

УДК 548.0:535

## ВПЛИВ МЕХАНІЧНИХ НАПРУЖЕНЬ НА НЕОДНОРІДНІ СТАНИ В МІКРОКРИСТАЛАХ З НЕСУМІРНОЮ НАДСТРУКТУРОЮ

І. Карпа, С. Свелеба, І. Катеринчук, Я. Шмигельський, І. Куньо, О. Фіцич

*Львівський національний університет імені Івана Франка*  
*вул. ген. Тарнавського, 107, 79017 Львів, Україна*  
[incomlviv@gmail.com](mailto:incomlviv@gmail.com)

Вивчено вплив товщини мікрочастин на просторову неоднорідність параметра порядку. Досліджено неоднорідні структури в моделі з інваріантом Ліфшиця, без використання наближення постійної амплітуди. Доведено, що в мікрочастинках унаслідок невідповідності коефіцієнтів лінійного розширення кристала і підкладки виникають механічні напруження, які змінюють просторову поведінку амплітуди і фази параметра порядку несумірної надструктури. З'ясовано, що механічні напруження зумовлюють процес подвоєння періоду надструктури (виникнення біфуркацій), що приводить до появи як хвилі суперпозиції наявних хвиль модуляцій, так і хаотичної структури.

*Ключові слова:* несумірна надструктура, біфуркація, хаотична структура, хвилі суперпозиції.

Зміщення температури фазового переходу від товщини кристала може бути зумовлене конкуренцією двох чинників. З одного боку, є розмірний ефект, який простежується в полікристалічних плівках та тонкошарових кристалах і приводить до зниження температури фазового переходу  $T_c$  у разі фазового переходу вихідна–несумірна фази зі зменшенням товщини плівок, з іншого, – повинен виявлятися ефект, спричинений наявністю деформації, зумовленої невідповідністю між параметрами елементарних комірок плівки (кристала) та підкладки і відмінністю їхніх коефіцієнтів теплового розширення. Коефіцієнт теплового розширення зумовлює підвищення температури фазового переходу в разі зменшення товщини кристала [1].

Теорія модульованих структур у макроскопічних феромагнетиках, сегнетоелектриках і металевих сплавах має багату історію [2, 3]. У [4, 5] вивчено вплив товщини сегнетоелектрика на просторову неоднорідність параметра порядку. У [4] досліджено неоднорідні структури в моделі з інваріантом Ліфшиця без використання наближення постійної амплітуди. Тобто фазова й амплітудна функції розглянуті як рівноправні змінні. Водночас припускали, що граничні розміри кристала впливають на параметр анізотропної взаємодії. З'ясовано, що головна відмінність розв'язків у разі ненульового параметра анізотропії виражається в хаотизації напрямів стрибків амплітудної функції. Виявлено, що коливання фази параметра порядку відіграє роль більш потужного хаотизатора, ніж дискретність відображення.

Оскільки період несумірної модуляції набагато більший, ніж розміри елементарної комірки ( $\sim 100$  елементарних комірок для кристалів  $N(CH_3)_4MeCl_4$ , де  $Me = Cu, Co, Fe$ ,

Zn [2]), то можна очікувати зміну коефіцієнта анізотропної взаємодії  $K$  для мікрокристалів у разі зміни їхньої товщини вздовж напрямку осі несумірної модуляції. За умови існування механічних напружень у мікрокристалі внаслідок зменшення їхніх розмірів також простежуватиметься зміна амплітуди параметра порядку.

Наше завдання – теоретичне дослідження впливу товщини мікрокристалів на просторовий розподіл параметра порядку в несумірній фазі кристалів  $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]_2\text{MeCl}_4$ .

Для мікрокристалів на підкладці завжди буде характерне існування механічних напружень, зумовлених невідповідністю параметрів комірки кристала і підкладки, і їхніх коефіцієнтів лінійного розширення.

Залежно від геометрії експерименту можна очікувати впливу різних чинників на зміну коефіцієнта анізотропної взаємодії. А саме: якщо зміна товщини монокристала відбуватиметься в напрямі існування спонтанної деформації ( $U_{xy}$ ) ( $U_{xy}$  виникає в площині, що паралельна до площини підкладки), то зміна просторового розподілу параметра порядку може бути спричинена механічними напруженнями “невідповідності”. За умови, коли зміна товщини відбуватиметься в напрямі існування несумірної модуляції параметра порядку, то треба очікувати безпосереднього впливу граничних умов на значення коефіцієнта анізотропної взаємодії. Також наголосимо, що в цьому випадку відбуватиметься зміна  $K$  і внаслідок виникнення напружень “невідповідності”.

Сумарну деформацію, яка виникає в тонкошарових кристалах, зазвичай пов’язують з невідповідністю розмірів елементарних комірок і коефіцієнтів лінійного розширення кристала й підкладки. Наприклад, у випадку дослідження зразків кристала  $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]_2\text{Zn}_{0,58}\text{Cu}_{0,42}\text{Cl}_4$  вони приклеювалися до скляної підкладки, тому деформацію неузгодженості треба пов’язувати з різницею коефіцієнтів теплового розширення кристала і клею. Розглянемо геометрію експерименту. Напрямок виникнення несумірної модуляції є перпендикулярним до площини плівки (тонкого кристала). Дві інші осі лежать у площині кристала. Коефіцієнти теплового розширення (КТР) кристала  $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]_2\text{Zn}_{0,58}\text{Cu}_{0,42}\text{Cl}_4$  за аналогією з кристалом  $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]_2\text{ZnCl}_4$  (оскільки КТР для кристалів  $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]_2\text{MeCl}_4$ , де  $\text{Me} = \text{Co}, \text{Zn}, \text{Cu}, \text{Mn}$ , приблизно дорівнюють один одному) рівні [6]:  $\gamma_b \approx 2,0 \cdot 10^{-4} \text{ K}^{-1}$  і  $\gamma_a \approx 1,2 \cdot 10^{-4} \text{ K}^{-1}$ , відповідно при  $T = 300 \text{ K}$ , і зменшуються зі зниженням температури.

З огляду на відмінності КТР кристала ( $\gamma_b, \gamma_a$ ) і клею ( $\gamma_s \approx 8 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ ), зі зниженням температури деформація буде “розтягувальною”. Розраховане значення механічного напруження  $u_6$ , виходячи з КТР кристала і клею,  $u_6 \approx 2,0 \cdot 10^{-3}$ . Як і в [1], можна припустити, що сумарна деформація в експерименті виявляється суттєво меншою, ніж “теоретичне” значення, завдяки релаксації механічних напружень, зумовлених або утворенням дислокацій, або виникненням доменної структури, а її знак відповідає підвищенню температури (якщо нема несумірної фази) переходу вихідна–сегнетоеластична фаза, тобто розширенню сегнетоеластичної фази внаслідок відповідного підвищення  $T_c$ .

За таких умов проаналізуємо вплив механічних напружень на несумірну надструктуру.

Розглянемо функціонал вільної енергії для модульованих структур, який у полярних координатах  $\eta_1 = \eta \cos \Phi$ ,  $\eta_2 = \eta \sin \Phi$  має вигляд [2]

$$\Phi = \int dz \left( -r\eta^2 + u\eta^4(1 + \cos n\Phi) - \sigma\eta^2 \frac{\partial \Phi}{\partial z} + \frac{\gamma}{4} \left[ \left( \frac{\partial \eta}{\partial z} \right)^2 + \eta^2 \left( \frac{\partial \Phi}{\partial z} \right)^2 \right] + \omega_2 \eta^2 E_2 \sin \frac{n}{2} \Phi - \frac{E_2^2}{2\chi_2} \right), \quad (1)$$

де  $E_2$  – напруженість механічного поля, спряжена зі спонтанною деформацією. Уведемо безрозмірні змінні  $\eta = (r/(2u))^{1/2} R$ ,  $z = (\gamma/r)^{1/2} \xi$ . Тоді функціонал (1) набуде вигляду

$$\Phi = \int d\xi \frac{r^2}{2u} \left( -R^2 + \frac{R^4}{2} + \frac{\omega r^{\frac{n}{2}-2}}{(2u)^{\frac{n-1}{2}}} R^n (1 + \cos n\phi) - \frac{\sigma}{r^{\frac{1}{2}} \gamma^{\frac{1}{2}}} R^2 \phi' + (R')^2 + R^2 (\phi')^2 + \frac{\omega_2 E_2 r^{\frac{n}{2}-2} R^2 \sin \frac{n}{2} \phi}{(2u)^{\frac{n-1}{2}}} \right) + \frac{\omega r}{4u} R^2. \quad (2)$$

Варіація функціонала вільної енергії (2) дає безрозмірні рівняння для амплітудної і фазової функції разом з граничними умовами:

$$\phi'' + \frac{R'}{R} (2\phi' - T) + KR^{\frac{n}{2}-2} \cos\left(\frac{n}{2}\phi\right) (2R^2 \sin \frac{n}{2}\phi) + B_2 E_2 = 0, \quad (3)$$

$$R'' - R^3 + (1 + T\phi' - (\phi')^2) R - KR^{n-1} (1 + \cos(n\phi)) - \frac{B_2}{2} E_2 K \sin\left(\frac{n}{2}\phi\right) = 0, \quad (4)$$

де  $T = \sigma/(\gamma r)^{\frac{1}{2}}$ ,  $K = 2^{\frac{n}{2}} r^{\frac{n}{2}-2} n \omega u^{1-\frac{n}{2}}$ ,  $B_2 = \frac{\omega_2}{2\omega} \frac{(2u)^{\frac{n}{4}}}{r^{\frac{n}{2}}}$  – безрозмірні параметри;  $u$  – харак-

теризує ізотропні взаємодії, а  $\omega$  – анізотропні;  $n$  – ціле число, що характеризує симетрію потенціалу;  $F(R(\xi), R')$  – підінтегральний вираз функціонала (2), причому

$R' = \frac{\partial R}{\partial \xi}$ ,  $R'' = \frac{\partial^2 R}{\partial \xi^2}$ ,  $\psi(R(\frac{L}{2}))$  – задана функція значень параметра порядку на границі  $\xi = \frac{L}{2}$ .

Розглянемо вирази (3) і (4) за умови ненульового значення параметра анізотропної взаємодії і напруженості механічного поля  $\sigma_6$ , що виникає в кристалі внаслідок зміни розмірів кристала вздовж напрямку існування в кристалі несумірної надструктури. На рис. 1, 2 показано числові розрахунки просторової зміни амплітуди та фази параметра порядку при  $K = 1,6$ ,  $n = 4$ ,  $\sigma = 0,03$  і  $\sigma = 0,033$ . Згідно з цими рисунками, механічне напруження приводить до подальшого порушення просторової періодичності просторової залежності амплітудної і фазової функцій у порівняно за нульового його значення [4, 7].

Отримані фазові портрети в проекції  $R', R$  мають більшу кількість біфуркацій, що існують, і більше заповнення просвіту в атраторах, що існують.

Проаналізуємо випадок, коли в несумірній фазі амплітудою параметра порядку є спонтанна деформація. За такої умови число  $n$ , яке характеризує симетрію потенціалу (1), дорівнюватиме 3. На рис. 3, 4 відображено числові розрахунки просторової зміни амплітуди та фази параметра порядку при  $K = 1,0$ ,  $n = 3$ ,  $\sigma = 0,001$  і  $\sigma = 0,1$ . Згідно з цими рисунками, механічне напруження приводить до подальшого порушення просторової періодичності просторової залежності амплітудної і фазової функцій, як і при  $n = 4$ .

Отримані фазові портрети в проекції  $R', R$  мають більшу кількість біфуркацій, що існують, і більше заповнення просвіту в атраторах, що існують. Подальше збільшення  $\sigma$  зумовлює порушення строгої просторової періодичності амплітудної модуляції.

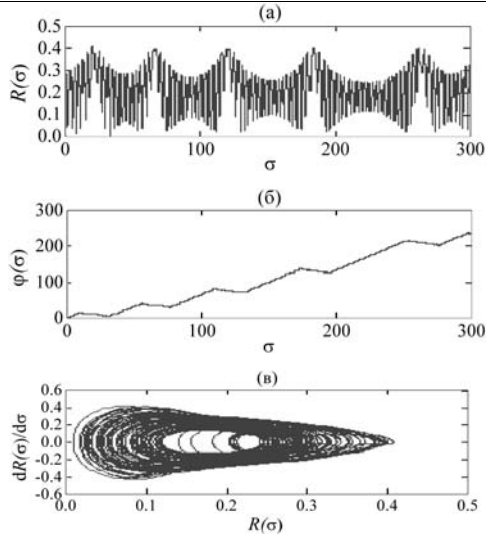


Рис. 1. Просторова залежність амплітудної і фазової функцій, фазовий портрет при  $R(0) = 0,3$ ,  $R'(0) = 0$ ,  $\varphi(0) = 0$ ,  $\varphi'(0) = 0,75$ ,  $T = 1$ ,  $n = 4$ ,  $K = 1,6$ ,  $B_2 = 0,1$ ,  $\sigma = 0,03$ .

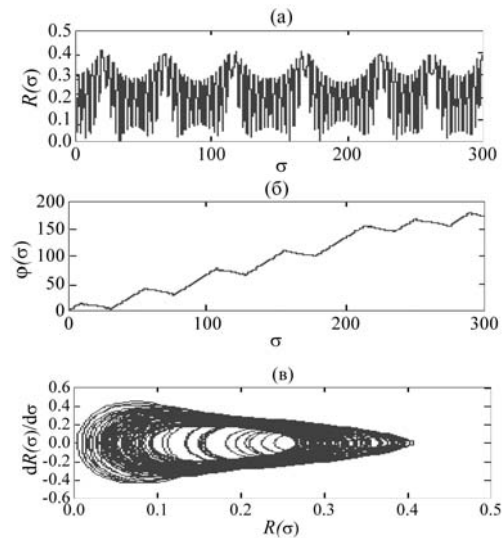


Рис. 2. Просторова залежність амплітудної і фазової функцій, фазовий портрет при  $R(0) = 0,3$ ,  $R'(0) = 0$ ,  $\varphi(0) = 0$ ,  $\varphi'(0) = 0,75$ ,  $T = 1$ ,  $n = 4$ ,  $K = 1,6$ ,  $B_2 = 0,1$ ,  $\sigma = 0,033$ .

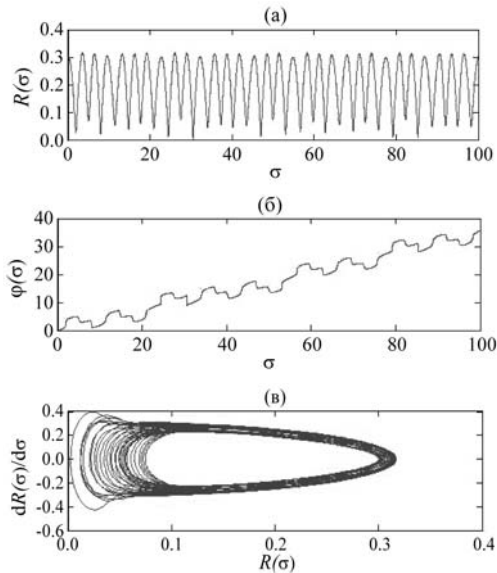


Рис. 3. Просторова залежність амплітудної і фазової функцій, фазовий портрет при  $R(0) = 0,3$ ,  $R'(0) = 0$ ,  $\varphi(0) = 0$ ,  $\varphi'(0) = 0,75$ ,  $T = 1$ ,  $n = 3$ ,  $K = 1,0$ ,  $B_2 = 0,1$ ,  $\sigma = 0,001$ .

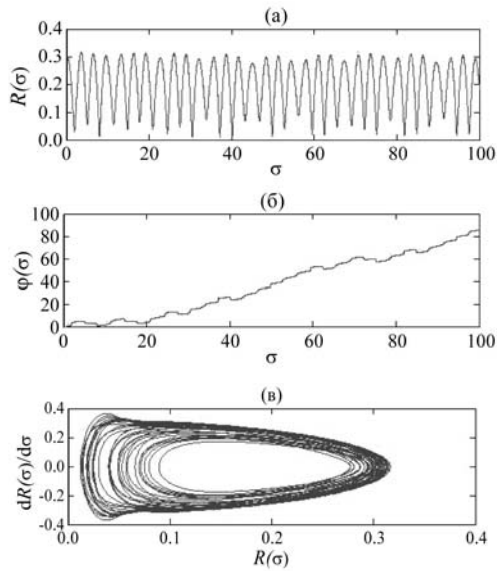


Рис. 4. Просторова залежність амплітудної і фазової функцій, фазовий портрет при  $R(0) = 0,3$ ,  $R'(0) = 0$ ,  $\varphi(0) = 0$ ,  $\varphi'(0) = 0,75$ ,  $T = 1$ ,  $n = 3$ ,  $K = 1,0$ ,  $B_2 = 0,1$ ,  $\sigma = 0,1$ .

Спостережуване порушення амплітудної модуляції є аналогічним, як і в разі виникнення хвилі суперпозиції з періодом, який більший від періоду хвиль модуляції, що існують. На відміну від впливу напруженості електричного поля, у випадку дії механічних напружень порушується строга просторова періодичність залежності фазової функції. Напряв східчастої просторової зміни фазової функції може змінюватись після деякої кількості сходинок. Кількість сходинок між змінами напрямку є практично випадковим числом. Зі збільшенням  $\sigma_6$  простежується і зростання кількості спостережуваних сходинок. Зазначимо, що, згідно з фазовими портретами, зображеними на рис. 5, 6, отримані атрактори мають декілька траєкторій, які відповідають різним частотам, у разі накладання яких можливе виникнення хвилі суперпозиції. Зі збільшенням  $\sigma_6$  відбувається зменшення періоду хвилі суперпозиції. Подальше збільшення  $\sigma_6$  приводить до амплітудної і частотної модуляції просторових структур складнішими просторовими вигинами (рис. 6, 7). За цих умов розглянемо детальніше отримані фазові портрети (див. рис. 5–7). З одержаних на рис. 5–7 проєкцій фазових портретів на площину  $R, R$  випливає, що прикладене механічне поле спотворює гармонічні коливання, і це супроводжується появою атракторів. Як і в разі розгляду впливу параметра анізотропної взаємодії та напруженості електричного поля на просторову зміну амплітуди і фази параметра порядку, напруженість механічного поля зумовлює появу біфуркації (подвоєння кількості коливань) з подальшим переходом в атрактор, а отже, можливо, до виникнення хаотичних коливань (появи хаотичної фази).

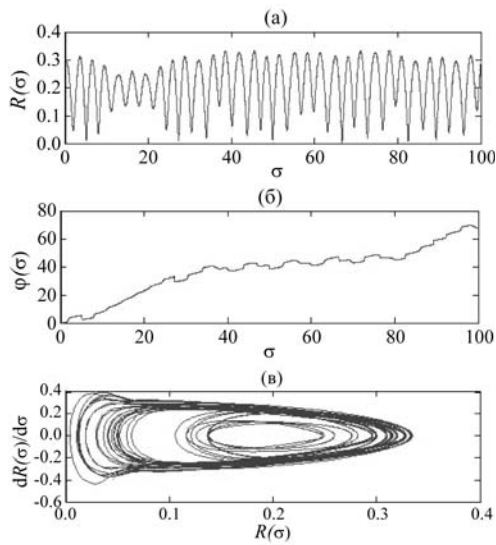


Рис. 5. Просторова залежність амплітудної і фазової функцій, фазовий портрет при  $R(0) = 0,3, R'(0) = 0, \varphi(0) = 0, \varphi'(0) = 0,75, T = 1, n = 3, K = 1,0, B_2 = 0,1, \sigma_6 = 0,5$ .

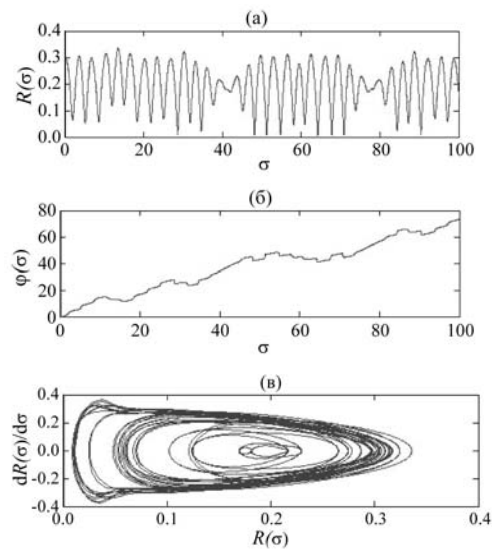


Рис. 6. Просторова залежність амплітудної і фазової функцій, фазовий портрет при  $R(0) = 0,3, R'(0) = 0, \varphi(0) = 0, \varphi'(0) = 0,75, T = 1, n = 3, K = 1,0, B_2 = 0,1, \sigma_6 = 1,0$ .

У разі більших полів також починають виявлятися біфуркації, за яких зароджуються два стійкі граничні цикли (див. рис. 5, при  $K = 1,0; \sigma_6$ ). Тобто в системі одночасно існують два граничні цикли складнішої структури, ніж однотактні граничні цикли, проєкція

фазових портретів яких показана на рис. 3, 4 при  $K = 1,0$ ;  $\sigma_6 < 0,2$ . Така біфуркація характерна для нелінійних систем, для яких залежність потенціальної енергії від змінної має два мінімуми, які перебувають під впливом зовнішніх сил [8]. Нескінченний ланцюжок біфуркацій подвоєння періоду є одним із найбільш поширених способів виникнення стохастичного режиму поведінки реальних систем.

Збільшення  $\sigma_6$  не приводить до зникнення двох граничних циклів і хаотичних атракторів однакової структури (див. рис. 6, 7 при  $K = 1,0$ ;  $\sigma_6 = 1-3$ ). Проекція фазових портретів таких хаотичних атракторів не є симетричною відносно осі абсцис чи ординат. Контури чітко вималюваних областей за формою не є двома “склеєними” асиметричними граничними циклами. У цьому випадку рух траєкторії по атрактору включає дві фази. Є одна ламінарна й одна турбулентна фаза. У ламінарній фазі траєкторія здійснює квазіперіодичні рухи в малому еліпсі. В непередбачуваний момент відбувається турбулентний сплеск і траєкторія відходить у віддалену від околу зниклого циклу область фазового простору. У такій турбулентній фазі рух відповідає більш блідим ділянкам розподілу за інваріантною мірою [8]. Потім траєкторія знову здійснює квазіперіодичні рухи в малому околі зі зниклих граничних циклів. Такий процес руху траєкторії по атрактору типу ламінарна фаза–турбулентна фаза–ламінарна фаза повторюється нескінченну кількість разів. Причому непередбаченим є момент “зриву” траєкторії в турбулентну фазу. Отже, перехід до хаосу нагадує класичний сценарій Помо-Маннвілля [8].

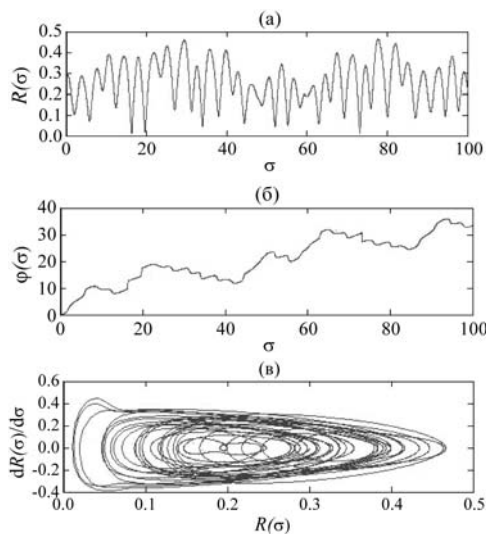


Рис. 7. Просторова залежність амплітудної і фазової функцій, фазовий портрет при  $R(0) = 0,3$ ,  $R'(0) = 0$ ,  $\varphi(0) = 0$ ,  $\varphi'(0) = 0,75$ ,  $T = 1$ ,  $n = 3$ ,  $K = 1,0$ ,  $B_2 = 0,1$ ,  $\sigma_6 = 2,0$ .

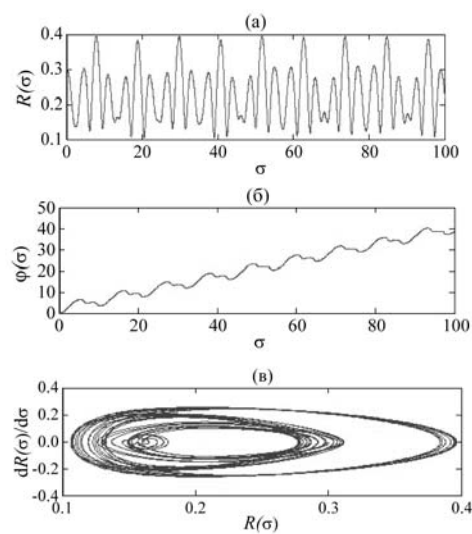


Рис. 8. Просторова залежність амплітудної і фазової функцій, фазовий портрет при  $R(0) = 0,3$ ,  $R'(0) = 0$ ,  $\varphi(0) = 0$ ,  $\varphi'(0) = 0,75$ ,  $T = 1$ ,  $n = 3$ ,  $K = 1,0$ ,  $B_2 = 0,1$ ,  $\sigma_6 = 3,0$ .

Однак, на відміну від класичного сценарію, ми маємо перехід траєкторії малого еліпса з правої частини фазового простору в ліву частину зі збільшенням  $\sigma_6$  (рис. 7, 8). Цей перехід відбувається, можливо, через появу ще однієї ламінарної фази (див. рис. 8), і ви-

никає процес руху траєкторії по атрактору типу одна з ламінарних фаз–турбулентна фаза–одна із ламінарних фаз. Для підтвердження наших припущень необхідно виконати дослідження Фур'є-спектрів одного з граничних циклів та хаотичного атрактора при  $K = 1,0$  і  $\sigma_6 = 2$ . Зазначимо, що симетричні граничні цикли повинні мати однакові Фур'є-спектри, а для хаотичного атрактора ці окремі гармоніки граничних циклів мають бути зруйновані.

Отже, на підставі наведених результатів з'ясовано, що в мікрокристалах унаслідок невідповідності коефіцієнтів лінійного розширення кристала і підкладки виникають механічні напруження, які змінюють просторову поведінку амплітуди і фази параметра порядку.

Механічні напруження зумовлюють виникнення біфуркацій, що приводять до появи як хвилі суперпозиції хвиль модуляцій, що існують, так і хаотичної структури.

#### СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1. Фазовый переход в сегнетоэлектрических эпитаксиальных тонких пленках по данных тепловых измерений / С. Т. Давидзе, Б. А. Струков, Д. В. Высоцкий [и др.]. // Физика тв. тела. – 2008. – Т. 50, № 12. – С. 2206–2209.
2. Александров К. С. Структурные фазовые переходы в кристаллах (семейство сульфата калия). / К. С. Александров, Б. В. Безносиков. – Новосибирск : ВО Наука, 1993. – 287 с.
3. Изюмов Ю. А. Фазовые переходы и симметрия кристаллов / Ю. А. Изюмов, В. М. Сыромятникова. – М. : Наука, 1984. – 248 с.
4. Ктиторов С. А. Неоднородные состояния в тонких пленках несобственного несоответственного сегнетоэлектрика с инвариантом Лифшица / С. А. Ктиторов, О. С. Погорелова, Е. В. Чарная // Физика тв. тела. – 2009. – Т. 51, № 8. – С. 1480–1482.
5. Ктиторов С. А. Неоднородные состояния тонкопленочного несоответственного сегнетоэлектрика / С. А. Ктиторов, Ф. А. Погорелов, Е. В. Чарная. // Физика тв. тела. – 2003. – Т. 45, №11. – С. 2062–2066.
6. Шелег А. У. Рентгенографические исследования кристалла  $[N(CH_3)_4]_2ZnCl_4$  в области низких температур / А. У. Шелег, А. М. Науковец // Физика тв. тела. – 2004. – Т. 46, № 7. – С. 1280–1282.
7. Карпа І. Вплив механічних та електричних напружень на неспівмірну надструктуру мікрокристалів / І. Карпа, І. Катеринчук, І. Куньо [та ін.] // Зб. тез конференції молодих вчених з фізики напівпровідників “Лашкарівські читання – 2013” з міжнародною участю. – К., 2013. – С. 71–73.
8. Швец А. Ю. Особенности перехода к детерминированному хаосу в неидеальной гидродинамической системе “бак с жидкостью – электродвигатель” / А. Ю. Швец, В. А. Сиренко // Динамические системы. – 2011. – Т. 1 (29), № 1. – С. 113–130.

Стаття: надійшла до редакції 16.10.2013,  
доопрацьована 10.11.2013,  
прийнята до друку 27.11.2013.

**THE MECHANICAL STRESSES INFLUENCE ON INHOMOGENEOUS STATES IN MICROCRYSTALS WITH INCOMMENSURATE SUPERSTRUCTURE****I. Karpa, S. Sveleba, I. Katerynchuk, Ya. Shmygelsky, I. Kunyo, O. Fitsych**

*Ivan Franko National University of Lviv,  
107 Tarnavsky St., UA-79017 Lviv, Ukraine  
[incomlviv@gmail.com](mailto:incomlviv@gmail.com)*

The influence of the thickness of the microcrystals on the spatial heterogeneity of the order parameter is investigated. The heterogeneous structure in a model of Lifshitz invariant, without constant amplitude approximation is investigated. It is shown that the mechanical stresses in the microcrystals resulting from mismatches of coefficients of linear expansion of the crystal and the substrate. The mechanical stresses change the spatial behavior of the amplitude and phase of the order parameter incommensurate superstructure. Also, the mechanical stresses cause the doubling period superstructure (occurrence of bifurcations), which leads to the appearance of wave superposition existing wave modulation and chaotic structure.

*Key words:* incommensurate superstructure, bifurcation, chaotic structure, wave superposition.

**ВЛИЯНИЕ МЕХАНИЧЕСКИХ НАПРЯЖЕНИЙ  
НА НЕОДНОРОДНЫЕ СОСТОЯНИЯ В МИКРОКРИСТАЛЛАХ  
С НЕСОРАЗМЕРНОЙ СВЕРХСТРУКТУРОЙ****И. Карпа, С. Свелеба, И. Катеринчук, Я. Шмигельский, И. Куньо, Е. Фищич**

*Львовский национальный университет имени Ивана Франко,  
ул. Ген. Тарнавского 107, 79017, Львов, Украина,  
[incomlviv@gmail.com](mailto:incomlviv@gmail.com)*

Изучено влияние толщины микрокристаллов на пространственную неоднородность параметра порядка. Исследовано неоднородные структуры для модели с инвариантом Лифшица без использования допущения о постоянстве амплитуды. Показано, что в микрокристаллах вследствие несоответствия коэффициентов линейного расширения кристалла и подложки возникают механические напряжения, которые меняют пространственное поведение амплитуды и фазы параметра порядка несоответственной сверхструктуры. Установлено удвоение периода сверхструктуры (возникновение бифуркаций) вследствие влияния механических напряжений, что приводит к появлению волны суперпозиции существующих волн модуляций и хаотической структуры.

*Ключевые слова:* несоответственная сверхструктура, бифуркации, хаотическая структура, волны суперпозиции.