Міністерство освіти і науки України

Львівський національний університет імені Івана Франка

на правах рукопису

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

ДИСЕРТАЦІЯ

на здобуття наукового ступеня

кандидата фізико-математичних наук

Науковий керівник:
доктор фізико-математичних наук,
старший науковий співробітник
Свелеба Сергій Андрійович

Львів – 2017

ВСТУП.....6

РОЗДІЛ 1

НЕОДНОРІДНІ СТАНИ В ТОНКОШАРОВИХ СЕГНЕТОЕЛЕКТРИЧНИХ КРИСТАЛАХ.....15

1.1. Неоднорідний стан тонкоплівкового неспівмірного сегнетоелектрика.....15

1.1.1. Рівняння для параметра порядку.....15

1.1.2 Метод мало-змінних амплітуд.....17

1.1.3 Граничні умови для рівняння другого порядку.....18

1.1.4. Аналіз розв’язку рівняння другого порядку.....20

1.2. Неоднорідний стан в тонких плівках невласного сегнетоелектрика з неспівмірною фазою, що описується інваріантом Ліфшица.....22

1.2.1. Вільна енергія і рівняння для параметра порядку.....22

1.2.2. Наближений аналітичний розв’язок.....23

1.2.3. Чисельний розв’язок.....24

1.3. Модель розмірного ефекту в тонкій сегнетоелектричній плівці в умовах фазового переходу.....26

1.4. Фазовий перехід в сегнетоелектричних епітаксичних тонких плівках за результатами теплових досліджень.....31

1.5. Фізичні властивості кристалів $[N(CH_3)_4]_2MeCl_4$.....32

1.5.1. Цинкохлорид тетраметиламонію $[N(CH_3)_4]_2ZnCl_4$.....34

1.5.2. Кобальтохлорид тетраметиламонію $[N(CH_3)_4]_2CoCl_4$.....38

1.5.3. Купрохлорид тетраметиламонію $[N(CH_3)_4]_2CuCl_4$.....38

Висновки до розділу 1.....49

РОЗДІЛ 2

ОБ’ЄКТИ ТА МЕТОДИКИ ДОСЛІДЖЕНЬ.....40

2.1. Вирощування кристалів та підготовка зразків.....40

2.1.1. Умови росту нанорозмірних кристалів $[N(CH_3)_4]_2MeCl_4$ (Me = Cu, Zn, Co, Mn).....41

2.1.2. Похибка визначення двозаломлення.....42

2.2. Вимірювання приросту оптичного двозаломлення.....45

2.2.1. Автоматизована установки для вимірювання приросту оптичного двозаломлення та залишкової інтенсивності при великих швидкостях зміни температури.....45

2.3. Вимірювання неполяризованих спектрів оптичного поглинання за допомогою спектрометра Shimadzu UV–3600.....49

2.4. Атомно силовий мікроскоп.....51

Висновки до розділу 2.....53

РОЗДІЛ 3

ПРОЯВ КООРДИНАЦІЙНОГО ОТОЧЕННЯ ІОНА Cu^{2+}, Mn^{2+} І Co^{2+} В ЕЛЕКТРОННИХ СПЕКТРАХ В ТОНКОШАРОВИХ МІКРОКРИСТАЛАХ $[N(CH_3)_4]_2Zn_{1-x}Me_xCl_4$.....54

3.1. Електронні спектри мішаних кристалів з комплексами іонів міді і марганцю.....55

3.1.1 Вплив ізоморфного заміщення іона Zn^{2+} на іон Mn^{2+} на спектральні властивості кристалів $[N(CH_3)_4]_2Mn_{1-x}Zn_xCl_4$.....55

3.1.2. Вплив ізоморфного заміщення іона Cu^{2+} на іон Zn^{2+} на спектральні властивості кристалів $[N(CH_3)_4]_2Cu_{1-x}Zn_xCl_4$.....58

3.2. Оптичні властивості і фазові переходи тонкошарових мікрокристалів $[N(CH_3)_4]_2CuCl_4$.....60

3.3. Електронні спектри мікрокристалів $[N(CH_3)_4]_2CoCl_4$.....69

Висновки до розділу 3.....80

РОЗДІЛ 4

НЕСПІВМІРНА ФАЗА В ТОНКОШАРОВИХ МІКРОКРИСТАЛАХ.....81

4.1. Вплив зміни розмірів зразків вздовж напрямку спонтанної поляризації на фазовий стан кристалів $[N(CH_3)_4]_2CuCl_4$.....82

4.2. Вплив зміни розмірів зразків вздовж осі неспівмірної модуляції на фазовий стан кристалів $[N(CH_3)_4]_2CuCl_4$.....92

4.3. Розмірні ефекти в кристалах $[N(CH_3)_4]_2Zn_{0,58}Cu_{0,42}Cl_4$.....98

4.4. Вплив товщини кристалу $[N(CH_3)_4]_2Zn_{0.75}Mn_{0.25}Cl_4$ на температури фазових переходів.....109

4.5. Неоднорідні стани в тонкошарових кристалах з неспівмірною надструктурою.....119

4.5.1. Вплив коефіцієнта анізотропної взаємодії на просторовий розподіл амплітуди параметра порядку.....122

4.5.1.1. Просторовий розподіл амплітуди параметра порядку за величиною параметра анізотропної взаємодії.....124

Висновки до розділу 4.....128

РОЗДІЛ 5

РОЗМІРНІ ЕФЕКТИ В ДІЕЛЕКТРИЧНИХ КРИСТАЛАХ З НЕСПІВМІРНОЮ ФАЗОЮ.....130

5.1. Основні властивості сегнетоелектриків з неспівмірною надструктурою.....131

5.1.1. Пінінг хвилі неспівмірної модуляції.....131

5.1.2.Пінінг при обліку локальної деформації ХЗГ.....132

5.1.3. Дефекти неспівмірної надструктури.....133

5.1.4. Метастабільні стани неспівмірної надструктури.....133

5.2. Мікрокристали $[N(CH_3)_4]_2Zn_{1-x}Cu_xCl_4$ (x = 0.5, 0.42, 0.25), $[N(CH_3)_4]_2CuCl_4$, $[N(CH_3)_4]_2MnCl_4$ з наноперіодичністю.....135

5.3. Залежність амплітуди параметра порядку від товщини кристала $[N(CH_3)_4]_2Zn_{0,58}Cu_{0,42}Cl_4$.....146

5.4. Температурний гістерезис в мікрокристалах $[N(CH_3)_4]_2Zn_{0.75}Mn_{0.25}Cl_4$.....152

Висновки до розділу 5.....158

ОСНОВНІ РЕЗУЛЬТАТИ ТА ВИСНОВКИ.....159

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ.....162

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ СКОРОЧЕНЬ

НС – неспівмірний;

ФП – фазовий перехід;

СП – смуга поглинання;

КП – кристалічне поле;

Т-груп – тетраедричні групи;

КЛР – коефіцієнт лінійного розширення;

СДФ – співмірно довгоперіодична фаза;

ХЗГ – хвиля зарядової густини.

ВСТУП

Актуальність теми. В останні десятиріччя 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. Треба сказати, що донедавна два напрями – фізика анізотропних матеріалів і фізика надструктур – переважно розвивалися окремо. Поєднання обох напрямів із врахуванням явищ просторової дисперсії в анізотропних модульованих кристалах за умови співмірності розміру кристала довжині хвилі просторової модуляції є актуальним для фізики напівпровідників.

Матеріал з характерними розмірами менше одного мікрометра відносять до наночасток, або до нанокристалів. Залежно від вимірності у просторі будь-яку таку частинку, в якій присутня впорядкована область, слід відносити до наночастки або нанокластера. У разі тривимірного впорядкованого розташування атомів в просторі елемента твердої речовини їх відносять до нанокристалу. Ці матеріали мають великий технологічний потенціал, оскільки багато їх електричних і термодинамічних властивостей залежать від розмірів, і можуть контролюватися під час технологічного процесу.

Дослідження розмірних ефектів у сегнетоелектриках представляє великий інтерес, пов'язаний з різноманітними можливостями використання сегнетоелектричних нанорозмірних пристроїв [1, 2]. Залежність властивостей тонких плівок від їх товщини можна пояснити впливом двох чинників: вплив поверхневої енергії на енергію об'ємної частини кристала (розмірний ефект) і механічними напруженнями, що існують у мікроплівці. При цьому важливим чинником, що впливає на термодинамічні властивості тонких плівок, є обов'язкова наявність досить масивної підкладки, що зумовлює двовимірні механічні деформації неузгодженостей в інтерфейсі плівка-підкладка [3]. Розгляд модульованих структур в обмежених зразках, природно, вимагає відмови від

наближення постійної амплітуди [4], оскільки неможливо в загальному випадку задовольнити граничні умови. Тому необхідно розглядати систему рівнянь для амплітудної і фазової функції [4], хоча б в наближенні повільно змінних амплітуд. У роботах [4, 5, 6] вивчено вплив товщини плівки на температуру фазового переходу (ФП) в неспівмірну (НС) фазу. Встановлено вплив граничних умов на неоднорідний стан і температуру ФП в НС фазу у неспівмірному сегнетоелектрику. Залежність параметра анізотропії від граничних умов [4] виражається в хаотизації напрямків стрибків модуляції амплітуди в амплітудній функції. Отже, один з найбільш перспективних напрямків пов’язаний з дослідженням кристалічних систем, структура яких у певному інтервалі температур виявляється модульованою з періодом, що значно перевищує характерні розміри кристалічної комірки. Дослідження природи модульованих фаз у твердому тілі є актуальним завданням. Це не тільки діелектричні кристали, але й різні фази модульованих гелікоїдальних структур у магнітних сполуках, структурні ФП та технологічно створені надґратки, надструктури, які широко використовуються. Так, зокрема, технологічно створені надґратки стабілізують сегнетоелектричні та сегнетоеластичні властивості кристалів аж до температури рідкого гелію, що безсумнівно є цікавим з практичної точки зору, але поки що не дуже зрозумілим з теоретичної точки зору. Ефекти, які притаманні НС структурі, пояснюються динамікою солітонної структури, зокрема, процесами зародження і анігіляції солітонів при зміні температури. 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 мікроскопічну структуру основного стану кристалу і характер спектру коливань модульованої надструктури. Якісна картина цього процесу полягає у тому, що у НС фазі під впливом скінченності розмірів кристала виникає деформація НС структури, що зумовлює розбиття системи на домени, де НС структура практично є співмірна з вихідною ґраткою, розділеною відносно вузькими доменними

стінками солітонами. Тобто, у солітонному режимі НС фазу розглядають як послідовність співмірних довгоперіодичних фаз (СДФ). У кристалі з обмеженими розмірами, число таких фаз повинно бути скінченним.

Сполуки $[N(CH_3)_4]_2MeCl_4$ становлять інтерес як з погляду фундаментальної науки, так і в практичному аспекті. Одночасна наявність органічного і неорганічного компонентів у структурі кристала обумовлює комплекс властивостей, характерних як для органічних, так і для неорганічних речовин. Неорганічні компоненти визначають їхні електричні, магнітні, термічні властивості, у той час як органічна частина забезпечує кристали пластичними, люмінесцентними властивостями. Зміна їх розмірів і умов одержання дозволяє змінювати властивості кристалів, відкриваючи шлях цілеспрямованого синтезу сполук із заздалегідь заданими властивостями.

Характерною рисою для кристалів цього типу є наявність у них НС фаз, що обумовлені просторовим розпорядкуванням фрагментів структури, зі зміною температури. Тому з наукового погляду становить значний інтерес встановлення природи і механізму послідовностей ФП у залежності від розміру кристалу, складу сполуки і температури, що дає значний внесок у розвиток теорії ФП і можливість екстраполювати результати даних досліджень на інші аналогічні групи кристалів.

У нанорозмірних об’єктах найяскравіше проявляються всі особливості поверхневих станів, так як в таких системах частка поверхневих атомів може досягати декількох десятків відсотків, крім того, розвинена поверхня впливає на ґратку та електронні підсистеми частинок, сильно змінюючи спектри різних елементарних збуджень, чутливих до зміни симетрії і граничних умов. Очевидно, що для нанокристалів закономірно чекати різкого зростання частки саме поверхневої енергії в повному термодинамічній потенціал системи.

В даний час дослідження впливу поверхні на фізичні властивості кристалів привертає велику 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 при

поверхневого шарів кристала. Особливий інтерес становлять процеси на поверхні, що супроводжують такі фундаментальні явища в об’ємі кристала, як ФП.

У фізиці кристалів, поверхню розглядають як двомірні дефекти, зокрема як особливий стан кристала, кристалографія і енергетична структура якого відрізняється від об’ємного кристала. Обрив хімічних зв’язків на поверхні призводить до зміни координаційної сфери поверхневих атомів. Порушена структура поверхні не може стрибком перейти до впорядкованої структури об’ємного кристала, а отже, існує деяка перехідна зона. Тому поверхню слід розглядати не як геометричну площину, а як поверхневу фазу, фізико-хімічні властивості якої відмінні від об’ємних. Така поверхня (розвинена поверхня) впливає на ґраткові та електронні підсистеми часток, сильно змінюючи спектри різних елементарних збуджень, чутливих до зміни симетрії і граничних умов.

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 результатів роботи. 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”, “Фізичні основи оптоелектроніки та інформатики”, “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. 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.

Результати, що представлені та опубліковані у співавторстві, отримані за безпосередньою участю автора на всіх етапах роботи.

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

- для статей [55, 57, 58, 59, 70, 80, 160] – у формулюванні завдання; проведенні експерименту; аналізі та інтерпретації отриманих результатів; написанні статей;
- для статей [79, 87, 107, 136, 143] – у формулюванні завдання; проведенні експерименту за участю співавторів; аналізі та інтерпретації отриманих результатів; участі у написанні статей;
- для праць [101, 106, 108, 115, 116, 152, 159, 177] – у формулюванні завдання; проведенні експерименту; аналізі, інтерпретації, представленні отриманих результатів; написанні праць;
- для праць [148] – 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 (RNAOPM’2010). (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 і 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.

РОЗДІЛ 1
НЕОДНОРІДНІ СТАНИ В ТОНКОШАРОВИХ СЕГНЕТОЕЛЕКТРИЧНИХ КРИСТАЛАХ

1.1. Неоднорідний стан тонкоплівкового неспівмірного сегнетоелектрика

В даний час є значна кількість публікацій, присвячених експериментальному [7, 8, 9] і теоретичному [5, 6, 7, 10] дослідженню сегнетоелектричного переходу в зразках з істотно обмеженими розмірами. Обмеження розмірів кристала веде, як правило, до зниження температури ФП і його розмиття; починаючи з деякого розміру, перехід в упорядкований стан стає неможливим. При цьому міняється спонтанна поляризація, сприйнятливість, коерцитивні поля і поля перемикання.

Велика частина цих особливостей описується в рамках теоретичної моделі для сегнетоелектриків [5, 6, 10]. Зокрема, феноменологічний підхід до опису сегнетоелектричного ФП в тонких плівках і малих частинках був описаний в [10]. ФП в тонких плівках і малих частках для антисегнетоелектриків був розглянутий пізніше у праці [6] на основі теорії Ландау. У всіх зазначених вище працях вивчався перехід у немодульовану фазу, так що неоднорідність параметра порядку виникала наслідком лише граничних умов: домени і флуктуації не розглядалися.

У роботі [7] було досліджено вплив лінійного розміру зразка та граничних умов на модульовану структуру при ФП в НС фазу.

Розглянемо феноменологічний опис ФП в тонких плівках НС сегнетоелектрика.

1.1.1. Рівняння для параметра порядку

В праці [7] розглядався випадок, коли НС структура виникає не внаслідок симетрійних аспектів, як у випадку присутності інваріанта Ліфшиця, а через “випадкові” причини пов’язані з пом’якшення фононної моди в довільній точці зони Брілюена. Параметр порядку в цьому випадку може бути обраний однокомпонентним (що відповідає максимальній зародковій нестійкості

однорідного стану), але на відміну від випадків сегнетоелектриків і антисегнетоелектриків [11] рівняння наближення самоузгодженого поля для параметра порядку є нелінійним диференціальним рівнянням четвертого порядку, що викликає ряд проблем, розв'язки яких і наведені в даному підрозділі [6]. Зокрема, виявляється недостатньо граничних умов де Жена [12], які були ним введені для феноменологічного опису надпровідних плівок і котрі широко використовувалися при феноменологічному описі розмірного ефекту в речовинах різної природи.

Розглянемо одномірний розподіл параметра порядку в плівці товщиною L, помістивши початок координат ($x = 0$) в середину плівки [7]. Залежність параметра порядку від x будемо визначати, мінімізуючи термодинамічний потенціал, який заданий функціоналом Ландау

$$\Phi = \int_{-L/2}^{L/2} dx \left[\frac{1}{2} A_0 (T - T_0) \eta^2 + \frac{1}{4} B \eta^4 + \frac{1}{2} C \left(\frac{d\eta}{dx} \right)^2 + \frac{1}{2} D \left(\frac{d^2\eta}{dx^2} \right)^2 \right] + \psi\left(\eta\left(\frac{L}{2} \right) \right) - \varphi\left(\eta\left(-\frac{L}{2} \right) \right), \qquad (1.1)$$

Варіюючи функціонал (1.1), отримуємо рівняння Ейлера разом з природними граничними умовами [13]. При цьому враховуючи, що більш симетричні, зокрема парні, розподіли мають зазвичай меншу вільну енергію, тому обмежимося лише розподілами параметра порядку, які є парними функціями координати x, $\eta(-x) = \eta(x)$, і будемо розглядати тільки поведінку параметра порядку при $x \geq 0$

$$\frac{d^4\eta}{dx^4} - \frac{C}{D}\frac{d^2\eta}{dx^2} + \frac{B}{D}\eta^3 + \frac{A}{D}\eta = 0, \qquad (1.2)$$

$$\left[\frac{d\psi(\eta)}{d\eta} + \frac{dF}{d\eta'} + \frac{d}{dx}\frac{\partial F}{\partial \eta''} \right]_{x = L/2} = 0, \qquad (1.3)$$

$$\left. \frac{\partial F}{\partial \eta''} \right|_{L/2} = 0, \qquad (1.4)$$

де $F(\eta(x), \eta', \eta'')$ – підінтегральний вираз функціонала (1.1), причому $\eta' = \frac{d\eta}{dx}$, $\eta'' = \frac{d^2\eta}{dx^2}$, $\psi\left(\eta\left(\frac{L}{2}\right)\right)$, $\varphi\left(\eta\left(-\frac{L}{2}\right)\right)$ – задані значення функції параметра порядку на

границях $x = \pm\frac{L}{2}$. Їх природно розглядають як внесок поверхневої енергії, який можна апроксимувати квадратичним виразом виду [7]

$$\psi\left(\eta\left(-\frac{L}{2}\right)\right) = \alpha\frac{\eta^2}{2}. \tag{1.5}$$

Якщо врахувати (1.3) – (1.5), а також взяти до уваги форму функціонала (1.1), то гранична умова при $x \geq 0$ набуває вигляду

$$\left[\alpha\eta(x) + C\frac{d\eta(x)}{dx} + D\frac{d^3\eta(x)}{dx^3}\right]_{L/2} = 0, \tag{1.6}$$

$$\left.\frac{d^2\eta(x)}{dx^2}\right|_{L/2} = 0. \tag{1.7}$$

Отримане нелінійне диференціальне рівняння четвертого порядку може бути розв’язане тільки чисельно. Однак важливо є отримати більш просте рівняння, яке можна розв’язати аналітично, а результати розв’язку просто проаналізувати.

1.1.2. Метод мало-змінних амплітуд

Якщо товщина плівки велика у порівнянні з періодом просторових осциляцій параметра порядку в НС сегнетоелектрику $qL >> 1$, де q – хвильове число осциляції, то у цьому випадку можна застосувати метод мало-змінних амплітуд, шукаючи розв’язок у наступній формі [7]

$$\eta(x) = u(x)\cos(qx), \tag{1.8}$$

де $u(x)$ – амплітуда яка мало змінюється; хвильове число q визначається з умови мінімуму суми членів з похідними у функціоналі (1.1) при $u = \text{const}$. У цьому випадку припускається, що граничні умови в достатньо товстій плівці не змінюють періоду осциляцій, отже отримуємо

$$q = \sqrt{-\frac{C}{2D}}, \tag{1.9}$$

істотним чином. Підставивши (1.8) в (1.2) і нехтуючи усіма вищими похідними від амплітуди $u(x)$, отримуємо рівняння другого порядку

$$\frac{d^2u}{dx^2} = -\frac{3B}{8C}u^3 + \frac{C^2 - 4AD}{8CD}u\,, \tag{1.10}$$

яке може бути вирішено аналітично [7]. Це рівняння разом з однорідними граничними умовами загального вигляду (такі умови використовував де Женн для введення довжини екстраполяції в феноменологічній теорії надпровідності Гінзбурга-Ландау [12])

$$\frac{d\ln u}{dx} = \pm\frac{1}{\delta}\,, \tag{1.11}$$

складає крайову задачу. Як і в теорії Гінзбурга-Ландау, параметр δ назвемо довжиною екстраполяції. Вона описує вплив поверхні на розподіл параметра порядку по товщині плівки. Однак перш ніж шукати розв'язок рівняння, розглянемо співвідношення між граничними умовами у рівнянні четвертого і другого порядків [7].

1.1.3. Граничні умови для рівняння другого порядку

Рівняння (1.10) для амплітуди $u(x)$ має бути доповнене граничними умовами, які можуть бути введені з (1.6), (1.7) за допомогою методу мало-змінних амплітуд. Підставивши (1.8) в ці умови, і нехтуючи усіма похідними вище першого порядку від $u(x)$, отримаємо наступну систему рівнянь [7]:

$$\left[\left(C + 3Dq^2\right)\left(\frac{u'}{u}\right) + \alpha\right]\cos\left(\frac{qL}{2}\right) = q\left(C + Dq^2\right)\sin\left(\frac{qL}{2}\right), \tag{1.12}$$

$$q^2\cos\left(\frac{qL}{2}\right) = -2q\left(\frac{u'}{u}\right)\sin\left(\frac{qL}{2}\right). \tag{1.13}$$

Виключаючи синус і косинус з рівняння (1.12), (1.13) та враховуючи (1.11), отримуємо квадратне рівняння для логарифмічної похідної (1.11)

$$\left(C + Dq^2\right)\frac{q^2}{2}\delta^2 - \alpha\delta + \left(C + 3Dq^2\right) = 0\,. \tag{1.14}$$

Його розв'язок має вигляд

$$\delta = \frac{\alpha \mp \sqrt{\alpha^2 - 2\left(C + Dq^2\right)\left(C + 3Dq^2\right)q^2}}{q^2\left(C + Dq^2\right)}\,. \tag{1.15}$$

Співвідношення (1.11) відіграє роль граничної умови для амплітудного рівняння. Достовірність δ вимагає виконання нерівності $\alpha^2 - 2\left(C + Dq^2\right) \times \left(C + 3Dq^2\right)q^2 \geq 0$. Беручи для q значення (1.9), отримуємо

$$\delta = -\frac{4D}{C^2}\left(\alpha \pm \sqrt{\alpha^2 - \frac{C^3}{4D}}\right). \tag{1.16}$$

Оскільки дискримінант $\alpha^2 - \frac{C^3}{4D}$ завжди додатній, так як $C < 0$, $D > 0$, то, δ завжди дійсне. Два кореня рівняння (1.14) протилежні за знаком, і лише один з них має фізичний зміст при заданій величині qL [6].

Вище передбачалося, що величина q жорстко визначається умовою (1.9). У цьому випадку ми отримуємо осциляційну залежність логарифмічної похідної від амплітуди на границі зразка, а отже, і від температури. Однак це не єдиний можливий сценарій. Поведінка реальної системи керується більш складними рівняннями, ніж отримані нами в наближенні мало-змінної амплітуди. Це означає, що реальна система в пошуку конфігурації, яка мінімізує вільну енергію, може порушити деякі з наших припущень. Одна із можливостей – це підбір величини q таким чином, щоб енергія була мінімальною. Для відносно товстих плівок qL – велике, і достатньо дуже малих поправок до цієї величини для мінімізації енергії. Інша можливість полягає у зміні хвильового числа q тільки в межах деякого граничного шару. Лише чисельний аналіз рівняння четвертого порядку може дати відповідь на питання про те, яким шляхом піде реальна система [7].

Очевидно, що при наведених припущеннях проблема ФП в НС фазу зводиться до граничної задачі, яка з математичної точки зору аналогічна проблемі сегнетоелектричного ФП в тонкій плівці.

Довжина екстраполяції δ в (1.11) 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 [7]. Таким чином, якщо товщина плівки L передбачається

великою у порівнянні з періодом просторової модуляції $2\pi/q$, то це справедливо і для $\delta >> 2\pi/q$.

1.1.4. Аналіз розв'язку рівняння другого порядку

Обговорення доцільно розпочати з аналізу рівняння (1.10). Аналітичний розв'язок рівняння (1.10) має вигляд [7]

$$u(x) = u_0 \frac{cn(Qx,k)}{dn(Qx,k)}, \quad Q = \sqrt{\frac{4DA - C^2}{8DC} + \frac{3Bu_0^2}{16C}}, \tag{1.17}$$

$u_0 = u(x = 0)$ – величина u в середині плівки, k – еліптичний модуль,

$$k = u_0 \Big/ \sqrt{\frac{4(C^2 - 4DA)}{3DB} - u_0^2}, \tag{1.18}$$

причому u_0 пов'язане з δ наступним співвідношенням:

$$\delta = (1 - k^2)\frac{dn(Q\,L/2, k)}{Qtn(Q\,L/2, k)}. \tag{1.19}$$

У цих співвідношеннях *cn*, *tn*, *dn* - еліптичні функції Якобі [14]. Отримані розв'язки [7] описують розподіл амплітуди параметра порядку по товщині зразка при будь-яких значеннях феноменологічних параметрів речовини, товщини плівки і температури.

Вони дозволяють також знаходити залежність температури ФП T_i від товщини плівки при різних значеннях феноменологічних параметрів (T_i – температура, при якій u_0, а отже, і $u(x)$ перетворюються в нульове значення). Залежності амплітуди параметра порядку $u(x)$ для додатних значень δ при різних значеннях температури показані на рис. 1.1. Поведінка $u(x)$ при додатних значеннях δ аналогічна поведінці спонтанної поляризації сегнетоелектричних тонких плівок: амплітуда u зменшується при наближенні до поверхні плівки, а її величина в середині плівки менша, ніж у відповідному об'ємному зразку (рис. 1.1).

Залежність температури ФП в НС фазу від товщини плівки при додатному і від'ємному значенні довжини екстраполяції наведена на рис. 1.2.

Видно, що T_i зменшується зі зменшенням товщини плівки при додатних значеннях екстраполяції δ і рівне нулеві при деякій критичній товщині [7]. Аналогічна залежність була отримана для сегнетоелектричної і антисегнетоелектричної плівок, коли δ передбачалося додатне [6, 10]. Залежність T_i від товщини для від'ємних δ має протилежний характер.

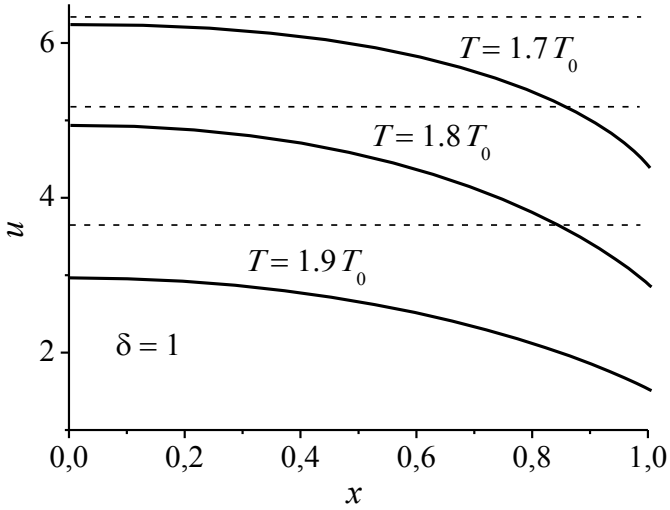


Рис. 1.1. Залежність амплітуди параметра порядку u від координати $x \geq 0$ (з виразу (1.17)) для додатних значень δ при різних значеннях температури. Значення феноменологічних параметрів: A = 10000, B = 100, C = -200, D = 1, T_0 = 1, L = 2. Штрих-пунктирні лінії відповідають величині амплітуди параметра порядку в об'ємних зразках при тих же температурах [7].

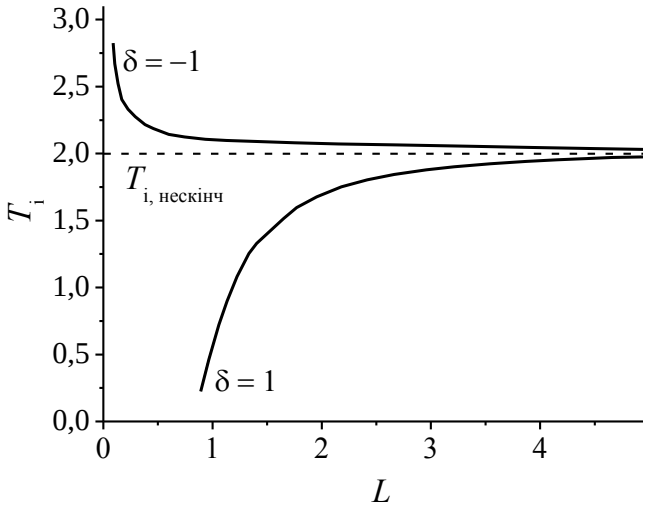


Рис. 1.2. Залежність температури T_i ФП в НС фазу від товщини плівки L при δ = 1, і δ = -1. Значення феноменологічних параметрів аналогічні, що і для рис. 1.1 [7].

1.2. Неоднорідний стан в тонких плівках невласного сегнетоелектрика з неспівмірною фазою, що описується інваріантом Ліфшиця

Теорія модульованих структур в макроскопічних феромагнетиках, сегнетоелектриках і сплавах металів має багату історію [15, 16, 17]. Стандартний підхід при описі модульованих структур в об'ємному зразку полягає у використанні наближення постійної амплітуди [7, 16]. Тоді, як розгляд модульованих структур в обмежених за розміром зразках вимагає відмови від цього наближення, оскільки неможливо в загальному випадку задовольнити граничні умови. Тому необхідно розглядати систему рівнянь для амплітудної і фазової функцій. Розв'язання цієї системи рівнянь значно багатше і змістовніше, ніж розв'язок в наближенні постійної амплітуди [4, 18].

1.2.1. Вільна енергія і рівняння для параметра порядку

Функціонал вільної енергії для модульованих структур має вигляд [19]

$$\Phi = \int dz \left\{ -r\left(\eta_1^2 + \eta_2^2\right) + u_1\left(\eta_1^2 + \eta_2^2\right)^2 + u_2\left(\eta_1^2\eta_2^2\right) \right\} +$$

$$+ \int dz \left\{ \sigma\left(\eta_2 \frac{\partial \eta_1}{\partial z} - \eta_1 \frac{\partial \eta_2}{\partial z} \right) + \gamma \left[\left(\frac{\partial \eta_1}{\partial z} \right)^2 + \left(\frac{\partial \eta_2}{\partial z} \right)^2 \right] \right\}, \qquad (1.20)$$

де η_i – компоненти параметра порядку. Після переходу до полярних координат $\eta_1 = \eta cos\phi$, $\eta_2 = \eta sin\phi$, та введення безрозмірних змінних $\eta = \left(\frac{r}{2u}\right)^{1/2} R$, $z = \left(\frac{\gamma}{r}\right)^{1/2} \xi$, та застосування умов Ейлера для пошуку мінімуму, отримуємо безрозмірні рівняння для амплітудної і фазової функцій:

$$R'' - R^3 + \left(1 - \varphi'^2 + T\varphi'\right)R - R^{n-1}K\left(\cos n\varphi + 1\right) = 0, \qquad (1.21)$$

$$\varphi'' + 2\frac{R'}{R}\varphi' + R^{n-2}K \sin n\varphi = 0, \qquad (1.22)$$

де $T = \frac{\sigma}{(\gamma r)^{\frac{1}{2}}}$, $K = 2^{-\frac{n}{2}} r^{\frac{n}{2}-2} n\omega u^{1-\frac{n}{2}}$ – безрозмірні параметри, n – ціле число, що характеризує симетрію потенціалу.

1.2.2. Наближений аналітичний розв'язок

Спочатку отримаємо розв'язок за умови відсутності анізотропії ($K = 0$). Тоді рівняння (1.22) легко розв'язується

$$\varphi' \equiv \psi = \frac{C_0}{R^2} + \frac{T}{2}, \tag{1.23}$$

де $C_0 = \left[\psi(0) - \frac{T}{2}\right] R(0)^2$ – константа інтегрування, яка визначається початковими умовами $\psi(0)$ и $R(0)$ (ці умови є граничними). Підставивши (1.23) в (1.21), отримуємо рівняння для амплітудної функції $R(\xi)$

$$R'' - R^3 + \left(1 + \frac{T^2}{4}\right) - \frac{C_0^2}{R^3} = 0. \tag{1.24}$$

Це рівняння можна розглядати як рівняння динаміки надструктури з ефективним потенціалом [4]

$$U(R) = \left(1 + \frac{T^2}{4}\right)\frac{R^2}{2} - \frac{R^4}{4} + \frac{C_0^2}{2R^2}, \tag{1.25}$$

причому вигляд цього потенціалу залежить від "початкових" умов завдяки константі C_0. Існує область значень параметрів і граничних умов, при яких реалізується мінімум ефективного потенціалу, а отже, існують осцилюючі рішення рівняння для амплітудної функції. Після того, як знайдена амплітудна функція $R(\xi)$, фазова функція може бути отримана з рівняння (1.23). Фазова функція складається з двох доданків: вклад другого доданку (1.23) мало змінний, і більш менш розмиті скачки фази завдяки першому доданку. Важливо, щоб величина скачка в точності була рівна π. Перший інтеграл рівняння (1.24) має вигляд [4]

$$\frac{dR}{d\xi} = \sqrt{2(E - U)}. \tag{1.26}$$

Розраховуючи фазову функцію в області мінімуму амплітудної функції, отримуємо стрибок фази на π

$$\Delta\varphi = C_0 \int d\xi \frac{1}{R^2} = C_0 \int dR \frac{1}{R^2\sqrt{2(E-U)}} \times 2C_0 \int_{R_0}^{R_e} \frac{dR}{R^2\sqrt{2\left(\frac{C_0^2}{R_0^2} - \frac{C_0^2}{R^2}\right)}} \times 2\int_{R_0}^{R_e} \frac{dR}{R\sqrt{2\left(\frac{R^2}{R_0^2} - 1\right)}} = 2\arccos\left|\frac{R_0}{R_e}\right|\pi, \tag{1.27}$$

де R_e – екстремальне значення амплітудної функції, R_0 – початкове значення, $R_e >> R_0$. Лише вагомі члени враховані при цьому обчисленні. Відзначимо, що дана модель, яка розглядається в наближенні постійної амплітуди [4], має добре відомі розв'язки – це топологічні солітони, що забезпечують скачок фази на π. Отже отримано такі ж скачки фази за умови нульової анізотропії $K = 0$. Як видно з (1.27), скачки в даному випадку виникають в результаті обходу сингулярності $\frac{1}{R^2}$. Можна привести аналітичні розв'язки рівняння для амплітудної функції в межах нульової анізотропії (1.24), але для того, щоб зрозуміти вплив анізотропії на характер розв'язку, зручно застосувати загальний числовий підхід при довільному параметрі анізотропії.

1.2.3. Числовий розв'язок

Ефективний потенціал $U(R)$ наведений на рис. 1.3. Результати чисельного розв'язку рівнянь при умові $K = 0$ наведені на рис. 1.4, і рис. 1.5. Майже гармонічні коливання амплітудної функції на рис. 1.4, і рис. 1.5 відповідають малій початковій амплітуді, тоді як на рис. 1.6, 1.7 бачимо послідовність солітонів, які відповідають початковій амплітуді поблизу максимуму потенціалу. Як видно із праці [4], характер точних розв'язків при $K = 0$ знаходиться у добрій кореляції з наближеними результатами аналітичного розв'язку.

Результати чисельного розв'язку при врахуванні анізотропії наведені на рис. 1.6, 1.7). Слід зазначити наступні важливі відмінності від випадку $K = 0$:

- порушена строга просторова періодичніст;
- на рис. 1.6 спостерігається амплітудна і частотна модуляція просторових структур;
- напрям східчастої просторової зміни фазової функції може змінюватися після випадкової кількості сходинок (рис. 1.7).

Таким чином, головна відмінність розв'язку у випадку ненульового параметра анізотропії K виражається в хаотичному напрямку стрибків амплітудної модуляції в амплітудній функції [4]. Можна спробувати дати цьому явищу просте

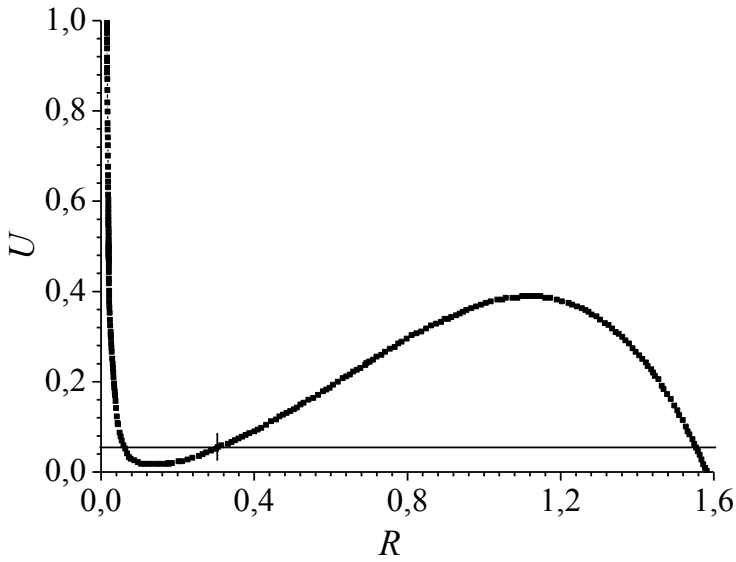


Рис. 1.3. Ефективний потенціал для $n = 4$, $K = 0$, $T = 1$, $R(0) = 0{,}3$, $R'(0) = 0$, $\phi(0) = 0$, $\phi'(0) = 0{,}3$. Вертикальна лінія відповідає величині $R(0)$. Пряма, паралельна осі абсцис, показує рівень інтеграла руху (“енергії”), що відповідає осцилюючій амплітудній функції $R(x)$ [4].

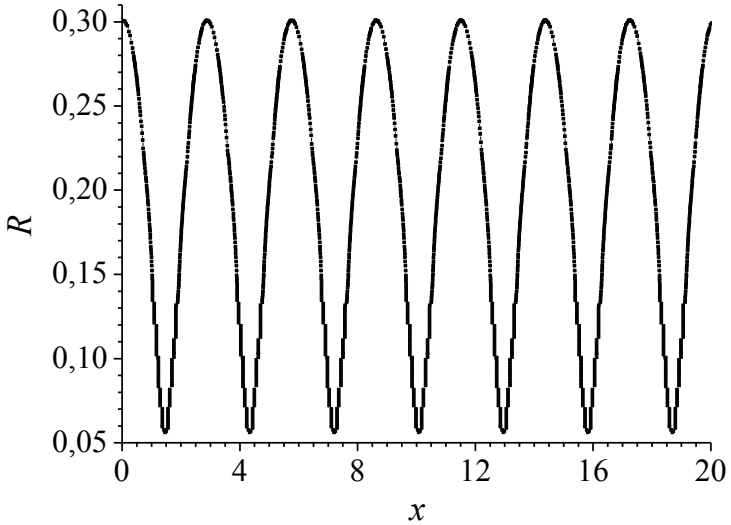


Рис. 1.4. Просторова залежність амплітудної функції для $n = 4$, $K = 0$, $T = 1$, $R(0) = 0{,}3$, $R'(0) = 0$, $\phi(0) = 0$, $\phi'(0) = 0{,}3$ [4].

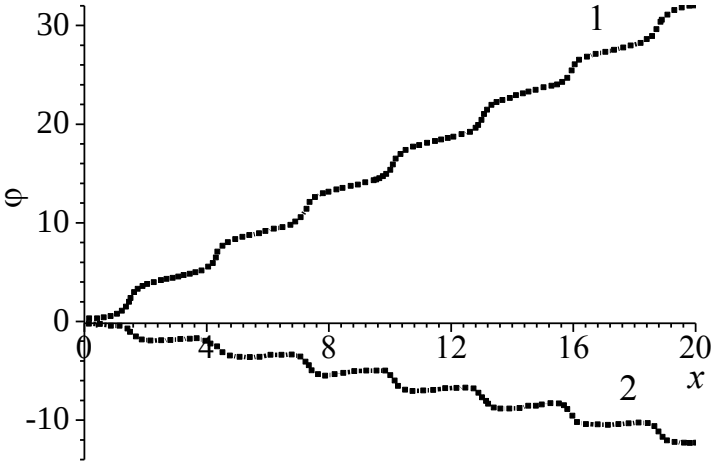


Рис. 1.5. Просторова залежність фазової функції для $n = 4$, $K = 0$, $T = 1$, $R(0) = 0{,}3$, $R'(0) = 0$, $\phi(0) = 0$, $\phi'(0) = 0{,}3$ (1) і 0.7 (2) [4].

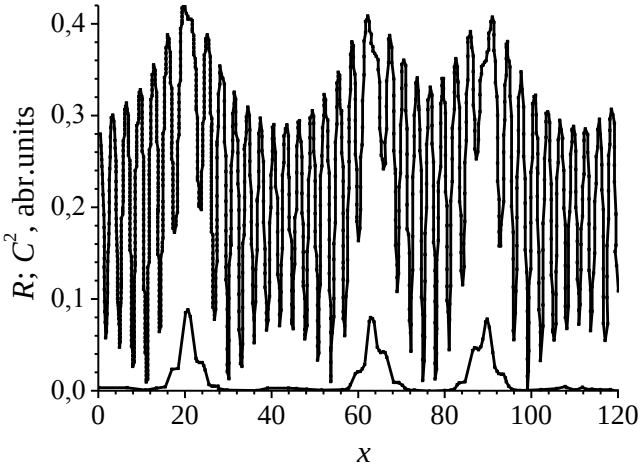


Рис. 1.6. Просторові залежності амплітудної функції для $n = 4$, $K = 1{,}6$, $T = 1$, $R(0) = 0{,}3$, $R'(0) = 0$, $\phi(0) = 0$, $\phi'(0) = 0{,}75$ (1) і функції C^2 (2) [4].

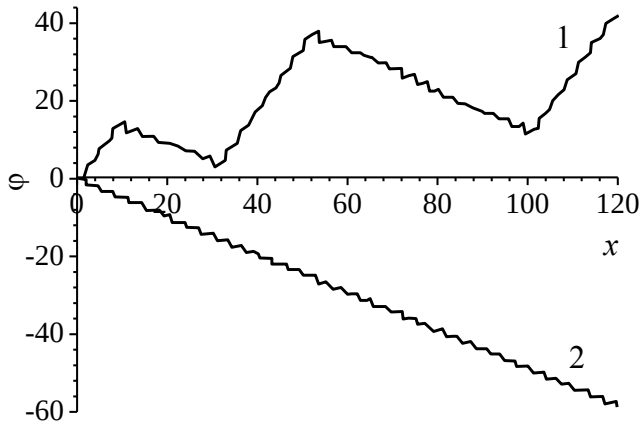


Рис. 1.7. Просторова залежність фазової функції для $n = 4$, $K = 1{,}6$, $T = 1$, $R(0) = 0{,}3$, $R'(0) = 0$, $\phi(0) = 0$, $\phi'(0) = 0{,}3$ (1) і 0,75 (2) [4].

якісне пояснення. Вище була введена константа інтегрування C_o для випадку $K = 0$. Введемо тепер функцію

$$C(\xi) = \left[\psi(\xi) - \frac{T}{2}\right] R(\xi)^2, \tag{1.28}$$

Диференціювання показує, що ця функція переходить в константу за умови $K \to 0$

$$\frac{dC}{d\xi} = 2\left(\psi - \frac{T}{2}\right) R \frac{dR}{d\xi} + R^2 \frac{d\psi}{d\xi} = R^2\left(2\frac{R'}{R}\varphi' - T\frac{R'}{R} + \varphi''\right) = -R^n K \sin n\varphi .$$

Встановлено, що напрямок стрибків змінюється в точках, де відбувається зміна знаку функції $C(\xi)$.

1.3. Модель розмірного ефекту в тонкій сегнетоелектричній плівці в умовах фазового переходу

Широке використання тонких сегнетоелектричних шарів (товщиною менше ста нанометрів) в пристроях сегнетоелектричної пам’яті (FeRAM) диктує необхідність розробки модельного опису їх діелектричних властивостей. При

використанні тонких плівок сегнетоелектриків необхідно враховувати залежність їх властивостей від розмірів зразка [20].

Залежність властивостей тонкої плівки від її товщини можна пояснити впливом двох факторів: розмірним (кореляційним) ефектом і механічними напруженнями, існуючими в тонкої плівці [21, 22]. Сегнетоелектрична поляризація не може бути змінена на відстані, меншій, ніж корелятивний радіус, що зумовлює виникнення розмірного ефекту. Просторовий розподіл спонтанної поляризації P в сегнетоелектричному шарі з урахуванням її просторової кореляції є розв'язком рівняння отриманого з розкладання вільної енергії (вираз (1.1)) в ряд за ступенями поляризації Гінзбурга-Девоншіра,

$$-2\lambda\frac{d^2P(x)}{dx^2}+\alpha(T)P(x)+bP(x)^3=0\,. \qquad (1.29)$$

де λ – кореляційний параметр матеріалу (в загальному випадку λ є тензором четвертого рангу), x – просторова координата (рис. 1.8, а), $\alpha(T) = \alpha_T(T - T_c)$ і b – коефіцієнти розкладу Ландау (для $BaTiO_3$ $T_c = 395$ K, $\alpha_T = 5\times10^{-6}$ K^{-1}, $b = 3{,}95\times10^{22}$ мкм^2/В^2). Знак коефіцієнта b пов'язаний з родом ФП (і в силу того, що значення коефіцієнта і рід ФП в тонких плівках $BaTiO_3$ останнім часом активно обговорюються, вимагає додаткового аналізу). Так само як і в роботі [21], у праці [20] було досліджено плівки $BaTiO_3$ товщиною 50, 100 і 300 нм. Дані дослідження проводились за умови, що вектор поляризації паралельний площині плівки (рис. 1.8, б), тоді в розрахунках можна використовувати кореляційний параметр λ_3 [22].

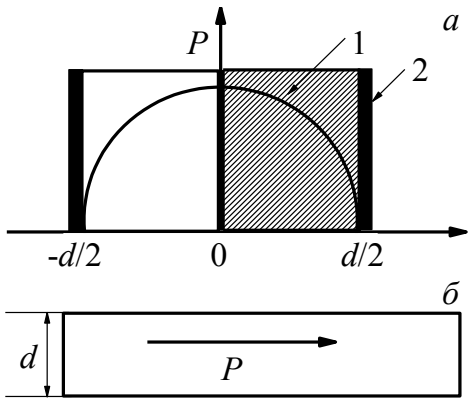


Рис. 1.8. Розподіл поляризації в сегнетоелектричній структурі. (1 – сегнетоелектричних плівка, (2 – електрод) (*а*) і орієнтація вектора поляризації (*б*) [20].

При такій орієнтації вектора поляризації не виникає деполяризуючого поля і не відбувається розбиття зразка на домени. Просторова кореляція поляризації і відповідний кореляційний радіус визначаються жорсткістю підграток титану і кисню. Кореляційний радіус при обраній орієнтації вектора поляризації $\rho_t(T)=\sqrt{\varepsilon(T)\lambda_3}$ істотно менший, ніж для випадку, коли вектор поляризації орієнтований нормально відносно площини плівки $\rho_l(T)=\sqrt{\varepsilon(T)\lambda_1}$, внаслідок того, що жорсткість підграток по відношенню до стиснення і розтягу є набагато більшою, ніж по відношенню до зсувних деформацій [20].

У плоскопаралельній структурі характер розподілу поляризації в товщині визначається умовами на межі розділу шару і електродів. Порушення кристалічної решітки на границі спричиняє “блокування” поляризації на границі шару сегнетоелектрика (поляризація переходить в нульове значення на границі розділу), це наведено на рис. 1.8, а, і відповідає симетричному розподілу поляризації в поперечному перерізі плівки. Граничні умови, які відповідають такій ситуації, мають вигляд

$$P(x)\big|_{x=\pm d/2}=0. \tag{1.30}$$

Симетричність розподілу дозволяє нам аналізувати тільки половину структури при $x = 0,..., d/2$ (заштрихована область на рис. 1.8, а), що також відповідає структурі, експериментально дослідженою в роботі [21].

Поведінка поляризації в точці $x = 0$ відповідає реалізації так названих вільних граничних умов [22]

$$\left.\frac{dP(x)}{dx}\right|_{x=0}=0. \tag{1.31}$$

Скористаємося самим простим представленням розв’язку рівняння (1.29) у вигляді розкладу по P

$$P(x)=P_0+P_2x^2+P_4x^4+\ldots. \tag{1.32}$$

Підставляючи (1.32) в (1.29), отримаємо

$$-2\lambda_3P_2-12\lambda_3P_4x^2+aP_0+aP_2x^2+aP_4x^4+bP_0^3+3bP_0^2P_2x^2+3bP_0^2P_4x^4+3bP_0P_2^2x^4+\ldots=0 \tag{1.33}$$

Для того щоб виключити члени при P_2 і P_4 із (1.33), прирівняємо до нуля коефіцієнти при однакових степенях x

$$n = 2 \qquad -12\lambda_3 P_4 + aP_2 + 3bP_0^2 P_2 = 0. \tag{1.34}$$

Після деяких простих перетворень отримаємо

$$P_2 = \frac{1}{2\lambda_3}\left(a + bP_0^2\right)P_0, \tag{1.35}$$

$$P_4 = \frac{1}{2\lambda_3}\left(a + 3bP_0^2\right)\left(a + bP_0^2\right)P_0. \tag{1.36}$$

Підставивши (1.35) і (1.36) в (1.33) можна переписати (1.32) у вигляді

$$P(x,T) = P_0 + \frac{1}{4\lambda_3}\left(a(T) + bP_0^2\right)P_0 x^2 + \frac{1}{24(2\lambda_3)^2}\left(a(T) + 3bP_0^2\right)\left(a(T) + bP_0^2\right)P_0 x^4. \tag{1.37}$$

Поляризація у вигляді (1.37) відповідає граничним умовам (1.30) і (1.31). Використовуючи граничні умови (1.30), запишемо

$$P_0^4 + \frac{4a(T) + 12q}{3b}P_0^2(T) + \frac{a(T)^2 + 12qa(T) + 24q^2}{3b^2} = 0, \tag{1.38}$$

де $q = \frac{\lambda_3}{d^2}$. Нетривіальним розв'язком (1.37) є вираз

$$P_0(T) = \pm\sqrt{-\frac{2}{3}\frac{a(T)}{b} - 2\frac{q}{b} - \sqrt{\frac{1}{9}\left(\frac{a(T)}{b}\right)^2 - \frac{4}{3}\frac{qa(T)}{b^2} - 4\frac{q^2}{b^2}}}, \tag{1.39}$$

при $d \to \infty$ (об'ємний зразок) рівняння (1.39) зводиться до звичайного рівняння для спонтанної поляризації

$$P_0(T) = \pm\sqrt{-\frac{a(T)}{b}}. \tag{1.40}$$

Таким чином, кінцевий вираз для спонтанної поляризації як функція температури і координати має вигляд

$$P(x,T) = P_0(T) + \frac{1}{2qd^2}\left(a(T) + bP_0^2(T)\right)P_0(T)x^2 +$$

$$+ \frac{1}{24q^2d^4}\left(a(T) + 3bP_0^2(T)\right)\left(a(T) + bP_0^2(T)\right)P_0(T)x^4. \tag{1.41}$$

Вираз (1.41) дозволяє врахувати залежність спонтанної поляризації як від температури, так і від товщини плівки [20]. Як показав розрахунок за формулою

(1.41), температурні залежності спонтанної поляризації для плівок різної товщини (50, 100, 300 нм) практично не відрізняються (рис. 1.9). Ця обставина є наслідком малості кореляційного параметра λ_3 і свідчить про те, що при вибраних значень товщини плівки розмірний ефект не з'являється.

Оскільки температура Кюрі являється точкою на осі температур, в якій зникає спонтанна поляризація, можемо визначити її з розв'язку рівняння (1.38). Поляризація "вимикається", якщо виконується наступна умова:

$$a(T)^2 + 12qa(T) + 24q^2 = 0. \tag{1.42}$$

Таким чином, з (1.42)

$$T_c^* = T_c - \frac{10\lambda_3}{a_T(2d)^2}, \tag{1.43}$$

де T_c – температура ФП в об'ємному зразку (у розрахунках використовувалися наступні значення T_c = 395 K, $\lambda_3 = 10^{-8}$ мкм^2).

Залежність температури Кюрі від товщини плівки відповідно до (1.43) наведена на рис. 1.10. Залежність на рис. 1.10 має дві області: 1) при малих значеннях товщини температура Кюрі сильно залежить від товщини (розмірний ефект); 2) T_c практично не залежить від товщини і відповідає об'ємному матеріалу (відсутність розмірного ефекту). Критична величина товщини, яка розділяє ці дві області, як раз і відповідає кореляційному радіусу [20].

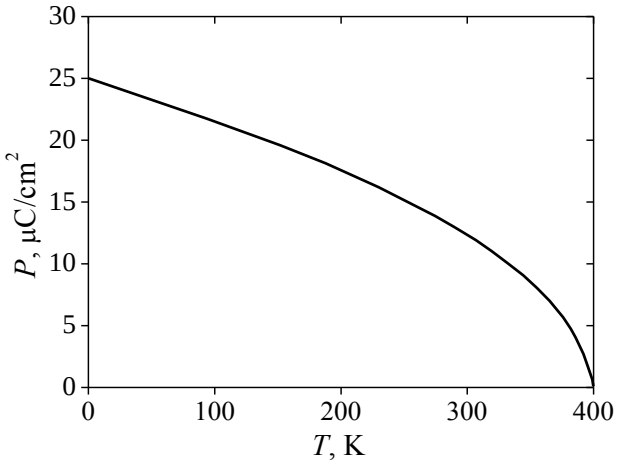


Рис. 1.9. Температурна залежність спонтанної поляризації плівки [20].

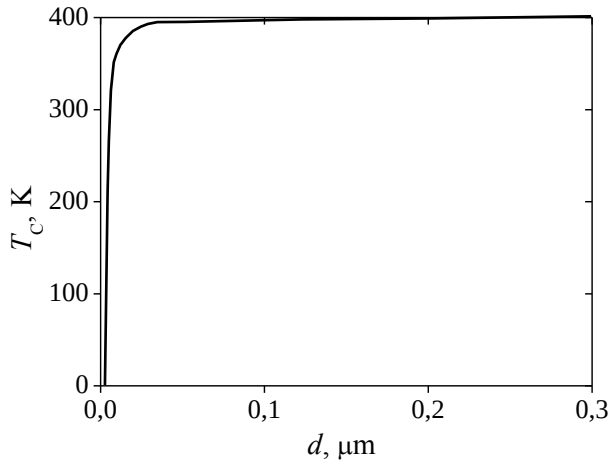


Рис. 1.10. Залежність температури Кюрі від товщини плівки [20].

З рис. 1.10 видно що, розмірний ефект виникає при значенні товщини порядку 40 нм (у випадку орієнтації вектора поляризації перпендикулярно площині плівки, кореляційний параметр має більше значення і розмірний ефект виникає при великих значеннях товщини, близько 100 нм [22]).

Таким чином, розмірний ефект зумовлює зміну спонтанної поляризації (і відповідно діелектричної проникності) і зменшення температури Кюрі зі зменшенням товщини плівки (при товщині плівки, яка менша за кореляційний радіус). Проте міра впливу розмірного ефекту визначається орієнтацією вектора поляризації відносно площини плівки.

1.4. Фазовий перехід в сегнетоелектричних епітаксичних тонких плівках за результатами теплових досліджень

Зсув температури ФП в залежності від товщини плівки може бути обумовлений конкуренцією двох чинників. З одного боку, має місце розмірний ефект, який спостерігався в полікристалічних плівках і приводив до пониження T_c при зменшенні товщини плівок; з іншого боку, повинен проявлятися ефект, викликаний наявністю деформацій невідповідності між параметрами елементарних комірок плівки і підкладки і відмінністю їх коефіцієнтів лінійного розширення (КЛР) [21]. Для плівок титанату барії цей ефект повинен приводити до зростання T_c в порівнянні з об’ємним кристалом. Сумарну деформацію невідповідності для епітаксіальних плівок зазвичай представляють у вигляді $u_m = (a_f - a_s)/a_f + (\gamma_s - \gamma_f)(T - T_g)$, де a_s і a_f – параметри комірки підкладки і плівки відповідно γ_s і γ_f – їх КЛР, T_g – температура росту (відпалу) зразка. У [21] зазначено, що якщо параметр комірки підкладки відрізняється від параметра комірки плівки, а товщина плівки більша деякого критичного значення h_c ($h_c \sim 10 \div 50$ нм), то деформації в плівці можуть частково релаксувати шляхом утворення дислокацій невідповідності. За відсутності такої релаксації для пари $BaTiO_3$/MgO реалізується ситуація “розширення” плівки при кімнатній температурі (a_s = 0,4213 нм, a_f = 0,3992 нм), тобто відносна деформація плівки лише за

рахунок епітаксіального неузгодження складає позитивну величину порядку 5%. При такій величині деформації, температура ФП повинна зрости до 700 K [23].

Приведені експериментальні дослідження [23] свідчать про те, що температура T_c дійсно зростає при зменшенні товщини плівки h, і залежність T_c (h) є істотно нелінійна. Відзначимо, що деформація невідповідності $u \approx -2{,}8 \cdot 10^{-3}$, пов'язана з відмінністю КЛР плівки і підкладки ($\gamma_s \approx 1{,}4 \times 10^{-5}$ K^{-1}, $\gamma_f \approx 10^{-5}$ K^{-1}, $T_g \approx 10^3$ K), на порядок менша, чим деформація, яка відповідає різниці між параметрами гратки [21].

1.5. Фізичні властивості кристалів $[N(CH_3)_4]_2MeCl_4$

Сегнетоелектричні властивості у ряді кристалів $[N(CH_3)_4]_2MeCl_4$ було вперше виявлено Савадою [24, 25], спочатку для Me = Zn і Co. Пізніше ця підгрупа кристалів стала інтенсивно досліджуватися, і до теперішнього часу. Число кристалів групи A_2MeCl_4 з $A = [N(CH_3)_4]$ = TMA, які зазнають складної послідовності фазових переходів, досягли значної кількості. В той же час пошукові можливості в даній групі ще далеко не вичерпані.

У вихідній фазі всі кристали ізоморфні один одному і при пониженні температури мають, як правило, декілька фазових переходів, одна з проміжних фаз володіє сегнетоелектричними властивостями і часто зустрічаються НС фази.

Більшість структурних робіт обмежувалася спостереженнями за спотвореннями елементарної комірки фази G_1 = Pmcn, а також за температурною залежністю хвильового вектора хвилі модуляції. Загальне уявлення про різноманіття ФП в цій групі кристалів дає рис. 1.11 [26]. Видно, що при атмосферному тиску більшість кристалів підгрупи $[N(CH_3)_4]_2MeCl_4$ мають НС фазу (II*) з $\boldsymbol{q}$ = (2/5 - δ)c* і фазовий перехід – в околі кімнатних температур.

Потім відбувається lock-in фазовий перехід в G_3 із збільшенням параметра комірки (c) G_1 = Pmcn в 2, 3, 5 або 7 разів [27]. Фази G_3 володіють сегнетоелектричними або сегнетоеластичними властивостями.

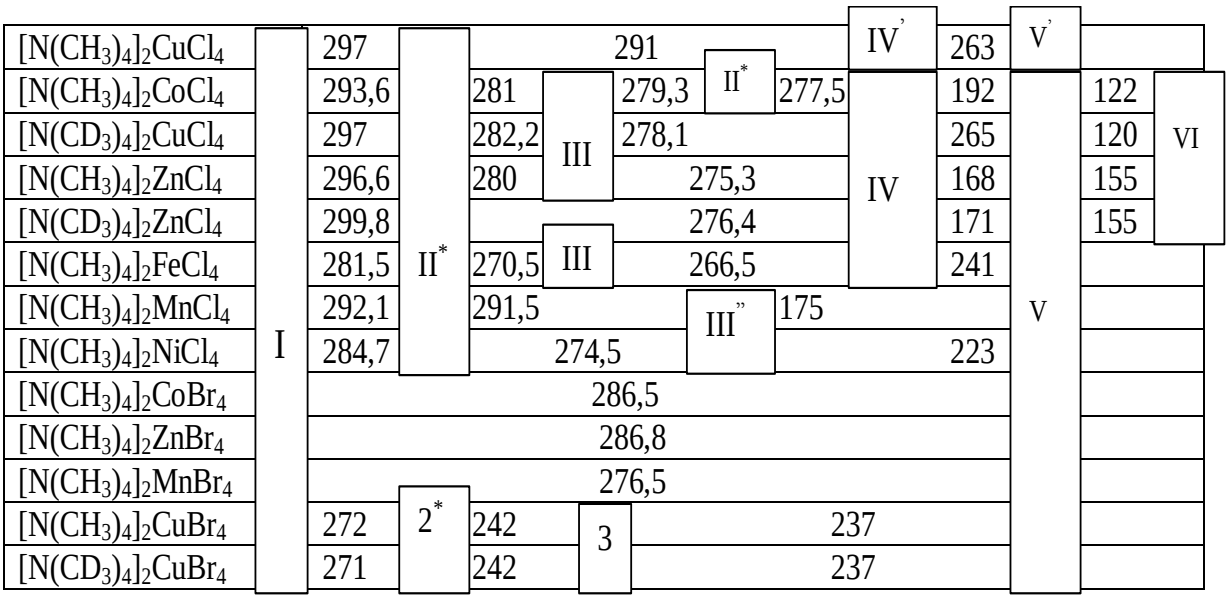


Рис. 1.11. Послідовність фазових переходів в кристалах групи $(TMA)_2MeCl_4$ [26]. На горизонтальних лініях вказані температури фазових переходів в Кельвінах. НС фаза відмічена зірочками

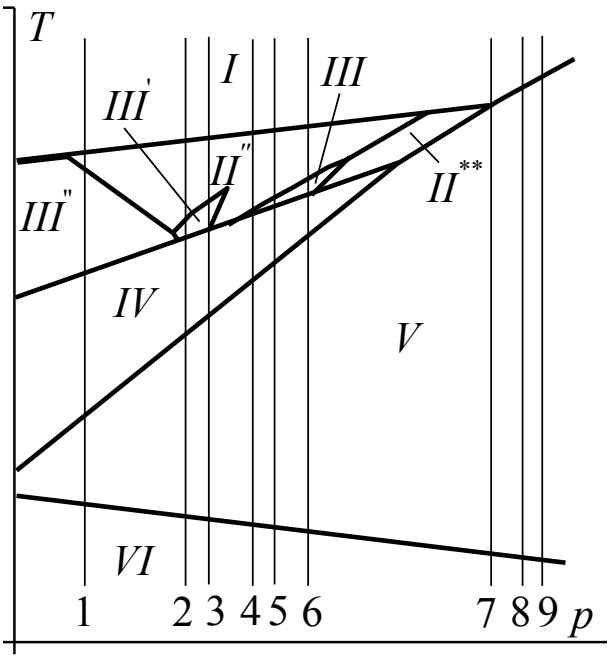


Рис. 1.12. Узагальнена фазова діаграма в приведених координатах *p*, *T* [28]. Позначення фаз відповідає рис. 1.12. Вертикальні лінії характеризують положення початку координат на осі *p* для конкретних сполук:

1 - $[N(CH_3)_4]_2MnC1_4$;

2 – d-$[N(CH_3)_4]_2ZnC1_4$;

3 - $[N(CH_3)_4]_2FeC1_4$;

4 - $[N(CH_3)_4]_2ZnC1_4$;

5 – d-$(TMA)_2CoC1_4$;

6 - $(TMA)_2CoC1_4$;

7 - $[N(CH_3)_4]_2ZnBr_4$;

8 - $[N(CH_3)_4]_2CoBr_4$;

9 - $[N(CH_3)_4]_2MnBr_4$ [28].

Авторами праці [28] було побудовано універсальну фазову діаграму (рис. 1.12), яка описувала в деяких приведених координатах *p*-*T* всі типові діаграми. Тут вертикальні лінії відповідають положенню початку координат, тобто $p = 0$ для конкретної сполуки $[N(CH_3)_4]_2MeX_4$, а відповідні поля діаграми позначені так само, як на рис. 1.11.

Як видно з рис. 1.12 діаграма описує практично всі відомі типи конкретних діаграм, окрім випадків $[N(CH_3)_4]_2CuBr_4$, де має місце мультиплікація вздовж осі *b* у вихідній комірці, і $[N(CH_3)_4]_2CuC1_4$ з особливим чергуванням відповідних фаз. Ця узагальнена діаграма послужила початковим пунктом для побудови моделі фазових переходів. Далі ми розглядатимемо властивості і структури послідовних фаз кристалів групи $[N(CH_3)_4]_2MeCl_4$ на прикладі кристалу $[N(CH_3)_4]_2ZnCl_4$ (оскільки цей кристал докладніше вивчений за інші кристали групи $[N(CH_3)_4]_2MeCl_4$), приводячи для порівняння дані про інші кристали.

1.5.1. Цинкохлорид тетраметиламонію $[N(CH_3)_4]_2ZnCl_4$

Спотворення комірки при послідовних фазових переходів в $[N(CH_3)_4]_2ZnCI_4$ дуже малі. Так, при моноклінних спотвореннях у фазах $G_4 = P112_1/n$ і $G_5 = P12_1/c1$ максимальні значення кутів не перевищують відповідно $\Delta\gamma \leq 0{,}6^o$ і $\Delta\beta = 0{,}06°$ при цьому γ в G_4 росте, а β в G_5 падає з пониженням температури.

Кристал $[N(CH_3)_4]_2ZnCl_4$ проявляє сегнетоелектричні властивості у вузькій температурній області 275÷280 K, що свідчить про існування фази G_3. Температурна залежність спонтанної поляризації має вигляд наведений на рис. 1.13, *а*, а її максимальне значення лише 60 мкК/м^2 [25]. Невелика аномалія діелектричної проникності (рис. 1.13, *б*), спостерігається вздовж осі *a*. Оскільки фазовий перехід $G_2 \rightarrow G_3$ є переходом НС $\rightarrow$ F, тут проявляються риси переходу першого роду, який йде з виділенням дуже малої по величині прихованої теплоти (рис. 1.13, *б*). Фазовий перехід з G_1 в G_3, так само як і у випадку K_2Se0_4, проходить через проміжну НС фазу. Різниця полягає лише в тому, що для K_2Se0_4 в НС фазі

хвильовий вектор модуляції структури $\vec{q}_\delta$ близький до (1/3)c* і F – фаза має параметр $c_F \approx 3c_P$, а в $(TMA)_2ZnCl_4$ $\vec{q}_\delta \approx \left(\frac{2}{5}\right)c^*$ і $c_F \approx 5c_N$.

В більш пізнішій роботі Савада з співробітниками [28] провели детальні дослідження цього кристала і, зокрема, прийшли до висновку, що потрійні петлі D – E - гістерезису в околиці $T_{2\text{-}3} = T_2$ служать проявом того, що кристал в G_3 є сегнетоелектриком. Якщо позначити поляризацію підгратки через P_1 і P_2 так, що $P_1 \neq P_2$ і $|P_s| = |P_1 - P_2|$, то температурну залежність P_{1s} і P_{2s} можна отримати при $T \leq T_2$ з аналізу петель гістерезису (рис. 1.14). Результати ультразвукових досліджень цього кристала показали, що значні аномалії загасання і зміни швидкостей розповсюдження мають зсувні пружні хвилі, визначені модулями жорсткості c_{44}, c_{55}, c_{66}, при цьому c_{44} і c_{66} сильно затухають по мірі наближення до T_2 і зазнають скачки в T_3. Характерно, що в НС фазі c_{44} зменшується на 35%, зміни c_{55}, і c_{66}, менші по величині, дозволяють фіксувати всі три ФП (див. рис. 1.13, *г*) [29]. Подібні дослідження для інших кристалів проведені в [24, 30].

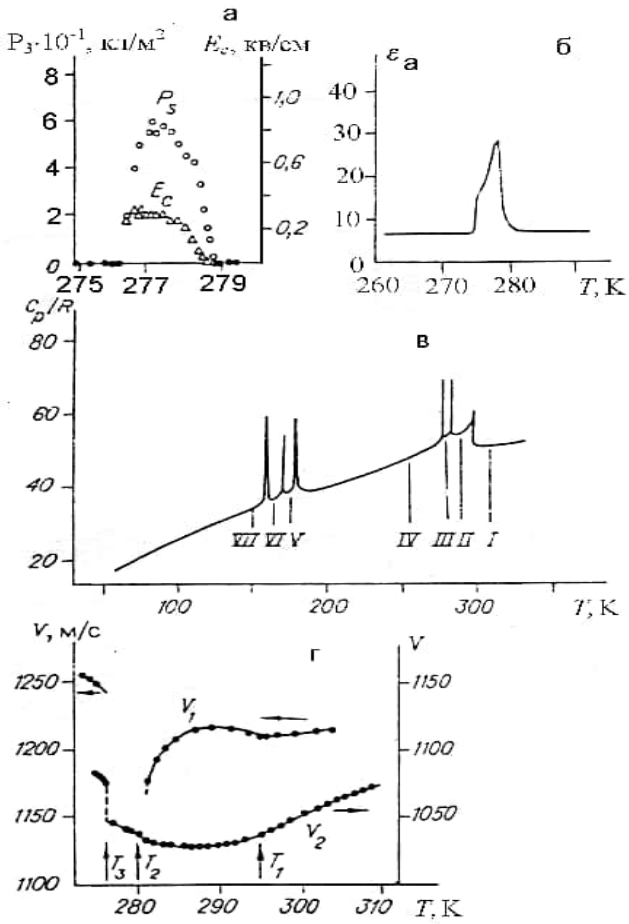


Рис. 1.13. Основні особливості фізичних властивостей кристалів $[N(CH_3)_4]_2ZnCl_4$ [29, 30, 36]. (*а*) – P_s(T) і E_c(T); (*б*) - ε_a; (в) – питома теплоємність; (*г*) – швидкість пружних хвиль [29].

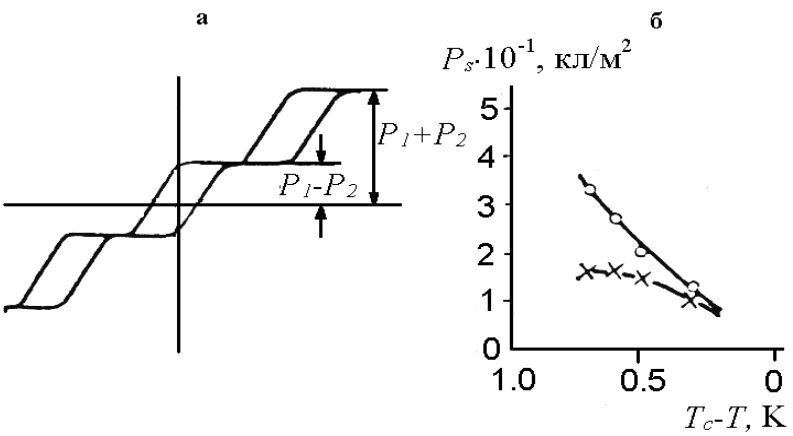


Рис. 1.14. Схематичне зображення потрійної петлі діелектричного гістерезису (*а*) і оціненої в [29] спонтанного значення поляризації в підгратці $[N(CH_3)_4]_2ZnCl_4$.

Калориметричні дані показують, що зміни ентропії при T_3 значно вищі, ніж при T_2, але у багато разів менші, ніж при T_4 і T_5. При $T_3 = 275{,}3$ K має місце фазовий перехід в сегнетоеластичну фазу $G_4 = P112_1/n$ з $Z = 12$ ($c \approx c_1$), що пов'язано з більшими змінами в структурі кристала, ніж під час lock-in переходу. Дві подальші низькотемпературні фази вивчені менш докладно.

Перші структурні дослідження кристалів групи $[N(CH_3)_4]_2MeX_4$ були проведені в кінці 50–60 рр. Вже в цих ранніх роботах були відзначені незвичайно високі теплові множники для обох типів тетраедричних груп (Т-груп), але ще не робилося спроб уточнити вид розпорядкування структури. Після виявлення серії ФП в $[N(CH_3)_4]_2ZnCl_4$ Савада та інші автори [28, 29] встановили існування в цьому кристалі НС фази, передуючої появі сегнетоелектричного стану. Величина хвильового вектора модуляційної хвилі була встановлена в [31, 32] і виявилася рівною $\vec{q}_c = \left(\frac{2}{5} + \delta\right)c^* \approx 0{,}42c^*$ поблизу T_i. Вона плавно зменшується у всій області існування НС фази до $\vec{q}_c = 0{,}408c^*$ в T_c, і потім приймає значення 0,40 (рис. 1.14, *б*).

В роботі [32] наголошувалося про сильне дифузне розсіяння у фазі G_1. На рис.1.15, *а* показаний розподіл інтенсивності розсіяного випромінювання навколо положення (20ξ) з $\xi = 0{,}42$ при температурі 299 K. Видно, що на місці майбутнього рефлексу сателіта в НС-фазі, ще в G_1 розсіяння істотно анізотропне. Оцінки кореляційної довжини дали значення 90 Å для напряму псевдогексагональної осі і 220 Å для осі *a* фази G_1. В НС фазі температурна

залежність інтенсивності того ж сателітного рефлексу (див. рис. 1.15, *б*) приводить до оцінки величини критичного індексу β: $2\beta = 0{,}74 \pm 0{,}03$ [32]. Відомі дослідження спектрів кутового розсіяння цього кристала малоінформативні.

Для d-$[N(CH_3)_4]_2ZnCl_4$ були також виконані експерименти по непружному розсіянню нейтронів і показано, що інтенсивність квазіпружного розсіяння в G_1 також сильно наростає при пониженні температури, як і в *h*-сполуках [32] (рис.1.15, *а*). На основі отриманих даних автори зробили правильні припущення про характер фазового перетворення, орієнтаційному розпорядкуванні Т-груп в потенціалі з двома мінімумами і характер флуктуацій в G_1.

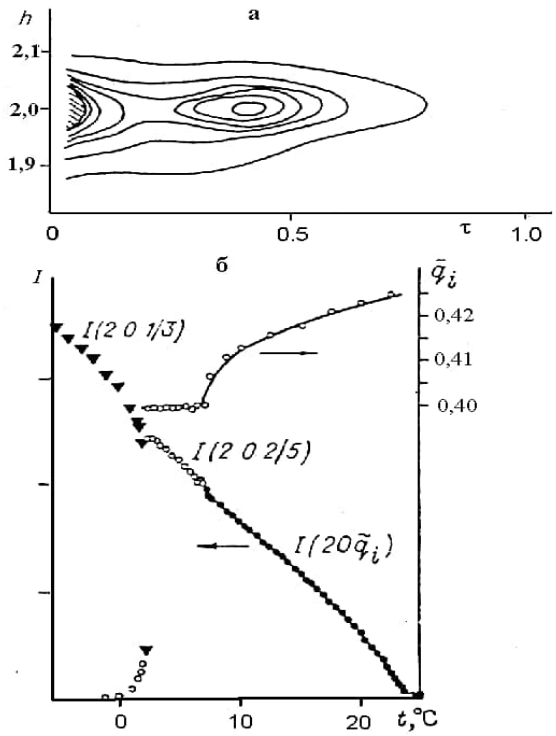


Рис. 1.15. Контури рівної інтенсивності розсіяння рентгенівського випромінювання в G_1 поблизу T_i в $(TMA)_2ZnCl_4$ (*а*), температурні зміни $\vec{q}_i$ і інтенсивності рефлексу (20$\tilde{q}$) у фазах I-HC, G_3 і G_4 (*б*) [31, 32]

Величини $\vec{q}_c$, в послідовних співмірних фазах і залежність $q_i(T)$ в НС фазах вивчалися для d-$[N(CH_3)_4]_2ZnCl_4$ і багатьох інших кристалів даної групи. Прецизійні структурні дослідження послідовності фаз, включаючи НС фазу, були проведені для $[N(CH_3)_4]_2ZnCl_4$ групою японських і іспанських авторів [33, 34]. Ми зупинимося на цьому прикладі більш детально, маючи на увазі типовість структурних змін при фазовому переході в дослідженому кристалі і інших кристалах тієї ж групи.

1.5.2. Кобальтохлорид тетраметиламонію $[N(CH_3)_4]_2CoCl_4$

Кобальтохлорид тетраметиламонію $[N(CH_3)_4]_2CoCl_4$, є найближчим аналогом хлороцинката при охолоджуванні аж до полярної фази. Структура, і фазові переходи в цьому кристалі подібні, але далі в послідовність уклинюється друга НС фаза знов з $q_\delta = \frac{2}{5} - \delta$ і дуже вузькою областю існування (~2 K). Фази G_5 і G_6 в $[N(CH_3)_4]_2CoCl_4$ подібні G_4 і G_5 в $[N(CH_3)_4]_2ZnCl_4$ [26, 35]. Температурна залежність хвильового вектора модуляції структури досліджувалася в [35]. В цій же роботі був оцінений критичний індекс $2\beta = 0{,}76$ близький до відповідного значення для $[N(CH_3)_4]_2ZnCl_4$. Повні структурні дослідження цих фаз нам не відомі. За даними електромагнітного параметричного резонансу в кристалах з домішками Mn^{2+} [36] в центрах тетраедрів MeX_4 провідним спотворенням в структурі, як і в попередньому кристалі, є повороти Т-груп навколо осей, що лежать в площині *bc* під малими кутами до осі *c*.

1.5.3. Купрохлорид тетраметиламонію $[N(CH_3)_4]_2CuCl_4$

Купрохлорид тетраметиламонію $[N(CH_3)_4]_2CuCl_4$ проявляє послідовність фаз, відмінну від інших кристалів [35, 37]. Він має вище 297 K фазу G_1 = Pmcn, потім НС фазу з $\bar{q}_\delta = \left(\frac{1}{3}\right)c^*$, а потім сегнетоеластичну фазу $G_3 = P12_1/c1$ з Z = 12, але з головною віссю уздовж вісі *b* фази G_1. Кристал є сегнетоеластиком, його двійникова структура видима в поляризаційний мікроскоп завдяки істотній різниці кутів погасання (2Φ) в сусідніх компонентах двійника (рис. 1.16).

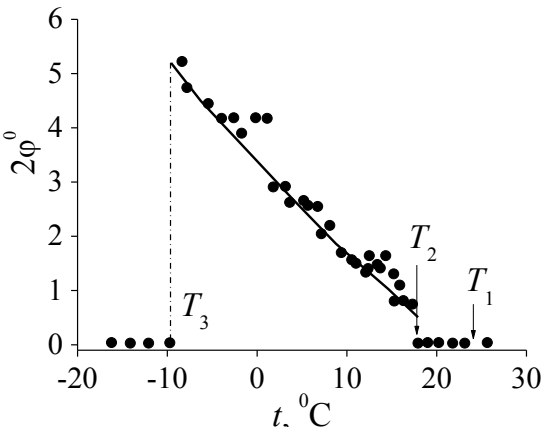


Рис. 1.16. Розорієнтація осей оптичних індикатрис в площині (010) кристала $(TMA)_2CuCl_4$ при переході в сегнетоеластичну фазу [37]

Висновки до розділу 1

1. Зсув температури ФП при зменшенні лінійних розмірів кристала $[N(CH_3)_4]_2MeCl_4$ (*Me* = Cu, Zn, Co) може бути обумовлений конкуренцією двох чинників: розмірний ефект (спостерігався в полікристалічних плівках і приводив до пониження величини температури ФП при зменшенні товщини плівок), ефект викликаний наявністю деформацій невідповідності між параметрами елементарних комірок плівки і підкладки і відмінністю їх КЛР, який супроводжується підвищенням величини температури ФП.

2. Показано, що наближення постійної амплітуди для моделі неспівмірного сегнетоелектрика дає недостатній опис просторових конфігурацій параметра порядку. Аналіз при врахуванні просторової зміни амплітуди параметра порядку дозволив отримати значно повнішу картину, що описує можливі конфігурації, включаючи хаотичний режим.

3. Встановлено, що врахування дискретності решітки, що приводить до узагальнення стандартного відображення Чірікова, не дав цікавих результатів: коливання фази відіграють роль більш потужного хаотизатора, ніж дискретність відображення.

4. У мезомеханіці поверхневого шару відіграє важливу роль його “ефективна” товщина і інтерфейс з об’ємом кристала.

5. Кристали $[N(CH_3)_4]_2MeCl_4$ (*Me* = Cu, Zn, Co, Mn) є модельними кристалами по дослідженню фізичних властивостей НС надструктур. Органо-неорганічні кристали, що належать до сімейства A_2BX_4 з органічним катіонам $(N(CH_3)_4$ і аніонами галогенідів перехідних металів BCl_4, де *B* = Co, Cu, Mn, Zn у даний час достатньо добре досліджені, отримані цікаві результати, і вони є модельними при дослідженні НС надструктури.

6. Наявність послідовності фазових перетворень зі зміною температури в цих кристалах обумовлено, в основному, розупорядкуванням органічних катіонів, становить великий інтерес при дослідженні впливу розмірів кристала на дане упорядкування.

РОЗДІЛ 2
ОБ'ЄКТИ ТА МЕТОДИКИ ДОСЛІДЖЕНЬ

В якості об'єктів досліджень було вибрано кристали $[N(CH_3)_4]_2CuCl_4$, $[N(CH_3)_4]ZnCl_4$ та $[N(CH_3)_4]_2CoCl_4$, оскільки вони володіють НС структурою в околі кімнатної температури. А, отже, для досліджуваних об'єктів можна досягнути кращої стабілізації температури і, як наслідок більшої точності експерименту.

2.1. Вирощування кристалів та підготовка зразків

Монокристали $[N(CH_3)_4]_2CuCl_4$, $[N(CH_3)_4]_2CoCl_4$ та $[N(CH_3)_4]_2ZnCl_4$ вирощували з водного розчину солей статичним методом [38]. Постійне перенасичення розчину забезпечувалося методом повільного випаровування при температурі, близькій до кімнатної (~300 K). Вихідною сировиною для синтезу були солі тетраметиламонію хлористого $N(CH_3)_4Cl$ і хлориди відповідних металів $CuCl_2$, $CoCl_2$ та $ZnCl_2$. Всі компоненти перед процесом росту кількаразово перекристалізовувались. Потім розчинялися у дистильованій воді в стехіометричному співвідношенні 2:1 відповідно для $N(CH_3)_4Cl$ та $CuCl_2$, $ZnCl_2$ Деякий надлишок хлориду відповідного металу забезпечував покращення умов росту кристалів.

Насичені розчини заливали у скляні кристалізатори, в яких підтримували однорідну і постійну по всьому об'єму температуру з точністю ±0.05 K. Спочатку у процесі спонтанної кристалізації отримували затравку. Потім її підвішували на міцній волосині в кристалізаторі, де відбувався ріст кристалів з середньою швидкістю 0,5 ± 0,1 мм/добу. На протязі 30–40 діб отримували оптично однорідні кристали об'ємом 0,5–1,5 см^3, які мали добре розвинену кристалографічну огранку.

Встановлення зразків проводили рентгеноструктурним методом на дифрактометрі УРС-2 відповідно до праці [39]. Оскільки в параелектричній фазі кристали належать до просторової групи симетрії D_{2h}^{16}, то кристалографічна система координат співпадає з кристалофізичною.

Кристалофізичні осі вибрані так, щоб вісь модуляції співпадала з псевдогексагональною *c* віссю кристалів, спонтанна поляризація направлена по осі *a*, співвідношення між осями $b > c > a$. Ці кристали прозорі у видимій області спектру.

При підготовці зразків для експерименту докладали зусилля, щоб отримати плоскопаралельні, оптично чисті поверхні зразків у напрямку проходження світлового променя.

Зразки для дослідження вирізали з монокристалів за допомогою нитки змоченої водою у формі тонких пластинок або паралелепіпедів. Потім їх шліфували на скляній пластинці, покритій сумішшю силіконового масла з абразивним порошком М5 і М3. Поліровку зразків проводили на туго обтягнутій шовком скляній пластині. На шовк наносили тонкий шар алмазної пасти М1/0. У результаті отримували оптично чисті плоскопаралельні зразки. Товщину вибирали якнайменшу, для забезпечення однорідності температури по об’єму зразка.

2.1.1. Умови росту мікрокристалів $[N(CH_3)_4]_2MeCl_4$ (*Me* = Cu, Zn, Co)

Для синтезу мікрокристалів $N(CH_3)_4]_2MeCl_4$ (*Me* = Cu, Zn, Co, Mn) із водного розчину солей $N(CH_3)_4Cl$ і $CuCl_2$, $CoCl_2$, $MnCl_2$ та $ZnCl_2$ взятих у схіометричному співідношенні, необхідно було спочатку виростити об’ємні монокристали. Ці монокристали розчинялись у воді, і створювався насичений розчин. Даний розчин нагрівався до 330–350 K, і з допомогою голкоподібного пристрою на охолоджену скляну підкладку тонким моношаром наносився даний перенасичений розчин. В залежності від товщини вістря голкоподібного пристрою було отримано монокристали відповідної товщини (200 мкм– ~1 мкм). Отримані таким чином полікристалічні зразки кристалів $N(CH_3)_4]_2MeCl_4$ складались з не орієнтованих монокристалів, товщина яких відхилялася від середнього значення на 10÷20%.

Необхідність проведення розчинення об’ємних, попередньо отриманих монокристалів викликана тим, що нанесення водного розчину солей безпосередньо отриманого після змішування солей у відповідному

стехіометричному співвідношенні, зумовлене ростом дендритів а не монокристалів. Для отримання монокристалів розміром меншим за 10 мкм проводилось розчинення об'ємних кристалів у 98% спирті при кімнатній температурі.

На рис. 2.1 наведено фотографії полікристалічних зразків кристала при різних значеннях товщини монокристалів. Наведені на рис. 2.1 фотографії полікристалічних зразків отримані з використанням різної товщини вістря голки. Полікристалічні зразки кристала характеризуються різною орієнтацією монокристалів. Слід зазначити, що вісь *c* в даному кристалі направлена вздовж більшої грані кристала, і як вісь *a* лежить в площині полікристалічного зразка. Залежність товщини монокристалів від товщини вістря голки наведено на рис. 2.2.

Згідно рис. 2.2 спостерігається зменшення товщини монокристалів при зменшенні діаметра вістря голкоподібного пристрою. Товщина монокристалів досліджувалась з допомогою оптичного поляризаційного мікроскопа (МИН-8 та БИОЛАМ М). Визначення товщини монокристалів проводилась шляхом фокусування спочатку на верхню грань кристала, а потім на нижню. Зміна фокусної відстані відбувалась за допомоги мікрометричного гвинта. Перед початком досліджень при даному оптичному збільшенні зображення проводилась оцінка поділки на мікрометричному гвинту. Оцінка поділки мікрометричного гвинта здійснювалась за допомогою оптично прозорого еталону товщини. Товщина монокристалів полікристалічного зразка визначалась мінімум по трьох монокристалах, після цього визначалась товщина отриманого полікристалічного зразка.

2.1.2. Похибка визначення двозаломлення

Для дослідження двозаломлюючих властивостей мікрокристалів необхідно забезпечити плоскопаралельність граней зразка, та високу точність визначення товщини. Плоскопаралельність зразків можна забезпечити шліфуванням і поліруванням зразків закріплених на скляній підкладці. Оскільки досліджувані кристали є гіроскопічними, то зменшення товщини досліджуваних зразків можна

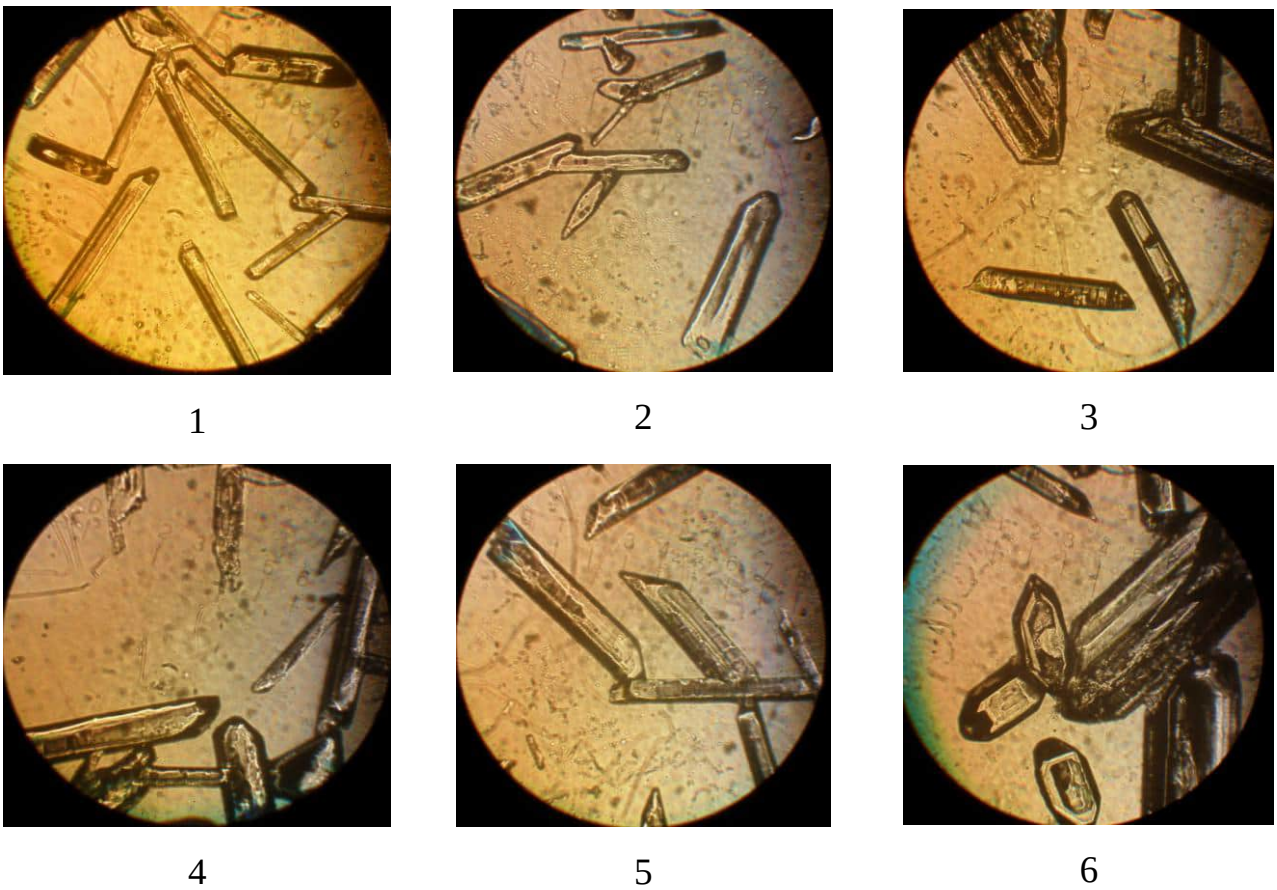


Рис. 2.1. Фотографії полікристалічних зразків досліджуваного мікрокристала при різних значеннях товщини монокристалів: 1) ~1200 мкм; 2) ~800 мкм; 3) ~720 мкм; 4) ~600 мкм; 5) ~550 мкм; 6) ~350 мкм.

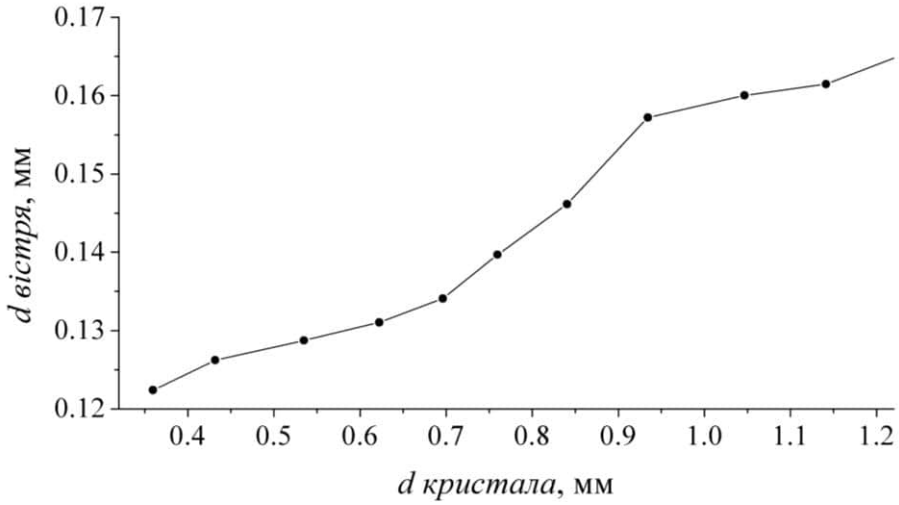


Рис. 2.2. Залежність товщини синтезованих монокристалів (*d кристала*) від діаметра вістря голкоподібного пристрою (*d вістря*) за допомогою якого здійснювалось нанесення водного розчину кристала на скляну підкладку.

здійснити шліфуванням і поліруванням кристала на вологій підкладці. З метою встановлення вкладу похибки визначення товщини кристала на величину оптичного двопроменезаломлення, були проведені дослідження впливу точності визначення товщини кристалу на величину двозаломлення при різних значеннях товщини мікрокристала. Для цього брали об'ємний монокристал. Одна грань кристалу відполіровувалась, і приклеювалась до скляної підкладки. Після цього кристал з підкладкою закріплювався зі сторони підкладки на шліфувальний пристрій. З допомогою цього пристрою здійснювалась пошарове зняття, чим і забезпечувалась зміна товщини кристалу в одноному кристалофізичному напрямку.

Після кожного поетапного зняття товщини кристала здійснювалась його поліровка та визначення товщини. Товщина зразка досліджувалась на оптично поляризаційному мікроскопі (МИН-8 та БИОЛАМ М) у трьох точках по площині зразка. На рис. 2.3 наведено залежність величини похибки визначення значення приросту двозаломлення від товщини кристалу. При товщині кристалу $d > \sim 0{,}2 \div 0{,}5$ мм похибка визначення значення приросту двозаломлення зумовлена точністю визначення товщини кристала становить порядку 1%.

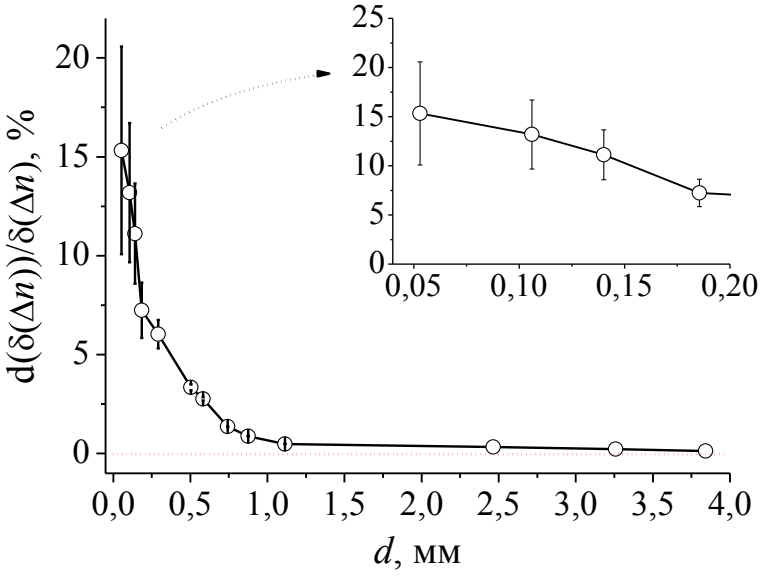


Рис. 2.3. Залежність величини похибки визначення значення оптичного двозаломлення від товщини кристала.

Подальше зменшення товщини кристала, супроводжується нелінійним ростом величини похибки вкладу неточності визначення товщини кристалу. При товщині кристалу порядку декількох десятків мікрометрів величина похибки становить 10–20 %. Тому для мікророзмірних кристалів необхідно проводити оцінку похибки визначення товщини кристалу, та вклад її у значення величини приросту оптичного двозаломлення. При дослідженні мікророзмірних кристалів необхідно з високою точністю визначати як товщину кристалу та забезпечувати плоско паралельність досліджувальних граней кристала. З допомогою поляризаційного мікроскопа визначення товщини кристалу можна проводити при $d > \sim 0{,}2 \div 0{,}5$ мм. Для зразків з меншою товщиною даний метод дає значну похибку. Тому при вимірювання зразків товщиною ~1 мкм і менше слід проводити визначення їх товщини з допомогою атомного силового мікроскопа.

2.2. Вимірювання приросту оптичного двозаломлення

У роботі виконано дослідження приросту оптичного двозаломлення методом Сенармона та залишкової інтенсивності основного світлового променя в методі Сенармона під впливом такого фактора, як температура.

Метод Сенармона забезпечує високу точність вимірювання приростів оптичного двозаломлення $\delta(\Delta n)$ Він ґрунтується на аналізі еліптичної поляризації світла, що виходить з досліджуваного зразка.

2.2.1. Автоматизована установка для вимірювання приросту оптичного двозаломлення та залишкової інтенсивності при великих швидкостях зміни температури

На рис. 2.4 представлена функціональна схема автоматичної установки для вимірювання приросту оптичного двозаломлення та інтенсивності центрального пучка при великих швидкостях зміни температури.

В якості джерела світла використовували малопотужний газовий лазер ЛГН–105 з довжиною хвилі генерації $\lambda = 633$ нм та з високим ступенем

монохроматичності світла $\Delta\lambda \approx 10^{-2}$ А. Поляризуючими пристроями були призми Глана–Томсона, ступінь поляризації світла яких складає 99,999%. В якості відлікового пристрою (не в автоматизованому режимі роботи) використовували лімб теодоліта, який має розрахунок кутової координати з точністю 20 кут. сек. Для підвищення точності вимірювання використовували комірку Фарадея з магнітооптичним модулятором, виготовленим з скляного стержня (марка скла ТФ–5) довжиною 10 см. На комірку через трансформатор ТР–1 від мережі подавалась змінна напруга величиною 60–100 В і частотою 50 Гц. Сигнал тієї ж частоти величиною ~1 В з трансформатора ТР–2 подавали в якості опорного сигналу на вхід підсилювача-перетворювача вимірювального пристрою УПІ–1, що працював у режимі синхронного детектора. При неповному довороті аналізатора до положення повного погасання промодульований частотою 50 Гц світловий потік потрапляє на фотоприймач ФЕУ–62, заживлений блоком живлення БЛБНР–23–05, де світловий сигнал перетворюється в електричний сигнал тієї ж частоти, підсилюється і аналізується з допомогою УПІ–1 і візуально контролюється на осцилографі СІ–68 і нуль-індикаторі УПІ–1. На екрані осцилографа спостерігається синусоїда з частотою ω (50 Гц), а стрілка мікроамперметра нуль–індикатора УПІ–1 відхилена від центрального положення. При наближенні до положення повного погасання на екрані осцилографа спостерігається лише друга гармоніка з частотою 2ω і стрілка нуль індикатора УПІ–1 встановлюється в центральне положення. У цей момент проводили вимір кута довороту аналізатора.

До цієї установки проведено автоматизацію [40]. Керування установкою здійснювали за допомогою системи КАМАК з використанням спеціально розробленої програми, на основі стандартних процедур управління блоками КАМАК. Розглянемо алгоритм керування установкою:

1. Ініціалізація системи.
2. Задання параметрів роботи.
3. Робочий цикл.

Під ініціалізацією системи розуміється оголошення всіх процедур роботи, запис параметрів та режимів роботи блоків системи КАМАК, підготовка файлу збереження результатів вимірювання (відкриття на запис існуючого файлу виводу чи створення нового).

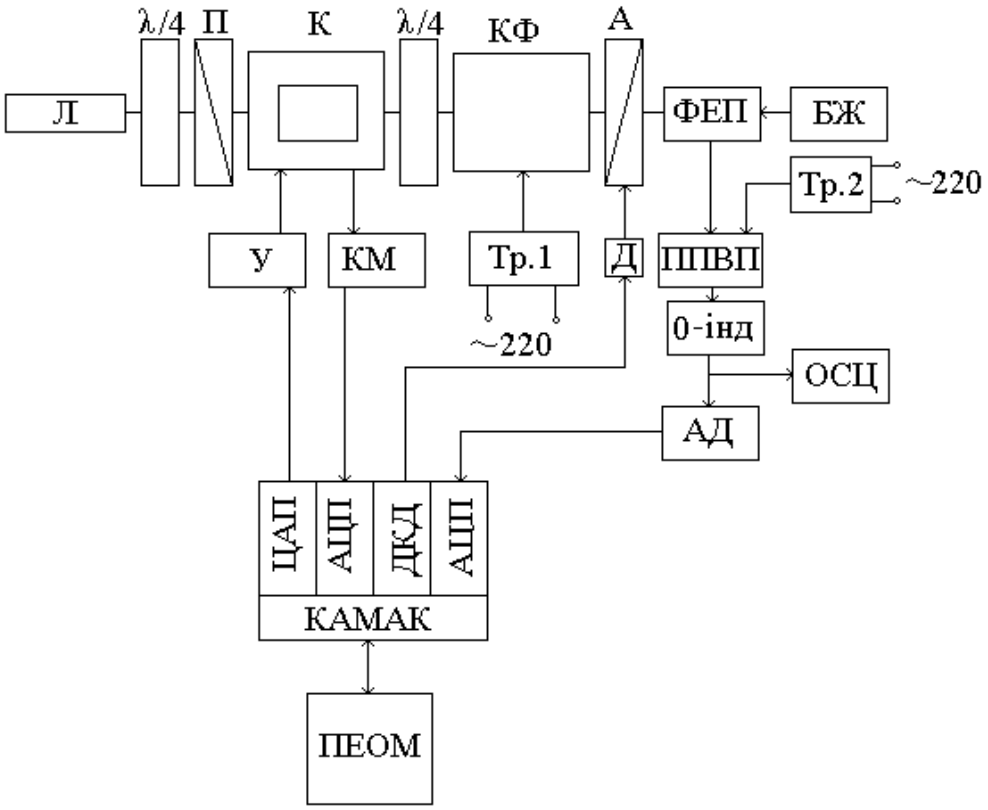


Рис. 2.4. Автоматична установки для вимірювання приросту оптичного двозаломлення та інтенсивності центрального пучка при великих швидкостях зміни температури за методом Сенармона. Л – лазер, λ/4 – чвертьхвильова пластинка, П – поляризатор, К – кріостат з досліджуваним кристалом, КФ – комірка Фарадея, А –аналізатор, БЖ – блок живлення, У – система керування “Утрекс”, КМ– компаратор, Д – двигун, ППВП – підсилювач перетворювач вимірювального пристрою, 0-інд – нуль індикатор, Тр.1 і Тр.2 – трансформатори; ЦАП – цифрово аналоговий перетворювач; АЦП – аналогово цифровий перетворювач; ДКД – драйвер крокового двигуна; ПЕОМ – персональна електронно-обчислювальна машина.

У пункті 2 алгоритму виконується завдання температурного діапазону дослідження, швидкості зміни температури, кількості кроків, на протязі яких система шукатиме мінімум інтенсивності.

Робочий цикл починається з ручного зведення установки до положення повного погасання, після чого власне запускається програма на виконання, яка автоматично знаходить положення мінімуму. Положення знайденого першого мінімуму надалі вважається нульовою точкою, від якої вестиметься відлік кута з кроком 0,063 за формулою:

$$\varphi_n = \varphi_{n-1} + napr \times kil \times 0.063^{\circ},$$

де φ_n – градусна міра розрахованого значення кута; φ_{n-1} – градусна міра кута до руху; *napr* – умовний напрям руху двигуна 1 – вперед, -1 – назад; *kil* – кількість кроків зроблених двигуном в одному напрямі; 0.063°– ціна одного кроку двигуна (залежить від передаточного числа шестерневого приводу аналізатора).

Для знаходження положення мінімуму системою виконуються такі дії: робиться *n* кроків двигуна в напрямку *A*. Після кожного кроку записується в масив значення інтенсивності та температури в відповідному кроці. Коли виконано *n* кроків проводиться аналіз отриманого *n*-мірного масиву на наявність мінімуму. Порядковий номер кроку (n_1), що відповідає мінімуму інтенсивності, і є шуканим положенням погасання. До початку нового циклу вимірювань виконуються наступні дії: робиться *n* кроків двигуном в напрямі – *A*, потім n_1 кроків в напрямі *A*, дається звуковий сигнал про знаходження мінімуму і виконується *n*/2 кроків в напрямі – *A*, після чого перераховується значення n_1 в кутову міру, зберігаються значення кута, інтенсивності, температури, часу, що пройшов від початку досліду, і цикл вимірювання повторюється після того як від початку попереднього циклу пройде одна хвилина.

На протязі всієї роботи програми проводиться якомога частіше вимірювання температури. Для цього отриманий відгук мідь-константанової термопари, за допомогою компаратора та АЦП перетворювали в числовий код, котрий за формулою (2.1) переводився в значення абсолютної температури:

$$T=T_0+a_к+a*10^{-3}\times U, \quad (2.1)$$

де T – шукана температура в градусах Кельвіна, T_0 – “нульове” значення температури яке залежить від температурного діапазону вимірювання та необхідної точності визначення температури; a, $a_к$ коефіцієнти які визначають активну область вимірювання (можуть змінюватись в процесі вимірювань по команді програмі); U – числове значення відгуку термопари. В залежності від того чи отримана температура менша від необхідної чи більша формувався керуючий сигнал на виході ЦАП, який під’єднаний до входу керування системи “Утрекс”. При необхідності підігріву на першу половину підігріву на вхід керування системи “Утрекс” подавалася логічна одиниця 5 В, при потребі охолодження – подавався логічний нуль 0 В, а на другу половину входу керування системи “Утрекс” подавалася опорна напруга величиною 2 В.

Для забезпечення необхідної швидкості зміни температури програмою використовувався внутрішній таймер ПЕОМ. Наприклад, якщо встановлена швидкість 3 К/год, то на протязі однієї хвилини (одного циклу вимірювання кута) кристал нагрівався на 0,05 К і утримувався при даній температурі. Наступного циклу вимірюваня (1 хвилина) кристал знову нагрівався і утримувався при температурі вже на 0,05 К більшій, ніж була.

2.3. Вимірювання неполяризованих спектрів оптичного поглинання за допомогою спектрометра Shimadzu UV–3600

Неполяризовані спектри оптичного поглинання досліджувались з допомогою спектрометра Shimadzu UV–3600 в лабораторії науково-технологічної дільниці науково-виробничого підприємства “Карат” для контролю якості монокристалічних матеріалів та експлуатаційних параметрів пристроїв оптоелектроніки. Цей прилад має високі технічні характеристики (див. табл. 2.1) та призначений для проведення спектральних досліджень в широкій області спектру з досить високою роздільною здатністю. В спектрофотометрі

Shimadzu UV – 3600 використано три детектори: ФЕП на напівпровідниковій основі InGaAs і PbS.

Таблиця 2.1

Основні технічні характеристики Shimadzu UV–3600

Оптична схема	Двопроменева, подвійний монохроматор
Спектральний діапазон	185 – 3300 нм
Детектори	ФЕП, InGaAs, PbS
Ширина щілини	8-ступінчата: від 0,1 до 8 нм в УФ/видимому діапазоні 10-ступінчата: від 0,2 до 32 нм в ближньому ІЧ діапазоні
Швидкість сканування	< 4500 нм/хв для ФЕП; < 9000 нм/хв для InGaAs; < 4000 нм/хв для PbS
Похибка по шкалі довжин хвиль	± 0,2 нм в УФ/видимому діапазоні ± 0,8 нм в ближньому ІЧ діапазоні
Відтворюваність по шкалі довжин хвиль	± 0,08 нм в УФ/видимому діапазоні ± 0,32 нм в ближньому ІЧ діапазоні
Рівень розсіяного випромінювання	< 0,00008% (220 нм), < 0,00005% (340 нм) < 0,0005% (1420 нм), < 0,005% (2365 нм)
Розміри відділення для зразків	150x260x140 мм

Висока чутливість схеми вимірювання і низький рівень розсіяного світла дозволяють вирішувати найскладніші технологічні задачі. Зручне програмне забезпечення UV-Probe з русифікованим інтерфейсом дає можливість працювати в наступних режимах:

- Спектральний – реєстрація поглинання, пропускання або відбивання, сканування по довжині хвилі з можливістю подальшої обробки спектру (визначення положення максимумів і мінімумів, арифметичні операції, розрахунок

площі, згладжування, знаходження обернених величин, логарифмування, похідна з 1 до 4 порядку);

- фотометричний (кількісний) – вимірювання на одній або декількох (до 3) вибраних довжинах хвиль, побудова градуювальної кривої різними методами;
- кінетичний – реєстрація зміни вимірюваної величини в часі;
- генератор звітів – довільне або розміщення за шаблоном отриманого матеріалу (спектри, таблиці, коментарі та ін.).

Дослідження спектрів проводили у діапазоні довжин хвиль 200 – 900 нм з розділенням по довжині хвилі 0,2 нм (часова константа – 0,1 с). Ширина щілини – 2,0 нм. Джерело світла автоматично змінювалось при 310 нм, детектор – при 840 нм, ґратки – при 850 нм.

2.4. Атомно силовий мікроскоп

Атомна силова мікроскопія (АСМ) може застосовуватися для дослідження поверхонь матеріалів різного типу, включаючи діелектрики.

Скануючі методи тунельної та атомної силової мікроскопії описані детально в монографічному виданні [41].

На рис. 2.5 схематично зображено оптико-електронний блок атомного силового мікроскопа. Світлове випромінювання напівпровідникового лазера через лінзу та призму фокусується на кінці триангулярної гнучкої мініатюрної опори, до якої знизу прикріплена гостра голка. Світло відбивається від опори і через поворотне дзеркало потрапляє на диференційний секторний фотодіод. Голка перебуває в контакті з поверхнею зразка, який знаходиться на п’єзоелектричному сканері. Останній керується комп’ютером і забезпечує горизонтальне переміщення зразка в двох напрямках, формуючи тим самим розгортку спостереження. Опора та голка, які представляють собою монолітну “конструкцію”, виготовлені з нітриду кремнію (Si_3N_4). Кінець голки має діаметр ~ 200–300 Å і притискається до зразка протягом всього часу сканування з постійною силою (порядку наноньютонів), що досягається шляхом автоматичної корекції вертикального

положення голки. В процесі сканування положення голки описує рельєф поверхні, тобто, вона здійснює вертикальні переміщення, які реєструються фотодіодами по зміщенню відбитого лазерного пучка. Між голкою та атомарною поверхнею зразка діють сили Ван-дер-Вальса. При цьому, як правило, активно взаємодіє з поверхнею лише досить незначна частина закінчення голки, що дозволяє таким чином отримувати високороздільні картини поверхонь, включаючи атомарні. Важливим моментом в АСМ є комп'ютерне програмне забезпечення, яке використовується для обробки зображень. Як правило, для аналізу та фільтрації зображень поверхонь в нанометричному діапазоні застосовують відповідно пряме та зворотне двомірне Фур'є-перетворення.

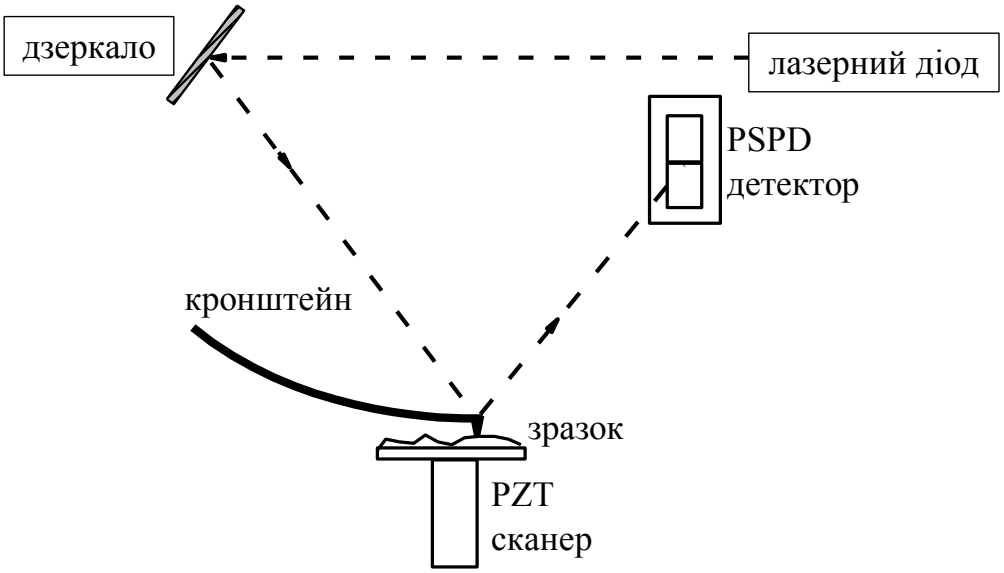


Рис. 2.5. Схематична ілюстрація оптико-електронного блока атомного силового мікроскопа [41].

Висновки до розділу 2

1. Вибрані об’єкти досліджень (кристали $[N(CH_3)_4]_2ZnCl_4$ $[N(CH_3)_4]_2CuCl_4$ $[N(CH_3)_4]_2CoCl_4$, $[N(CH_3)_4]_2MnCl_4$) володіють модуляцією повороту Т-груп (MeCl$_4$) та модуляцією зміщення іону метала в тетраедрах і є модельними кристалами при дослідженні НС надструктури.

2. Вирощені монокристали розміром 400 мкм – ~1 мкм, що належать до групи A_2BX_4 з органічним катіоном $N(CH_3)_4$ і аніонами галогенідів перехідних металів MeCl$_4$, де Me = Cu; Co; Mn; Zn

3. Виходячи із аналізу методик досліджень фазового стану кристалу, метод Сенермона, з вимірювання приросту двозаломлення, є одним із інформативних методик досліджень зміни фазового стану кристалу, та модульованої надструктури.

4. Атомна силова мікроскопія не має обмеження на кристали, і її можна застосувати для дослідження поверхонь матеріалів різного типу, включаючи діелектрики.

РОЗДІЛ 3

ПРОЯВ КООРДИНАЦІЙНОГО ОТОЧЕННЯ ІОНА Cu^{2+}, Mn^{2+} і Co^{2+} В ЕЛЕКТРОННИХ СПЕКТРАХ В ТОНКОШАРОВИХ МІКРОКРИСТАЛАХ $[N(CH_3)_4]_2Zn_{1-x}Me_xCl_4$

В літературі останніх років особливо помітний інтерес до вивчення мікрокристалічних діелектриків, пов'язаний з новими можливостями використання даних матеріалів. Одним з методів дослідження мікрокристалів є аналіз їх оптичних спектрів поглинання і випромінювання. В оптичних спектрах найбільш яскраво проявляються структурні особливості мікрокристалічних матеріалів. Так, наприклад, спостерігається сильна залежність ширини забороненої зони від розміру частинок, що позначається на спектрах міжзонного поглинання кристалів.

Абсорбційна спектроскопія у видимій і ближній ультрафіолетовій областях є інформативною при вивченні забарвлення кристалів, що містять іони перехідних металів з незаповненою 3*d*-оболонкою. Серед досліджувальних об'єктів це стосується кристалів з іонами Cu^{2+}, Mn^{2+} і Co^{2+}. Вивчення їхніх оптичних спектрів викликає інтерес, передусім для фізики діелектриків, що володіють НС фазою. У кристалах даного типу при деформації тетраедричного комплексу $MeCl_4$, тією чи іншою мірою повинні проявлятись зміни у формі і у характерних розмірах метал-галогенного поліедра. Навіть незначні зміни в координаційному оточенні іона Me^{2+} істотно впливають на форму і положення смуг поглинання (СП), що відповідають внутрійонним переходам, завдяки зміні сили і симетрії кристалічного поля (КП). Враховуючи відсутність цілковитої ясності в картині структурних перетворень у низці кристалів групи $[N(CH_3)_4]_2MeCl_4$, є актуальним здійснення детального аналізу впливу граничних розмірів кристалу та ізоморфного катіонного заміщення на спектри поглинання. З цього погляду особливо цікавими об'єктами для дослідження можна вважати тверді розчини $[N(CH_3)_4]_2Me_xZn_{1-x}Cl_4$ (де Me = Co, Cu, Mn).

3.1. Електронні спектри мішаних кристалів з комплексами іонів міді і марганцю

3.1.1. Вплив ізоморфного заміщення іона Zn^{2+} на іон Mn^{2+} на спектральні властивості кристалів $[N(CH_3)_4]_2Mn_{1-x}Zn_xCl_4$

Спектри поглинання кристалів $[N(CH_3)_4]_2MnCl_4$ складаються із вузьких смуг [42], які можна легко ідентифікувати (рис. 3.1). Їхнє віднесення здійснювалось відповідно до діаграми Танабе-Сугано [43, 44] для іонів з електронною конфігурацією $3d^5$. Основним станом для іона Mn^{2+} є секстет ^6S, а вище за енергією розташовані рівні ^4G, ^4P, ^4D, ^4F. У КП орбітальне виродження знімається і чотири квартетні рівні розщеплюються на десять.

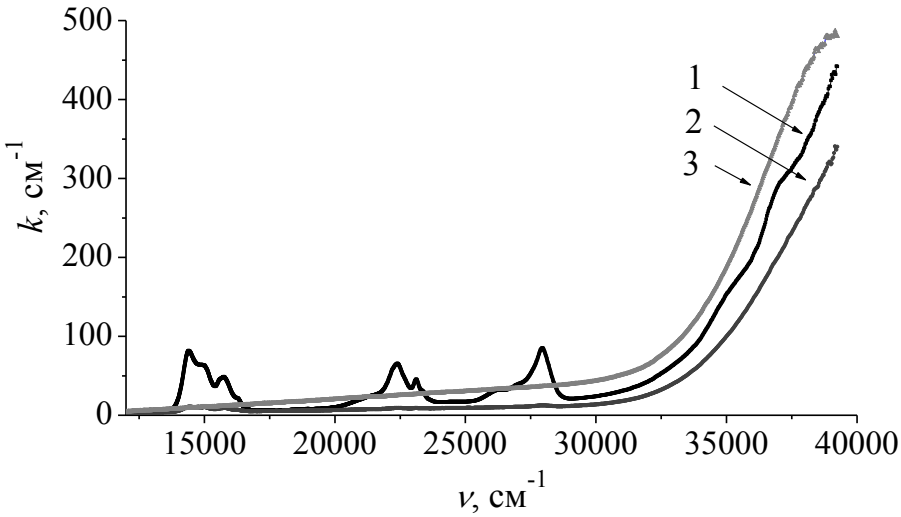


Рис. 3.1. Спектри оптичного поглинання при кімнатній температурі для кристалів $[N(CH_3)_4]_2MnCl_4$ (1), $[N(CH_3)_4]_2Mn_{0,75}Zn_{0,25}Cl_4$ (2), $[N(CH_3)_4]_2Mn_{0,5}Zn_{0,5}Cl_4$ (3), при товщині монокристалів d = 1,2 мм.

Відповідну ідентифікацію СП, що утворюються при переході електронів з основного на збуджені рівні наведено в таблиці 3.1. Оскільки оптичні переходи відбуваються зі секстету на квартет, вони відзначаються малою інтенсивністю. Порівняно широкі смуги (рис. 3.2,а) відповідають переходам на рівні, положення яких залежить від величини КП (Dq), наприклад, $^6A_{1g}\rightarrow{}^4T_{1g}$, і $^6A_{1g}\rightarrow{}^4T_{2g}$. Зазначимо, що поведінка рівня ^6S, який не розщепляється в КП, природно є

однаковою для тетраедричної та октаедричної координації. Однаковими є і формули для визначення сили КП і параметрів Рака *B* і *C*:

$$^6A_1(^6S)\rightarrow{}^4A(^4G) = 10B+5C,$$

$$^6A_1(^6S)\rightarrow{}^4E(^4D) = 17B+5C,$$

$$^6A_1(^6S)\rightarrow{}^4T_1\,(^4G) = -\,10Dq+18B+6C-\,26B^2/10Dq. \qquad (3.1)$$

Із співвідношення (3.1) отримані параметри : Dq = 355 см$^{-1}$, B = 950 см$^{-1}$ і C = 1245 см$^{-1}$.

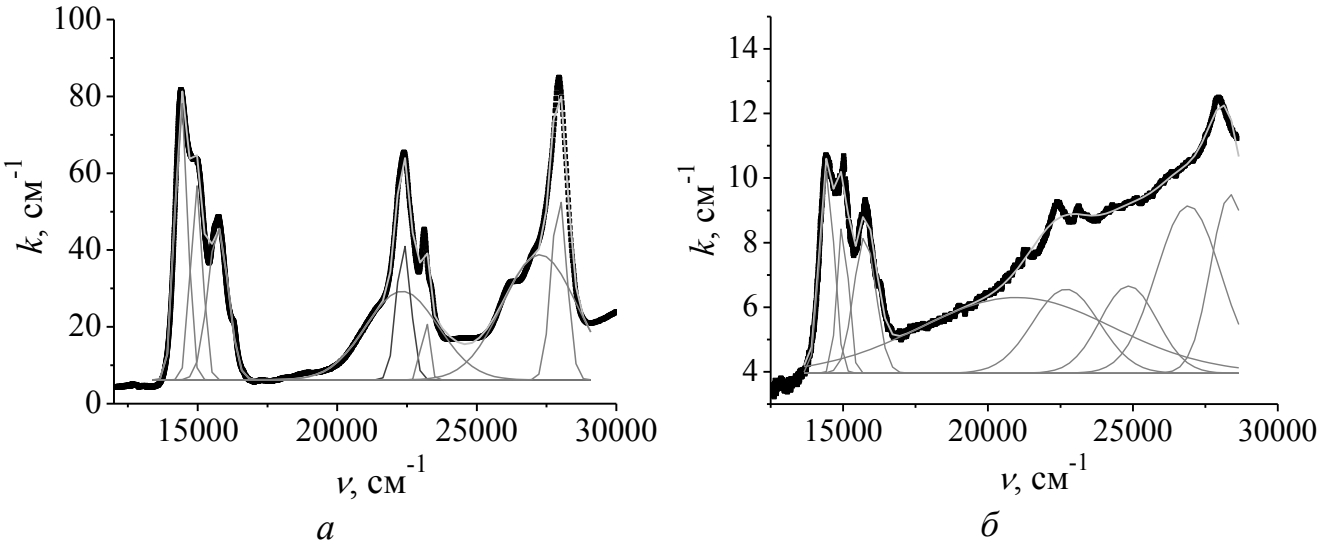


Рис. 3.2. Спектри оптичного поглинання для кристалів $[N(CH_3)_4]_2MnCl_4$ (*а*), $[N(CH_3)_4]_2Mn_{0,75}Zn_{0,25}Cl_4$ (*б*), отримані при кімнатній температурі в не поляризованому світлі для товщини монокристалів d = 1,2 мм . Штриховою лінією позначені окремі гаусівські контури, суцільною – їхня результуюча.

Відомо [42], що схеми міжрівневих переходів для іона Mn^{2+} є однаковими як для октаедричного, так і тетраедричного оточення, однак в останньому випадку спектр зміщується у довгохвильову область. Для кристала $[N(CH_3)_4]_2MnCl_4$, згідно праць [44, 45] притаманне тетраедричне оточення.

Заміна іона Mn^{2+} на іон Zn^{2+} повинна зумовлювати деформацію тетраедра. На рис. 3.2, *б* наведений спектр оптичного поглинання кристала $[N(CH_3)_4]_2Mn_{0,75}Zn_{0,25}Cl_4$ при кімнатній температурі. Отриманий спектр характе-

ризується меншою інтенсивністю СП ніж для кристала $[N(CH_3)_4]_2MnCl_4$ (рис. 3.2, *а*). Отримані значення сили КП і параметрів Рака *B* і *C* наведені в таблиці 3.1. Згідно отриманих значень положень СП, заміщення іона Mn^{2+} на іон Zn^{2+} спричиняє зсув СП в короткохвильову область спектру та збільшення величини КП.

Для кристала $[N(CH_3)_4]_2Mn_{0,5}Zn_{0,5}Cl_4$ інтенсивність СП знаходилась на рівні похибки вимірювання, що не дозволило провести їх ідентифікацію.

Таблиця 3.1.

Ідентифікація СП для кристалів $[N(CH_3)_4]_2MnCl_4$, $[N(CH_3)_4]_2Mn_{0,75}Zn_{0,25}Cl_4$

Нумерація СП	Положення максимумів СП, см$^{-1}$		Ідентифікація СП, перехід з $^6A_1(^6S)$ на
	$[N(CH_3)_4]_2MnCl_4$	$[N(CH_3)_4]_2Mn_{0,75}Zn_{0,25}Cl_4$	
1	14411	14443	$^4T_{1g}$(G)
2	14961	14991	$^4T_{2g}$(G)
3	15726	15745	$^4A_{1g}$(G)
4	16118	16260	^4E_g(G)
5	22320	20994	$^4T_{2g}$(D)
6	22375	22691	$^4E_2$(D)
7	23148	24853	$^4T_{1g}$(P)
8	26180		$^2T_{2g}$(I)
7	27250	26916	$^2A_{2g}$(I)
8	27949	28362	^2E_g, $^2T_{1g}$,$^2A_{1g}$(I)
9	37494		$^2T_{2g}$
10	37870		^2A_g
Dq, см$^{-1}$	355	400	
B, см$^{-1}$	950	993	
C,см$^{-1}$	1245	1163	

3.1.2. Вплив ізоморфного заміщення іона Cu^{2+} на іон Zn^{2+} на спектральні властивості кристалів $[N(CH_3)_4]_2Cu_{1-x}Zn_xCl_4$

Світло-жовте забарвлення кристалів $[N(CH_3)_4]_2Cu_{0,5}Zn_{0,5}Cl_4$ і $[N(CH_3)_4]_2Cu_{0,25}Zn_{0,75}Cl_4$ зумовлене внутрішніми переходами іона Cu^{2+}, що володіє електронною конфігурацією $3d^9$ [46]. Згідно рис. 3.3 широка СП у видимій частині спектра є мало інтенсивна і практично симетрична відносно шкали енергій. Відомо [47], що група $[CuCl_4]^{2-}$ унаслідок впливу ефекта Яна-Теллера має форму стиснутого тетраедра. Це необхідно враховувати при побудові кореляційної діаграми. Таку діаграму для конфігурації d^9 будують за аналогією з конфігурацією d^1, однак у цьому випадку електрони необхідно замінити на дірки, унаслідок чого знак Dq змінюється на протилежний. Терм ^2D, який відповідає вільному іону в тетраедричному полі, розщеплюється на двічі вироджений терм ^2E і тричі вироджений $^2T_2$, останній з них є основним. Однак завдяки деформації тетраедра, виродження цілковито знімається і загальна кількість рівнів є рівною п’ять (рис. 3.4). Ці СП для кристала $[N(CH_3)_4]_2CuCl_4$ спостерігаються в області ~ 10000 ÷ 20000 $см^{-1}$.

Спостережувані згідно рис. 3.3 СП в області ~ 20000 ÷ 36000 $см^{-1}$, очевидно, відносяться до переходів переносу заряду з 3β-орбіталі Cl^- на $3d$-орбіталь іона Cu^{2+} [48]. Відомо [44], що іони $[CuCl_4]^{2-}$ піддаються тетрагональному спотворенню, ущільненню, тому їх правильніше описувати точковою групою D_{2d}. При цьому ^2E розщеплюється на $^2E_1$+$^2B_1$, $^2T_2$ – на $^2B_2$+^2E, а $^2T_1$ – на $^2A_2$+^2E. Основний стан – $^2B_2$, так що електродипольно дозволені збудження в стани ^2E і $^2A_1$. Тому два перших переходи інтерпретовані як $^2E(D_{2d})\rightarrow{}^2B_2$ (таблиця 3.2). Третя, досить інтенсивна, z-поляризована смуга, є дозволеним переходом на компоненту $^2A_1$ стану ^2E [44].

Порівнюючи спектри поглинання для мішаних кристалів $[N(CH_3)_4]_2Cu_{0,5}Zn_{0,5}Cl_4$ і $[N(CH_3)_4]_2Cu_{0,25}Zn_{0,75}Cl_4$ (рис. 3.5) найбільш спотворення тетраедричної форми спостерігається для меншої концентрації міді.

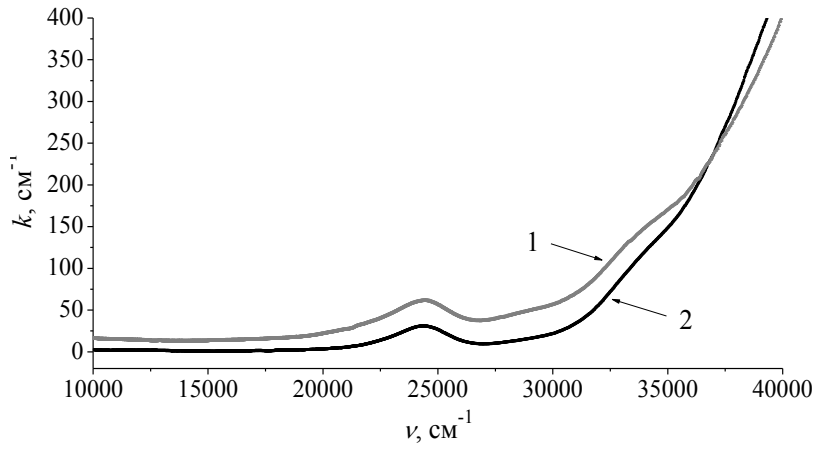


Рис. 3.3. Спектри оптичного поглинання при кімнатній температурі для кристалів $[N(CH_3)_4]_2Cu_{0,25}Zn_{0,75}Cl_4$ (1), $[N(CH_3)_4]_2Cu_{0,5}Zn_{0,5}Cl_4$ (2) при товщині монокристалів d = 1,1мм.

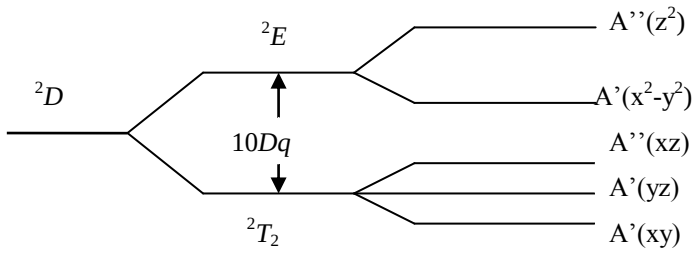
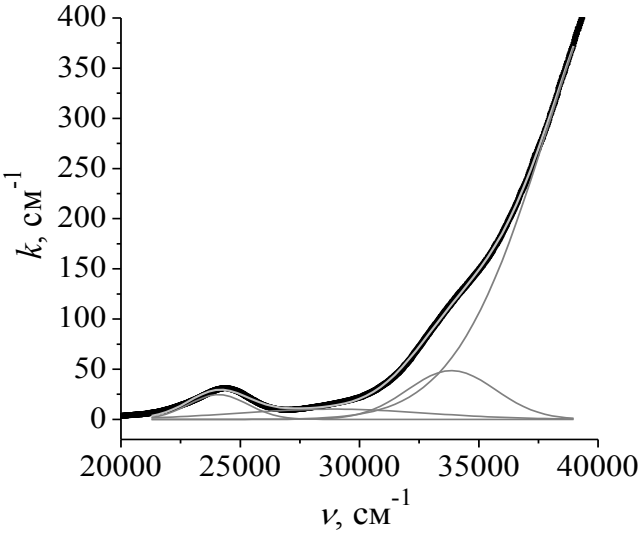
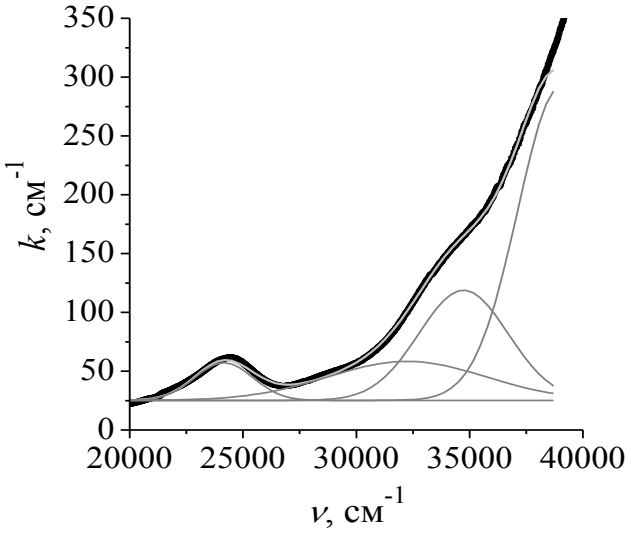


Рис.3.4. Діаграма розщеплення рівнів для електронної конфігурації $3d^9$ в моделі точкових зарядів для здеформованого тетраедричного оточення іона Cu^{2+}[42].



а



б

Рис. 3.5. Спектри оптичного поглинання для кристалів $[N(CH_3)_4]_2Cu_{0,5}Zn_{0,5}Cl_4$ (а) і $[N(CH_3)_4]_2Cu_{0,25}Zn_{0,75}Cl_4$ (б), отримані при кімнатній температурі в не поляризованому світлі. Штриховою лінією позначені окремі гаусівські контури, суцільною – їхня результуюча.

3.2. Оптичні властивості і фазові переходи тонкошарових мікрокристалів $[N(CH_3)_4]_2CuCl_4$

Кристали з хімічною формулою $[N(CH_3)_4]_2CuCl_4$ належать до ряду алкіламінтетрахлор металатів групи заліза A_2MeCl_4, де *Me* = Co, Zn, Mn, Fe, Ni, Cu. За допомогою рентгеноструктурних [30], оптико-спектральних [47], калориметричних [49] і діелектричних [50] досліджень в даних кристалах виявлені сегнетоелектричні, сегнетоеластичні і НС фази [51, 52]. Кристали $[N(CH_3)_4]_2CuCl_4$ характеризуються наступною послідовністю фаз: параелектрична орторомбічна $Pmcn \rightarrow (T_i = 297$ K) неспівмірна $\rightarrow$ ($T_c = 291$ K) сегнетоеластична моноклинна $P12_1/c1 \rightarrow (T_1 = 263$ K) сегнетоеластична моноклінна $P112_1/n$ [37].

Таблиця 3.2.

Ідентифікація СП для кристалів $[N(CH_3)_4]_2Cu_{0,5}Zn_{0,5}Cl_4$ і $[N(CH_3)_4]_2Cu_{0,25}Zn_{0,75}Cl_4$

Нумерація СП	Положення максимумів СП, см$^{-1}$		Віднесення
	$[N(CH_3)_4]_2Cu_{0,5}Zn_{0,5}Cl_4$	$[N(CH_3)_4]_2Cu_{0,25}Zn_{0,75}Cl_4$	
1	25086	24155	$^2E(^2T_1)$
2	28883	32239	$^2E(^2T_2)$
3	33857	34730	$^2E(^2T_2)$
4	41944	39022	$^2A_1(^2A_1)$

ФП в кристалах даного типу пов’язані або з упорядкуванням органічних груп і реорієнтацією металогалогенних комплексів, або зі зміщенням іону металу [51]. Однак у будь-якому випадку зазначені зміни в організації кристалічної структури в тій чи іншій мірі відбиваються в зміні форми і характерних розмірів металогалогенного поліедра. Дійсно, навіть незначні зміни в координаційному оточенні іона Cu^{2+} істотно впливають на форму і положення СП, які відповідають внутрійонним переходам, внаслідок зміни сили і симетрії КП.

Обмеження розмірів веде до зміни температури ФП та його розмиття [22]. При цьому змінюється спонтанна поляризація і деформація, сприйнятливість,

коерцитивні поля і поля перемикання [21]. Враховуючи відсутність повної ясності в картині структурних перетворень в досліджуваних матеріалах, було проведено аналіз впливу товщини кристала на спектри поглинання [53]. Найбільш істотні зміни КП можна очікувати при наближенні розміру кристала до періоду НС надструктури.

Залежність властивостей тонкошарових кристалів від їх товщини можна пояснити впливом двох факторів: розмірним ефектом і механічними напруженнями, які існують в мікрокристалах. У мікрокристалах з НС фазою можна очікувати розмірний ефект, обумовлений кореляційним радіусом жорсткості солітонної решітки. Відомо [55, 55], що період неоднорідності параметра порядку L_i визначається різницею хвильових векторів НС і співмірної модуляції. Оскільки, як правило, $k_i << k_c$, то період НС модуляції $L_i >> L_c = na/m$, і становить ~ 100 елементарних комірок кристала. Значення довжини хвилі модуляції для кристалів $[N(CH_3)_4]_2CuCl_4$ при T_i, $k_i = \left(\frac{1}{3} - \delta\right)c^* \approx 1617$ Å Згідно з результатами роботи [20], розмірний ефект в кристалі $[N(CH_3)_4]_2CuCl_4$ обумовлений НС надструктурою, може спостерігатися вже в мікророзмірному діапазоні товщин (d_c < 50 мкм).

При з’ясуванні природи СП, спостережуваних у видимій області спектра кристалів $N(CH_3)_4]_2CuCl_4$, необхідно враховувати той факт, що симетрія оточення іона Cu^{2+} при кристалізації змінюється з октаедричної на тетраедричну [48].

На рис. 3.6 наведені спектри оптичного поглинання кристала $[N(CH_3)_4]_2CuCl_4$ при товщині від 90 до 10 мкм. Як видно з рис. 3.6 оранжеве забарвлення кристала $N(CH_3)_4]_2CuCl_4$ передусім пов’язане з наявністю в його спектрі СП в області 1,5 ÷ 2,2 еВ (12050 ÷ 17700 см$^{-1}$), які відповідають внутрішньо-електронним переходам конфігурації $3d^9$ іона Cu^{2+}. Розташування СП характерне для матеріалів, в яких двовалентний іон Cu знаходиться в тетраедричному оточенні. Широка СП у видимій області спектра згідно роботи [56] складається з декількох смуг, що відповідають внутрійонним переходам.

Відомо [56], що група $[CuCl_4]^{2-}$ в наслідок впливу ефекту Яна-Тейлера, має форму стиснутого тетраедра. Терм ^2D, який відповідає вільному іону в тетраедричному полі, розщеплюється на двічі вироджений терм ^2E ($A^{I}(x^2\text{-}y^2)$; $A^{II}(z^2)$) і тричі вироджений $^2T_2$ ($A^{I}(xy)$; $A^{I}(xy)$; $A^{II}(xz)$), останній з яких є основним.

Однак через деформацію тетраедра, виродження повністю знімається, і загальна кількість рівнів складатиметься з п'яти (в інтервалі 1,5 ÷ 2,2 еВ, (12050 ÷ 17700 см$^{-1}$)). Аналіз наявних спектральних даних [44, 56] свідчить, що метал-галогенний комплекс, очевидно, має групу симетрії C_s. Згідно з правилами відбору, тільки два переходи $A^{I}(xy) \rightarrow A^{I}(yz)$; $A^{I}(xy) \rightarrow A^{I}(x^2\text{-}y^2)$ є дозволеними [56].

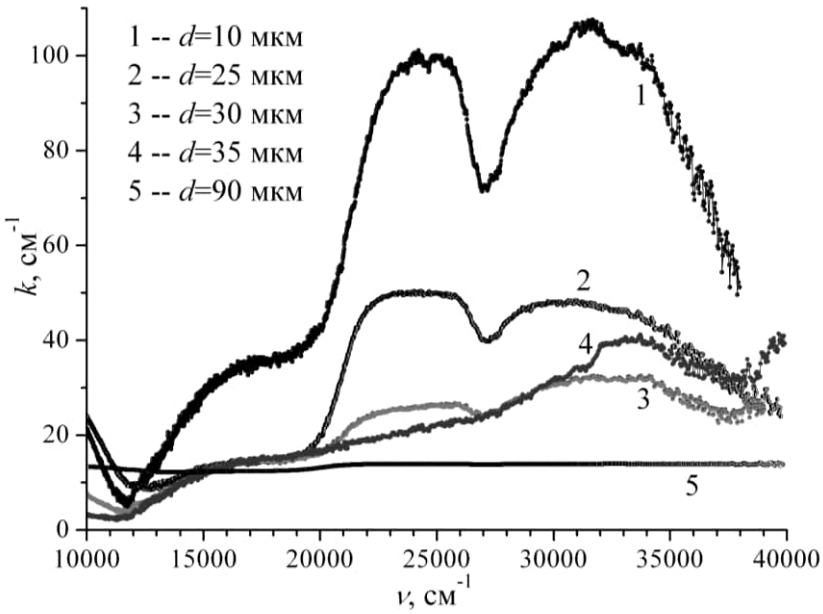


Рис. 3.6. Спектри оптичного поглинання кристала $[N(CH_3)_4]_2CuCl_4$ отримані в неполяризованому світлі при товщині даного зразка кристала 10 (*1*), 25 (*2*), 30 (*3*), 35 (*4*) і 90 мкм (*5*) [53].

Заборонені переходи типу $A^{I}(xy) \rightarrow A^{II}(xz)$ і $A^{I}(xy) \rightarrow A^{II}(z^2)$ проявляються завдяки комбінованому ефекту спін-орбітальної взаємодії, і низькій позиційній симетрії. Спостережувана на рис. 3.6 смуга з максимумом інтенсивності при ~ 16000 см$^{-1}$ пов'язана з переходом $A^{I}(xy) \rightarrow A^{I}(x^2\text{-}y^2)$. СП в області 2,5 – 4,5 еВ (~ 20000 ÷ 36000 см$^{-1}$), очевидно, відносяться до переходів переносу заряду з 3β-орбіталі Cl^- на 3*d*-орбіталь іона Cu^{2+} [56] (рис. 3.7).

На рис. 3.8 наведено залежність енергетичного положення максимуму СП кристала $[N(CH_3)_4]_2CuCl_4$ в залежності від його товщини. Як видно з рис. 3.8 СП помітно зміщуються зі зміною товщини кристала. Значення енергій, що відповідають максимумам смуг переходу $A^{I}(xy) \rightarrow A^{II}(x^2\text{-}y^2)$ пропорційні силі КП. Так, на підставі даних залежностей спектрів оптичного поглинання від товщини, можна судити по зміну величини D_q.

Згідно рис. 3.7, слід відзначити тенденцію до зростання величини КП зі зменшенням лінійних розмірів кристала. При зменшенні товщини кристала $d < 100$ мкм спостерігається процес “стиснення кристала”, тобто, ущільнюється упаковка кристала. При зменшені товщини кристалів від 35 і до 25 мкм простежується зменшення енергетичного положення максимуму СП від товщини з подальшим його зростанням.

Згідно з результатами праць [57, 58] зі зменшенням розміру ($d < 100$ мкм) кристала $[N(CH_3)_4]_2CuCl_4$ відбувається збільшення величини температур ФП, а також розширення температурного інтервалу існування нелінійної поведінки $\delta(\Delta n_c)$ з температурою у вихідній фазі. Зменшення розмірів даного кристала супроводжується звуженням температурного інтервалу існування НС фази. При товщині зразка $d_c \approx 50$ мкм існує незначний ($\Delta T \approx 0{,}4$ K) температурний інтервал існування, можливо, НС фази. Подальше зменшення товщини зразка d_c ($d_c < 50$ мкм) супроводжується розширенням температурного інтервалу існування, можливої НС фази. Розширення температурного інтервалу НС фази супроводжується подальшим підвищенням температури ФП T_i, та зниженням величини температури T_c.

Перш за все відмітимо, що зсув температури ФП від товщини кристала, може бути обумовлений конкуренцією двох чинників [20, 21, 22]. З одного боку, наявний розмірний ефект, який призводить до зниження температури ФП (T_c) при зменшенні товщини кристала, а з іншого боку, повинен проявитися ефект, викликаний наявністю деформації невідповідності між параметрами елементарних комірок кристал-підкладка, і відмінністю їх КЛР. Як і для плівок з

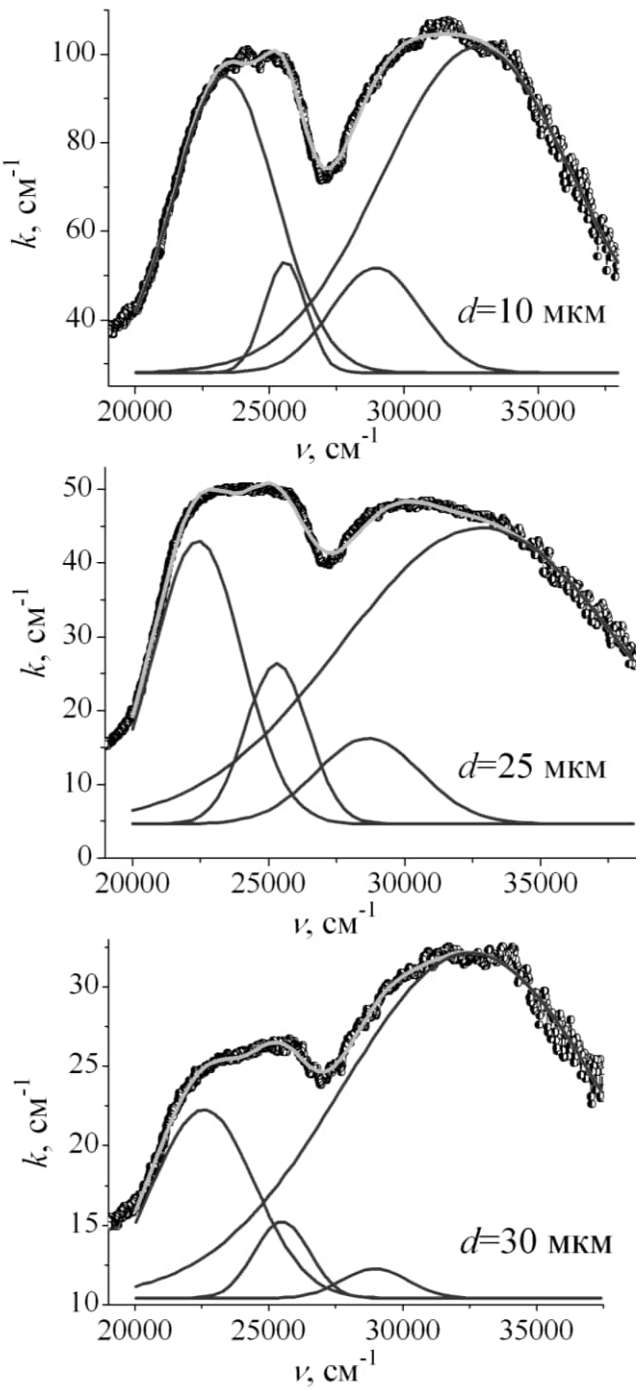


Рис. 3.7. Спектри оптичного поглинання кристала $[N(CH_3)_4]_2CuCl_4$ при різних товщинах та їх розклад на гауссівські контури [53].

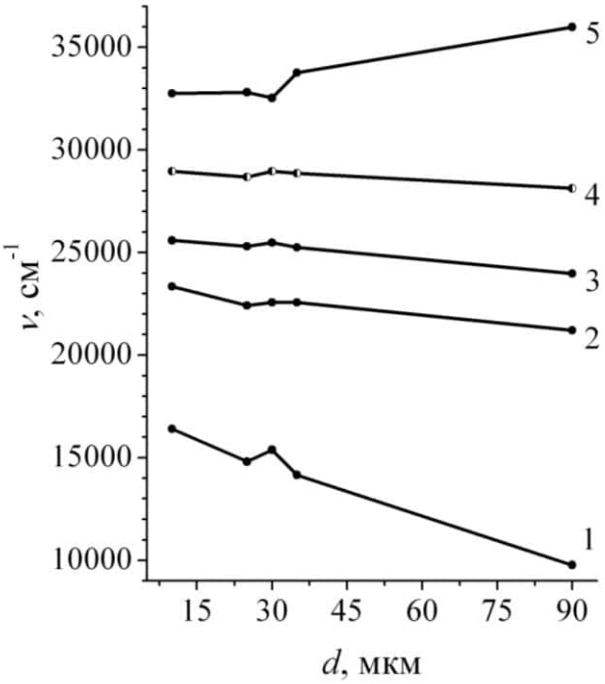


Рис. 3.8. Залежність енергетичного положення максимуму СП кристала $[N(CH_3)_4]_2CuCl_4$ від його товщини [53].

титанату барію [21], так і для досліджуваного кристала $[N(CH_3)_4]_2CuCl_4$, цей ефект (викликаний наявністю деформації невідповідності) повинен привести до зростання температури ФП в порівнянні з об'ємним кристалом**.** Відомо, що властивості мікрокристалів (тонких плівок) відрізняються від властивостей об'ємних зразків. В першу чергу зміна їх фізичних властивостей пов'язана з великими механічними напруженнями на границі кристал (плівка)-підкладка. Ці напруження виникають внаслідок невідповідності параметрів ґраток кристала (плівки) і підкладки, відмінності їх КЛР і виникнення спонтанної деформації при ФП. Наявність термопружних напружень може привести як до зсуву температури ФП в кристалі (плівці), так і до зміни структури низькосиметричних фаз. Виникнення в мікрокристалах $[N(CH_3)_4]_2CuCl_4$ механічних напружень внаслідок відмінності КЛР кристала $\gamma_f \approx 10^{-4}$ K^{-1} і скляної підкладки $\gamma_s \approx 5 \cdot 10^{-6}$ K^{-1} може скласти $u_m \approx 10^{-3}$.

Сумарна деформація на експерименті виявляється істотно меншою за "теоретичне" значення, через релаксацію механічних напружень. Як відомо, деформація неузгодженості спричиняє підвищення температур ФП, в той час як розмірні ефекти призводять до її зниження. У нашому випадку зі зменшенням товщини кристала, спостерігається підвищення температур ФП, що вказує на домінуючий вплив не кореляційних ефектів, а механічних напружень. Підтвердження цього є подібність *p, T* [52] і *V, T* [60] фазових діаграм (рис. 3.9) даного кристала. Можливо, що збільшення деформації невідповідності кристала $[N(CH_3)_4]_2CuCl_4$ зумовлює зменшення відстані між металогалогенними комплексами.

При зменшенні об'єму кристалів відбувається зміна їх пружних властивостей [61], що, можливо, проявиться в зміні деформації органічних комплексів кристалів $[N(CH_3)_4]_2CuCl_4$. Це може служити однією з причин зміни температурного інтервалу існування НС фази на фазовій *V, T* діаграмі даних кристалів. Це припущення базується на результатах роботи [37], в якій зазначалося, що поява НС модуляції в кристалах $[N(CH_3)_4]_2CuCl_4$ обумовлена

різною деформацією органічних комплексів $[N(CH_3)_4]^-$ (деформація іона $[N(CH_3)_4]^-$ – A^I більша, ніж іона $[N(CH_3)_4]^-$ – A^{II}, позначення іонів 1 і 2 те ж, що і для A^I і A^{II} в $A^IA^{II}CuCl_4$).

На рис.3.9 наведена фазова *V, T* діаграма кристала $[N(CH_3)_4]_2CuCl_4$ отримана з температурних залежностей двозаломлення для кристалів різної товщини. Отримана фазова діаграма характеризується збільшенням температурного інтервалу існування НС фази при зменшенні об'єму монокристала до значення $V \sim 2 \times 10^{-13}$ м^3 (вставка рис. 3.9). Подальше зменшення об'єму супроводжується звуженням температурного інтервалу існування НС фази. Представлена на рис.3.9 залежність ФП від об'єму монокристалів свідчить про наявність двох конкуруючих ефектів. Оскільки період НС надструктур в досліджуваних кристалах в області T_i становить близько 100 елементарних комірок (~ 1617 Å [37]), то зменшення розмірів кристала до $V \sim 10^{-13}$ м^3 супроводжується підвищенням температури ФП в НС фазу, що можливо зумовлено збільшенням деформації "невідповідності" при зменшенні розмірів кристала [21].

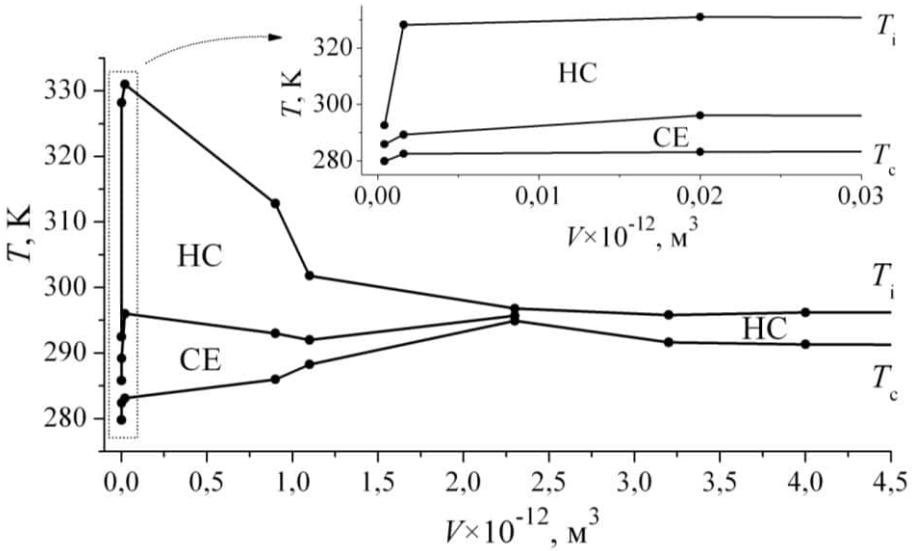


Рис. 3.9. Фазова *V, T* діаграма стану кристала $[N(CH_3)_4]_2CuCl_4$.

Зниження температури ФП в НС фазу, при зменшенні об'єму кристала, пов'язане з розмірним ефектом. Беручи до уваги той факт, що зниження температури (температура ФП при T_c) при зменшенні розмірів кристала

обумовлене кореляційним ефектом [20], то при $d_c < 40$ мкм в даному кристалі має проявлятися розмірний ефект. Це в подальшому і приводить до зникнення НС фази на фазовій *V, T* діаграмі кристала $[N(CH_3)_4]_2CuCl_4$ (рис. 3.9).

Порушення кристалічної решітки на границі кристала приводить до “блокування” надструктур, і за результатами роботи [20], до пониження температури ФП. Беручи до уваги подібність фазової *V, T* діаграми з *p, T* діаграмою [52], підвищення температури ФП при T_i супроводжується збільшенням величини хвильового вектора неспівмірності [61]. Цей процес супроводжується зменшенням періоду надструктури, що обумовлено зменшенням відстані метал-ліганд.

Як зазначалося [44] іони $[CuCl_4]^{2-}$ доцільно описувати точковою групою D_{2d}. У цій групі ^2E розщеплюється на $^2E_1$+$^2B_1$, $^2T_2$ – на $^2B_2$+^2E, а $^2T_1$ – на $^2A_2$+^2E. Основний стан – $^2B_2$, так що електродипольно дозволені збудження в стани ^2E і $^2A_1$. З урахуванням цього два перших переходи інтерпретовані як $^2E(D_{2d})\rightarrow{}^2B_2$ (явний терм типу *A* в спектрі магнітного кругового дихроїзму), причому низько енергетичні плечі, які спостерігаються у кожній смузі, віднесені до переходів на інші компоненти орбітальних триплетів (в групі T_d), які заборонені (табл. 3.3). Тоді третя, досить інтенсивна, z-поляризована смуга, є дозволеним переходом на компоненту $^2A_1$ стану ^2E (в групі T_d) [44]. Спотворення тетраедричного комплексу $[CuCl_4]^{2-}$ приводить до зниження його симетрії до D_{2d}. У праці [62] припущено, що смуга при ~ 35000 см$^{-1}$ зумовлена переходами $\sigma p3e$---$5b_2$, а отже, z-поляризована смуга при 43000 см$^{-1}$ пов’язана з переходом в стан, який є компонентою переходу $\sigma p2a_1$ ---$5b_2$. Слабке поглинання в області 30000 см$^{-1}$ слід віднести до переходів $\sigma p4e$---$5b_2$ [44] (табл. 3.3).

Отримані значення енергетичного положення максимумів СП для мікро-кристалів $[N(CH_3)_4]_2CuCl_4$ (табл. 3.3), і його залежність від товщини (рис. 3.8), свідчать про спотворення тетраедричного комплексу $[CuCl_4]^{2-}$ і пониження симетрії до D_{2d}. Таким чином зменшення товщини мікрокристалів $[N(CH_3)_4]_2CuCl_4$ супроводжується спотворенням тетраедричного комплексу $[CuCl_4]^{2-}$.

Таблиця 3.3.

Спектри переносу заряду в тетраедричних тетрагалогенідах $[CuCl_4]^{2-}$.

Комплекс	СП [80]	СП при d = 90мкм.	Віднесення	Літера-тура
$[CuCl_4]^{2-}$	(22500)		t_1---$4t_2$ $^2A_2(^2T_1)^*$	-
	24400		t_1---$4t_2$ $^2E_2(^2T_1)^*$	-
	(29200)		$3t_2$---$4t_2$ $^2B_2(^2T_2)^*$	71
	34050		$3t_2$---$4t_2$ $^2E_2(^2T_2)^*$	71
	41600		$1e$---$4t_2$ $^2A_1(^2E)$	71
	53200 (18600)		p-s Cl	71
$[CuCl_4]^{2-}$ D_{2d}	22700	21211	$1a_2$---$5b_2$ $^2A_2(^2T_1)$	-
	24730	23970	$\pi 5e$---$5b_2$ $^2E(^2T_1)$	[72]
	(28880)	28126	$\pi 4e$---$5b_2$ $^2E(^2T_2)$	
	33480	35995	$\sigma 3e$---$5b_2$ $^2E(^2T_2)$	
	43000		$\sigma 2a_1$---$5b_2$ $^2A_1(^2A_1)$	
* Симетрія понижена до D_{2d}, тетраедричні терми наведені в круглих дужках.				

Виходячи з результатів оптико-спектральних досліджень кристалів $[N(CH_3)_4]_2CuCl_4$, можна відзначити, що при кристалізації внаслідок ефекту Яна-Тейлера відбувається зниження симетрії локального оточення іона Cu^{2+} до тетраедричної. Збільшення деформації “невідповідності”, при зменшенні товщини d ($d < 100$ мкм) кристала $[N(CH_3)_4]_2CuCl_4$, приводить до зміни ступеня тетрагонального спотворення метал-галогенного поліедра, що призводить до зменшення відстані між металом і лігандом в метал-галогенних комплексах. Спостережуваний розмірний ефект в кристалі $[N(CH_3)_4]_2CuCl_4$ при $d < 40$ мкм супроводжується зменшенням величини температури ФП неспівмірна–співмірна фаза, і зміною деформації метал-галогенного комплексу.

3.3. Електронні спектри мікрокристалів $[N(CH_3)_4]_2CoCl_4$

Дослідження розмірних ефектів у сегнетоелектриках представляє великий інтерес, пов’язаний з різноманітними можливостями використання сегнетоелектричних нанорозмірних пристроїв [1].

У працях [53, 59] показано, що спостережуваний розмірний ефект в кристалі $[N(CH_3)_4]_2CuCl_4$ (який володіє НС надструктурою) при $d < 40$ мкм супроводжується зменшенням величини температури ФП вихідна–неспівмірна фаза, і зміною відстані метал-ліганд в метал-галогенному комплексі. Як зазначалось в параграфі 3.2, збільшення деформації “невідповідності” при зменшенні товщини d ($d < 100$ мкм) кристала $[N(CH_3)_4]_2CuCl_4$, обумовлює зміну ступеня тетрагонального спотворення метал-галогенного поліедра.

Кристали з хімічною формулою $[N(CH_3)_4]_2CoCl_4$ належать до ряду алкіламінтетрахлор металатів групи заліза A_2MeCl_4, де Me = Co, Zn, Mn, Fe, Ni, Cu. Кобольтохлорид тетраетиламонію $[N(CH_3)_4]_2CoCl_4$, є найближчим аналогом хлорид цинкату при охолодженні до полярної фази. Структура, та ФП в цих кристалах подібні, але у подальшому в послідовність вклинюється друга НС фаза вздовж осі $\boldsymbol{c}$, з вузькою областю існування (~ 2 K). Таким чином, кристали $[N(CH_3)_4]_2CoCl_4$ характеризуються наступною послідовністю фаз: параелектрична орторомбічна $Pmcn$ $\xrightarrow{T_i=293.6K}$ НС $\xrightarrow{T_c=281K}$ сегнетоелекрична моноклінна $P2_1cn$ $\xrightarrow{T_i=279.3K}$ НС $\xrightarrow{T_5=277.5K}$ сегнетоеластична моноклінна $P112_1/n$ $\xrightarrow{T_5=192.6K}$ сегнетоеластична моноклінна $P112_1/c1$ $\xrightarrow{T_5=122K}$ моноклінна $P2_12_12_1$ [63]). Температурна залежність хвильового вектора модуляції надструктури досліджувалася в роботі [64]. За даними електронного парамагнітного резонансу у кристалах з домішками Mn^{2+} [65], в центрах тетраедрів MeX_4, значні спотворення в структурі, створюють повороти Т-груп навколо осі, яка лежить в площині $\boldsymbol{bc}$ під малими кутами до осі $\boldsymbol{c}$. ФП в кристалах даного типу пов’язані, або з упорядкуванням органічних груп і реорієнтацією металогалогенних комплексів, або зі зміщенням іону металу [66]. Однак у будь-якому випадку зазначені зміни в організації кристалічної структури в тій чи іншій мірі відображаються в зміні

форми і характерних розмірів металогалогенного поліедра. Отже, незначні зміни в координаційному оточенні іона Co^{2+} будуть впливати на форму і положення СП, що відповідають внутрішньоіонним переходам, внаслідок зміни сили і симетрії КП. В останні роки ці матеріали привертають велику увагу дослідників в області фундаментальної фізики, перш за все, завдяки складній послідовності структурних ФП.

Враховуючи відсутність повного опису структурних перетворень у матеріалах з НС надструктурою від їх розміру, представляється доцільним проведення аналізу впливу товщини кристала на спектри поглинання. Найбільш істотний вплив на модульовану структуру можна очікувати при наближенні розміру кристала до періоду НС надструктур.

Відомо [67], що період неоднорідності параметра порядку L_i визначається різницею хвильових векторів НС і співмірною модуляцією. Оскільки, як правило $k_i << k_c$, то період НС модуляції $L_i >> L_c = na/m$, і становить ~ 100 елементарних комірок кристала. Значення довжини хвилі модуляції для кристалів $[N(CH_3)_4]_2CoCl_4$ при T_i, становить $k_i = \left(\frac{2}{5} - \delta\right)c^*$, а період НС модуляції $L_i = 2\pi/k_i \approx c/0{,}02 \approx 610$ Å. Враховуючи результати [20], розмірний ефект для кристала $[N(CH_3)_4]_2CoCl_4$, як і для кристала $[N(CH_3)_4]_2CuCl_4$, може спостерігатися вже при мікророзмірних товщинах (оскільки довжина кореляційного радіусу становить кілька десятків періодів НС надструктури).

Розглянемо експериментальні результати дослідження впливу розміру кристала $[N(CH_3)_4]_2CoCl_4$ на оптичні переходи.

В залежності від сили КП комплекси з конфігурацією d^7 можуть бути високоспіновими або нізькоспіновими [68]. При $Dq < 2{,}2B$ і $C/B = 4{,}63$ основним являється квартет $^4T_1$ (t_2^5, $e^2\,^3A_2$), при $Dq > 2{,}2B$ - дублет ^2E (t_2^6e). Для нізькоспінових станів з $3d^7$ – конфігурацією характерна тетрагональна симетрія положення іона, причому неспарений електрон займає орбіту d_{z^2}. Якщо електрон займає орбіту d_{z^2}, то може виникати як значна ковалентність, так і змішування з

орбітою 4*s* [68]. Оптичний спектр Co^{2+} в сполуках визначається координацією і локальної симетрією активатора, а також силою КП. У більшість сполук Co^{2+}, як і в кристалі $[N(CH_3)_4]_2CoCl_4$, входить з координаційним числом 4 [68]. У спектрах поглинання кристалів, що містять іони Co^{2+} з координаційним числом 4, повинні спостерігатися дві широкі смуги $^4A_2$ ($t_2^3{}^4A_2$, e^4) → $^4T_2$, $^4A_2 \rightarrow {}^4T_1(t_2^4e^3)$ в інфрачервоній області (4000 – 8000 см$^{-1}$) і одна $^4A_2 \rightarrow {}^4T_1(t_2^5e^2)$ у видимій області (14000 – 20000 см$^{-1}$). Так як рівні $^4T_2$ и $^4T_1(t_2^4e^3)$, згідно діаграми Танабе і Сугано, розталовані близько то в спектрах багатьох кристалів, ці дві смуги перекриваються. Крім того, смуга $^4A_2 \rightarrow {}^4T_2$ мало інтенсивна і в ряді випадків не виявляється.

Для кристалів $[N(CH_3)_4]_2CoCl_4$ [69], і $[N(CH_3)_4]_2Co_xZn_{1-x}Cl_4$, синє забарвлення обумовлене наявністю в їх спектрах потужних СП в області 14000 ÷ 20000 см$^{-1}$, які пов'язані з внутрійонними переходами іона Co^{2+} (рис. 3.10, а). В спектрі поглинання є дві широкі смуги з максимумом в області ~ 7000 см$^{-1}$ ($^4A_2(t_2^3e^4) \rightarrow {}^4T_1(t_2^4e^3)$) і 15000 см$^{-1}$ ($^4A_2 \rightarrow {}^4T_1(t_2^5e^2)$). Спостерігається розщеплення смуг на компоненти: 7100, 8595 см$^{-1}$ (див. вставку рис. 3.10, а) і 14100, 14621, 15430, 16010, 17264 см$^{-1}$. Виходячи з даних роботи [68], для досліджених кристалів $[N(CH_3)_4]_2Co_xZn_{1-x}Cl_4$ були оцінені параметри $Dq \approx 534$ см$^{-1}$ і $B \approx 445$ см$^{-1}$ ($\nu_1 \approx 8580$ см$^{-1}$, $\nu_2 \approx 14100$ см$^{-1}$, $\nu_3 \approx 24500$ см$^{-1}$, Dq/B = 1,2).

В роботі [56] вже були визначені параметри КП і моди нормованих сферичних гармонік, а також параметри Рака для кристалів $[N(CH_3)_4]_2CoCl_4$. Показано, що величина *Dq* істотно не змінюється при ФП і, дорівнює: 500 см$^{-1}$ (*T* = 88 K, фаза *VII*); 510 см$^{-1}$ (*T* = 127 K, сегнетоеластична фаза *VI*) і 513 см$^{-1}$ (*T* = 318 K, вихідна фаза) [56]. Водночас виявлено незначні зміни довжини метал-галогенних зв'язків при переході від низькотемпературних до високотемпературних фаз. Отримані нами значення величин *Dq* і *B* знаходяться в добрій кореляції зі значеннями, представленими в роботі [56], і свідчить про низкоспіновий стан даного комплексу.

Зі збільшенням концентрації іона Co^{2+} спостерігається як збільшення інтенсивності СП (рис.3.10, а), так і незначне зміщення положення їх максимуму в область низьких енергій ($\Delta\nu \sim 20 \div 100$ см$^{-1}$) (рис. 3.10, б) [70].

Таблиця 3.4.

Ідентифікація СП кристалів $[N(CH_3)_4]_2CoCl_4$, $[N(CH_3)_4]_2Co_{0,75}Zn_{0,25}Cl_4$.

№ СП	Енергетичне положення максимуму СП				Ідентифікація СП; перехід з $^4A_2(^4F)$ на
	$[N(CH_3)_4]_2CoCl_4$ [88]		$[N(CH_3)_4]_2CoCl_4$ d = 100 мкм	$[N(CH_3)_4]_2$ $Co_{0,75}Zn_{0,25}Cl_4$	
	T = 314 K	T = 127 K	T = 290 K	T = 290 K	
1				51120	$^4T_2(^2G)$
2				8575	$^4T_1(^2G)$
3		13570		12850	$^2E(^2G)$
4	14525	15045	14113, 14914, 15356	14100, 14620, 15430	$^4T_1(^4P)$
5			15964	16010	$^4A_1(^2G)$
6	16600	15865	16920	17270	$^2T_2(^2G)$
7	18800	18365		18160, 18800	$^2T_1,^2T_2(^2H)$
8	19880	19365	19131	19590	$^2E(^2H)$, $^2T_1(^2H)$
9					$^2T_1(^2P)$
10	22210	22340		22020, 22485	$^2T_2(^2D)$
11	24585	24785	23083	23950	$^2E(^2D)$
12				24480	$^2A_1(^2F)$
13				26250	$^2T_2(^2F)$
14				31140, 32825	$^2T_1(^2F)$

Смуги в області 14600, 18800, 22200, 24000 см$^{-1}$ мають тонку структуру. Отриманий спектр характерний для Co^{2+} з координаційним числом 4. Збільшення розщеплення СП в кристалі $[N(CH_3)_4]_2Co_xZn_{1-x}Cl_4$ в порівнянні з кристалом

$N(CH_3)_4]_2CoCl_4$ можна пов'язати із наявністю низькосиметричних складових КП, що деформують тетраедр.

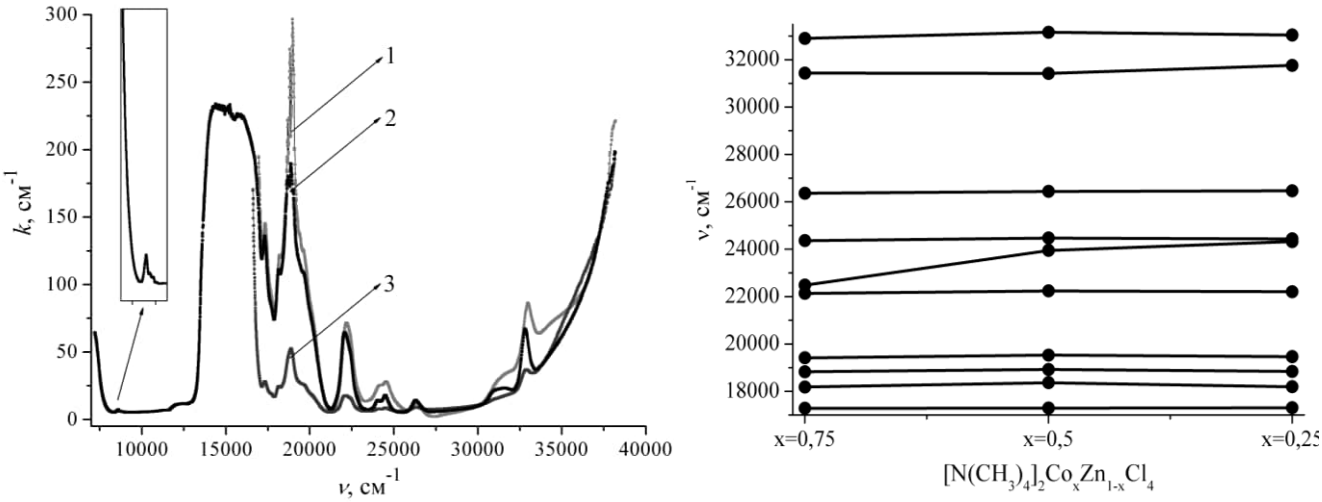
Структура широких смуг (рис. 3.10, а) очевидно пов'язана з розщепленням стану $^4T_1$ низькосиметричною складовою КП. Розташування СП, яке притаманне сполукам з тетраедричним оточенням іона металу, представлено в таблиці 3.4. Оскільки збуджений терм ^2H в тетраедричному полі є сумішшю чотирьох довколишніх рівнів $^2T_1$, ^2E, $^2T_1$, $^2T_2$ [69], індивідуальна ідентифікація відповідних електронних переходів є ускладненою.

При аналізі електронних переходів з основного стану на збуджені рівні конфігурації $3d^7$ необхідно враховувати те, що деякі інтенсивні СП, перш за все широка смуга з максимумом в районі $14000 \div 17000$ см$^{-1}$, несиметричні щодо шкали енергій. Це дає підставу припустити, що вони є суперпозицією вузьких смуг, які описуються гауссівськими контурами:

$$k(\hbar\omega) = k_{\max} \exp\left[-\frac{(\hbar\omega - \hbar\omega_{\max})^2}{\sigma_G^2}\right] \tag{3.2}$$

де σ_G - величина, пов'язана з півшириною Δ виразом $\sigma_G = 2\Delta\sqrt{\ln 2}$ і вимірюється в одиницях енергії; $k_{\max}$ - максимальний коефіцієнт поглинання при $\hbar\omega_{\max}$. Вибір саме такої форми СП заснований на теорії оптичних переходів [44, 71, 72]. Незважаючи на різні методи розрахунку і різні проміжні вирази, в результаті виходять однакові граничні формули, що описують імовірності (швидкості) випромінюючого переходу, а, отже, і форми спектральних смуг. Наприклад, при застосуванні методу матриць щільності встановлено [71], що з урахуванням електрон-фононної взаємодії спектр поглинання описується гаусівською кривою.

Крім цього, зміна коливальних частот викликає зсув смуг з температурою за лінійним законом у високотемпературну область. Кожен гаусівський контур (3.2) відповідає переходу з основного на один із збуджених рівнів електронної конфігурації $3d^7$ [44]. Головним критерієм вибору параметрів елементарних контурів є максимальний збіг їх результуючої з експериментальними даними при мінімально можливій кількості самих контурів [44]. Поділ складних СП на



а *б*

Рис. 3.10. Спектри оптичного поглинання (а) і залежність енергетичного положення максимуму СП від концентрації Co^{2+} (б) кристала $[N(CH_3)_4]_2Co_xZn_{1-x}Cl_4$ (де x = 0,75 (1); 0,5 (2); 0,25 (3)), отримані в неполяризованому світлі при товщині зразка d = 0,4 мм.

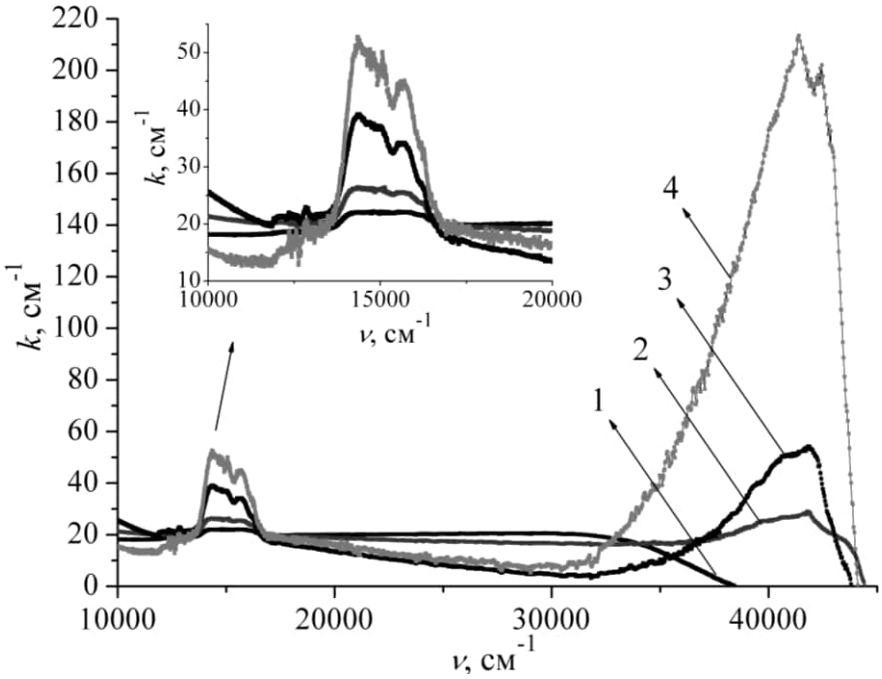


Рис. 3.11. Спектри оптичного поглинання полікристалічного зразка $[N(CH_3)_4]_2CoCl_4$ при кімнатній температурі, товщиною монокристалів: 400 (1); 200 (2); 100 (3); 35 (4).

елементарні контури дозволяє провести їх детальну ідентифікацію. При цьому доцільно застосувати діаграму розщеплення енергетичних рівнів під впливом КП.

Зрозуміло, що вона тільки в загальному показує послідовність розташування термів і не може безпосередньо бути використана для розрахунку величини КП.

Наявність деформації невідповідності, в наслідок зменшення розмірів кристала, повинна привести до зростання деформації тетраедричних комплексів. Для цього були синтезовані мікрокристали на скляній підкладці. Спектр поглинання полікристалічних зразків кристала $[N(CH_3)_4]_2CoCl_4$ при кімнатній температурі від товщини монокристалів представлений на рис. 3.11.

Як і для мішаних кристалів $[N(CH_3)_4]_2Co_xZn_{1-x}Cl_4$ (при збільшенні концентрації іона Co^{2+}) так і для мікрокристалів $[N(CH_3)_4]_2CoCl_4$ при зменшенні товщини кристала спостерігається подібна залежність (таблиця 3.4). Тобто, зменшення товщини кристала приводить до збільшення деформації тетраедричного комплексу. Залежність положення максимумів СП від товщини кристала $[N(CH_3)_4]_2CoCl_4$ наведено на рис. 3.12, та рис. 3.13. Згідно яких зменшення товщини кристала приводить до зменшення величини КП [73]. Отримані результати добре узгоджуються з висновками роботи [56], за якими збільшення деформації комплексу $CoCl_4$ супроводжується зменшенням величини КП. Це можливо вказує на зниження симетрії комплексу $CoCl_4$ при зменшенні товщини кристала.

Таким чином, для досліджуваного кристала $[N(CH_3)_4]_2CoCl_4$ зменшення товщини приводить до зростання деформації тетраедричних комплексів внаслідок наявності деформацій “невідповідності”. Згідно [21], сумарну деформацію невідповідності для епітаксійних плівок представляють у вигляді $u_{сум} = (a_f - a_s)/a_f + (\gamma_s - \gamma_f)(T - T_p)$, де a_f і a_s – параметри комірки підкладки і плівки відповідно, γ_f і γ_s – їх КЛР, T_p – температура росту (відпалу) зразка.

Оскільки в нашому випадку досліджувані зразки кристала $[N(CH_3)_4]_2CoCl_4$ безпосередньо синтезувалися на скляній підкладці, і затравками для їх росту були

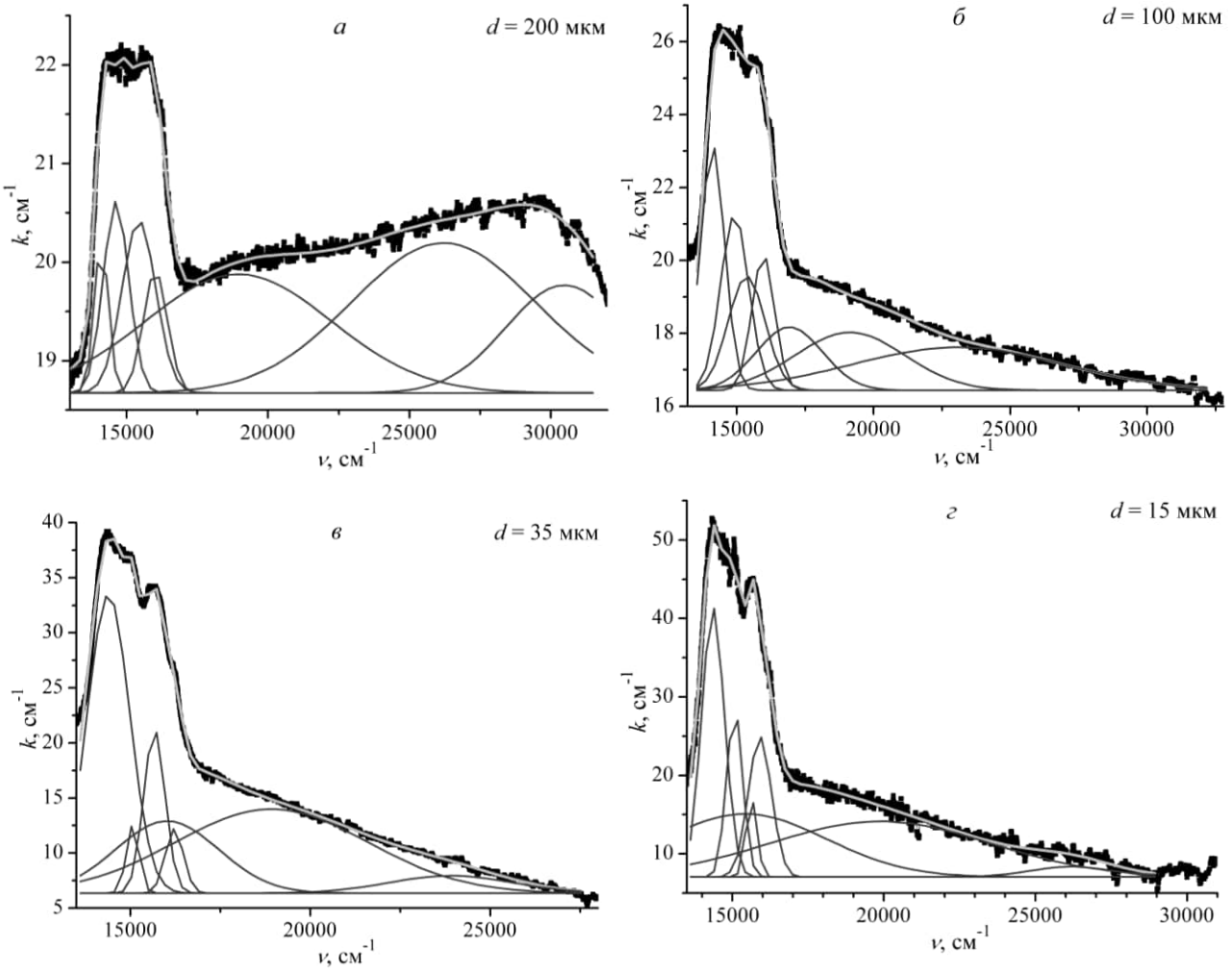


Рис. 3.12. Спектри оптичного поглинання кристала $[N(CH_3)_4]_2CoCl_4$ при товщина 200 (а); 100 (б); 35 (в); і 15 мкм (г).

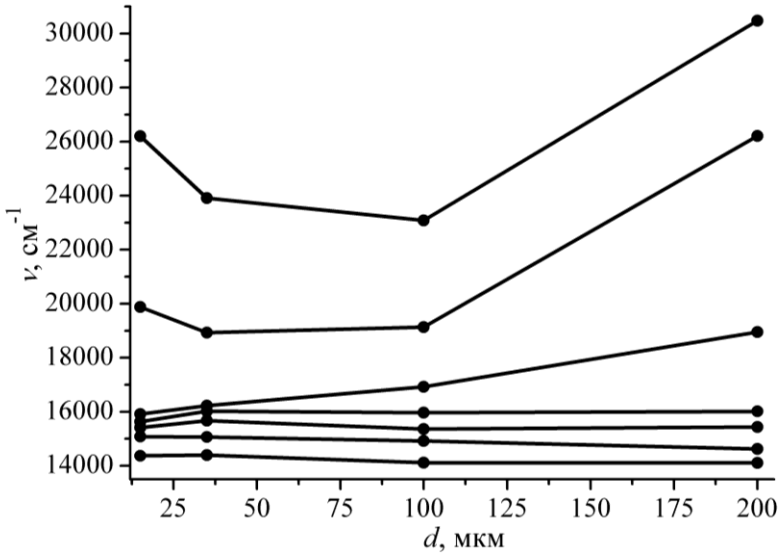


Рис. 3.13. Залежність спектральних енергетичних рівнів кристала $[N(CH_3)_4]_2CoCl_4$ від його товщини.

дефекти на поверхні підкладки, то деформацію неузгодженості слід пов'язувати з різницею КЛР кристала і підкладки.

КЛР кристала $[N(CH_3)_4]_2CoCl_4$ за аналогією з кристалом $[N(CH_3)_4]_2ZnCl_4$ (оскільки КЛР для кристалів $[N(CH_3)_4]_2MeCl_4$, де *Me* = Co, Zn, Cu, Mn приблизно рівні між собою) дорівнюють [74]: $\gamma_b \approx 2{,}0\cdot10^{-4}$ K^{-1}, $\gamma_c \approx 1{,}2\cdot10^{-4}$ K^{-1} і $\gamma_a \approx 0{,}5\cdot10^{-4}$ K^{-1} при $T = 300$ K, і зменшуються зі зниженням температури. Ріст мікрокристалів відбувався при температурі ≈ 330 ÷ 340 K, а вимірювання коефіцієнта поглинання проводилося при температурі ≈ 290 K. У зв'язку з відмінністю КЛР кристала (γ_b, γ_c, γ_a) і підкладки $\gamma_s \approx 9\cdot10^{-6}$ K^{-1}, із зменшенням температури деформація буде "розтягуючою". Розраховане значення механічного напруження u_3, виходячи з КЛР кристала і підкладки, склало $u_3 \sim 5\cdot10^{-3}$. Як і в [21], можна припустити, що сумарна деформація в експерименті виявляється істотно меншою за "теоретичне" значення завдяки релаксації механічних напружень, спричинених утворенням дислокацій, або виникненням доменної структури. Відомо [21], що зменшення товщини плівки приводить до збільшення деформації невідповідності. У нашому випадку також зі зменшенням товщини мікрокристалів $[N(CH_3)_4]_2CoCl_4$ відбувається збільшення деформації невідповідності, що виявляється в збільшенні деформації тетраедричних комплексів.

Спектр комплексу $[CoCl_4]^{2-}$ є простий і складається з двох смуг [68] (таблиця 3.5). Перша з них, пов'язана з переходом t_1 --- $4t_2$. А другу можна віднести до переходу $3t_2$ --- $4t_2$. Однак така інтерпретація призводить до розщеплення рівнів між орбіталями t_1 і $3t_2$, яке занадто мале в порівнянні зі знайденими для $[FeCl_4]^{2-}$ [68]. У нашому випадку, при високих енергіях 35000÷45000 см$^{-1}$ в мікрокристалах $[N(CH_3)_4]_2CoCl_4$ спостерігається наявність декількох СП пов'язаних з переносом заряду метал-ліганд (рис. 3.14). Зменшення товщини кристала $[N(CH_3)_4]_2CoCl_4$ спочатку призводить до пониження енергетичного положення максимуму СП кристала $[N(CH_3)_4]_2CoCl_4$, які відповідають за перенесення заряду метал-ліганд, але пізніше спостерігається їх підвищення при d < 35 мкм. Беручи до уваги той факт, що період НС модуляції в

Таблиця 3.5.

Енергетичне положення максимуму СП, обумовлені переносом заряду в комплексі $[CoCl_4]^{2-}$.

Комплекс	Енергетичне положення максимуму СП [87], $см^{-1}$	Енергетичне положення максимуму СП при d = 35 мкм, $см^{-1}$	Віднесення
$[CoCl_4]^{2-}$	42735	37323	t_1 --- $4t_2$ $^4T_1$
	46085	40350	$3t_2$ --- $4t_2$?
	51700 (24900) 57100	41949	$p - s$ Cl

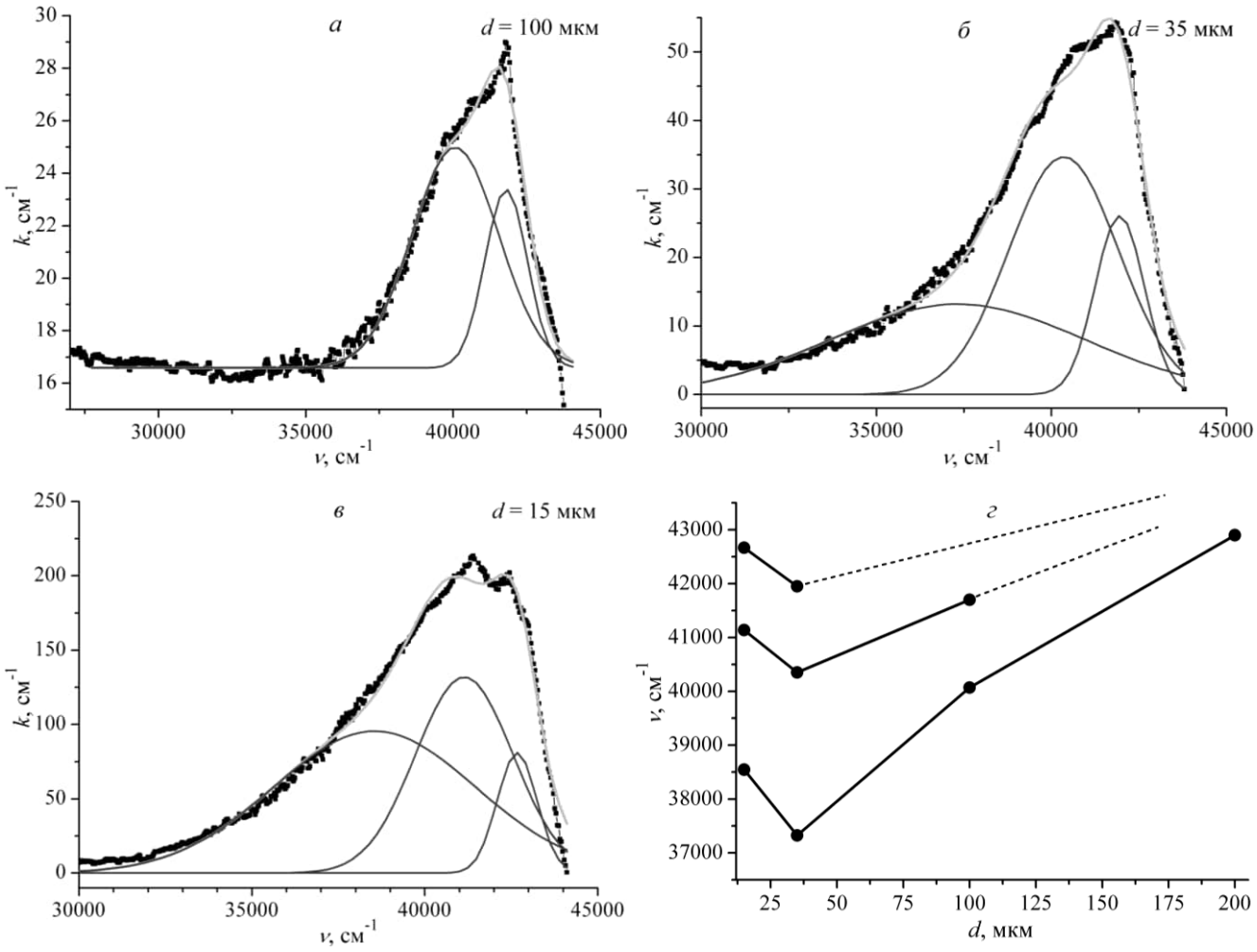


Рис. 3.14. Спектри оптичного поглинання кристала $[N(CH_3)_4]_2CoCl_4$ при товщині 100 (*а*); 35 (*б*); і 15 мкм (*в*); залежність положення енергетичних рівнів кристала $[N(CH_3)_4]_2CoCl_4$ від його товщини (*г*).

кристалі $[N(CH_3)_4]_2CoCl_4$ становить ≈ 610 Å, і можливість наявності розмірного ефекту при товщині рівній декільком періодам НС надструктури [4, 7], то можна припустити, що при d < 35 мкм можливо спостерігається розмірний ефект.

Як відомо [7], розмірні ефекти у тонких плівках неспівмірних сегнетоелектриків помітні коли довжина екстраполяції (довжина екстраполяції (δ) описує вплив поверхні на розподіл амплітуди параметра порядку по товщині плівки) співмірна з товщиною плівки (кристала). Згідно [7] довжину екстраполяції δ для тонкошарового неспівмірного сегнетоелектрика можна представити з допомогою співвідношення (1.15). Розглянемо умову, при якій товщина плівки (кристала) велика в порівнянні з періодом просторових осциляцій параметра порядку у неспівмірному сегнетоелектрику. При даній умові для появи розмірного ефекту необхідно, щоб довжина екстраполяції δ була більшою за період просторової модуляції $2\pi/q$. Граничні умови в тонких плівках невласного неспівмірного сегнетоелектрика призводять до порушення строгої просторової періодичності модуляції амплітуди параметра порядку на значній відстані від границі кристала [4]. Таким чином, амплітуда параметра порядку визначається величиною параметра анізотропії K. Виходячи із співвідношення (1.15) зменшення хвильового числа призведе до збільшення довжини екстраполяції, тобто вплив граничних умов на НС структуру має проявлятися при значних лінійних розмірах кристала. Механічні напруження в кристалі, що виникають внаслідок деформації “невідповідності”, обумовлюють зсув енергетичного положення максимуму СП кристала $[N(CH_3)_4]_2CoCl_4$ в область менших енергій. Спостережуване на експерименті підвищення енергетичного положення максимуму СП кристала при зменшенні товщини кристала можна пов’язати з наявністю розмірного ефекту, але для цього необхідно провести дослідження по зміні просторової поведінки амплітуди параметра порядку, внаслідок граничних умов. Результати цих досліджень розглянуто в наступних розділах.

Висновки до розділу 3

1. Заміщення іона Mn^{2+} на іон Zn^{2+} в кристалі $[N(CH_3)_4]_2Mn_{1-x}Zn_xCl_4$, спричиняє зсув СП в короткохвильову область спектру та збільшення величини КП.

2. Заміщення іона Cu^{2+} на іон Zn^{2+} в кристалі $[N(CH_3)_4]_2Cu_{1-x}Zn_xCl_4$ супроводжується зростанням спотворення тетраедричної комплексу $MeCl_4$ при зменшенні концентрації міді.

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

4. Спостережуваний розмірний ефект в кристалі $[N(CH_3)_4]_2CuCl_4$ при $d < 40$ мкм супроводжується зменшенням величини температури ФП неспівмірна–співмірна фаза, і зміною деформації метал-галогенного комплексу.

5. Збільшення розщеплення СП в кристалі $[N(CH_3)_4]_2Co_xZn_{1-x}Cl_4$ в порівнянні з кристалом $N(CH_3)_4]_2CoCl_4$ пов’язане із наявністю низькосиметричних складових КП, що деформують тетраедр.

6. Зменшення товщини кристала приводить до пониження величини КП, що обумовлено збільшенням деформації комплексу $CoCl_4$, а отже до пониження його симетрії.

7. Механічні напруження в кристалі, що виникають внаслідок деформації невідповідності КЛР, параметрів елементарної комірки кристалу і підкладки, зумовлюють зсув енергетичного положення максимуму СП кристала $[N(CH_3)_4]_2CoCl_4$ в область менших енергій. Спостережуване на експерименті підвищення енергетичного положення максимуму СП кристала при зменшенні товщини кристала можна пов’язати з наявністю розмірного ефекту.

РОЗДІЛ 4
НЕСПІВМІРНА ФАЗА В ТОНКОШАРОВИХ МІКРОКРИСТАЛАХ

Зміну фізичних властивостей твердих речовин при зменшенні розмірів частинок прийнято називати розмірними ефектами. Найбільш детально вони вивчені для металів, і в меншій мірі для діелектричних кристалів.

Ряд властивостей – такі як коефіцієнт дифузії, електропровідність починають змінюватись вже при зменшенні розмірів кристалів до $10^3 – 10^4$ нм. При досягненні розмірів $10 – 10^2$ нм понижується температура плавлення, змінюються параметри кристалічної ґратки [75].

Послідовний аналіз розмірних ефектів виконаний в роботі [76], де автори виділяють два їх типи. Слабкі, коли зміни фізико-хімічних властивостей викликані збільшенням частки поверхневої енергії в термодинамічному потенціалі, такі системи відносяться до мікрокристалічних з розміром порядку $10^3 – 10^4$ нм. Сильні, коли спостережувані кардинальні зміни властивостей неможливо пояснити поверхневими явищами, і такі системи відносяться до нанокристалічних з розміром $1 – 10$ нм. Отже в ряді: атоми–прості молекули–супрамолекули–кластери–нанокристали–мікрокристали–макрокристали, наночастинки займають розмірну нішу між простими молекулами і мікрокристалами.

Для кристалів групи A_2BX_4 розмірні ефекти слід очікувати за умови близькості розмірів кристалів до: рівноважної товщини домена (10–0,5 мкм); довжини хвилі НС надструктури (50–500 нм); розмірів параметра елементарної комірки (8–15 Å). Розглянемо розмірні ефекти, які можуть виникати в даних кристалах при зміні розмірів кристала в межах 1000÷1 мкм.

Актуальність даного дослідження полягає в тому, що сполуки $[N(CH_3)_4]_2MeCl_4$ становлять інтерес, як з погляду фундаментальної науки, так і в практичному аспекті. Одночасна наявність органічного і неорганічного компонентів у структурі кристала обумовлює комплекс властивостей, характерних як для органічних, так і для неорганічних речовин. Неорганічні компоненти

визначають їхні електричні, магнітні, термічні властивості, у той час як органічна частина забезпечує кристал пластичними і люмінесцентними властивостями. Зміна їх розмірів і умов одержання дозволяє змінювати властивості кристалів, відкриваючи шлях до цілеспрямованого синтезу сполук із заздалегідь заданими властивостями.

4.1. Вплив зміни розмірів зразків вздовж напрямку спонтанної поляризації на фазовий стан кристалів $[N(CH_3)_4]_2CuCl_4$

З огляду на вище сказане було проведено дослідження впливу поля поверхневих дефектів та об'єму кристала $[N(CH_3)_4]_2CuCl_4$ на температури ФП [77]. В якості об'єкта досліджень було вибрано кристал $[N(CH_3)_4]_2CuCl_4$ оскільки в ньому під впливом напруженості електричного поля E_a спостерігалась поява нової сегнетоелектричної фази [78], та спостерігається не характерна як для кристалів $[N(CH_3)_4]_2MeCl_4$ (де *Me* – Zn, Fe, Mn) [61] фазова *p*, *T* діаграма.

На рис. 4.1, а наведена температурна залежність $\delta(\Delta n_a)$ для кристалу $[N(CH_3)_4]_2CuCl_4$ при різних значеннях товщини монокристала зразка. На отриманій залежності $\delta(\Delta n_a) \sim f(T)$, виміряної в процесі нагріву, при d_a = 960 мкм температури ФП спостерігалися при T_i = 296,6 K, T_c = 291 K. Температура T_i = 296,6 K при якій відбувається фазовий перехід вихідна–неспівмірна фаза практично залишається незмінною величиною аж до $d_a \approx 350$ мкм. Із зменшенням розмірів зразка (250 мкм < d_a <400 мкм) температура ФП T_c неспівмірна–співмірна сегнетоеластична фаза, підвищується зі швидкістю $dT_c/d(d_a) \sim$ 0,025 K/мкм. При d_a = 230 мкм, температурний інтервал існування НС фази склав ~ 2 K. Тобто при зменшенні товщини зразка d_a до значення ~ 230 мкм (при d_a < 400 мкм) спостерігається звуження температурного інтервалу існування НС фази за рахунок зсуву температури ФП T_c у бік вищих температур (рис. 4.2). При d_a = 230 мкм спостерігається поява нової співмірної фази, яку згідно праці [78] можна віднести до сегнетоелектричної. З подальшим зменшенням товщини кристала

(d_a < 230 мкм) простежується розширення температурного інтервалу існування можливо НС фази (рис. 4.1, рис. 4.2).

Для пояснення отриманої фазової d_a, T діаграми кристала розглянемо температурну поведінку залишкової інтенсивності. Згідно роботи [79] збільшення величини залишкової інтенсивності (мінімум залишкової інтенсивності після компенсатора Сенармона) для даного кристалу визначається поворотом оптичної індикатриси. На рис. 4.1, б наведені температурні залежності залишкової інтенсивності ($I_{зал.}$), при різних значеннях d_a, дослідженої в процесі нагрівання. При $d \approx 230$ мкм спостерігається аномальне збільшення $I_{зал.}$ в околі T_c з боку НС фази. Наявність повороту оптичної індикатриси може свідчити про виникнення полярної фази.

Згідно теоретичної роботи [78] і експериментальних досліджень температурної залежності хвильового вектора неспівмірності [30], можна припустити, що виникаюча співмірна фаза пов'язана з локалізацією хвильового вектора неспівмірності на співмірному значенні вищого порядку $q/c^* = 6/17 \approx 0{,}3529$ або $8/23 \approx 0{,}3478$.

Відомо, що поверхневий шар кристалу можна розглядати як дефектний шар. Припускаючи, що товщина поверхневого шару залишається постійною при зміні товщини зразка кристала, то зменшення товщини кристалу можливо супроводжується збільшенням впливу величини механічних напружень [80] (деформації невідповідності розмірів елементарних комірок підкладки і кристала, та їх КЛР). Оскільки зміна товщини кристала здійснювалася уздовж осі a, то вздовж цієї осі, в околі T_c, внаслідок п'єзоелектричного ефекту, можливо виникає сегнетоелектрична фаза зі спонтанною поляризацією P_a, яка перетворюється згідно представленню B_{3u}(x) і характеризується локалізацією хвильового вектора на значенні 8/23 [78].

З метою встановлення подальшого впливу товщини зразка на температури ФП було проведено дослідження температурної поведінки інтенсивності світла ($I_{зал.}$), що пройшло через полікристалічний зразок кристала $[N(CH_3)_4]_2CuCl_4$

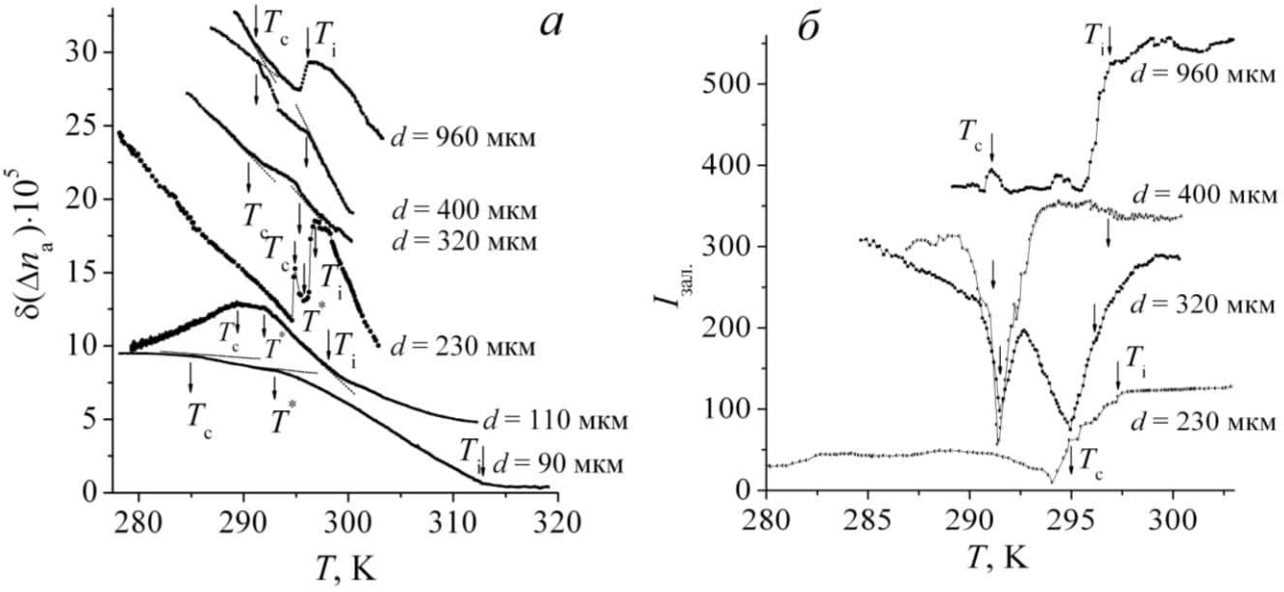


Рис. 4.1. Температурна залежність $\delta(\Delta n_a)$ (а) та залишкової інтенсивності ($I_{зал}$) (б) виміряні при нагріванні для різних значень товщини зразка d_a кристала $[N(CH_3)_4]_2CuCl_4$.

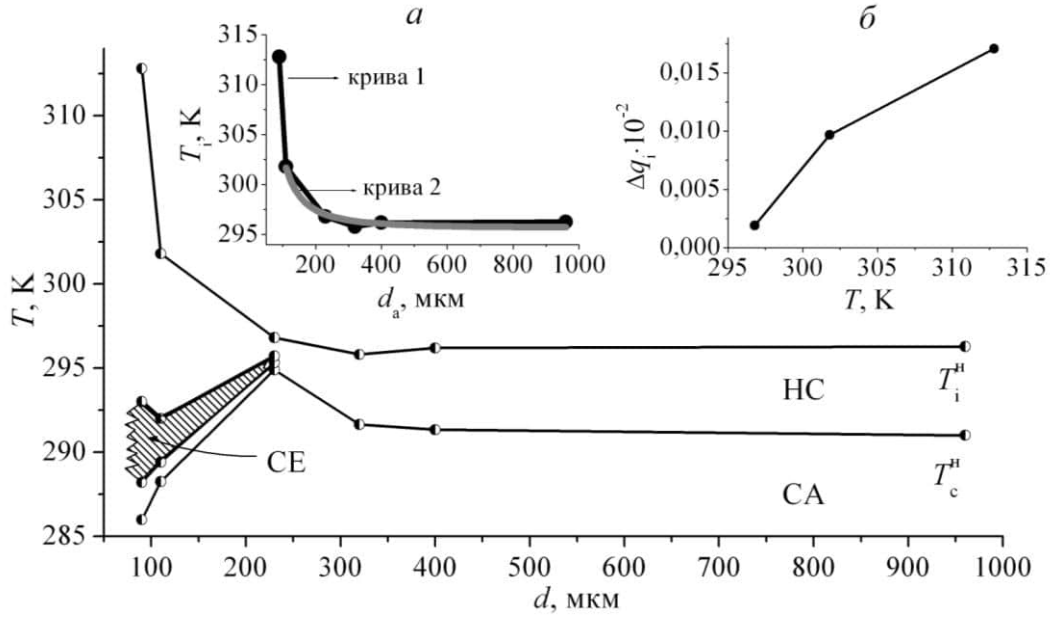


Рис. 4.2. Фазова d_a, T – діаграма стану кристала $[N(CH_3)_4]_2CuCl_4$ отримана з експериментальних значень температурної поведінки двозаломлення $\delta(\Delta n_a)$ при нагріванні кристала. Вставка *а* - залежність температури ФП вихідна–НС фаза від товщини кристала: 1 – експериментальна крива; 2 – теоретична крива розрахована згідно виразу (4.1). Вставка *б* - теоретична залежність величини $\Delta q_i = q_i - q_0$, від температури ФП при T_i, розрахована згідно виразу (4.7) [59].

встановленого у систему по вимірюванню двозаломлення методом Сенармона.

На рис. 4.3 наведено фотографії досліджуваних полікристалічних зразків кристала $[N(CH_3)_4]_2CuCl_4$ при різних значеннях товщини монокристалів. При $d < 90$ мкм, аж до 10 мкм включно спостерігається пластинчаста форма монокристалів (рис. 4.3). При товщині монокристалів порядку 1 мкм простежується стержневидна форма кристалів, довжина яких приблизно рівна від 2 мкм до 6 мкм.

Згідно рис. 4.3 при $d \approx 1$ мкм поряд з стержневидною формою габітусу кристалів спостерігається і пластинчаста форма. Така особливість засвідчує про рівноймовірне існування двох форм габітусу монокристалів $[N(CH_3)_4]_2CuCl_4$, а отже про існування можливо ефекту біморфізму в даних кристалах. Це зумовлює рівність середнього координаційного числа, вільної енергії, характеристичних температур, поверхневої енергії, температури плавлення і поверхневого натягу для пластинчастої та стержневидної форми кристалів [81].

Отримані полікристалічні зразки кристалів $[N(CH_3)_4]_2CuCl_4$, характеризується різною орієнтацією монокристалів. Температурна поведінка $I_{зал.}$ світлового променя наведена на рис. 4.4. Отримана залежність $I_{зал.} \sim f(T)$ характеризується аномальною поведінкою $I_{зал.}$ в температурному інтервалі $280 \div 330$ K. Спостережувана температурна поведінки $I_{зал.}$ узгоджується з температурною поведінкою залишкової інтенсивності для монокристалів при $d < 350$ мкм. Тобто зменшення розмірів кристала $[N(CH_3)_4]_2CuCl_4$ до $V \sim 2\times10^{-4}$ мм^3, супроводжується розширенням температурного інтервалу існування НС та сегнетоелектричної фази (рис. 4.1, рис. 4.4.).

Подальше зменшення розмірів кристала супроводжується звуженням температурного інтервалу аномальної температурної поведінки $I_{зал.}$, а отже і існування як НС фази, так і СДФ (крива 2 рис. 4.4). Зменшення товщини кристала до $d \approx 1$ мкм ($V \sim 12$ мкм^3) зумовлює подальше зменшення температурного інтервалу аномальних змін $I_{зал.}$, та звуження температурного інтервалу існування НС фази, та СДФ (крива 3 рис. 4.4).

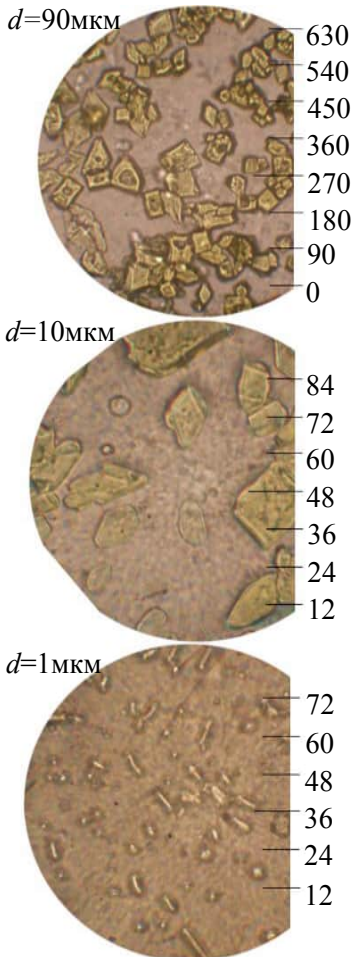


Рис. 4.3. Фотографії полі-кристалічних зразків кристалів $[N(CH_3)_4]_2CuCl_4$ при різних значеннях товщини монокристалів.

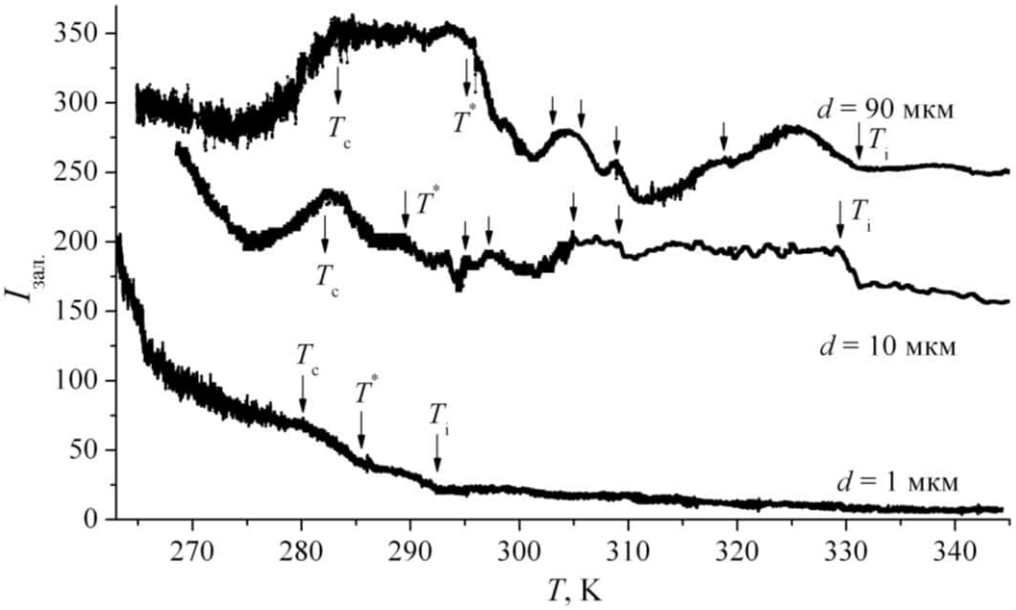


Рис. 4.4. Температурна залежність інтенсивності світлового променя, що пройшов крізь систему: поляризатор, кристал, аналізатор, встановлених в положення погасання, для полікристалічного зразка кристала $[N(CH_3)_4]_2CuCl_4$ при товщині монокристалів d ≈90 мкм (1); ≈10 мкм (2); ≈1 мкм (3).

Отже, зміна габітусу кристала $[N(CH_3)_4]_2CuCl_4$ від пластинчастого до стержневидного простежується при наближенні розмірів кристала до періоду надструктури ($L_i \sim 100 \cdot c$) у НС фазі.

Згідно наведеної на рис. 4.2 фазової d_a, T-діаграми, зменшення розмірів зразка $d < 400$ мкм супроводжується підвищенням величини температури ФП T_i. Зміну величини температури ФП вихідна–неспівмірна фаза, згідно з [82] можна пов'язати із зміною параметра неспівмірності (δ). Зміна величини δ може відбуватися при дії зовнішніх чинників: електричного поля [83], механічного напруження [84], гідростатичного тиску [85].

Відомо [86], що коли електричне поле ("своє" поле) є спряжене до спонтанної поляризації (в даному кристалі P_a) і перетворюється за незвідним представленням B_{3u}(x) вихідної фази, то воно зумовлює розширення, або появу нової сегнетоелектричної фази. Оскільки, зміна величини спонтанної поляризації P_a при зменшені товщини d_a відбувається в наслідок п'єзоелектричного ефекту, тому це і зумовлює появу, та розширення температурного інтервалу існування сегнетоелектричної фази. Отже, зміну величини температури ФП при T_i зі зменшенням товщини d_a кристалу $[N(CH_3)_4]_2CuCl_4$ можна аргументувати зміною величини спонтанної поляризації P_a під впливом деформації "невідповідності".

Згідно праці [82] залежність величини температури ФП вихідна–неспівмірна фаза від напруженості електричного поля описується виразом:

$$T_i - T_0 = \left(T_i^0 - T_0\right)\left(1 + \frac{E^2}{E_L^2}\right) \tag{4.1}$$

де $\alpha = \alpha_0(T - T_0)$, E_L – величина напруженості електричного поля, яка блокує виникнення НС модуляції. Відомо [21], що зі зменшенням розмірів мікрокристалів відбувається збільшення величини механічних напружень, які виникають в зразку. В наслідок п'єзоелектричного ефекту, зі зменшенням розмірів мікрокристалів буде спостерігатись збільшення зміни величини спонтанної поляризації. Тобто зменшення товщини кристала можна пов'язати зі збільшенням величини

напруженості електричного поля E_a, яке приведе до тих же змін величини спонтанної поляризації P_a що і п'єзоелектричний ефект.

На вставці а, рис. 4.2, наведена експериментальна (крива 1) залежність $T_i \sim f(d_a)$ і теоретична (крива 2) отримана з виразу (4.1). Згідно вставки а, рис. 4.2, спостерігається добра кореляція між експериментальною і теоретичною залежністю $T_i \sim f(d_a)$ при $100 < d_a < 1000$ мкм. Величини $T_0 = 296{,}62$ K при нагріванні, а $T_i - T_0 = -0{,}69$ K. Наведені на вставці а, рис. 4.2, залежності при $d_a < 100$ мкм не співпадають між собою, що, можливо, пов'язано з переходом до розмірних властивостей, або появою нових СДФ [87]. Зміну величини температури ФП при T_i внаслідок зменшення товщини кристала можна обґрунтувати зміною хвильового вектора неспівмірності.

Розглянемо як зменшення розмірів кристалу впливає на довжину хвилі надструктури. Відомо [67], що довжина хвилі надструктури визначається виразом $L_i \approx \frac{2\pi}{k_i - k_0} = \frac{2\pi}{\delta c^*}$ і для більшості кристалів з НС фазою є порядку 100 елементарних комірок. Значення довжини хвилі модуляції для кристалів $[N(CH_3)_4]_2CuCl_4$ при T_i, для $d \sim 1$ мм, $L_i \approx 1617$ Å. Відомо [82], що збільшення величини напруженості електричного поля прикладеного до кристалу зумовлює зміну величини хвильового вектора (q) НС надструктури, і описується виразом: $q = q_0(1 - \frac{E^2}{E_L})^2$, де $q_0 = q(E = 0) = \frac{\delta}{k}$, $E_L = \frac{8}{\pi^2} E_1$, E_1 – величина поля, що визначається спонтанною поляризацією нижче ФП T_c. Залежність температурного інтервалу НС фази від величини q описується виразом $T_i - T_c = \frac{T_i^0 - T_0}{1 - \eta}\left(1 - \sqrt{\frac{1 - \sqrt{\frac{q}{q_0}}}{E_L}}\right)$ [82], тобто збільшення величини q супроводжується розширенням температурного інтервалу існування НС фази. Отже, зі зменшенням розмірів кристалу збільшується величина деформації "невідповідності", зумовлюючи тим самим

розширення температурного інтервалу існування НС фази, а отже і, можливо, зменшення довжини хвилі НС модуляції.

Зародками для утворення НС фази з малою довжиною хвилі модуляції можуть служити локальні просторові області скорельованого руху Т-груп у вихідній фазі даних кристалів [51]. Температурний інтервал їх існування становить $T_i \div T^* \approx 330$ K ~ 30 K [88] і зростає із збільшенням дефектності зразка.

Розглянемо залежність величини хвильового вектора НС надструктури від розміру кристала. Відомо [89], що зменшення об'єму ($V < 10^{-13}$ м^3) кристалу супроводжується підвищенням тиску ФП. Виходячи із фазової p, T діаграми кристалу $[N(CH_3)_4]_2CuCl_4$ [52], збільшення величини гідростатичного тиску p супроводжується звуженням температурного інтервалу існування НС фази до значення $\Delta T \sim 1 \div 1{,}5$ K, а при $p > 30$ MPa спостерігається його розширення. Вузький температурний інтервал між фазовими переходами $T_i \sim f(p)$ і $T_c \sim f(p)$ згідно [78], пов'язаний з існуванням співмірної сегнетоелектричної фази. Розширення температурного інтервалу НС фази супроводжується збільшенням величини хвильового вектора неспівмірності ($q_i = \left(\frac{1}{3} + \delta\right)c^*$). Згідно праці [90], де обговорювались різні мультикритичні точки, в НС системах використовувався вираз для коефіцієнта квадратичного параметра порядку $\alpha(q)$, який залежить від хвильового вектора q. Функцію $\alpha(q)$ в залежності від q можна подати у вигляді

$$\alpha(q) = \alpha_0(T,P) + \sum \alpha_n(T,P)(q - q_0)^n \qquad (4.2)$$

де q_0 – співмірний хвильовий вектор і P – гідростатичний тиск. Отже в першому наближенні можна записати

$$\alpha(q) = \alpha_0(T,P) + \alpha_1(q - q_0) + \alpha_2(q - q_0)^2 \qquad (4.3)$$

де $\alpha_2 > 0$ для стійкості НС фази. Лінійний член в (4.3) відповідає вкладу інваріанта Ліфшиця у вільній енергії Ландау. Температурна залежність α_0 визначається як

$$\alpha_0 = \alpha'(T - T_0) \qquad (4.4)$$

Температура ФП вихідна–неспівмірна фаза при T_i визначається як

$$T_i = T_0 + \alpha_1^2 /(4\alpha_0^{'}\alpha_2) \quad (4.5)$$

і q_i хвильовий вектор НС надструктури

$$q_i = q_0 - \alpha_1 /(2\alpha_2) \quad (4.6)$$

Отже, температурну залежність хвильового вектора НС надструктури можна подати у вигляді

$$q_i - q_0 = \sqrt{\frac{(T_i - T_0)\alpha_0^{'}}{\alpha_2}} \quad (4.7)$$

де згідно [90] $\alpha_0^{'}, \alpha_2$ не чутливі до тиску коефіцієнти.

Беручи до уваги результати праці [90], можна оцінити співвідношення $\frac{\alpha_0^{'}}{\alpha_2} \approx 0{,}000018$. На вставці б, рис. 4.2 наведена залежність величини q_i-q_0 від величини температури ФП при $T_i \sim f(d_a)$. Отже, як вже зазначалося вище, зменшення розмірів кристалу супроводжується збільшенням величини хвильового вектора неспівмірності, а отже, і зменшенням періоду надструктури. Відомо [91], що за умови, коли період надструктури є порядку товщини кристала, у ньому виникає рушійна сила, яка приводить до виклинювання солітонів, а також відбувається збільшення величини енергії активації необхідної для виникнення зародків нових солітонів. За таких умов, можливо, буде проходити звуження температурного інтервалу існування НС фази, а, можливо, і її зникнення на фазовій *V, T* діаграмі.

При зменшенні об’єму кристалу відбувається зміна пружних властивостей кристалів [92], що, можливо, проявиться у зміні деформації органічних комплексів кристалів $[N(CH_3)_4]_2CuCl_4$ і може служити однією з причин зміни температурного інтервалу існування НС фази на фазовій *V, T* діаграмі даних кристалів. Це припущення базується на результатах праці [93] в якій відмічалось, що поява НС модуляції в кристалах $[N(CH_3)_4]_2CuCl_4$ зумовлена різною деформацією органічних комплексів $[N(CH_3)_4]^-$ (деформація іона $[N(CH_3)_4]^-$ – A^I є більша по відношенню до іона $[N(CH_3)_4]^-$ – A^{II}, позначення іонів 1 і 2 те саме, що і для A^I і A^{II} у $A^IA^{II}CuCl_4$).

На рис. 4.5 наведена фазова *V, T*-діаграма кристала $[N(CH_3)_4]_2CuCl_4$. Отримана фазова діаграма характеризується збільшенням температурного інтервалу існування НС фази до об'єму монокристала $V \sim 2 \times 10^{-13}$ м^3. Подальше зменшення об'єму супроводжується звуженням температурного інтервалу існування НС фази. Представлена на рис. 4.5 залежність ФП від об'єму монокристалів свідчить про наявність двох конкуруючих розмірних ефектів. Оскільки період НС надструктур у досліджуваних кристалах в околі T_i складає близько 100 елементарних комірок (~ 1617 Å [93]), то зменшення розмірів кристала до $V \sim 10^{-4}$ мм^3 супроводжується зміною температурної поведінки хвильового вектора неспівмірності, що, можливо, обумовлено зростанням частки поверхневої енергії в повному термодинамічному потенціалі кристала.

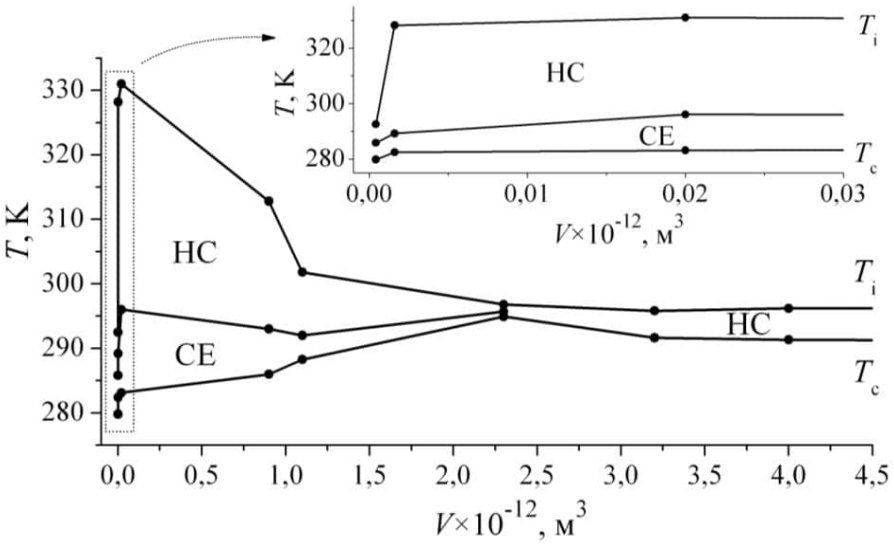


Рис. 4.5. Фазова *V, T*-діаграма стану кристала $[N(CH_3)_4]_2CuCl_4$ [59]

За умови, коли розміри монокристалів стають близькими або рівними періоду надструктур, спостерігається звуження температурного інтервалу існування НС фази. Ми схильні припустити, що як і в попередньому випадку, зменшення об'єму кристала зумовлює збільшення частки поверхневої енергії в повному термодинамічній потенціалі кристала. Оскільки природа виникнення НС структури в кристалах $[N(CH_3)_4]_2MeCl_4$ (*Me* = Zn, Co, Fe, Mn, Cu) зумовлена різною ступінню деформацією органічних комплексів, то поверхнева енергія

змінює її, що і можливо спричиняє зникнення НС фази на фазовій *V, T* діаграмі кристала $[N(CH_3)_4]_2CuCl_4$.

4.2. Вплив зміни розмірів зразків вздовж осі неспівмірної модуляції на фазовий стан кристалів $[N(CH_3)_4]_2CuCl_4$

Згідно рентгеноструктурних досліджень у вихідній фазі дані кристали володіють просторовою групою симетрії D_{2h}^{16} та параметрами кристалічної гратки: a = 9,031 Å, b = 15,155 Å, c = 12,127 Å [30]. Виникаюча при T_i = 297 K вздовж осі c НС модуляція характеризується хвильовим вектором $q = (1/3 - \delta)c^*$, де зміни величини δ є незначними ($\delta \approx 0{,}0075 \div 0{,}0070$), $c^* = \frac{1}{c}$ [30]. Під дією гідростатичного тиску проходить зменшення температурного інтервалу існування НС фази (T_c =291,1 K ÷ T_i; ΔT = 7,54 K за нормальних умов) до $\Delta T \approx 1 \div 1{,}1$ K при P = 10÷20 МПа. Подальше збільшення величини гідростатичного тиску зумовлює розширення температурного інтервалу існування НС фази, та локалізацією хвильового вектора неспівмірності на співмірних значеннях вищого порядку з утворенням СДФ [93]. НС модуляція, виходячи із рентгеноструктурних досліджень, в даному випадку описується хвильовим вектором $q = (1/3 + \delta)c^*$.

Підсумовуючи вище сказане, при тиску $P_k \approx$ 10-20 МПа в цих кристалах спостерігається злиття чотирьох ліній ФП на *P, T*-площині. Вказані лінії визначають область існування двох НС фаз: з хвильовими векторами $q/c^* < 1/3 \cdot (P < P_k)$ та $q/c^* > 1/3 \cdot (P > P_k)$, відповідно [67].

Відомо [94], що на еволюцію хвильового вектора неспівмірності в солітонному режимі НС фази впливають розміри кристалу. Тобто параметр неспівмірності δ може змінюватися від товщини кристала. Тому в роботі були проведені дослідження впливу розмірів ($d = Nc$, де N – кількість елементарних комірок, c – розміри елементарної комірки у вихідній фазі) кристала $[N(CH_3)_4]_2CuCl_4$ вздовж осі ***c*** на температурну поведінку двозаломлення $\delta(\Delta n_c)$.

На рис. 4.6 наведено температурну залежність $\delta(\Delta n_c)$ для кристалу $[N(CH_3)_4]_2CuCl_4$ при різних значеннях товщини зразка. При зменшенні товщини зразка ($d < 350$ мкм) спостерігається звуження температурного інтервалу існування НС фази. Отримані залежності $T_i \sim f(d)$, $T_c \sim f(d)$ (де T_i – температура переходу кристала із вихідної в НС фазу, а T_c – температура переходу кристалу із НС фази в співмірну-сегнетоеластичну фазу) носять нелінійний характер.

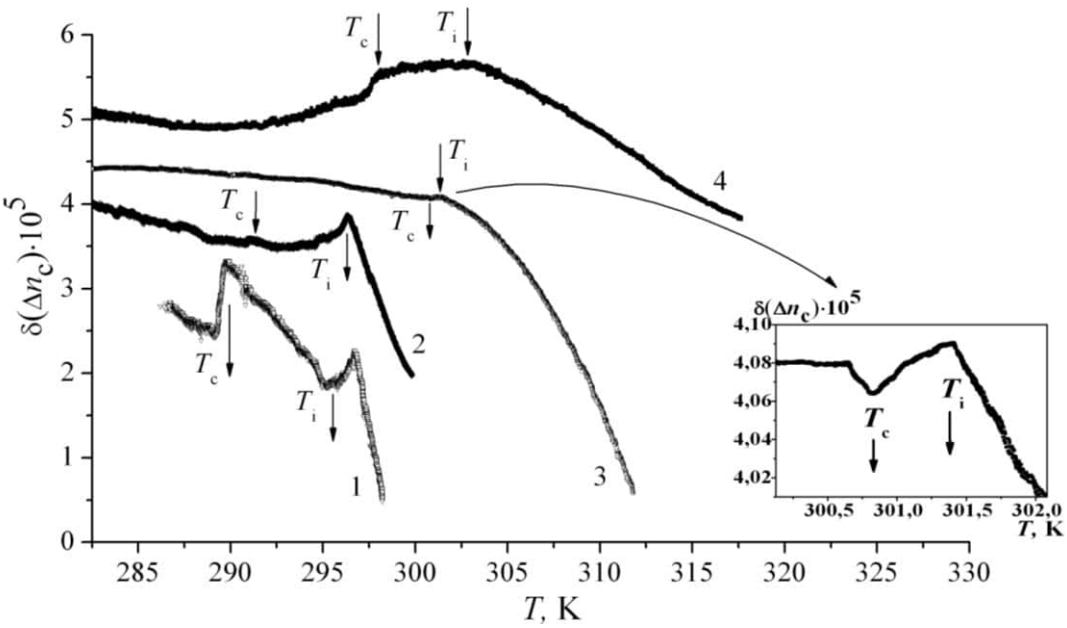


Рис. 4.6. Температурну залежність $\delta(\Delta n_c)$ кристалу $[N(CH_3)_4]_2CuCl_4$ при різних значеннях товщини зразка: 1) $d \approx 350$ мкм; 2) $d \approx 170$ мкм; 3) $d \approx 50$ мкм; 4) $d \approx 20$ мкм [59]

Звуження температурного інтервалу існування НС фази супроводжується зменшенням величини приросту двозаломлення при T_c. Поряд з цим відбувається зміщення температур ФП, та збільшення температурного інтервалу існування нелінійності на температурній поведінці $\delta(\Delta n_c)$ у вихідній фазі. При товщині зразка $d \approx 50$ мкм спостерігається незначний ($\Delta T \approx 0{,}4$ K) температурний інтервал існування НС фази (рис. 4.6, рис. 4.7). Подальше зменшення значення d ($d < 50$ мкм) супроводжується вклинюванням та розширенням температурного інтервалу існування нової фази. Розширення температурного інтервалу нової фази зумовлено подальшим ростом величини температури ФП вихідна–неспівмірна

фаза, та зменшення величини температури спостережувального нового ФП (T_c). Даний ФП супроводжується збільшенням приросту $\delta(\Delta n_c)$, при ньому зі зменшенням величини d. Це явище (появи нової фази) супроводжується зменшенням температурного інтервалу існування нелінійної з температурою поведінки $\delta(\Delta n_c)$ у вихідній фазі. Отримана фазова d, T-діаграма наведена на рис. 4.7, є подібною до фазової P, T-діаграми [55]. Ця подібність засвідчує, що при $d < 50$ мкм в кристалі $[N(CH_3)_4]_2CuCl_4$ можливо виникає НС фаза з $q \approx (1/3 + \delta)c^*$.

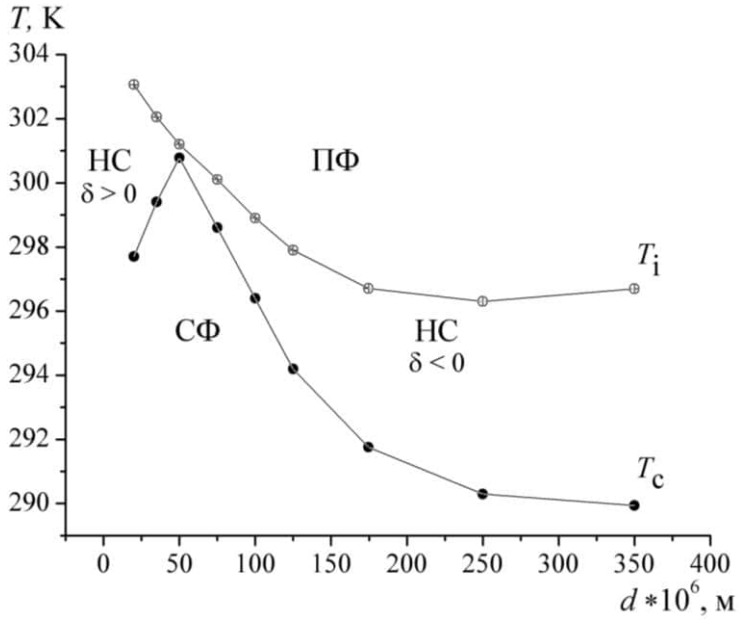


Рис. 4.7. Фазова d, T-діаграма кристала $[N(CH_3)_4]_2CuCl_4$ стану отримана з експериментальних значень температурної поведінки двопроменезаломлення [59].

Це припущення підтверджується існуванням температурного глобального гістерезису в температурному інтервалі даної фази. Слід зазначити, що температурна залежність $\delta(\Delta n_c)$ у цій фазі носить сходинчастий характер, що свідчить про існування метастабільних станів. Метастабільні стани – це стани в яких хвильовий вектор НС надструктури приймає співмірне значення вищого порядку.

Як відомо [19], в НС системах типу I, до яких належить НС фаза кристала $[N(CH_3)_4]_2CuCl_4$, ФП із вихідної парафази в низькосиметричну співмірну фазу пов'язаний з багатокомпонентним параметром порядку $(Q_1, Q_2, \ldots Q_N)$ який

належить до зірки хвильових векторів (k_{c1}, k_{c2}, … k_{cL}). При цьому симетрія вихідної фази допускає існування лінійних градієнтних інваріантів, сконструйованих з компонент параметра порядку. Одним із таких лінійних градієнтних інваріантів є добре відомий інваріант Ліфшиця $i\delta\left(Q_1 dQ_2 / dz - Q_2 dQ_1 / dz\right)$, складений з двокомпонентного параметра порядку. В плоскохвильовому наближенні він дає лінійний (по відношенню до хвильового вектора *k)* внесок в дисперсію м'якої моди, яка поблизу співмірної точки $\pm k_i$ може бути записана як $\omega(k) = \alpha + 2\delta(k - k_c) + h(k - k_c)^2$, де традиційно $\alpha = A_0\,(T - T_0)$ і h – коефіцієнт розкладу при градієнтному членові вищого порядку. Із даного виразу є очевидним, що мінімум дисперсійної гілки м'якої моди $\omega^2(k)$ відповідає точці $k_i = -\delta/h$. Отже, якщо тільки $\delta \neq 0$, то безпосередній ФП (вихідна → сегнетофазу) другого роду виявляється неможливим. Зокрема, цей ФП мав би відбутися при умові $a = 0$, але його випереджує інший ФП другого роду в неоднорідну НС фазу, що з'являється при $\alpha_i = A_0\,(T_i - T_0) = \delta^2/h > 0$. Остання нерівність фактично є математичним формулюванням одного з добре відомих принципів теорії Ландау для ФП другого роду – так званої умови Ліфшиця. Умова $\alpha = \delta = 0$ визначає положення ізольованої точки ФП другого роду парафаза→сегнетофаза на координатній α - δ площині (рис. 4.8). Вказана точка з'являється на перетині ліній ФП у НС фазу, тобто, по своїй суті вона є тетракритичною [95]. Очевидно, що хвильовий вектор НС модуляції $k_i \to 0$ при наближенні до тетракритичної точки.

Оскільки коефіцієнти розкладу δ та h є довільними, то і значення k_0 є також довільним. ФП другого роду у співмірно модульовану фазу можливий лише за умови, коли $\delta = 0$. На фазовій діаграмі дана умова відповідає тетракритичній точці, в якій виклинюються дві НС фази з $\delta > 0$ та $\delta < 0$. Тобто можна допустити, що в кристалі $[N(CH_3)_4]_2CuCl_4$ при $d \approx 50$ мкм проходить зміна знаку величини параметра неспівмірності δ.

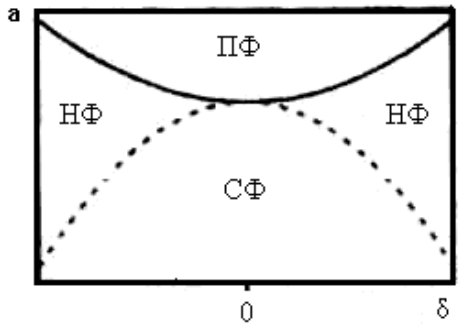


Рис. 4.8. Типовий випадок діаграми стану неспівмірних діелектриків типу I з тетракритичною точкою. Суцільна та пунктирна лінії відповідають ФП II та I роду, відповідно [52].

Як легко зауважити, період неоднорідності параметра порядку k_i визначається різницею хвильових векторів НС та співмірної модуляції. Оскільки, як правило, $k_0 << k_c$, то період НС модуляції $L_i >> L_c = na/m$.

Так в кристалі $[N(CH_3)_4]_2CuCl_4$, $k_i = \left(\frac{1}{3} - \delta\right)c^*$, $k_0 = \frac{1}{3}c^*$, а період НС модуляції $L_i = 2\pi/k_i \approx c/0{,}0075 \approx 133c \approx 1617$ Å при $T \approx 297$ K.

Очевидно, що зміна точки конденсації м'якої моди при переході через тетракритичну точку, в роботі [52], пов'язана з критичною баричною поведінкою коефіцієнта розкладу вільної енергії δ, який змінює свій знак при $P = P_k$.

Враховуючи, що: $k_0 = k_c - \delta / h$ - можна зробити висновок про знак даного коефіцієнта в обох НС фазах. Очевидно, що $\delta > 0$ при $P > P_k$. В самій тетракритичній точці $\delta = 0$, отже, період НС модуляції

$$L\big|_{P \to P_k} = \frac{2\pi}{k_i} = \frac{2\pi}{k_0 - k_c} = \frac{2\pi h}{\delta} \to \infty$$

Але в працях [52, 93] зазначалось, що фази: вихідна (I), НС (II) з $\delta < 0$, НС (II') з $\delta > 0$ не сходяться точно в одній точці на *P, T*-площині. Тобто дві НС фази II і II' з'єднані між собою вузьким каналом. Вияснемо механізм, чому хвильовий вектор модуляції $\boldsymbol{q}$ змінюється від значення менше 1/3 до значення більшого, за 1/3 у вузькому каналі НС фази. В роботі [96] також повідомлялось, що в системі $[N(CH_3)_4]_2CuCl_{4(1-x)}Br_{4x}$ параметр неспівмірності δ при переході між фазами I – II змінює знак при $x = 0{,}1$. При такій концентрації Br температурний інтервал НС фази досягає мінімуму, але всетаки залишається кінцевим відмінним від нуля. Така ситуація аналогічна до *P, T*-діаграми кристалу $[N(CH_3)_4]_2CuCl_4$. Другою

цікавою проблемою є вплив перебудови кристалічної решітки на критичну поведінку. В роботі [97] розглянуто термодинамічний потенціал для кристала $[N(CH_3)_4]_2CuCl_4$ за наявності напруженості електричного поля E_a.

Даному потенціалу [97] крім вихідної фази (I) відповідають, ще дві співмірні фази: C_1 стійка при $\alpha_l' > 0$ зі спонтанним значенням P. Розглянута в роботі [97] фазова E_a, T-діаграма кристала $[N(CH_3)_4]_2CuCl_4$ засвідчує, що електричне поле E_a індукує нову співмірну (C_2) полярну фазу (C_{2v}^9 – $P2_1cn$). Переходи між співмірними фазами C_1 і C_2 є неперервними ФП. НС фаза (II) одна, але структура її різна (II_1, II'_2) в різних областях фазової діаграми. Границя $II_1 \rightarrow II'_2$ визначається з умови $k^2 = 0$, не є лінією ФП.

Поряд з цим електричне поле E_a може індукувати другу фазу з тим же самим $\boldsymbol{q_1}$, і на фазовій діаграмі появиться нова співмірна фаза $C_{1/3v}$. Це можливо за умови, що фази $C_{m/l}$ (де m/l – значення безрозмірного хвильового числа $q_{m/l}$, що характеризує дану фазу) існує два різних розвязки і відповідно можуть бути дві різні фази з різною симетрією. Реалізація того, чи іншого розвязку залежить від знаку коефіцієнта при анізотропному інваріанті (α_l') в термодинамічному потенціалі. В праці [78] показано, що зовнішне електричне поле E_a для кристала $[N(CH_3)_4]_2CuCl_4$ індукує нову співмірну фазу (точкова група симетрії $P2_1cn$ – $C_{2v}^9(x)$ [99]) з безрозмірним хвильовим чисом $q = 1/3$. Тобто ФП між НС фазами з $\delta < 0$ і $\delta > 0$ проходить через вузьку сегнетоелектричну фазу з безрозмірним хвильовим числом $q = 1/3$. За цієї умови вузький канал, що з'єднує дві НС фази II_1 і II'_2, є нічим іншим, як інтервал існування сегнетоелектричної фази.

Розглядаючи фазову d, T-діаграму рис. 4.7, зменшення розмірів зразка $d < 350$ мкм супроводжується підвищенням величини температури ФП T_c, а велечина температури ФП при T_i залишається практично незмінною аж до значення $d \approx 150$ мкм. Отримані залежності $T_i \sim f(d)$ і $T_c \sim f(d)$ засвідчують, що при цих товщинах (300 мкм-50 мкм) при зменшенні d проходить обмеження температурної зміни величини періоду модульованої надструктури. Подальше зменшення величини $d < 150$ мкм (рис. 4.7) приводить до зміни не тільки

величини T_c, але і T_i. Якщо подальшу зміну величини температури при T_c можна обгрунтувати обмеженням зміни періоду модульованої надструктури внаслідок зменшеня d, то зміну величини T_i можна пов'язати тільки із зміною параметра неспівмірності δ (оскільки $L << d$ при T_i). Зміна величини δ може відбуватися при дії зовнішніх факторів [67, 93]. Отже зміна розмірів зразка кристалу $[N(CH_3)_4]_2CuCl_4$ супроводжується змінами температур ФП при T_c і T_i, а також появою на фазовій d, T-діаграмі, можливо сегнетоелектричної фази з $\boldsymbol{q} = \boldsymbol{c}^*/3$.

4.3. Розмірні ефекти в кристалах $[N(CH_3)_4]_2Zn_{0,58}Cu_{0,42}Cl_4$

Розглянемо експериментальне дослідження впливу товщини кристала $[N(CH_3)_4]_2Zn_{0,58}Cu_{0,42}Cl_4$ в напрямку осі НС модуляції – c, і спонтанної поляризації – вісь $\boldsymbol{a}$, на температурну поведінку двопроменезаломлення δ(Δn) [87]. В якості досліджуваних об'єктів обрані кристали $[N(CH_3)_4]_2Zn_{0,58}Cu_{0,42}Cl_4$, оскільки заміщення іона Zn на Cu приводить до блокування сегнетоелектричності в кристалі $[N(CH_3)_4]_2ZnCl_4$. Оскільки, елементарна комірка у вихідній фазі кристалів $[N(CH_3)_4]_2ZnCl_4$ складається з чотирьох формульних одиниць, то для усунення можливості утворення в кристалі кратності заміщення іона Zn^{+2} на іон Cu^{+2}, кількість міді в розчині вибиралося не рівною 25; 50 і 75%.

Оскільки, залежність властивостей тонкої плівки від її товщини пояснюється впливом двох факторів: кореляційним (розмірним) ефектом і механічними напруженнями, існуючими в мікроплівці, то у мікрокристалах з НС фазою можна очікувати розмірний ефект, обумовлений кореляційним радіусом НС надструктури.

У кристалі $[N(CH_3)_4]_2ZnCl_4$, $q_i = \left(\frac{2}{5} + \delta\right)c^*$, $q_c = \frac{2}{5}c^*$ [31], період НС модуляції $L_i = 2\pi/k_i \approx c/0{,}023 \approx 43{,}5c \approx 533$ Å, при $T_i \approx 296{,}6$ K. Кристали $[N(CH_3)_4]_2ZnCl_4$ належать до групи кристалів A_2BX_4 і характеризуються складною послідовністю ФП, включаючи і НС фазу. Виникаюча при $T_i = 296{,}6$ K в напрямку осі c НС модуляція характеризується хвильовим вектором $q = (2/5 + \delta)c^*$. При

зниженні температури, кристали $[N(CH_3)_4]_2ZnCl_4$ характеризуться послідовністю ФП: вихідна–неспівмірна фаза (T_i = 296,6 K), неспівмірна–співмірна сегнетоелектрична фаза (T_c = 280 K, $\boldsymbol{P}_s \| \boldsymbol{a}$), сегнетоелектрична–сегнетоеластична фаза (T_3 = 276 K). У кристалах $[N(CH_3)_4]_2CuCl_4$ сегнетоелектрична фаза відсутня [30], і спостерігається безпосередньо ФП із НС в сегнетоеластичну фазу (T_c = 291 K).

Вирощені кристали $[N(CH_3)_4]_2Zn_{0,58}Cu_{0,42}Cl_4$ мали жовтуватий відтінок з добре розвиненою кристалічної огранкою, яка відповідає $[N(CH_3)_4]_2ZnCl_4$. Залежність температур ФП від товщини (d_c, d_a) $[N(CH_3)_4]_2Zn_{0,58}Cu_{0,42}Cl_4$ визначалися з температурних залежностей двопроменезаломлення $\delta(\Delta n_a)$, $\delta(\Delta n_c)$ і залишкової інтенсивності

На рис. 4.9 наведена температурна залежність $\delta(\Delta n_a)$ для кристала $[N(CH_3)_4]_2Zn_{0,58}Cu_{0,42}Cl_4$ при різних значеннях товщини d_a зразка. З отриманої залежності $\delta(\Delta n_a) \sim f(T)$, досліджуваної в процесі нагрівання, для $d_a \approx 1500$ мкм визначено температури ФП: T_i = 296,6 K; T_c = 277,3 K; T_3 = 274,6 K. В результаті чого, заміщення іонів Zn^{2+} на Cu^{2+} супроводжується зниженням температури ФП на: ΔT_c = 2,7 K; ΔT_3 = 1,4 K, звужуючи температурний інтервал існування сегнетоелектричної фази на $\Delta(T_c \div T_3)$ = 1,3 K. Температура (T_i = 296,6 K) при якій відбувається ФП вихідна–неспівмірна фаза практично залишається незмінною величиною [98]. Зі зменшенням розмірів зразка ($33 \le d_a \le 500$ мкм) температура (T_c = 277,3 K при охолоджені) ФП неспівмірна–співмірна сегнетоелектрична фаза, підвищується зі швидкістю $dT_c/d(d_a) \approx 0{,}033$ K/мкм. За рахунок незначного зменшення температури ФП сегнетоелектрична–сегнетоеластична фаза (T_3 = 274,6 K при зниженні температури, $dT_3/d(d_a) \approx -0{,}0034$ K/мкм) при зменшенні товщини зразка, відбувається збільшення температурного інтервалу сегнетоелектричної фази зі швидкістю $d(\Delta T)/d(d_a) \approx 0{,}042$ K/мкм. При d_a = 33 мкм температурний інтервал існування сегнетоелектричної фази склав ~ 19,54 K (для порівняння, при d_a > 500 мкм ~ 3÷3,5 K для кристала без домішки).

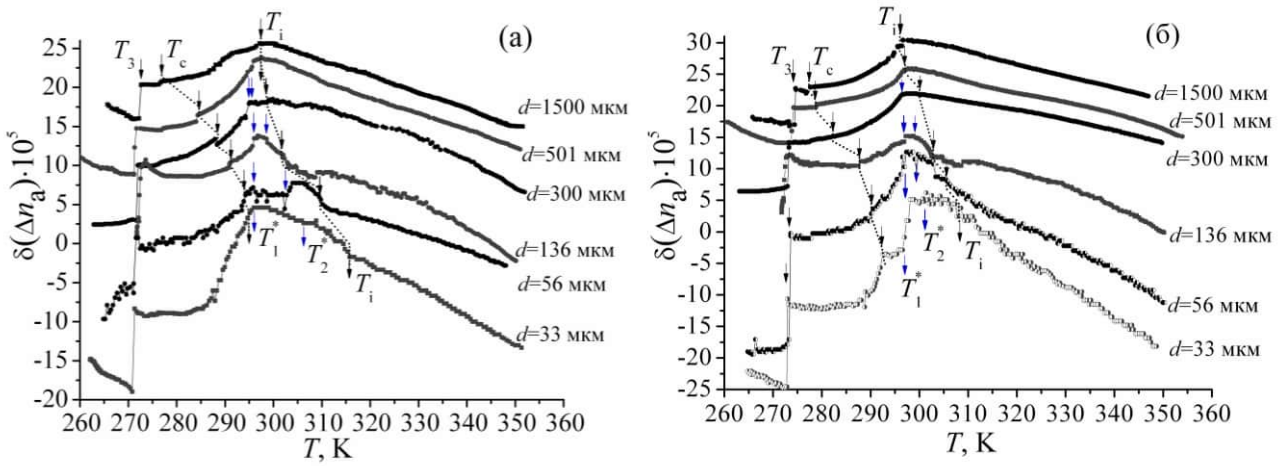


Рис. 4.9. Температурна залежність $\delta(\Delta n_a)$ виміряна при охолодженні (а) і нагріванні (б) при різних значеннях товщини зразка d_a для кристала $[N(CH_3)_4]_2Zn_{0,58}Cu_{0,42}Cl_4$ [87].

Тобто при зменшенні товщини зразка d_a ($d_a < 500$ мкм) кристала спостерігається звуження температурного інтервалу існування НС фази за рахунок зсуву температури ФП T_c у бік вищих температур (рис. 4.10, а) [87]. Аналогічна залежність спостерігається і в процесі нагрівання.

Оскільки процес зародження й анігіляції солітонів в НС фазі супроводжується різною їх динамікою, то слід очікувати і різні фазові *T, d*-діаграми. Виходячи з залежностей $\delta(\Delta n_a) \sim f(T)$ виміряних в процесі охолодження (рис. 4.9, а) і нагрівання (рис. 4.9, б) відмінність між ними спостерігаються при $d < 300$ мкм в області ФП T_i. Для пояснення розглянемо температурну поведінку залишкової інтенсивності ($I_{зал.}$ - мінімум залишкової інтенсивності після компенсатора Сенармона) (рис. 4.10). Збільшення $I_{зал.}$ пов'язане в основному з наявністю повороту оптичної індикатриси. На рис. 4.10 представлені температурні залежності залишкової інтенсивності при різних значеннях d_a, досліджених в процесі охолодження і нагрівання. При $d < 100$ мкм спостерігається аномальне збільшення $I_{зал.}$ в області T_i з боку вихідної фази. Згідно рис. 4.10 якщо для залежності $I_{зал.} \sim f(T)$ знятої в процесі охолодження температурний інтервал аномального поведінки $I_{зал.}$ зі зменшенням товщини зразка кристала зростає, то

при нагріванні її температурний інтервал приблизно в три рази більший (при d = 56 мкм) і зменшується із зменшенням величини d_a. Наявність повороту оптичної індикатриси може свідчити про виникнення СДФ.

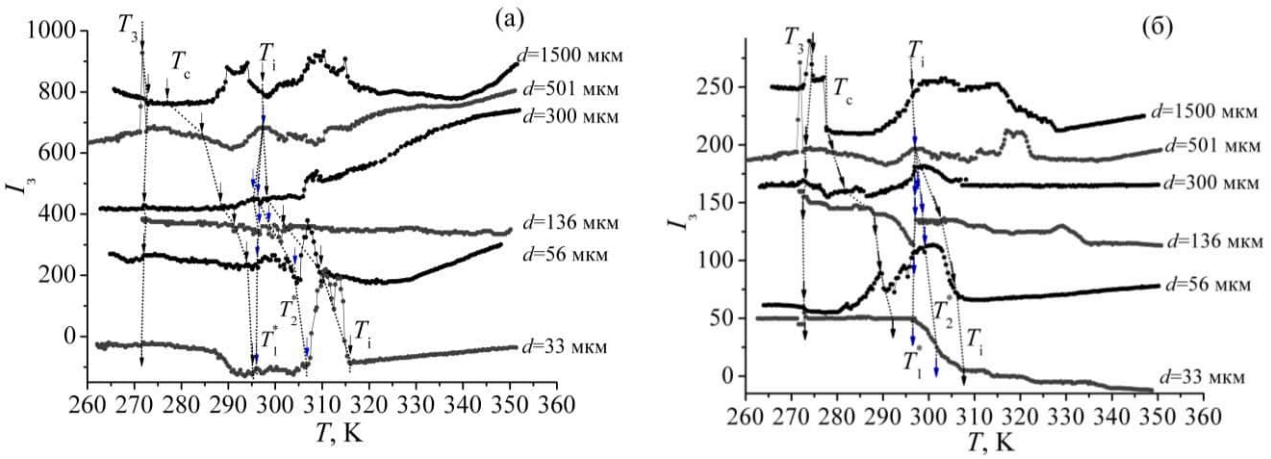


Рис. 4.10. Температурна залежність залишкової інтенсивності, виміряна в процесі охолодження (а) і нагрівання (б) при різних значеннях товщини зразка d_a для кристала $[N(CH_3)_4]_2Zn_{0,58}Cu_{0,42}Cl_4$ [87].

Відповідно до теоретичної роботи [96] і експериментальних досліджень температурної залежності хвильового вектора неспівмірності [39], можна припустити, що виникаюча співмірна фаза пов’язана з локалізацією хвильового вектора неспівмірності на співмірному значенні вищого порядку q = 3/7 або 5/12. Оскільки в області T_i виникає поворот оптичної індикатриси (рис. 4.10), то ми схильні припустити, що виникаюча фаза характеризується хвильовим вектором q = 5/12, а виникаюча спонтанна деформація U_{yz} перетвориться згідно представлення B_{3g}(yz) [96].

Переходячи до обговорення результатів, відзначимо, що залежність від товщини кристалу зміщення температури ФП може бути обумовлено конкуренцією двох факторів [21]. З одного боку, має місце розмірний ефект, який призводить до зниження температури ФП (T_c) при зменшенні товщини кристала, з іншого боку, повинен проявитися ефект, викликаний наявністю деформацій невідповідності між параметрами елементарних комірок кристала та підкладки і

відмінністю їх КЛР. Як і для плівок з титанату барію [20], так і для досліджуваного кристала $[N(CH_3)_4]_2Zn_{0,58}Cu_{0,42}Cl_4$, цей ефект (викликаний наявністю деформації невідповідності) повинен приводити до зростання температури ФП з об'ємним кристалом. Відомо [21], що сумарну деформацію невідповідності для епітаксійних плівок представляють у вигляді $u_m = (a_f - a_s)/a_f + (\gamma_s - \gamma_f)(T - T_g)$, де a_f і a_s – параметри елементарної комірки підкладки і плівки відповідно, γ_s і γ_f – їх КЛР T_g – температура росту (відпалу) зразка. Оскільки в нашому випадку досліджувані зразки кристала $[N(CH_3)_4]_2Zn_{0,58}Cu_{0,42}Cl_4$ приклеювалися до скляної підкладки, то деформацію невідповідності слід пов'язувати з різницею КЛР кристала і клею. Згідно геометрії експерименту вектор поляризації був перпендикулярний площині плівки (тонкого кристала). Дві інші осі лежать в площині кристала. КЛР кристала $[N(CH_3)_4]_2Zn_{0,58}Cu_{0,42}Cl_4$ за аналогією з кристалом $[N(CH_3)_4]_2ZnCl_4$ (оскільки КЛР для кристалів $[N(CH_3)_4]_2MeCl_4$ де Me = Co, Zn, Cu, Mn приблизно рівні між собою) дорівнюють [76]: $\gamma_b \approx 2{,}0\cdot10^{-4}$ K^{-1} и $\gamma_c \approx 1{,}2\cdot10^{-4}$ K^{-1} при $T = 300$ K, і зменшуються при зменшенні температури. У зв'язку з відмінністю КЛР кристала (γ_b, γ_c) і клею $\gamma_s \approx 8\cdot10^{-5}$ K^{-1} (за допомогою якого кристал приклеєний до підкладки), зі зменшенням температури, деформація буде "розтягуючи". Розраховане значення механічного напруження u_4, виходячи з КЛР кристала і клею, склало $u_4 \approx 2{,}2\cdot10^{-3}$. Сумарна ж деформація в експерименті виявляється істотно меншою "теоретичного" значення завдяки, релаксації механічних напружень. Ці напруження спричинені або утворенням дислокацій, або виникненням доменної структури [21]. В силу відмінності КЛР кристала і клею, виникаючі механічні напруження в кристалі спричиняють появу п'єзоелектричного ефекту. Беручи до уваги суттєву відмінність КЛР γ_s від γ_b і γ_c, і вигляд матриці п'єзоелектричних коефіцієнтів R_{ijmn} [100], для фаз з точковою групою симетрії mm2, mmm, 222, механічне напруження $u_4 \approx R_{14}P_1^2$ зумовлює зміну спонтанної поляризації $P_1 = P_a$ в кристалі.

Згідно [21], зменшення товщини зразка кристала супроводжується збільшенням деформації невідповідності, пов'язаної з відмінністю КЛР кристала і

клею. Внаслідок п’єзоелектричного ефекту зміна товщини кристала уздовж осі ***a***, буде супроводжуватися зміною величини спонтанної поляризації P_a. Отже, в області T_i, можливе, виникнення спонтанної поляризації P_a, яка перетвориться згідно представлення B_{3u}(a) з локалізацією хвильового вектора на значенні 8/19. Але наявність повороту оптичної індикатриси виступає на користь виникнення спонтанної деформації u_{yz} (u_5). Наявність спонтанної деформації u_{yz} в кристалі $[N(CH_3)_4]_2Zn_{0,58}Cu_{0,42}Cl_4$, при $d < 100$ мкм, можливо зумовлено невідповідністю КЛР γ_b і γ_c кристала і клею γ_s.

Спостережувана відмінність в температурних залежностей $\delta(\Delta n)$ між нагріванням і охолодженням, може свідчити про залежність фазової діаграми кристала від процесів зародження й анігіляції солітонів. McMillan в роботі [99] відзначив велику роль зародків НС надструктури при ФП неспівмірна–співмірна фази. Дослідження процесів зародження і анігіляції солітонів за допомогою електронного мікроскопа в кристалі Rb_2ZnCl_4 [100] свідчать про вплив товщини кристала на еволюцію солітонної системи. За умови, коли товщина кристала дорівнює періоду надструктури, то в ньому виникає рушійна сила, яка призводить до виклинювання солітонів, а також відбувається збільшення величини енергії активації необхідної для утворення зародків нових солітонів [100]. Оскільки із зменшенням товщини (d_a) кристала на експерименті спостерігається підвищення температури ФП, то кореляційні ефекти (розмірні ефекти) в нашому випадку відсутні. Ця обставина є наслідком незначної величини кореляційного параметра в порівнянні з товщиною досліджуваних кристалів (іонний радіус $ZnCl_4^{2-} \approx 0{,}6$ Å).

Відомо [86], що коли електричне поле спряжене до спонтанної поляризації (в даному кристалі $\boldsymbol{P}_a$) і перетворюється по тих же незвідних представленнях ($B_{1u}(x)$ для даного кристала) вихідної фази, то воно зумовлює розширення, або появу нової сегнетоелектричної фази. Оскільки зміна товщини кристала здійснювалася вздовж напрямку існування спонтанної поляризації, то в кристалі внаслідок деформації НС надструктури може виникати п’єзоелектричний ефект, пов’язаний зі зміною спонтанної поляризації під дією механічної деформації.

Тобто виникаюче вздовж осі ***a***, зміна $\boldsymbol{P}_a$, можливо, зумовлює розширення температурного інтервалу існування сегнетоелектричної фази при зменшенні величини d_a.

З роботи [82] випливає, що залежність величини температури ФП вихідна–неспівмірна фаза від напруженості електричного поля описується залежністю (4.1). На вставці I (рис. 4.11,а) наведено експериментальну залежність (крива 1) $T_i \sim f(d_a)$ і теоретичну (крива 2) отриману з виразу (4.1). Виходячи з вставки I, рис. 4.11, а, і рис. 4.11, б спостерігається хороша кореляція між експериментальною і теоретичною залежностями $T_i \sim f(d_a)$ при $100 < d_a \leq 1500$ мкм. Величини T_0 = 296,62 K - при нагріванні, T_0 = 297,29 K - при охолодженні, а T_i - T_0 = 296,6 – 296,62 = -0,02 K і T_i - T_0 = -0,69 K відповідно.

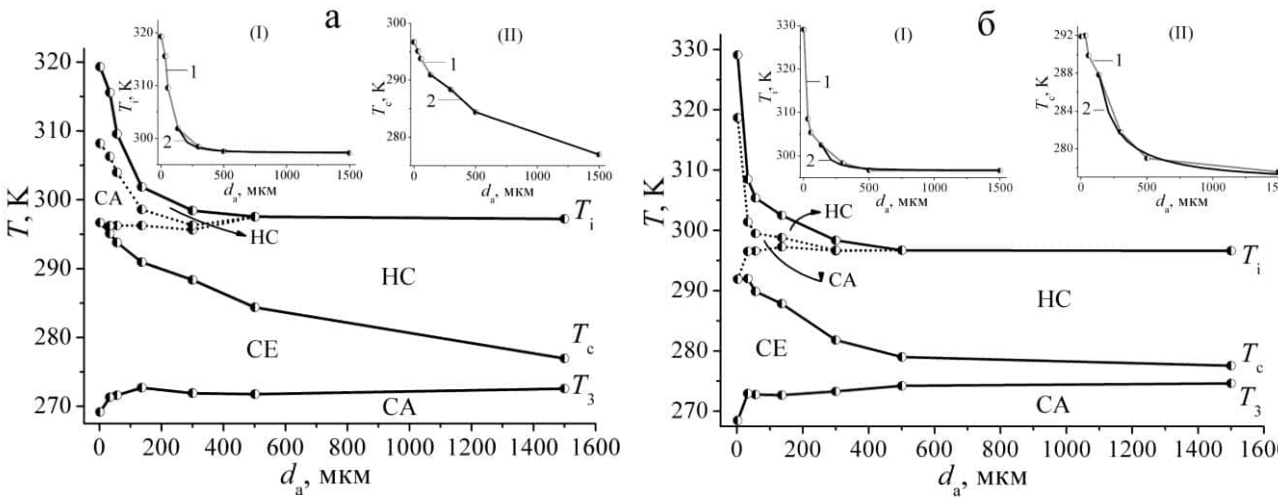


Рис. 4.11. Фазова d_a, T-діаграма стану кристала $[N(CH_3)_4]_2Zn_{0,58}Cu_{0,42}Cl_4$ отримана з експериментальних значень температурної поведінки двопроменезаломлення $\delta(\Delta n_a)$ при охолодженні (а) і нагріванні (б) кристала. На вставках I і II залежність температур ФП при T_i і T_c: експериментальна - крива 1; теоретична - крива 2 [87, 101].

При $d_a < 100$ мкм простежується, розбіжність теоретичних і експериментальних кривих, що можливо пов’язана з виникненням нової СДФ, або нелінійної залежності деформації невідповідності від товщини кристала (вставка I,

рис. 4.11, а і рис. 4.11, б). Згідно роботи [82], зміну величини температури ФП при T_i можна обґрунтувати зміною хвильового вектора неспівмірності (q) від напруженості електричного поля. У наших дослідженнях, можливо, відбувається зміна q від товщини кристала.

Оскільки при зменшенні товщини зразка в напрямку існування спонтанної поляризації спостерігається збільшення температурного інтервалу існування сегнетоелектричної фази (рис. 4.11), то розглянемо залежність $T_c \sim f(E)$ [82]:

$$T_c - T_c^0 = \frac{T_i - T_c}{2E_1}|E| ln \frac{8eE_1}{|E|} \qquad (4.8)$$

де E_1 – величина поля, що визначається спонтанною поляризацією нижче ФП T_c. На вставці II, рис. 4.11, а, і рис. 4.11, б представлені експериментальна (крива 1) і теоретична (крива 2 розрахована виходячи з виразу (4.8)) залежності $T_c \sim f(d_a)$. Згідно рис. 4.11, а, і рис. 4.11, б спостерігається кореляція експериментальної і теоретичної залежностей $T_c \sim f(d_a)$ при $100 < d_a \leq 1500$ мкм. При цьому отримані величини $T_c^0 = 276.23$ K при нагріванні, $T_c^0 = 269{,}43$ K при охолодженні, а $T_c - T_c^0 = 277{,}3 - 276{,}23 \approx 1{,}07$ K і $T_c - T_c^0 = 277{,}3 - 269{,}43 \approx 0{,}87$ K відповідно. Як і для залежності $T_i \sim f(d_a)$, так і для $T_c \sim f(d_a)$ при $d < 100$ мкм неузгодженість експериментальної і теоретичної залежностей, можна пов’язати з нелінійною залежністю деформації НС надструктури при зменшенні товщини кристала нижче 100 мкм. Відмінності між значеннями $T_c - T_c^0$, отримані при охолодженні і нагріванні, можна пов’язати з процесами зародження (при нагріванні), і анігіляції (при охолодженні) солітонів.

Оскільки період НС надструктури (~100 елементарних комірок) набагато більший від величини іонного радіуса (~ 0,6 Å), то в кристалах з НС фазою слід очікувати появу розмірного ефекту при товщині ~ 1 мкм. Розглянемо вплив зміни товщини d_c кристала $[N(CH_3)_4]_2Zn_{0,58}Cu_{0,42}Cl_4$ на температури ФП.

На рис. 4.12 наведена температурна залежність $\delta(\Delta n_c)$ для кристала $[N(CH_3)_4]_2Zn_{0,58}Cu_{0,42}Cl_4$ при різних значеннях товщини d_c зразка. При зменшенні товщини зразка ($d_c < 400$ мкм) спостерігається підвищення температур ФП T_c і T_3 ,

причому залежності $T_3 \sim f(d)$, $T_c \sim f(d)$ є нелінійними. Щодо ФП при T_i, то при зменшенні товщини (d_c) кристала до розмірів $d_c \approx 80$ мкм, інтервал зміни величини T_i знаходиться в межах точності вимірювання температури.

Отже підвищення температур ФП T_c і T_3 внаслідок зміни товщини d_c вздовж напрямку осі НС модуляції, так і при зміні товщини кристала уздовж осі спонтанної поляризації, обумовлено деформацією невідповідності (різницею КЛР кристала і клею). Подальші зменшення товщини ($d_c < 80$ мкм) кристала супроводжується зниженням температур ФП (ΔT_i, ΔT_c, $\Delta T_3 \approx 10$ К). Фазова діаграма d_c, T (рис. 4.13), на відміну від d_a, T-діаграми, характеризується зниженням температур ФП при зменшенні товщини кристала.

Як і прогнозувалося зниження температур ФП в наслідок зменшення товщини кристала уздовж осі НС модуляції, пов’язане з наявністю розмірного ефекту. Зниження температури ФП при зменшенні розмірів кристала згідно роботи [7], можна пов’язати з величиною кореляційного параметра, який визначає вплив граничних умов на параметри НС надструктури, і визначається її жорсткістю. Так як при зменшенні жорсткості НС надструктури, остання зазнає перехід від синусоїдальної режиму до солітонного, а потім в стохастичний її режим, то величини змін температур ФП T_i, і T_c при зменшенні d_c будуть відрізняться між собою.

Причому, внаслідок збільшення періоду НС надструктури, зменшується її жорсткість і система стає більш податливою, а вплив граничних умов на НС структуру буде проявлятись при більших значеннях товщини кристала. Хорошим підтвердженням цих міркувань є різниця в залежностях $T_i \sim f(d_c)$, $T^* \sim f(d_c)$, $T_c \sim f(d_c)$ (вставка рис. 4.13).

Тобто величина d_c, з якої спостерігається пониження температури ФП та швидкості її змін при T_c, більша ніж при T_i ($\frac{dT_i}{d(d_c)} \approx 8{,}05 \cdot 10^4$ К/м; $\frac{dT^*}{d(d_c)} \approx 18{,}2 \cdot 10^4$ К/м; $\frac{dT_c}{d(d_c)} \approx 18{,}0 \cdot 10^4$ К/м).

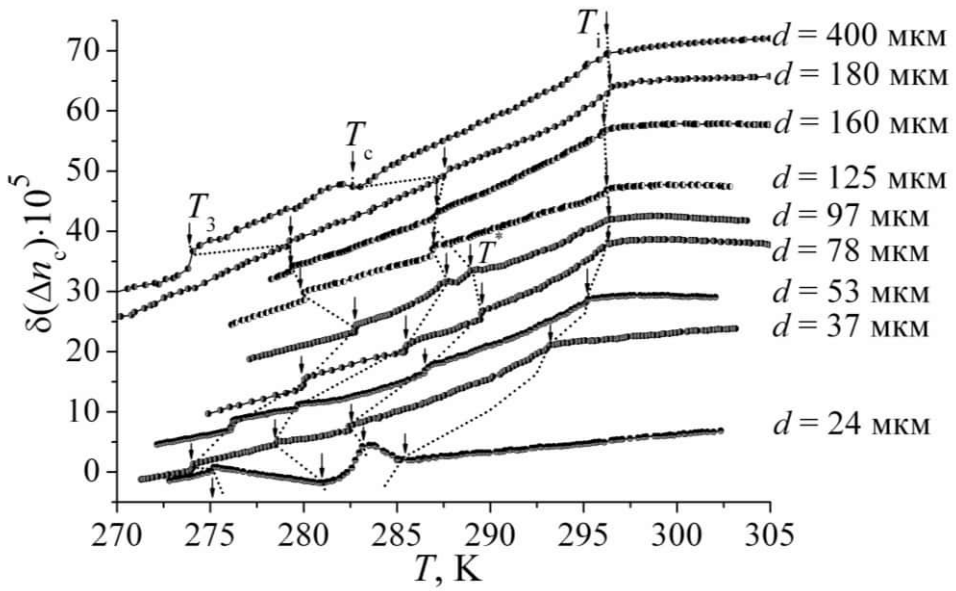


Рис. 4.12. Температурна залежність $\delta(\Delta n_c)$ кристала $[N(CH_3)_4]_2Zn_{0,58}Cu_{0,42}Cl_4$ при різних значення товщини зразка d_c.

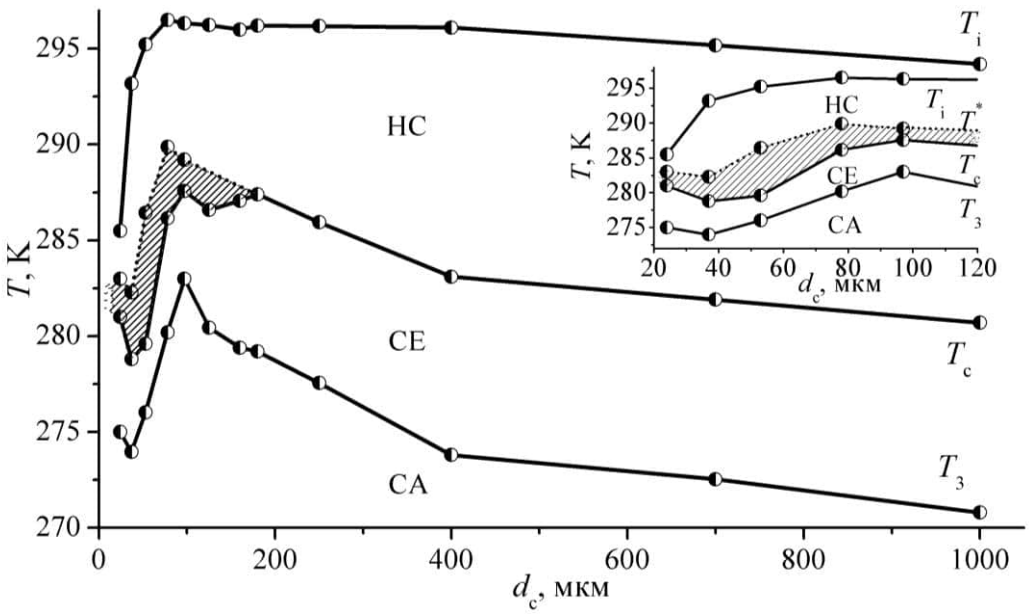


Рис. 4.13. Фазова d_c, T-діаграма стану кристала $[N(CH_3)_4]_2Zn_{0,58}Cu_{0,42}Cl_4$ отримана з експериментальних значень температурної поведінки двопроменезаломлення $\delta(\Delta n_c)$ [87].

Таким чином, зі збільшенням періоду НС надструктури (період зростає від T_i до T_c [30, 34]), відбувається збільшення впливу граничних умов кристала на її параметри.

Подальше зменшення товщини d_c супроводжується аномальною поведінкою залежності $T_c \sim f(d_c)$ і $T_3 \sim f(d_c)$. Ми схильні припустити, що це пов'язано з конкуренцією двох вище згаданих факторів, які впливають на зміщення температур ФП при зменшенні товщини кристала [20].

Відзначимо, що результати дослідження впливу товщини мікрокристалів на фазові діаграми стану кристалу, є корисною додатковою інформацією про ФП в мікрокристалах з НС фазою. Механічні напруження в кристалі утворені в наслідок деформації невідповідності обумовлюють наявність п'єзоелектричного ефекту [102]. Беручи до уваги збільшення температури сегнетоелектричного ФП при зменшенні товщини мікрокристалів уздовж осі спонтанної поляризації на 10 К, внаслідок залишкової деформації, розрахованої відповідно до залежності [27] $(T_0 - T_c)\cdot\alpha/0{,}21 = u_m \approx 4\cdot10^{-4}$, вздовж даної осі виникає поле $E_1 \sim 2\cdot10^4$ В/м (де $\alpha \sim 10^{-6}$). Отримане значення не суперечить експериментальним значенням E_1 для кристала $[N(CH_3)_4]_2ZnCl_4$ [103].

Залишається відкритим питання про наявність розмірного ефекту в мікрокристалах з НС фазою. Як відомо, розмірний ефект пов'язаний з кореляційним ефектом [7]. Для сегнетоелектричних кристалів групи A_2BX_4 просторова кореляція поляризації і відповідно кореляційний радіус визначаються жорсткістю підграток метал-галоген. У нашому випадку при зміні товщини кристала вздовж напрямку осі спонтанної поляризації, як і для плівок титанату барію [20], розмірний ефект можливо буде спостерігатися в нанометричній області товщин. При зміні розміру кристала $[N(CH_3)_4]_2Zn_{0,58}Cu_{0,42}Cl_4$ вздовж осі НС модуляції, розмірний ефект спостерігається в області мікрометричних товщин (при $d < 80$ мкм).

4.4. Вплив товщини кристалу $[N(CH_3)_4]_2Zn_{0.75}Mn_{0.25}Cl_4$ на температури фазових переходів

У нанорозмірних об’єктах найбільш яскраво проявляються всі особливості поверхневих станів. Поверхня є одним з основних дефектів структури кристалу. Обрив хімічних зв’язків на поверхні призводить до зміни координаційної сфери поверхневих атомів. Порушена структура поверхні не може стрибком перейти до впорядкованої структури по об’єму кристала а, отже, існує деяка перехідна зона. Тому поверхню слід розглядати не як геометричну площину, а як поверхневу фазу, фізико-хімічні властивості якої відмінні від об’ємних. Така поверхня (розвинена поверхня) робить вплив на граткову та електронну підсистеми частинок, сильно змінюючи спектри різних елементарних збуджень, чутливих до зміни симетрії і граничних умов. Очевидно, що в повному термодинамічному потенціалі наносистем закономірно очікувати різкого зростання частки саме поверхневої енергії.

Дослідження впливу поверхні на фізичні властивості кристалів привертає велику увагу експериментаторів. Це пов’язано як з важливістю розуміння властивостей поверхні, так і з необхідністю експериментального вивчення впливу такого “дефекту” як поверхня на фізичні властивості поверхневого і приповерхневого шарів кристала [104]. Особливий інтерес представляють процеси на поверхні, що супроводжують такі фундаментальні явища в об’ємі кристала, як ФП. Деякі фізичні характеристики: коефіцієнт дифузії, електропровідність, починають змінюватися при зменшенні розмірів кристалів вже від 10^3–10^4 нм. А при досягненні розмірів порядку 10 – 10^2 нм, змінюється і параметр кристалічної решітки.

Аналіз розмірних ефектів для кристалів $[N(CH_3)_4]_2MeCl_4$ виконано в працях [76, 105, 106]. Відомо [76], що виділяють два типи розмірних ефектів: слабкі ефекти, коли зміна фізико-хімічних властивостей викликана збільшенням питомої поверхні, такі системи відносять до мікрокристалічних з розміром порядку 10^3 нм. Сильні ефекти, коли спостережувані кардинальні зміни властивостей неможливо

пояснити поверхневими явищами, такі системи відносять до нанокристалічних з розміром 1 ÷ 10 нм.

У кристалах з НС надструктурою, розмірні ефекти можуть бути пов'язані з періодом НС модуляції $\sim 1500 - 800$ Å і можуть проявлятися при значеннях товщини кристала $d > 100$ нм.

Розглянемо вплив зміни товщини кристала d_a ($1 \leq d_a \leq 3500$ мкм) на двопроменезаломлюючі властивості кристалів $[N(CH_3)_4]_2Zn_{0.75}Mn_{0.25}Cl_4$ [107].

У фізиці кристалів, поверхні розглядають як двовимірні дефекти. У більшості випадках, це особливий стан кристала, коли кристалографія і його енергетична структура відрізняються від об'ємного кристала. Поверхневий дефектний шар в напрямку осі модуляції, для кристалів з НС фазою, має товщину порядку довжини хвилі НС модуляції [107, 108].

Зі зменшенням товщини кристала вплив поверхневого дефектного шару буде зростати за рахунок збільшення впливу поверхні на його об'ємну частину [109]. Відкритим залишається питання про фізичні властивості кристалів за умови близькості розміру кристала до періоду надструктур.

В [4] досліджено неоднорідні структури в моделі з інваріантом Ліфшиця без використання наближення постійної амплітуди, тобто фазова і амплітудна функції розглянуті як рівноправні змінні. Встановлено, що головна відмінність розв'язку у разі ненульового параметра анізотропії виражається в хаотизації напрямку стрибків амплітудної модуляції у амплітудній функції. Показано, що коливання фази параметра порядку відіграє роль більш потужного хаотизатора, ніж дискретність решітки.

В якості об'єкта дослідження був обраний кристал $[N(CH_3)_4]_2Zn_{0.75}Mn_{0.25}Cl_4$. Кристали $[[N(CH_3)_4]_2ZnCl_4$ у вихідній фазі характеризуються кристалічною решіткою з параметрами $a \approx 8{,}96$, $b \approx 15{,}51$, $c \approx 12{,}28$ Å, що складається з чотирьох формульних одиниць [28]. Іони Mn^{2+} мають іонний радіус, який перевищує іонний радіус Zn^{2+}, що може призвести до блокування виникнення сегнетоелектричності в кристалі $[N(CH_3)_4]_2Zn_{0,75}Mn_{0,25}Cl_4$.

На рис. 4.14 наведені температурні залежності двопроменезаломлення ($\delta(\Delta n_a)$) при декількох значеннях товщини (d_a) кристала $[N(CH_3)_4]_2Zn_{0.75}Mn_{0.25}Cl_4$. Представлені залежності $\delta(\Delta n_a)$ характеризуються зміною нахилу при ФП вихідна–неспівмірна фаза (T_i = 296,6 K). Подальші зниження температури кристалу характеризуються різкою зміною залежності $\delta(\Delta n_a) \sim f(T)$ при T_c^{ox} = 275,4 K і T_3^{ox} = 273,1 K (де T_c^{ox} і T_3^{ox} температури ФП при охолодженні), що свідчить про наявність ФП з НС в сегнетоелектричну фазу і з сегнетоелектричної в сегнетоеластичну фазу, відповідно. Зі зменшенням товщини кристала (80 < d_a < 1000 мкм) спостерігається зменшення як величини температурного гістерезису ФП при T_3 і T_c ($\frac{\delta(\Delta T_3)}{\delta(d_a)} = \frac{\delta(T_3^{í} - T_3^{îõ})}{\delta(d_a)} \approx 7{,}9\times10^2$ К/м; $12{,}9\times10^2$ К/м, відповідно), так і величини глобального температурного гістерезису $\Delta = \delta(\Delta n_a)^{н} - \delta(\Delta n_a)^{ox}$ $\left(\left(\delta(\Delta n_a)^{í}_{T=289K} - \delta(\Delta n_a)^{îõ}_{T=289K}\right)/\delta(d_a) = 1{,}5\times10^{-3}\right)$ м$^{-1}$ [106]. Подальші зменшення товщини кристала супроводжуються зростанням величини гістерезису температур ФП при T_3 і T_c ($\frac{\delta(\Delta T_3)}{\delta(d_a)} = \frac{\delta(T_3^{í} - T_3^{îõ})}{\delta(d_a)} \approx 47\times10^3$ К/м, 45×10^3 К/м, відповідно) рис. 4.14 і виникненням гістерезису температури ФП при T_i.

Збільшення деформації НС надструктури при зменшенні товщини кристала можна пов’язати із збільшенням механічних напружень в кристалі [110]. Також відомо [84, 111], що зовнішній вплив спричиняє не тільки розширення температурного інтервалу існування метастабільних станів, але і відбір відповідних співмірних значень хвильового вектора неспівмірності. При цьому на фазовій діаграмі кристала спостерігається поява нових співмірних фаз [86]. У нашому випадку подальші зменшення товщини (d_a < 600 мкм) кристала $[N(CH_3)_4]_2Zn_{0.75}Mn_{0.25}Cl_4$ супроводжуються появою аномального поведінки $\delta(\Delta n_a)$ (рис. 4.14, г – е) в області ФП при T_i.

Як було зазначено в попередніх параграфах, що залежний від товщини кристалу зсув температури ФП може бути обумовлений конкуренцією двох

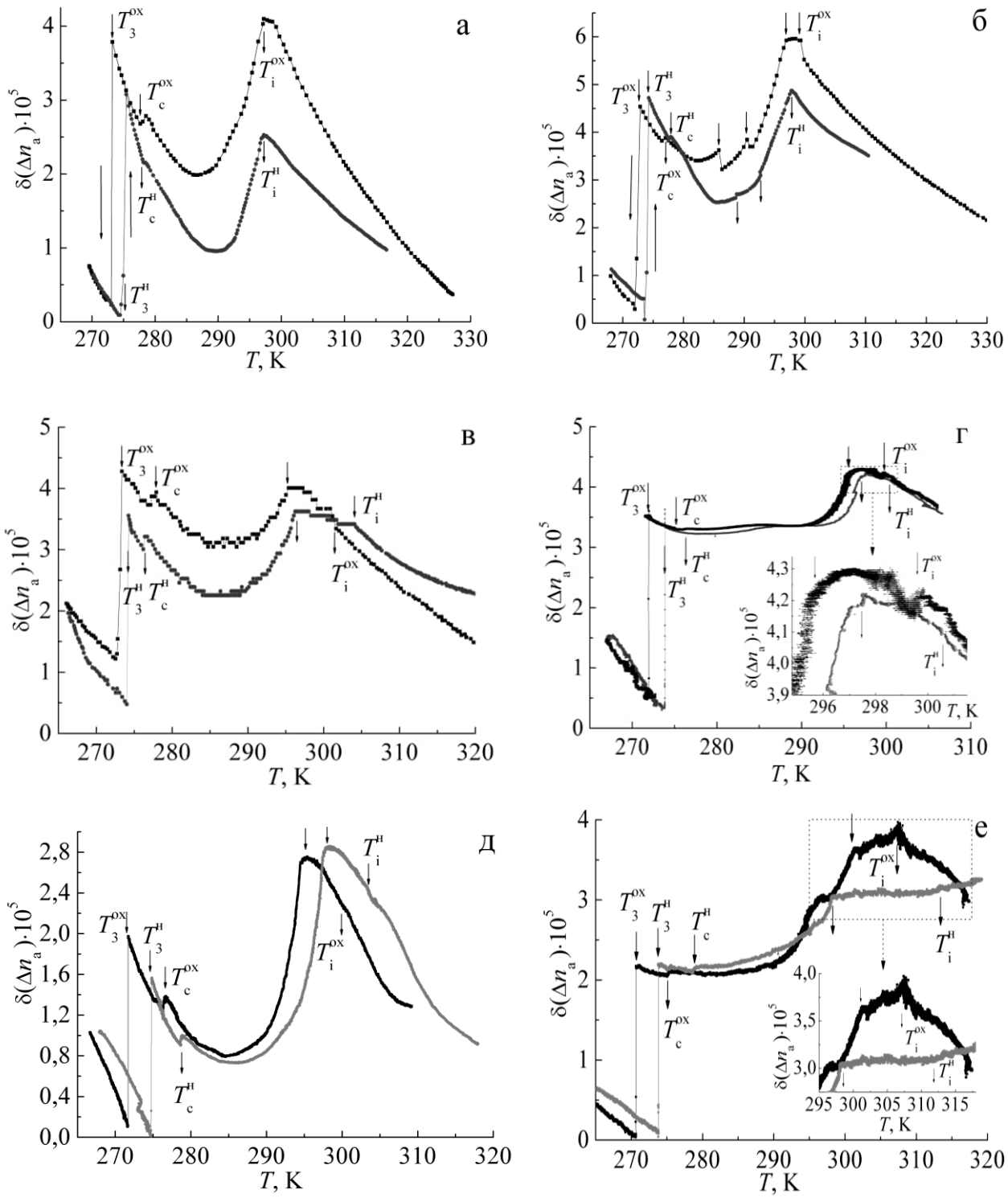


Рис. 4.14. Температурна залежність двопроменезаломлення ($\delta(\Delta n_a)$) вздовж осі *a* (напрямку виникнення спонтанної поляризації) від товщини зразка для кристала $[N(CH_3)_4]_2Zn_{0.75}Mn_{0.25}Cl_4$: (а) – d_a = 1400 мкм; (б) – d_a = 600 мкм; (в) – d_a = 80 мкм; (г) – d_a = 41 мкм; (д) – d_a = 12 мкм; (е) – d_a = 11 мкм. Стрілками зазначено температури ФП і температури виникнення СДФ [107].

факторів [21]. З одного боку, має місце розмірний ефект, який призводить до зниження температури ФП (T_c) при зменшенні товщини кристала, з іншого боку, повинен проявитися ефект, викликаний наявністю деформації невідповідності між параметрами елементарних комірок кристала і підкладки, і відмінністю їх КЛР.

Для з'ясування природи виникаючих фаз в області T_i розглянемо вплив на кристал "власного поля", тобто поля напружень, що виникає в кристалі внаслідок зовнішнього впливу і перетворюється по тих же незвідних представленнях, що і параметр порядку. Оскільки зменшення товщини кристала відбувалося вздовж напрямку існування спонтанної поляризації в кристалі, то внаслідок п'єзоелектричного ефекту відбувається зміна величини спонтанної поляризації P_a.

Беручи до уваги відмінність КЛР кристала і клею, виникаючі механічні напруження в даному кристалі зумовлюють виникнення п'єзоелектричного ефекту. Згідно з даними [82] по дослідженню залежності температур ФП (T_i і T_c) від величини напруженості E електричного поля в кристалі $[NH_4]_2BeF_4$, зі збільшенням E спостерігається підвищення температур ФП T_i і T_c. У нашому випадку зі зменшенням товщини кристала (або його об'єму) також спостерігається підвищення температури ФП T_i і T_c.

Зміна температури ФП вихідна–неспівмірна фаза в залежності від напруженості електричного поля описується співвідношенням [82] $T_i - T_0 = \left(T_i^0 - T_0\right)\left(1 - \frac{E^2}{E_L^2}\right)$, де E_L – величина напруженості електричного поля, яка блокує виникнення НС модуляції; $T_i = T_0 + \frac{\delta^2}{\alpha_0 \kappa}$ (де δ, α_0, κ коефіцієнти термодинамічного розкладу (1) в [82]); T_i^0- температура ФП вихідна–неспівмірна фаза при $E = 0$.

На вставці рис. 4.15,а наведено експериментальну і теоретичну залежності $T_i \sim f(d_a)$ при 11 мкм < d_a < 1500 мкм, величина T_0 = 297,7 К при нагріванні і $T_0 - T_i$ = 1,1 К. При d_a < 11 мкм дані залежності не співпадають між собою, що, можливо, пов'язано або з виникненням нової співмірної фази, або з наближенням

розміру кристала до періоду надструктур. Зміну температури ФП T_i можна обґрунтувати зміною хвильового вектора неспівмірності при впливі електричного поля [82, 112].

Як і в [86, 113], розглянемо вітку нормальних коливань кристала, до якої в центрі зони Бріллюена належить мода, яка перетворюється за представленням B_{2g}. Можна бачити, що для двовимірних представлень при $q_l = \frac{m}{n}$ (n – не парне, m – парне, $q_l = \frac{m}{n} = \frac{2}{5}; \frac{4}{9}; \frac{4}{11}; \frac{6}{13}$ і т. д.) виникаючі внаслідок зовнішнього впливу напруження E_1 і E_2 перетворюються згідно з представленнями B_{2g}(x, y) і B_{3u}(x) (в дужках відзначені компоненти тензора нижчого рангу, які перетворюються за цим представленням).

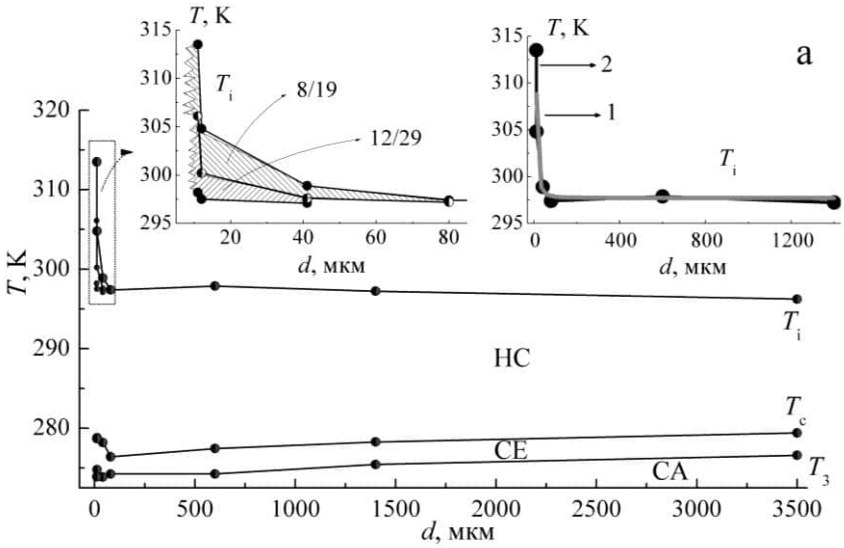


Рис. 4.15. Фазова d_a, T-діаграма стану кристала $[N(CH_3)_4]_2Zn_{0,75}Mn_{0,25}Cl_4$, отримана з експериментальних значень температурної залежності двопрозаломлення $\delta(\Delta n_a) \sim f(T)$ (рис. 4.14) при нагріванні. Вставка *а*: теоретична залежність $T_i \sim f(V)$, розрахована згідно залежності (4.1) (крива 1) і експериментальна залежність $T_i \sim f(V)$ (крива 2). На вставці, в збільшеному масштабі, заштрихована температурна область існування СДФ. Температурні області існування НС, сегнетоелектричної і сегнетоеластичної фаз позначено відповідно скороченнями НС, СЕ, СА [107].

Як відомо, для кристала $[N(CH_3)_4]_2ZnCl_4$ НС структура при T_i характеризується значенням $q_i = \left(\frac{2}{5} + \delta\right) \approx 0.422$.

Ми схильні припустити, що виникаюча СДФ пов'язана з локалізацією хвильового вектора неспівмірності на співмірному значенні вищого порядку $q_i = q_l = \frac{8}{19} \approx 0.421$. На підтвердження цього виступає той факт, що зі збільшенням напруженості поля (внаслідок зменшення товщини кристала) спостерігається розширення температурного інтервалу існування даної СДФ. А також може бути, поява ще однієї СДФ з $q_l = \frac{12}{29} \approx 0.413$ (рис. 4.14, рис. 4.15).

Що ж стосується наявності глобального температурного гістерезису $\delta(\Delta n_a)$ в області T_i у вихідній фазі, то його, згідно [114], можна пов'язати з виникненням у цьому температурному інтервалі СДФ.

З метою виявлення розмірного ефекту були синтезовані монокристали з об'ємом $V < 1\times10^7$ мкм^3. Були отримані монокристали товщиною: $d_a \sim 20$ мкм (полікристалічний зразок № 1, рис. 4.16); $d_a \sim 9$ мкм (полікристалічний зразок № 2, рис. 4.16); $d_a \sim 1$ мкм (полікристалічний зразок № 3, рис. 4.16).

Згідно рис. 4.17, при об'ємі монокристала $V \sim 8\times10^7$мкм^3 (крива 1, рис. 4.17), температурна залежність I характеризується наявністю аномальної поведінки при температурах: $T_i = 326$ K, $T^* = 319{,}8$ K, $T_c = 292{,}4$ K, $T_3 = 275{,}5$ K (де T^* - температура переходу в СДФ).

Подальше зменшення об'єму монокристала до $V \sim 2{,}9\times10^3$ мкм^3 супроводжується зниженням температури T_i на ~ 5 K ($T_i = 322$ K) і підвищенням температури T_3 до значення $T_3 = 282{,}7$ K. При цьому спостерігається зменшення температурного інтервалу існування НС і сегнетоелектричної фази (крива 2, рис. 4.17).

Зменшення об'єму монокристала до значення $V \sim 3{,}5\times10$ мкм^3 призводить до подальшої зміни температур ФП і, як наслідок, до зменшення температурного інтервалу існування фаз в кристалі (крива 3, рис. 4.17).

На рис. 4.18 наведено фазову *V*, *T*-діаграму кристала $[N(CH_3)_4]_2Zn_{0.75}Mn_{0.25}Cl_4$. Отримана фазова діаграма характеризує збільшення температурного інтервалу існування НС фази при зменшенні розміру зразка до об'єму монокристала $V \sim 8\times10^5$ мкм^3. Подальше зменшення об'єму супроводжується звуженням температурного інтервалу існування НС фази. Екстраполюючи залежності $T_i \sim f(V)$ и $T_3 \sim f(V)$ до їх перетину, отримаємо, що при $V \sim 10^{-2} – 10^{-3}$ мкм^3 спостерігається ФП з вихідної фази безпосередньо в співмірну сегнетоеластичну фазу при $T_3 \approx 285{,}3$ K.

Представлена на рис. 4.18 залежність ФП від об'єму монокристалів свідчить про наявність двох конкуруючих ефектів. Оскільки період НС надструктури у досліджуваних кристалах в області T_i складає близько 100 елементарних комірок (~ 0,15 – 0,08 мкм [109]), то зменшення товщини кристала до значення близького декільком періодам надструктури, буде супроводжуватися зміною температурного інтервалу існування НС фази.

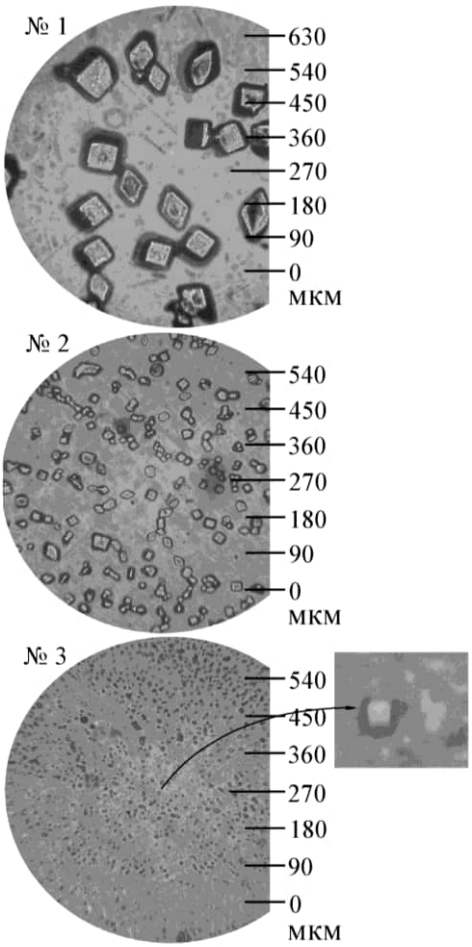


Рис. 4.16. Фотографії полікристалічних зразків кристала $[N(CH_3)_4]_2Zn_{0.75}Mn_{0.25}Cl_4$ при 360-кратному збільшенні: № 1) - *d* ~ 20 мкм, № 2) - *d* ~ 9 мкм, № 3) - *d* ~ 1 мкм.

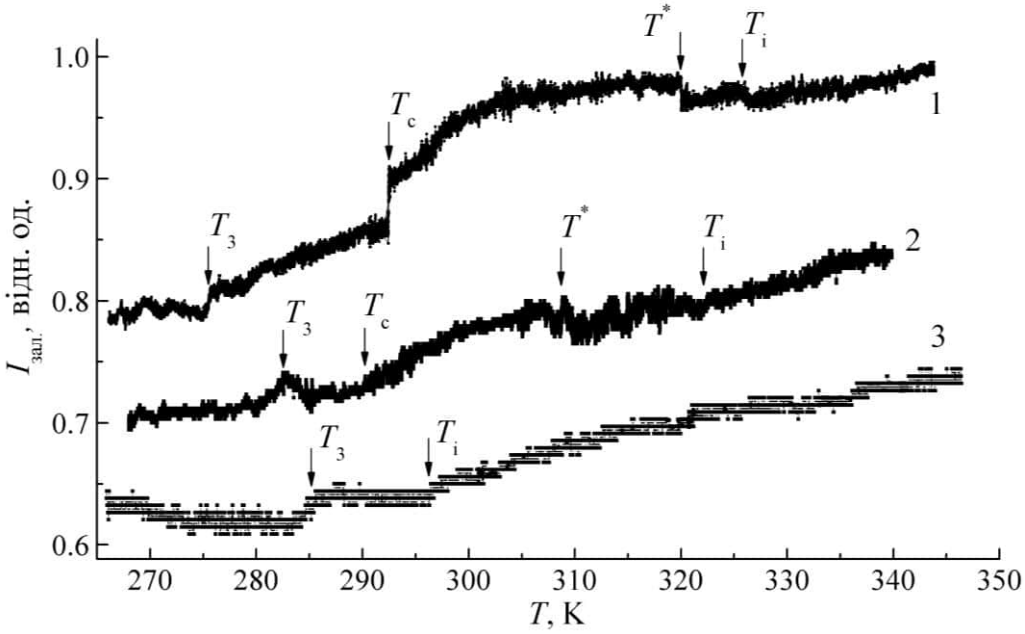


Рис. 4.17. Температурна залежність інтенсивності ($I_{зал.}$) світлового променя, що пройшов через полікристалічні зразки різної товщини кристала $[N(CH_3)_4]_2Zn_{0.75}Mn_{0.25}Cl_4$, встановленого в систему для вимірюванню двопроменезаломлення методом Сенармона (крива 1 – d ~ 20 мкм; крива 2 - d ~ 9 мкм; крива 3 - d ~ 1 мкм). Стрілками відзначені температури ФП: T_i – температура переходу вихідна–неспівмірна фаза; T_c – неспівмірна–сегнетоелектрична фаза; T_3 – сегнетоелектрична - сегнетоеластична фаза; T^* – температура переходу в СДФ [107].

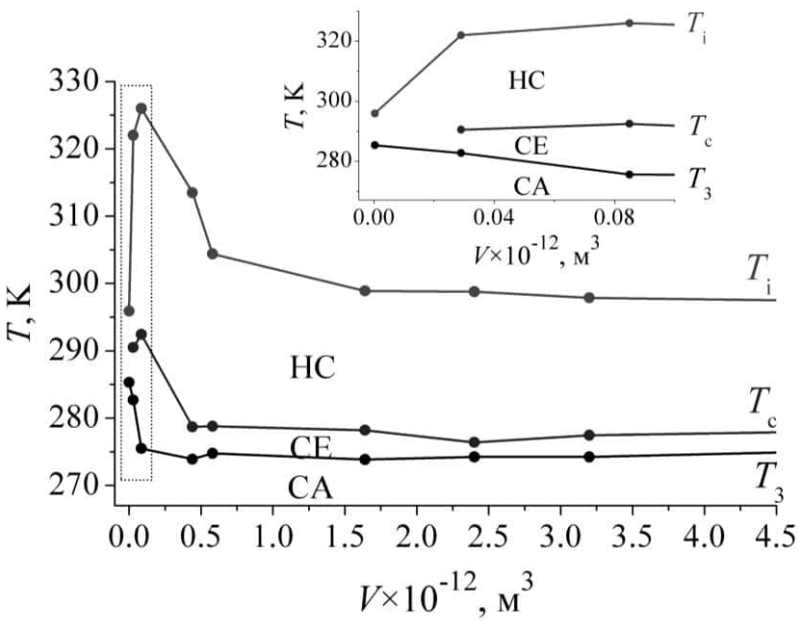


Рис. 4.18. Фазова V,T-діаграма стану кристала $[N(CH_3)_4]_2Zn_{0.75}Mn_{0.25}Cl_4$. Температурну область існування НС, сегнетоелектричної і сегнетоеластичної фаз позначено відповідно скороченнями НС, СЕ, СА [107].

За умови близькості розміру монокристалів до декількох десятків періодів надструктури спостерігається звуження температурного інтервалу існування НС фази (рис. 4.18). Отже можна припустити, що зниження температури ФП вихідна–неспівмірна фаза і зміна температурного інтервалу існування НС фази пов'язано з наявністю розмірного ефекту в досліджуваних кристалах.

Що ж стосується впливу заміщення іонів Zn^{2+} на Mn^{2+} на властивості кристала $[N(CH_3)_4]_2Zn_{0.75}Mn_{0.25}Cl_4$, то слід зазначити, що на відміну від кристалів $[N(CH_3)_4]_2Zn_{0.58}Cu_{0.42}Cl_4$ [58], зменшення товщини досліджуваного кристала не спричиняє збільшення температурного інтервалу існування сегнетоелектричної фази аж до зникнення НС фази на фазовій $V-T$ діаграмі. Отже, заміщення іона Zn^{2+} на іон Mn^{2+} викликає блокування зміщення іона Zn^{2+} в тетраедрі.

Підводячи підсумок, можна відзначити, що для кристалів $[N(CH_3)_4]_2Zn_{0.75}Mn_{0.25}Cl_4$ при $d_a < 50$ мкм роль граничних умов виявляється набагато більш істотною, ніж для масивних кристалів. Встановлено, що зі зменшенням товщини кристала, спостерігається:

- зміщення 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 СДФ;
- збільшення температурного гістерезису ФП при T_c і T_3, що, можливо, пов'язане з наявністю деформації невідповідності в мікрокристалах.

Для сегнетоелектричних кристалів групи A_2BX_4 кореляційний радіус визначаються жорсткістю підграток метал-галоген. У нашому випадку при зміні товщини кристала уздовж осі спонтанної поляризації, розмірний ефект, як і для плівок титанату барію [20], можливо, буде спостерігатися в нанометричному діапазоні товщин. Зміна товщини кристала уздовж осі НС модуляції (за даними, отриманими на полікрісталічних зразках $[N(CH_3)_4]_2Zn_{0.75}Mn_{0.25}Cl_4$) за умови, коли

розмір кристала наближається до розміру періоду НС надструктури, спостерігається звуження температурного інтервалу існування НС фази і зсув температури ФП в область нижчих температур. Тобто зміна розміру кристала уздовж осі НС модуляції супроводжується появою розмірного ефекту в мікрометричному інтервалі товщин.

Однак відкритим залишається питання про наявність ФП на фазовій *V, T*-діаграмі кристала $[N(CH_3)_4]_2Zn_{0.75}Mn_{0.25}Cl_4$ коли розміри рівні і менші за період надструктури у НС фазі. Відповідь на це питання можуть дати рентгеноструктурні дослідження даних кристалів при d_a < 1000 нм.

4.5. Неоднорідні стани в тонкошарових кристалах з неспівмірною надструктурою

Проблема розмірних ефектів в сегнетоелектриках становить інтерес, який зумовлений різноманітною можливістю використання сегнетоелектричних нанорозмірних пристроїв [1, 2]. При цьому процеси перемикання спонтанної поляризації в тонких плівках і супутні явища привертають найбільшу увагу [21]. При використанні тонких плівок сегнетоелектриків необхідно враховувати залежність їх властивостей від товщини зразка [20].

Наявність природної просторової неоднорідності, розміром кілька десятків елементарних комірок, може супроводжуватись її зміною і від товщини плівки. Очевидно, що існування просторової неоднорідності величини спонтанної поляризації і незначна величина напруженості електричного поля перемикання для неспівмірних сегнетоелектричних кристалів становить практичний і науковий інтерес і дає можливість побудови послідовної теорії кооперативних ефектів у низькорозмірних об’єктах.

Відомо, що сегнетоелектрична поляризація не може бути змінена на відстані, меншій, ніж кореляційний радіус, що зумовлює виникнення розмірного ефекту. Поляризація і відповідно кореляційний радіус визначаються жорсткістю підгратки, наприклад підгратки титану і кисню для $BaTiO_3$. При врахуванні впливу

граничних умов на НС надструктуру враховується умова, яку використовував ще де Женн для введення довжини екстраполяції δ у феноменологічній теорії надпровідності Гінзбурга-Ландау. Як і в теорії Гінзбурга-Ландау, параметр δ називають довжиною екстраполяції, яка описує вплив поверхні на розподіл параметра порядку по товщині плівки. Очевидно, що за даних умов проблема ФП в НС фазу зводиться до граничної задачі, яка з математичної точки зору аналогічна проблемі сегнетоелектричних фазових переходів у тонкій плівці. Природно припустити, що величина δ повинна бути додатньою у разі плівки з вільною поверхнею. У нанорозмірних об’єктах найбільш яскраво проявляються всі особливості поверхневих станів. Поверхня є одним з основних дефектів структури кристалу. Обрив хімічних зв’язків на поверхні призводить до зміни координаційної сфери поверхневих атомів. Порушена структура поверхні не може стрибком перейти до впорядкованої структури об’ємного кристала і, отже, існує деяка перехідна зона. Тому поверхню слід розглядати не як геометричну площину, а як поверхневу фазу, фізико-хімічні властивості якої відмінні від об’ємних. Така поверхня (розвинена поверхня) робить вплив на граткову та електронні підсистеми частинок, сильно змінюючи спектри різних елементарних збуджень, чутливих до зміни симетрії і граничних умов. Очевидно, що в повному термодинамічному потенціалі наносистем закономірно очікувати різкого зростання частки саме поверхневої енергії. Розмірні ефекти в таких системах помітні, коли довжина екстраполяції є співмірна з товщиною плівки [7]. Таким чином, якщо товщина плівки L передбачається великою у порівнянні з періодом просторової модуляції $2\pi/q$, то це справедливо і для $\delta >> 2\pi/q$.

У [7] досліджено неоднорідні структури в моделі з інваріантом Ліфшица без використання наближення постійної амплітуди, тобто фазова і амплітудна функції розглянуті як рівноправні змінні. Встановлено, що головна відмінність розв’язків у разі ненульового параметра анізотропії виражається в хаотизації напрямків стрибків амплітудної модуляції амплітудної функції. Показано, що коливання фази параметра порядку відіграє роль більш потужного хаотизатора, ніж дискретність

відображення. Зміщення температури ФП від товщини плівки може бути обумовлено конкуренцією двох факторів: розмірний ефект (спостерігався в полікристалічних плівках і приводить до зниження T_c при зменшенні товщини плівок); ефект, викликаний наявністю деформації обумовленої невідповідністю між параметрами елементарних комірок плівки та підкладки, і відмінністю їх КЛР (який зумовлює підвищення температури ФП при зменшенні товщини кристала).

Завданням даного параграфу є теоретичне дослідження впливу товщини мікрокристалів на просторовий розподіл параметра порядку в НС фазі кристалів $[N(CH_3)_4]_2MeCl_4$.

Оскільки період НС модуляції набагато більший за розміри елементарної комірки (~ 100 елементарних комірок), то можна очікувати зміну коефіцієнта анізотропної взаємодії (K) для мікрокристалів, при зміні їх товщини вздовж напрямку осі НС модуляції. За умови існування механічних напружень у мікрокристалі внаслідок зменшення їх розмірів, також буде спостерігатись зміна величини амплітуди параметра порядку.

В залежності від геометрії експерименту можна очікувати різну природу зміни коефіцієнта анізотропної взаємодії. А саме, коли зміна товщини монокристалу буде відбуватися в напрямку існування спонтанної поляризації (P_s) (P_s перпендикулярна до площини підкладки в якій лежать дві інші кристалофізичні осі), то зміна просторового розподілу параметра порядку може бути викликана як п’єзоелектричного ефекту, так і механічними напруженнями. Для мікрокрокристалів на підкладці, завжди буде характерне існування механічних напружень, обумовлених невідповідністю параметрів комірки кристала і підкладки, і їх КЛР. За умови коли зміна товщини буде відбуватися в напрямку існування НС модуляції параметра порядку, слід очікувати залежність коефіцієнта анізотропної взаємодії від товщини [115, 116]. Слід також відмітити, що в даному випадку буде проходити зміна K і в наслідок виникнення напружень “невідповідності”.

З огляду на вище сказане, розглянемо вплив граничних умов на просторовий розподіл параметра порядку, за умови коли зміна товщини відбувається вздовж напрямку існування спонтанної поляризації в кристалі.

4.5.1. Вплив коефіцієнта анізотропної взаємодії на просторовий розподіл амплітуди параметра порядку

Розглянемо функціонал вільної енергії для модульованих структур, який в полярних координат $\eta_1 = \eta cos\varphi$, $\eta_2 = \eta sin\varphi$ має вигляд:

$$\Phi = \int dz\left(-r\eta^2 + u\eta^4 + \omega\eta^4(1+cos\,n\varphi) - \sigma\eta^2\frac{\partial\varphi}{\partial z} + \frac{\gamma}{4}\left[\left(\frac{\partial\eta}{\partial z}\right)^2 + \eta^2\left(\frac{\partial\varphi}{\partial z}\right)^2\right] + \omega_1\eta^{\frac{n}{2}}E_1\,cos\frac{n}{2}\varphi - \frac{E_1^2}{2\chi_1}\right), \tag{4.10}$$

де E_1 — напруженість електричного поля вздовж напрямку існування спонтанної поляризації. Введемо безрозмірні змінні $\eta = (r/(2u))^{1/2}R$, $z = (\gamma/r)^{1/2}\xi$, тоді функціонал (4.10) прийме вигляд:

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

$$+\int d\xi\frac{r^2}{2u}\left(\frac{\omega_1 E_1 r^{\frac{n}{2}-2}R^{\frac{n}{2}}cos\frac{n}{2}\varphi}{(2u)^{\frac{n}{4}-1}}\right) + \frac{\alpha r}{4u}R^2 \tag{4.11}$$

Варіація функціоналу вільної енергії (4.11) дає безрозмірні рівняння для амплітудної і фазової функції, разом з граничними умовами:

$$\varphi'' + \frac{R'}{R}(2\varphi' - T) + KR^{\frac{n}{2}-2}sin(\frac{n}{2}\varphi)(2R^{\frac{n}{2}}cos(\frac{n}{2}\varphi) + BE_1) = 0 \tag{4.12}$$

$$\left[\frac{\partial\psi(\varphi)}{\partial\varphi} + \frac{\partial F}{\partial\varphi'} + \frac{\partial}{\partial\xi}(\frac{\partial F}{\partial\varphi''})\right]_{\frac{L}{2}} = 0 \qquad \left[\frac{\partial F}{\partial\varphi''}\right]_{\frac{L}{2}} = 0 \tag{4.13}$$

$$R'' - R^3 + (1 + T\varphi' - (\varphi')^2R - KR^{n-1}(1+cos(n\varphi)) - \frac{B}{2}E_1K\,cos(\frac{n}{2}\varphi) = 0 \tag{4.14}$$

$$\left[\frac{\partial\psi(R)}{\partial R}+\frac{\partial F}{\partial R^{'}}+\frac{\partial}{\partial\xi}(\frac{\partial F}{\partial R^{''}})\right]_{\frac{L}{2}}=0 \qquad \left[\frac{\partial F}{\partial R^{''}}\right]_{\frac{L}{2}}=0, \tag{4.15}$$

де $T=\sigma/(\gamma r)^{\frac{1}{2}}$, $K=2^{-\frac{n}{2}}r^{\frac{n}{2}-2}n\omega u^{1-\frac{n}{2}}$, $B=\frac{\omega_1}{2\omega}\frac{(2u)^{\frac{n}{4}}}{r^{\frac{n}{2}}}$ — безрозмірні параметри, u – характеризує величину ізотропних взаємодій, а ω – величину анізотропних, n – ціле число, що характеризує симетрію потенціалу. $F(R(\xi),R^{'})$ – підінтегральний вираз функціонала (4.11), 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 $\xi=\frac{L}{2}$.

Якщо врахувати вирази (4.13) і (4.15), а також прийняти до уваги форму функціонала (4.11), то граничні умови при $\xi\geq 0$ приймуть вигляд:

$$\left[2R^2\varphi^{'}-TR^2\right]_{\frac{L}{2}}=0 \tag{4.16}$$

$$\left[\alpha R+2R^{'}\right]_{\frac{L}{2}}=0 \tag{4.17},$$

тобто $\varphi^{'}(\frac{L}{2})=\frac{T}{2}; \frac{R^{'}}{R}=-\frac{\alpha}{2}=\pm\frac{1}{\delta}$. Розглянемо спочатку обмеження нульової анізотропії K = 0, і E_1=0. Тоді рівняння (4.12) легко розв’язується

$$\varphi^{'}\equiv\frac{C_0}{R^2}+\frac{T}{2} \tag{4.18}$$

де $C_0=(\varphi^{'}(0)-\frac{T}{2})R^2(0)$ – константа інтегрування, яка визначається початковими умовами $\psi(0)$ и $R(0)$. Підставивши (4.18) в (4.14), отримуємо рівняння для амплітудної функції $R(\xi)$

$$R^{''}-R^3+(1+\frac{T^2}{4})R-\frac{C_0^2}{R^3}=0 \tag{4.19}$$

Отримані вирази (4.18) і (4.19) аналогічні до отриманих в праці [4].

4.5.1.1. Просторовий розподіл амплітуди параметра порядку за величиною параметра анізотропної взаємодії

Результати чисельного розв’язку рівнянь (4.18) і (4.19) при $K = 0$ наведені на рис. 4.19. Майже гармонічні коливання амплітудної функції на рис. 4.19 відповідають малій початковій амплітуді. За умови $K = 0$ рівняння 4.19 (як це зазначалось в [4]) можна розглядати як рівняння динаміки надструктури з ефективним потенціалом, причому вигляд цього потенціалу залежить від “початкових” умов завдяки константі C_0. Існує область значень параметрів і граничних умов, при яких реалізується мінімум ефективного потенціалу, а отже, існують осцилюючі розв’язки рівняння для амплітудної функції. Розглянемо фазовий портрет, тобто зображення траєкторій динамічної системи у фазовому просторі, який наведений на рис. 4.19.

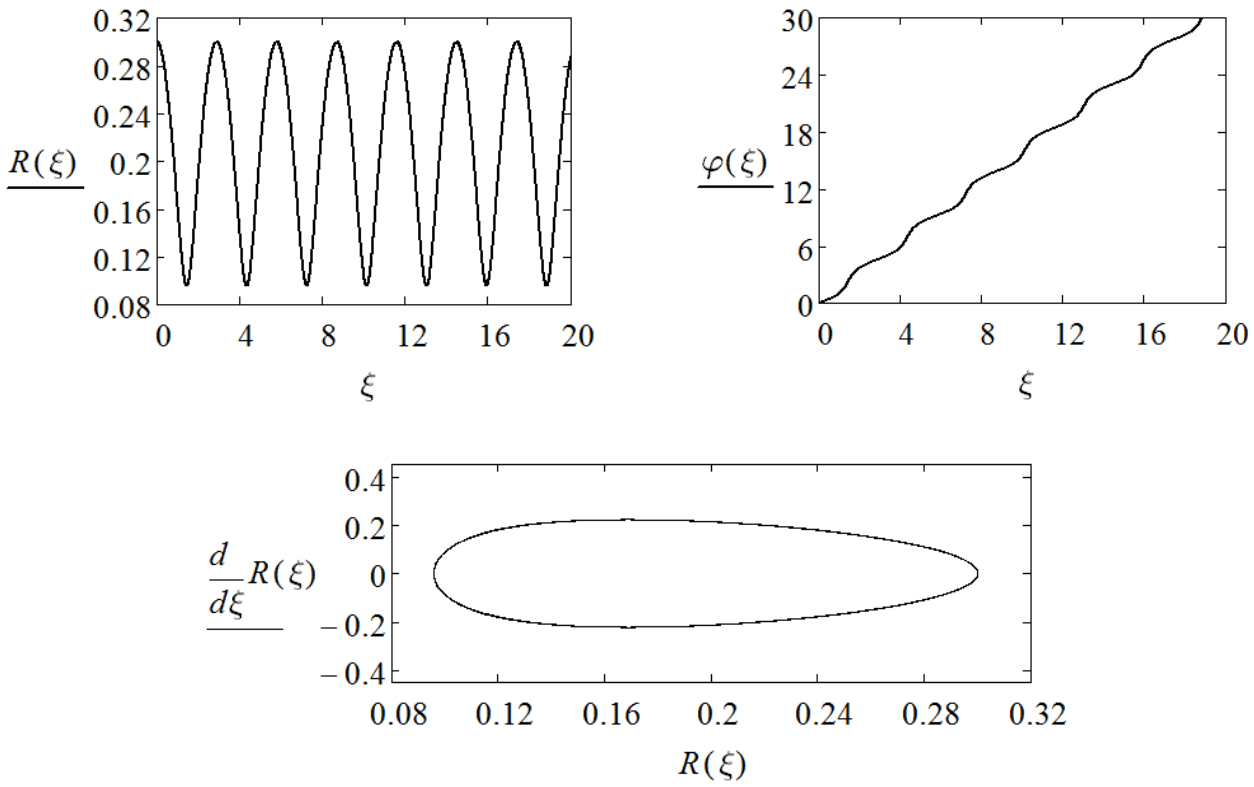


Рис.4.19. Просторова залежність амплітудної ($R(\xi)$) і фазової ($\varphi(\xi)$) функцій, та фазовий портрет для $K = 0$ ($n = 3$; $T = 1$; $R(0) = 0{,}3$; $R'(0) = 0$; $\varphi(0) = 0$; $\varphi'(0) = 0{,}85$).

Кожен стан системи відповідає певній точці на фазовому портреті. Фазові портрети служать для наочного відображення особливостей еволюції динамічної системи: точок рівноваги стаціонарних точок, циклів. Для двовимірної системи фазовий портрет повністю відображає типи траєкторій, які можуть реалізуватися. Для системи більшої вимірності будуються проекції фазових траєкторій на вибрану площину фазового простору.

Згідно даного фазового портрету ефективний потенціал даної системи є несиметричним відносно його мінімуму. Для консервативних систем, якою є наша система при $K = 0$ на фазовому портреті в координатах $(R, R^{'})$ спостерігається одна траєкторія рівноваги системи.

При ненульовому значенні параметра анізотропної взаємодії спостерігається кілька траєкторій, при чому з ростом величини K, кількість їх зростає. На рис.4.20 наведено просторову залежність амплітудної ($R(\xi)$) і фазової ($\varphi(\xi)$) функцій, та фазовий портрет при $K = 0{,}19$, $n = 3$.

Результати числового розв’язку за умови існування анізотропної взаємодії ($K \neq 0$), у разі $n \geq 3$ співпадають із результатами роботи [4] і засвідчують наступні важливі відмінності від випадку K = 0:

- порушується сувора просторова періодичність амплітудної і фазової фунцій;
- спостерігається амплітудна і частотна модуляція просторового розподілу амплітуди та фази параметра порядку;
- напрям східчастої просторової зміни фазової функції може змінюватися після випадкової кількості сходинок.

Число сходинок на просторовій залежністі $\varphi(\xi)$ між змінами напрямку виявляється практично випадковим (рис. 4.20, рис. 4.21). Таким чином, головна відмінність розв’язку у разі ненульового параметра анізотропної взаємодії K виражається в хаотизації напрямку стрибків амплітудної модуляції амплітудної функції. Цьому явищу в праці дана спроба якісного пояснення, а саме покладено, що константа інтегрування є залежною від координати ($C(\xi)$).

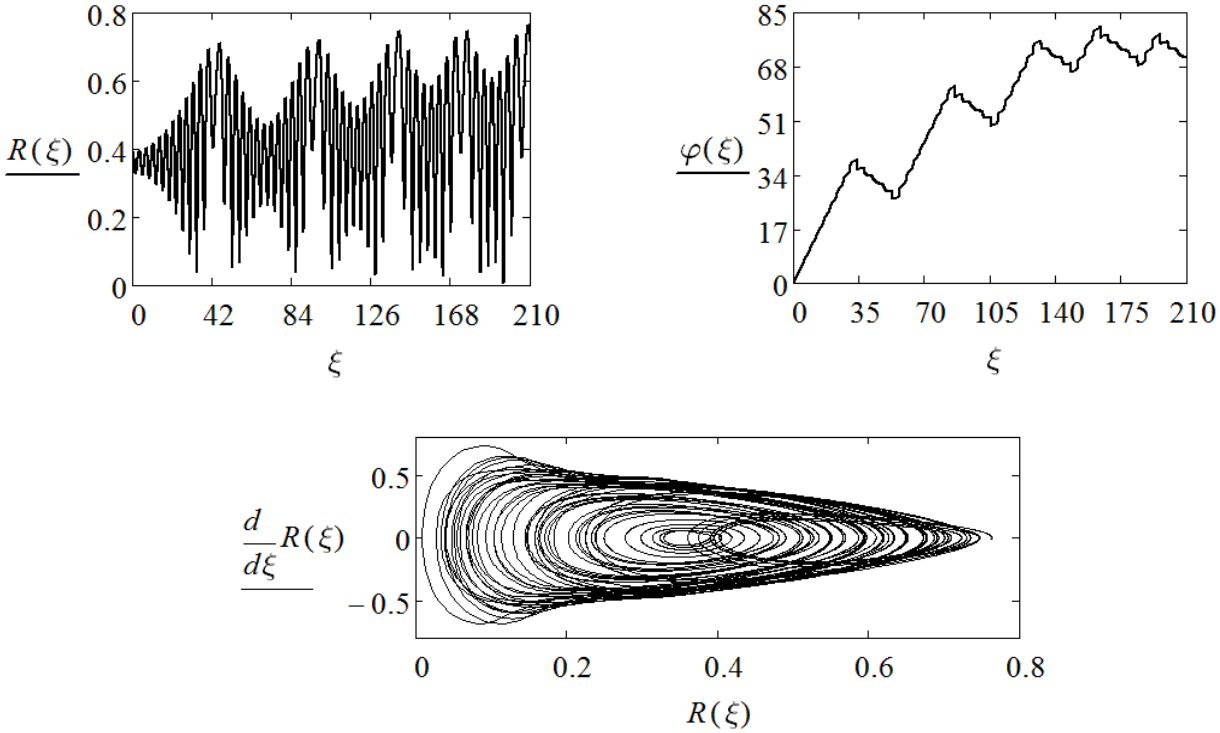


Рис. 4.20. Просторова залежність амплітудної ($R(\xi)$) і фазової ($\varphi(\xi)$) функцій, та фазовий портрет для $K = 0{,}19$ ($n = 3$; $T = 0{,}54$; $R(0) = 0{,}39$; $R'(0) = 0$; $\varphi(0) = 0$; $\varphi'(0) = 1{,}1$).

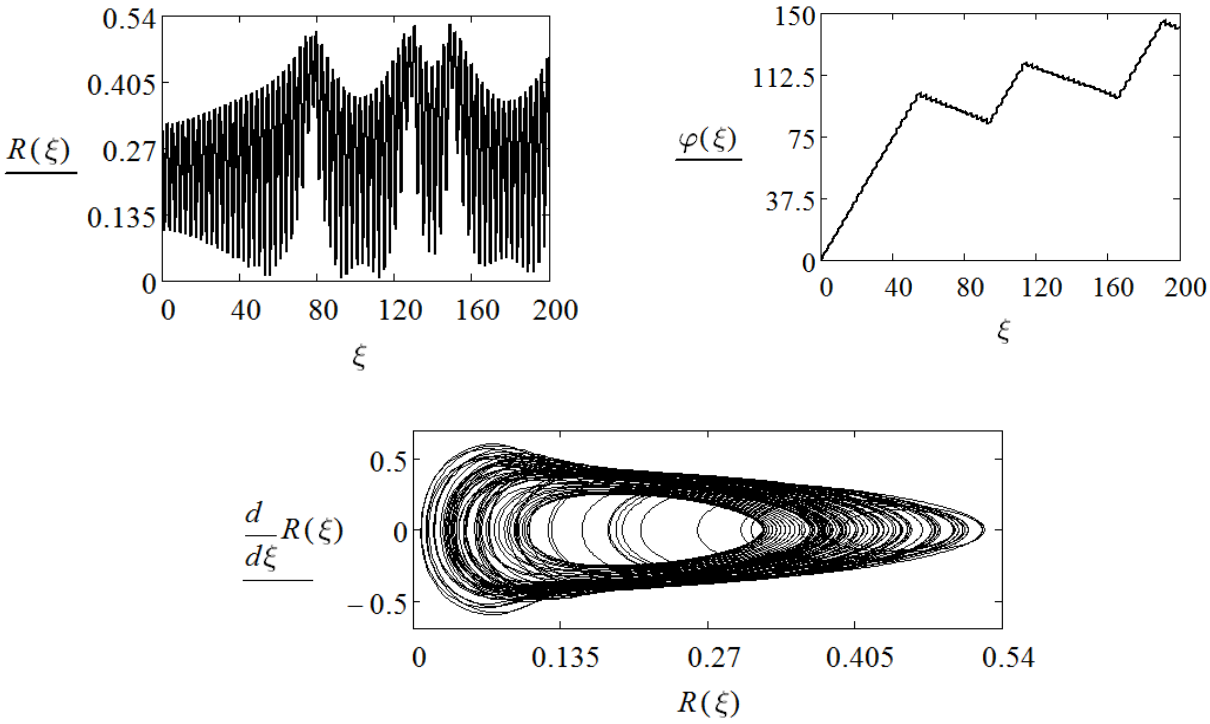


Рис.4.21. Просторова залежність амплітудної ($R(\xi)$) і фазової ($\varphi(\xi)$) функцій, та фазовий портрет для $K = 2{,}36$ ($n = 5$; $T = 1{,}39$; $R(0) = 0{,}32$; $R'(0) = 0$; $\varphi(0) = 0$; $\varphi'(0) = 1{,}1$)

В [4] зазначено, що зміна напрямку стрибків має місце в точках, де змінює знак функція $C(\xi)$. Отже для тонких неспівмірних сегнетоелектриків не можна застосовувати наближення постійної амплітуди, оскільки воно не дає достатній опис просторових конфігурацій параметра порядку. Відмова від наближення постійної амплітуди дозволяє отримати повнішу картину, що описує можливі конфігурації, включаючи хаотичний режим.

Зауважимо, що коливання фази є більш потужним хаотизатором, ніж дискретність комірки. В порівнянні з $K = 0$, при $K = 0{,}19$ проходить подальше зростання несиметричності ефективного потенціалу відносно мінімуму.

Періодичним процесам в системі відповідають замкнуті траєкторії. Існування замкнутих траєкторій, які називають граничними циклами свідчать про можливість виникнення в системі автоколивного режиму. Таким чином побудова фазового портрету нелінійної системи дозволяє виявити всі можливі рухи в системі і визначити їх стійкість.

Використовуючи, описану в працях [117, 118] методику комп’ютерних досліджень неідеальних динамічних систем, розглянемо типи встановлених режимів даної системи і сценарії переходів між динамічними режимами різних типів.

Згідно проведеного чисельного розрахунку, при $K = 0$ атракторами нашої системи будуть стійкі граничні цикли достатньо простої однотактної структури. На рис. 4.19, приведена проекція фазового портрета такого циклу. При збільшенні параметра K, спостерігається каскад біфуркаційних подвоєнь періодів циклів (рис. 4.20). Такий нескінченний каскад подвоєнь періоду закінчується виникненням хаотичного атрактора при $K = 0{,}19$. Траєкторії, які належать до хаотичного атрактора, здійснюють непередбачувані блукання вздовж вітки атрактора, і завжди повертаються в деякий малий окіл будь-якої його точки. По мірі подальшого збільшення параметра K, хаос стає більш розвинений. Тобто траєкторії починають заповнювати “просвіт” в структурі атрактора (рис. 4.21).

Висновки до розділу 4

1. Показано, що зменшення 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 зміною величини температур ФП: вихідна–неспівмірна та неспівмірна–співмірна фаза.

2. Вивчена фазова *d, T*-діаграма стану кристала $[N(CH_3)_4]_2CuCl_4$ в інтервалі температур $280\ K < T < 320\ K$ і товщин $20\times10^{-6} \le d \le 500\times10^{-6}$ м. Показано, що зі зменшенням розмірів зразка кристала ($d < 250\times10^{-6}$ м) проходить зміщення температури ФП неспівмірна–співмірна фаза у високотемпературну область, викликане виникненням механічних напружень внаслідок невідповідності КЛР кристалу і підкладки.

3. Зміна величини хвильового вектора НС надструктури, під впливом механічних напружень при $d < 200$ мкм, спричиняє зміщення температури ФП вихідна–неспівмірна фаза та появу на фазовій *d, T* діаграмі нових СДФ.

4. Досліджено температурні залежності двопроменезаломлення в тонких кристалах $[N(CH_3)_4]_2Zn_{0,58}Cu_{0,42}Cl_4$ в інтервалі товщини $20\times10^{-6} \le d \le 500\times10^{-6}$ м. Виявлено підвищення температур ФП вихідна–неспівмірна T_i і неспівмірна–сегнетоелектрична T_c фаза.

5. Підвищення температур ФП при зменшенні товщини кристала $[N(CH_3)_4]_2Zn_{0,58}Cu_{0,42}Cl_4$ вздовж осі існування спонтанної поляризації, пов’язано з п’єзоелектричного ефекту.

6. Показано, що зниження температури ФП у кристалі $[N(CH_3)_4]_2Zn_{0,58}Cu_{0,42}Cl_4$ при зменшенні його розмірів ($d_c < 100$ мкм) вздовж осі НС модуляції пов’язано з наявність розмірного ефекту.

7. Досліджено зміну температури ФП кристала $[N(CH_3)_4]_2Zn_{0.75}Mn_{0.25}Cl_4$ в залежності від його розміру (3500 мкм–1 мкм). Встановлено, що зменшення розмірів кристалу вздовж осі спонтанної поляризації супроводжується наявністю ряду ефектів: зміщення 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 СДФ; збільшення гістерезису температур ФП при T_c і T_3.

8. Вивчено вплив товщини (d_a, d_b, d_c) кристала $[N(CH_3)_4]_2MnCl_4$ на температурний інтервал існування НС фази. Встановлено, що зменшення розмірів кристала супроводжується розширенням температурного інтервалу існування НС фази, підвищенням температур ФП T_i і T_c і появою на фазовій діаграмі нових СДФ.

9. Встановлено, що параметр анізотропної взаємодії приводить до порушення просторової періодичності з появою амплітудної і частотної модуляції просторових структур.

10. Показано, що збільшення величини параметра анізотропної взаємодії зумовлює перехід системи від синусоїдального до солітонного, та стохастичного режимів НС надструктури, з появою хаотичного напрямку стрибків амплітудної модуляції.

РОЗДІЛ 5

РОЗМІРНІ ЕФЕКТИ В ДІЕЛЕКТРИЧНИХ КРИСТАЛАХ З НЕСПІВМІРНОЮ ФАЗОЮ

В останні роки помітно підвищився інтерес до фізики сегнетоелектриків, зокрема до НС надструктур що виникають в них. Це пов’язано з появою нових напрямків досліджень, викликаних виявленням багатохвильових станів нерозмірної надструктури, а також з успіхами сучасних технологій, що дозволяють створювати об’єкти з наперед заданими властивостями. У той же час НС надструктур в сегнетоелектриках досліджується вже більше 20 років, а фізичні властивості цих матеріалів досить добре вивчені. В оглядах, опублікованих, головним чином, в кінці 80-х початку 90-х років, дуже докладно були описані загальні властивості сегнетоелектриків з НС надструктурою. З тих пір знання про фізику НС надструктур значно поглибилися, а фізика сегнетоелектриків збагатилася новими цікавими спостереженнями. Зокрема, виявлено різноманітні ефекти в кінетиці НС надструктур. Але поряд з цим вивчення розмірних ефектів пов’язаних з НС надструктурою перебуває ще на початковій стадії.

При дослідженні розмірних ефектів в квазіодновимірних провідниках з хвилею зарядової густини (ХЗГ) знайдені значення кореляційних довжин, встановлені механізми релаксації метастабільних станів [119]. Вивчення розмірних ефектів в них стимулювало побудова напівпровідникової моделі квазіодновимірних провідників, показало необхідність опису кінетичних властивостей з допомогою двох потенціалів електрохімічного, який визначає кінетику квазічастинок, і електростатичного, який визначає кінетику ХЗГ. Крім того, завдяки розвитку технології створення структур на основі квазіодновимірних провідників з ХЗГ, в останні роки з’явилася можливість для дослідження кінетики ХЗГ у нанометровому діапазоні.

5.1. Основні властивості сегнетоелектриків з неспівмірною надструктурою

Хвиля НС модуляції з'являється при зниженні температури в результаті ФП вихідна–неспівмірна фаза. При цьому виникає стан, який характеризується періодичною модуляцією положення атомів гратки. За відсутності дефектів та домішок (разі неспівмірності хвильового вектора (тобто за умови виключення існування ДСФ) до кристалічної гратки) фаза φ, амплітуда параметра порядку та енергія НС модуляції не залежать від координат, тобто така структура володіє трансляційною інваріантністю. Завдяки трансляційній інваріантності НС струстура може переміщатися уздовж осі неспівмірності. Взаємодія НС структур з домішками руйнує далекий порядок, порушує трансляційну інваріантність і призводить до появи кінцевої довжини фазової кореляції [119, 120]. Ковзання НС надструктури виникає, лише коли напруженість електричного поля E перевищує деяке значення, яке прийнято називати граничним полем, що спричиняє появу нелінійної провідності.

5.1.1. Пінінг хвилі неспівмірної модуляції

Закріплення НС структури за домішки називається пінінгом. Наслідком пінінга є руйнування далекого порядку НС структури, що приводить до появи кінцевої довжини фазової кореляції [119, 120]. Як правило, розрізняють два випадки піннінга. У разі сильного пінінга НС структури взаємодіє незалежно з кожною домішкою. Граничне поле (виникнення ковзання НС структури, як і ХЗГ) виявляється пропорційним концентрації центрів сильного піннінга. У разі слабкого (колективного) пінінга враховується енергія пружної деформації НС структури. Через наявність домішок НС надструктура деформується так, щоб енергія взаємодії з ними була мінімальною. Це зумовлює виникнення залежності фази НС надструктури від координати, $\varphi(x)$, тобто, виникає координатна залежность величини хвильового вектора неспівмірності $q(x)$.

Для довжини фазової кореляції вздовж ланцюжка атомів, в [121] отримано вираз $L_{\text{II}} = \frac{4\pi K_{\text{II}}^2}{w_i^2 n_i}$, де $K_{||}$ модуль пружності НС уздовж ланцюжків, w_i потенціал взаємодії НС структури з домішками, а n_i концентрація домішок.

Для квазіодномірних провідників з ХЗГ широко використовується метод оцінки кореляційної довжини, запропонований в роботах Фукуями, Лі та Райса [120, 122], який ґрунтується на міркуванні, що деформація ХЗГ призводить до виграшу енергії взаємодії з домішками W_p завдяки деякому програшу в енергії пружної деформації W_{et}.

5.1.2. Пінінг при обліку локальної деформації ХЗГ

Класифікація типів пінніга виявляється багатшою, якщо враховувати як колективний пінінг, так і локальну деформацію ХЗГ [123]. З урахуванням таких локальних спотворень сила піннінга з боку j-й домішки може бути записана у вигляді $F_j = w_i q cos(qr_j+\varphi+\delta\varphi_j)$, де φ - макроскопічна фаза, а $\delta\varphi_j$ - локальне спотворення, $\delta\varphi_j = \varphi_j - \varphi$, де φ_j фаза ХЗГ на j-й домішки. Локальне спотворення, у свою чергу, можна визначити з рівняння $\delta\varphi_j = \frac{\alpha F_j}{w_i q}$ де α - безрозмірна міра локальної деформації ХЗГ. Потенціал піннінга як функція макроскопічної фази ХЗГ при $\alpha < 1$ вже не є синусоїдальним, однак середня величина сили як і раніше дорівнює нулю, що забезпечує легкий пінінг ХЗГ. Значення $\alpha = 1$ є граничним для виникнення сильного пінінга. При великих значеннях виникають гістерезисні залежності потенціалу пінінга від макроскопічної фази і з'являється ненульовий середній внесок з боку центрів піннінга при ковзанні ХЗГ. Граничне поле тепер включає в себе як внесок слабкого піннінга, так і внесок сильного піннінга, приблизно пропорційний концентрації дефектів N. Така модель широко використовується для опису різноманітних явищ, пов'язаних з пінінгом ХЗГ, і добре узгоджується з експериментальними результатами [124, 125, 126].

Характерні довжини фазової кореляції в типових квазіодномірних провідниках з ХЗГ виявляються порядку 1 мкм в напрямку перпендикулярному до

ланцюжків [127], і порядку 10 мкм в паралельному до ланцюжків напрямку [128]. При цьому точність вимірювання кореляційних довжин вздовж ланцюжків методами рентгенографічного аналізу обмежена довжинами порядку 1 мкм. Висновок про існування значно більших довжин фазової кореляції заснований на результатах вивчення стрибкоподібних змін фази ХЗГ методом теплового зонда [128]. Так як при кінцевих температурах бар'єри, пов'язані з пінінгом, можуть долатися завдяки термічним флуктуаціям, то рух ХЗГ можливий і при $E < E_m$. При цьому швидкість руху визначається вже не темпом дисипації енергії, як при ковзанні ХЗГ, а швидкістю подолання енергетичних бар'єрів піннінга. Такий режим руху називається *крип* (creep) або переповзанням ХЗГ.

5.1.3. Дефекти неспівмірної надструктури

Як і в звичайному кристалі, так і в квазіодномірних кристалах з ХЗГ, можливе утворення різноманітних дефектів крайових і гвинтових дислокацій [120, 129], а також точкових дефектів (амплітудних і фазових солітонів) [130]. Ці дефекти відіграють значну роль в кінетиці ХЗГ [130] забезпечуючи, зокрема, проковзування фази ХЗГ (розрив ХЗГ), яке відбувається біля струмових контактів при ковзанні ХЗГ [131, 132], а також релаксацію метастабільних станів ХЗГ, що виникають при зміні температури. Розгляд дефектів ХЗГ з точки зору теорії дислокацій можна знайти в роботі Файнберга і Фріделя [129]. Зазначимо, що залежне від температури екранування деформації ХЗГ обумовлює сильну температурну залежність енергії і розмірів солітонів [133, 134].

5.1.4. Метастабільні стани неспівмірної надструктури

Здатність ХЗГ і НС деформуватися, а також наявність енергетичних бар'єрів як для зміни їх конфігурації (пінінг), так і для зміни середнього значення хвильового вектора (проковзування фази) призводить до виникнення довгоживучих метастабільних станів. Існування таких станів є загальною властивістю, як квазіодномірних провідників з ХЗГ, так і сегнетоелектричних

кристалів з НС структурою [135, 136]. Метастабільні стани виявляються в температурному гістерезисі фізичних величин і призводять до довготривалого збереження поляризації ХЗГ і НС структури після прикладання електричного поля більшого що більше від граничного [137] та за інші подібні впливи.

Слід розрізняти два типи метастабільних станів: метастабільні стани, пов'язані з перерозподілом фази, як ХЗГ, так і НС структури вздовж ланцюжків атомів при збереженні середнього значення хвильового вектора (наприклад, внаслідок прикладання електричного поля), і метастабільні стани, викликані відхиленням середньої величини хвильового вектора від рівноважного (наприклад, із - за зміни температури). Відповідно розрізняються і механізми релаксації метастабільних станів: якщо поздовжній перерозподіл фази НС структури може змінюватися внаслідок крипу, то єдиним механізмом зміни величини середнього значення хвильового вектора НС структури є проковзування фази. Експериментально показано [138, 139], що релаксація поляризації НС структури може відбуватися як за рахунок проковзування фази НС структури [138], так і за рахунок крипу НС структури [139]. У разі релаксації метастабільних станів НС структури, викликаних зміною температури, ситуація виявляється більш складною. Зміна середнього значення хвильового вектора НС структури відбувається внаслідок проковзування фази НС структури. У досить тонких і коротких зразках елементарні акти проковзування фази проявляються у вигляді стрибкоподібних змін опору [140]. Очевидно, однак, що поява нового періоду НС структури або знищення періоду НС структури означає зміну розподілу фази НС структури в об'ємі зразка, тобто проковзування фази НС структури супроводжується *крипом* (переповзанням) НС структури. Такі зміни конфігурації НС структури відбуваються на відстанях порядку 10 мкм [128]. *Apriopi* не ясно, який з цих двох процесів (*крип* або проковзування фази НС структури) визначатиме швидкість релаксації хвильового вектора НС структури. Експеримент [141, 142] показав, що при порівняно високих температурах, швидкість релаксації не залежить від електричного поля, отже, визначається механізмом проковзування

фази НС структури. При більш низьких температурах, коли величина граничного поля починає зростати, прикладене електричне поле впливає на швидкість релаксації, тобто на процесі релаксації починає позначатись пінінг [141, 142].

5.2. Мікрокристали $[N(CH_3)_4]_2Zn_{1-x}Cu_xCl_4$ (x = 0,5, 0,42, 0,25), $[N(CH_3)_4]_2CuCl_4$, $[N(CH_3)_4]_2MnCl_4$ з наноперіодичністю

Кристали вирощували з водного розчину солей $N(CH_3)_4Cl$ і $ZnCl_2$, $CuCl_2$, $MnCl_2$, узятих у стехіометричному співвідношенні на скляній підкладці. За 10–20 хв відбувалася кристалізація кристалів розміром 1–2 мкм (рис. 5.1, вставка *а*). На рис. 5.1, вставка *б*, та рис. 5.2 (3), вставка *а* показано вирощені кристали на скляній підкладці, розглянуті в поляризаційний мікроскоп з двісті кратним збільшенням. Отримані таким способом полікристалічні зразки кристалів $[N(CH_3)_4]_2Zn_{0,75}Cu_{0,25}Cl_4$, $[N(CH_3)_4]_2Zn_{0,58}Cu_{0,42}Cl_4$, $[N(CH_3)_4]_2Zn_{0,5}Cu_{0,5}Cl_4$, $[N(CH_3)_4]_2CuCl_4$, $[N(CH_3)_4]_2MnCl_4$ мали різну орієнтацію монокристалів.

Полікристалічні зразки поміщали між поляризатором і аналізатором, виставленими у схрещене положення. Оскільки монокристали досліджуваного полікристалічного зразка не були зорієнтовані в одному напрямі, то не вдавалось досягти повного погасання світлового променя. У цьому разі знаходили мінімум пропускання цієї системи і виконували температурні вимірювання інтенсивності світла.

Оскільки розміри отриманих монокристалів були близько 1–2 мкм, то спостерігали розсіювання світлового променя під час проходження полікристалічного зразка, який складався з таких монокристалів. Температурна зміна інтенсивності ($I_{зал.}$) світлового променя, який пройшов через цю систему, може бути зумовлена зміною: розсіювання світла, двопроменезаломленням та поворотом оптичної індикатриси. Температурна зміна розсіювання світла на полікристалічному зразку цих кристалів може бути зумовлена зміною лінійних розмірів монокристалів і перебудовою структури в разі ФП.

Максимальне лінійне розширення кристалів $[N(CH_3)_4]_2MeCl_4$ (Me = Zn, Cu, Mn) у досліджуваному діапазоні температур становить $\frac{d(\lambda)}{\lambda} \sim 10^{-4}$ [49], що може спричинити зміну розміру кристалів ~ 0,01 %, яка не приведе до значної зміни розсіювання полікристалічного зразка. Температурна зміна інтенсивності світла ($I_{зал.}$) в нашому випадку може бути зумовлена зміною двопроменезаломлення і поворотом оптичної індикатриси. Зміна двозаломлення в досліджуваних кристалах становить ~ 10×10^{-5} [67], що при розмірі монокристала ~ 1–2 мкм зумовлює зміну кута повороту аналізатора на три градуси зі зміною температури на $\Delta T \approx 50$ K. Оскільки поворот оптичної індикатриси не залежить від товщини кристала, то аномальна поведінка $I_{зал.}$ з температурою буде зумовлена поворотом оптичної індикатриси. Беручи до уваги дані праці [88] в НС фазі, внаслідок існування метастабільних станів треба очікувати поворот оптичної індикатриси.

Згідно з [57], зі зменшенням товщини кристала $[N(CH_3)_4]_2CuCl_4$ 50 мкм < d < 500 мкм відбувається звуження температурного інтервалу існування НС фази і підвищення температур ФП T_i і T_c. При $d \approx 50$ мкм спостерігають вузький температурний інтервал існування, можливо, сегнетоелектричної фази [78]. Подальше зменшення товщини кристала (d < 50 мкм) супроводжується розширенням температурного інтервалу, можливо, НС фази. Температурна залежність $I_{зал.}$ при $d \sim 2$ мкм показана на рис. 5.1. Зі зниженням температури простежено монотонне зростання інтенсивності аж до $T_i \sim 309{,}6$ K, де спостерігають злам на залежності $I_{зал.} \sim f(T)$. В нашому випадку зміна I для цього полікристалічного зразка може бути зумовлена як зміною Δn, так і поворотом оптичної індикатриси. Оскільки температурні зміни Δn за товщини зразка $d \sim 1{,}5$–2,0 мкм є незначними, то аномальна поведінка $I_{зал.}$ зумовлена поворотом оптичної індикатриси. Наприклад, у процесі охолодження для кристала $[N(CH_3)_4]CuCl_4$ зафіксовано аномальну зміну $I_{зал.}$ при $T \sim 301{,}1$ K; 294 K; 285,4 K; 282,9 K; 275,5 K, зумовлену наявністю ФП за цих температур. При $T \sim 257{,}6$ K спостерігають

стрибкоподібне зростання $I_{зал.}$, що свідчить про ФП у сегнетоеластичну фазу. На підставі порівняння отриманих температур ФП із температурами для масивних (d > 1 мм) кристалів можна стверджувати, що зменшення розмірів кристала до розмірів, які є ще більшими за період надструктури, зумовлює підвищення температури ФП вихідна–неспівмірна ($\frac{\Delta T_i}{\Delta d} \approx 6{,}3 \cdot 10^6 \frac{K}{м}$) та появи нових співмірних фаз, можливо сегнетоеластичних. Отже, за умови, коли розміри кристала стають співмірними з періодом надструктури, відбувається підвищення температури ФП вихідна–неспівмірна фаза. У процесі охолодження та нагрівання спостерігають підвищення температури ФП при T_i та розширення температурного інтервалу існування, можливо НС фази. Це припущення ґрунтується на результаті праці [57], згідно з якою зменшення товщини (d < 50 мкм) зразка кристала $[N(CH_3)_4]_2CuCl_4$ в напрямі осі модуляції спричиняє розширення температурного інтервалу існування НС фази.

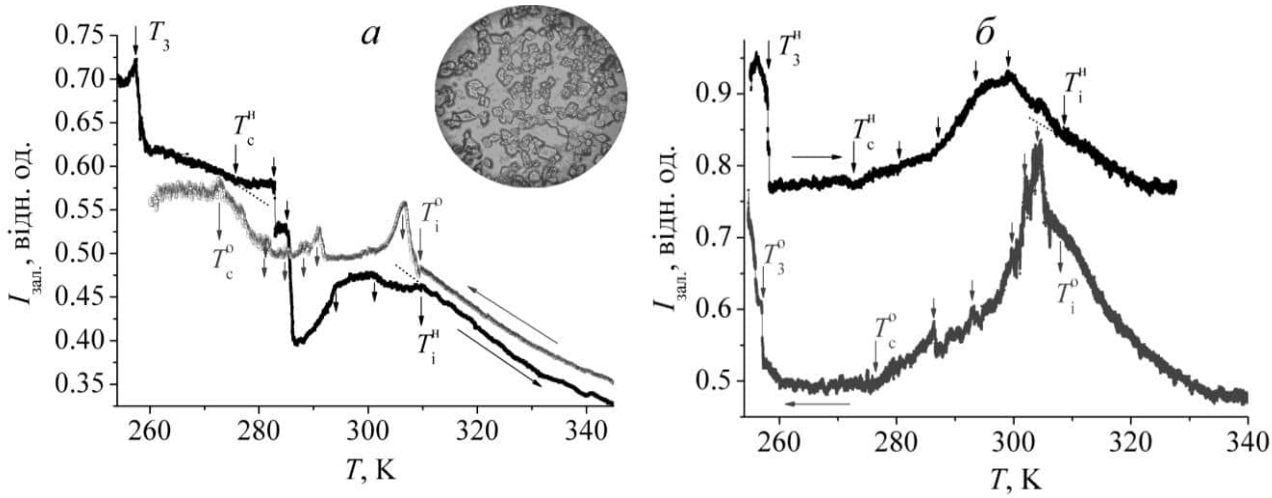


Рис. 5.1. Температурна залежність інтенсивності світлового променя, що пройшов крізь систему поляризатор–кристал–аналізатор, встановлених у положення загасання для полікристалічного зразка кристала $[N(CH_3)_4]_2CuCl_4$ за товщини монокристалів ~ 2 мкм: *а* – свіжовирощених кристалів; *б* – відпалених у вихідній фазі при T = 340 K протягом 5 год. Вставка – фотографія за двісті кратного збільшення полікристалічного зразка кристала $[N(CH_3)_4]_2CuCl_4$ [143]

Спостережувані аномальні зміни на залежності $I_{зал.} \sim f(T)$ (див. рис. 5.1) в температурному інтервалі $T_c - T_i$ можна обґрунтувати існуванням СДФ, для яких характерна локалізація хвильового вектора надструктури на співмірному значенні вищого порядку. Як зазначено в праці [57], фазові *p, T*- і *d, T*-діаграми стану кристала $[N(CH_3)_4]_2CuCl_4$ подібні. З подібності фазових діаграм випливає, що за ширини температурного інтервалу існування НС фази $T_i - T_c \approx 35$ K у НС фазі існують дві-три СДФ (див. рис. 5.2). Розглядаючи фазову *p, T*-діаграму [144] (див. рис. 5.2), СДФ (позначені стрілками на рис. 5.1, *а*) можна пов'язати зі значенням хвильових векторів $\boldsymbol{q}$ = 2/5 і $\boldsymbol{q}$ = 3/8.

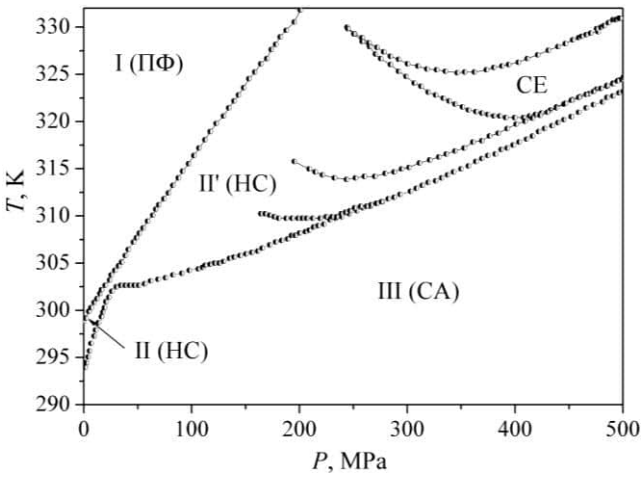


Рис. 5.2. Фазова *p,T*-діаграма стану кристала $[N(CH_3)_4]_2CuCl_4$ [144].

Спостережувані аномальні зміни $I_{зал.}$ у разі переходу між СДФ, на нашу думку, пов'язані з перебудовою структури. Привертає увагу те, що температурний інтервал існування довгоперіодичних фаз в околі ФП T_c є меншим, ніж в середині (по температурі) існування НС фази та біля T_i.

Зміщення температур ФП у загальному випадку може бути зумовлене розмірним ефектом та наявністю деформації викликаної невідповідністю КЛР кристалу та підкладки. Оскільки отримані нами полікристалічні зразки кристала $[N(CH_3)_4]_2CuCl_4$ складаються з монокристалів, які були синтезовані на скляній підкладці, то в них виникали напруження обумовлені невідповідністю КЛР кристалів та підкладки. На вставці *а*, рис. 5.1, показано полікристалічний зразок

кристала $[N(CH_3)_4]_2CuCl_4$. Як бачимо з рис. 5.1, монокристали мають різну орієнтацію, і простежується зрощення декількох монокристалів. Для експериментальних досліджень вибирали ті ділянки полікристалічного зразка, які складалися з окремих монокристалів. Зародками для росту монокристалів $[N(CH_3)_4]_2CuCl_4$ можуть слугувати неоднорідності підкладки, а також наявні на поверхні підкладки і в розчині чужорідні елементи.

Відпалювання полікристалічного зразка кристала $[N(CH_3)_4]_2CuCl_4$ у вихідній фазі при 340 K протягом 5 год зумовило збільшення пропускання світла та зміну характеру поведінки $k \sim f(T)$ в температурному інтервалі існування НС фази (див. рис. 5.1, *б*). Зазначимо, що температури ФП T_i і T_c залишилися незмінними (до відпалу T_i = 309,6 K, T_c = 272,6 K, після відпалу T_i = 308,4 K, T_c = 276 K у процесі охолодження). Отримані результати засвідчують, що підвищення ФП переходів при T_i = 297 K і T_c = 291 K унаслідок зменшення розмірів кристала $[N(CH_3)_4]_2CuCl_4$ ($\Delta T_i \approx 12$ K і $\Delta T_c \approx -17$ K) пов'язане з виникненням механічних напружень. Відпалювання кристала у вихідній фазі призвело до зміни характеру поведінки $k \sim f(T)$ у разі переходу між метастабільними станами, зумовлені зняттям напружень у кристалі.

Для визначення внеску домішок і дефектів зі зменшенням розмірів кристалів досліджено вплив домішок типу заміщення на температурну поведінку $I_{зал.}$ полікристалічного зразка. Відомо [145], що домішки типу "заміщення" змінюють пружні властивості кристалів і зумовлюють зміщення температур ФП. Оскільки йон Zn^{2+} має менший іонний радіус ніж Cu^{2+}, то це заміщення повинно супроводжуватись збільшенням гістерезису температур ФП, а також глобального температурного гістерезису та збільшенням спостережуваних ефектів у НС фазі [146]. На рис.5.3 показано температурну залежність $I_{зал.}$ для кристалів $[N(CH_3)_4]_2Zn_{0.5}Cu_{0.5}Cl_4$ (*а*); $[N(CH_3)_4]_2Zn_{0.58}Cu_{0.42}Cl_4$ (*б*); $[N(CH_3)_4]_2Zn_{0.75}Cu_{0.25}Cl_4$ (*в*), з якої випливає, що збільшення кількості йонів Zn^{2+} у кристалі зумовлює підвищення температури ФП T_i.

Згідно з рис. 5.3, *а*, заміщення йонів Cu^{2+} на Zn^{2+} зумовлює збільшення аномальної поведінки $I_{зал.}$ в температурному інтервалі існування НС фази. Подальше збільшення числа йонів Zn^{2+} у кристалі $[N(CH_3)_4]_2CuCl_4$ супроводжується зростанням аномальної поведінки значення $I_{зал.}$ в НС фазі та розширенням температурного інтервалу його існування: $T_1^o - T_2^o \approx 4K$ - для кристала $[N(CH_3)_4]_2Zn_{0.5}Cu_{0.5}Cl_4$; $T_1^o - T_2^o \approx 17K$ - для кристала $[N(CH_3)_4]_2Zn_{0.58}Cu_{0.42}Cl_4$). Температурна поведінка інтенсивності ($I_{зал.}$) світлового променя, який пройшов крізь полікристалічний зразок кристала $[N(CH_3)_4]_2Zn_{0.58}Cu_{0.42}Cl_4$, встановленого між поляризатором і аналізатором на повне загасання, показана на рис. 5.3, *б*. Температурну залежність $I_{зал.}$ характеризує різна поведінка $I_{зал.} \sim f(T)$ в процесі охолодження і нагрівання, а також зростання $I_{зал.}$ в разі переходу в температурний інтервал існування сегнетоеластичної фази $T < T_3 \approx 270$ K. Передусім ця відмінність зумовлена наявністю аномального збільшення $I_{зал.}$ в різних температурних інтервалах (у разі охолодження 296,7 – 309,2 K, у разі нагрівання 291,2 – 318,7 K). Спостережувана відмінність температурної поведінки $I_{зал.}$ добре узгоджується з температурною поведінкою залишкової інтенсивності для монокристалів при $d < 100$ мкм [147]. Тобто зменшення розмірів кристала $[N(CH_3)_4]_2Zn_{0,58}Cu_{0,42}Cl_4$ до $d = 1–2$ мкм супроводжується розширенням температурного інтервалу сегнетоеластичної та сегнетоелектричної фаз [148] (див. рис. 5.3).

Спостережувана відмінність у температурній залежності $I_{зал.}$ у нагріві від охолодження може свідчити про залежність фазової діаграми кристала від процесу зародження та анігіляції солітонів. У праці [99] зазначено про важливу роль зародків НС надструктури в разі ФП неспівмірна–співмірна фаза. Дослідження процесів зародження й анігіляції солітонів за допомогою електронного мікроскопа в кристалі Rb_2ZnCl_4 [100] свідчать про вплив товщини кристала на еволюцію солітонної системи. За умови, коли період надструктури є порядку товщини кристала, у ньому виникає рушійна сила, яка приводить до виклинювання

солітонів, а також відбувається збільшення енергії активації, необхідної для виникнення зародків нових солітонів [100].

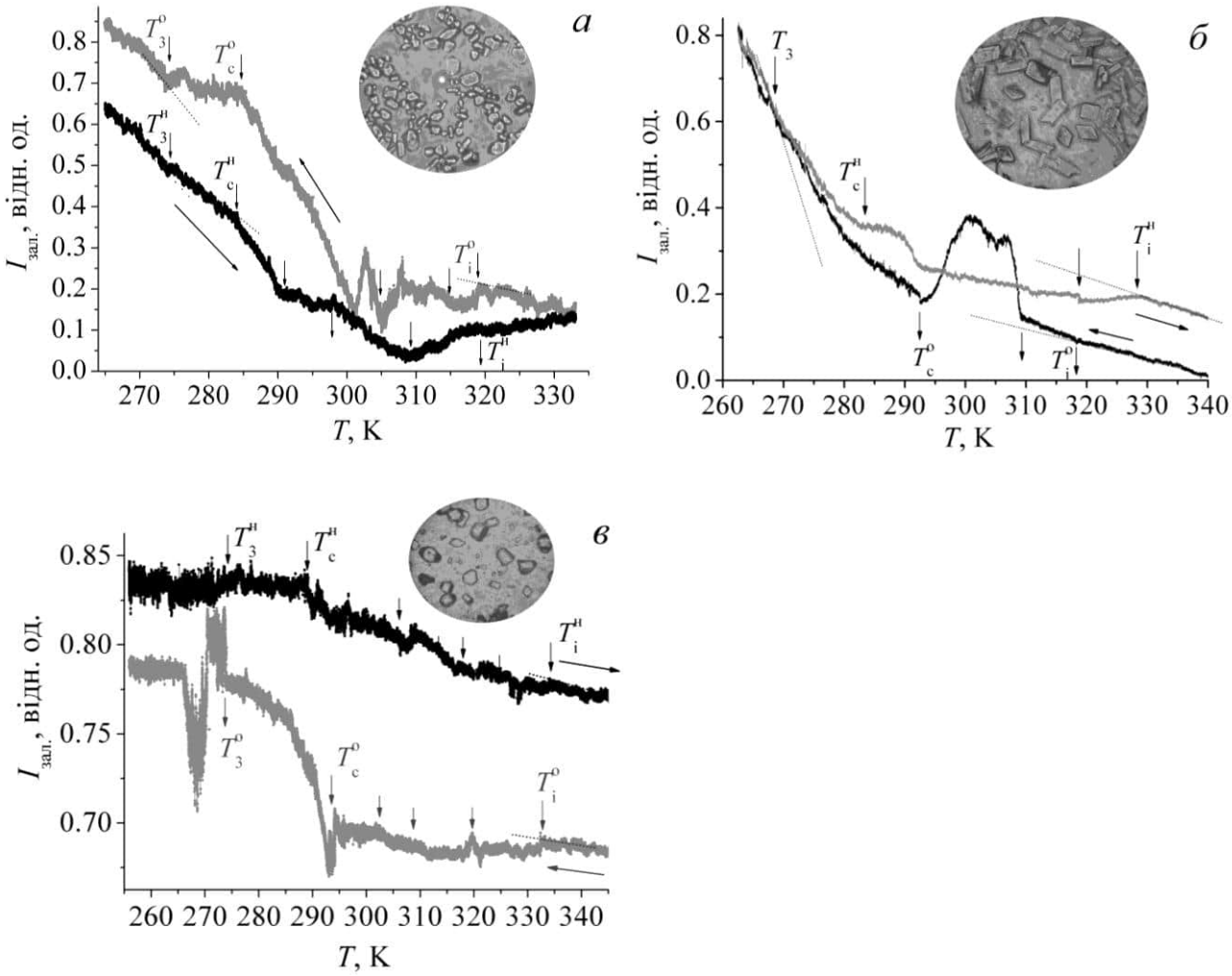


Рис. 5.3. Температурна залежність інтенсивності світлового променя, що пройшов крізь систему поляризатор–кристал–аналізатор, встановлених у положення загасання для полікристалічного зразка кристала $[N(CH_3)_4]_2Zn_{0,5}Cu_{0,5}Cl_4$ (*а*), $[N(CH_3)_4]_2Zn_{0,58}Cu_{0,42}Cl_4$ (*б*), $[N(CH_3)_4]_2Zn_{0,75}Cu_{0,25}Cl_4$ (*в*) за товщини монокристалів ~ 2 мкм. На вставках фотографії за восьмиразового збільшення полікристалічних зразків відповідних кристалів [143].

З огляду на результати праці [147] для кристала $[N(CH_3)_4]_2Zn_{0.58}Cu_{0.42}Cl_4$, а також на те, що аномальне зростання $I_{зал.}$ може бути зумовлене повертанням оптичної індикатриси, ми схильні припустити, що фазу (в околі T_1^o і T_2^o), яка

виникає, характеризує хвильовий вектор $\boldsymbol{q}$ = 5/12, а спонтанна деформація U_{yz} перетворюється згідно з B_{3g} (yz) [149]. Подальша заміна Cu^{2+} на Zn^{2+} супроводжується підвищенням температури ФП T_i ($T_i \approx 332$ K) та розширенням температурного інтервалу існування сегнетоелектричної фази. Згідно з рис. 5.3, *в*, у процесі охолодження аномальне зростання $I_{зал.}$ в сегнетоелектричній фазі, а також і у разі фазових переходів при T_c і T_3 свідчить про повертання оптичної індикатриси в сегнетоелектричній та сегнетоеластичній фазах.

На відміну від кристалів $[N(CH_3)_4]_2CuCl_4$ і $[N(CH_3)_4]_2ZnCl_4$, кристали $[N(CH_3)_4]_2MnCl_4$ мають значно більше значення хвильового вектора неспівмірності $k_i = \left(\frac{1}{2} - \delta\right)a^*$. Фотографія монокристалів полікристалічного зразка кристала $[N(CH_3)_4]_2MnCl_4$, результати дослідження температурної залежністі $I_{зал.}$ показані на рис. 5.4. Температурна залежність $I_{зал.}$ має злам при T_i = 330 K та різку зміну при T = 325,2 K, 319,9 K, 317,5 K і T_c = 314,6 K, що можна віднести до ФП.

Температурний інтервал аномальних змін залежності $I_{зал.} \sim f(T)$ становить $T_c - T_i$ = 15 K. У табл. 5.1 наведено температури ФП у досліджуваних кристалах.

Таблиця 5.1

Температури ФП і температурні інтервали існування НС фази

Кристали	T_i, K	T_c, K	T_1, K	T_2, K	T_3, K	$T_i - T_c$, K ($d_{a,b,c}$ < 10 мкм)	$T_i - T_c$, K ($d_{a,b,c}$ > 1 мм)
$[N(CH_3)_4]_2CuCl_4$	309	273			257	36	6
$[N(CH_3)_4]_2Zn_{0,5}Cu_{0,5}Cl_4$	317	285	302	305	273	32	
$[N(CH_3)_4]_2Zn_{0,58}Cu_{0,42}Cl_4$	328	293	301	307	270	35	
$[N(CH_3)_4]_2Zn_{0,75}Cu_{0,25}Cl_4$	332	290			273	42	16
$[N(CH_3)_4]_2MnCl_4$	330	320			315	15	0,6

На підставі порівняння значень температур ФП вихідна–неспівмірна фази зі значенням його для монокристалів у разі лінійних розмірів $d_{a,b,c}$ > 1 мм (T_i ~ 297 K) можна стверджувати, що як гідростатичний тиск так і зменшення об'єму кристала зумовлює підвищення температур ФП. Зіставлення значення T_i із даними щодо дослідження *p*, *T*-діаграм цих кристалів [150] засвідчує, що зміна об'єму кристала зумовлює більшу зміну температури ФП при T_i. Згідно з табл.5.1, зміна об'єму кристала зумовлює розширення температурного інтервалу існування НС фази. У ході розгляду фазової *p*, *T*-діаграми кристала $[N(CH_3)_4]_2MnCl_4$ [61] (рис. 5.5), з'ясовано, що за ширини НС фази ΔT ~ 15 K у кристалі $[N(CH_3)_4]_2MnCl_4$ при $d_{a,b,c}$ < 5 мкм відбувається ФП у НС фазу, для якої характерне існування СДФ зі значенням $\boldsymbol{q}$ = 3/7 і $\boldsymbol{q}$ = 8/19.

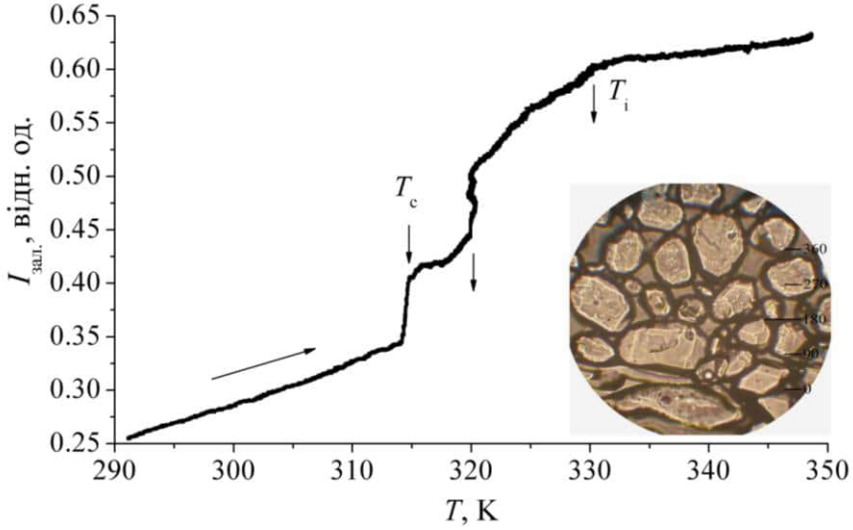


Рис. 5.4 Температурна залежність інтенсивності світлового променя, що пройшов крізь систему поляризатор–кристал–аналізатор, встановлених у положення загасання для полікристалічного зразка кристала $[N(CH_3)_4]_2MnCl_4$ за товщини монокристалів ~ 2 мкм. На вставці фотографія за восьмиразового збільшення полікристалічного зразка кристала $[N(CH_3)_4]_2MnCl_4$ [142]

Подальше зниження температури супроводжується ФП у співмірну фазу зі значенням $\boldsymbol{q}$ = 1/3. Беручи до уваги залежність $I_{зал.}$ ~ $f(T)$ (див. рис. 5.4), а саме: температурний інтервал існування НС фази (ΔT ~ 15 K), наявність ФП з різкою

зміною $I_{зал.}$ та температурний інтервал існування між ними ($T_c - T_3 \sim 5$ K), можна припустити, що зміна об'єму кристала $[N(CH_3)_4]_2MnCl_4$ зумовила появу на фазовій V, T – діаграмі стану кристала нових СДФ. Розглядаючи мішані кристали $[N(CH_3)_4]_2Zn_{1-x}CuCl_4$, де $x = 0{,}5$; $0{,}42$; $0{,}25$, можна припустити, що внаслідок заміни йона Cu^{2+} на йон Zn^{2+} відбувається розширення температурного інтервалу існування НС фази [143], а зменшення їхнього об'єму продовжує розширення цього інтервалу (див. табл. 5.1). Про це, зокрема, свідчать результати існування СДФ зі значенням $q = \frac{5}{12}c^*$ та зсув її температурного інтервалу існування в середину НС фази. Відомо [151], що домішки типу "заміщення" зумовлюють зміну енергії активації водню в $[N(CH_3)_4]^-$, збільшуючи ступінь деформації органічного комплексу. Отже, на відміну від гідростатичного тиску, зменшення об'єму кристала супроводжується розширенням температурного існування НС фази. Розширення температурного інтервалу існування НС фази під впливом гідростатичного тиску спостерігали і в кристалах $[N(CH_3)_4]_2CuCl_4$ [144].

У праці [152] наведено фазову d, T – діаграму, яка в якісній формі відображає p, T-діаграму цього кристала. З цієї d, T-діаграми випливає, що при $d < 50$ мкм простежується розширення температурного інтервалу існування НС фази. При $d \approx 2$ мкм температурний інтервал НС фази становить ~ 36 K (див. табл. 5.1). На рис. 5.2 показано p, T-діаграму стану кристала $[N(CH_3)_4]_2CuCl_4$, отриману в праці [144], з якої випливає, що цей температурний інтервал існування відповідає гідростатичному тиску $P \approx 230$ МПа. Розглянемо, як зменшення розмірів кристала впливає на довжину хвилі надструктури.

Відомо [69], що довжина хвилі надструктури визначена виразом $L_i \approx \frac{2\pi}{k_i - k_0} = \frac{2\pi}{\delta c^*}$, і для більшості кристалів з НС фазою є близько 100 елементарних комірок.

У табл.5.2 наведено значення довжини хвилі модуляції для кристалів $[N(CH_3)_4]_2MeCl_4$ (Me = Zn, Mn, Cu) при T_i, з якої випливає, що чим більше

значення $k_i - k_0$, тим менше значення довжини хвилі надструктури. Зменшення розмірів зразка, згідно з наведеними вище результатами, супроводжується розширенням температурного інтервалу існування НС фази, а отже, збільшенням $k_i - k_0$, що супроводжується зменшенням довжини хвилі НС модуляцій.

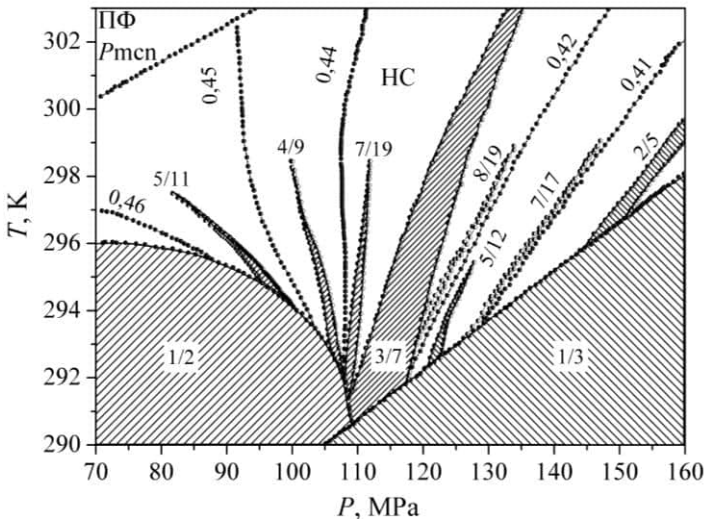


Рис. 5.5. Фазова *p, T*-діаграма стану кристалів $[N(CH_3)_4]_2MnCl_4$ [149].

Таблиця 5.2

Період НС надструктури в околі ФП неспівмірна – вихідна фаза.

Кристали	k_i, Å	L_i при T_i
$[N(CH_3)_4]_2ZnCl_4$	$k_i = \left(\frac{2}{5} + \delta\right)c^*$	≈ 533
$[N(CH_3)_4]_2CuCl_4$	$k_i = \left(\frac{1}{3} - \delta\right)c^*$	≈ 1617
$[N(CH_3)_4]_2MnCl_4$	$k_i = \left(\frac{1}{2} - \delta\right)a^*$	≈ 820

Відомо [82], що збільшення напруженості електричного поля, прикладеного до кристала, зумовлює збільшення величини хвильового вектора (***q***) НС надструктури, його описують виразом $q = q_0(1 - \frac{E^2}{E_L})^2$, де $q_0 = q(E = 0) = \frac{\delta}{k}$, $E_L = \frac{8}{\pi^2} E_1$, E_1 –поле, що визначене спонтанною поляризацією нижче ФП T_c.

Залежність температурного інтервалу НС фази від q описують виразом $T_{\mathrm{i}} - T_{\mathrm{c}} = \frac{T_{\mathrm{i}}^{0} - T_{0}}{1-\eta}\left(1-\sqrt{\frac{1-\sqrt{\frac{q}{q_0}}}{E_{\mathrm{L}}}}\right)^2$ [82], тобто зі збільшенням q відбувається розширення температурного інтервалу існування НС фази. Отже, зменшення розмірів кристала супроводжується збільшення величини напружень, що виникають в результаті невідповідності КЛР кристалу і підкладки, зумовлюючи розширення температурного інтервалу існування НС фази і зменшення довжини хвилі модуляції.

Зародками для утворення НС фази з малою довжиною хвилі модуляції можуть слугувати локальні просторові області скорельованого руху Т-груп у вихідній фазі цих кристалів [88] і зростає зі збільшенням дефектності зразка. Відомо [92], що зі зменшенням об’єму кристала зростає деформація кристалів, що, можливо, виявляється у зміні деформації органічних комплексів кристалів $[N(CH_3)_4]_2MeCl_4$ і може бути однією з причин зміни температурного інтервалу існування НС фази на фазовій *V*, *T*-діаграмі цих кристалів. Це припущення ґрунтується на результатах праці [28], у якій зазначено, що поява НС модуляції в кристалах $[N(CH_3)_4]_2MeCl_4$ зумовлена різною деформацією органічних комплексів $[N(CH_3)_4]^-$ (деформація йона $[N(CH_3)_4]^- – A^{I}$ є більша що до йона $[N(CH_3)_4]^- – A^{II}$, позначення йонів 1 і 2 те саме, що і для A^{I} і A^{II} у $A^{I}A^{II}MeCl_4$ [51]).

5.3. Залежність амплітуди параметра порядку від товщини кристала $[N(CH_3)_4]_2Zn_{0,58}Cu_{0,42}Cl_4$

Досить складним є питання про залежність амплітуди параметра порядку НС надструктури від розмірів кристалу. Неодноразово це питання піднімалось при розгляді розмірних ефектів у квазіодномірних провідниках з ХЗГ, зокрема про походження розмиття ФП і вольт-амперних характеристик в тонких зразках квазіодновимірних провідників. Насамперед, вказані ефекти не можуть бути пов’язані ні з обмеженням фононного спектру, ні зі змінами електронного спектра

через розмірне квантування, так як характерні енергії розмірного квантування при поперечних розмірах зразків ~ 100 нм набагато менше температури пайерлсовского переходу [153]. Найбільш ймовірно, що обидва явища пов’язані із зростанням флуктуацій і зменшенням енергії піннінга при зменшені розмірів зразків. У роботах [126, 154], присвячених вивченню властивостей тонких зразків $NbSe_3$, зростання флуктуацій зв’язується із зменшенням енергії пінінгу ХЗГ, що припадає на об’єм фазової кореляції ХЗГ, до настільки малої величини, що стають можливими ефекти термічної активації ХЗГ, що призводять до активованого *крипу* ХЗГ [154] або до “броунівського руху” ХЗГ в періодичному потенціалі пінінга [126]. Фактично, мова йде про фазові флуктуації нерозривної ХЗГ.

Цей ефект (розмиття ФП) може бути пов’язаний [155] з флуктуаціями амплітуди ХЗГ, тобто зі спонтанним проковзуванням фази ХЗГ поблизу пайерлсовского переходу. При вивченні петлі гістерезису температурної залежності провідності в об’ємних зразках TaS_3 виявлено зникнення метастабільних станів поблизу ФП, тобто зникнення енергетичного бар’єру для спонтанного проковзування фази ХЗГ [156].

У рамках таких уявлень зміна форми переходу і його зсув у бік низьких температур в тонких зразках обумовлено підвищенням інтенсивності проковзування фази. Про інтенсифікацію процесу проковзування фази ХЗГ в тонких зразках свідчать: звуження петлі гістерезису опору [140], поява спонтанних флуктуацій опору [141, 157] і зростання швидкості релаксації метастабільних станів [142]. Можна вказати дві причини, що призводять до зростання флуктуацій. По-перше, в тонких зразках із зменшенням поперечних розмірів зменшується кореляційний довжина, а значить, збільшується неоднорідна деформація ХЗГ. З іншого боку, у зразку скінченних розмірів полегшується зародження дислокацій через зменшення вільної енергії, що припадає на одиницю довжини дислокаційної лінії [153]. На надзвичайно сильні флуктуації натягу ХЗГ, які можуть призводити до придушення параметра порядку поблизу пайерлсовского переходу, вказують також і недавні на мікроскопічному рівні розрахунки [158]. Однак поки не існує

теорії, що дозволяє передбачити форму резистивного пайерлсовского переходу і її еволюцію при зміні поперечних розмірів зразків. Постає закономірне питання, про товщинну область існування розмірних ефектів. Так у сполуці TaS_3 кореляційні довжини можна оцінити по характерному поперечному перерізу виникнення розмірних ефектів $L\perp \sim 1$ мкм [140], а також за характерною довжині зміни конфігурації ХЗГ при релаксації метастабільних станів $L_{||} \sim 10$ мкм [128]. Прямі вимірювання кореляційних довжин, що проводилися для NbS_3 методами рентгеноструктурного аналізу [127], дали значення $L_{||}$ - 0,9 мкм, $L\perp$ - 0,1 мкм для “брудних” зразків $L_{||} > 2{,}5$ мкм, $L\perp > 1{,}9$ мкм для чистих (де $L_{||}$ і $L\perp$ довжини фазової кореляції для напрямків вдовж і впоперек напрямку існування модуляції відповідно).

Отже при зміні товщини кристала вздовж напрямку існування НС модуляції слід очікувати зміну не тільки фази параметра порядку, але і амплітуди.

Роглянемо експериментальне дослідження впливу розміру зразка та граничних умов на амплітуду параметра порядку в НС фазі для кристалів з НС надструктурою.

Досліджено вплив зміни товщини кристала $[N(CH_3)_4]_2Zn_{0,58}Cu_{0,42}Cl_4$ вздовж осі НС модуляції – $\boldsymbol{c}$, і вісі спонтанної поляризації – $\boldsymbol{a}$, на температурну поведінку двопроменезаломлення $\delta(\Delta n)$ [159]. Відомо, що $\delta(\Delta n)$ існує вже у вихідній симетричній фазі, причому, його величина лінійно пов’язана з інваріантами (відносно перетворень симетрії цієї фази) та комбінаціями компонент параметра порядку в співмірних фазах. Природно, найбільшу роль відіграють інваріанти нижчих порядків. Так, аномалії $\delta(\Delta n)$ в кристалах з НС фазами визначаються лінійною залежністю $\delta(\Delta n)$ від квадрата амплітуди модуляції (скалярного квадрата параметра порядку, що відповідає переходу вихідна–неспівмірна фаза). Поблизу точки ФП вихідна–неспівмірна фаза, структура НС фази є близька до синусоїдальної. Спотворення структури, зумовлені скінченністю розмірів зразка, поширюються на весь кристал, оскільки можна вважати, що, ідеальний (без дефектів в об’ємі) кристал не має жорсткості по відношенню до спотворень, які

відповідають зміні фази параметра порядку (в реальній ситуації виникають питання, пов'язані з піннінгом фази хвилі модуляції на дефектах). Проте спотворення амплітуди параметра порядку, з якими пов'язані аномалії двозаломлення, мають цілком певний кінцевий радіус кореляції (не перевищує кілька постійних решітки). Поблизу переходу неспівмірна–співмірна фаза модуляція структури може розглядатися як гратка солітонів (доменних стінок). При цьому середній по об'єму квадрат амплітуди модуляції, а значить і величина $\delta(\Delta n)$, істотно залежить і від густини солітонів. Густина солітонів залежить від дефектності зразка. При зміні товщини кристала уздовж осі НС модуляції, як зазначалося в роботі [135], граничні умови змінюють просторову модуляцію амплітуди параметра порядку, що можливо позначиться і на величині $\delta(\Delta n)$.

В якості досліджуваних об'єктів вибрані кристали $[N(CH_3)_4]_2Zn_{0,58}Cu_{0,42}Cl_4$, оскільки заміщення іона Zn на Cu зумовлює пригнічення сегнетоелектричності в кристалі $[N(CH_3)_4]_2ZnCl_4$. У кристалі $[N(CH_3)_4]_2ZnCl_4$, період НС модуляції $L_i = 2\pi/k_i \approx c/0{,}023 \approx 43{,}5c \approx 533$ Å, при $T_i \approx 296{,}6$ K. Як відомо, в тонкоплівковому неспівмірному сегнетоелектрику проблема ФП в співмірну фазу зводиться до граничної задачі, яка з математичної точки зору аналогічна проблемі сегнетоелектричного ФП в тонкій плівці. Беручи це до уваги, вплив граничних умов на температуру ФП можна очікувати при $d = \sqrt{\dfrac{10\lambda_k}{4\alpha_T(T_i - T_i^*)}} <\sim 75$ мкм (де λ_k – кореляційний параметр, $\alpha_T \approx 10^{-6}$ K^{-1}; T_i – температура ФП в об'ємному матеріалі ($T_i \approx 296$ K), T_i^* – температура ФП в тонкошаровому матеріалі (в розрахунках використовувалися: $T_i^* = 295$ K, $\lambda_k = 10^{-8}$ мкм^2).

На рис. 4.9 параграфа 4.3 наведена температурна залежність $\delta(\Delta n_a)$ для кристала $[N(CH_3)_4]_2Zn_{0,58}Cu_{0,42}Cl_4$ при різних значеннях товщини d_a зразка (інші розміри d_b, d_c, залишалися постійними і рівними ~ 4 ÷ 5 мм). Для $d_a \approx 1500$ мкм із залежностей $\delta(\Delta n_a) \sim f(T)$, отриманих в процесі нагрівання, визначені відповідні температури ФП: $T_i = 296{,}6$ K; $T_c = 277{,}3$ K; $T_3 = 274{,}6$ K. Зі зменшенням розмірів зразка ($d_a \leq 500$ мкм) температура ФП неспівмірна–співмірна сегнетоелектрична

фаза підвищується зі швидкістю $dT_c/d(d_a) \approx 0{,}033$ К/мкм. При зменшенні товщини зразка відбувається збільшення температурного інтервалу існування сегнетоелектричної фази зі швидкістю $dT/d(d_a) \approx 0{,}042$ К/мкм. При $d_a = 33$ мкм температурний інтервал існування сегнетоелектричної фази склав ~ 19,54 К. Тобто, при зменшенні товщини зразка d_a ($d_a < 500$ мкм) кристала спостерігається звуження температурного інтервалу існування НС фази за рахунок зсуву температури ФП T_c в бік вищих температур.

Розглянемо вплив зміни товщини d_c вздовж осі НС модуляції кристала $[N(CH_3)_4]_2Zn_{0,58}Cu_{0,42}Cl_4$ на температури ФП. На рис. 4.12 приведена температурна залежність $\delta(\Delta n_c)$ для кристала $[N(CH_3)_4]_2Zn_{0,58}Cu_{0,42}Cl_4$ при різних значеннях товщини d_c зразка. При зменшенні товщини зразка ($d_c < 400$ мкм) спочатку спостерігається підвищення температур ФП T_c і T_3, причому залежності $T_3 \sim f(d)$, $T_c \sim f(d)$ є нелінійними. Відносно ФП при T_i, то при зменшенні товщини (d_c) кристала аж до $d_c \approx 80$ мкм зміна величини T_i знаходиться в межах точності вимірювань температури. Підвищення температур ФП T_c і T_3 внаслідок зміни товщини d_c, як і при зміні товщини кристала уздовж осі спонтанної поляризації, обумовлено деформацією невідповідності (різницею КЛР кристала і клею). Подальше зменшення товщини $d_c < 80$ мкм кристала супроводжується зниженням температур ФП.

Спостережуване пониження температур ФП внаслідок зменшення товщини кристала уздовж осі НС модуляції, можливо пов’язано з розмірним ефектом.

Зменшення товщини кристала вздовж напрямку існування НС модуляції, а відтак спотворення фази НС модуляції порушує дальній порядок НС надструктури, який приводить до появи кінцевої довжини фазової кореляції. Це в свою чергу зумовить зміну амплітуди параметра порядку НС структури [153]. Згідно роботи [20], зміна амплітуди параметра порядку НС в наслідок існування розмірного ефекту зумовлює зменшення величини параметра порядку в середині зразка, порівняно з об’ємним зразком. Таким чином, наявність розмірного ефекту

в мікророзмірному кристалі має призводити до зменшення величини амплітуди параметра порядку в НС фазі кристала.

Оскільки в першому наближенні приріст двозаломлення ($\Delta(\delta(\Delta n_c))$) в НС фазі пропорційний квадрату амплітуди параметра порядку, то на рис. 5.6 наведена залежність цього приросту від температури в НС фазі при різних значеннях товщини монозразка вздовж осі НС модуляції. Спочатку зі зменшенням d_c спостерігається збільшення величини $\Delta(\delta(\Delta n_c))$, але потім відбувається її зменшення. Отже, поведінка амплітуди параметра порядку при додатних значеннях параметра довжини екстраполяції δ аналогічна поведінці спонтанної поляризації в сегнетоелектричних тонких плівках, а саме амплітуда параметра порядку зменшується при наближенні до поверхні зразка, а її величина в середині мікрокристала менша, ніж у відповідному об'ємному зразку.

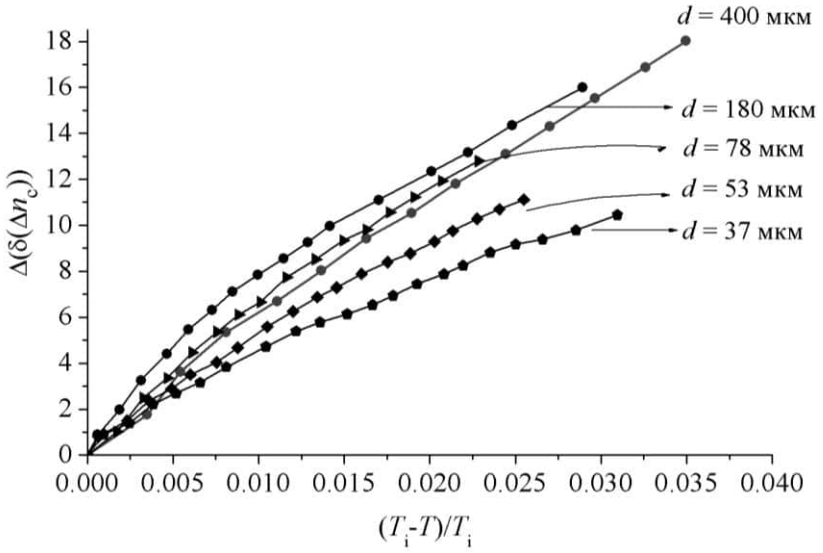


Рис. 5.6. Залежність приросту оптичного двопроменезаломлення $\Delta(\delta(\Delta n_c))$ від температури $(T_i - T)/T_i$ при різних значеннях товщини монокристала $[N(CH_3)_4]_2Zn_{0,58}Cu_{0,42}Cl_4$ в НС фазі [159].

Таким чином, при зменшенні товщини зразка кристала уздовж осі НС модуляції може відбувається не тільки зміна періоду НС модуляції, але і величини амплітуди параметра порядку [160].

5.4. Температурний гістерезис в мікрокристалах $[N(CH_3)_4]_2Zn_{0.75}Mn_{0.25}Cl_4$

Відомо, що у НС фазі діелектричних кристалів в солітонному режимі НС надструктури спостерігається існування глобального температурного гістерезису фізичних величин [67]. Природу його пов'язують із пінінгом НС структури на домішках і дефектах кристала [66]. Пінінг НС структури на дефектах і домішках супроводжується локалізацією хвильового вектора неспівмірності на співмірному значенні вищого порядку [161], що приводить до виникнення СДФ. Перехід від однієї СДФ до наступної супроводжується появою сходинчатоподібною залежністю фізичних величин від зовнішнього впливу (температури, напруженості електричного і механічного полів, тощо). При збільшенні концентрації дефектів та домішок спостерігається розширення температурного інтервалу існування СДФ. В перше такі ефекти були виявлені у квазіодномірних провідниках з ХЗГ.

У перших дослідах, що проводилися на тонких зразках TaS_3 [121], були виявлені стрибкоподібні температурні залежності лінійної провідності. Найбільш важливою і якісно новою особливістю цієї температурної залежності є виникнення на ній ступінчастою структури. Ця залежність має гістерезисний вигляд і складається з коротких прямолінійних ділянок, для яких енергія активації приблизно в 4 рази менша, ніж енергія активації провідності у зразках звичайних розмірів. Перехід між ділянками носить стрибкоподібний характер. Типовий масштаб відносної зміни опору становить 1-10%, а відстань між стрибками залежить від температури і довжини зразка: при збільшенні як температури, так і довжини зразка зменшуються температурні інтервали між стрибками. Скачки завжди спрямовані до центру петлі гістерезису. Рух між сусідніми стрибками є зворотнім і не носить гистерезисного характеру. У випадку тонких зразків спостерігається звуження петлі гістерезису, температура виникнення гістерезису знижується, скачки розмиваються, а їх амплітуда зменшується. Вимірювання таких розмитих стрибків показали, що насправді в області розмиття стрибка відбувається багаторазове переключення між двома або кількома станами з різними опорами, причому частка часу, протягом якого зразок знаходиться в

кожному з таких станів, залежить від температури [121]. При підвищенні температури ймовірність знаходження в початковому стані плавно зменшується, і відбувається поступовий перехід у новий стан, що має менший опір.

Виникнення спонтанних переходів між метастабільними станами в області розмитих стрибків добре спостерігається на залежності шуму провідності короткого тонкого зразка TaS_3 від температури [121]. Температурні області різкого зростання шумів порівняно вузькі, а відстань між такими областями в даному зразку порядку їх ширини. У більш довгих зразках відбувається накладення температурних областей підвищеного шуму від різних ділянок зразка, і спостереження таких виділених температурних областей зростання шуму стає практично неможливим. Аналогічна картина спостерігалась і для кристалів A_2BX_4, в яких у певному температурному інтервалі існує НС фаза. Перехід від однієї СДФ до наступної супроводжується зростання величини тангенсу діелектричних втрат [162]. Згідно робіт по дослідженню мало кутового розсіювання світла на НС надструктурі в солітонному її режимі [163], перехід від однієї СДФ до іншої може здійснюватись через проміжні метастабільні стани.

У ромбічного TaS_3 величина хвильового вектора ХЗГ q залежить від температури. Це означає, що кількість періодів ХЗГ N у зразку довжиною l, $l/N = \lambda$, де $2\pi/\lambda = q$, залежить від температури. У зразку нескінченної довжини зміна хвильового вектора можлива лише за рахунок розриву ХЗГ і народження нового періоду або зникнення наявного, тобто за рахунок проковзування фази ХЗГ. У зразку кінцевої довжини хвильовий вектор може змінюватися також внаслідок входу (виходу) періодів ХЗГ через торці зразка, що викликає зміну конфігурації ХЗГ на відстанях від торців порядку $V_{ps} = 2E_T$ [121]. Як би то не було, виявлені стрибкоподібні зміни опору природно пов’язати з народженням (знищенням) нових періодів ХЗГ в зразку.

Після виявлення стрибкоподібних змін провідності [140] виникло питання про те, на яких відстанях за таких скачків відбуваються зміни конфігурації ХЗГ. Розробка напівпровідникової моделі квазіодновимірних провідників дозволила

запропонувати метод вимірювання кореляційної довжини. Дослідження просторового перерозподілу фази ХЗГ при одиничних актах проковзування фази полягали в методі вивчення деформації ХЗГ, запропонованому в роботі [164]. Метод полягає у визначенні просторового розподілу напруги термо- е.р.с., викликаної розігрівом сфокусованим лазерним випромінюванням зразка, підвішеного між контактами . Величина термо- е.р.с., що виникає при нагріванні зразка в точці з координатою *x* пов'язана із зсувом хімічного потенціалу і , як наслідок, з натягом ХЗГ. Виявлено неоднорідний просторовий розподіл *S(x)* (коефіцієнт Зеєбека), причому масштаб неоднорідності становить порядку 10 мкм [121]. Тобто, зміни *S(x)* мають стрибкоподібний характер і зачіпають ділянки довжиною близько 10 мкм. Так як характерне зміна значення фази в результаті проковзування фази становить 2π, то ці виміри дозволяють оцінити поздовжню довжину фазової кореляції ХЗГ, яка за величиною є ~ 10 мкм. Отже по аналогії з квазіодномірними провідниками з ХЗГ в кристалах групи A_2BX_4 при товщинах менше кореляційної дожини буде відсутній глобальний температурний гістерезис фізичних величин.

На рис. 5.7 представлені зміни величини гістерезису температур ФП T_c и T_3, а також величини глобального температурного гістерезису (Δ) при 289 K. Величину глобального температурного гістерезису оцінювали в області T = 289 K, оскільки при цій температурі в кристалах $[N(CH_3)_4]_2ZnCl_4$ спостерігається зміна режиму надструктури від синусоїдального до солітонного [165]. Зменшення величин ΔT_c, ΔT_3 і Δ, при зменшенні товщини кристала $[N(CH_3)_4]_2Zn_{0,75}Mn_{0,25}Cl_4$, можливо, пов'язане зі збільшенням впливу механічних напружень, що супроводжується збільшенням температурного інтервалу існування метастабільних станів [166], а також зменшенням часу релаксацій надструктур до свого рівноважного стану [167]. На підтвердження цього на залежностях $\delta(\Delta n_a) \sim f(T)$ при d_a = 600 мкм в температурному інтервалі існування НС фази спостерігається аномальна поведінка $\delta(\Delta n_a)$, що, можливо, пов'язана з переходом між метастабільними станами (відмічено стрілками рис. 4.14, б). Подальше зменшення величини d_a призводить до зникнення цієї аномальної залежності.

Спостережувана аномальна поведінка $\delta(\Delta n_a)$ в температурному інтервалі існування НС фази (рис. 4.14,б), можливо, пов'язана з деформацією модульованої надструктури [166], яка обумовлює збільшення температурного інтервалу існування метастабільного стану (СДФ) [169]).

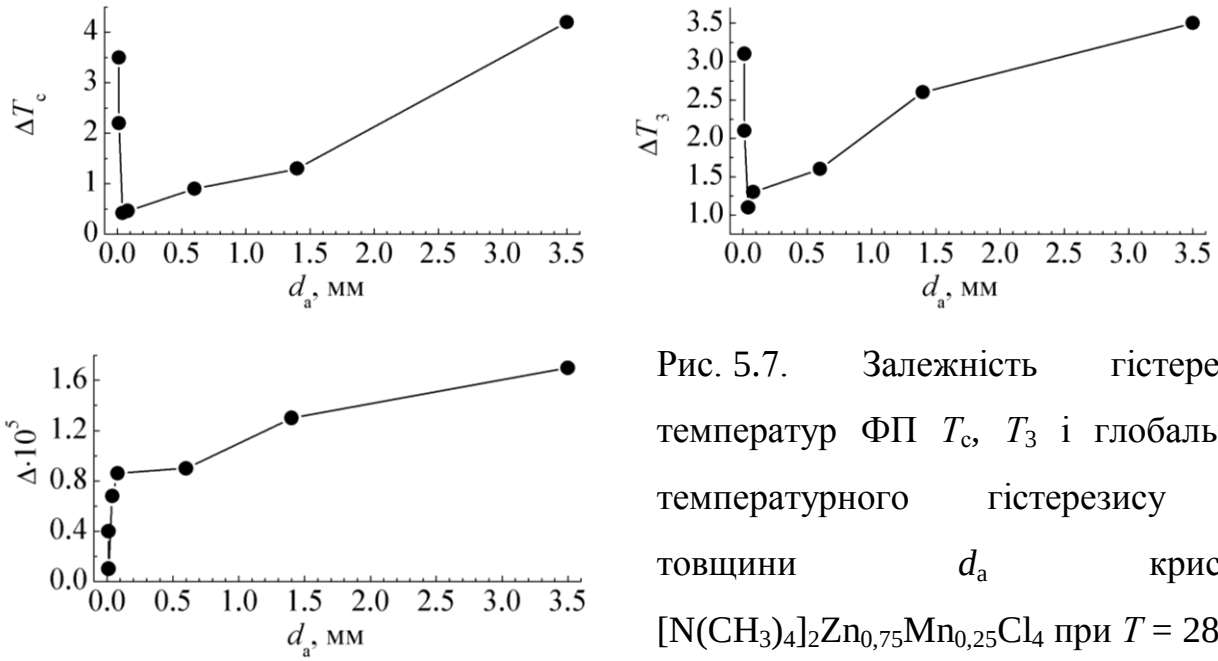


Рис. 5.7. Залежність гістерезису температур ФП T_c, T_3 і глобального температурного гістерезису від товщини d_a кристала $[N(CH_3)_4]_2Zn_{0,75}Mn_{0,25}Cl_4$ при T = 289 K.

Збільшення деформації НС надструктури при зменшенні товщини кристала можна пов'язати із збільшенням механічних напружень в кристалі [107]. Також відомо [133], що зовнішній вплив спричиняє не тільки розширення температурного інтервалу існування метастабільних станів, але і відбір відповідних співмірних значень хвильового вектора неспівмірності. При цьому на фазовій діаграмі кристала спостерігається поява нових співмірних фаз [170]. У нашому випадку подальші зменшення товщини (d_a < 600 мкм) кристала $[N(CH_3)_4]_2Zn_{0,75}Mn_{0,25}Cl_4$ супроводжуються появою аномальної поведінки $\delta(\Delta n_a)$ (рис. 4.14, г – е) в області ФП при T_i.

Зокрема, при поясненні зменшення величини гістерезису температур ФП внаслідок зменшення товщини зразка кристала слід зазначити, що при зміні температури електричний відгук полідоменного сегнетоелектрика $[N(CH_3)_4]_2ZnCl_4$, зареєстрований за даними виміру електричного дипольного і квадрупольного

моментів, істотно розрізняється між процесами охолодження і нагріву [171]. В [171] показано, що можливою причиною такого аномального температурного гістерезису є гістерезис перебудови доменної структури, що має безліч метастабільних станів. Тобто зменшення величини гістерезису температур ФП T_c і T_3 може бути пов'язано зі зменшенням кількості метастабільних станів доменної структури внаслідок збільшення механічних напружень в кристалі.

Відомо [172], що зовнішнє електричне поле E_a різко зменшує діелектричну проникність поблизу ФП T_c, але практично не впливає на величину гістерезису температури ФП співмірна–неспівмірна фази. У нашому випадку (рис. 5.7) при товщині зразка кристала $[N(CH_3)_4]_2Zn_{0,75}Mn_{0,25}Cl_4$ менше $d_a \sim 80$ мкм спостерігається стрімке збільшення гістерезису температур ФП T_c і T_3.

Згідно термодинамічної теорії сегнетоелектричних ФП, вплив напружень на границі ФП, які супроводжують утворення зародків нової фази, визначається шляхом введення ефективного електрострікціонного параметра Θ [173].

Релаксація внутрішніх напружень буде найбільше проявлятися в разі, якщо ФП проходить шляхом виникненням і розвитку єдиного зародка нової фази, а міжфазна границя є площиною нульової деформації. При оптимальному двійникуванні в кристалі кожного разу утворюються домени, а параметр Θ – мінімальний. При відсутності доменів на міжфазній границіі напруження наростають, що призводить до збільшення параметра Θ на 3 – 4 порядки порівняно з мінімальним значенням [172, 173, 174]. При цьому величина гістерезису ФП визначається виразом $\Delta T = \frac{-3\Theta(\beta_1 + \Theta)}{4\alpha_0\gamma_1}$, де α_0, β_1 и γ_1 – коефіцієнти розкладу термодинамічного потенціалу в ряд [175]. Так, в [176] для кристалів $PbTiO_3$, розміри яких менші критичного значення (менше 15 мкм), гістерезис ФП досягає 14–17°K (для розмірів кристалу, вище критичного значення, гістерезис ФП дорівнює ~ 9). При розгляді збільшення гістерезису температуро ФП при T_c і T_3 в кристалах $[N(CH_3)_4]_2Zn_{0,75}Mn_{0,25}Cl_4$ необхідно відзначити, що ці ФП супроводжуються виникненням 180° сегнетоелектричних (уздовж осі *a*) і сегнетоеластичних (уздовж

осі *c*) доменів, відповідно. Кристал $[N(CH_3)_4]_2Zn_{0,75}Mn_{0,25}Cl_4$ є невласним сегнетоелектриком і сегнетоеластиком з мультиплікацією елементарної комірки як в сегнетоелектричній (5*c*), так і в сегнетоеластичній фазі (3*c*). Розглянуте в [176] розширення гістерезису температури ФП в кристалах $PbTiO_3$ стосувалося 90° доменів. Для кристалів $PbTiO_3$ також зазначалося, що розмір кристала не робить впливу на формування 180° доменної структури. Для невласних сегнетоелектриків $[N(CH_3)_4]_2Zn_{0.75}Mn_{0.25}Cl_4$, виникаюча спонтанна поляризація P_a в сегнетоелектричній фазі, є вторинним параметром порядку, як і спонтанна деформація в сегнетоеластичній фазі. Ми схильні припустити, що внутрішні механічні напруження, які супроводжують утворення зародків нової фази, впливають і на 180° доменну структуру, а отже, і на ФП у кристалі $N(CH_3)_4]_2Zn_{0,75}Mn_{0,25}Cl_4$. Підтвердженням цьому служить придушення спонтанної поляризації при накладенні малого одновісного напруження стиснення в кристалах $[N(CH_3)_4]_2ZnCl_4$ [124]. Згідно рис. 5.7, для кристала $[N(CH_3)_4]_2Zn_{0,75}Mn_{0,25}Cl_4$ критичний лінійний розмір, нижче якого відбувається збільшення гістерезису температур ФП T_c і T_3 становить ~ 80 мкм. Зокрема, згідно рис. 4.14 можна відзначити, що монотонна поведінка $\delta(\Delta n_a)$ в залежності від температури в сегнетоеластичній (нижче T_3) фазі при $d_a < 80$ мкм може свідчити про монодоменний стан кристалу. Зникнення доменів після закінчення ФП в кристалах з $d_a < 80$ мкм, як і в [175], очевидно, можна пояснити малою площею стінок доменів, недостатньою для стабілізації останніх на дислокаціях [125].

Поряд із різким зростанням величини гістерезису температур ФП при $d_a < 80$ мкм. простежується різке зменшення величини глобального температурного гістерезису. Таке зменшення величини глобального температурного гістерезису засвідчує, що довжина фазової кореляції НС модуляції становить ~ 40 мкм [177].

Висновки до п’ятого розділу

1. Зменшення розмірів кристала супроводжується збільшенням величини механічних напружень, що виникають в результаті невідповідності КЛР кристалу і підкладки, зумовлюючи розширення температурного інтервалу існування НС фази і зменшення довжини хвилі НС модуляції.

2. В перше в кристалах групи A_2BX_4, що володіють НС фазою виявлено розмірні ефекти:

- зростанням величини гістерезису температур ФП при T_c і T_3 , яке зумовлене збільшенням величини ефективного електрострікціонного параметра;

- зникнення глобального температурного гістерезису, яке зумовлене збільшенням неоднорідної деформації НС модуляції, що супроводжується зменшенням кореляційної довжини НС структури, приводячи до зниження бар’єру для проковзування фази;

3. Зменшення товщини зразка кристала уздовж осі НС модуляції змінює не тільки період НС модуляції, а й зменшує величину амплітуди параметра порядку НС модуляції.

ОСНОВНІ РЕЗУЛЬТАТИ ТА ВИСНОВКИ

Результати, викладені в дисертаційній роботі інформують про зміну фазового стану кристалів, що володіють НС надструктурою, від їх розмірів. Встановлено, що в кристалах з НС надструктурою спостерігаються розмірні ефекти зумовлені кратністю періоду надструктури до 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 їхніх оптичних властивостях. Результати роботи демонструють також перспективність використання досліджуваних об'єктів в якості нових матеріалів для сенсорної техніки, та мікроелектроніки. Основні результати та висновки роботи полягають у тому, що:

1. Вирощено, та визначено умови росту моно кристалів розміром 400мкм – ~1 мкм, що належать до групи A_2BX_4 з органічним катіоном $N(CH_3)_4$ і аніонами галогенідів перехідних металів $MeCl_4$, де Me – Cu; Co; Mn; Zn.

2. Заміщення іона Mn^{2+} на іон Zn^{2+} в кристалі $[N(CH_3)_4]_2Mn_{1-x}Zn_xCl_4$, спричиняє зсув СП в короткохвильову область спектру та збільшення величини КП, а заміщення іона Cu^{2+} на іон Zn^{2+} в кристалі $[N(CH_3)_4]_2Cu_{1-x}Zn_xCl_4$ супроводжується зростанням спотворення тетраедричної комплексу $MeCl_4$ при зменшенні концентрації міді. Збільшення розщеплення СП в кристалі $[N(CH_3)_4]_2Co_xZn_{1-x}Cl_4$ в порівнянні з кристалом $[N(CH_3)_4]_2CoCl_4$ пов'язане із наявністю низькосиметричних складових КП, що деформують тетраедр.

3. Зменшення розмірів кристала $[N(CH_3)_4]_2CuCl_4$, приводить до зміни ступеня тетрагонального спотворення метал-галогенного поліедра, внаслідок зменшення відстані між металом і лігандом, що спричиняє підвищення температури ФП вихідна–неспівмірна та неспівмірна–співмірна сегнетоеластична фаза. Механічні напруження в кристалі, що виникають внаслідок деформації невідповідності КЛР кристалу і підкладки, зумовлюють зсув енергетичного положення максимуму СП кристала $[N(CH_3)_4]_2CoCl_4$ в область менших енергій.

4. Спостережуваний розмірний ефект в кристалі $[N(CH_3)_4]_2CuCl_4$ при $d < 40$ мкм супроводжується зменшенням величини температури ФП неспівмірна–співмірна фаза, і зміною деформації метал-галогенного комплексу. Підвищення енергетичного положення максимуму СП кристала $[N(CH_3)_4]_2CoCl_4$ при зменшенні товщини кристала зумовлене наявністю розмірного ефекту.

5. Показано, що зменшення 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 зміною величини температур фазових переходів: вихідна–неспівмірна та неспівмірна–співмірна фаза. Встановлено, що зі зменшенням розмірів зразка кристала проходить зміщення температури ФП неспівмірна–співмірна фаза у високотемпературну область, викликане виникненням механічних напружень внаслідок невідповідності КЛР кристалу і підкладки. Зниження температури фазових переходів у даних кристалах при зменшенні їх розмірів вздовж осі НС модуляції пов’язано з наявність розмірного ефекту.

6. Зміна величини хвильового вектора НС надструктури, під впливом механічних напружень невідповідності, спричиняє зміщення температури ФП вихідна–неспівмірна фаза та появу на фазовій *d, T* діаграмі нових СДФ.

7. Виявлено, що зменшення розмірів кристалів $[N(CH_3)_4]_2MeCl_4$ вздовж осі спонтанної поляризації супроводжується наявністю ряду ефектів: зміщення 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 СДФ; збільшення температурного гістерезису фазових переходів при T_c і T_3.

8. Встановлено, що параметр анізотропної взаємодії приводить до порушення просторової періодичності з появою амплітудної і частотної модуляції просторових структур.

9. Показано, що збільшення величини параметра анізотропної взаємодії зумовлює перехід системи від синусоїдального до солітонного, та стохастичного

режимів НС надструктури, з появою хаотичного напрямку стрибків амплітудної модуляції.

10. В перше у кристалах групи A_2BX_4, що володіють НС фазою виявлено розмірні ефекти:

- зростанням величини гістерезису температур фазових переходів при T_c і T_3 , яке зумовлене збільшенням величини ефективного електрострикційного параметра;
- зникнення глобального температурного гістерезису, яке зумовлене збільшенням неоднорідної деформації НС, що супроводжується зменшенням кореляційної довжини НС структури, приводячи до зниження бар’єру для проковзування фази;
- зменшення товщини зразка кристала уздовж осі НС модуляції змінює не тільки період НС модуляції, а й зменшує величину амплітуди параметра порядку НС модуляції.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Setter N. Ferroelectric thin films: Review of materials, properties, and applications / N. Setter, D. Damjanovic, L. Eng [et al.] // J. Appl. Phys. - 2006. - Vol. 100, N 5. - P. 051606.
2. Dawber M. Physics of thin-film ferroelectric oxides / M. Dawber, K.M. Rabe, J.F. Scott // Rev. Mod. Phys. - 2005. - Vol. 77, N 4 - P. 1083-1130/
3. Pertsev N. A. Equilibrium states and phase transitions in epitaxial ferroelectric thin films / N. A. Pertsev, A. G. Zembilgotov, A. K. Tagantsev // Ferroelectrics. - 1999. - Vol. 223, N 1. - P. 79-90.
4. Ктиторов С. А. Неоднородные состояния в тонких пленках несобственного несоразмерного сегнетоэлектрика с инвариантом Лифшица / С. А. Ктиторов, О. С. Погорелова, Е. В. Чарная // ФТТ. – 2009. – Т. 51, № 8. – С. 1480–1482.
5. Zhong W. L. Phenomenological study of the size effect on phase transitions in ferroelectric particles / W. L. Zhong, Y. G. Wang, P. L. Zhang [et al.] // Phys. Rev. B. – 1994. – Vol. 50, N 2. – P. 698–703.
6. Charnaya E. V. Phenomenological model for the antiferroelectric phase transition in thin films and small particles / E. V. Charnaya, O. S. Pogorelova, C. Tien // Physica B. – 2001. – Vol. 305, N 2. – P. 97-104.
7. Ктиторов С. А. Неоднородные состояния тонкопленочного несоразмерного сегнетоэлектрика / С. А. Ктиторов, О. С. Погорелова, Е. В. Чарная // ФТТ. – 2003. – Т. 45, № 11. – С. 2062–2066.
8. Ishikawa K. Size effect on the ferroelectric phase transition in PbTiO3 ultrafine particles / K. Ishikawa, K. Yoshikawa, N. Okada. // Phys. Rev. B. – 1988. – Vol. 37, N 10. – P. 5852–5855.
9. Colla E. V. Ferroelectrics properties of nanosize KDP / E. V. Colla, A. V. Fokin, Yu. A. Kumzerov. // Solid State Commun. – 1997. – Vol. 103, N 2. – P. 127–130.
10. Tilley D. L. Phase transitions in thin films, in N. Setter, E. L. Colla (Eds.): Ferroelectric Ceramics. Birkhauser Verlag, Basel, 1993. - P. 163–184.

11. Лайнс М. Сегнетоэлектрики и родственные материалы / М. Лайнс, А. Гласс. - М.: Мир, 1981. – 736 с.
12. Де Жен П. Сверхпроводимость металлов и сплавов / П. де Жен. - М.: Мир, 1968. – 279 с.
13. Смирнов В. И. Курс высшей математики. Т. 4, Ч. 2 (6-е издание) / В. И. Смирнов. - М.: Наука, 1981. – 550 с.
14. Бейтмен Г. Высшие трансцендентные функции. Эллиптические и автоморфные функции. Функции Ламе и Матье. Т. 3. / Г. Бейтмен, А. Эрдейи. - М.: Наука, 1967. – 300 с.
15. Дзялошинский И. Е. Нелинейные эффекты в антиферромагнетиках. “Скрытый” антиферромагнетизм / И. Е. Дзялошинский, В. И. Манько // ЖЭТФ. – 1964. – Т. 46. – С. 1352–1357.
16. Леванюк А. П. Теория фазовых переходов в сегнетоэлектриках с образованием сверхструктуры, не кратной исходному периоду / А. П. Леванюк, Д. Г. Санников // ФТТ. - 1976. – Т. 18, № 2. – С. 423–428.
17. Хачатурян А. Г. Теория фазового превращения и структура твердых растворов / А. Г. Хачатурян. – М.: Наука, 1974. – 384 с. [Монография]
18. Ktitorov S. A. Inhomogeneous configurations in the Lifshitz-type improper incommensurate ferroelectric thin films / S. A. Ktitorov, Ph. A. Pogorelov, E. V. Charnaya // Phys. Solid State. - 2009. - Vol. 51, N 8. – P. 1570–1573.
19. Ю. А. Фазовые переходы и симметрия кристаллов / Ю. А. Изюмов, М. Т. Сыромятников. – М.: Наука, 1984. – 247с.
20. Зубко С. П. Модель размерного эффекта в тонкой сегнетоэлектрической пленке в условиях фазового перехода / С. П. Зубко // ФТТ. – 2010. – Т.52, № 12. – С. 2401–2404.
21. Давитадзе С. Т. Фазовый переход в сегнетоэлектрических эпитаксиальных тонких пленках по данным тепловых измерений / С. Т. Давитадзе, Б. А. Струков, Д. В. Высоцкий [и др.] // ФТТ. – 2008. – Т. 50, № 12. – С. 2206–2209.

22. Вендик О. Г. Размерный эффект в сегнетоэлектриках типа смещения / О. Г. Вендик, С. П. Зубко // Кристаллография . – 2004. – Т. 49, № 6. – С. 1144–1150.
23. Lai B. K. Phase diagrams of epitaxial $BaTiO_3$ ultrathin films from first principles / B. K. Lai, I. A. Kornev, L. Bellaiche [at al.] // Appl. Phys. Lett. – 2005. – Vol. 86, N 13. - P. 132904.1–132904.3.
24. Sawada S. Ferroelectricity in $[N(CH_3)_4]_2ZnCl_4$ / S. Sawada, Y. Shiroishi, A. Yamamoto [et al.] // J. Phys. Soc. Jpn. – 1978. – Vol. 44, N 2. - P. 687–688.
25. Yamada Y. Statics and dynamics of incommensurate-commensurate phase transitions in A_2BX_4 type crystals / Y. Yamada, N. Hamaya // Ferroelectrics. – 1983. – Vol. 52, N 1. - 243–252.
26. Gesi K. Phase Transitions in $[N(CD_3)_4]_2XCl_4$ (X: Zn, Co, Cu) / K. Gesi // J. Phys. Soc. Jpn. – 1982. – Vol. 51, N 8. – P. 2532–2537.
27. Kahrizi M. Mn^{2+} EPR study of phase transitions occurring in single crystals of $[N(CH_3)_4]_2ZnCl_4$, $[N(CH_3)_4]_2ZnBr_4$, $[N(CH_3)_4]_2CoBr_4$, $[N(C_2H_5)_4]_2ZnCl_4$, $[N(C_2H_5)_4]_2ZnBr_4$, $[N(C_2H_5)_4]_2CoBr_4$ and $[N(C_2H_5)_4]_2MnBr_4$ / M. Kahrizi, S. K. Misra, J. Kotlinski, [et al.] // Solid State Commun. – 1991. – Vol. 79, N 2. – P. 167–173.
28. Sawada S. Experimental Studies on Phase Transitions in Ferroelectric $[N(CH_3)_4]_2ZnCl_4$ / S. Sawada, T. Yamaguchi, H. Suzuki [et al.] // J. Phys. Soc. Jpn. – 1985. – Vol. 54, N 8. – P. 3129–3135.
29. Berger J. Ultrasonic study of the normal - incommensurate - commensurate phase transitions in $[N(CH_3)_4]_2ZnCl_4$ / J. Berger, J. P. Benoit, C. W. Garland [et al.] // J. Phys. France . – 1986. – Vol. 47, N 3. – P. 483–489
30. Gesi K. Neutron Diffraction Study on the Incommensurate Phase in $[N(CH_3)_4]_2CuCl_4$ / K. Gesi, M. Iizumi // J. Phys. Soc. Jpn.. – 1980. – Vol. 48, N 5. – P. 1775–1776.
31. Tanisaku S. X-Ray Study of Low Temperature Phases in $[N(CH_3)_4]_2ZnCl_4$ / S. Tanisaki, H. Mashiyama // J. Phys. Soc. Jpn. – 1980. – Vol. 48, N 1. – P. 339–340.

32. Mashiyama H. X-ray study of the incommensurate phase in $[N(CH_3)_4]_2ZnCl_4$ / H. Mashiyama, S. Tanisaki // Phys. Lett. (A) – 1980. – Vol. 76, N 3-4 – P. 347–349.
33. Ribet M. Satellite reflection study of the incommensurate phase in (N(CH3) 4)2ZnCl4 crystal by means of real-time X-ray synchrotron topography / M. Ribet, S. Gits-Léon, F. Lefaucheux [et al.] // J. Phys. France . – 1986. – Vol. 47, N 10. – P. 1791–1795.
34. Sawada S. Ferrielectricity in Rb_2ZnCl_4, Rb_2ZnBr_4, $[N(CH_3)_4]_2ZnCl_4$, $[N(CH_3)_4]_2CoCl_4$ and K_2ZnCl_4 / S. Sawada, T. Yamaguchi, N. Shibayama // J. Phys. Soc. Jpn. – 1980. – Vol. 48, N 4. – P. 1397-1398.
35. Suhara M. Modulated structure of the incommensurate phase in $[N(CH_3)_4]_2ZnCl_4$ crystal / M. Suhara, T. Kobayashi // Phase Transition. – 1990. – Vol. 27, N 1. – P. 51–60.
36. Mashiyama H. A structural study of phase transitions in $[N(CH_3)_4]_2MnCl_4$ / H. Mashiyama, N. Koshiji // Acta Cryst. – 1989. – Vol. B45, N 5. – P. 467–473.
37. Sugiyama J. Successive Phase Transitions in $[N(CH_3)_4]_2CuCl_4$ / J. Sugiyama, M. Wada, A. Sawada [et al.] // J. Phys. Soc. Jpn. – 1980. – Vol. 49, N 4. – P. 1405–1412.
38. Połowinko I. Optyczne właściwości faz niewspółmiernych kryształów typu A2MX4 / I. Połowinko, S. Kałuża - W: Wyd. I. Kielce, - 1998. – 320 c.
39. Bziouet M., The influence of X-ray radiation damage on the incommensurate phase in [N(CH3)4]2ZnCl4 / M. Bziouet, R. Almairac, P. Saint-Gregoire // J. Phys. C: Solid State Phys. – 1987. – Vol. 20, N 18. – P. 2635-2645.
40. Половинко І. Автоматизація температурних досліджень приросту оптичного двопроменезаломлення методом Сенармона / І. Половинко, О. Різак, С. Свелеба [та ін.] // Вісник Львів. Ун-ту. Сер. фіз. – 2002.– Вип. 35. – С. 48–53.
41. Горячко А. М. Основи скануючої зондової мікроскопії та спектроскопії (Частина 2): Навчальний посібник // А. М. Горячко, С. П. Кулик, О. В.

Прокопенко / за ред. С.П. Кулика та О.В. Прокопенка. – К.: Радіофізичний факультет Київського націо-нального університету імені Тараса Шевченка, 2012. – 170 с.

42. Свелеба С.А. Исследование фазовых переходов в несоразмерных кристаллов $[N(CH_3)_4]_2BX_4$ (B = Co, Cu, Cd, Zn, Mn, Fe; X = Cl, Br) методами двупреломления и поглощения света // Дис. канд. фіз.–мат. наук. Львов, 1990. – 184 с
43. Капустяник В. Б. Прикладна спектроскопія: навч. посібуник / В. Б. Капустяник, В. І. Мокрий / Львівський національний ун-т ім. Івана Франка. – Л. : Видавничий центр ЛНУ ім. Івана Франка, 2009. – 302 с.
44. Ливер Э. Электронная спектроскопия неорганических соединений. Ч. 1 / Э. Ливер. Пер. с англ. - М.: Мир, 1987. - 493 с.
45. Влох О. Г. Опические исследования фазовых переходов в кристаллах $[N(CH_3)_4]_2MnCl_4$ / О. Г. Влох, И. И. Половинко, Б.В. Каминский [и др.] // ФТТ. – 1988. – Т. 30, № 1. – С. 268–270.
46. Влох О.Г. Спектры оптического поглощения несоразмерных кристаллов группы $(N(CH_3)_4)_2XCl_4$ (X = Zn, Co, Mn, Cu) / Влох О.Г., Жмурко В.С., Капустяник В. Б. [и др..] // Материалы II Межреспубликанской школы-семинара «Современные проблемы спектроскопии, лазерной физики и физики плазмы». Минск. 16-20 октября, 1990. – С 62–65.
47. Влох О. Г. Оптическое поглощение в несоразмерных кристаллах $[N(CH_3)_4]_2CuCl_4$ / О. Г. Влох, И. И. Половинко, С. А Свелеба // Оптика и спектроскопия. – 1988. – Т. 65, № 6. – С. 1272–1275.
48. Марфунин А. С. Введение в физику минералов / А. С. Марфунин – М.: Недра, 1974. – 328 с.
49. Gomez-Cuevas A. Thermal, optical and spectroscopic investigation in ferroelastic incommensurate $(N(CH_3)_4)_2CuCl_4$ crystal / A Gomez-Cuevas, M J Tello, J Fernandez [et al.] // Journal of Physics C: Solid State Physics - 1983. - Vol. 16, N 3. - P. 473–475.

50. Sawada A. Evidence of incommensurate-ferroelastic (commensurate) phase transition in $[N(CH_3)_4]_2CuCl_4$ crystal / A. Sawada, J. Sugiyama, M. Wada [et al.] // J. Phys. Soc. Jpn. – 1980. – Vol. 48, N 5. – P. 1773-1774.

51. Александров К. С. Структурные фазовые переходы в кристаллах (семейство сульфата калия) / К. С. Александров, Б. В. Безносиков – Новосибирск: ВО «Наука». Сибирская издательская фирма, – 1993. – 284 с.

52. Геси К. Фазовая диаграмма давление-температура для $[N(CH_3)_4]_2CuCl_4$ / К. Геси // Кристаллография. – 1999. – Т. 44, № 1. – С. 89–94.

53. Shymkiv R. M. Electronic spectra and phase transitions in thin [N(CH3)4]2CuCl4 microcrystals / R. M. Shymkiv, S. A. Sveleba, I. V. Karpa [et al.] // J. of Applied Spectroscopy. – 2012. – Vol. 78, N 6. – P. 885–891.

54. Hasebe K. X-Ray Diffraction Study of the Structures of Normal and Ferroelectric [N (CH3)4]2ZnCl4 // K. Hasebe, H. Mashiyama, N. Koshiji [et al.] / Phys. Soc. Jpn. - 1987 - Vol. 56, N 10 - P. 3543-3552.

55. 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 [et al.] // Crystallography Reports. – 2010. – Vol. 55, N 5. – P. 815–820.

56. Капустяник В. Б. Фізика кристалічних фероїків з органічним катіоном : [монографія] / В. Б. Капустяник // МОН України, ЛНУ ім. І. Франка. – Львів : Вид. центр ЛНУ ім. І.Франка, 2006. – 439 с

57. Карпа І. Вплив розмірів зразків на температури фазових переходів вихідна-неспівмірна–сегнетоеластична фази кристалів $[N(CH_3)_4]_2CuCl_4$ / І. Карпа, С. Свелеба, І. Катеринчук [та ін.] // Вісник. Львів. Ун-ту. Сер. фіз. – 2009. - Вип. 44. - С. 105-112.

58. 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 [та ін.] // Міжнар. конф. студентів і молодих науковців з теор. та експерим. фізики ЕВРИКА 2010, 19–21 травня 2010 р. – Львів, 2010. – С. С20.

59. 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.

60. Karpa I. The c 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 [et al.] // The XXth International Seminar on Physics and Chemistry of Solids. 12–15 September, 2015. – Lviv, 2015. – P. 91–92.

61. Shimomura S. Multicritical point in structurally incommensurate $[N(CH_3)_4]_2CuCl_4$ under pressure / S. Shimomura, H. Terauchi, N. Hamaya [et al.] // Phys. Rev. B – 1996. – Vol. 54, N 10. – P. 6915–6920.

62. Desjardins S. R. Detailed absorption, reflectance, and UV photoelectron spectroscopic and theoretical studies of the charge-transfer transitions of tetrachlorocuprate(2-) ion: correlation of the square-planar and the tetrahedral limits / S. R. Desjardins, K. W. Penfield, S. L. Cohen [et al.] // J. Am. Chem. Soc. – 1983. – Vol. 105, N 14. - P. 4590–4603.

63. Hasebe K. X-Ray Study of Low Temperature Phases in $\{N(CH_3)_4\}_2CoCl_4$ // K. Hasebe, H. Mashiyama, S. Tanisaki / J. Phys. Soc. Jpn. – 1982 - Vol. 51, N 7. - P. 2049–2050.

64. Hasebe K. X-Ray Diffraction Study on the Incommensurate-Commensurate Phase Transitions in $\{N(CH_3)_4\}_2CoCl_4$ // K. Hasebe, H. Mashiyama, S. Tanisaki / J. Phys. Soc. Jpn. – 1980. - Vol. 49, N 4. - P. 1633-1634.

65. Tsuchida K. ESR Study of the Incommensurate-Commensurate Phase Transition in $[N(CH_3)_4]_2CoCl_4$ / K. Tsuchida, S. Imaizumi, R. Abe [et al.] // J. Phys. Soc. Jpn. – 1981. – Vol. 50, No 1. – P. 159-162.

66. Cummins H. Z. Experimental studies of structurally incommensurate crystal phases / H. Z. Cummins // Phys. Rep. – 1990. - Vol. 185, N 5–6. – P. 211-409.

67. Влох О. Г. Кристалічні діелектрики з неспівмірно модульованою структурою / О. Г. Влох, А. В. Кітик. - Львів: Вид-во Нац. Ун-ту “Львів. Політехніка”, 2002. - 281 с.

68. Свиридов Д. Т. Оптические спектры ионов переходных металлов в кристаллах / Д. Т.Свиридов, Р. К.Свиридова, Ю. Ф.Смирнов - М.: Наука, 1976. - 268 с.

69. Ferguson J. Spectroscopy of 3d complexes / J. Ferguson // Progr. Inorg. Chem. – 1970. – Vol. 12. – P. 159–293.

70. Karpa I. V. Electronic spectra of $[N(CH_3)_4]_2CoCl4$ microcrystals in thin films / I. V. Karpa, S. A. Sveleba, I. N. Katerynchuk [et al.] // J. of Applied Spectroscopy. – 2013. – Vol. 79, N 6. – P. 888–895.

71. Волков С.В. Квантовая химия координационных конденсированных систем / С.В. Волков, В.А. Засуха – К.: Наукова думка, 1985. – 295 с.

72. Вонсовский С. В. Теория кристаллического поля и оптические спектры примесных ионов с незаполненной d-оболочкой / С. В. Вонсовский, С. В. Грум-Гржимайло, В. И. Черепанов [и др.] - М.: Наука. Гл. ред. физ.-мат. лит., 1969. – 179 с.

73. Карпа І. В. Вплив товщини на оптичні спектри мікрокристалів $[N(CH_3)_4]_2CoCl_4$ / І. В. Карпа, Р. М. Шимків, І. М. Катеринчук [та ін.] // Міжнар. конф. студентів і молодих науковців з теор. та експерим. фізики ЕВРИКА-2011, 18–20 травня 2011 р. – Львів, 2011. – С. А11.

74. Шелег А. У. Рентгенографические исследования кристалла $[N(CH_3)_4]_2ZnCl_4$ в области низких температур / А. У. Шелег, А. М. Наумовец // ФТТ. – 2004. – Т. 46, № 7. – С. 1280–1282.

75. Михайлов Ю. И. Наноразмерное состояние вещества / Ю. И. Михайлов // Материалы науч.-практич. конф. с международным участием “Нанотехнологии и наноматериалы для биологии и медицины” Ч. 1. Новосибирск: СибУПК, 2007. – С. 101–107.

76. Уваров Н. Ф. Размерные эффекты в химии гетерогенных систем / Н. Ф. Уваров, В. В. Болдырев // Успехи химии – 2001. – Т. 70, № 4. – С. 307–329.

77. Карпа І. В. Фазові переходи в монокристалах $[N(CH_3)_4]2CuCl_4$ / І. В. Карпа, С. А. Свелеба, Р. М. Шимків [та ін.] // Міжнар. конф. студентів і молодих

науковців з теор. та експерим. фізики ЕВРИКА-2011, 18–20 травня 2011 р. – Львів, 2011. – С. А10.

78. Санников Д. Г. Индуцирование электрическим полем новой соразмерной фазы для кристалла $[N(CH_3)_4]_2CuCl_4$ / Д. Г. Санников // ФТТ. – 2005. – Т. 47, № 2. – С. 311–317.
79. Свелеба С. Часові зміни приросту двозаломлення в неспівмірній фазі кристалів $[N(CH_3)_4]_2CuCl_4$ / С. Свелеба, І. Катеринчук, І. Карпа [та ін.] // Фізика і хімія твердого тіла. – 2010. – Т. 11, № 1. – С. 160–165.
80. Карпа І. Вплив механічних напружень на неоднорідні стани в мікрокристалах з несумірною надструктурою / І. Карпа, С. Свелеба, І. Катеринчук [та ін.] // Електроніка та інформ. технології. – 2014. – Вип. 4. – С. 103–110.
81. Магомедов М. Н. О зависимости поверхностной энергии от размера и формы нанокристалла / М. Н. Магомедов // ФТТ – 2004. – Т. 46, № 5. – С. 924–937.
82. Prelovsek P. Incommensurate phase of $(NH_4)_2BeF_4$ in an applied electric field / P. Prelovsek, A. Levstik, C. Filipic // Phys. Rev. B. – 1983. – V. 28, N 11. – P. 6610–6612.
83. Durand D. Neutron diffraction study of sodium nitrite in an applied electric field / D. Durand, F. Denoyer, D. Lefur [et al.] // J. Physique Lett. – 1983. – V.44, N 5. – P. 207–216.
84. Влох О. Г. Влияние одноосного механического напряжения на свойства несоразмерной фазы кристаллов Cs_2CdBr_4 / О. Г. Влох В. С. Жмурко, И. И. Половинко [и др.] // Кристаллография. – 1991. – Т. 36, № 6. – С. 1574–1575.
85. Gesi K. Pressure-Induced Ferroelectricity in $[N(CH_3)_4]_2CuCl_4$ / K. Gesi // J. Phys. Soc. Jpn. – 1996. – Vol. 65, N 7. - P. 1963-1966.
86. Санников Д. Г. Феноменологическое описание дьявольской лестницы / Д. Г. Санников // ЖЭТФ. –1989. – Т. 96, №. 6(12). – С. 2198-2208.
87. 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 [et al.] // Crystallography Reports. – 2013. – Vol. 58, N 1. – P. 122–128.

88. Свелеба С. А. Температурная зависимость кристаллооптических характеристик кристаллов $[N(CH_3)_4]_2ZnCl_4$: Ni^{2+} со скоррелированным движением тетраэдрических групп / С.А. Свелеба, И.Н. Катеринчук, О.В. Семотюк [и др.] // Кристаллография. – 2010 – Т. 55, № 2. – С. 280–285.

89. Карпенко С. В. Структурные фазовые переходы типа B1-B2 в ограниченных ионных кристаллах / С. В. Карпенко, А. Х. Кяров, А. И. Темроков // ФТТ. - 2006. - Т. 48, № 3. - С. 529-535.

90. Pynn R. Introduction to Chaos: Phenomenon, Structure of Spectra, Diffusion, mit Stefan Thomae, in “Multicritical Phenomena” / R. Pynn, A. Skjeltorp // Proc. Geilo Conference (Norway 10 - 21 April 1983) - NATO ASI Series B. – 1984. - Vol. 106. – P. 423-450. (Plenum Press, New York etc.)

91. McMillan W. L. Landau theory of charge-density waves in transition-metal dichalcogenides / W. L. McMillan // Phys. Rev. B. – 1975. – Vol. 12, N 4 – P. 1187–1196.

92. Иванова Е. А. Особенности расчета изгибной жесткости нанокристаллов / Е. А. Иванова, А. М. Кривцов, Н. Ф. Морозов // ДАН. - 2002. - Т. 385, №4, - С. 494-496.

93. Shimomura S. Pressure-induced phase transitions and change in crystal color in $[N(CH_3)_4]_2CuCl_4$ / S. Shimomura, T. Fukui, H. Terauchi // J. Phys. Soc. Jpn. – 1997. – Vol. 66, N 5. - P. 1242–1244.

94. Булаевский Л. Н. Эффекты соизмеримости и коллективные возбуждения в системах с волнами зарядовой плотности / Л. Н. Булаевский, Д. И. Хомский // ЖЭТФ. - 1978. - Т. 74, №. 5. - С. 1863-1869.

95. Cowley R. A. The theory of structurally incommensurate systems. I. Disordered-incommensurate phase transitions / R. A. Cowley, A. D. Bruce // J. Phys. C: Solid State Phys. - 1978. - Vol. 11, N 17.- P. 3577-3590.

96. Gesi K. Effect of Hydrostatic pressure on the phase transition of $[N(CH_3)_4]_2ZnCl_{4-x}Br_x$ mixed crystals / K. Gesi, R. Machet, R. Perret [et al.] // J. Phys. Soc. Jpn. - 1991. - Vol. 60, N 1. - P. 324–329.

97. Санников Д. Г. Несобственный ферроэластик с несоразмерной фазой во внешнем электрическом поле / Д. Г. Санников, В. А. Головко // Изв. А. Н. СССР. Сер. физ. - 1989. - Т. 53, № 7. - С. 1251-1253.

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

99. McMillan W. L. Theory of discommensurations and the commensurate-incommensurate charge-density-wave phase transition / W. L. McMillan // Phys. Rev. B. – 1976. – Vol. 14, N 4. – P. 1496 1502.

100. Желудев И. С. Основы сегнетоэлектричества / И. С. Желудев. – М.: Атомиздат, 1973 . – 472 с.

101. Karpa I. Influence of crystal size on the temperatures of phase transitions. / I. Karpa, S. Sveleba, I. Katerynchuk [et al.] // XVIth International Seminar on Physics and Chemistry of Solids. June 6–9, 2010. – Lviv, 2010. – P. P-22.

102. Сиротин Ю. И. Основы кристаллофизики / Ю. И. Сиротин, М. П. Шаскольская – М.: Наука, 1979. – 640 с.

103. The influence of an electric field on the interaction of an incommensurate structure with defects in TMA-$ZnCl_4$, TMA-$CoCl_4$ crystals / I. Polovinko, S. Sveleba, V. Zhmurko [et al.] // Phys. Stat. Sol. (a). – 1993. – Vol. 135, N 2. – P. 527–537.

104. Панин В. Е. Эффект поверхностного слоя в деформируемом твердом теле / В. Е. Панин, А. В. Панин // Физическая мезомеханика. - 2005. -Т. 8, № 5. - С. 7-15.

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

106. 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 [et al.] // Quantum Electrodynamics and Statistical Physics (QEDSP2011). 29 August–2 September, 2011. – Kharkov, 2011. – P. PE27.

107. 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 [et al.] // Crystallography Reports. – 2014. – Vol. 59, N 2. – P. 229–237.

108. Sveleba S. A. Effects of sample size in $[N(CH_3)_4]_2CuCl4$ and $[N(CH_3)_4]_2Zn_{1-x}Cu_xCl_4$ (where x = 0,42) crystal / S. A. Sveleba, I. V. Karpa, I. M. Kunyo [et al.] // Relaxed, nonlinear and acoustic optical processes; materials – growth and optical properties. Lutsk–Shatsk Lakes, June 01–05, 2010. – Lutsk, 2010 – C. 59.

109. Леванюк А. П. О возможности наблюдения в ограниченном кристалле макроскопических свойств, запрещенных точечной группой симметрии / А. П. Леванюк, В. В. Гладкий // Письма в ЖЭТФ. – 1980. - Т. 31, №. 11. - С. 6510-654.

110. Магомедов М. Н. О температуре сверхпроводящего перехода для нано-кристаллов металлов / М. Н.Магомедов // ФТТ. - 2003. - Т. 45. № 7. С. 1159-1163.

111. Sveleba S. Influence of electric field and mechanical stresses on the properties of incommensurate phases in $(N(CH_3)_4)_2ZnCl_4$ and $(N(CH_3)_4)_2CoCl_4$ crystals / S. Sveleba, V. Zhmurko, V. Kapustianik [et al.] // Phys. Stat. Sol. (a). – 1993. – Vol. 140, N 2. – P. 573–587.

112. Ishibashi Y. Effects of applied electric field on some Incommensurate Phase Transitions / Y. Ishibashi // J. Phys. Soc. Jpn. - 1987. - Vol. 56, N 1. - P. 195-199.

113. Головко В. А. Влияние внешнего воздействия определенной симметрии на несоразмерную фазу и последовательность переходов исходная-несоразмерная-полярная фаза / В. А. Головко , Д. Г. Санников // ФТТ. – 1983. - Т. 25, № 11. - С. 3419-3424.

114. Свелеба С. А. Поведение теплопроводности кристалла $[N(CH_3)_4]_2ZnCl_4$ в хаотической фазе / С. А. Свелеба, И. В. Карпа, И. М. Куньо [и др.] // Кристаллография. – 2010 – Т. 55, № 4. – С. 696–701.

115. Карпа І. Вплив механічних та електричних напружень на неспівмірну надструктуру мікрокристалів / І. Карпа, І. Катеринчук, І. Куньо [та ін.] //

Лашкарьовські читання – 2013: Конф. молодих вчених з фізики напівпровідників, 2–4 квітня 2013 р. – К., 2013. – С. 71–73.

116. 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 [et al.] // The XVIIIth International Seminar on Physics and Chemistry of Solids. – Lviv, 2012. – P. 94.
117. 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. 113–131.
118. Краснопольская Т. С. Регулярная и хаотическая динамика систем с ограниченным возбуждением / Т. С. Краснопольская, А. Ю. Швец - М. Ижевск: НИЦ “Регулярная и хаотическая динамика”, 2008. – 280 с.
119. Ларкин А. И. Влияние неоднородностей на структуру смешанного состояния сверхпроводников / А. И. Ларкин. // ЖЭТФ. – 1970. – Т. 58, № 4. – С. 1466-1470.
120. Lee P. A. Electric field depinning of charge density waves. / P. A. Lee, T. M. Rice // Phys. Rev. B. – 1979. – Vol. 19, N 8. - P. 3970–3980.
121. Покровский В. Я. Высокочастотные, “квантовые” и электромеханические эффекты в квазиодномерных кристаллах с волной зарядовой плотности / В. Я. Покровский, С. Г. Зыбцев, М. В. Никитин [и др.]. // УФН. – 2013. - Т. 183, № 1. – С. 33–54.
122. Fukuyama H. Dynamics of the charge-density wave. I. Impurity pinning in a single chain / H. Fukuyama, P. A. Lee // Phys. Rev. B. – 1978. – Vol. 17, N 2. - P. 535-541.
123. Abe Shuji. Impurity-Induced Pinning, Damping and Metastability of Interchain-Coupled Charge Density Waves / Shuji Abe // J. Phys. Soc. Jpn. - 1985. – Vol. 54, N 9. - P. 3494-3505.

124. Tucker J. R. Theory of charge-density-wave dynamics / J. R. Tucker, W. G. Lyons, G. Gammie // Phys. Rev. B. – 1988. – Vol. 38, N 2. - P. 1148–1171.

125. Zaitsev-Zotov S. V. Strong-Pinning Effects in Low-Temperature Creep: Charge-Density Waves in TaS_3 / S. V. Zaitsev-Zotov, G. Remenyi, P. Monceau // Phys. Rev. Lett. – 1997. – Vol. 78, N 6. - P. 1098-1101.

126. Gill J. C. Experiments on the role of charge-density wave dislocations in frohlich conduction / J. C Gill // Synth. Metals. - 1991. – Vol. 43, N 3. - P. 3917–3922.

127. Sweetland E. Measurement of the charge-density-wave correlation length in NbSe3 by high-resolution x-ray scattering / E. Sweetland, C-Y. Tsai, B. A. Wintner [et al.] // Phys. Rev. Lett. – 1990. – Vol. 65, N 25. - P. 3165-3168.

128. Pokrovskii V. Ya. Inhomogeneous spatial structure of CDW metastable states in o-TaS3: Step-like and continuous temperature evolution / V. Ya. Pokrovskii, S. V. Zaitsev-Zotov // Synthetic Metals. – 1989. – Vol. 29, N 2–3. – P. 439–444.

129. Feinberg D. Elastic and plastic deformations of charge density waves / D. Feinberg, J. Friedel // J. Phys. France. – 1988. – Vol. 49, N 3. – P. 485-496.

130. Бразовский С. А. Солитоны в кристаллах волн зарядовой плотности / С. А. Бразовский, С. И. Матвеенко // ЖЭТФ. – 1991. – Т. 99, № 3. - С. 887–898.

131. Ong N. P. Vortex-Array Model for Charge-Density-Wave Conduction Noise / N. P. Ong, G. Verma, K. Maki // Phys. Rev. Lett. – 1984. – Vol. 52, N 8. – P. 663–666.

132. Brazovskii S. The charge density wave structure near a side metal contact / S. Brazovskii, S. Mateveenko // J. Phys. I France. – 1992. – Vol. 2, N 4. – P. 409–422.

133. Артеменко С. Н. К теории кинетических явлений в пайерлсовских диэлектриках / С. Н. Артеменко , А. Ф. Волков // ЖЭТФ. – 1981. Т. 80, № 5. - С. 2018–2030.

134. Artemenko S. N. Nonlinear Screening and Metallic Islands Created by Defects of Density Waves in Quasi-One-Dimensional Conductors / S. N. Artemenko, F. Gleisberg // Phys. Rev. Lett. – 1995. – Vol. 75, N 3. – P. 497–500.

135. Grüner G. The Dynamics of Charge Density Waves / G. Grüner // Phys. Scr. – 1985. – Vol. 32, N 1. - P. 11–25.

136. 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 [et al.] // J. of Applied Spectroscopy. – 2011. – Vol. 78, N 2. – P. 228–233.

137. Mihaly G. Spontaneous decay of metastable states in orthorhombic TaS_3 / G. Mihaly, L. Mihaly. // Phys. Rev. Lett. - 1984. - Vol. 52, N 2. - P. 149-151.

138. Gill J. C. Thermally initiated phase-slip in the motion and relaxation of charge-density waves in niobium triselenide / J. C. Gill // J. Phys. C: Solid State Phys. – 1986. – Vol. 19, N 33. - P. 6589–6604.

139. Ramakrishna S. Phase slip in charge-density-wave systems / S. Ramakrishna, M. P. Maher, V. Ambegaokar, [et al.]. // Phys Rev Lett. – 1992. – Vol. 68, N 13. – P. 2066-2069.

140. Бородин Д. В. Когерентность волны зарядовой плотности и проскальзывание фазы в малых образцах квазиодномерного проводника TaS_3 / Д. В. Бородин, С. В. Зайцев-Зотов, Ф. Я. Надь // ЖЭТФ. – 1987. - Т. 93, № 4. - С. 1394-1409.

141. Pokrovskii V. Ya. Phase-slip critical fluctuations and the order-disorder transition of the CDW in o-TaS_3 / V. Ya. Pokrovskii, S. V. Zaitsev-Zotov // Synth. Metals. - 1991. – Vol. 43, N 3. - P. 3899–3904.

142. Zaitsev-Zotov S. V. Temperature-induced metastable states and their relaxation in $NbSe_3$ / S. V. Zaitsev-Zotov // Synth. Metals. - 1993. – Vol. 56, N 2-3. - P. 2623–628.

143. 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 [та ін.] // Електроніка та інформ. технології. – 2011. – Вип. 1. – С. 60–72

144. Gesi K. Dielectric study of the pressure effect on the phase transitions in deuterated crystal $[N(CD_3)_4]_2CuCl_4$ / K. Gesi. // J. Phys. Soc. Jpn. – 2002. – Vol. 71, N 12. – P. 3047–3051.

145. Srolovitz D. J. Moving discommensurations interacting with diffusing impurities / D. J. Srolovitz, R. Eykholt, D. M. Barnett [et al.] // Phys. Rev. B. – 1987. – Vol. 35, N 12. – P. 6107-6121.

146. Влох О. Г. Вплив іонного заміщення Ni^{2+} на двопроменезаломлення неспівмірних кристалів $[N(CH_3)_4]_2ZnCl_4$ / О. Г. Влох, В. С. Жмурко, І. І. Половинко [та ін.] // УФЖ. – 1990. – Т. 35, № 10. – С. 1493–1495.

147. Influence of sample size on the ferroelectric properties of $[N(CH_3)_4]_2ZnCl_4$ crystals: International School on Ferroelectrics Physics (“XXX ISFP”). Institute of Experimental Physics University of Wrocław and Institute of Physics Wrocław University of Technology, 14–18 September 2009 – Poland, Przesieka, 2009. – P. 20.

148. 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 [та ін.] // Лашкарьовські читання – 2010: Конф. молодих вчених з фізики напівпровідників, 5–7 жовтня 2010 р. – К., 2010. – С. 22–24.

149. Санников Д. Г. Последовательность двух непрерывных переходов, ограничивающие одну несоразмерную фазу / Д. Г. Санников // ФТТ. – 1987. – Т. 29, №. 1. – С. 23–27.

150. Shimomura S. Systematics in the commensurate-incommensurate phase transition in $[N(CH_3)_4]_2MCl_4$, (M = Zn, Fe, and Mn) under pressure / S. Shimomura, N. Hamaya, Y. Fujii // Phys. Rev. B. – 1996. – Vol. 53, N 14. – P. 8975–8982.

151. Lim Ae Ran. Proton NMR study of the effect of paramagnetic impurities in the mixed crystals $[N(CH_3)_4]_2Zn_{1-x}Co_xCl_4$ (x = 0, 0.1, and 1) and $[N(CH_3)_4]_2Zn_{1-x}Cu_xCl_4$ (x = 0, 0.1, and 1) / Ae Ran Lim, Pill-Hoon Bong, Se-Young Jeong // Solid State Commun. – 2001. – Vol. 143, N 8–9. – P. 432–436.

152. Карпа І. Фазові переходи в мікрокристалах з неспівмірною фазою / І. Карпа, Р. Шимків, І. Катеринчук [та ін.] // Всеукр. школа-семінар з кристалооптики, 29–30 серпня 2011 р. – Львів, 2011. – С. 57–59.

153. Зайцев-Зотов С. В. Размерные эффекты в квазиодномерных проводниках с волной зарядовой плотности / С. В. Зайцев-Зотов // УФН. – 2004. – Т. 174, №6. – С. 585–608.

154. McCarten J. Charge-density-wave pinning and finite-size effects in $NbSe_3$ / J. McCarten, D. A. DiCarlo, M. P. Maher [et al.]. // Phys. Rev. B. -1992. – Vol. 46, N 8 – P. 4456-4482.

155. Pokrovskii V. Ya. Contributions of spontaneous phase slippage to linear and non-linear conduction near the Peierls transition in thin samples of o-TaS_3 / V. Ya. Pokrovskii, S. V. Zaitsev-Zotov // Phys. Rev. B. – 2000. – Vol. 61, N 19. – P. 13261-13265.

156. Зайцев-Зотов С. В Релаксация метастабильных состояний и зарождение металлической фазы в результате обрдзования центров проскальзывания фазы в TaS3 / С. В Зайцев-Зотов, В. Я. Покровский // Сб. трудов XXV Всесоюзной конференции по физике низких температур. - Ленинград. – 1988. – Ч. 3. – С. 112–113.

157. Зайцев-Зотов С. В. Уединенные двухуровневые флуктуаторы в сверхмалых образцах квазиодномерного проводника TaS_3 / С. В Зайцев-Зотов, В. Я. Покровский // Письма в ЖЭТФ. – 1989. – Т. 49, № 8. – С. 449–452.

158. Artemenko S. N. Modification of charge density wave fluctuations by charge perturbations / S. N. Artemenko // J. Phys. IV France. – 2002. - Vol. 12, N 9. - P. 77–78.

159. 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 [та ін.] // Лашкарьовські читання – 2012: Конф. молодих вчених з фізики напівпровідників, 3–5 квітня 2012 р. – К., 2012. – С. 83–85.

160. Карпа І. Розмірні ефекти в діелектричних кристалах з несумірною фазою / І. Карпа, С. Свелеба, І. Катеринчук [та ін.] // Електроніка та інформ. технології. – 2015. – Вип. 5. – С. 3–21.

161. Свелеба С. А. Взаємодія модульованої структури з дефектами у кристалах з несумірною фазою / С. А. Свелеба, І. М. Катеринчук, О. В. Семотюк [та ін.] // ЖФД. - 2005. - Т. 9, № 1. - С. 334-350.

162. Sveleba S. The influence of incommensurate modulation on dielectric properties of $[N(CH_3)_4]_2ZnCl_4$ and $[N(CH_3)_4]_2CoCl_4$ crystals / S. Sveleba, V. Zhmurko, I. Polovinko [et al.] // Physica B: Conde. Matt. – 1993. – Vol. 183, N 1-2. – P. 183-186.

163. Свелеба С. А. Особенности рассеяния света в кристаллах с несоразмерной фазой / С. А. Свелеба, В. С. Жмурко, И. И. Половинко [и др.] // ЖПС. – 2000. – Т. 67, № 5. – С. 681-683.

164. Иткис М. Е. ЭДС, возникающая в квазиодномерном проводнике TaS_3 под действием лазерного излучения. / М. Е. Иткис, Ф. Я. Надь, В. Я. Покровский. // ЖЭТФ. - 1986. - Т. 90, № 1. - С. 307-316.

165. Влох О. Г. Аномальный термический гистетезис в кристаллах $[N(CH_3)_4]_2ZnCl_4$ / О. Г. Влох, И. И. Половинко, Б. В. Каминский, [и др.] // Весн. Львов. Ун-та. Сер. физ. – 1987. – Вып. 21. – С. 24-27.

166. Багаутдинов Б. Ш. Многоволновые модулированные состояния в кристаллах ТМА-$ZnCl_4$ / Б. Ш. Багаутдинов, В. В. Гладкий, С. Н. Каллаев [и др.] // Письма в ЖЭТФ. – 1994. – Т. 59, № 2. – С. 113–117.

167. Влох О. Г. Термический гистерезис и кинетика двупреломления в кристаллах K_2ZnCl_4 и K_2ZnCl_4: Co^{2+} / О. Г. Влох, И. И. Половинко, Б. В. Каминский [и др.] // Физ. электроника. Львов. – 1987. – Вып. 35. – С. 60-62.

168. Багаутдинов Б. Ш. Дифракционные свидетельства образования волн плотности дефектов в несоразмерных модулированных структурах / Б. Ш. Багаутдинов, И. М. Шмытько // Письма в ЖЭТФ. – 1994. – Т. 59, № 3. – С. 171–174.

169. Влох О. Г. О проявлении ступенек “чертовой лесницы” в кристаллах $[N(CH_3)_4]_2FeCl_4$ / О. Г. Влох, В. С. Жмурко, И. И. Половинко [и др.] // Кристаллография. – 1991. – Т. 36, № 5. – С. 1315-1317.

170. Влох О. Г. Индуцированные механическим напряжением соразмерные фазы в НС сегнетоэластиках / О. Г. Влох, В. С. Жмурко, И. И. Половинко [и др.] // Изв. АН СССР. Сер. физ. – 1992. – Т. 56, № 10 – С. 44-47.

171. Fleming R. M. Low-temperature divergence of the charge-density-wave viscosity in $K_{0.30}MoO_3$, $(TaSe_4)_2I$, and TaS_3 / R. M. Fleming, R. J. Cava, L. F. Schneemeyer [et al.] // Phys. Rev. B. – 1986. – Vol. 33, N 8. – P. 5450-5455.

172. J. van der Zant H. S. Negative resistance and local charge-density-wave dynamics / H. S. J. van der Zant, E. Slot, S. V. Zaitsev-Zotov [et al.] // Phys. Rev. Lett. – 2001. – Vol. 87, N 12. - P. 126401–126404.

173. Артеменко С. Н. Электронно-дырочный баланс и полупроводниковые свойства квазиодномерных проводников с волной зарядовой плотности. / С. Н. Артеменко, В. Я. Покровский, С. В. Зайцев-Зотов // ЖЭТФ. - 1996. – Т. 110, № 3. – С. 1069–1080.

174. Артеменко С. Н. Колебания соизмеримой волны зарядовой плотности под действием постоянного электрического поля; аналогия с эффектом Джозефсона / С. Н. Артеменко, А. Ф. Волков // Письма ЖЭТФ. – 1981. – Т. 33, № 3. – С. 155–160.

175. Wu Wei-yu. Correlation between the static dielectric constant and threshold electric field for sliding charge density wave conduction / Wei-yu Wu, A. Jánossy, G. Grüner // Solid State Commun. – 1984. – Vol. 49, N 11. – P. 1013–1017.

176. Abe S. Numerical experiments on glassy charge density waves / S. Abe. // J. Phys. Soc. Jpn. – 1986. – Vol. 55, N 6. – P. 1987-2001.

177. 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 [et al.] // Електроніка та інформаційні технології – 2013: V наук.-практ. конф. 29 серпня–1 вересня 2013 р. Львів–Чинадієво–Мукачеве. – Львів, 2013. – С. 188.