

УДК 537.94

**ФІЗИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ КРИСТАЛІВ $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]_2\text{Zn}_{1-x}\text{Cu}_x\text{Cl}_4$
($x = 0.5, 0.42, 0.25$), $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]_2\text{CuCl}_4$, $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]_2\text{MnCl}_4$ З
НАНОПЕРІОДИЧНІСТЮ.**

С. Свелеба, І. Карпа, І. Катеринчук, Р. Шимків, І. Куньо, О. Фіцич

*Львівський національний університет імені Івана Франка,
вул. ген. Тарнавського 107, 79017 Львів, Україна.
sveleba@electronics.wups.lviv.ua*

Досліджено вплив розмірів кристалів $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]_2\text{MeCl}_4$ ($\text{Me} = \text{Zn}, \text{Mn}, \text{Cu}$) на температури фазових переходів і температурний інтервал існування несумірної надструктури. З'ясовано, що зменшення розмірів кристалів до кількох періодів надструктури зумовлює підвищення температур фазових переходів T_i , T_c і розширення температурного інтервалу існування несумірної фази.

Ключові слова: фазові переходи, несумірна фаза, наноматеріали.

Численні експериментальні й теоретичні дослідження засвідчили, що одним із важливих завдань фізики твердого тіла є пошук нових явищ і матеріалів, властивості яких перспективні для практичного використання в разі індикації фізичних полів, генерування і перетворення електромагнітних коливань і хвиль, записування, опрацювання інформації. Особливу увагу тут традиційно приділяють пошуку нових поліфункціональних матеріалів квантової електроніки. Додаткова обставина, яка зумовлює інтерес до кристалічних діелектриків, – нелінійні властивості багатьох з них і фазові перетворення, які приводять до станів з високою чутливістю до зовнішніх дій.

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

Загалом будь-який матеріал з характерними розмірами менше одного мікрметра треба зачислити до наночасток, а не до нанокристалів [1]. Наприклад, будь-яку частинку, у якій є впорядкована область, треба вважати наночастинкою або нанокластером залежно від вимірності в просторі. У разі тривимірного розташування атомів у просторі елемента твердої речовини логічно впливає назва – нанокристал. Ці матеріали мають великий технологічний потенціал, оскільки багато їхніх електричних і термодинамічних

властивостей залежать від розмірів і їх можна контролювати під час технологічного процесу. Кристалічні наночастки, утворюючи монокристалічні системи, цікаві для вивчення макроскопічних кристалів, оскільки не мають дефектів і міжзернових меж.

Властивості нанорозмірних сегнетоелектриків привернули до себе значну увагу завдяки збільшенню зацікавленості до фундаментальних властивостей і природи нанорозмірних спонтанно поляризованих сегнетоелектричних структур. Останніми роками зафіксовано підвищений інтерес дослідників до вирощування і дослідження сегнетоелектричних нанокристалів [2].

Кристали $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]_2\text{ZnCl}_4$ належать до родини кристалів A_2BX_4 , для них характерна складна послідовність фазових переходів, у тім числі несумірна та сегнетоелектрична фаза. Згідно з рентгеноструктурними дослідженнями, у вихідній фазі кристали мають просторову групу симетрії D_{2h}^{16} , а параметри кристалічної ґратки: $a = 8,998 \text{ \AA}$, $b = 13.545 \text{ \AA}$, $c = 12.275 \text{ \AA}$. Несумірну модуляцію, що виникає при $T_i = 296,6 \text{ K}$ вздовж

напряму c , характеризує хвильовий вектор $k_i = \left(\frac{2}{5} + \delta\right)c^*$ [3]. Період несумірної

модуляції становить $L_i = \frac{2\pi}{\delta} \approx c/0,023 \approx 43,5c \approx 533 \text{ \AA}$ при $T \approx 296,6 \text{ K}$. Зі зниженням

температури кристали $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]_2\text{ZnCl}_4$ зазнають такої послідовності фазових переходів: вихідна – несумірна фаза ($T_i = 296,6 \text{ K}$), несумірна – сумірна сегнетоелектрична фаза ($T_c = 280 \text{ K}$, $P_s \parallel a$), сегнетоелектрична – сегнетоеластична фаза ($T_3 = 276,3 \text{ K}$). У кристалах $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]_2\text{CuCl}_4$ сегнетоелектричної фази нема [4] і простежується безпосередньо фазовий перехід з несумірної у сегнетоеластичну фазу ($T_c = 291 \text{ K}$). Для досліджень вирошено кристали $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]_2\text{Zn}_{1-x}\text{Cu}_x\text{Cl}_4$ (де $x = 0,25; 0,42; 0,5$), які мають жовтуватий відтінок з добре розвинутим кристалічним огранкуванням, яке відповідає кристалу $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]_2\text{ZnCl}_4$.

Згідно з рентгеноструктурними дослідженнями [4], у вихідній фазі кристали $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]_2\text{CuCl}_4$ мають просторову групу симетрії D_{2h}^{16} та параметри кристалічної ґратки: $a = 9.031 \text{ \AA}$, $b = 13.155 \text{ \AA}$, $c = 12.127 \text{ \AA}$. Зі зниженням температури кристали $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]_2\text{CuCl}_4$ зазнають такої послідовності фазових переходів: вихідна фаза, $T_i = 297 \text{ K} \rightarrow$ несумірна фаза, $T_c = 291 \text{ K} \rightarrow$ сегнетоеластична фаза, $T_3 = 263 \text{ K} \rightarrow$ сегнетоеластична. Також досліджено кристали $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]_2\text{MnCl}_4$, оскільки вони, на відміну від кристалів $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]_2\text{CuCl}_4$, $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]_2\text{ZnCl}_4$ мають вузький температурний інтервал ($T_i = 292,1 \text{ K} - T_c = 291,5 \text{ K} = 0,6 \text{ K}$) несумірної фази.

Кристали вирощували з водного розчину солей $\text{N}(\text{CH}_3)_4\text{Cl}$ 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. 1, вставка *a*). На рис. 1, вставка *b*, та рис. 2, 3, вставка *a* показано вирощені кристали на скляній підкладці, розглянуті в поляризаційний мікроскоп з восьмиразовим збільшенням. Отримані таким способом полікристалічні зразки кристалів $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]_2\text{Zn}_{0,75}\text{Cu}_{0,25}\text{Cl}_4$, $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]_2\text{Zn}_{0,58}\text{Cu}_{0,42}\text{Cl}_4$, $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]_2\text{Zn}_{0,5}\text{Cu}_{0,5}\text{Cl}_4$, $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]_2\text{CuCl}_4$, $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]_2\text{MnCl}_4$ мали різну орієнтацію монокристалів.

Полікристалічні зразки кристалів 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 загасання 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) світлового променя, який пройшов через цю систему, може бути зумовлена зміною: розсіювання світла, двопронезаломленням 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 фазових переходів.

Максимальне лінійне розширення кристалів $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]_2\text{MeCl}_4$ ($\text{Me} = \text{Zn}, \text{Cu}, \text{Mn}$) у досліджуваному діапазоні температур становить $\frac{d(\ell)}{\ell} \sim 10^{-4}$ [6], що може спричинити зміну розміру кристалів $\sim 0,01\%$, яка не приведе до значної зміни розсіювання полікристалічного зразка. Температурна зміна інтенсивності світла (I) в нашому випадку може бути зумовлена зміною двопронезаломлення і поворотом оптичної індикатриси. Зміна двозаломлення в досліджуваних кристалів становить $\sim 10 \times 10^{-5}$ [7], що вразі розміру монокристала $\sim 1\text{--}2$ мкм зумовлює зміну кута повороту аналізатора на три градуси зі зміною температури на $\Delta T \approx 50$ К. Оскільки поворот оптичної індикатриси не залежить від товщини кристала, то аномальна поведінка I з температурою буде зумовлена поворотом оптичної індикатриси. Беручи до уваги дані праці [8] в несумірній фазі, внаслідок існування метастабільних станів треба очікувати поворот оптичної індикатриси.

Експериментальні результати. Згідно з [9], зі зменшенням товщини кристала $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]_2\text{CuCl}_4$ $50 \text{ мкм} < d < 500 \text{ мкм}$ відбувається звуження температурного інтервалу існування несумірної фази і підвищення температур фазових переходів T_i і T_c . При $d \approx 50$ мкм спостерігають вузький температурний інтервал існування, можливо, сегнетоелектричної фази [10]. Подальше зменшення товщини кристала ($d < 50$ мкм) супроводжується розширенням температурного інтервалу, можливо, несумірної фази. Температурна залежність I при $d \sim 2$ мкм показана на рис. 1. Зі зниженням температури простежено монотонне зростання інтенсивності аж до $T_i \sim 309,6$ К, де спостерігають злам на залежності $I \sim f(T)$. 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 $d \sim 1,5\text{--}2,0$ мкм є незначними, то аномальна поведінка I зумовлена поворотом оптичної індикатриси. Наприклад, у процесі охолодження для кристала $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]\text{CuCl}_4$ зафіксовано аномальну зміну I при $T \sim 301,1$ К; 294 К; 285,4 К; 282,9 К; 275,5 К, зумовлену наявністю фазових переходів за цих температур. При $T \sim 257,6$ К спостерігають стрибкоподібне зростання I , що свідчить про фазовий перехід у сегнетоеластичну фазу. На підставі порівняння отриманих температур фазових переходів із температурами для масивних ($d > 1$ мм) кристалів можна стверджувати, що зменшення розмірів кристала до розмірів, сумірних з періодом надструктури, зумовлює підвищення температури фазового переходу вихідна – несумірна ($\frac{\Delta T_i}{\Delta d} \approx 6,3 \cdot 10^6 \frac{\text{K}}{\text{м}}$) та появи нових сумірних фаз, можливо сегнетоеластичних.

Отже, за умови, коли розміри кристала стають сумірними з періодом надструктури, відбувається підвищення температури фазового переходу вихідна–несумірна фаза. У процесі охолодження та нагрівання спостерігають підвищення температури фазового переходу при T_i та розширення температурного інтервалу існування, можливо, несумірної фази. Це припущення ґрунтується на результаті праці [9], згідно з якою зменшення товщини ($d < 50$ мкм) зразка кристала $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]_2\text{CuCl}_4$ в напрямі осі модуляції спричиняє розширення температурного інтервалу існування несумірної фази.

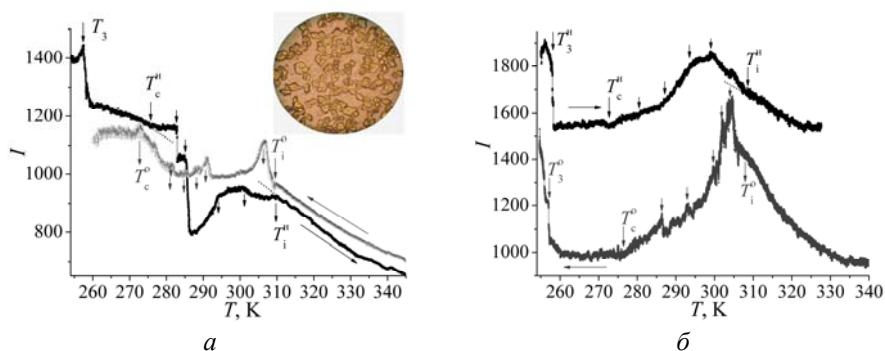
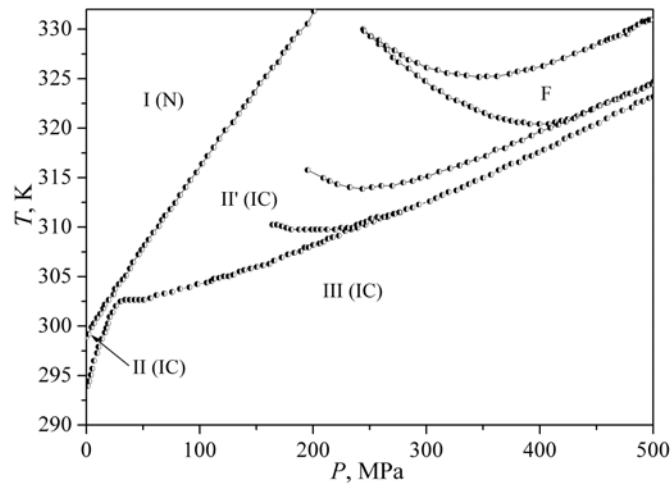


Рис.1. Температурна залежність інтенсивності світлового променя, що пройшов крізь систему поляризатор–кристал–аналізатор, встановлених у положення загасання для полікристалічного зразка кристала $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]_2\text{CuCl}_4$ за товщини монокристалів ~ 2 мкм: *a* – свіжовирощених кристалів; *б* – відпалених у вихідній фазі при $T=340$ К протягом 5 год. Вставка – фотографія за восьмиразового збільшення полікристалічного зразка кристала $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]_2\text{CuCl}_4$.

Спостережувані аномальні зміни на залежності $I \sim f(T)$ (див. рис. 1) в температурному інтервалі $T_c - T_i$ можна обґрунтувати існуванням сумірних довгоперіодичних фаз, для яких характерна локалізація хвильового вектора надструктури на сумірному значенні вищого порядку. Як зазначено в праці [9], фазові p , T і d , T діаграми стану кристала $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]_2\text{CuCl}_4$ подібні. З подібності фазових діаграм випливає, що за ширини температурного інтервалу існування несумірної фази $T_i - T_c \approx 35$ К в несумірній фазі існують дві–три сумірні довгоперіодичні фази (див. рис. 2). Розглядаючи фазову p , T діаграму [11] (див. рис. 2), сумірні довгоперіодичні фази (позначені стрілками на рис. 1, *a*) можна пов'язати зі значенням хвильових векторів $q = 2/5$ і $q = 3/8$. Спостережувані аномальні зміни I у разі переходу між сумірними довгоперіодичними фазами, на нашу думку, пов'язані з перебудовою структури. Привертає увагу те, що температурний інтервал існування довгоперіодичних фаз в околі фазового переходу T_c є меншим, ніж в середньотемпературному діапазоні існування несумірної фази та біля T_i .

Рис. 2. Фазова p, T діаграма стану кристала $[N(CH_3)_4]_2CuCl_4$ [11].

Зміщення температур фазових переходів у загальному випадку може бути зумовлене зміною тиску (об'єму), або, як зазначено в працях [12, 13], збільшенням поля приповерхневих дефектів. Зокрема, у праці [13] наголошено, що поверхневі дефекти, які виникають унаслідок механічної обробки поверхні, зумовлюють виникнення в зразках напружень, які ініціюють структурні фазові переходи. Відомо [14], що поверхневі дефекти мають малу товщину і значні розміри в двох інших вимірах. Оскільки отримані нами полікристалічні зразки кристала $[N(CH_3)_4]_2CuCl_4$ складаються з монокристалів і не зазнавали механічної обробки перед експериментом, то в них не було розглянутих вище поверхневих дефектів. На вставці рис. 1, а показано полікристалічний зразок кристала $[N(CH_3)_4]_2CuCl_4$. Як бачимо з рис. 1, монокристали мають різну орієнтацію, і простежується зрощення декількох монокристалів. Для експериментальних досліджень вибирали ті ділянки полікристалічного зразка, які склалися 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 несумірної фази (див. рис. 1, б). Зазначимо, що температури фазових переходів 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 температур фазових 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 зі зменшенням об'єму кристала. Відпалювання кристала у вихідній фазі призвело до зміни характеру поведінки $k \sim f(T)$ у разі переходу між метастабільними станами, зумовленого зняттям напружень у кристалі.

Для визначення внеску домішок і дефектів зі зменшенням розмірів кристалів досліджено вплив домішок типу заміщення на температурну поведінку I полікристалічного зразка. Відомо [15], що домішки типу "заміщення" змінюють пружні властивості кристалів і зумовлюють зміщення температур фазових переходів. Оскільки

йон Zn^{2+} має менший іонний радіус ніж Cu^{2+} , то це заміщення повинно супроводжуватись збільшенням температурного гістерезису температур фазових переходів, а також глобального температурного гістерезису та збільшенням спостережуваних ефектів у несумірній фазі [16]. На рис. 3 показано температурну залежність I 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 іонів Zn^{2+} у кристалі зумовлює підвищення температури фазового переходу T_i .

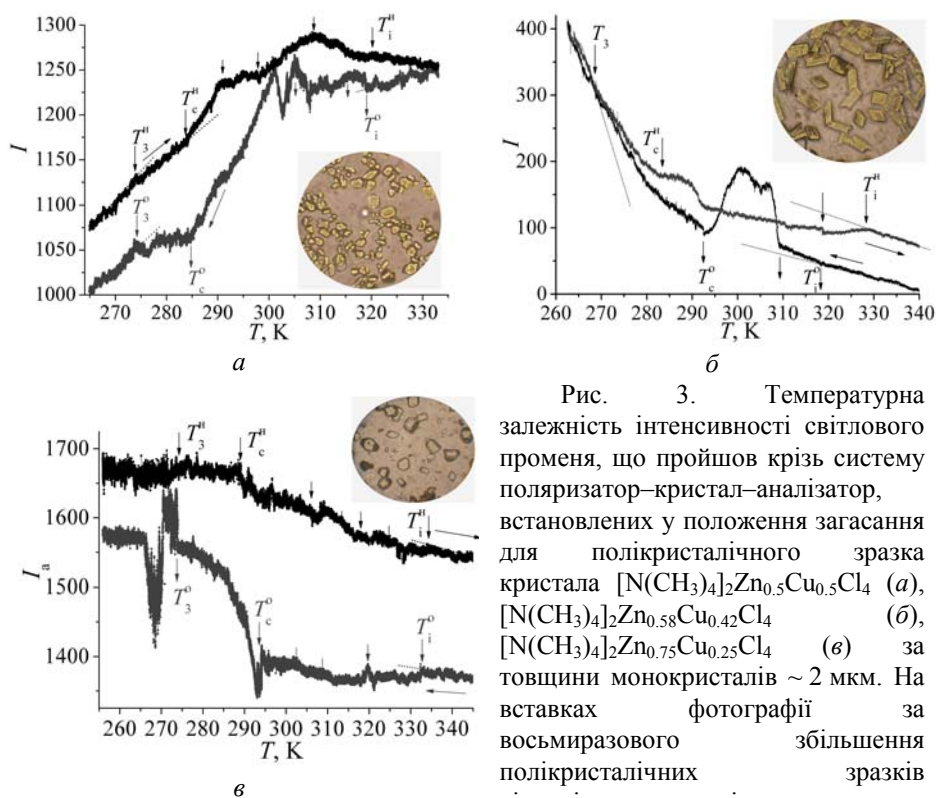


Рис. 3. Температурна залежність інтенсивності світлового променя, що пройшов крізь систему поляризатор–кристал–аналізатор, встановлених у положення загасання для полікристалічного зразка кристала $[N(CH_3)_4]_2Zn_{0.5}Cu_{0.5}Cl_4$ (а), $[N(CH_3)_4]_2Zn_{0.58}Cu_{0.42}Cl_4$ (б), $[N(CH_3)_4]_2Zn_{0.75}Cu_{0.25}Cl_4$ (в) за товщини монокристалів ~ 2 мкм. На вставках фотографії за восьмиразового збільшення полікристалічних зразків відповідних кристалів.

Згідно з рис. 3, а, заміщення іонів Cu^{2+} на Zn^{2+} зумовлює збільшення аномальної поведінки I в температурному інтервалі існування несумірної фази. Подальше збільшення іонів Zn^{2+} у кристалі $[N(CH_3)_4]_2CuCl_4$ супроводжується зростанням аномальної поведінки значення I в несумірній фазі та розширенням температурного інтервалу його існування ($T_1^0 - T_2^0 \approx 4K$) для кристала $[N(CH_3)_4]_2Zn_{0.5}Cu_{0.5}Cl_4$; $T_1^0 - T_2^0 \approx 17K$ для кристала $[N(CH_3)_4]_2Zn_{0.58}Cu_{0.42}Cl_4$. Температурна поведінка інтенсивності (I) світлового променя полікристалічного зразка кристала $[N(CH_3)_4]_2Zn_{0.58}Cu_{0.42}Cl_4$, встановленого між поляризатором і аналізатором на повне загасання, показана на рис. 3, б. Температурну залежність I характеризує різна поведінка $I \sim f(T)$ в процесі охолодження і нагрівання, а також зростання I в разі переходу в

температурний інтервал існування сегнетоеластичної фази $T < T_3 \approx 270$ К. Передусім ця відмінність зумовлена наявністю аномального збільшення I в різних температурних інтервалах (у разі охолодження 296,7 – 309,2 К, у разі нагрівання 291,2 – 318,7 К). Спостережувана відмінність температурної поведінки I добре узгоджується з температурною поведінкою залишкової інтенсивності для монокристалів при $d < 100$ мкм [17]. Тобто зменшення розмірів кристала $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]_2\text{Zn}_{0,58}\text{Cu}_{0,42}\text{Cl}_4$ до $d = 1$ – 2 мкм супроводжується розширенням температурного інтервалу сегнетоеластичної та сегнетоелектричної фаз (див. рис. 3).

Спостережувана відмінність у температурній залежності $\delta(\Delta n_a)$ у нагріві від охолодження може свідчити про залежність фазової діаграми кристала від процесу зародження та анігіляції солітонів. У праці [18] зазначено про важливу роль зародків несумірності надструктури в разі фазового переходу несумірної–сумірної фази. Дослідження процесів зародження й анігіляції солітонів за допомогою електронного мікроскопа в кристалі Rb_2ZnCl_4 [19] 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 [19]. З огляду на результати праці [17] для кристала $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]_2\text{Zn}_{0,58}\text{Cu}_{0,42}\text{Cl}_4$, а також на те, що аномальне зростання I може бути зумовлене повертанням оптичної індикатриси, ми схильні припустити, що фазу (в околі T_1^{ox} і T_2^{ox}), яка виникає, характеризує хвильовий вектор $q = 5/12$, а спонтанна деформація U_{yz} перетворюється згідно з $B_{3g}(yz)$ [20]. Подальша заміна Cu^{2+} на Zn^{2+} супроводжується збільшенням фазового переходу T_i ($T_i \approx 332$ К) та розширенням температурного інтервалу існування сегнетоелектричної фази. Згідно з рис. 3, в, у процесі охолодження аномальне зростання I 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 $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]_2\text{CuCl}_4$ і $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]_2\text{ZnCl}_4$, кристали $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]_2\text{MnCl}_4$ мають значно більше значення хвильового вектора несумірності $k_i = \left(\frac{1}{2} - \delta\right)a^*$. Фотографія монокристалів полікристалічного зразка кристала $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]_2\text{MnCl}_4$, результати атомносилового мікроскопа та температурна залежність I показані на рис. 4. Температурна залежність I має злам при $T_i = 330$ К та різку зміну при $T = 325,2$ К, 319,9 К, 317,5 К і $T_c = 314,6$ К, що можна віднести до фазового переходу.

Температурний інтервал аномальних змін залежності $I \sim f(T)$ становить $T_c - T_i = 15$ К. У табл. 1 наведено температури фазових переходів у досліджуваних кристалах.

Таблиця 1
 Температури фазових переходів і температурні інтервали існування
 несумірної фази

Кристали	T_i , К	T_c , К	T_1 , К	T_2 , К	T_3 , К	$T_i - T_c$,	$T_i - T_c$,
						$d_{a,b,c} < 1$ 0 мкм	$d_{a,b,c} > 1$ мм
$[\text{N}(\text{CH}_3)_4]_2\text{CuCl}_4$	309	273			257	36	6
$[\text{N}(\text{CH}_3)_4]_2\text{Zn}_{0,5}\text{Cu}_{0,5}\text{Cl}_4$	317	285	302	305	273	32	
$[\text{N}(\text{CH}_3)_4]_2\text{Zn}_{0,58}\text{Cu}_{0,42}\text{Cl}_4$	328	293	301	307	270	35	
$[\text{N}(\text{CH}_3)_4]_2\text{Zn}_{0,75}\text{Cu}_{0,25}\text{Cl}_4$	332	290			273	42	16
$[\text{N}(\text{CH}_3)_4]_2\text{MnCl}_4$	330	320			315	15	0,6

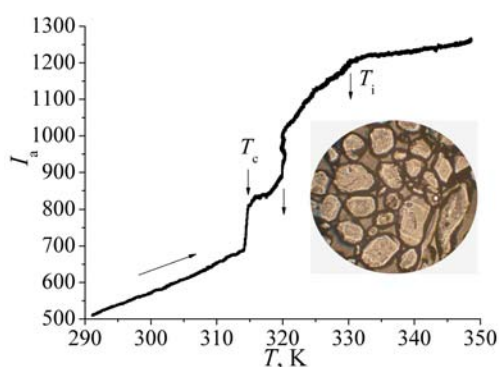


Рис. 4 Температурна залежність інтенсивності світлового променя, що пройшов крізь систему поляризатор-кристал-аналізатор, встановлених у положення загасання для полікристалічного зразка кристала $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]_2\text{MnCl}_4$ за товщини монокристалів ~ 2 мкм. На вставці фотографія за восьмиразового збільшення полікристалічного зразка кристала $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]_2\text{MnCl}_4$.

На підставі порівняння значень температур фазового переходу вихідна-несумірна фази зі значенням його для монокристалів у разі лінійних розмірів $d_{a,b,c} > 1$ мм ($T_i \sim 297$ К) можна стверджувати, що гідростатичний тиск і зменшення об'єму кристала зумовлює підвищення температур фазових переходів. Зіставлення значення T_i із даними щодо дослідження p, T діаграм цих кристалів [21] засвідчує, що зміна об'єму кристала зумовлює більшу зміну температури фазового переходу при T_i . Згідно з табл. 1, зміна об'єму кристала зумовлює розширення температурного інтервалу існування несумірної фази.

У ході розгляду фазової p, T діаграми кристала $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]_2\text{MnCl}_4$ [22] (рис. 5), з'ясовано, що за ширини несумірної фази $\Delta T \sim 15$ К у кристала $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]_2\text{MnCl}_4$ при $d_{a,b,c} < 5$ мкм відбувається фазовий перехід у несумірну фазу, для якої характерне існування сумірних довгоперіодичних фаз зі значенням $q = 3/7$ і $q = 8/19$. Подальше зниження температури супроводжується фазовим переходом у сумірну фазу зі значенням $q = 1/3$. Беручи до уваги залежність $I \sim f(T)$ (див. рис. 4), а саме: температурний інтервал існування несумірної фази ($\Delta T \sim 15$ К), наявність фазових переходів з різкою зміною I та температурний інтервал існування між ними ($T_c - T_3 \sim 5$ К), можна припустити, що зміна об'єму кристала $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]_2\text{MnCl}_4$ зумовила появу на фазовій V, T – діаграмі стану кристала нових сумірних довгоперіодичних фаз. Розглядаючи мішані кристали $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]_2\text{Zn}_{1-x}\text{Cu}_x\text{Cl}_4$, 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 несумірної фази [23], а зменшення їхнього об'єму продовжує розширення цього інтервалу (див. табл. 1). Про це, зокрема, свідчать результати існування сумірної довгоперіодичної фази зі значенням $q = \frac{5}{12}c^*$ та зсув її температурного інтервалу існування в середину несумірної фази. Відомо [24], що домішки типу “заміщення” зумовлюють зміну енергії активації водню в $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]^+$, збільшуючи ступінь деформації органічного комплексу. Отже, на відміну від гідростатичного тиску, зменшення об'єму кристала супроводжується розширенням температурного існування несумірної фази. Розширення температурного інтервалу існування несумірної фази під впливом гідростатичного тиску спостерігали і в кристалах $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]_2\text{CuCl}_4$ [11].

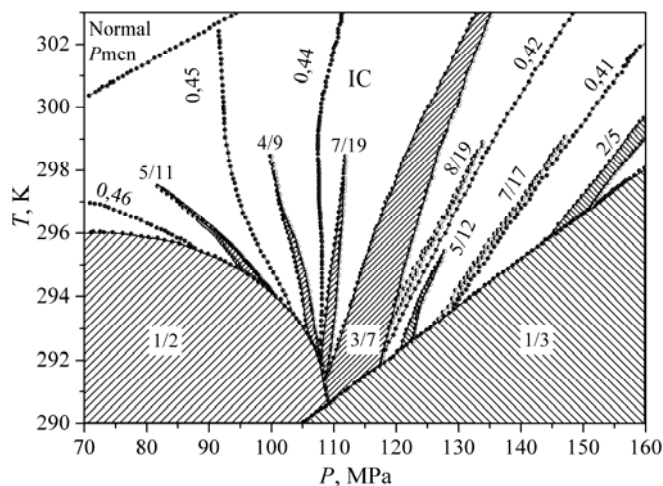


Рис. 5. Фазова p, T – діаграма стану кристалів $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]_2\text{MnCl}_4$ [21].

У праці [9] 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 несумірної фази. При $d \approx 2$ мкм температурний інтервал несумірної фази становить ~ 36 К (див. табл. 1). На рис. 2 показано p, T – діаграму стану кристала $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]_2\text{CuCl}_4$, отриману в праці [11], з

якої впливає, що цей температурний інтервал існування відповідає гідростатичному тиску $P \approx 230$ МПа.

Розглянемо, як зменшення розмірів кристала впливає на довжину хвилі надструктури. Відомо [7], що довжина хвилі надструктури визначена виразом

$$L_i \approx \frac{2\pi}{k_i - k_0} = \frac{2\pi}{\delta c^*}, \text{ і для більшості кристалів з несумірною фазою є близько 100}$$

елементарних комірок. У табл. 2 наведено значення довжини хвилі модуляції для кристалів $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]_2\text{MeCl}_4$ ($\text{Me} = \text{Zn}, \text{Mn}, \text{Cu}$) 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 несумірної фази, а отже, збільшенням $k_i - k_0$, що супроводжується зменшенням довжини хвилі несумірних модуляцій. Відомо [25], що збільшення напруженості електричного поля, прикладеного до кристала, зумовлює збільшення хвильового вектора (q) несумірної надструктури, його описують виразом

$$q = q_0 \left(1 - \frac{E^2}{E_L^2}\right)^2, \text{ де } q_0 = q(E=0) = \frac{\delta}{k}, E_L = \frac{8}{\pi^2} E_1, E_1 \text{ – поле, що визначене спонтанною}$$

поляризацією нижче фазового переходу T_c . Залежність температурного інтервалу

несумірної фази від q описують виразом $T_i - T_c = \frac{T_i^0 - T_0}{1 - \eta} \left(1 - \sqrt{\frac{1 - \sqrt{\frac{q}{q_0}}}{E_L}}\right)^2$ [25], тобто зі

збільшенням q відбувається розширення температурного інтервалу існування несумірної фази. Отже, зі зменшенням розмірів кристала збільшується внесок поверхневої енергії у вільну енергію кристала, зумовлюючи розширення температурного інтервалу існування несумірної фази і зменшення довжини хвилі модуляції.

Таблиця 2

Період НС надструктури в околі фазового переходу несумірна–вихідна фаза.

Кристали	L_i при T_i	$k_i, \text{Å}$
$[\text{N}(\text{CH}_3)_4]_2\text{ZnCl}_4$	$k_i = \left(\frac{2}{5} + \delta\right) c^*$	≈ 533
$[\text{N}(\text{CH}_3)_4]_2\text{CuCl}_4$	$k_i = \left(\frac{1}{3} - \delta\right) c^*$	≈ 1617
$[\text{N}(\text{CH}_3)_4]_2\text{MnCl}_4$	$k_i = \left(\frac{1}{2} - \delta\right) a^*$	≈ 820

Зародками для утворення несумірної фази з малою довжиною хвилі модуляції можуть слугувати локальні просторові області скорельованого руху тетраедричних груп у вихідній фазі цих кристалів [26]. Температурний інтервал їхнього існування становить

~ 30 К [8] і зростає зі збільшенням дефектності зразка. Відомо [27], що зі зменшенням об'єму кристала відбувається зміна пружних властивостей кристалів, що, можливо, виявиться у зміні деформації органічних комплексів кристалів $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]_2\text{MeCl}_4$ і може бути однією з причин зміни температурного інтервалу існування несумірної фази на фазовій V, T – діаграмі цих кристалів. Це припущення ґрунтується на результатах праці [3], у якій зазначено, що поява несумірної модуляції в кристалах $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]_2\text{MeCl}_4$ зумовлена різною деформацією органічних комплексів $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]^+$ (деформація йона $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]^+ - \text{A}^I$ є більша що до йона $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]^+ - \text{A}^{II}$, позначення йонів 1 і 2 те саме, що і для A^I і A^{II} у $\text{A}^I\text{A}^{II}\text{MeCl}_4$ [28]).

1. *Fahlman B. D.* Materials chemistry. // B. D. Fahlman. – Springer: Mount Pleasant, MI, 2007. – 485 p.
2. *Пирозерський А. Л.* Модель Изинга сегнетоэлектрического фазового перехода в системе взаимодействующих малых частиц / А. Л. Пирозерский, Е. В. Чарная. // – Физика тв. тела. – 2010. – Т. 52. № 3. – С. 572–576.
3. *Sawada S.* Experimental Studies on Phase Transitions in Ferroelectric $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]_2\text{ZnCl}_4$ / S. Sawada, T. Yamaguchi, H. Suzuki [et al.] // J. Phys. Soc. Japan. – 1985. – Vol. 54. N 8. – P. 3129–3135.
4. *Gesi K.* Neutron Diffraction Study on the Incommensurate Phase in $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]_2\text{CuCl}_4$ / K. Gesi, M. Izumi // J. Phys. Soc. Japan. – 1980. – Vol. 48. N 5. – P. 1775–1776.
5. *Gesi K.* Dielectric study of the pressure effect on the phase transitions in deuterated crystal $[\text{N}(\text{CD}_3)_4]_2\text{CuCl}_4$ / K. Gesi. // J. Phys. Soc. Japan. – 2002. – Vol. 71. N 12. – P. 3047–3051.
6. *Gomez – Cuevas A.* Thermal, optical and spectroscopic investigation in ferroelastic incommensurate $[\text{N}(\text{CD}_3)_4]_2\text{CuCl}_4$ crystal / A. Gomez – Cuevas, M. I. Tello, I. Fernandez [et al.] // J. Phys. C.: Solid State Phys. – 1983. – Vol. 16. – P. 473–485.
7. *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.
8. *Свелеба С.А.* Температурная зависимость кристаллооптических характеристик кристаллов со скоррелированным движением тетраэдрических групп / С. А. Свелеба, И. Н. Катеринчук, О. В. Семотюк [та ін.] // Кристаллография. – 2010. – Т. 55. № 2. – С. 283–287.
9. *Карпа І.* Вплив розмірів зразків на температури фазових переходів вихідна – неспівмірна – сегнетоеластична фази кристалів $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]_2\text{CuCl}_4$ / І. Карпа, С. Свелеба, І. Катеринчук [та ін.] // Вісн. Львів. ун-ту. Сер. фіз. – 2009. – Вип. 44. – С. 105–112.
10. *Санников Д. Г.* Индуцирование электрическим полем новой соразмерной фазы для кристалла $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]_2\text{CuCl}_4$ / Д. Г. Санников // Физ. тв. тела. – 2005. – Т. 47. № 2. – С. 311–317.
11. Influence of crystal size on the temperatures of phase transitions : XVITH INTERNATIONAL SEMINAR ON PHYSICS AND CHEMISTRY OF SOLIDS [“ISPCS’10”], (Lviv, 6-9 June, 2010) / Ivan Franko National University of Lviv, 2010. – P. 22.
12. Вплив розмірів зразків на температури фазових переходів вихідна – неспівмірна – сегнетоелектрична фази кристалів $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]_2\text{ZnCl}_4$: Міжнародна конференція

- студентів і молодих науковців з теоретичної та експериментальної фізики [“ЕВРИКА 2008”], (Львів, 19–21 травня 2008 р.) / М-во освіти і науки України, ЛНУ ім. І. Франка, 2008. – С. Д3.
13. Камзин А. С. Мессбауэровские исследования состояния поверхности гексагональных ферритов Sr – М в области точки Кюри / А. С. Камзин, В. Л. Розенбаум // Письма в ЖЭТФ. – 1998. – Т. 67. № 11. – С. 940–944.
 14. Панин В. Е. Эффект поверхностного слоя в деформируемом твердом теле / В. Е. Панин, А. В. Панин // Физ. мезомеханика. – 2005. – Т. 8. № 5. – С. 7–15.
 15. Srolovitz D. J. Moving discommensurations interacting with diffusing impurities / D. J. Srolovitz, R. Eyrkholt, D. M. Barnett [et al.] // Phys. Rev. B. – 1987. – Vol. 35. N 12. – P. 6107–6121.
 16. Влох О. Г. Вплив іонного заміщення Ni^{2+} на двопронезаломлення неспівмірних кристалів $[N(CH_3)_4]_2ZnCl_4$ / О. Г. Влох, В. С. Жмурко, І. І. Половинко [et al.] // Укр. фіз. журн. – 1990. – Т. 35. №10. – С. 1493–1495.
 17. Influence of sample size on the ferroelectric properties of $[N(CH_3)_4]_2ZnCl_4$ crystals : International School on FERROELECTRICS PHYSICS [“XXX ISFP”], (Przesieka, Poland, 14-18 September, 2009) / Institute of Experimental Physics University of Wrocław and Institute of Physics Wrocław University of Technology, 2009. – P. 20
 18. MeMillan W. L. Theory of discommensurations and the commensurate-incommensurate charge-density-wave phase transition / W. L. MeMillan // Phys. Rev. B. – 1976. – Vol. 14. – P. 1496–1502.
 19. MeMillan W. L. Landau theory of charge-density waves in transition-metal dichalcogenides / W. L. MeMillan // Phys. Rev. B. – 1975. – Vol. 12. – P. 1187–1196.
 20. Санников Д. Г. Последовательность двух непрерывных переходов, ограничивающие одну несоизмерную фазу / Д. Г. Санников // Физ. тв. тела. – 1987. – Т. 29. Вып. 1. – С. 23–27.
 21. Shimomura S. Systematics in the commensurate-incommensurate phase transition in $[N(CH_3)_4]_2MCl_4$, ($M=Zn, Fe, \text{ and } Mn$) under pressure / S. Shimomura, N. Hamaya, Y. Fujii // Phys. Rev. B. – 1996. – Vol. 53. – P. 8975–8982.
 22. Shimomura S. Multicritical point in structurally incommensurate $[N(CH_3)_4]_2CuCl_4$ under pressure / S. Shimomura, N. Hamaya, Y. Fujii // Phys. Rev. B. – 1996. – Vol. 54. N 10. – P. 6915–6920.
 23. Фазова d, T діаграма стану кристалу $[N(CH_3)_4]_2Zn_{1-x}Cu_xCl_4$ (де $x=0,42$) : Міжнародна конференція студентів і молодих науковців з теоретичної та експериментальної фізики [“ЕВРИКА 2010”], (Львів, 19–21 травня 2010 р.) / М-во освіти і науки України, ЛНУ ім. І. Франка, 2010. – С. С10.
 24. Lin Ae Ran. Solid State Commun / Ae Ran Lin, Pill – Hoon, Se – Yung Jeong // Solid State Commun. – 2007. – Vol.143. – P. 432.
 25. Prelovsek P. Incommensurate phase of $(NH_4)_2BeF_4$ in an applied electric field / P. Prelovsek, A. Levstik, C. Filipic // Phys. Rev. B. – 1983. – Vol. 28. N 9. – P. 6610–6612.
 26. 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 [та ін.] // Кристаллография. – 2010. – Т. 55. № 2. – С. 283–287.

27. *Иванова Е. А.* Особенности расчета изгибножесткости нанокристаллов / Иванова Е. А., Кривцов А. М., Морозов Н. Ф. // Докл. АН РФ – 2002. – Т. 385. № 4. – С. 494–496.
28. *Александров К. С.* Структурные фазовые переходы в кристаллах (семейство сульфата калия). / К.С. Александров, Б.В. Безносиков. – Новосибирск: ВО Наука, 1993. – 287 с.

PHYSICAL PROPERTIES OF NANO-SIZED CRYSTALS

[N(CH₃)₄]₂Zn_{1-x}Cu_xCl₄ (x = 0.5, 0.42, 0.25), [N(CH₃)₄]₂CuCl₄, [N(CH₃)₄]₂MnCl₄

S. Sveleba, I. Karpa, I. Katerynychuk, R. Shymkiv, I. Kunyo, O. Fitsych.

Ivan Franko National University of Lviv,

Lviv, Ukraine.

kno@electronics.wups.lviv.ua

This paper investigates the influence of the size of crystals [N(CH₃)₄]₂MeCl₄ (Me = Zn, Mn, Cu) on temperature and phase transition temperature range of existence of incommensurate superstructure. Found that reducing the size of crystals to several periods superstructure causes fewer those phase transitions T_i , T_s , and the expansion temperature range of existence of incommensurate phases.

Key words: phase transitions, incommensurate phase, nanomaterials.

ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НАНОРАЗМЕРНЫХ КРИСТАЛЛОВ

[N(CH₃)₄]₂Zn_{1-x}Cu_xCl₄ (x = 0.5, 0.42, 0.25), [N(CH₃)₄]₂CuCl₄, [N(CH₃)₄]₂MnCl₄

С. Свелеба, И. Карпа, И. Катеринчук, Р. Шимкив, И. Куньо, О. Фищич

Львовский национальный университет имени Ивана Франко,

Львов, Украина.

kno@electronics.wups.lviv.ua

Исследовано влияние размеров кристаллов [N(CH₃)₄]₂MeCl₄ (Me = Zn, Mn, Cu) на температуры фазовых переходов и температурный интервал существования несоразмерной сверхструктуры. Установлено, что уменьшение размеров кристаллов до нескольких периодов сверхструктуры предопределяет повышение температур фазовых переходов T_i , T_c и расширение температурного интервала существования несоразмерной фазы.

Ключевые слова: фазовые переходы, несоразмерная фаза, наноматериалы.

Стаття надійшла до редколегії 12.05.2011

Прийнята до друку 21.06.2011