ K}$  спостерігається монотонне збільшення величини  $\varphi_a$ , досягаючи максимуму в околі  $T \approx 302\text{ K}$ . З подальшим пониженням температури простежується зменшення величини  $\varphi_a$  з мінімумом в околі фазового переходу вихідна-НС фаза ( $T_i$ ). В НС фазі швидкість зміни величини  $\varphi_a$  з температурою зростає. При переході у сегнетоелектричну фазу ( $T_c = 280\text{ K}$ ) величина  $\varphi_a$  зменшується, досягаючи нульового значення, після переходу в сегнетоеластичну фазу ( $T_3 = 276,6\text{ K}$ ). Звертає на себе увагу відмінність залежності  $\varphi_a \sim f(T)$  вимірюної в процесі охолодження і нагрівання. Зокрема в процесі охолодження температурна залежність  $\varphi_a$  характеризується немонотонною залежністю з яскраво вираженими аномальними змінами при  $T = 283,2\text{ K}$  і  $281\text{ K}$  (відзначені на рис. 1 стрілками). Ці аномальні зміни пов'язані з просторово-модульованими хвилями деформацій утвореними внаслідок витримування кристала при кімнатній температурі ( $T \approx 293\text{ K}$ ). їх період є кратним до періоду модульованої надструктури в околі  $T = 282\text{ K}$ .

Підтвердженням того, що в кристалі внаслідок витримування його в НС фазі виникають хвилі густини дефектів є аномальна "S" подібна поведінка  $\varphi_a$  при фазових переходах  $T_c$  і  $T_3$ , що і виявляється в аномальному збільшенні величини повороту оптичної індикатрисы. Особливо це добре простежується в процесі охолодження (вставка

рис. 1). Так в роботі [16], по дослідженню поведінки двозаломлення  $\delta(\Delta n)$  в кристалі  $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]_2\text{ZnCl}_4$  при переході з неспівмірної фази в сегнетоелектричну простежується подібна аномальна поведінка  $\delta(\Delta n)$  пояснена виникненням хвилі суперпозиції. Згідно праці [17] на дифрактограмах спостерігаються дві різні ситуації, які вказують на різну природу реалізації в кристалі багатомодових модуляцій. При

співіснуванні сателітних рефлексів  $q_1 = \left(\frac{2}{5} + d\right)c^*$ ,

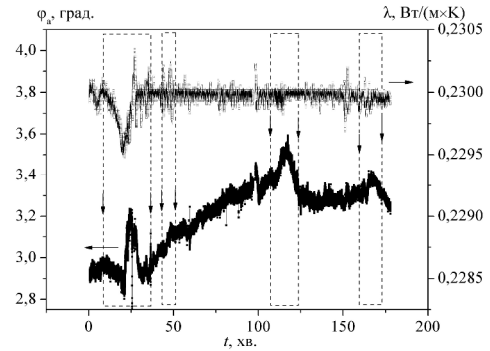
$q_2 = \frac{2}{5}c^*$  і  $q_2 = \frac{2}{5}c^*$ ,  $q_3 = \frac{1}{3}c^*$  спостерігаються також

додаткові сателітні рефлекси, які відповідають хвильовим векторам модуляції  $q_1 - q_2 = \delta c^*$

і  $q_2 - q_3 = \frac{1}{15}c^*$ , відповідно. Ця ситуація реалізується

при наявності механічної деформації кристала у високотемпературній і середньотемпературній області полярної фази. Виявлення різницевого хвильових векторів у оберненому просторі, свідчить про те, що модуляційна структура в цьому випадку характеризується суперпозицією хвиль існуючих  $q$ -компонент [17]. Амплітудне значенням цих хвиль є більшим за значення амплітуд хвиль модуляції які приймають участь в суперпозиції [14]. Останнє приводить до збільшення деформації структури, а отже до аномальної зміни  $\varphi_a$  при  $T_c$ . У низькотемпературній області полярної фази різницеві хвильові вектори не зафіксовані [17]. Для пояснення піку на  $\varphi_a \sim f(T)$  при  $T_3$  можна припустити, що в цьому температурному інтервалі кристал складається з послідовності областей (доменів) з різними векторами модуляції [17]. Виходячи з вставки на рис. 1. "S" - подібна поведінка  $\varphi_a \sim f(T)$  при  $T_3$  як в процесі охолодження так і нагрівання є дещо відмінною від поведінки  $\varphi_a$  при  $T_c$  що може виступати на користь доменоподібної будови модуляції в околі  $T_3$  [5]. Це припущення ґрунтується на тому, що зі зменшення температури, в даних кристалах проходить збільшення деформації тетраедричних груп, зокрема їх поворот [7], отже поява пікоподібного зменшення величини  $\varphi_a$  при  $T_3$  в напрямку перпендикулярному до псевдогексогональної осі може свідчити на користь доменоподібної будови.

Поворот оптичної індикатриси в неспівмірній фазі зумовлений, як існуванням СД фаз, так можливо і суперпозицією існуючих хвиль модуляцій. Найбільш яскраво суперпозиція хвиль модуляцій, проявляється в перехідному по температурі інтервалі; між двома сусідніми СД фазами [18] оскільки тут  $\Delta q = q_1 - q_2$ . В даному температурному інтервалі співіснують принаймні дві хвилі модуляції: хвиля густини дефектів з періодом рівним періоду попередньої СД фази, та хвиля надструктури приблизно рівна хвилі модуляції нового метастабільного стану. Розглянемо це на прикладі часової зміни  $\varphi_a$  та теплопровідності зразка, виміряних при постійній температурі ( $T_{ст} = 285\text{K}$ ) в неспівмірній фазі (рис. 2). Отримані залежності  $\varphi_a \sim f(t)$  і  $\lambda \sim f(t)$  характеризуються немонотонною



**Рис. 2.** Часова залежність кута повороту оптичної індикатриси навколо осі  $a$ , та теплопровідності зразка для кристалу  $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]_2\text{ZnCl}_4$  при витримуванні в неспівмірній фазі ( $T_{ст} = 285\text{K}$ ). Стрілками позначено перехідні інтервали між метастабільними станами.

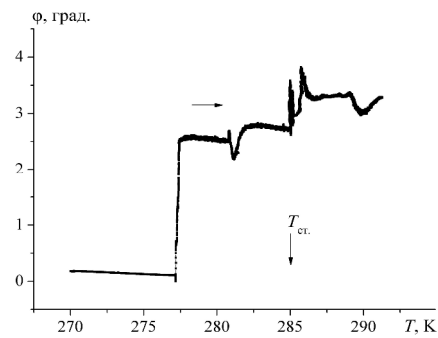
поведінкою в часових інтервалах, де проходять перехідні процеси, а саме проходить збільшення величини  $\varphi_a$  з характерною "S" подібною її аномальною зміною (рис. 2). Тобто у перехідному по часі інтервалі простежується зростання величини кута повороту (рис. 2), яке може бути зумовлене існуванням хвилі суперпозиції.

Відомо [19], що часові зміни фізичних величин при стабілізації температури у неспівмірній фазі пов'язані з релаксацією НС структури до свого рівноважного значення. При цьому надструктура проходить ряд метастабільних станів. В нашому випадку, в процесі релаксації НС структура проходить ряд послідовних метастабільних станів - СД фаз, з різною ступінню деформації. Зі збільшенням часу витримки спостерігається зростання величини кута повороту індикатриси, а отже і деформації структури, що може свідчити про зростання вкладу у деформацію структури хвилі густини дефектів. Ці хвилі володіють різними періодами модуляції, оскільки виникають внаслідок проходження неспівмірної структури через ряд послідовних метастабільних станів, де період надструктури не змінюється.

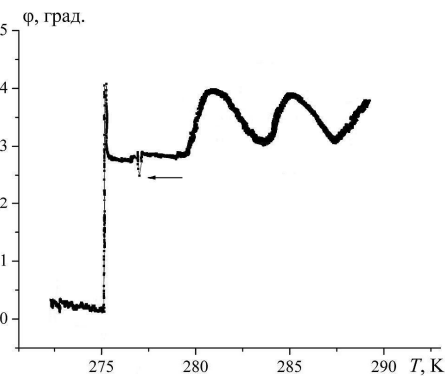
В досліджувальному кристалі  $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]_2\text{ZnCl}_4$  неспівмірну модульовану структуру пов'язують як з модуляцією повороту тетраедричних груп, так і з зміщенням іону  $\text{Zn}^{2+}$  в тетраедрі [1, 20], а виникаючі хвилі густини дефектів можна асоціювати з просторовими хвилями деформації, як це зазначено в роботі [14]. Тобто внаслідок витримки кристалу в неспівмірній фазі утворюється багатомодовий стан кристалу де співіснують хвиля густини дефектів  $q_d$ , хвиля модуляції  $q_m$ , та різницевий хвильовий вектор  $q = q_d - q_m$  [14], який також; може приводити до зростання деформації структури (тетраедричних груп) [21] у всьому об'ємі кристала. Це припущення ґрунтується на тому, що виникаюча хвиля суперпозиції володітиме амплітудним значенням, більшим ніж амплітудні значення хвиль модуляцій які приймають участь у суперпозиції [21]. В підтвердження цього на рис. 2 у перехідних

інтервалах між двома сусідніми СД фазами, спостерігається різка пікоподібна аномальна поведінка  $\varphi_a$  (відзначено на рис. 2 стрілками). Поряд з цим спостерігається немонотонна поведінка теплопровідності зразка (рис. 2). Звертає на себе увагу й той факт, що в метастабільних станах теплопровідність зразка є постійною, а в перехідному інтервалі характеризується аномальною поведінкою. Пов'язуючи цю поведінку теплопровідності з відповідною поведінкою  $\varphi_a \sim f(t)$  (дивись рис. 2), можна припустити, що з утворенням хвилі модуляції з різницею значенням хвильового вектора проходить зростання величини теплопровідності.

Зростання температури зразка, при вході та виході з метастабільного стану кристала раніше спостерігалось в роботі [22]. Тобто при переході від одного метастабільного стану до іншого, внаслідок пінінгу модульованої структури на дефектах і домішках, проходить зміна потенціальної енергії кристала, що проявляється у аномальному збільшенні температури зразка при входженні в перехідний інтервал [23]. За умови утворення в метастабільному стані хвилі густини дефектів, у перехідному інтервалі простежується виникнення декількох хвиль модуляції. Цей процес вимагає додаткової енергії, що проявлятиметься в аномальному зменшенні температури зразка [23]. Така аномальна поведінка



а)

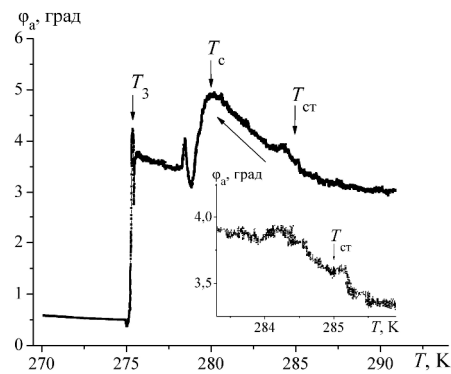


б)

**Рис. 3.** Температурна залежність величини кута повороту оптичної індикатриси для кристала  $[N(CH_3)_4]_2ZnCl_4$  виміряна в процесі нагрівання зі стабілізацією температури при  $T_{ст} = 285K$ ,  $t = 2$  год. (а); та при наступному охолодженні (б).

температури, на наш погляд, є закономірною, оскільки проходить зростання величини кінетичної енергії руху солітонів внаслідок збільшення кількості існуючих хвиль модуляції.

Згідно рис. 3.а, утворена просторова хвиля деформації внаслідок витримки кристала у неспівмірній фазі змінює динаміку модульованої структури, таким чином, що тепер еволюція модульованої структури визначається її (хвилі густини дефектів) присутністю (рис. 3.б). В підтвердження цього виступає той факт, що за умови існування просторової хвилі деформації змінюється температурна залежність  $\varphi_a$  у неспівмірній фазі, та в околі фазових переходів при  $T_c$  і  $T_3$ . За цих умов залежність  $\varphi_a \sim f(t)$ , яка наведена на рис. 3, набуває немонотонної поведінки. Що стосується ефекту термооптичної пам'яті, то його природа, як зазначалось в працях [14, 24] пов'язана з співпадінням періоду хвилі густини дефектів з періодом хвилі неспівмірності. На залежності  $\varphi_a \sim f(t)$  (рис. 4) в околі  $T_{ст} = 285K$  спостерігається аномалія

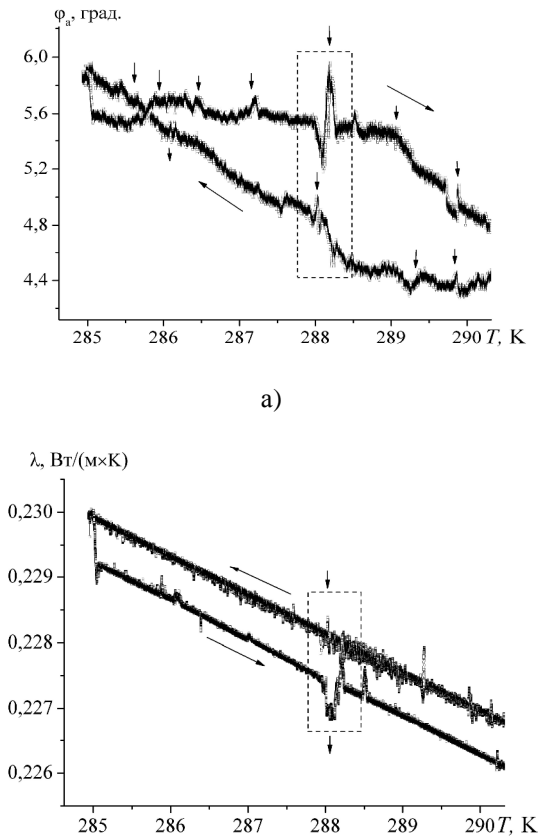


**Рис. 4.** Температурна залежність кута повороту оптичної індикатриси навколо осі  $a$  для кристала  $[N(CH_3)_4]_2ZnCl_4$  після запису хвилі густини дефектів при  $T_{ст} = 285K$ . На вставці залежність  $\varphi_a \sim f(T)$  в околі  $T_{ст}$ .

$\varphi_a$ , форма якої засвідчує, що температурний інтервал співпадіння періодів хвиль модуляції є обмежений перехідними інтервалами, в яких можливо виникає хвиля суперпозиції [14]. Це припущення ґрунтується на збільшенні величини  $\varphi_a$  при вході і виході із метастабільного стану. З іншої сторони, форма аномальної поведінки  $\varphi_a$  в околі температурного інтервалу існування ефекту термооптичної пам'яті свідчить про характер температурної еволюції хвильового вектора неспівмірної модуляції у вигляді розмитої "чортової драбини". Існування хвилі густини дефектів - хвилі просторово-модульованої деформації [14], змінює температурну еволюцію хвилі надструктури у перехідному по температурі інтервалі.

### III. Обговорення і дискусія

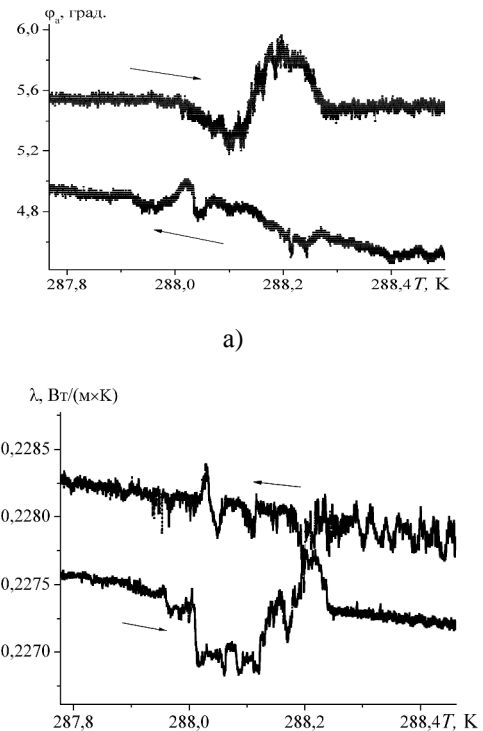
Розглянемо динаміку модульованої надструктури в полі просторово-модульованої хвилі деформації. На



**Рис. 5.** Поведінка величини кута повороту оптичної індикатриси (а), та теплопровідності зразка (б) для кристала  $[N(CH_3)_4]_2ZnCl_4$  в умовах в'язкої взаємодії ( $dT/dt = 200\text{мК/год.}$ ). Стрілками позначено перехідні інтервали між метастабільними станами. Прямокутниками позначені рис. 6.а, рис. 6.б.

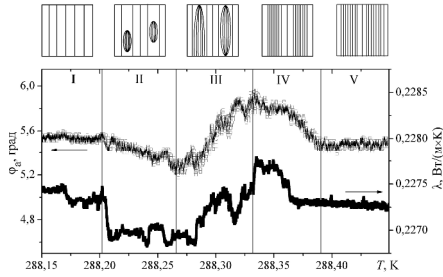
рис. 5 наведено температурну залежність кута повороту оптичної індикатриси в умовах "в'язкої взаємодії". З пониженням температури величина кута повороту зростає проходячи ряд послідовних метастабільних станів, які розділені перехідними інтервалами в яких  $\phi_a$  зазнає аномальної поведінки у вигляді "S" подібної форми (рис. 6.а). При підвищенні температури  $\phi_a$  зазнає аналогічної поведінки як і при охолодженні (рис. 6.а). Тобто залежність  $\phi_a$  від температури в умовах "в'язкої взаємодії" має аномальний характер, що пояснюється немонотонною динамікою скорельованого руху тетраедричних груп (рис. 6). В перехідних по температурі інтервалах зростання деформації надструктури (згідно рис. 6.а) супроводжується також аномальною поведінкою теплопровідності зразка (рис. 5.б, 6.б). Залежність теплопровідності зразка від температури за умови "в'язкої взаємодії" надструктури з дефектами у перехідних інтервалах має аномальний характер, а її форма можливо визначається динамікою скорельованого руху Т-груп (рис. 6.б). Розглянемо більш детально поведінку теплопровідності. Відомо [25], що за умови відсутності хвилі густини дефектів, перехід між

метастабільними станами характеризується пікоподібним зменшенням величини теплопровідності зразка. Тобто з переходом в перехідний інтервал, теплопровідність зразка



**Рис. 6.** Температурні залежності кута повороту оптичної індикатриси навколо осі *a* (а), та теплопровідності (б) для кристала  $[N(CH_3)_4]_2ZnCl_4$  в околі переходу між метастабільними станами ( $dT/dt = 200\text{мК/год.}$ ), отримані в процесі охолодження та нагрівання.

зменшується, внаслідок зародження надструктури у вигляді ядра всередині кристалу, яке згідно роботи [26], складається з шести солітонів (розпівмірностей). Цей процес внаслідок існування дефектів та домішок буде неоднорідний по зразку (II етап на рис. 7). При цьому  $\phi_a$  монотонно зменшується (рис. 7). Внаслідок взаємодії між; солітонами та солітонними дислокаціями [27] проходить перерозподіл густини солітонів по всьому кристалу, що приведе до розбиття кристалу на доменоподібні області (етап III на рис. 7). На цьому етапі розширення ядер супроводжується рухом типу "вклинювання", а система характеризується нерівномірним просторовим розподілом густини солітонів. Це припущення ґрунтується на висновках роботи [27], де було встановлено, що під дією хаотичних полів і дефектів дальній порядок у модульованій структурі може порушуватись і виникає метастабільний хаотичний стан солітонів. Цю структуру слід розглядати як таку, що складається із співмірних структур з різними періодами (етап IV). Зокрема такий солітонний стан існує в околі  $T_c$  і проявляється в кінетичних явищах. Цей етап динаміки солітонів



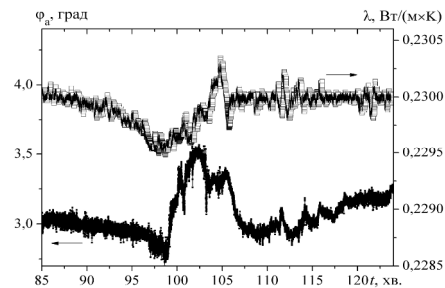
**Рис. 7.** Температура поведінка величини кута повороту оптичної індикатриси навколо осі  $a$ , та теплопровідності кристала  $[N(CH_3)_4]_2ZnCl_4$  в околі переходу між метастабільними станами, отримана в процесі нагрівання. Зверху ілюстрація зміни густини солітонів в зразку.

супроводжується зростанням деформації надструктури (зростання величини  $\phi_a$  та  $\delta(\Delta n)$ ) [18]. Внаслідок взаємодії між доменоподібними областями, буде проходити збільшення величини  $\phi_a$ ,  $\delta(\Delta n)$  [18], та зростання теплопровідності зразка. На експерименті спостерігається збільшення теплопровідності зразка практично у всьому інтервалі, протягом якого проходить зростання величини  $\phi_a$ . Процес зменшення  $\phi_a$  (внаслідок зменшення кількості доменоподібних областей, та утворення хвиль модуляцій у всьому об'ємі кристала) супроводжується зменшенням теплопровідності зразка до рівня переходу в перехідний інтервал.

На етапі III і IV (рис. 7) солітонна система характеризується рухом солітонів типу ковзання [26]. Цей процес приводить до утворення декількох хвиль модуляції у всьому об'ємі кристалу, а в кінцевому випадку до рівноважного розподілу густини солітонів у кристалі в V етапі (рис. 7). Отримана аномальна поведінка теплопровідності зразка і  $\phi_a$  є однаковою, як в умовах "в'язкої взаємодії" (рис. 7), так і кінетичних змін при постійній температурі в неспівмірній фазі (рис. 8). Виходячи з роботи [18], зменшення величини теплопровідності на етапі

зародження надструктури з новим періодом, можна пов'язати зі зменшенням часу життя акустичних теплових фононів, за рахунок непружного розсіяння на критичних фонах "м'якої" моди оптичної вітки коливань. Подальше збільшення величини теплопровідності пов'язано з вкладом в теплоперенос "м'яких" оптичних фононів внаслідок збільшення їх групової швидкості [28]. Тобто в солітонному режимі при переході кристала від одного метастабільного стану до іншого проходить зміна кількості фононів, які приймають участь у теплопереносі, та часу їх життя.

Виникаюча в метастабільному стані хвиля густини дефектів є хвилею просторової деформації



**Рис. 8.** Часова поведінка величини кута повороту і теплопровідності зразка в перехідному інтервалі отримана внаслідок витримування кристала  $[N(CH_3)_4]_2ZnCl_4$  в неспівмірній фазі.

тетраедричних груп. Тому за умови існування просторово-модульованої хвилі деформації, динаміка скорельованого руху тетраедричних груп буде зміненою і визначатиметься цією хвилею деформації.

Отже, отримані результати засвідчують аномальну поведінку фізичних величин ( $\lambda$ ,  $\phi_a$ ,  $\delta(\Delta n)$ ), що зумовлена колективним рухом солітонної ґратки. Наявність збільшення величин  $\phi_a$ , і  $\delta(\Delta n)$  [18] при цьому свідчить про ріст деформації надструктури, яка можливо пов'язана з утворенням хвилі модуляції з періодом більшим за період існуючих хвиль модуляції. Для підтвердження цих припущень необхідно провести подальші дослідження.

- [1] K. Hasebe, H. Mashiyama, N. Koshiji, S. Tanisaki. J. X-Ray Diffraction Study of the Structures of Normal and Ferroelectric  $[N(CH_3)_4]_2ZnCl_4$  // *J. Phys. Soc. Japan.*, **56**(10), pp. 3543–3552 (1987).
- [2] Л.Н. Булаевський, Д.И. Холмский. Эффекты соизмеримости и коллективные возбуждения в системах с волнами зарядовой плотности. // *Письма в ЖЭТФ*, **74**(5), сс. 1863-1870 (1978).
- [3] С.А. Свелеба, И.Н. Катеринчук, О.В. Семотюк, И.И. Половинко, Ю.М. Фургала, О.И. Фищич. Взаимодействие волны плотности дефектов с модулированной структурой в кристаллах с несоизмерной фазой // *ЖПС.*, **72**(5), сс. 632-639 (2005).
- [4] В.А. Головки, А.П. Леванюк. Скачки симметрии при наличии "дьявольской лестницы" и их возможные проявления в макроскопических свойствах кристалла // *ФТТ*, **23**(10), сс. 3170-3177 (1981).
- [5] R. Blinc. Excitations and chaotic state in incommensurate multi-soliton lattices: experiments // *Statics and dynamics of nonlinear systems. Proceedings of a workshop. Erice, Italy*, pp. 113–125 (1983).
- [6] D.J. Srolovitz, R. Eykholt, D.M. Barnett, J.P. Hirth. Moving discommensurations interacting with diffusing impurities // *Phys. Rev. B.*, **35**(12), pp. 6107-6121 (1987).
- [7] И.И. Половинко, С.А. Свелеба, В.С. Жмурко. Модификация несоизмерной фазы в облученных кристаллах  $[N(CH_3)_4]_2FeCl_4$  // *Кристаллография*, **37**(2), сс. 521-525 (1992).

- [8] Ю.А. Изюмов, В.М. Сыромятникова. *Фазовые переходы и симметрия кристаллов*. “Наука”, Москва, 248 с. (1984).
- [9] P. Bak Chaotic Behavior and Incommensurate Phases in the Anisotropic Ising Model with Competing Interactions // *Phys. Rev. Lett.*, **46**, pp. 791-794 (1981).
- [10] Д.Г. Санников. Феноменологическое описание дьявольской лестницы // *ЖЭТФ*, **96**, сс. 2198-2208 (1989).
- [11] M. Bziouet, R. Almairac, P. Saint-Cregoire. The influence of X-ray radiation damage on the incommensurate phase in  $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]_2\text{ZnCl}_4$  // *J.Phys.C: Sol. Stat. Phys.*, **20**, pp. 2635-2645 (1987).
- [12] S. Sveleba, O. Semotyuk, I. Katerynychuk, Yu. Furgala and Yu. Pankivskiy. The Stochastic Mode of the Modulated Structure in  $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]_2\text{MeCl}_4$  Dielectric Crystals // *Acta Physica polonica A*, **109**(6), pp. 695-700 (2006).
- [13] A.L. Fetter, M.J. Stephen. Fluctuations in a Josephson Junction. // *Phys. Rev.*, **168**(2), pp. 475-480 (1968).
- [14] Б.Ш. Багаутдинов, И.М. Шмыгько. Дифракционные свидетельства образования волн плотности дефектов в несоизмерных модулированных структурах // *Письма в ЖЭТФ*, **59**(3), сс. 171-174 (1994).
- [15] С. Свелеба, І. Куньо, І. Карпа, І. Катеринчук, О. Семотюк, О. Фіцич, Ю. Панківський. Поворот оптичної індикатрисы в неспівмірній фазі кристалів  $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]_2\text{ZnCl}_4$  // *Вісник Львів. Ун-ту. Сер. Фіз.*, **40**, сс. 42-48 (2007).
- [16] С.А. Свелеба, О.В. Семотюк, І.М. Катеринчук, О.І. Фіцич. Співіснування промодульованих фаз в кристалі  $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]_2\text{ZnCl}_4$ . // *Вісник Львів. Ун-ту. Сер. Фіз.*, **34**, сс. 56-60 (2001).
- [17] Б.Ш. Багаутдинов, В.В. Гладкий, С.Н. Каллаев, В.А. Кириков. Многоволновые модулированные состояния в кристаллах  $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]_2\text{ZnCl}_4$  // *Письма в ЖЭТФ*, **59**(2), сс. 113-117 (1994).
- [18] С.А. Свелеба, И.Н. Катеринчук, О.В. Семотюк, И.И. Половинко, Ю.М. Фургала, О.И. Фищич. Взаимодействие волны плотности дефектов с модулированной структурой в кристаллах с несоизмерной фазой // *ЖПС.*, **72**(5), сс. 632-639 (2005).
- [19] S.A. Sveleba, V.B. Kapustianik, I.I. Polovinko, A.S. Krochuk, M.I. Bublyk, V.S. Zhmurko, Z. Trybula, New effect in the incommensurate phase caused by the crystal shape // *Phys. Stat. Sol. (a)*, **147**, pp. 625-632 (1995).
- [20] К.С. Александров, Б.В. Безносиков. *Структурные фазовые переходы в кристаллах (семейство сульфата калия)*. Новосибирск: ВО “Наука”, 287 с. (1993).
- [21] Б.Ш. Багаутдинов, М.С. Новикова. Структурные аспекты диэлектрической аномалии при 161К в кристаллах  $\text{SC}(\text{NH}_2)_2$  // *ФТТ*, **44**(12), сс. 2189-2192 (2002).
- [22] G. Dolino, F. Mogeon, V. Soula. Optical studies of the incommensurate phase of quartz // *Phase Transitions.*, **36**, pp. 129-144 (1991).
- [23] І. Катеринчук, О. Семотюк, О. Фіцич, С. Свелеба. Теплові процеси у перехідній області кристала  $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]_2\text{CuCl}_4$  // *Збірник тез Міжнародної конференції студентів і молодих науковців з теоретичної і експериментальної фізики "Еврика - 2001"*. 16-18 травня, Львів. с. 91 (2001).
- [24] С.А. Свелеба, І.М. Катеринчук, О.В. Семотюк, І.М. Куньо. Природа ефекту термооптичної пам'яті в неспівмірних фазах кристалів групи  $\text{A}_2\text{BX}_4$  // *Вісник Львів. Ун-ту. Сер. Фіз.*, **37**, сс. 268-273 (2004).
- [25] S. Sveleba, O. Semotyuk, I. Katerynychuk, and I. Kunyo. Phase transitions caused by the incommensurate phase existence // *VIII Ukrainian-Polish and III East-European Meeting on Ferroelectrics Physics. September 4-7, Lviv, Ukraine*. p. 127 (2006)
- [26] K. Tsuda, N. Yamamoto, K. Yagi. Electron microscope study on commensurate-incommensurate phase transition of  $\text{Rb}_2\text{ZnCl}_4$  crystals. // *J.Phys.Soc.Jpn.*, **57**(6), pp. 2057-2068 (1988).
- [27] K. Kawasaki, S. Yamana. Dynamics of discommensuration patterns // *Phys. Rev. B.*, **34**(11), pp. 7986-7987 (1986).
- [28] Д.Г. Семак, В.М. Різак, І.М. Різак. *Фото-термоструктурні перетворення халькогенідів*. Ужгород. Закарпаття, 400 с. (1999).

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

## Dynamics of Soliton Lattice Collective Motion in the Incommensurate Phase of $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]_2\text{ZnCl}_4$ Crystal

<sup>1</sup>Lviv National Ivan Franko University, Department of Non-Linear Optics, Tarnavskogo st. 107, Lviv, UA79008. E-mail: [kno@electronics.wups.lviv.ua](mailto:kno@electronics.wups.lviv.ua)

<sup>2</sup>National University of Forestry of Ukraine, Department of Ecology, O.Kobylyanskoi st. 1, Lviv, UA-79005.

Temperature investigations of optical indicatrix rotation and thermal conductance in the incommensurate phase of  $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]_2\text{ZnCl}_4$  crystal was studied. It has been set that the existence of optical indicatrix rotation in the soliton mode of incommensurate phase is caused by long-periodic commensurate phases. It has been shown that at the structure rearrangement at transition from one metastable state to another the non-monotonous behaviors of optical indicatrix rotation, birefringence and thermal conductivity are caused by collective motion of soliton lattice.