МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
ЛЬВІВСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
ІМЕНІ ІВАНА ФРАНКА

Карпа Іван Васильович

УДК 537.94; 548.0.535

РОЗМІРНІ ЕФЕКТИ В ДІЕЛЕКТРИЧНИХ КРИСТАЛАХ $[N(CH_3)_4]_2Me Cl_4$ (*Me* = Cu, Zn, Co) З НЕСПІВМІРНОЮ ФАЗОЮ

01.04.10 – фізика напівпровідників і діелектриків

АВТОРЕФЕРАТ

дисертації на здобуття наукового ступеня

кандидата фізико-математичних наук

ЛЬВІВ – 2017

Дисертацією є рукопис

Робота виконана на кафедрі оптоелектроніки та інформаційних технологій Львівського національного університету імені Івана Франка

Науковий керівник доктор фізико-математичних наук,
старший науковий співробітник
Свелеба Сергій Андрійович,
професор кафедри оптоелектроніки
та інформаційних технологій
Львівського національного університету
імені Івана Франка

Офіційні опоненти доктор фізико-математичних наук, професор
Трубіцин Михайло Павлович,
завідувач кафедри фізики твердого тіла
та оптоелектроніки Дніпропетровського
національного університету імені Олеся Гончара

доктор фізико-математичних наук, професор
Сливка Олександр Георгійович,
перший проректор Ужгородського
національного університету

Захист дисертації відбудеться “7” червня 2017 р. о 15 год. 00 хв. на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 35.051.09 у Львівському національному університеті імені Івана Франка за адресою: 79005, м. Львів, вул. Кирила і Мефодія, 8, фізичний факультет, Велика фізична аудиторія.

З дисертацією можна ознайомитись у бібліотеці Львівського національного університету імені Івана Франка за адресою: 79005, Україна, м. Львів, вул. Драгоманова, 5.

Автореферат розісланий “____” травня 2017 р.

Вчений секретар
спеціалізованої вченої ради,
доктор фізико-математичних наук, доцент А. А. Ровенчак

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність теми. Дослідження розмірних ефектів у сегнетоелектриках викликає інтерес з огляду на різноманітні можливості використання сегнетоелектричних нанорозмірних пристроїв. Залежність фізичних властивостей тонких плівок від їхньої товщини можна пояснити впливом двох чинників: вплив поверхневої енергії на енергію об'ємної частини кристала (розмірний ефект) і механічними напруженнями, що існують у мікроплівці. Важливим чинником, що впливає на термодинамічні властивості тонких плівок, є обов'язкова наявність досить масивної підкладки, що зумовлює двовимірні механічні деформації неузгодженостей в інтерфейсі кристал (плівка)-підкладка.

Останніми десятиріччями сформувався новий науковий напрям, пов'язаний з вивченням речовин із періодичною модульованою структурою, у тому числі з малими просторовими періодами модуляції, наприклад, співмірними довжині світлових хвиль або й нанометрів. Зазначимо, що донедавна два напрями – фізика анізотропних матеріалів і фізика надструктур – переважно розвивалися окремо. Поєднання обох напрямів з урахуванням явищ просторової дисперсії в анізотропних модульованих кристалах за умови співмірності розміру кристала довжині хвилі просторової модуляції є актуальним для фізики напівпровідників та діелектриків.

Розгляд модульованих структур в обмежених за розміром зразках, природно, потребує відмови від наближення постійної амплітуди параметра порядку, оскільки неможливо в загальному випадку задовольнити граничні умови. Тому необхідно розглядати систему рівнянь для амплітудної і фазової функції, хоча б у наближенні повільно змінних амплітуд. С. Ктіторов зі співавторами розглянув вплив лінійних розмірів плівки на температуру фазового переходу (ФП) в неспівмірну (НС) фазу, визначив закономірності впливу граничних умов на неоднорідний стан НС фази сегнетоелектрика [С.А. Ктиторов, Ф.А. Погорелов, Е.В. Чарная // ФТТ. 2009. Т. 51, вып. 8. С. 1480]. Залежність анізотропної взаємодії, описуваної інваріантом Дзялошинського, від граничних умов виражається в хаотизації напрямів стрибків модуляції амплітуди в амплітудній функції. Отже, один з найбільш перспективних напрямів, пов'язаний з дослідженням кристалічних систем – системи з модульованою надструктурою із періодом, що значно перевищує характерні розміри кристалічної комірки.

Ефекти, які притаманні НС надструктурі, пояснюють динамікою солітонів, зокрема, процесами їхнього зародження й анігіляції. Завдяки процесам нуклеації солітонів кристалічна структура проходить проміжні метастабільні стани, які відрізняються між собою густиною солітонів. Такі стани можна вважати сукупністю фрагментів співмірних структур з різними періодами. Скінченні розміри кристала змінюють мікроструктуру основного стану кристала і характер спектра коливань модульованої надструктури. Якісна картина цього процесу полягає в тому, що у НС фазі під впливом скінченності розмірів кристала виникає деформація НС структури, яка зумовлює розбиття системи на

домени, у яких НС структура практично співмірна з вихідною ґраткою та розділена порівняно вузькими доменними стінками – солітонами. Тобто в солітонному режимі НС фазу розглядають як послідовність співмірних довгоперіодичних фаз. У кристалі з обмеженими розмірами кількість таких фаз повинна бути скінченною.

Актуальність цього дослідження полягає в тому, що сполуки $[N(CH_3)_4]_2MeCl_4$ викликають інтерес як з погляду фундаментальної науки, так і в практичному аспекті. Одночасна наявність органічного і неорганічного компонентів у структурі кристала зумовлює комплекс властивостей, характерних для органічних та неорганічних речовин. За природою ці кристали є композитами на молекулярному рівні, інтегруючи корисні властивості органічного і неорганічного компонентів у межах одного кристала. Зміна їхніх лінійних розмірів і умов одержання дає змогу змінювати властивості кристалів, відкриваючи спосіб цілеспрямованого синтезу сполук із заздалегідь заданими властивостями.

Характерною рисою кристалів цього типу є наявність у них послідовності ФП, що зумовлені просторовим розпорядкуванням фрагментів структури, за умови зміни температури. Тому з’ясування природи і механізму послідовностей ФП залежно від лінійних розмірів кристала зробить внесок у розвиток теорії ФП і дасть змогу екстраполювати результати даних досліджень на інші аналогічні групи кристалів.

У нанорозмірних об’єктах найяскравіше виявляються всі особливості поверхневих станів, оскільки в таких системах частка поверхневих атомів може досягати декількох десятків відсотків від загальної кількості. Окрім того, розвинена поверхня впливає на ґратку та електронну підсистему частинок, сильно змінюючи спектри різних елементарних збуджень, чутливих до зміни симетрії і граничних умов. Очевидно, що для нанокристалів закономірно очікувати різкого зростання частки саме поверхневої енергії в повному термодинамічному потенціалі системи.

Сьогодні дослідження впливу поверхні на фізичні властивості кристалів привертає значну увагу експериментаторів. Пов’язано це як з важливістю розуміння властивостей поверхні, так і з необхідністю експериментального вивчення впливу такого “дефекту”, як поверхня, на фізичні властивості поверхневого та приповерхневого шару кристала. Особливий інтерес становлять процеси на поверхні, що супроводжують такі фундаментальні явища в об’ємі кристала, як ФП.

У фізиці кристалів поверхню трактують як двовимірний дефект, зокрема, як особливий стан кристала, кристалографія й енергетична структура якого відрізняється від об’ємної частини кристала. Обрив хімічних зв’язків на поверхні спричиняє зміни координаційної сфери поверхневих атомів. Порушена структура поверхні не може стрибком перейти до впорядкованої структури об’ємної частини кристала, тому існує деяка перехідна просторова область. Отже, поверхню треба розглядати не як геометричну площину, а як поверхневу фазу, фізико-хімічні властивості якої відмінні від об’ємної частини кристала.

Така поверхня (розвинена поверхня) впливає на ґраткові 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. За умови зменшенням лінійних розмірів кристала вплив поверхневого дефектного шару зростатиме внаслідок зменшення товщини об'ємної частини кристала.

Оскільки період модульованої надструктури в НС фазі є порядку 100 елементарних комірок, тобто 1500–800 Å, то в кристалах з НС надструктурою за умови зменшення лінійних розмірів треба очікувати розмірні ефекти, пов'язані з співмірністю розміру кристала періодові надструктури та розмірам елементарної комірки (15–9 Å). Анізотропія фізичних властивостей, зумовлена існуванням в одному кристалофізичному напрямі НС модуляції, а в іншому – просторової модуляції спонтанної поляризації, відіграватиме ключову роль у мезомеханіці поверхневого шару.

Органо-неорганічні кристали, що належать до ряду A_2BX_4 з органічним катіоном $N(CH_3)_4$ і аніонами галогенідів перехідних металів BX_4, де B = Co, Cu, Mn, Zn; X = Cl, Br, сьогодні достатньо добре досліджені. Оскільки наявність послідовності ФП за умови зміни температури в цих кристалах зумовлена, головно, розупорядкуванням органічних катіонів, то дослідження впливу зміни лінійних розмірів кристала на це розупорядкування становить значний інтерес. Вирощування нових мікро- та нанокристалів, дослідження їхніх фізичних властивостей, з'ясування особливостей у властивостях вирощених кристалів порівняно з відомими дасть змогу виявити зв'язок між сполукою, структурою і властивостями. Це допоможе прогнозувати способи пошуку нових мікро- та нанокристалів із заданими властивостями, у тому числі сегнетоелектричними.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами. Робота виконана в лабораторії складних систем кафедри оптоелектроніки та інформаційних технологій Львівського національного університету імені Івана Франка в рамках робіт за проектами Co-107Ф "Еволюція модульованої структури у фероїках і споріднених матеріалах" (номер держреєстрації 0107U002057), Co-70Ф "Просторово-модульовані стани у фероїках" (номер держреєстрації 0104U002133), і M/116-2007 "Динаміка модульованої структури в діелектричних кристалах в умовах сильного пінінгу" (номер держреєстрації 0107U009709), "Багатохвильовий стан модульованої надструктури діелектричних кристалів" (номер держреєстрації 0110U001377), "Розмірні ефекти в кристалах з просторово модульованою наноперіодичністю" (номер держреєстрації 0113U005357).

Мета і завдання дослідження. Метою дисертаційної роботи є визначення закономірностей впливу лінійних розмірів мікрокристала на його фазовий стан.

Мета дослідження передбачає виконання таких завдань:

- розробити методи одержання монокристалів з лінійними розмірами порядку 1–10 мкм та дослідити їхні оптичні властивості;

- дослідити вплив лінійних розмірів (1 мм – 1 мкм) кристалів $[N(CH_3)_4]_2MeCl_4$ на температуру ФП, температурні інтервали існування НС та сегнетоелектричної фази;
- з'ясувати закономірності температурної залежності оптичних властивостей монокристалів за умови співмірності лінійних розмірів кристала та розмірів періоду надструктури;
- дослідити фазові d_i, T- та V, T-діаграми стану кристалів $[N(CH_3)_4]_2MeCl_4$;
- вивчити вплив лінійних розмірів мікрокристала $[N(CH_3)_4]_2MeCl_4$ (Me = Cu, Zn, Co) на динаміку модульованої надструктури.

Об'єкт дослідження – розмірні ефекти в тонкошарових сегнетоелектричних кристалах з просторовою неоднорідністю.

Предмет дослідження – мікрокристали $[N(CH_3)_4]_2MeCl_4$ (Me = Cu, Co, Zn), які мають модульовану наноперіодичну надструктуру.

Методи дослідження. Досягнення поставленої мети забезпечено використанням прецизійних, апробованих методик дослідження приросту оптичного двозаломлення методом Сенармона та повороту оптичної індикатриси, спектрів поглинання і температурного відпалу. Аналіз отриманих даних виконано на основі феноменологічної теорії з використанням числових методів та за допомогою стандартних комп'ютерних програм.

Наукова новизна отриманих результатів. У дисертаційній роботі вперше:

- оптичними методами в кристалах з НС фазою виявлено розмірні ефекти, зумовлені співмірністю одного з лінійних розмірів кристала з періодом надструктури;
- з'ясовано, що зменшення лінійних розмірів мікрокристалів $[N(CH_3)_4]_2MeCl_4$ (Me = Cu, Zn, Co, Mn) супроводжується як підвищенням температур ФП унаслідок появи механічних напружень, так і їхнім зниженням завдяки розмірному ефекту;
- експериментально показано, що зі зменшенням товщини кристала в напрямі, що збігається з віссю НС модуляції, відбувається зміна не лише періоду НС модуляції, а й величини амплітуди параметра порядку;
- у кристалах $[N(CH_3)_4]_2MeCl_4$, що мають НС фазу, виявлено ефект проковзування фази, зумовлений деформацією НС надструктури.

Практичне значення одержаних результатів. Практична значимість результатів досліджень полягає в тому, що ці кристали можна використати як чутливі елементи датчиків іонізуючого випромінювання, вони мають перспективи застосувань у мікроелектроніці. Виявлені особливості фізичних властивостей кристалічних структур з надструктурою відкривають нові можливості їхнього практичного застосування у поліфункціональних приладах оптоелектроніки, зокрема, як високочутливих датчиків стану (тиску, температури, радіаційного забруднення) навколишнього середовища та для створення дифракційних ґраток з керованим періодом.

Результати роботи використовуватимуть у ході оновлення курсів “Оптоелектроніка”, “Оптичні методи запису та обробки інформації”, “Розпізнавання образів”, “Інтелектуальні сенсори та системи”, та оновлення відповідних лабораторних практикумів для студентів спеціальностей “Комп’ютерні науки та інформаційні технології” і “Мікро- та наносистемна техніка”.

Особистий внесок здобувача. Завдання дисертаційної роботи сформоване за участю дисертанта. Спільно з проф. С. Свелебою та доц. І. Катеринчуком отримано кристали $[N(CH_3)_4]_2MeCl_4$ (*Me* = Cu, Zn, Co, Mn) з водних розчинів. Більшу частину температурних досліджень оптичного двозаломлення, повороту оптичної індикатриси, залишкової інтенсивності, спектральних характеристик у досліджуваних кристалах виконано самостійно, отримані результати представлені та опубліковані у співавторстві [1–28]. Разом із проф. С. Свелебою проведено феноменологічний опис та числовим методом виконано розрахунки просторової зміни фази й амплітуди параметра порядку. Автор брав активну участь в обговоренні та інтерпретації експериментальних результатів, а також у написанні наукових статей та доповідей на всеукраїнські й міжнародні конференції. За сукупністю експериментальних даних про розмірні ефекти в досліджуваних кристалах автор вивів загальні закономірності зміни температур ФП від лінійних розмірів кристала і прояву розмірних ефектів у фізичних властивостях кристалів з НС надструктурою.

У спільних публікаціях, що відображають головні результати дисертації, внесок автора переважає і полягає в наступному:

- для статей [1, 7, 8, 10, 11, 12] – у формулюванні завдання; проведенні експерименту; аналізі та інтерпретації отриманих результатів; написанні статей;
- для статей [2, 3, 4, 5, 6, 9] – у формулюванні завдання; проведенні експерименту за участю співавторів; аналізі та інтерпретації отриманих результатів; участі у написанні статей;
- для праць [13, 15, 16, 22] – у формулюванні завдання; проведенні експерименту; аналізі, інтерпретації, представленні отриманих результатів; написанні праць;
- для праць [18, 19, 20, 21, 24, 25, 26, 27, 28] – у формулюванні завдання; проведенні експерименту за участю співавторів; аналізі та інтерпретації отриманих результатів; у написанні праць;
- для праць [14 ,17, 23] – у формулюванні завдання; проведенні експерименту за участю співавторів; аналізі отриманих результатів.

Апробація результатів дисертації. Результати досліджень, викладені в дисертації, виголошено на Міжнародній конференції студентів та молодих науковців з теоретичної та експериментальної фізики ЕВРИКА-2009, 2011 (Львів, Україна, 2009, 2011); XVI, XVIII, XX International Seminar on Physics and Chemistry of Solid (Lviv, Ukraine, 2010, 2012, 2015); XVII International Seminar on Physics and Chemistry of Solid (Kharkov, Ukraine, 2011); IV-й Українській науковій конференції з фізики напівпровідників. (2009, Запоріжжя, Україна); III-й Міжнародній конференції “Фізичні методи в екології, біології та медицині”

(2010, Львів – Шацьк, Україна); Relaxed, nonlinear and acoustic optical processes; materials – growth and optical properties. (2010, Lutsk – Shatsk Lakes, Ukraine); VII-й міжнародній школі-конференції "Актуальні проблеми фізики напівпровідників", присвяченій 50-річчю інституту фізики напівпровідників ім. В. Є. Лашкарьова НАН України (2010, Київ, Україна); Всеукраїнській школі-семінарі з кристалооптики (Львів, Україна, 2011); V-й науково-практичній конференції "Електроніка та інформаційні технології"(Львів – Чинадієво, Україна, 2013); Конференції молодих вчених з фізики напівпровідників "Лашкарьовські читання – 2010, 2012, 2013" (Київ, Україна, 2010, 2012, 2013);

Публікації. За матеріалами дисертації опубліковано 28 наукових праць, з яких 12 статей у реферованих журналах та 16 праць у матеріалах і тезах конференцій.

Структура й обсяг дисертації. Дисертаційна робота складається зі вступу, п'яти розділів, висновків та бібліографії. Загальний обсяг дисертації – 180 сторінок машинописного тексту, 63 рисунки (машинописного тексту основної частини дисертації – 143 сторінка). Бібліографія містить 177 найменувань.

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ ДИСЕРТАЦІЇ

У **вступі** обґрунтовано актуальність теми дисертації, сформульовано мету і завдання дослідження, описано наукову новизну та практичне значення отриманих результатів, а також наведено інформацію про особистий внесок здобувача, апробацію результатів роботи, її структуру та публікації.

У **першому розділі** дисертаційної роботи висвітлено феноменологічну теорію НС структур для тонкошарових кристалів. Розглянуто випадок, коли НС структура виникає не внаслідок симетрії, як у випадку наявності інваріанта Ліфшиця, а через "випадкові" причини, пов'язані з пом'якшенням фононної моди в довільній точці зони Бріллюена. Параметр порядку в цьому разі може бути обраний однокомпонентним (що відповідає максимальній зародковій нестійкості однорідного стану), проте, на відміну від випадків сегнетоелектриків і антисегнетоелектриків, рівняння наближення самоузгодженого поля для параметра порядку є нелінійним диференціальним рівнянням четвертого порядку, розв'язки яких і наведені в цьому розділі. Зокрема, виявлено недостатність граничних умов де Жена. З'ясовано, що проблема ФП в НС фазу зводиться до граничної задачі, яка з математичного погляду аналогічна проблемі сегнетоелектричного ФП в тонкій плівці (тобто температура ФП з вихідної у НС фазу (T_i) знижується зі зменшенням товщини плівки при додатних значень довжини екстраполяції δ і дорівнює нулю за деякої критичної товщини). Довжина екстраполяції δ описує відмінність об'ємних і поверхневих властивостей і може бути як додатною, так і від'ємною. Природно припустити, що δ повинна бути додатною для плівки з розвинутою поверхнею. Визначено, що розмірні ефекти в тонких плівках помітні, коли довжина екстраполяції співмірна з товщиною плівки.

Для тонкошарових кристалів розгляд модульованих структур в обмежених за розміром зразках потребує відмови від наближення постійної амплітуди, оскільки неможливо в загальному випадку задовольнити граничні умови. Тому в цьому розділі розглянуто систему рівнянь для амплітудної і фазової функцій. Розв'язки цієї системи рівнянь є значно багатшими і змістовнішими, ніж розв'язки в наближенні постійної амплітуди.

З'ясовано, що врахування дискретності ґратки, що приводить до узагальнення стандартного відображення Чірікова, не дало цікавих результатів: коливання фази відіграють роль потужнішого хаотизатора, ніж дискретність відображення.

Наведено основні оптико-фізичні властивості кристалів $[N(CH_3)_4]_2MeCl_4$ (Me = Cu, Zn, Co), оскільки вони є модельними кристалами з дослідження фізичних властивостей НС надструктур.

У **другому розділі** описано особливості вирощування мікрокристалів, підготовки тонкошарових зразків для досліджень та методики дослідження температурних залежностей оптичного двозаломлення від лінійного розміру кристала. Розглянуто методику дослідження спектрів оптичного поглинання у видимому діапазоні спектра. Значну увагу приділено опису температурних досліджень оптичного двозаломлення в мікророзмірних зразках кристалів. Проаналізовано основні чинники, які впливають на точність перелічених експериментальних методик.

У **третьому розділі** наведено результати дослідження впливу іонного заміщення (Cu^{2+}, Mn^{2+}, Co^{2+}) та лінійних розмірів кристала на деформацію тетраедричного комплексу $MeCl_4$.

Заміщення іона Mn^{2+} на іон Zn^{2+} у кристалі $[N(CH_3)_4]_2Mn_{1-x}Zn_xCl_4$ спричиняє зсув смуг поглинання в короткохвильову ділянку спектра та збільшення кристалічного поля. Заміщення іона Cu^{2+} на іон Zn^{2+} в кристалі $[N(CH_3)_4]_2Cu_{1-x}Zn_xCl_4$ супроводжується збільшенням спотворення тетраедричного комплексу $MeCl_4$ за умови зменшення концентрації міді.

Спостережуване збільшення розщеплення смуг поглинання в кристалі $[N(CH_3)_4]_2Co_xZn_{1-x}Cl_4$ порівняно з кристалом $N(CH_3)_4]_2CoCl_4$ пов'язане з наявністю низькосиметричних складових кристалічного поля, що деформують тетраедр (рис. 1, *а*).

Зменшення лінійних розмірів кристала $[N(CH_3)_4]_2CoCl_4$ спричиняє зменшення кристалічного поля, що зумовлено збільшенням деформації комплексу $CoCl_4$, а отже, і зниженням його симетрії. Механічні напруження в кристалі, спричинені невідповідністю коефіцієнтів теплового розширення, параметрів елементарної комірки кристала і підкладки, зумовлюють зсув енергетичного положення максимуму смуг поглинання кристала $[N(CH_3)_4]_2CoCl_4$ в область менших енергій (рис. 1, *б*). Спостережуване на експерименті підвищення енергетичного положення максимуму смуг поглинання кристала за умови зменшення його лінійних розмірів можна пов'язати з наявністю розмірного ефекту.

Зменшення лінійних розмірів кристала $[N(CH_3)_4]_2CuCl_4$ спричиняє зміну ступеня тетрагонального спотворення метал-галогенного поліедра внаслідок зменшення відстані між металом і лігандом, що зумовлює підвищення температури ФП вихідна–неспівмірна та неспівмірна–співмірна сегнетоеластична фаза.

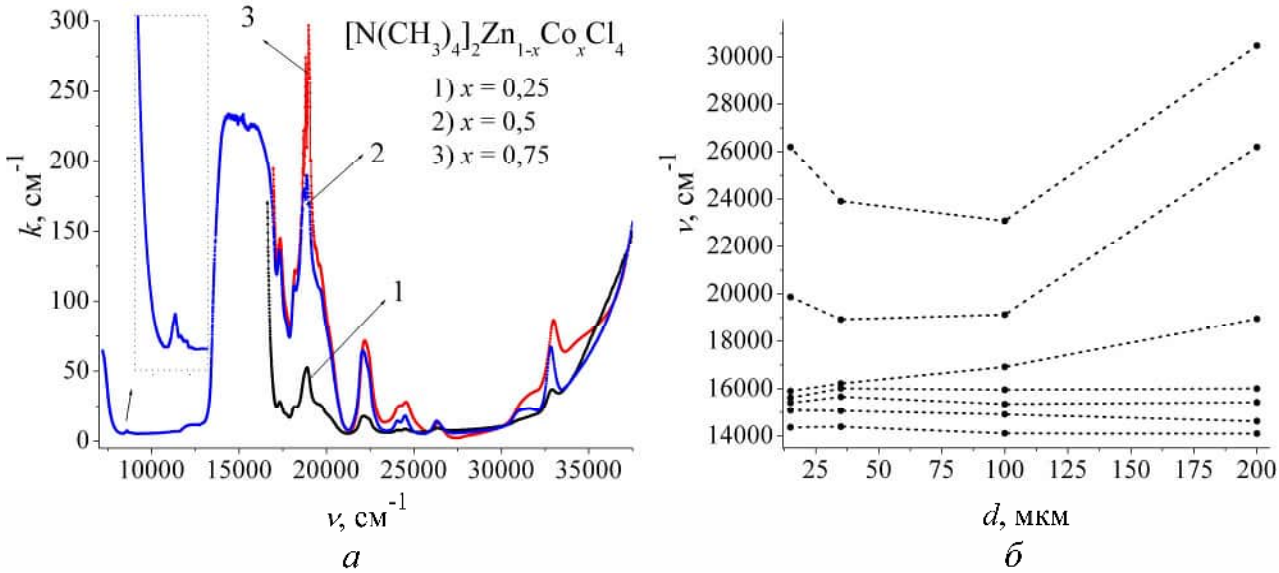


Рис. 1. Спектри оптичного поглинання кристала $[N(CH_3)_4]_2Co_xZn_{1-x}Cl_4$, отримані в неполяризованому світлі за умови, що товщина зразка $d = 0{,}4$ мм (*а*), і енергетична залежність положень максимумів смуг поглинання кристала $[N(CH_3)_4]_2CoCl_4$ від його лінійних розмірів (*б*).

Спостережуваний розмірний ефект у кристалі $[N(CH_3)_4]_2CuCl_4$ за умови $d < 40$ мкм супроводжується зниженням температури ФП неспівмірна–співмірна фаза і зміною деформації метал-галогенного комплексу.

У **четвертому розділі** розглянуто вплив лінійних розмірів тонкошарових кристалів на температурну еволюцію оптичного двозаломлення та фазовий стан кристала.

З'ясовано, що зменшення лінійних розмірів кристалів $[N(CH_3)_4]_2CuCl_4$, $[N(CH_3)_4]_2Zn_{0,58}Cu_{0,42}Cl_4$, $[N(CH_3)_4]_2Zn_{0,75}Mn_{0,25}Cl_4$ супроводжується зсувом температур ФП: вихідна–неспівмірна та неспівмірна–співмірна фаза.

Отримано фазові d_a,T- і d_c,T-діаграми стану кристала $[N(CH_3)_4]_2CuCl_4$ в інтервалі температур $280 < T < 320$ K і товщин $20\times10^{-6} \le d_a \le 500\times10^{-6}$ м (рис. 2). Зменшення лінійних розмірів зразка кристала ($d_a < 250\times10^{-6}$ м) супроводжується зсувом температури ФП неспівмірна–співмірна фаза (T_i) у високотемпературний діапазон. Цей зсув температур зумовлений виникненням механічних напружень унаслідок невідповідності коефіцієнтів лінійного розширення кристала і підкладки (рис. 2.). Зсув температури ФП при T_i внаслідок зменшення лінійних розмірів кристала можна обґрунтувати зміною хвильового вектора неспівмірності (рис. 2, вставка).

Зміна величини хвильового вектора неспівмірної надструктури під впливом механічних напружень за умови $d < 200$ мкм спричиняє не тільки

зміщення температури ФП вихідна–неспівмірна фаза але й появу на фазовій d_c, T-діаграмі нових співмірних довгоперіодичних фаз.

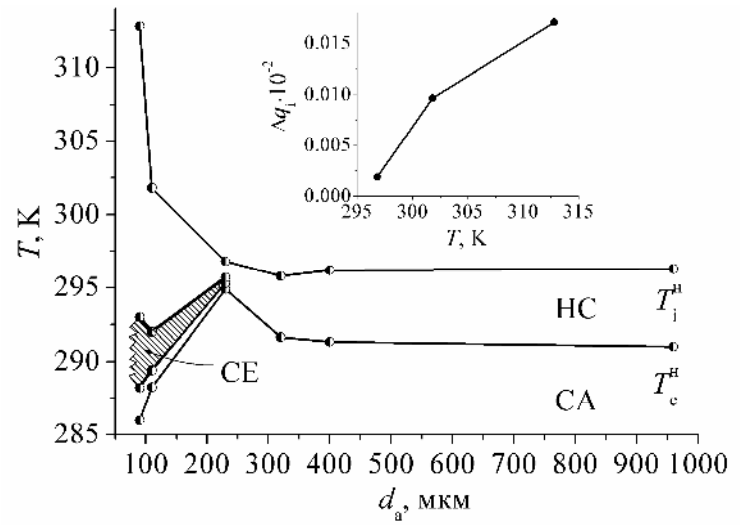


Рис. 2. Фазова d_a, T-діаграма стану кристала $[N(CH_3)_4]_2CuCl_4$, отримана з експериментальних значень температурної поведінки двозаломлення $\delta(\Delta n_a)$ за умови нагрівання кристала. На вставці теоретична залежність $\Delta q_i = q_i - q_0$ від температури ФП при T_i.

Для отриманої фазової V, T-діаграми кристала $[N(CH_3)_4]_2CuCl_4$ характерне збільшення температурного інтервалу існування НС фази у разі зменшення об'єму монокристала до значення $V \sim 2 \times 10^{-13}$ м^3 (рис. 3). Подальше зменшення об'єму супроводжується звуженням температурного інтервалу існування НС фази. Зображена на рис. 3 залежність ФП від об'єму монокристалів свідчить про наявність двох конкурентних ефектів: виникнення в кристалі механічних напружень, які зумовлені невідповідністю параметрів елементарної комірки кристала та підкладки і відмінністю їхніх коефіцієнтів лінійного розширення ("оманливий" розмірний ефект) та впливом поверхневої енергії на об'ємну частину кристала або розмірний ефект.

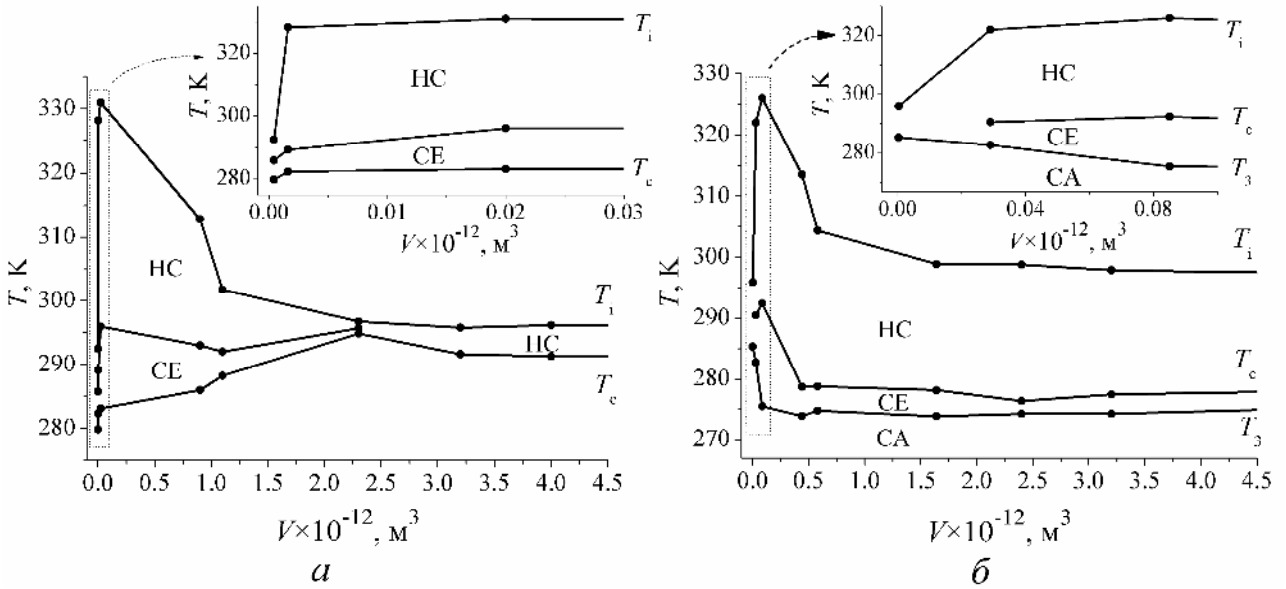


Рис. 3. Фазові V, T-діаграми стану кристалів $[N(CH_3)_4]_2CuCl_4$ (*а*), $[N(CH_3)_4]_2Zn_{0,75}Mn_{0,25}Cl_4$ (*б*) (НС – неспівмірна фаза, СЕ – сегнетоелектрична фаза, СА – сегнетоеластична фаза).

Спричинювані механічні напруження невідповідності за умови $V > 10^{-13}$ м^3 супроводжуються зміною температурної поведінки хвильового вектора неспівмірності.

За умови, коли лінійні розміри монокристалів стають співмірні з періодом надструктури, простежується зменшення температурного інтервалу існування НС фази. За цих умов поверхнева енергія кристала наближається до енергії НС надструктури.

Оскільки природа виникнення НС структури в кристалах $[N(CH_3)_4]_2MeCl_4$ (Me = Zn, Co, Fe, Mn, Cu) зумовлена різним ступенем деформації органічних комплексів, то поверхнева енергія змінює її, що, можливо, і є причиною зменшення температурного інтервалу існування НС фази на фазовій *V, T*-діаграмі кристала $[N(CH_3)_4]_2CuCl_4$.

Температурні залежності двозаломлення (рис. 4) в тонкошарових сегнетоелектриках $[N(CH_3)_4]_2Zn_{0,58}Cu_{0,42}Cl_4$ в інтервалі товщини $20\times10^{-6} \le d_a \le 500\times10^{-6}$ м засвідчують зсув температур ФП вихідна-неспівмірна (T_i) і неспівмірна–сегнетоелектрична (T_c) фаза. Така поведінка зазначених температур ФП за умови зменшення лінійних розмірів кристала $[N(CH_3)_4]_2Zn_{0,58}Cu_{0,42}Cl_4$ вздовж осі існування спонтанної поляризації (d_a) зумовлена п’єзоелектричним ефектом (рис. 4)

Зменшення лінійних розмірів мікрокристалів супроводжується збільшенням механічних напружень невідповідності, які виникають у зразку. Унаслідок цього в кристалі з’являється п’єзоелектричний ефект. Отже, зміна лінійних розмірів мікрокристалів впливатиме на спонтанну поляризацію. Тому зміну лінійних розмірів кристала можна пов’язати зі зміною напруженості електричного поля E_a, яке б викликало аналогічну поведінку спонтанної поляризації. На рис. 4 (вставка *а*, показано експериментальну (крива *1*) залежність $T_i \sim f(d_a)$ і теоретичну (крива *2*), яка отримана з виразу

$$T_i - T_0 = \left(T_i^0 - T_0\right)\left(1 + \frac{E_a^2}{E_L^2}\right), \qquad (1)$$

де E_L – напруженість електричного поля, яке блокує виникнення НС модуляції; T_0 – температура ФП вихідна–співмірна фаза; T_i – температура ФП вихідна–неспівмірна фаза за умови $E_a = 0$.

Як бачимо з рис. 4 (вставка *а*), простежується кореляція між експериментальною і теоретичною залежністю $T_i \sim f(d_a)$ ($100 < d_a < 1000$ мкм). У разі нагрівання $T_0 = 296{,}62$ K, а $T_i^0 - T_0 = -0{,}69$ K. Незбіжність наведених залежностей за умови $d_a < 100$ мкм можна обґрунтувати наявністю розмірного ефекту або появою нових співмірних довгоперіодичних фаз.

Оскільки зі зменшенням товщини зразка в напрямі існування спонтанної поляризації спостерігається збільшення температурного інтервалу існування сегнетоелектричної фази (рис. 4), то розглянемо залежність $T_c \sim f(E)$:

$$T_c - T_c^0 = \frac{T_i - T_c}{2E_1}|E|\ln\frac{8eE_1}{|E|}, \qquad (2)$$

де E_1 – величина поля, що визначене спонтанною поляризацією нижче ФП T_c; $T_c^0 = 276{,}23$ K; $T_c - T_c^0 = 277{,}3 - 276{,}23 \approx 1{,}07$ K у разі нагрівання, і $T_c^0 = 269{,}43$ K, $T_c - T_c^0 = 277{,}3 - 269{,}43 \approx 0{,}87$ K у разі охолодження.

На рис. 4 (вставка *б*) зображено експериментальну (крива *1*) і теоретичну (крива *2*), розраховані з виразу (2), залежності $T_c \sim f(d_a)$. Згідно з рис. 4, простежується кореляція експериментальної і теоретичної залежностей $T_c \sim f(d_a)$ за умови $100 < d_a \leq 1500$ мкм. Як для $T_i \sim f(d_a)$, так і для $T_c \sim f(d_a)$ при $d < 100$ мкм незбіжність експериментальної і теоретичної залежностей можна пов'язати з нелінійною залежністю деформації НС надструктури зі зменшенням товщини кристала.

Спостережуваний у кристалі $[N(CH_3)_4]_2Zn_{0,58}Cu_{0,42}Cl_4$ зсув температури ФП у низькотемпературну область за умови зменшення його лінійних розмірів ($d_c < 100$ мкм) уздовж осі НС модуляції зумовлений розмірним ефектом (рис. 5).

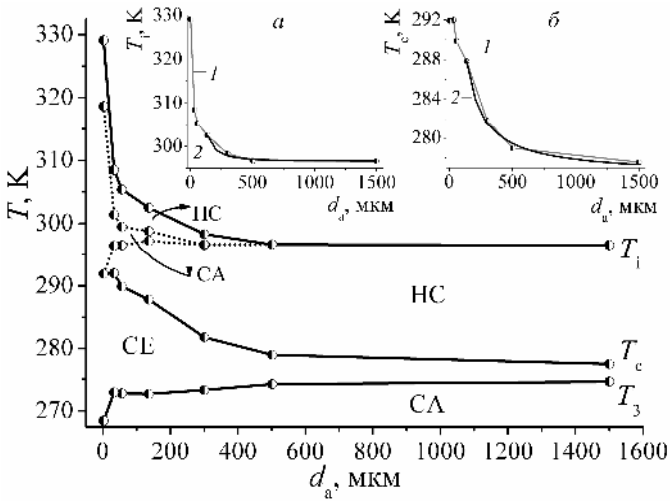


Рис. 4. Фазова d_a, T-діаграма стану кристала $[N(CH_3)_4]_2Zn_{0,58}Cu_{0,42}Cl_4$, отримана з експериментальних значень температурної поведінки двозаломлення $\delta(\Delta n_a)$ за умови нагрівання кристала. На вставках експериментальна (крива *1*) та теоретична (крива *2*) залежності температур ФП (T_i і T_c) від товщини монокристала

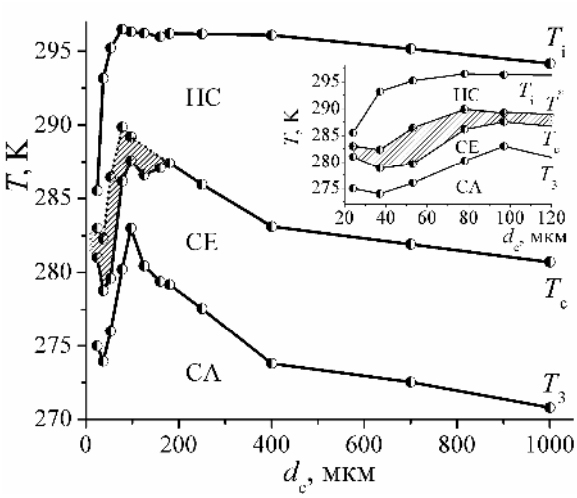


Рис. 5. Фазова d_c, T-діаграма стану кристала $[N(CH_3)_4]_2Zn_{0,58}Cu_{0,42}Cl_4$, отримана з експериментальних значень температурної поведінки двозаломлення $\delta(\Delta n_c)$.

На підставі температурної залежності двозаломлення для кристала $[N(CH_3)_4]_2Zn_{0,75}Mn_{0,25}Cl_4$ з'ясовано, що зменшення лінійних розмірів кристала вздовж осі спонтанної поляризації супроводжується наявністю низки ефектів:

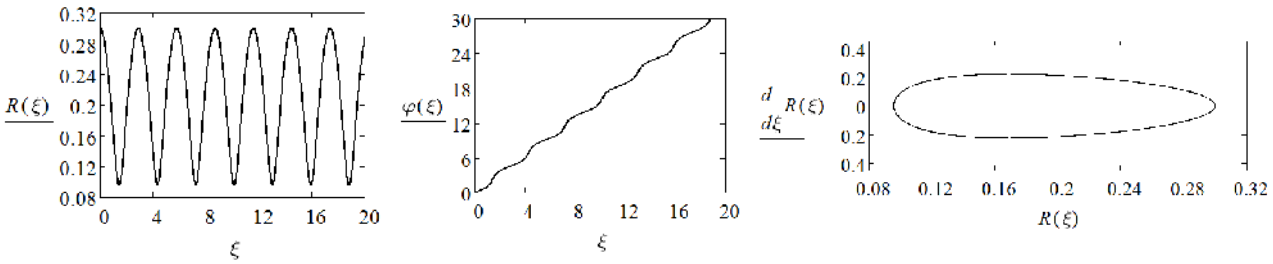
- зсув температури ФП вихідна–неспівмірна фаза в область вищих температур;
- збільшення температурного інтервалу існування НС фази;
- збільшення температурного інтервалу існування метастабільних станів НС структури;

- виникнення нових довгоперіодичних співмірних фаз;
- збільшення гістерезису температур ФП T_c і T_3 .

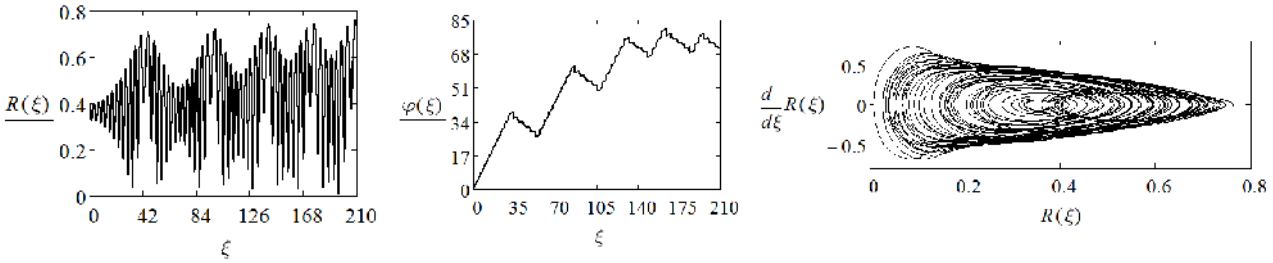
Виконано теоретичні розрахунки впливу лінійних розмірів тонкошарових кристалів на просторовий розподіл параметра порядку в НС фазі кристалів $[N(CH_3)_4]_2MeCl_4$.

Оскільки період НС модуляції набагато більший, ніж розміри елементарної комірки, то за умови зміни лінійних розмірів кристала вздовж кристалофізичного напряму існування НС модуляції можна очікувати зміну анізотропної взаємодії (параметра анізотропної взаємодії K), описуваної інваріантом Дзялошинського, яка приводить до порушення просторової періодичності надструктури. За умови існування механічних напружень невідповідності у тонкошарових кристалах унаслідок зменшення їхніх лінійних розмірів простежуватиметься зміна амплітуди параметра порядку.

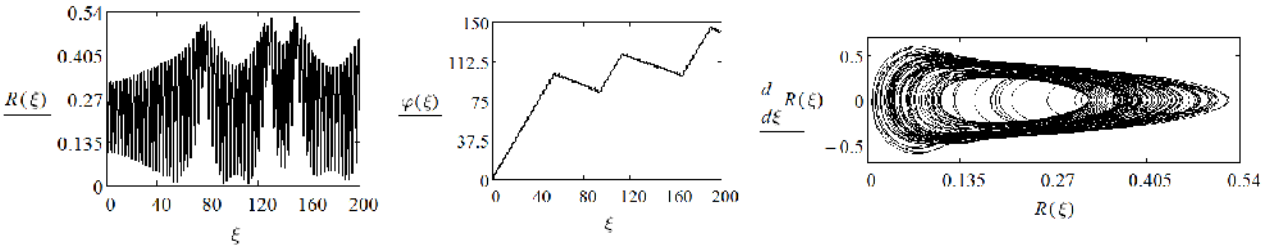
У роботі досліджено фазові портрети системи за умови, коли $K = 0$ і $K \neq 0$ (рис. 6). Ефективний потенціал цієї системи за умови $K = 0$ є несиметричним відносно його мінімуму.



$n = 3$; $K = 0$; $T = 1$; $R(0) = 0{,}3$; $R'(0) = 0$; $\varphi(0) = 0$; $\varphi'(0) = 0{,}85$



$n = 3$; $K = 0{,}19$; $T = 0{,}54$; $R(0) = 0{,}39$; $R'(0) = 0$; $\varphi(0) = 0$; $\varphi'(0) = 1{,}1$



$n = 5$; $K = 2{,}36$; $T = 1{,}39$; $R(0) = 0{,}32$; $R'(0) = 0$; $\varphi(0) = 0$; $\varphi'(0) = 1{,}1$

Рис. 6. Просторові залежності амплітудної ($R(\xi)$) і фазової ($\varphi(\xi)$) функцій, та фазові портрети для різних значень параметра анізотропії K ($n \geq 3$).

У випадку ненульового значення параметра анізотропної взаємодії простежується існування кількох атракторів. Збільшення K супроводжується збільшенням їхньої кількості.

Результати числового розв'язку за умови існування анізотропної взаємодії ($K \neq 0$), у разі $n \geq 3$ співпадають із результатами роботи [С.А. Ктиторов, Ф.А. Погорелов, Е.В. Чарная // Физика твердого тела. 2009. Т. 51, вып. 8. С. 1480] і засвідчують наступні важливі відмінності від випадку $K = 0$:

по-перше, порушується сувора просторова періодичність амплітудної і фазової фунцій;

по-друге, спостерігається амплітудна і частотна модуляція просторового розподілу амплітуди та фази параметра порядку;

по-третє, напрям східчастої просторової зміни фазової функції може змінюватися після випадкової кількості сходинок.

З'ясовано, що збільшення параметра анізотропної взаємодії зумовлює перехід системи від синусоїдального до солітонного та стохастичного режиму НС надструктури.

У **п'ятому розділі** описано результати дослідження впливу лінійних розмірів кристала на динаміку НС надструктури.

Визначено, що зменшення лінійних розмірів кристала супроводжується збільшенням механічних напружень, що виникають унаслідок невідповідності коефіцієнтів лінійного розширення кристала і підкладки, зумовлюючи розширення температурного інтервалу існування НС фази і зменшення довжини хвилі НС модуляції.

Уперше в кристалах $[N(CH_3)_4]_2MeCl_4$ (Me = Cu, Co, Zn) виявлено такі розмірні ефекти:

- збільшення гістерезису температур ФП T_c і T_3, спричинене зміною ефективного електрострикційного параметра (рис. 7);
- зникнення глобального температурного гістерезису в НС фазі, зумовлене збільшенням неоднорідної деформації НС надструктури (рис. 7).

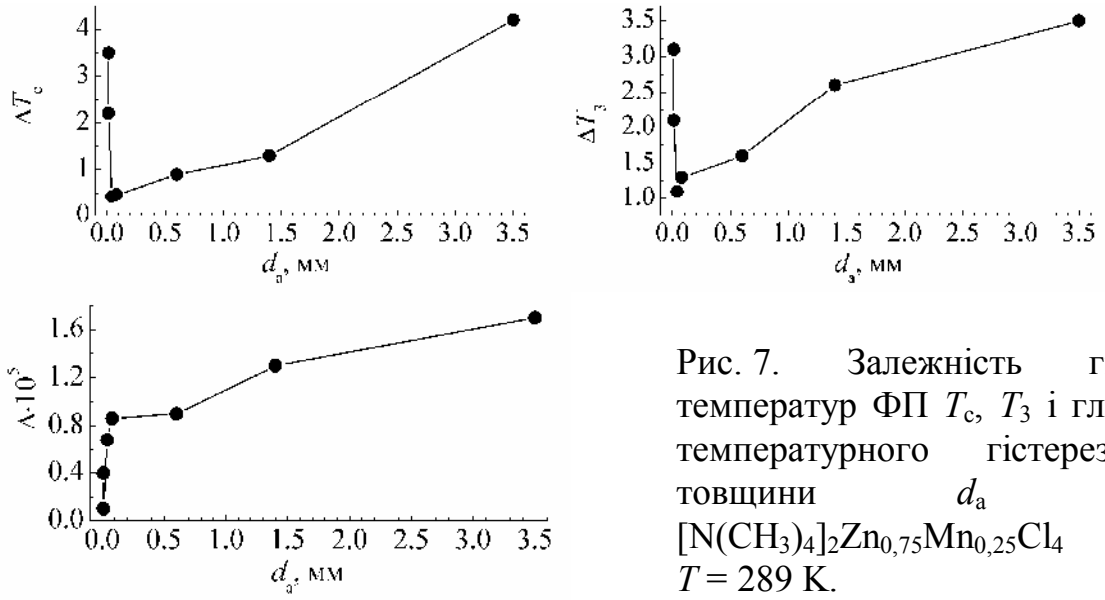


Рис. 7. Залежність гістерезису температур ФП T_c, T_3 і глобального температурного гістерезису від товщини d_a кристала $[N(CH_3)_4]_2Zn_{0,75}Mn_{0,25}Cl_4$ при $T = 289$ K.

Поряд з різким збільшенням гістерезису температури ФП (T_c, і T_3) за умови $d_a < 80$ мкм простежується різке зменшення глобального температурного гістерезису. Така поведінка глобального температурного гістерезису засвідчує, що довжина впливу поверхневої енергії на НС модуляцію становить ~ 40 мкм.

Зменшення лінійних розмірів зразка кристала вздовж осі НС модуляції зумовлює зміну не тільки періоду НС модуляції, а й амплітуди параметра порядку.

Досліджено вплив лінійних розмірів кристала на часову релаксацію НС надструктури до рівноважного стану. Виявлено, що зменшення лінійних розмірів кристала супроводжується зменшенням кількості аномальних змін $\delta(\Delta n_c)$ на залежності $\delta(\Delta n_c) \sim f(t)$. Це свідчить про зменшення кількості метастабільних станів у кристалі.

ОСНОВНІ РЕЗУЛЬТАТИ ТА ВИСНОВКИ

Результати, викладені в дисертаційній роботі, інформують про зміну фазового стану кристалів, що мають НС надструктуру, залежно від їхніх лінійних розмірів. З'ясовано, що в кристалах з НС надструктурою простежуються розмірні ефекти, зумовлені співмірністю періоду надструктури лінійному розміру кристала. Усебічні дослідження діелектричних тонкошарових кристалів $[N(CH_3)_4]_2MeCl_4$ з НС фазами спрямовані на з'ясування закономірностей прояву розмірних ефектів у оптичних властивостях. Результати роботи засвідчують також перспективність використання досліджуваних об'єктів як нових матеріалів для сенсорної техніки та мікроелектроніки. Основні результати та висновки роботи полягають у такому.

1. Визначено умови росту та вирощено монокристали з лінійними розмірами 400 – ~1 мкм, що належать до групи A_2BX_4 з органічним катіоном $N(CH_3)_4$ і аніонами галогенідів перехідних металів $MeCl_4$, (Me = Cu, Zn, Co).

2. Заміщення іона Mn^{2+} на іон Zn^{2+} у кристалі $[N(CH_3)_4]_2Mn_{1-x}Zn_xCl_4$, спричиняє зсув смуг поглинання в короткохвильову ділянку спектра та збільшення кристалічного поля. За умови заміщення іона Cu^{2+} на іон Zn^{2+} у кристалі $[N(CH_3)_4]_2Cu_{1-x}Zn_xCl_4$ простежується збільшення спотворення тетраедричного комплексу $MeCl_4$ зі зменшенням концентрації міді. Розщеплення енергетичних рівнів у кристалі $[N(CH_3)_4]_2Co_xZn_{1-x}Cl_4$ порівняно з кристалом $[N(CH_3)_4]_2CoCl_4$ пов'язане з наявністю низькосиметричних складових кристалічного поля, що деформують тетраедр.

3. Зменшення лінійних розмірів кристала $[N(CH_3)_4]_2CuCl_4$, спричиняє спотворення метал-галогенного поліедра внаслідок зменшення відстані між металом і лігандом. Спотворення метал-галогенного поліедра в цьому кристалі супроводжується підвищенням температури ФП вихідна–неспівмірна та неспівмірна–співмірна сегнетоеластична фаза. Механічні напруження в кристалі, що виникають унаслідок невідповідності коефіцієнтів теплового розширення кристала і підкладки, зумовлюють зсув енергетичного положення максимуму смуг поглинання кристала $[N(CH_3)_4]_2CoCl_4$ в область менших енергій.

4. Спостережуваний розмірний ефект у кристалі $[N(CH_3)_4]_2CuCl_4$ за умови $d < 40$ мкм супроводжується зсувом температури ФП неспівмірна–співмірна фаза в низькотемпературну область і зміною ступеня деформації метал-галогенного комплексу.

5. Підвищення енергетичного положення максимуму смуг поглинання кристала $[N(CH_3)_4]_2CoCl_4$ за умови зменшення його лінійних розмірів ($d < 30$ мкм) зумовлене розмірним ефектом.

6. З'ясовано, що зменшення лінійних розмірів кристалів $[N(CH_3)_4]_2CuCl_4$, $[N(CH_3)_4]_2Zn_{0,58}Cu_{0,42}Cl_4$, $[N(CH_3)_4]_2MnCl_4$, $[N(CH_3)_4]_2Zn_{0,75}Mn_{0,25}Cl_4$ супроводжується зсувом температур ФП вихідна–неспівмірна та неспівмірна–співмірна фаза. Виявлено, що зсув температури ФП неспівмірна–співмірна фаза у бік високих температур зумовлений виникненням механічних напружень унаслідок невідповідності коефіцієнтів лінійного розширення кристала і підкладки. Зсув температур ФП у низькотемпературний діапазон температур пов'язаний з наявністю розмірного ефекту.

7. Зміна хвильового вектора НС надструктури під впливом механічних напружень невідповідності спричиняє зсув температури ФП вихідна–неспівмірна фаза та появу на фазовій d, T-діаграмі нових співмірних довгоперіодичних фаз.

8. Уперше виявлено, що зменшення розмірів тонкошарових кристалів $[N(CH_3)_4]_2MeCl_4$ уздовж осі спонтанної поляризації супроводжується низкою ефектів:

- зміщення температури ФП вихідна–неспівмірна фаза в бік вищих температур;
- збільшення температурного інтервалу існування сегнетоелектричної фази;
- збільшення температурного інтервалу існування метастабільних станів надструктури;
- виникнення нових довгоперіодичних співмірних фаз.

9. Визначено, що анізотропна взаємодія, описувана інваріантом Дзялошинського, приводить до порушення просторової періодичності з появою амплітудної і частотної модуляції надструктури.

10. Доведено, що збільшення анізотропної взаємодії (описуваної параметром анізотропної взаємодії K) зумовлює перехід системи від синусоїдального до солітонного та стохастичного режимів НС надструктури.

11. Уперше в кристалах $[N(CH_3)_4]_2MeCl_4$ виявлено розмірні ефекти, зумовлені НС надструктурою:

- збільшення гістерезису температур ФП;
- зникнення глобального температурного гістерезису;
- зміна періоду та амплітуди параметра порядку НС модуляції.

СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

1. Карпа І. Вплив розмірів зразків на температури фазових переходів вихідна–неспівмірна–сегнетоелектрична фази кристалів $[N(CH_3)_4]_2CuCl_4$ / І. Карпа, С. Свелеба, І. Куньо, І. Катеринчук, О. Семотюк, О. Фіцич, Ю. Панківський // Вісник Львів. Ун-ту. Сер. фіз. – 2009. – Вип. 44. – С. 105–112.

2. Karpa I. V. Effect of the number of defect density waves on the dynamics of the soliton system in $[N(CH_3)_4]_2CuCl_4$ and $[N(CH_3)_4]_2Zn_{0.98}Ni_{0.02}Cl_4$ crystals / I. V. Karpa, S. A. Sveleba, I. M. Kunyo, I. M. Katerynchuk, O. V. Semotyuk, O. I. Blashko // Crystallography Reports. – 2010. – Vol. 55, N 5. – P. 815–820.

3. Свелеба С. Часові зміни приросту двозаломлення в неспівмірній фазі кристалів $[N(CH_3)_4]_2CuCl_4$ / С. Свелеба, І. Катеринчук, І. Карпа, І. Куньо, О. Семотюк, Ю. Панківський // Фізика і хімія твердого тіла. – 2010. – Т. 11, № 1. – С. 160–165.

4. Sveleba S. A. Optical transmission coefficient of crystalline $[N(CH_3)_4]_2MeCl_4$ in the incommensurate phase / S. A. Sveleba, I. V. Karpa, I. M. Katerynchuk, O. V. Semotyuk, R. M. Shymkiv, I. M. Kunyo, O. I. Fitsych // J. of Applied Spectroscopy. – 2011. – Vol. 78, N 2. – P. 228–233.

5. Свелеба С. Фізичні властивості кристалів $[N(CH_3)_4]_2Zn_{1-x}Cu_xCl_4$ (x = 0.5, 0.42, 0.25), $[N(CH_3)_4]_2CuCl_4$, $[N(CH_3)_4]_2MnCl_4$ з наноперіодичністю / С. Свелеба, І. Карпа, І. Катеринчук, Р. Шимків, І. Куньо, О. Фіцич // Електроніка та інформ. технології. – 2011. – Вип. 1. – С. 60–72.

6. Shymkiv R. M. Electronic spectra and phase transitions in thin $[N(CH_3)_4]_2CuCl_4$ microcrystals / R. M. Shymkiv, S. A. Sveleba, I. V. Karpa, I. N. Katerynchuk, I. M. Kunyo, E. I. Phitsych // J. of Applied Spectroscopy. – 2012. – Vol. 78, N 6. – P. 885–891.

7. Karpa I. V. Electronic spectra of $[N(CH_3)_4]_2CoCl_4$ microcrystals in thin films / I.V. Karpa, S.A. Sveleba, I.N. Katerynchuk, I.M. Kunyo, E.I. Phitsych, R. M. Shymkiv, Yu. M. Furgala // J. of Applied Spectroscopy. – 2013. – Vol. 79, N 6. – P. 888–895.

8. Sveleba S. A. Size effects in $[N(CH_3)_4]_2Zn_{0.58}Cu_{0.42}Cl_4$ crystals / S. A. Sveleba, I. V. Karpa, I. N. Katerynchuk, Yu. M. Furgala, O. V. Semotyuk, I. M. Kunyo, E. I. Fitsych, Yu. I. Pankivskyi // Crystallography Reports. – 2013. – Vol. 58, N 1. – P. 122–128.

9. Sveleba S. A. Influence of the thickness of $[N(CH_3)_4]_2Zn_{0.75}Mn_{0.25}Cl_4$ crystal on the phase-transition temperature / S. A. Sveleba, I. V. Karpa, I. M. Katerynchuk, I. M. Kunyo, E. I. Phitsych // Crystallography Reports. – 2014. – Vol. 59, N 2. – P. 229–237.

10. Карпа І. Вплив механічних напружень на неоднорідні стани в мікрокристалах з несумірною надструктурою / І. Карпа, С. Свелеба, І. Катеринчук, Я. Шмигельський, І. Куньо, О. Фіцич // Електроніка та інформ. технології. – 2014. – Вип. 4. – С. 103–110.

11. Карпа І. Розмірні ефекти в діелектричних кристалах з несумірною фазою / І. Карпа, С. Свелеба, І. Катеринчук, І. Куньо, О. Фіцич // Електроніка та інформ. технології. – 2015. – Вип. 5. – С. 3–21.

12. Карпа І. Вплив розмірів кристала $[N(CH_3)_4]_2CuCl_4$ на температури фазових переходів / І. Карпа, С. Свелеба, І. Катеринчук, І. Куньо, О. Фіцич // Електроніка та інформ. технології. – 2015. – Вип. 5. – С. 50–60.

13. Карпа І. Вплив розмірів зразка на сегнетоелектричні властивості кристалів $[N(CH_3)_4]_2ZnCl_4$ / І. Карпа, С. Свелеба, І. Куньо, І. Катеринчук, О. Семотюк, О. Фіцич // Міжнар. конф. студентів і молодих науковців з теор. та експерим. фізики ЕВРИКА 2009, 20–22 травня 2009 р. – Львів, 2009. – С. А20.

14. Фіцич О. Розмірні ефекти в кристалах $[N(CH_3)_4]_2ZnCl_4$ / О. Фіцич, І.Карпа, С. Свелеба, І. Катеринчук, І. Куньо, О. Семотюк // IV Укр. наук. конф. з фізики напівпровідників: Тези доп. – 15–19 вересня 2009 р. – Запоріжжя, 2009. – Т. 1. – С. 89.

15. Karpa I. Influence of crystal size on the temperatures of phase transitions. / I. Karpa, S. Sveleba, I. Katerynchuk, O. Semotyuk, I. Kunyo, O. Fitsych // XVIth International Seminar on Physics and Chemistry of Solids. June 6–9, 2010. – Lviv, 2010. – P. P-22.

16. Карпа І. Фазова *d*, *T* діаграма стану кристалу $[N(CH_3)_4]_2Zn_{1-x}Cu_xCl_4$ (де $x = 0{,}42$) / І. Карпа, С. Свелеба, І. Куньо, І. Катеринчук, О. Семотюк, О. Фіцич // Міжнар. конф. студентів і молодих науковців з теор. та експерим. фізики ЕВРИКА 2010, 19–21 травня 2010 р. – Львів, 2010. – С. С20.

17. Свелеба С. А. Нові матеріали для сенсорної техніки на основі кристалів $[N(CH_3)_4]_2MnCl_4$ / С. А. Свелеба, І. В. Карпа, І. М. Катеринчук, О. В. Семотюк, І. М. Куньо, О. І. Фіцич, Р. М. Шимків // Фізичні методи в екології, біології та медицині: III Міжнар. конф. 9–12 вересня 2010 р. Львів–Шацьк. – Львів, 2010. – С. 106–109.

18. Sveleba S. A. Effects of sample size in $[N(CH_3)_4]_2CuCl_4$ and $[N(CH_3)_4]_2Zn_{1-x}Cu_xCl_4$ (where $x = 0{,}42$) crystal / Sveleba S. A., Karpa I. V., Kunyo I. M., Semotyuk O. V., Katerynchuk I. N., Fitsych E. I., Pankivskyi Yu. I. // Relaxed, nonlinear and acoustic optical processes; materials – growth and optical properties. Lutsk–Shatsk Lakes, June 01–05, 2010. – Lutsk, 2010 – C. 59.

19. Куньо І. М. Фізичні властивості нанорозмірних кристалів $[N(CH_3)_4]_2Zn_{1-x}Cu_xCl_4$, $[N(CH_3)_4]_2CuCl_4$, $[N(CH_3)_4]_2MnCl_4$ / І. М. Куньо, С. А. Свелеба, І. В. Карпа, І. М. Катеринчук, О. І. Фіцич, Р. М. Шимків // Лашкарьовські читання – 2010: Конф. молодих вчених з фізики напівпровідників, 5–7 жовтня 2010 р. – К., 2010. – С. 22–24.

20. Карпа І. В. Фазові переходи в монокристалах $[N(CH_3)_4]_2CuCl_4$ / І. В. Карпа, С. А. Свелеба, Р. М. Шимків, І. М. Катеринчук, О. В. Семотюк, І. М. Куньо, О. І. Фіцич // Міжнар. конф. студентів і молодих науковців з теор. та експерим. фізики ЕВРИКА-2011, 18–20 травня 2011 р. – Львів. – С. А10.

21. Карпа І. В. Вплив товщини на оптичні спектри мікрокристалів $[N(CH_3)_4]_2CoCl_4$ / І. В. Карпа, Р. М. Шимків, І. М. Катеринчук, І. М. Куньо,

О. І. Фіцич, Ю. М. Фургала, Г. Товтин, С. А. Свелеба // Міжнар. конф. студентів і молодих науковців з теор. та експерим. фізики ЕВРИКА-2011, 18–20 травня 2011 р. – Львів, 2011. – С. А11.

22. Карпа І. Фазові переходи в мікрокристалах з неспівмірною фазою / І. Карпа, Р. Шимків, І. Катеринчук, О. Семотюк, І. Куньо, О. Фіцич, С. Свелеба // Всеукр. школа-семінар з кристалооптики, 29–30 серпня 2011 р. – Львів, 2011. – С. 57–59.

23. Sveleba S. Size effects in the $[N(CH_3)_4]_2Zn_{0.58}Cu_{0.42}Cl_4$ crystals / S. Sveleba, I. Karpa, I. Katerynchuk, O. Semotyuk, I. Kunyo // Quantum Electrodynamics and Statistical Physics. 29 August–2 September, 2011. – Kharkov, 2011. – P. PE27.

24. Karpa I.V. Sample size influence on parameters of anisotropy of the crystal with incommensurate phase / I. V. Karpa, I. M. Katerynchuk, I. M. Kunio, Ya. A. Shmygelsky, S. A. Sveleba // The XVIIIth International Seminar on Physics and Chemistry of Solids. – Lviv, 2012. – P. 94.

25. Карпа І. В. Залежність амплітуди параметра порядку від товщини кристала $[N(CH_3)_4]_2Zn_{0,58}Cu_{0,42}Cl_4$ / І. В. Карпа, І. М. Куньо, С. А. Свелеба, І. М. Катеринчук, Ю. М. Фургала, О. В. Семотюк, О. І. Фіцич, Ю. І. Панківський // Лашкарьовські читання – 2012: Конф. молодих вчених з фізики напівпровідників, 3–5 квітня 2012 р. – К., 2012. – С. 83–85.

26. Karpa I. V. The size effects in crystals $[N(CH_3)_4]MeCl_4$ (where Me = Zn, Cu, Mn) with spatial heterogeneity / I. V. Karpa, I. M. Kunyo, S. A. Sveleba, I. M. Katerynchuk // Електроніка та інформаційні технології – 2013: V наук.-практ. конф. 29 серпня–1 вересня 2013 р. Львів–Чинадієво–Мукачеве. – Львів. – С. 188.

27. Карпа І. Вплив механічних та електричних напружень на неспівмірну надструктуру мікрокристалів / І. Карпа, І. Катеринчук, І. Куньо, Я. А. Шмигельський, С. А. Свелеба // Лашкарьовські читання – 2013: Конф. молодих вчених з фізики напівпровідників, 2–4 квітня 2013 р. – К., 2013. – С. 71–73.

28. Karpa I. The influence of surface and replacements defects on the deformation of the metal – halogen complex in the $[N(CH_3)_4]_2MeCl_4$ (where Me=Zn, Cu, Mn, Ni) crystals / I. Karpa, S. Sveleba, I. Katerynchuk, I. Kunyo // The XXth International Seminar on Physics and Chemistry of Solids. 12–15 September, 2015. – Lviv, 2015. – P. 91–92.

АНОТАЦІЯ

Карпа І. В. Розмірні ефекти в діелектричних кристалах $[N(CH_3)_4]_2$*Me*Cl_4 (*Me* = Cu, Zn, Co) з неспівмірною фазою. – Рукопис.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата фізико-математичних наук за спеціальністю 01.04.10 – фізика напівпровідників і діелектриків. – Львівський національний університет імені Івана Франка, Львів, 2017.

У дисертації досліджено зміну фазового стану кристалів, що мають неспівмірну надструктуру, залежно від їхніх лінійних розмірів. З’ясовано, що в кристалах з НС надструктурою простежуються розмірні ефекти, зумовлені співмірністю поверхневої енергії та енергію об’ємної частини кристала.

Усебічні дослідження діелектричних тонкошарових кристалів $[N(CH_3)_4]_2MeCl_4$ з неспівмірними фазами спрямовані на з'ясування закономірностей прояву розмірних ефектів у їхніх оптичних властивостях. Продемонстровано ефективність створення кристалічних структур для отримання сегнетоелектриків з унікальними фізичними властивостями.

Ключові слова: сегнетоелектрики, неспівмірна надструктура, розмірні ефекти, фазові діаграми.

АННОТАЦИЯ

Карпа И. В. Размерные эффекты в диэлектрических кристаллах $[N(CH_3)_4]_2MeCl_4$ (*Me* = Cu, Zn, Co) с несоразмерной фазой. – Рукопись.

Диссертация на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.10 – физика полупроводников и диэлектриков. – Львовский национальный университет имени Ивана Франко, Львов, 2017.

В диссертации исследовано изменение фазового состояния кристаллов, имеющих несоразмерную сверхструктуру, в зависимости от их линейных размеров. Установлено, что в кристаллах с несоразмерной сверхструктурой прослеживаются размерные эффекты, обусловленные соразмерностью поверхностной энергии и энергии объемной части кристалла. Всесторонние исследования диэлектрических тонкослойных кристаллов $[N(CH_3)_4]_2MeCl_4$ с НС фазами направлены на выяснение закономерностей проявления размерных эффектов в их оптических свойствах. Продемонстрирована эффективность создания кристаллических структур для получения сегнетоэлектриков с уникальными физическими свойствами.

Ключевые слова: сегнетоэлектрики, несоразмерная сверхструктура, размерные эффекты, фазовые диаграммы.

ABSTRACT

Karpa I. V. Size effects in dielectric crystals of $[N(CH_3)_4]_2MeCl_4$ (*Me* = Cu, Zn, Co) with an incommensurate phase. – Manuscript.

Thesis for a candidate's degree in physical and mathematical sciences by specialty 01.04.10. – physics of semiconductors and dielectrics. – Ivan Franko National University of Lviv. – Lviv, 2017.

The change in the phase state of crystals possessing an incommensurate superstructure depending on their linear dimensions is studied in current dissertation. It has been found that decrease in the linear dimensions of $[N(CH_3)_4]_2CuCl_4$ crystals leads to a change in the degree of tetragonal distortion of a metal-halogen polyhedron due to a decrease in the distance between the metal and the ligand, which leads to an increase in the phase transition temperature of the parent-incommensurate and incommensurate-commensurate ferroelectric phase. The mechanical stresses in the crystal resulting from the discrepancy between the thermal expansion coefficients of the crystal and the substrate cause a shift of the maximum absorption bands of

$[N(CH_3)_4]_2CoCl_4$ crystals to the region of less energies. The observed size effect in $[N(CH_3)_4]_2CuCl_4$ crystals at $d < 40$ μm is accompanied by decrease of the phase transition temperature from incommensurate into commensurate phase and change in the deformation of the metal-halogen complex.

It was found that the decrease in the linear dimensions of $[N(CH_3)_4]_2CuCl_4$, $[N(CH_3)_4]_2Zn_{0,58}Cu_{0,42}Cl_4$, $[N(CH_3)_4]_2MnCl_4$, $[N(CH_3)_4]_2Zn_{0,75}Mn_{0,25}Cl_4$ crystals is accompanied by a change of the temperatures of the phase transitions: parent-incommensurate and incommensurate-commensurate phase. It has been shown that observed shift of temperature of phase transition from incommensurate into commensurate phase to the high-temperature region with decrease of the linear dimensions of a crystal sample is caused by the appearance of mechanical stresses due to the discrepancy between the linear expansion coefficients of the crystal and the substrate. The decrease in the temperature of phase transitions in these crystals with decreasing their linear dimensions along the axis of existence of incommensurate modulation is related to the presence of a size effect.

It was found that decrease of the linear dimensions of $[N(CH_3)_4]_2MeCl_4$ crystals along the spontaneous polarization axis is accompanied by a number of effects:

- the shift of temperature of the parent-incommensurate phase transition into the region of higher temperatures;
- the increase of the temperature range of incommensurate phase existence;
- the increase of the temperature range of incommensurate structure metastable states existence;
- the appearance of new long-periodic commensurate phases.

Theoretical calculations of the effect of the thickness of thin-layered crystals on the spatial distribution of the order parameter in the incommensurate phase of $[N(CH_3)_4]_2MeCl_4$ crystals are carried out. It was established that the parameter of anisotropic interaction leads to violation of the spatial periodicity with the appearance of the amplitude and the frequency modulation of spatial structures.

For the first time the size effects in A_2BX_4 crystals with an incommensurate phase have been found, namely:

- the increase of the hysteresis of the phase transitions temperatures T_c and T_3 due to the increase of the effective electrostriction parameter;
- the disappearance of the global temperature hysteresis under increase of the inhomogeneous deformation caused by an incommensurate superstructure;
- the decrease of the crystal sample linear dimensions along the axis of incommensurate modulation changes the period of incommensurate modulation as well as reduces the order parameter amplitude of incommensurate modulation.

Keywords: ferroelectrics, incommensurate superstructure, size effects, phase diagrams.