

УДК 548.0:535

ВПЛИВ МЕХАНІЧНИХ НАПРУЖЕНЬ НА НЕСПІВМІРНУ НАДСТРУКТУРУ ТОНКОШАРОВИХ КРИСТАЛІВ

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

*Львівський національний університет імені Івана Франка,
бул. Ген. Тарнавського, 107, 79017 Львів, Україна
incomlviv@gmail.com*

В роботі проведено дослідження фазових портретів для неспівмірних надструктур, що описуються інваріантом Лівшиця. Побудову фазових портретів досліджувальної системи, виконано в програмному середовищі Python з використання бібліотеки scipy.

Показано, що виникаючі в кристалі механічні напруження внаслідок невідповідності коефіцієнтів лінійного розширення кристала і підкладки зумовлюють відмінний від поверхневої енергії вплив на неспівмірну надструктуру. Під впливом поверхневої енергії проходить не тільки деформація хвилі неспівмірної модуляції, а й обмеження просторової області її існування. Останнє і приводить до зняття вродженості неспівмірної надструктури.

Ключові слова: неспівмірна надструктура, фазовий портрет, поверхнева енергія.

Як відомо [1], зміщення температури фазового переходу (ФП) залежно від товщини плівки може бути обумовлено конкуренцією двох факторів. З одного боку, має місце розмірний ефект, який спостерігався в полікристалічних плівках і приводить до зниження температури ФП неспівмірна–співмірна фаза (T_c) при зменшенні товщини плівок, з іншого боку, повинен проявлятися ефект, викликаний наявністю механічних напружень зумовлених невідповідністю між параметрами елементарних комірок плівки та підкладки, і відмінністю їх коефіцієнтів лінійного розширення. Останній зумовлює підвищення температури ФП при зменшенні товщини кристала.

За таких умов розглянемо вплив механічних напружень на неспівмірну (НС) надструктуру в тонкошаровому кристалі.

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

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

де E_2 — напруженість механічного поля, спряжена із спонтанною деформацією. Введемо безрозмірні змінні $\eta = (r/(2u))^{1/2} R$, $z = (\gamma/r)^{1/2} \xi$. Тоді функціонал прийме вигляд:

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

Варіація функціоналу вільної енергії (1) дає безрозмірні рівняння для амплітудної і фазової функції, разом з граничними умовами:

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

$$\left[\frac{\partial \Psi(\varphi)}{\partial \varphi} + \frac{\partial F}{\partial \varphi'} + \frac{\partial}{\partial \xi} \left(\frac{\partial F}{\partial \varphi'} \right) \right]_{\frac{L}{2}} = 0 \quad \left[\frac{\partial F}{\partial \varphi'} \right]_{\frac{L}{2}} = 0 \quad (2)$$

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

$$\left[\frac{\partial \Psi(R)}{\partial R} + \frac{\partial F}{\partial R'} + \frac{\partial}{\partial \xi} \left(\frac{\partial F}{\partial R'} \right) \right]_{\frac{L}{2}} = 0 \quad \left[\frac{\partial F}{\partial R'} \right]_{\frac{L}{2}} = 0 \quad (3)$$

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

теризує величину ізотропних взаємодій, а ω — величину анізотропних, n — ціле число, що характеризує симетрію потенціалу. $F(R(\xi), R')$ — підінтегральний вираз функціонала

вільної енергії для модульованих структур, причому $R' = \frac{\partial R}{\partial \xi}$, $R'' = \frac{\partial^2 R}{\partial \xi^2}$, $\Psi(R(\frac{L}{2}))$ — за-

дана функція значень параметра порядку на границі $\xi = \frac{L}{2}$.

Розглянемо вирази (2) і (3) за умови ненульового значення параметра анізотропної взаємодії і механічних деформацій σ_6 , що виникає в кристалі внаслідок зміни розмірів кристала вздовж напрямку існування в кристалі НС надструктури.

Граничними умовами для амплітудної функції за умови $R'' \neq 0$ та при умові $\xi \geq 0$

$$\text{приймуть вигляд: } \left[-\frac{\alpha R}{r} + \left(2 + \frac{6\beta r}{\gamma} (\varphi')^2 \right) R' \right]_{\frac{L}{2}} = 0, \quad [R'' - R(\varphi')^2]_{\frac{L}{2}} = 0$$

Згідно виразу (2) параметр K , що характеризує анізотропну взаємодію, залежить від величини n . За умови, що величина коефіцієнтів розкладу термодинамічного потенціалу менше за одиницю, то з ростом n параметр K нелінійно буде зменшуватись. Це знаходить добру кореляцію із експериментальними дослідженнями метастабільних станів НС надструктури. А саме чим більше значення n тим менший температурний інтервал існування метастабільних станів.

В праці [3] було розглянуто фазові портрети при сталих значеннях T ($T = 1.36$) і K ($K = 1.0$) при різних значеннях n . Парні значення n характеризують сегнетоелектричну

природу НС надструктури, а непарні - сегнетоеластичну її природу. Тобто при парних значеннях n вторинним параметром порядку є спонтанна поляризація яка є просторово промодульована в НС фазі. За умови коли n є непарним числом вторинним параметром порядку виступає спонтанна деформація [4]. В праці [5] було встановлено, що як для парних так і для непарних значень n , за умови збільшення його значення простежується зменшення кількості біфуркацій та перехід до атрактора який набуває вигляду типу шлейфу. Такий атрактор характерний для НС надструктур які перебувають в синусоїдальному режимі НС модуляції.

Відомо, що в тонкошарових кристалах внаслідок невідповідності коефіцієнтів лінійного розширення підкладки і кристала, а також їх параметрів елементарної комірки, виникають механічні напруження невідповідності, зумовлюючи деформацію хвилі надструктури – хибний розмірний ефект. Тому в даній роботі проведено дослідження впливу механічних напружень на НС надструктуру тонкошарових кристалів. На початку розглянемо вплив механічних напружень на НС надструктуру сегнетоелектричних та сегнетоеластичних кристалів (тобто вплив механічних напружень на НС при різних значеннях n).

Побудова фазових портретів була здійснена для кристалів групи A_2BX_4 , зокрема для сімейства кристалів $[N(CH_3)_4]_2MeCl_4$, для яких спонтанна поляризація, є вторинним параметром поряд, і виникає при парних значеннях n .

З використання бібліотеки `scipy` в програмному середовищі Python було здійснено побудову фазових портретів нелінійних динамічних систем. В даній бібліотеці клас `scipy.integrate.ode(f, jac=None)` є загальним класом інтерфейсу до числових інтеграторів. Даний клас вирішує систему рівнянь $(y'(t) = f(t,y))$ з $jac = df/dy$. З допомогою методу `set_integrator` вибирався інтегратор "vode", який є звичайний розв'язувачем диференціального рівняння, з впровадженням фіксованого-провідного коефіцієнта. В методі `set_integrator` класу `ode` інтегратор приймає наступні параметри:

- `atol`: плаваюча або визначена точність (в даній роботі вибиралась рівною `atol=1e-12`)
- `rtol`: відносний допустимий параметр (`rtol = 0`);
- метод: "adams" або "bdf". В розрахунку використовувався розв'язувач як "Adams" (для не жорстких систем) так і "BDF" (для жорстких систем);
- `with_jacobian`: bool Цей параметр вводився, коли не розглядалась функція якобіана і не вказувалося, що якобіан згруповано.

Параметр стійкості НС надструктури $K = c_0$, параметр анізотропної взаємодії $T = c_1$, а $n = c_2$. Кількість розрахованих точок вибиралась $200 \div 10000$ з кроком 0.0004.

На рис. 1 наведені розраховані фазові портрети при $n = 4$. Збільшення величини механічного поля супроводжується зменшенням кількості біфуркацій, аж до процесу блокування появи НС надструктури (рис. 1, *в, з*). Аналогічна картина спостерігається і при $n = 6$ (рис. 2). Хоча при малих значеннях напруженості механічного поля простежується збільшення кількості біфуркацій внаслідок деформації надструктури, але в подальшому проходить процес блокування появи НС модуляції.

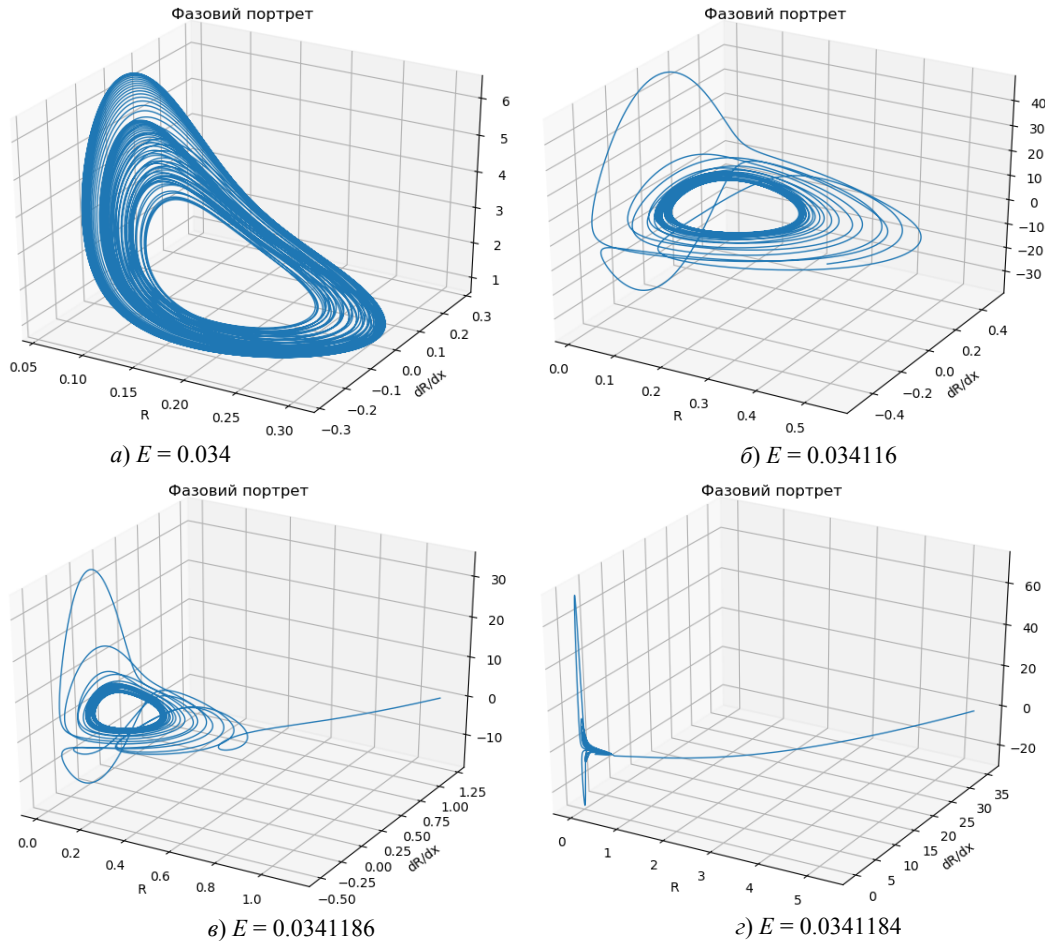


Рис.1. Фазовий портрет системи в координатах $R, dR/dx, d\phi/dx$ за умови: $R_0 = 0.3; R' = 0; \phi_0 = 0; \phi' = 0.75; T = 1.0; K = 1.1; n = 4$, при різних значеннях напруження механічного поля E у зведених одиницях.

Кардинально інша простежується картина коли n є непарним. Це і не дивно бо за непарного значення n в розглянутому сімействі кристалів виникає НС надструктура яка характеризується просторовою модуляцією повороту тетраедричних груп (наприклад в кристалі $[N(CH_3)_4]_2CuCl_4$). При малих значеннях напруженості механічного поля простежується деформація НС надструктури, що зумовлює збільшенню кількості спостережуваних біфуркацій.

Подальше збільшення величини напруженості механічного поля, на відміну від парних значень n , приводить до зменшення кількості спостережувальних біфуркацій, а отже до зняття виродженості системи (рис.3, з).

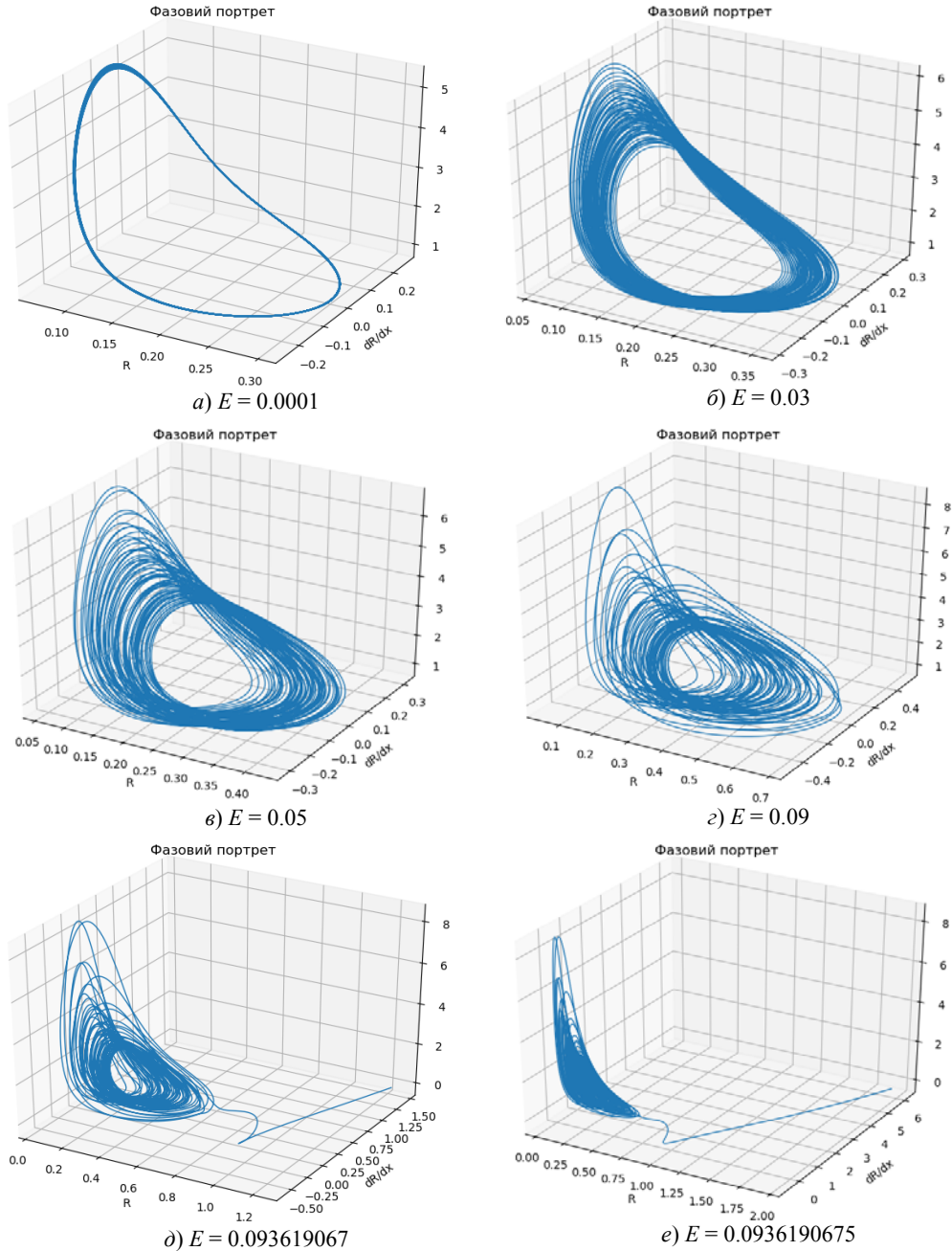


Рис. 2. Фазовий портрет системи в координатах R , dR/dx , $d\phi/dx$ за умови: $R_0 = 0.3; R' = 0$; $\phi_0 = 0$; $\phi' = 0.75$; $T = 1.0$; $K = 1.1$; $n = 6$, при різних значеннях напруження механічного поля E у зведених одиницях.

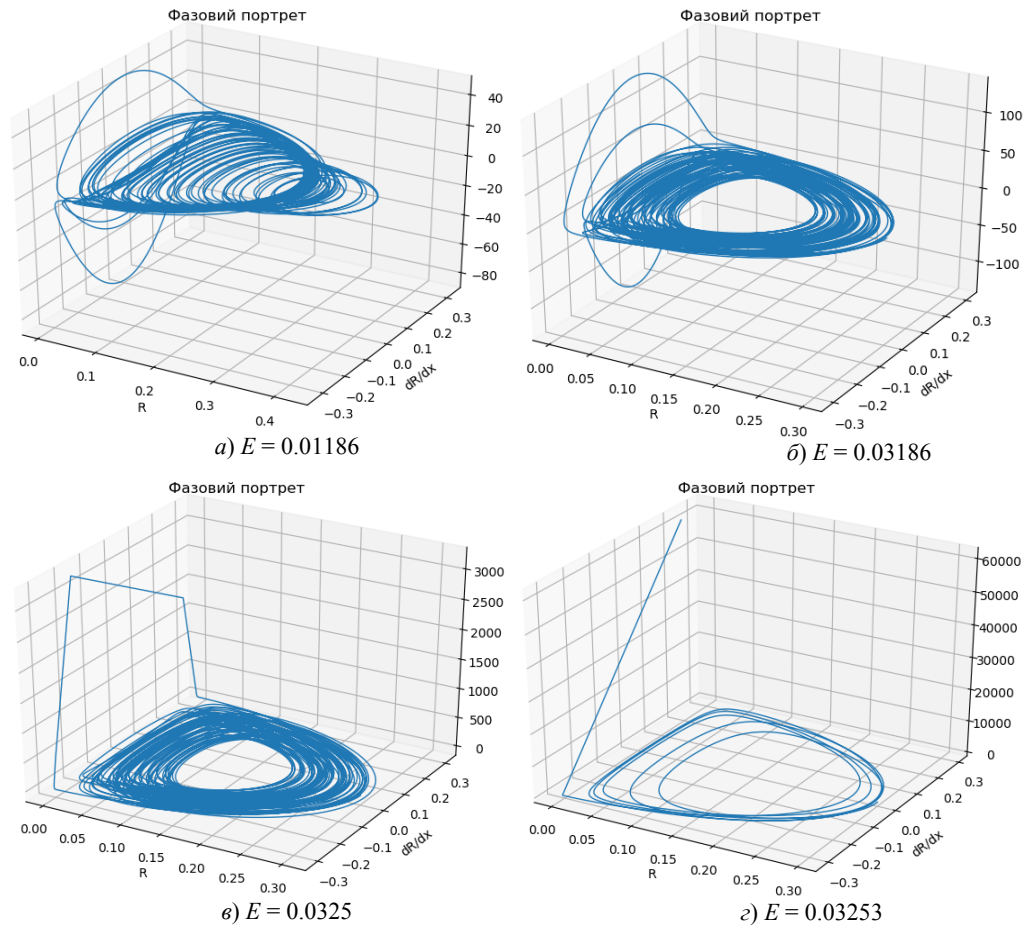


Рис.3. Фазовий портрет системи в координатах R , dR/dx , $d\phi/dx$ за умови: $R_0 = 0,3; R' = 0$; $\phi_0 = 0$; $\phi' = 0,75$; $T = 1,0$; $K = 1,1$; $n = 3$, при різних значеннях напруження механічного поля E у зведених одиницях.

Аналогічна картина простежується і при $n = 5$. Отже коли модуляція НС надструктури описується поворотом тетраедричних груп, то дія механічного поля спричиняє до виникнення співмірної довгоперіодичної фази шляхом зняття виродженості системи.

Отже підсумовуючи вище сказане в тонкошаровому кристалі внаслідок невідповідності коефіцієнтів лінійного розширення кристала і підкладки, в кристалі будуть виникати механічні напруження які можуть приводити до деформації надструктури, блокування її появи, а також до появи співмірних довгоперіодичних фаз. Тому розглянемо одночасно вплив як поверхневої так і механічної енергії на НС надструктуру для сегнетоелектрика ($n = 4$) та сегнетоеластика ($n = 3$).

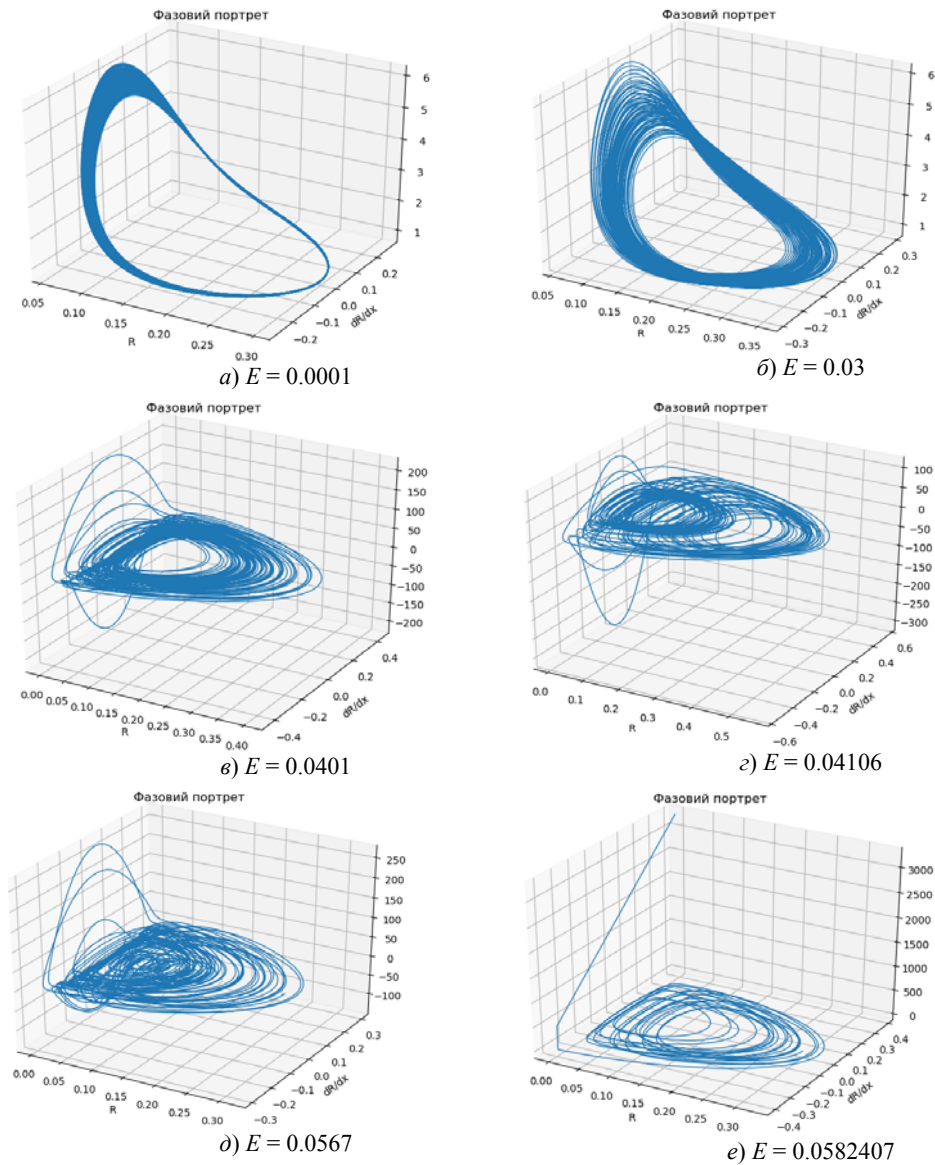


Рис.4. Фазовий портрет системи в координатах R , dR/dx , $d\phi/dx$ за умови: $R_0 = 0.3$; $R' = 0$; $\phi_0 = 0$; $\phi' = 0.75$; $T = 1.0$; $K = 1.1$; $n = 5$, при різних значеннях напруження механічного поля E у зведених одиницях.

Виходячи із досліджень впливу поверхневої енергії на НС надструктуру, збільшення її вкладу у вільну енергію тонкошарового кристала супроводжується зменшенням кількості біфуркацій НС надструктури. Зменшення кількості біфуркацій системи засвідчує про перехід системи до стаціонарного стану. Цей стан характеризується складним атрактором, який відповідає двом взаємно симетричним атракторам.

За умови коли поверхнева енергія стає співмірною з енергією неспівмірної надструктури, проведемо дослідження впливу механічного напруження на НС надструктуру. При малих значеннях механічних напружень спостерігається деформація НС надструктури, яка приводить до локалізації хвильового вектора неспівмірності на співмірних значеннях вищого порядку. На фазовому портреті, цей ефект проявляється на зменшенні кількості біфуркацій, та скупчення атракторів біля стаціонарних розв'язків (рис. 5, б та рис. 6, б). Подальше збільшення величини механічних напруженості зумовлює появу хаосу (рис. 5, в, рис. 6, з) та блокування НС модуляції (рис. 5, г, рис. 6, е). Вище наведена картина впливу механічного напруження на НС надструктуру характерна для кристалів в яких параметром порядку виступає як спонтанна поляризація так і спонтанна деформація. Також слід зазначити що зміна числа n , що характеризує симетрію потенціалу не спричиняла зміну загальної картини впливу механічних напружень на НС надструктуру.

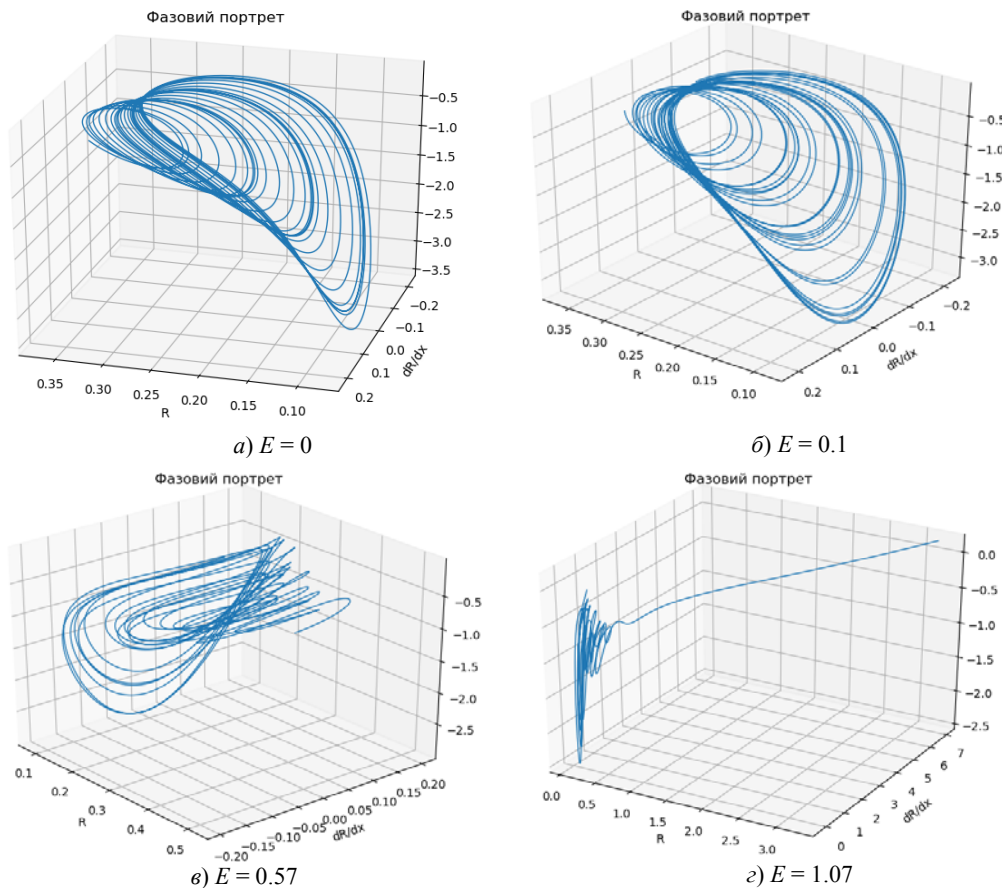


Рис. 5. Фазовий портрет системи в координатах R , dR/dx , $d\phi/dx$ за умови: $R_0 = 0.3$; $R' = 0$; $\phi_0 = 0$; $\phi' = 0.75$; $T = 0.5$; $K = 0.05$; $n = 3$; та поверхневої енергії $E_1 = 500000$ при різних значеннях напруження механічного поля E у зведених одиницях.

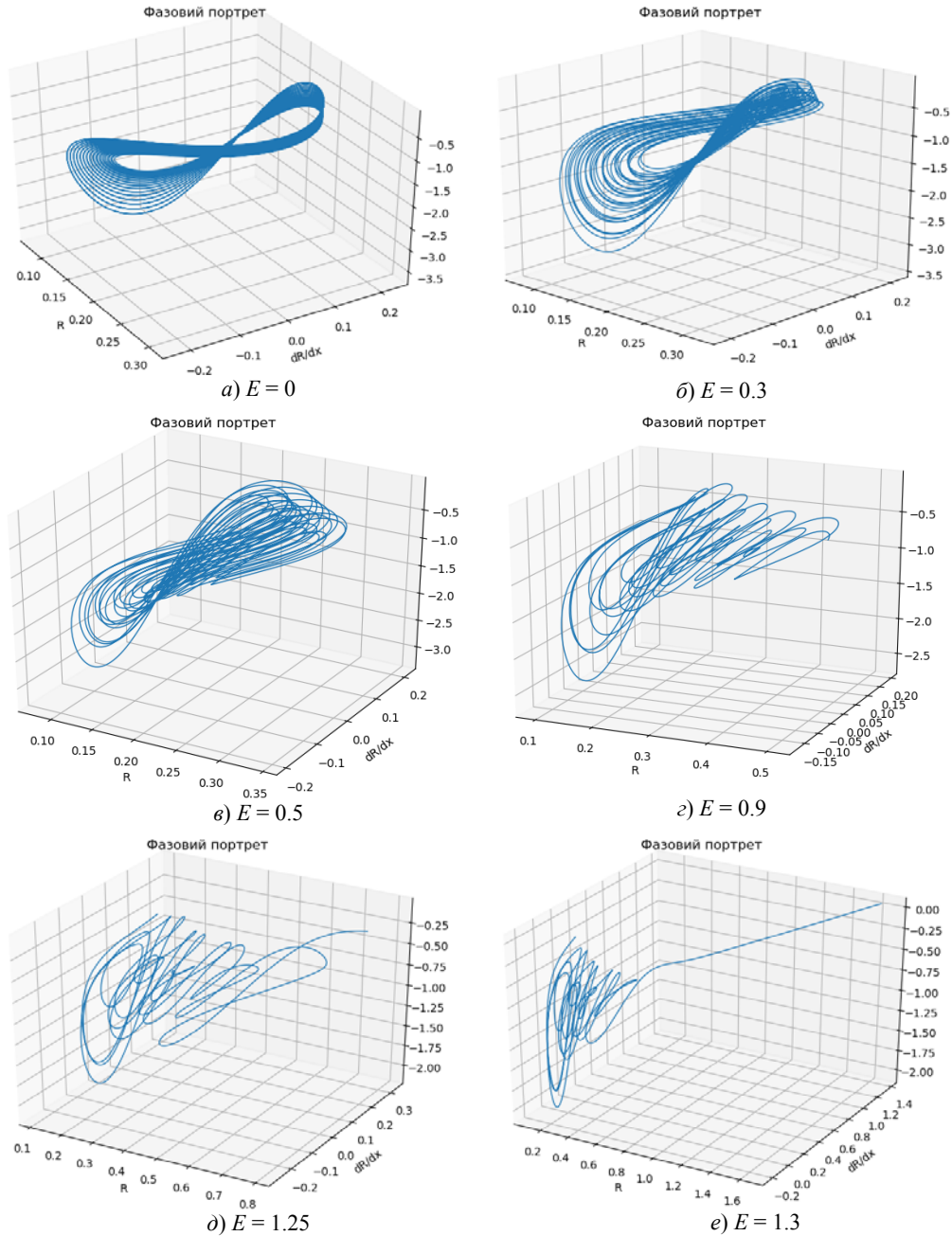


Рис. 6. Фазовий портрет системи в координатах R , dR/dx , $d\varphi/dx$ за умови: $R_0 = 0.3$; $R' = 0$; $\varphi_0 = 0$; $\varphi' = 0.75$; $T = 0.5$; $K = 0.05$; $n = 4$; та поверхневої енергії $E_1 = 500000$ при різних значеннях

напруження механічного поля E у зведених одиницях.

Отже механічне поле, на відміну від поверхневої енергії приводить до блокування появи НС модуляції.

Як поверхнева так і механічна енергія спричиняють деформацію тетраедричних груп ($MeCl_4$, де $Me = Cu; Zn; Co; Mn; Fe$), зумовлюючи тим самим деформацію НС надструктури. На нашу думку відмінність впливу поверхневої енергії і енергії механічного поля на НС надструктуру зумовлена різним механізмом впливу їх на НС надструктуру. Як і поверхнева енергія так і механічне поле на початку спричиняють однаковий вплив, це зменшення кількості біфуркацій. Тобто зменшення виродженості системи. В подальшому їх вплив є відмінний, а саме поверхнева енергія спричиняє до подальшого знімання виродженості системи [6], а механічне поле провидить до хаосу і до зникнення НС надструктури. Прикладене до кристалу механічне поле спричиняє практично рівномірний розподіл механічних деформацій по всьому зразку кристала. Як відомо [7] механічна деформація НС надструктури зумовлює локалізацію НС надструктури на співмірних значеннях вищого порядку, і за цих умов НС фазу можна розглядати як набір довгоперіодичних співмірних фаз. Подальша деформація надструктури приводить до хаотичного розподілу густини солітонів по зразку, аж до їх зникнення.

У фізиці кристалів поверхню розглядають не як геометричну площину, а як поверхневу фазу, фізико-хімічні властивості якої відмінні від об'ємної частини кристала. Така поверхня (розвинена поверхня) впливає на граткові та електронні підсистеми часток. Відомо, що товщина поверхневого дефектного шару в напрямі осі модуляції для кристалів з НС фазою становить, щонайменше, порядку довжини хвилі НС модуляції. Припускаючи, що в при поверхневому шарі поверхнева енергія є більшою за енергію НС надструктури, що спричиняє відсутність її в при поверхневому шарі, та зародження останньої при переході в об'ємну частину кристала. За умови зменшенням лінійних розмірів кристала вплив поверхневого дефектного шару зростатиме внаслідок зменшення об'ємної частини кристала.

Коли енергія НС надструктури стає рівною поверхневій енергії в тонкошаровому (або мікророзмірному) кристалі спостерігається перехід із неоднорідного стану в однорідний.

Відомо [8], що однією з причин зміни режиму НС надструктури (а саме перехід від синусоїдального режиму до солітонного) є існування НС надструктури в обмеженому за розмірами кристала. Тому вплив поверхневої енергії на НС надструктуру в обмеженому за розміром кристала (коли величина поверхневої енергії буде співмірна з енергією НС надструктури) зменшує просторову область її існування, зумовлюючи тим самим і зменшення кількості існуючих гармонік коливань надструктури. Останнє і є основною ознакою відмінності впливу поверхневої енергії на НС структуру, по відношенню до інших зовнішніх чинників. В підтвердження наших міркувань необхідно провести дослідження впливу просторово неоднорідних деформацій на НС структуру.

СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1. *Ктиторов С. А.* Неоднородные состояния тонкопленочного несоизмерного сегнетоэлектрика / С. А. Ктиторов, О. С. Погорелова, Е. В. Чарная. // ФТТ. – 2003. – Т. 45. – № 11. – С. 2062–2066.
2. *Изюмов Ю. А.* Фазовые переходы и симметрия кристаллов / Ю. А. Изюмов, М. Т. Сыромятников. – Наука, М. – 1984. – 247с.
3. *Куньо І. М.* Неоднорідні стани в тонкошарових кристалах з неспівмірною надструктурою / І. М. Куньо, С. А. Свелеба, І. В. Карпа, І. М. Катеринчук // J.N.E.P. - 2018 – Т. 10. - № 2. - 02026(6сс).
4. <http://www.disslib.org/prostorovo-modulovani-stany-v-dielektrychnykh-krystalakh-z-nespivmirnoju-fazoju.html>
5. Properties of anisotropic interaction of the incommensurate superstructure as described by Dziloshinsky's invariant / S. Sveleba, I. Katerynychuk, I. Kunyo, I. Karpa // Proceeding of the Xth International Scientific and Practical Conference “Electronics and Information Technologies” (ELIT-2018), Lviv-Karpaty village, August 30 – September 2, 2018. – Lviv: Ivan Franko National University of Lviv, 2018. – A159.
6. Multi-steps methods for Calculating the phase portrait of the incommensurate superstructure with the Lifshitz's invariant / S. Sveleba, I. Katerynychuk, I. Kunyo, I. Karpa // Proceeding of the Xth International Scientific and Practical Conference “Electronics and Information Technologies” (ELIT-2018), Lviv-Karpaty village, August 30 – September 2, 2018. – Lviv: Ivan Franko National University of Lviv, 2018. – A155.
7. *Карпа І.* Вплив механічних напружень на неоднорідні стани в мікрокристалах з неспівмірною надструктурою / І. Карпа, С. Свелеба, І. Катеринчук, [та ін.] // Електроніка та інформаційні технології. - 2014. - Вип. 4. - С. 103 - 110.
8. Experimental studies of structurally incommensurate crystal phases / H. Z. Cummins // Phys. Rep. – 1990. - Vol. 185. - No 5 - 6. – P. 211 - 409.

THE INFLUENCE OF MECHANICAL STRESSES ON INCOMMENSURATE SUPERSTRUCTURES OF THIN-LAYER CRYSTALS

S. Sveleba, I. Katerynychuk, I. Kuno, I. Karpa, Ya. Shmygelsky

*Ivan Franko National University of Lviv,
107 Tarnavsky St., UA-79017 Lviv, Ukraine
incomlviv@gmail.com*

The study of the influence of mechanical stresses on the incommensurate (IC) superstructure of fine-layer ferroelectric and ferroelastic crystals was performed

Phase portraits for crystals $[N(CH_3)_4]_2MeCl_4$ of the group A_2BX_4 , with even n were constructed. If the symmetry of a potential energy is described by an even number n , then this crystal has a spontaneous polarization.

The construction of phase portraits was carried out in the Python software environment using the *scipy* library.

It was established that mechanical stresses lead to the deformation of the superstructure, the blocking of its appearance, and the appearance of commensurate long-periodic phases.

Simultaneous influence of both superficial and mechanical energy on the IC of the superstructure for ferroelectric ($n = 4$) and ferroelastic ($n = 3$) was considered. It arises if the value of the surface energy is commensurate with the energy of the incommensurate superstructure. Small values of mechanical stress lead to the deformation of the IC superstructure, which leads to the localization of the wave vector of the incommensurability on the higher order commensurate values. Further increase in the magnitude of mechanical stress leads to the appearance of chaos and blocking the IC modulation. Such an effect of the mechanical stress on the superconducting state is characteristic of both ferroelectric and ferroelastic crystals.

In the work it was assumed that in the near-surface layer, the surface energy is greater than the energy of the incommensurate superstructure, which causes its absence in the near-surface layer, and the origin of the latter when it passes into the bulk part of the crystal. When the linear dimensions of the crystal are reduced, the effect of the surface defective layer will increase as a result of the reduction of the bulk part of the crystal. When the energy of an incommensurate superstructure becomes equal to the surface energy in a thin-layer (or micro-sized) crystal, the transition from the inhomogeneous state to a homogeneous state was observed.

It was established that the influence of surface energy on an incommensurate superstructure in a limited-sized crystal reduces the spatial region of its existence, and also was reducing the number of existing harmonics of oscillations of the superstructure. Consequently, this is the main feature of the difference in the influence of surface energy on the IC structure, in relation to other external factors.

Key words: incommensurate superstructures, phase portraits, surface energy.

*Стаття: надійшла до редакції 17.10.2018,
доопрацьована 19.10.2018,
прийнята до друку 25.10.2018.*