

## ОГЛЯДОВІ СТАТТІ

УДК 548.0:535

### РОЗМІРНІ ЕФЕКТИ В ДІЕЛЕКТРИЧНИХ КРИСТАЛАХ З НЕСУМІРНОЮ ФАЗОЮ

І. Карпа, С. Свелеба, І. Катеринчук, І. Куньо, О. Фіщич

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

Розглянуто сучасний стан дослідження розмірних ефектів у кристалах  $A_2BX_4$ , у яких існує несумірна надструктура. Описано різні прояви розмірних ефектів, у тому числі залежність від поперечних розмірів зразка амплітуди параметра порядку, швидкості релаксації метастабільних станів, глобального температурного гістерезису оптичного подвійного променезаломлення. Розглянуто появу стрибкоподібної температурної залежності подвійного променезаломлення та аномального збільшення гістерезису температури фазового переходу несумірна–сумірна фази ( $T_c$ ). З'ясовано, що зменшення розмірів кристала супроводжується збільшенням механічних напружень, що виникають унаслідок невідповідності коефіцієнтів лінійного розширення кристала і підкладки, зумовлюючи розширення температурного інтервалу існування несумірної фази і зменшення довжини хвилі надструктури модуляції. У кристалах групи  $A_2BX_4$ , що мають несумірну фазу, виявлено розмірні ефекти: зростання температурного гістерезису фазових переходів при  $T_c$  і  $T_3$ , яке зумовлене збільшенням ефективного електрострикційного параметра; зникнення глобального температурного гістерезису, яке зумовлене збільшенням неоднорідної деформації надструктури, що супроводжується зменшенням кореляційної довжини надструктури, приводячи до зниження бар'єра для проковзування фази.

З наближенням товщини зразка кристала (уздовж осі несумірної модуляції) до розміру періоду НС надструктури відбувається зміна не тільки періоду несумірної модуляції, а й зменшення амплітуди параметра порядку НС модуляції.

*Ключові слова:* несумірна надструктура, метастабільні стани, розмірні ефекти.

Останніми роками помітно підвищився інтерес до фізики сегнетоелектриків, зокрема до несумірних надструктур, що виникають у них. Це пов'язано з появою нових напрямів досліджень, зумовлених виявленням багатохвильових станів несумірної надструктури, а також з успіхами сучасних технологій, що дають змогу створювати об'єкти з наперед заданими властивостями. Водночас несумірну надструктуру в сегнетоелектриках досліджують уже понад 40 років, а фізичні властивості цих матеріалів досить добре вивчені. В оглядах, опублікованих, головню, наприкінці 80–на початку 90-х років, дуже докладно описано загальні властивості сегнетоелектриків з несумірною надструктурою (НС). Відтоді знання про фізику НС значно поглибилися, а фізика сегнетоелектриків збагатилася новими цікавими результатами. Зокрема, виявлено різноманітні ефекти в

кінетиці НС. Однак поряд з цим вивчення розмірних ефектів, які пов'язані з несумірною надструктурою, перебуває ще на початковій стадії.

Хвиля несумірної модуляції з'являється в разі зниження температури внаслідок фазового переходу вихідна–несумірна фаза. У цьому випадку виникає стан, для якого характерна періодична модуляція положення атомів ґратки. Без дефектів і домішок у разі несумірності хвильового вектора НС до кристалічної ґратки фаза  $\varphi$  і амплітуда параметра порядку, а отже, і енергія НС не залежать від координат, тобто мають трансляційну інваріантність. Завдяки трансляційній інваріантності НС може переміщатися уздовж осі несумірності. Взаємодія НС з домішками руйнує далекий порядок, порушує трансляційну інваріантність і призводить до появи скінченної довжини фазової кореляції [1, 2]. Ковзання НС виникає, лише коли напруженість прикладеного зовнішнього електричного поля  $E$  перевищує деяке значення, яке прийнято називати граничним полем, що зумовлює виникнення нелінійної провідності.

**Пінінг хвилі несумірної модуляції.** Закріплення НС за домішки називають пінінгом. Наслідком пінінгу є руйнування дальнього порядку НС, що приводить до появи скінченної довжини фазової кореляції [1, 2]. Зазвичай, розрізняють два випадки пінінгу. У разі сильного пінінгу НС взаємодіє незалежно з кожною домішкою. Граничне поле, виникнення ковзання НС, як і хвилі зарядової густини (ХЗГ), виявляється пропорційним до концентрації центрів сильного пінінгу. У разі слабого (колективного) пінінгу враховується енергія пружної деформації НС. Через наявність домішок НС деформується так, щоб енергія взаємодії з ними була мінімальною, що зумовлює виникнення залежності фази НС від координати  $\varphi(x)$ , іншими словами, виникає залежність хвильового вектора НС  $q(x)$  від координати.

Для поздовжньої довжини фазової кореляції в [3] отримано вираз

$$L_{\parallel} = \frac{4\pi K_{\parallel}^2}{w_i^2 n_i},$$

де  $K_{\parallel}$  – модуль пружності НС уздовж ланцюжків атомів;  $w_i$  – потенціал взаємодії НС з домішками;  $n_i$  – концентрація домішок.

Для квазіодновимірних провідників з ХЗГ широко використовують метод оцінки кореляційної довжини, запропонований у працях Фукуяма, Лі та Райса [2, 4], який ґрунтується на міркуванні, що деформація НС призводить до виграшу в енергії взаємодії з домішками  $W_p$  завдяки деякому програшу в енергії пружної деформації  $W_{et}$ .

**Пінінг з урахуванням локальної деформації НС (ХЗГ).** Класифікація типів пінінгу виявляється ширшою, якщо враховувати як колективний пінінг, так і локальну деформацію НС [5]. З урахуванням таких локальних спотворень силу пінінгу з боку  $j$ -ї домішки можна записати у вигляді  $F_j = w_i q \cos(qr_j + \varphi + \delta\varphi_j)$ , де  $\varphi$  – макроскопічна фаза;  $\delta\varphi_j$  – локальне спотворення;  $\delta\varphi_j = \varphi_j - \varphi$ , де  $\varphi_j$  фаза НС на  $j$ -й домішці. Локальне спотворення, відповідно, можна визначити з рівняння

$$\delta\varphi_j = \frac{\alpha F_j}{w_i q},$$

де  $\alpha$  – безрозмірна величина локальної деформації НС. Потенціал пінінгу як функція макроскопічної фази НС при  $\alpha < 1$  вже не є синусоїдальною, однак середнє значення

сили, як і раніше, дорівнює нулю, що забезпечує легкий пінінг НС. Значення  $\alpha = 1$  є границею для виникнення сильного пінінгу. У разі великих значень виникають гістерезисні залежності потенціалу пінінгу від макроскопічної фази і з'являється ненульовий середній внесок з боку центрів пінінгу у разі ковзання НС. Граничне поле тепер охоплює внесок як слабого пінінгу, так і сильного, приблизно пропорційний до  $N_n$  ( $N_n$  - кількість центрів пінінгу). Таку модель широко використовують для опису різноманітних явищ, пов'язаних з пінінгом НС (ХЗГ), це узгоджується з експериментальними результатами [6–9].

Характерні довжини фазової кореляції в типових квазіодновимірних провідниках з ХЗГ виявляються порядку 1 мкм у напрямі, перпендикулярному до ланцюжків розташування атомів [10], і порядку 10 мкм у паралельному напрямі [11]. У цьому разі точність вимірювання кореляційних довжин уздовж ланцюжків методами рентгенографічного аналізу обмежена довжинами порядку 1 мкм. Висновок про існування значно більших довжин фазової кореляції ґрунтується на результатах вивчення стрибкоподібних змін фази ХЗГ методом теплового зонда [11]. Оскільки за кінцевих температур бар'єри, пов'язані з пінінгом, можуть бути подолані завдяки тепловим флуктуаціям, то рух ХЗГ можливий і при  $E < E_t$  ( $E_t$  – граничне поле виникнення нелінійної провідності). У цьому випадку швидкість руху визначена вже не темпом дисипації енергії, як у разі ковзання ХЗГ, а швидкістю подолання енергетичних бар'єрів пінінгу. Такий режим руху називають крип (creep), або переповерханням ХЗГ.

**Дефекти несумірної надструктури.** Як і в звичайному кристалі, так і в квазіодновимірних кристалах з ХЗГ можливе утворення різноманітних дефектів крайових і гвинтових дислокацій [2, 12], а також точкових дефектів (амплітудних і фазових солітонів) [13, 14]. Ці дефекти відіграють важливу роль у кінетиці НС, забезпечуючи, зокрема, проковзування фази НС (розрив НС), яке відбувається біля струмових контактів у разі ковзання ХЗГ [15, 16], а також релаксацію метастабільних станів НС, що виникають у випадку зміни температури. Розгляд дефектів ХЗГ з погляду теорії дислокацій можна знайти в праці Файнберга і Фріделя [12]. Зазначимо, що залежне від температури екранування деформації ХЗГ зумовлює сильну температурну залежність енергії і розмірів солітонів [17–19].

**Метастабільні стани несумірної надструктури.** Здатність ХЗГ і НС деформуватися, а також наявність енергетичних бар'єрів для зміни як їхньої конфігурації (пінінг), так і середнього значення хвильового вектора (проковзування фази) призводить до виникнення довгоживучих метастабільних станів. Існування таких станів є загальною властивістю квазіодновимірних провідників з ХЗГ та сегнетоелектричних кристалів з НС [20]. Метастабільні стани виявляються в температурному гістерезисі фізичних величин і приводять до довготривалого збереження поляризації ХЗГ і НС після прикладання електричного поля, що більше від граничного [21].

Треба розрізняти два типи метастабільних станів: метастабільні стани, пов'язані з перерозподілом фази, як ХЗГ, так і НС уздовж ланцюжків розташування атомів за збереження середнього значення хвильового вектора (наприклад, унаслідок прикладання електричного поля), і метастабільні стани, зумовлені відхиленням середнього значення хвильового вектора від рівноважного (наприклад, метастабільність через зміну температури). Відповідно, розрізняють і механізми релаксації метастабільних станів: якщо по-

здовжній перерозподіл фази НС може змінюватися внаслідок крипу, то єдиним механізмом зміни середнього значення хвильового вектора НС є проковзування фази. Експериментально з'ясовано [22, 23], що релаксація поляризації НС може відбуватися завдяки як проковзуванню фази НС [22], так і крипу НС [23]. У разі релаксації метастабільних станів НС, зумовлених зміною температури, ситуація виявляється складнішою. Зміна середнього значення хвильового вектора НС відбувається внаслідок проковзування фази НС. У досить тонких і коротких зразках елементарні акти проковзування фази виявляються у вигляді стрибкоподібних змін опору [24]. Очевидно, однак, що поява нового періоду НС, або знищення періоду НС, означає зміну розподілу фази НС в об'ємі зразка, тобто проковзування фази НС супроводжується крипом (переповзанням) НС. Такі зміни конфігурації НС відбуваються на відстанях порядку 10 мкм [11]. Априорі не ясно, який з цих двох процесів (крип чи проковзування фази НС) визначатиме швидкість релаксації хвильового вектора НС. Експеримент [25, 26] довів, що за порівняно високих температур швидкість релаксації не залежить від електричного поля, отже, визначена механізмом проковзування фази. За нижчих температур, коли граничне поле починає зростати, прикладене електричне поле впливає на швидкість релаксації, тобто на процесах релаксації починає позначатись пінінг [25, 26].

**Залежність амплітуди параметра порядку від товщини.** Досить складним є питання про залежність амплітуди параметра порядку несумірної надструктури від розмірів кристала. Неодноразово це питання порушували в ході розгляду розмірних ефектів у квазіодновимірних провідниках з хвилею зарядової густини, зокрема про походження розмиття фазового переходу і вольт-амперних характеристик у тонких зразках квазіодновимірних провідників. Насамперед, ці ефекти не можуть бути пов'язані з обмеженням фононного спектра, ні зі змінами електронного спектра через квантування, зумовлене скінченністю розмірів досліджуваного зразка, оскільки характерні енергії розмірного квантування за поперечних розмірів зразків  $\sim 100$  нм набагато менші від температури пайерлсовського переходу [27]. Найбільш імовірно, що обидва явища пов'язані зі зростанням флуктуацій і зменшенням енергії пінінгу в разі зменшення розмірів зразків. У працях [8, 28], присвячених вивченню властивостей тонких зразків  $\text{NbSe}_3$ , зростання флуктуацій пов'язане зі зменшенням енергії пінінгу ХЗГ, що припадає на об'єм фазової кореляції ХЗГ, до настільки малого значення, що стають можливими ефекти термічної активації ХЗГ, які призводять до активованого крипу ХЗГ [28] або до "броунівського руху" ХЗГ у періодичному потенціалі пінінгу [8]. Фактично, йдеться про фазові флуктуації неперервної ХЗГ.

Цей ефект (розмиття фазового переходу) може бути пов'язаний [29] з флуктуаціями амплітуди ХЗГ, тобто зі спонтанним проковзуванням фази ХЗГ поблизу пайерлсовського переходу. Під час вивчення петлі гістерезису температурної залежності провідності в об'ємних зразках  $\text{TaS}_3$  виявлено зникнення метастабільних станів поблизу фазового переходу, тобто зникнення енергетичного бар'єра для спонтанного проковзування фази ХЗГ [30].

У рамках таких уявлень зміна форми переходу і його зсув у бік низьких температур у тонких зразках зумовлені підвищенням інтенсивності проковзування фази. Про інтенсифікацію процесу проковзування фази ХЗГ в тонких зразках свідчать звуження петлі гістерезису опору [24], поява спонтанних флуктуацій опору [31–33] і зростання швидкості релаксації метастабільних станів [26]. Можна назвати дві причини, що призводять до

зростання флуктуацій. По-перше, у тонких зразках зі зменшенням поперечних розмірів зменшується кореляційна довжина, а отже, збільшується неоднорідна деформація ХЗГ (НС). З іншого боку, у зразку зі скінченними розмірами полегшується зародження дислокацій через зменшення вільної енергії, що припадає на одиницю довжини дислокаційної лінії [27]. Про надзвичайно сильні флуктуації натягу ХЗГ, які можуть призводити до придушення параметра порядку поблизу пайерлсовського переходу, свідчать також недавні мікроскопічні розрахунки [34]. Однак наразі немає теорії, що дає змогу передбачити форму резистивного пайерлсовського переходу та її еволюцію в разі зміни поперечних розмірів зразків. Постає закономірне питання про товщинну область існування розмірних ефектів. Наприклад, у сполуці TaS<sub>3</sub> кореляційні довжини можна оцінити за характерним поперечним перерізом виникнення розмірних ефектів  $L_{\perp} \sim 1$  мкм [24], а також за характерною довжиною зміни конфігурації ХЗГ у разі релаксації метастабільних станів  $L_{\parallel} \sim 10$  мкм [11]. Прямі вимірювання кореляційних довжин, які проводили для NbS<sub>3</sub> методами рентгеноструктурного аналізу [10], дали значення  $L_{\parallel} = 0,9$  мкм,  $L_{\perp} = 0,1$  мкм для “брудних” зразків;  $L_{\parallel} > 2,5$  мкм,  $L_{\perp} > 1,9$  мкм - для чистих (де  $L_{\parallel}$  і  $L_{\perp}$  – довжини фазової кореляції для напрямів удовж і впоперек напрямку існування модуляції, відповідно).

Отже, у разі зміни товщини кристала вздовж напрямку існування несумірної модуляції треба очікувати на зміну не тільки фази параметра порядку, а й амплітуди.

Нашим завданням є експериментальне дослідження впливу розміру зразка та граничних умов на амплітуду параметра порядку в несумірній фазі для кристалів з несумірною надструктурою.

**Кристал  $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]_2\text{Zn}_{0,58}\text{Cu}_{0,42}\text{Cl}_4$ .** Досліджено вплив зміни товщини кристала  $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]_2\text{Zn}_{0,58}\text{Cu}_{0,42}\text{Cl}_4$  вздовж осі несумірної модуляції –  $c$ , і осі спонтанної поляризації –  $a$ , на температурну поведінку подвійного променезаломлення  $\delta(\Delta n)$ . Відомо, що  $\delta(\Delta n)$  існує вже у вихідній - симетричній фазі, причому його значення лінійно пов'язане з інваріантами (відносно перетворень симетрії цієї фази) та комбінаціями компонент параметра порядку в сумірних фазах. Природно, найбільшу роль відіграють інваріанти нижчих порядків. Наприклад, аномалії  $\delta(\Delta n)$  в кристалах з несумірними фазами визначені лінійною залежністю  $\delta(\Delta n)$  від квадрата амплітуди модуляції (скалярного квадрата параметра порядку, що відповідає переходу вихідна–несумірна фаза). Поблизу точки фазового переходу вихідна–несумірна фаза структура несумірної фази 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 щодо спотворень, які відповідають зміні фази параметра порядку (у реальній ситуації постають питання, пов'язані з пінінгом фази хвилі модуляції на дефектах). Проте спотворення амплітуди параметра порядку, з якими пов'язані аномалії подвійного променезаломлення, мають цілком певний кінцевий радіус кореляції (який не перевищує кілька сталих ґратки). Поблизу переходу несумірна–сумірна фаза модуляцію структури можна розглядати як ґратку солітонів (доменних стінок). У цьому разі середній за об'ємом квадрат амплітуди модуляції, а отже, і величина  $\delta(\Delta n)$ , суттєво залежить і від густини солітонів. Густина солітонів, відповідно, залежить від дефектності зразка. У випадку зміни товщини кристала вздовж осі несумірної модуляції, як зазначено в праці [20], граничні умови змінюють просторову модуляцію амплітуди параметра порядку, що, можливо, позначиться і на величині  $\delta(\Delta n)$ .

Як досліджувані об'єкти вибрано кристали  $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]_2\text{Zn}_{0,58}\text{Cu}_{0,42}\text{Cl}_4$ , оскільки заміщення іона Zn на Cu зумовлює пригнічення сегнетоелектричності в кристалі  $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]_2\text{ZnCl}_4$ . У кристалі  $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]_2\text{ZnCl}_4$  період несумірної модуляції  $L_i = 2\pi/k_i \approx \approx c/0,023 \approx 43,5c \approx 533 \text{ \AA}$  при  $T_i \approx 296,6 \text{ K}$ . Як відомо, у тонкоплівковому несумірному сегнетоелектрику проблема фазового переходу в сумірну фазу зводиться до граничної задачі, яка з математичного погляду аналогічна проблемі сегнетоелектричного фазового переходу в тонкій плівці. Беручи це до уваги, вплив граничних умов на температуру фа-

зового переходу можна очікувати за товщини кристала  $d = \sqrt{\frac{10\lambda_k}{4\alpha_T(T_i - T_i^*)}} < \sim 75 \text{ мкм}$  (де

$\lambda_k$  – кореляційний параметр,  $\alpha_T \approx 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ;  $T_i$  – температура фазового переходу в об'ємному матеріалі ( $T_i \approx 296,6 \text{ K}$ );  $T_i^*$  – температура фазового переходу в тонкошаровому матеріалі (у розрахунках використовували  $T_i^* = 295 \text{ K}$ ,  $\lambda_k = 10^{-8} \text{ мкм}^2$ ).

Експериментально отримано температурну залежність  $\delta(\Delta n_a)$  [35] для кристала  $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]_2\text{Zn}_{0,58}\text{Cu}_{0,42}\text{Cl}_4$  за різних значень товщини  $d_a$  зразка (інші розміри  $d_b, d_c$  залишалися сталими і дорівнювали  $\sim 4\text{--}5 \text{ мм}$ ). Для  $d_a \approx 1\,500 \text{ мкм}$  із залежностей  $\delta(\Delta n_a) \sim f(T)$ , отриманих у процесі нагрівання, визначено відповідні температури фазових переходів:  $T_1 = 296,6 \text{ K}$ ;  $T_c = 277,3 \text{ K}$ ;  $T_3 = 274,6 \text{ K}$ . Зі зменшенням розмірів зразка ( $d_a \leq 500 \text{ мкм}$ ) температура фазового переходу несумірної–сумірної сегнетоелектричної фази підвищується зі швидкістю  $dT/d(d_a) \approx 0,033 \text{ K/мкм}$ . У разі зменшення товщини зразка відбувається збільшення температурного інтервалу існування сегнетоелектричної фази зі швидкістю  $dT/d(d_a) \approx 0,042 \text{ K/мкм}$ . При  $d_a = 33 \text{ мкм}$  температурний інтервал існування сегнетоелектричної фази становить  $\sim 19,54 \text{ K}$ . Тобто зі зменшенням товщини зразка  $d_a$  ( $d_a < 500 \text{ мкм}$ ) кристала простежується звуження температурного інтервалу існування несумірної фази завдяки зсуву температури фазового переходу  $T_c$  у бік вищих температур.

Розглянемо вплив зміни товщини  $d_c$  вздовж осі несумірної модуляції кристала  $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]_2\text{Zn}_{0,58}\text{Cu}_{0,42}\text{Cl}_4$  на температури фазових переходів. Зі зменшенням товщини зразка ( $d_c < 400 \text{ мкм}$ ) спочатку простежується підвищення температур фазових переходів  $T_c$  і  $T_3$ , причому залежності  $T_3 \sim f(d)$ ,  $T_c \sim f(d)$  є нелінійними [35]. Щодо фазового переходу при  $T_i$ , то зі зменшенням товщини ( $d_c$ ) кристала аж до  $d_c \approx 80 \text{ мкм}$  зміна  $T_i$  є в межах точності вимірювань температури. Підвищення температур фазових переходів  $T_c$  і  $T_3$  внаслідок зміни товщини  $d_c$ , як і зміна товщини кристала вздовж осі спонтанної поляризації ( $d_a$ ), зумовлене деформацією невідповідності (різницею коефіцієнта теплового розширення кристала і клею, яким він приклеєний до скла – підкладки). Подальші зменшення товщини  $d_c < 80 \text{ мкм}$  кристала супроводжуються зниженням температур фазових переходів.

Спостережуване зниження температур фазових переходів унаслідок зменшення товщини кристала вздовж осі несумірної модуляції, можливо, пов'язане з наявністю розмірного ефекту.

Зменшення товщини кристала вздовж напрямку існування несумірної модуляції внаслідок спотворення фази несумірної модуляції порушує дальній порядок НС, який приводить до появи скінченної довжини фазової кореляції. Це, відповідно, спричиняє зміну амплітуди параметра порядку НС [27]. Згідно з [36], зміна амплітуди параметра порядку НС унаслідок існування розмірного ефекту зумовлює зменшення параметра порядку в середині зразка порівняно з об'ємним зразком. Отже, наявність розмірного ефекту в мі-

кророзмірному кристалі має супроводжуватись зменшенням амплітуди параметра порядку в несумірній фазі кристала. Оскільки в першому наближенні приріст подвійного заломлення ( $\Delta(\delta(\Delta n_c))$ ) в несумірній фазі пропорційний до квадрата амплітуди параметра порядку, то на рис. 1 показано залежність цього приросту від температури в несумірній фазі за різних значень товщини монокристалу вздовж осі несумірної модуляції. На початку зі зменшенням  $d_c$  простежується збільшення  $\Delta(\delta(\Delta n_c))$ , але потім відбувається її зменшення. Отже, зміна амплітуди параметра порядку від товщини кристала аналогічна зміні спонтанної поляризації сегнетоелектричних тонких плівок, а саме амплітуда параметра порядку в мікрокристалі менша, ніж у відповідному об'ємному зразку.

Отже, зі зменшенням товщини зразка кристала вздовж осі несумірної модуляції відбувається зміна амплітуди параметра порядку.

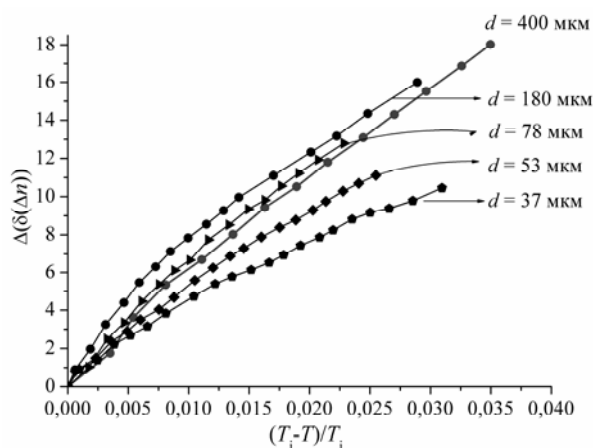


Рис. 1. Залежність приросту оптичного подвійного променезаломлення  $\Delta(\delta(\Delta n_c))$  від температури  $(T_i - T)/T_i$  за різних значень товщини монокристалу  $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]_2\text{Zn}_{0.58}\text{Cu}_{0.42}\text{Cl}_4$  в несумірній фазі.

**Температурний гістерезис у мікрокристалах  $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]_2\text{Zn}_{0.75}\text{Mn}_{0.25}\text{Cl}_4$**  Відомо, що в несумірній фазі у діелектричних кристалах у солітонному режимі несумірної надструктури простежується існування глобального температурного гістерезису фізичних величин [37]. Природу його пов'язують із пінінгом НС на домішках і дефектах кристала [38]. Пінінг НС на дефектах і домішках супроводжується локалізацією хвильового вектора НС на сумірному значенні вищого порядку [39], що приводить до виникнення сумірних довгоперіодичних фаз (СДФ). Перехід від однієї СДФ до іншої супроводжується появою східчастої залежності фізичних величин від зовнішнього впливу (температури, напруженості електричного і механічного полів тощо). Зі збільшенням концентрації дефектів та домішок простежується розширення температурного інтервалу існування СДФ. Уперше такі ефекти виявлені у квазіодновимірних провідниках з ХЗГ.

Виникнення спонтанних переходів між метастабільними станами в області розмитих стрибків добре простежується на залежності шуму провідності короткого тонкого зразка  $\text{TaS}_3$  від температури [3]. Температурні області різкого зростання шумів порівняно вузькі, а відстань між такими областями в цьому зразку відповідає порядку їхньої ширини. У довших зразках відбувається накладення температурних областей підвище-

ного шуму від різних ділянок зразка, і спостереження таких виділених температурних областей зростання шуму стає практично неможливим.

Аналогічну картину спостерігали і для кристалів  $A_2BX_4$ , у яких у певному температурному інтервалі існує несумірна фаза. Перехід від однієї СДФ до наступної супроводжується зростанням тангенса діелектричних втрат [40]. Згідно з працями щодо дослідження малокутового розсіювання світла на несумірній надструктурі в солітонному її режимі [41], перехід від однієї СДФ до іншої може відбуватися через проміжні метастабільні стани.

У ромбічного  $TaS_3$  значення 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 внаслідок розриву ХЗГ і нуклеації нового періоду або зникнення існуючого, тобто завдяки проковзуванню фази ХЗГ. У зразку скінченної довжини хвильовий вектор може змінюватися також унаслідок входу (виходу) періодів ХЗГ через торці зразка, що викликає зміну конфігурації ХЗГ на відстанях від торців порядку  $V_{ps} = 2E_T$  [3]. Як би не було, виявлені стрибкоподібні зміни опору природно пов'язати з нуклеацією (знищенням) нових періодів ХЗГ в зразку.

Після виявлення стрибкоподібних змін провідності [24] постало питання про те, на яких відстанях за таких стрибків відбуваються зміни конфігурації ХЗГ. Розробка напівпровідникової моделі квазіодновимірних провідників дала змогу запропонувати метод вимірювання кореляційної довжини. Дослідження просторового перерозподілу фази ХЗГ в разі одиничних актів проковзування фази полягає в методі вивчення деформації ХЗГ, запропонованому в праці [42]. Метод полягає у визначенні просторового розподілу напруги термо-е.р.с., викликаній розігріванням зразка, підвішеного між контактами, сфокусованим лазерним випромінюванням. Значення термо-е.р.с., що виникає під час нагрівання зразка в точці з координатою  $x$ , пов'язане зі зсувом хімічного потенціалу  $i$ , як наслідок, з натягом ХЗГ. Виявлено неоднорідний просторовий розподіл  $S(x)$  (коефіцієнт Зеєбека), причому масштаб неоднорідності становить близько 10 мкм [3]. Тобто зміни  $S(x)$  мають стрибкоподібний характер і зачіпають ділянки довжиною близько 10 мкм. Оскільки характерна зміна значення фази внаслідок проковзування фази становить  $2\pi$ , то ці виміри дають змогу оцінити поздовжню довжину фазової кореляції ХЗГ, яка за значенням  $\epsilon \sim 10$  мкм.

У з'єднанні  $TaS_3$  кореляційні довжини можна оцінити за характерним поперечним перерізом виникнення розмірних ефектів  $L_{\perp} \sim 1$  мкм [24], а також за характерною довжиною зміни конфігурації ХЗГ в разі релаксації метастабільних станів  $L_{\parallel} \sim 10$  мкм [11]. Прямі вимірювання кореляційних довжин, які проводили для  $NbSe_3$  методами рентгеноструктурного аналізу [10], дали значення  $L_{\parallel} = 0,9$  мкм,  $L_{\perp} = 0,1$  мкм для "брудних" зразків і  $L_{\parallel} > 2,5$  мкм,  $L_{\perp} > 1,9$  мкм для чистих. У випадку, коли всі розміри зразка виявляються меншими від відповідних кореляційних довжин, пінінг стає нульовим.

Отже, за аналогією з квазіодновимірними провідниками з ХЗГ у кристалах групи  $A_2BX_4$  за товщин, менших від кореляційної довжини, не буде глобального температурного гістерезису фізичних величин.

На рис. 2 відображено зміни температурного гістерезису фазового переходу  $T_c$  і  $T_3$ , а також глобального температурного гістерезису ( $\Delta$ ) при 289 К. Значення глобального температурного гістерезису оцінювали в області  $T = 289$  К, оскільки за цієї температури в кристалах  $[N(CH_3)_4]_2ZnCl_4$  простежується зміна режиму надструктури від синусоїдаль-



ного до солітонного [43]. Зменшення  $\Delta T_c$ ,  $\Delta T_3$  і  $\Delta$ , зі зменшенням 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 [44], а також зменшенням часу релаксацій надструктур до свого рівноважного стану [45]. На підтвердження цього на залежностях  $\delta(\Delta n_a) \sim f(T)$  при  $d_a = 600$  мкм в температурному інтервалі існування НС фази простежується аномальна поведінка  $\delta(\Delta n_a)$ , що, можливо, пов'язана з переходом між метастабільними станами [45]. Подальші зменшення  $d_a$  призводять до зникнення цієї аномальної залежності. Спостережувана аномальна поведінка  $\delta(\Delta n_a)$  в температурному інтервалі існування НС фази [35], можливо, пов'язана з деформацією модульованої надструктури [46], яка зумовлює збільшення температурного інтервалу існування метастабільного стану (довгоперіодичних сумірних фаз (ДСФ) [47]).

Збільшення деформації несумірної надструктури зі зменшенням товщини кристала можна пов'язати зі збільшенням механічних напружень у кристалі [48]. Також відомо [17, 49], що зовнішній вплив спричиняє не тільки розширення температурного інтервалу існування метастабільних станів, а й відбір відповідних сумірних значень хвильового вектора несумірності. У цьому разі на фазовій діаграмі кристала простежується поява нових сумірних фаз [50]. 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  $\delta(\Delta n_a)$  в області фазового переходу при  $T_i$  [48, 51].

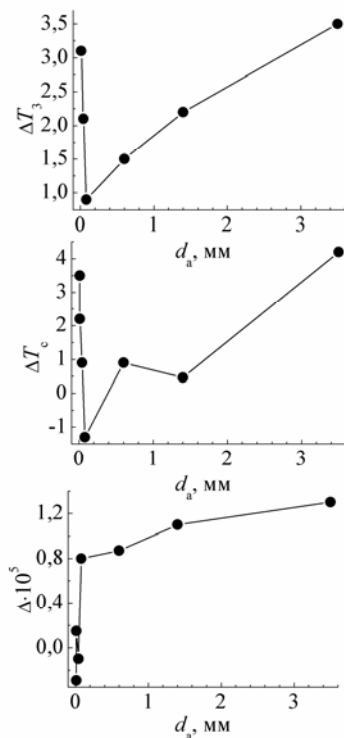


Рис. 2. Залежність температурного гістерезису фазових переходів  $T_c$ ,  $T_3$  і значення  $\Delta$  глобального температурного гістерезису від товщини  $d_a$  кристала  $[N(CH_3)_4]_2Zn_{0,75}Mn_{0,25}Cl_4$  при  $T = 289$  К.

Зокрема, у ході пояснення зменшення температурного гістерезису фазових переходів унаслідок зменшення товщини зразка кристала зазначимо, що у разі зміни температури електричний відгук полідоменного сегнетоелектрика  $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]_2\text{ZnCl}_4$ , зареєстрований за даними вимірювання електричного дипольного і квадрупольного моментів, суттєво розрізняється між процесами охолодження і нагрівання [52]. У [52] з'ясовано, що можливою причиною такого аномального температурного гістерезису є гістерезис перебудови доменної структури, що має безліч метастабільних станів. Тобто зменшення температурного гістерезису фазових переходів  $T_c$  і  $T_3$  може бути пов'язане зі зменшенням кількості метастабільних станів доменної структури внаслідок збільшення механічних напружень у кристалі.

Відомо [53], що зовнішнє електричне поле  $E_a$  різко зменшує діелектричну проникність поблизу фазового переходу  $T_c$ , однак практично не впливає на температурний гістерезис фазового переходу сумірна–несумірна фази. У нашому випадку (див. рис. 2) за товщини зразка кристала  $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]_2\text{Zn}_{0,75}\text{Mn}_{0,25}\text{Cl}_4$  менше  $d_a \sim 80$  мкм простежується стрімке збільшення температурного гістерезису фазових переходів  $T_c$  і  $T_3$ .

Згідно з термодинамічною теорією сегнетоелектричних фазових переходів, вплив внутрішніх механічних напружень, які супроводжують утворення зародків нової фази, визначають введенням ефективного електрострикційного параметра  $\theta$  [54].

Релаксація внутрішніх механічних напружень найбільше виявлятиметься у випадку, якщо фазовий перехід відбуватиметься внаслідок виникнення і розвитку єдиного зародка нової фази, а міжфазна межа буде площиною нульової деформації. У разі оптимального двійникування в кристалі кожного разу утворюються домени, а параметр  $\theta$  – мінімальний. Якщо немає доменів, то на міжфазній межі внутрішні механічні напруження наростають, що призводить до збільшення параметра  $\theta$  на три–чотири порядки порівняно з мінімальним значенням [53–56]. У цьому разі гістерезис фазового переходу визначають виразом  $\Delta T = \frac{-3\theta(\beta_1 + \theta)}{4\alpha_0\gamma_1}$ , де  $\alpha_0$ ,  $\beta_1$  і  $\gamma_1$  – коефіцієнти розкладу

термодинамічного потенціалу в ряд [57]. Наприклад, у [58] для кристалів  $\text{PbTiO}_3$ , розміри яких менші від критичного значення (менше 15 мкм), гістерезис фазового переходу досягає  $14\text{--}17^\circ$  (для розмірів кристала понад критичне значення гістерезис фазового переходу дорівнює  $\sim 9^\circ$ ). У ході розгляду збільшення температурного гістерезису фазових переходів при  $T_c$  і  $T_3$  у кристалах  $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]_2\text{Zn}_{0,75}\text{Mn}_{0,25}\text{Cl}_4$  зазначимо, що ці фазові переходи супроводжуються виникненням  $180^\circ$  сегнетоелектричних (уздовж осі  $\mathbf{a}$ ) і сегнетоеластичних (уздовж осі  $\mathbf{c}$ ) доменів, відповідно. Кристал  $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]_2\text{Zn}_{0,75}\text{Mn}_{0,25}\text{Cl}_4$  є невласним сегнетоелектриком і сегнетоеластиком з мультиплікацією елементарної комірки в сегнетоелектричній (5с) та сегнетоеластичній фазі (3с). Розглянуте в [58] розширення температурного гістерезису фазового переходу в кристалах  $\text{PbTiO}_3$  стосувалося  $90^\circ$  доменів. Для кристалів  $\text{PbTiO}_3$  також зазначено, що розмір кристала впливає на формування  $180^\circ$  доменної структури. Для невласних сегнетоелектриків  $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]_2\text{Zn}_{0,75}\text{Mn}_{0,25}\text{Cl}_4$  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  $180^\circ$  доменну структуру, а отже, і на фазовий перехід у кристалі  $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]_2\text{Zn}_{0,75}\text{Mn}_{0,25}\text{Cl}_4$ . Підтвердженням цього слугує придушення спонтанної поляри-

зації у разі накладення малого одновісного напруження стиснення в кристалах  $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]_2\text{ZnCl}_4$  [59].

Згідно з рис. 2, для кристала  $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]_2\text{Zn}_{0,75}\text{Mn}_{0,25}\text{Cl}_4$  критичний розмір, нижче якого відбувається збільшення гістерезису фазових переходів  $T_c$  і  $T_3$ , становить  $\sim 80$  мкм. Зокрема, відзначимо, що монотонна поведінка  $\delta(\Delta n_a)$  залежно від температури в сегнетоеластичній (нижче  $T_3$ ) фазі при  $d_a < 40$  мкм може свідчити про монодомений стан кристала. Зникнення доменів після закінчення фазового переходу в кристалах з  $d_a < 40$  мкм, як і в [57], очевидно, можна пояснити малою площею стінок доменів, недостатньою для стабілізації цих стінок на дислокаціях [60].

Поряд з різким зростанням температурного гістерезису при  $d_a < 80$  мкм простежується різке зменшення глобального температурного гістерезису. Таке зменшення глобального температурного гістерезису засвідчує, що довжина фазової кореляції НС модуляції становить  $\sim 80$  мкм.

**Зміна кінетики несумірної надструктури від товщини у кристалах  $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]_2\text{Zn}_{0,98}\text{Ni}_{0,02}\text{Cl}_4$  і  $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]_2\text{Zn}_{0,58}\text{Cu}_{0,42}\text{Cl}_4$ .** Розглянемо причини зміни температурного глобального гістерезису, яке простежується в разі зменшення розмірів кристалів  $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]_2\text{Zn}_{0,75}\text{Mn}_{0,25}\text{Cl}_4$ . Для цього проведено дослідження часової залежності подвійного променезаломлення і коефіцієнта теплопровідності в несумірній фазі кристалів  $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]_2\text{Zn}_{0,98}\text{Ni}_{0,02}\text{Cl}_4$  і  $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]_2\text{Zn}_{0,58}\text{Cu}_{0,42}\text{Cl}_4$  за сталої температури, для різних значень їхньої товщини. Як з'ясовано, вплив розмірів кристала на НС модуляцію відбувається в разі зміни їхніх розмірів уздовж напрямку існування цієї модуляції (уздовж осі  $c$ ), тому дослідження виконували на зразках, які мали різну товщину вздовж осі  $c$ .

У квазіодновимірних провідників, як зазначено в [3], звуження петлі гістерезису провідності зі зменшенням поперечних розмірів кристалів  $\text{TaS}_3$  [24] і прямі вимірювання швидкості логарифмічної релаксації в  $\text{NbSe}_3$  [26] свідчать про те, що зменшення поперечних розмірів призводить до прискорення релаксації метастабільних станів ХЗГ. У досить тонких зразках з площею поперечного перерізу  $\sim 10^{-3}$  мкм<sup>2</sup> гістерезису практично немає, і виникають спонтанні флуктуації провідності, що свідчать про спонтанні зміни хвильового вектора ХЗГ, тобто про спонтанне проковзування фази ХЗГ [31, 32].

Усі ці спостереження підтверджують наявність розмірного ефекту в проковзуванні фази ХЗГ, яке відповідальне за релаксацію метастабільних станів. Можна назвати дві причини, за якими в тонких зразках квазіодновимірних провідників полегшується спонтанне проковзування фази.

По-перше, через розмірний ефект зменшується кореляційна довжина. Зменшення кореляційної довжини призводить до збільшення неоднорідної деформації ХЗГ, що, відповідно, знижує бар'єр для проковзування фази.

По-друге, у рамках дислокаційного [2, 12] і вихрового [61] підходів до топологічних дефектів ХЗГ, енергія одиниці довжини дислокації в зразку нескінченних розмірів  $W_d \propto \ln \xi = \xi_0$ , (де  $\xi$  – характерний просторовий масштаб збурення, створюваного дислокацією,  $\xi_0$  – довжина амплітудної кореляції ХЗГ),  $\xi_0 - v_F = \Lambda \sim 3$  нм. У зразку нескінченних розмірів  $\xi$  збігається з довжиною фазової кореляції, а в зразках малих розмірів ця довжина обмежена розмірами зразка. Зі зменшенням  $\xi$  від 3 мкм в об'ємному зразку до 100 нм у тонкому зразку енергія дислокації за нульової температури зменшується вдвічі, що полегшує нуклеацію дислокацій і прискорює релаксацію метастабільних станів.

Для кристалів з несумірною фазою виявлено, що зі зменшенням товщини кристала  $[N(CH_3)_4]_2Zn_{0,75}Mn_{0,25}Cl_4$  відбувається зменшення глобального температурного гістерезису ( $\Delta$ ), яке можна пов'язати зі зменшенням впливу дефектів на НС модуляцію, або зменшення фазової кореляції НС. Відомо, що механічні напруження приводять до зростання температурного інтервалу існування метастабільних станів, а також до зменшення часу релаксації надструктури до свого рівноважного стану [44]. На підтвердження цього на залежностях  $\delta(\Delta n_c) \sim f(T)$  при  $d_a = 600$  мкм в температурному інтервалі існування НС фази простежувалась аномальна поведінка  $\delta(\Delta n_c)$ , зумовлена переходом між метастабільними станами. Подальші зменшення  $d_a$  призводять до зникнення цієї аномальної залежності.

Отже, спостережувана аномальна поведінка  $\delta(\Delta n_c)$  в температурному інтервалі існування НС фази, можливо, пов'язана з деформацією модульованої надструктури зі зменшенням розмірів кристала.

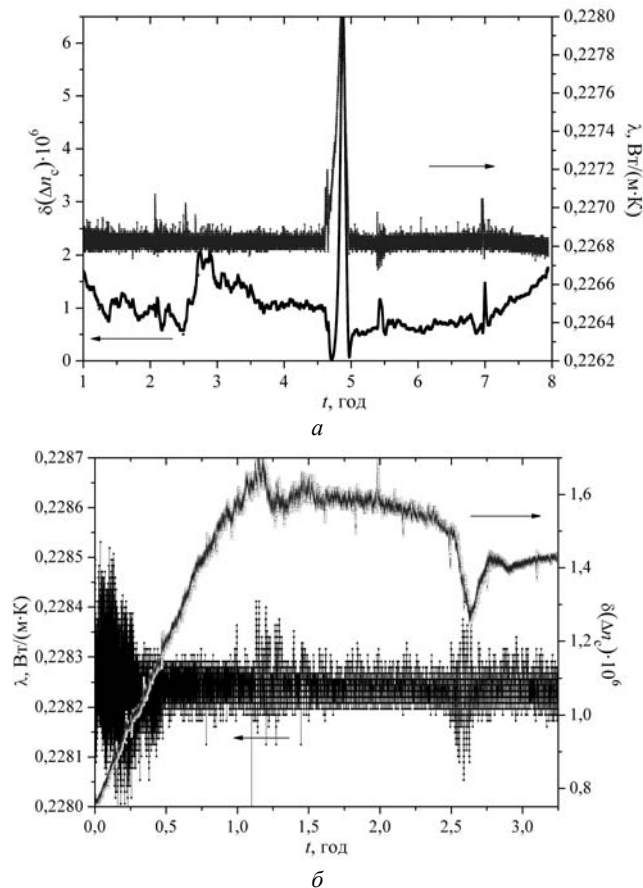


Рис. 3. Часова залежність подвійного променезаломлення  $\delta(\Delta n_c)$  та коефіцієнта теплопровідності  $\lambda$  за умови витримування кристала за сталої температури  $T_{ст} = 287$  К в несумірній фазі кристала  $[N(CH_3)_4]_2Zn_{0,98}Ni_{0,02}Cl_4$ :  
 $a - d_c = 2,1$  мм;  $b - d_c = 1,4$  мм.

Розглянемо вплив розмірів кристала на часову релаксацію несумірної надструктури за сталої температури в несумірній фазі. Виявлено, що зі зменшенням товщини кристала відбувається зменшення кількості наявних аномальних змін  $\delta(\Delta n_c)$  на залежності  $\delta(\Delta n_c) \sim \sim f(t)$  (рис. 3). Це свідчить про зменшення кількості метастабільних станів у кристалі зі зменшенням розмірів кристала (див. рис. 3, б).

Для кристалів  $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]_2\text{Zn}_{0,98}\text{Ni}_{0,02}\text{Cl}_4$  (рис. 3) і  $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]_2\text{Zn}_{0,58}\text{Cu}_{0,42}\text{Cl}_4$  (рис. 4) зменшення товщини спричиняє зменшенню часового інтервалу аномальних змін  $\delta(\Delta n_c)$ , що свідчить про зменшення часів релаксації надструктури до свого рівноважного стану. З огляду на часову залежність коефіцієнта теплопровідності, показану на рис. 3 і рис. 4, зменшення товщини зразка вздовж осі несумірності зумовлює просторове розбиття кристала на блоки, які відрізняються між собою різним періодом надструктури, у разі переходу між метастабільними станами.

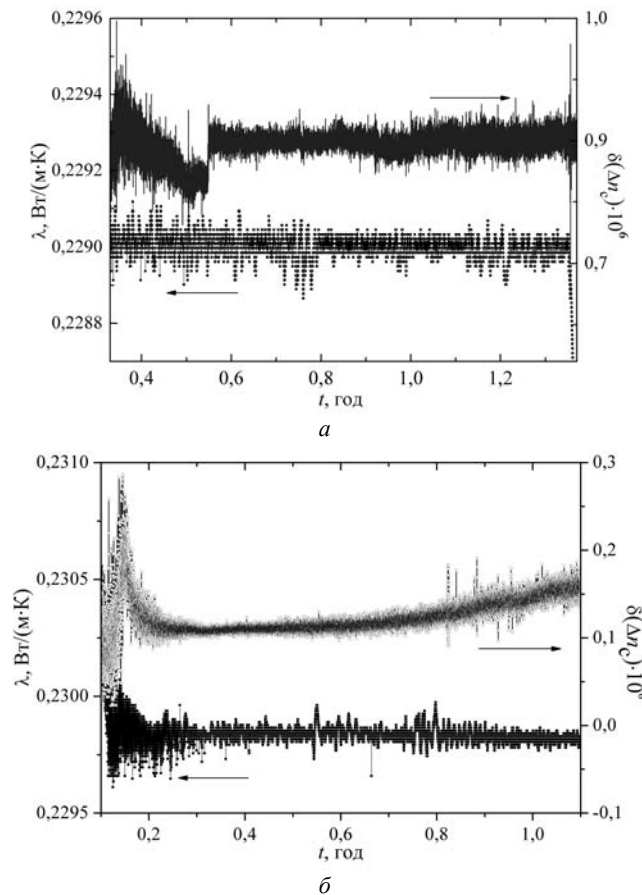


Рис. 4. Часова залежність подвійного променезаломлення  $\delta(\Delta n_c)$  та коефіцієнта теплопровідності  $\lambda$  за умови витримання кристала за сталої температури  $T_{\text{ст}} = 287 \text{ K}$  в несумірній фазі кристала  $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]_2\text{Zn}_{0,58}\text{Cu}_{0,42}\text{Cl}_4$ :  
 а –  $d_c = 0,4 \text{ мм}$ ; б –  $d_c = 0,136 \text{ мм}$ .

Отже, залежність температурного глобального гістерезису ( $\Delta$ ) від товщини кристала (зміна товщини кристала відбувається в напрямі осі модуляції) можна розбити на два інтервали (див. рис. 2). На першому інтервалі, тобто за товщини  $80 \text{ мкм} < d_c < 3 \text{ мм}$ , простежується поступове плавне зменшення значення зі зменшенням  $d_c$ . Ця зміна  $\Delta$ , на нашу думку, зумовлена зменшенням поля дефектів і домішок унаслідок збільшення деформації “невідповідності” зі зменшенням товщини кристала. Це підтверджує висновки праці [62], де зазначено, що в разі прикладання напруженості електричного і механічного полів відбувається зменшення часів релаксації НС до свого рівноважного стану. Поява блокової структури свідчить також про деформацію надструктури внаслідок зменшення товщини кристала. Тобто зменшення товщини кристала до значення  $d_c \sim 80 \text{ мкм}$  супроводжується не тільки зменшенням поля дефектів і домішок, а й деформацією НС модуляції. Різке зменшення глобального температурного гістерезису при  $d_c < 80 \text{ мкм}$  можна пов’язати з розмірним ефектом зменшення кореляційної довжини. Зменшення кореляційної довжини призводить до збільшення неоднорідної деформації НС модуляції, що, відповідно, знижує бар’єр для проковзування фази. Отже, при  $d_c < 80 \text{ мкм}$  відбувається проковзування фази НС модуляції, що приводить до нульового значення глобального температурного гістерезису.

## СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1. Ларкин А. И. Влияние неоднородностей на структуру смешанного состояния сверхпроводников / А. И. Ларкин // Журн. эксперим. и теор. физики. – 1970. – Т. 58, № 4. – С. 1466-1470.
2. Lee P. A. Electric field depinning of charge density waves. / P. A. Lee, T. M. Rice // Phys. Rev. B. – 1979. – Vol. 19. - P. 3970–3980.
3. Высокочастотные, “квантовые” и электромеханические эффекты в квазиодномерных кристаллах с волной зарядовой плотности / В. Я. Покровский, С. Г. Зыбцев, М. В. Никитин, И. Г. Горлова [и др.] // УФН. – 2013. - Т. 183 (1). – С. 33–54.
4. 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. – P. 535-541.
5. Shuji Abe. Impurity-Induced Pinning, Damping and Metastability of Interchain-Coupled Charge Density Waves / Abe Shuji // J. Phys. Soc. Jpn. - 1985. – Vol. 54.- P. 3494–3505.
6. Tucker J. R. Theory of charge-density-wave dynamics / J. R. Tucker, W. G. Lyons, G. Gammie // Phys. Rev. B. – 1988. – Vol. 38. – P. 1148–1171.
7. Zaitsev-Zotov S. V. Strong-Pinning Effects in Low-Temperature Creep: Charge-Density Waves in TaS<sub>3</sub> / S. V. Zaitsev-Zotov, G. Remenyi, P. Monceau // Phys. Rev. Lett. – 1997. – Vol. 78. – P. 1098-1101.
8. Gill J. C. Experiments on the role of charge-density wave dislocations in frohlich conduction / J. C Gill // Synth. Metals. - 1991. – Vol. 43, No. 3. - P. 3917 – 3922.
9. Larkin A. On origin of the low-temperature, low-frequency dielectric susceptibility peak in charge and spin-density waves / A. Larkin, S. Brazovskii // Sol. state commun. – 1995. – Vol. 93 (4). - P. 275-279.
10. Sweetland E. Measurement of the charge-density-wave correlation length in NbSe<sub>3</sub> by high-resolution x-ray scattering / E. Sweetland, C-Y. Tsai, B. A. Wintner [et al.] // Phys. Rev. Lett. – 1990. – Vol. 65. – P. 3165-3168.

11. *Pokrovskii V. Ya.* Inhomogeneous Spatial Structure of the CDW Metastable States: Step-Like and Continuous Temperature Evolution / V. Ya. Pokrovskii, S. V. Zaitsev-Zotov. // *Synthetic Metals*. - 1989. - Vol. F439-444. - P. 39.
12. *Feinberg D.* Elastic and plastic deformations of charge density waves / D. Feinberg, J. Friedel // *J. de Physique*. - 1988. - Vol. 49 (3). - P. 485-496.
13. *Horovitz B.* Solitons in a Coupled Linear Chain System / B. Horovitz, J. A. Krumhansl, Eytan Domany // *Phys. Rev. Lett.* - 1977. - Vol. 38. - P. 778-781.
14. *Бразовский С. А.* Солитоны в кристаллах волн зарядовой плотности / С. А. Бразовский, С. И. Матвеевко // *Журн. эксперим. и теор. физики*. - 1991. - Т. 99 (3). - С. 887-898.
15. *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 (8). - P. 663-667.
16. *Brazovskii S.* The charge density wave structure near a side metal contact / S. Brazovskii, S. Mateveenko // *J. Phys. I France*. - 1992. - Vol. 2 (4). - P. 409-422.
17. *Артеменко С. Н.* К теории кинетических явлений в пайерлсовских диэлектриках / С. Н. Артеменко, А. Ф. Волков // *Журн. эксперим. и теор. физики*. - 1981. - Т. 80 (5). - С. 2018-2030.
18. *Артеменко С. Н.* К теории фрелиховской проводимости проводников с соизмеримой ВЗП / С. Н. Артеменко, А. Ф. Волков // *Журн. эксперим. и теор. физики*. - 1981. - Т. 81 (5, 11). - С. 1872-1889.
19. *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. - P. 497-500.
20. *Grüner G.* The dynamics of charge-density waves / G. Grüner // *Rev. Mod. Phys.* - 1988. - Vol. 60. - P. 1129
21. *Mihaly G.* Spontaneous decay of metastable states in orthorhombic TaS<sub>3</sub>. / G. Mihaly, L. Mihaly // *Phys. Rev. Lett.* - 1984. - Vol. 52, N 2. - P. 149-151.
22. *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. - P. 6589-6604.
23. *Ramakrishna S.* Phase slip in charge-density-wave systems / S. Ramakrishna, M. P. Maher, V. V. Ambegaokar [et al.] // *Phys Rev Lett.* - 1992. - Vol. 68 (13). - P. 2066-2069.
24. *Бородин Д. В.* Когерентность волны зарядовой плотности и проскальзывание фазы в малых образцах квазиодномерного проводника TaS<sub>3</sub> / Д. В. Бородин, С. В. Зайцев-Зотов, Ф. Я. Надь // *Журн. эксперим. и теор. физики*. - 1987. - Т. 93. - С. 1394-1409.
25. *Pokrovskii V. Ya.* Phase-Slip, Critical Fluctuations and Order-Disorder Transition of the CDW in o-TaS<sub>3</sub> / V. Ya. Pokrovskii, S. V. Zaitsev-Zotov // *Synthetic Metals*. - 1991. - Vol. 41-43. - P. 3899-3904.
26. *Zaitsev-Zotov S. V.* Temperature-induced metastable states and their relaxation in NbSe<sub>3</sub> / S. V. Zaitsev-Zotov // *Synthetic Metals*. - 1993. - Vol. 56 (2-3). - P. 2623-2628.
27. *Зайцев-Зотов С. В.* Размерные эффекты в квазиодномерных проводниках с волной зарядовой плотности / С. В. Зайцев-Зотов // *УФН*. - 2004. - Т. 174, № 6. - С. 586-608.
28. *McCarten J.* Charge-density-wave pinning and finite-size effects in NbSe<sub>3</sub> / J. McCarten, D. A. DiCarlo [et al.] // *Phys. Rev. B Condens Matter*. -1992. - Vol. 46 (8). - P. 4456-4482.

29. *Pokrovskii V. Ya.* Contributions of the spontaneous phase slippage to the linear and non-linear conduction near the Peierls transition in the thin samples of o-TaS<sub>3</sub> / V. Ya. Pokrovskii, S. V. Zaitsev-Zotov // Phys. Rev. B. – 2000. – Vol. 61. – P. 13261-13265.
30. Релаксация метастабильных состояний и зарождение металлической фазы в результате обрзования центров проскальзывания фазы в TaS<sub>3</sub> / С. В. Зайцев-Зотов, В. Я. Покровский // Сб. трудов XXV Всесоюз. конф. по физике низких температур. - Л., 1988. – Ч. 3. – С. 112–113.
31. *Зайцев-Зотов С. В.* Уединенные двухуровневые флуктуаторы в сверхмалых образцах квазиодномерного проводника TaS<sub>3</sub> / С. В. Зайцев-Зотов, В. Я. Покровский // Письма в Журн. эксперим. и теор. физики. – 1989. – Т. 49. – С. 449–452.
32. *Pokrovskii V. Ya.* Spontaneous Resistance Fluctuations and Transition of the Charge-Density Waves into Disordered State in o-TaS<sub>3</sub> Nanosamples / V. Ya. Pokrovskii, S. V. Zaitsev-Zotov // Europhys. Lett. – 1990. – Vol. 13. – P. 361–366.
33. *Pokrovskii V. Ya.* Phase-Slip, Critical Fluctuations and Order-Disorder Transition of the CDW in o-TaS<sub>3</sub> / V. Ya. Pokrovskii, S.V. Zaitsev-Zotov // Synthetic Metals. – 1991. – Vol. 41–43. – P. 3899–3904.
34. *Artemenko S. N.* Modification of charge density wave fluctuations by charge perturbations / S. N. Artemenko // J. Phys. IV France. – 2002. - Vol. 12, Pr. 9-77. – P. 77-78
35. *Свелеба С. А.* Размерные эффекты в кристаллах [N(CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]<sub>2</sub>Zn<sub>0,58</sub>Cu<sub>0,42</sub>Cl<sub>4</sub> / С. А. Свелеба, И. В. Карпа, И. Н. Катеринчук [и др.] // Кристаллография. – 2013. – Т. 58, № 1. – С. 73–79.
36. *Зубко С. П.* Модель размерного эффекта в тонкой сегнетоэлектрической пленке в условиях фазового перехода / С. П. Зубко. // Физика твердого тела. – 2010. – Т. 52, № 12. – С. 2401–2404.
37. *Влох О. Г.* Кристалічні діелектрики з несумірно модульованою структурою / О. Г. Влох, А. В. Кітик. – Львів : Вид-во НУ “Львівська політехніка”, 2002. – 281 с.
38. *Cummins H. Z.* Experimental Studies of structurally incommensurate crystal phases / H. Z. Cummins // Physics Reports. – 1990. – Vol. 185, N 5, 6. – P. 21-409.
39. *Свелеба С. А.* Взаємодія модульованої структури з дефектами у кристалах з несумірною фазою / С. А. Свелеба, І. М. Катеринчук, О. В. Семотюк [та ін.] // Журн. фіз. досліджень. – 2005. – Т. 9, № 1. – С. 334–350.
40. *Sveleba S.* The influence of incommensurate modulation on the electric properties of TMA-ZnCl<sub>4</sub>, TMA-CoCl<sub>4</sub> / S. Sveleba, I. Polovinko, V. Zhmurko [et al.] // Phys. B. – 1993. – Vol. 183. – P. 183-186.
41. *Свелеба С. А.* Особенности рассеяния света в кристаллах с несоизмерной фазой / С. А. Свелеба, В. С. Жмурко, И. И. Половинко [и др.] // Журнал прикл. спектроскопии. – 2000. – Т. 67, № 5. – С. 681–683.
42. *Иткис М. Е.* ЭДС, возникающая в квазиодномерном проводнике TaS<sub>3</sub> под действием лазерного излучения / М. Е. Иткис, Ф. Я. Надь, В. Я. Покровский // Журн. эксперим. и теор. физики. - 1986. - Т. 90. - С. 307-316.
43. *Влох О. Г.* Аномальный термический гистерезис в кристаллах [N(CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]<sub>2</sub>ZnCl<sub>4</sub> / О. Г. Влох, И. И. Половинко, Б. В. Каминский [и др.] // Вестник Львов. ун-та. Сер. физ. – 1987. – Вып. 21. – С. 24-27.
44. *Багаутдинов Б. Ш.* Многоволновые модулированные состояния в кристаллах [N(CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]<sub>2</sub>ZnCl<sub>4</sub> / Б. Ш. Багаутдинов, В. В. Гладкий, С. Н. Каллаев [и др.] // Письма в Журн. эксперим. и теор. физики. – 1994. – Т. 59, № 2. – С. 113–117.



45. *Влох О. Г.* Термический гистерезис и кинетика дупреломления в кристаллах  $K_2ZnCl_4$  и  $K_2ZnCl_4: Co^{2+}$  / О. Г. Влох, И. И. Половинко, Б. В. Каминский [и др.] // Физ. электроника. – 1987. – Вып. 35. – С. 60-62.
46. *Багаутдинов Б. Ш.* Дифракционные свидетельства образования волн плотности дефектов в несоизмерных модулированных структурах / Б. Ш. Багаутдинов, И. М. Шмытько // Письма в Журн. эксперим. и теор. физики. – 1994. – Т. 59, № 3. – С. 171–174.
47. *Влох О. Г.* О проявлении ступенек “чортовой лестницы” в кристаллах ТМА- $FeCl_4$  / О. Г. Влох, В. С. Жмурко, И. И. Половинко [и др.] // Кристаллография. – 1991. – Т. 36. – С. 1315-1317.
48. *Свелеба С. А.* Влияние толщины кристалла  $[N(CH_3)_4]_2Zn_{0,75}Mn_{0,25}Cl_4$  на температуру фазовых переходов / С. А. Свелеба, И. В. Карпа, И. Н. Катеринчук [и др.] // Кристаллография. – 2014. – Т. 59, № 2. – С. 266–275.
49. *Wang Z. Z.* Incommensurate-commensurate transition in TaS<sub>3</sub> / Z. Z. Wang, H. Salva, P. Monceau [et al.] // J. Physique Lett. – 1983. – Vol. 44. - P. 311-319
50. *Влох О. Г.* Индуцированные механическим напряжением соизмерные 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.
51. Вплив механічних та електричних напружень на несумірну надструктуру мікрочисталів / В. Карпа, І. Катеринчук, І. Куньо [та ін.] // Лашкарьовські читання – 2013: Збірник тез конф. молодих вчених з фізики напівпровідників з міжнародною участю (Київ (Україна); 2-4 квітня 2013 р.) – К., 2013. – С. 71-73.
52. *Fleming R. M.* Low-temperature divergence of the charge-density-wave viscosity in  $K_{0,30}MoO_3$ ,  $(TaSe_4)_2I$ , and TaS<sub>3</sub> / R. M. Fleming, R. J. Cava, L. F. Schneemeyer [et al.] // Phys. Rev. B, Cond. Mat. – 1986. – Vol. 33 (8). - P. 5450-5455.
53. *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 (12), - P. 126401–126404.
54. *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 // Журн. эксперим. и теор. физики. - 1996. - Т. 110, № 3. – С. 1069-1080.
55. *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.
56. *Grüner G.* Nonlinear Conductivity and Noise due to Charge-Density-Wave Depinning in NbSe<sub>3</sub> / G. Grüner, A. Zawadowski, P. Chaikin // Phys. Rev. Lett. – 1981. – Vol. 46 (7). - P. 511-515.
57. *Wei-yu Wu.* Correlation between the static dielectric constant and threshold electric field for sliding charge density wave conduction / Wu Wei-yu, A. Jánossy, G. Grüner // Solid State Commun. – 1984. – Vol. 49 (11). - P. 1013-1017.
58. *Abe Shuji.* Numerical Experiments on Glassy Charge Density Waves / Shuji Abe. // J. Phys. Soc. Jpn. – 1986. – Vol. 55 (6). - P. 1987-2001.
59. *Tucker J. R.* Theory of charge-density-wave dynamics / J. R. Tucker, W. G. Lyons, G. Gammie // Phys. Rev. B. – 1988. - Vol. 38 (2). - P.1148-1171.

60. *Zaitsev-Zotov S. V.* Strong-Pinning Effects in Low-Temperature Creep: Charge-Density Waves in TaS<sub>3</sub> / S. V. Zaitsev-Zotov, G. Remenyi, P. Monceau // *Phys. Rev. Lett.* – 1997. - Vol. 78 (6) - P. 1098–1101.
61. *Kazumi M.* Breakable charge density waves / Kazumi Maki // *Physica B+C.* – 1986. - Vol. 143 (1–3). - P. 59–63.
62. Зміна кінетики несумірної надструктури від товщини у кристалах [N(CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]<sub>2</sub>Zn<sub>0,98</sub>Mn<sub>0,02</sub>Cl<sub>4</sub> і [N(CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]<sub>2</sub>Zn<sub>0,58</sub>Cu<sub>0,42</sub>Cl<sub>4</sub> / І. М. Куньо, І. В. Карпа, І. М. Катеринчук [та ін.] // Лашкарівські читання – 2013: Збірник тез конф. молодих вчених з фізики напівпровідників з міжнародною участю (Київ (Україна); 2-4 квітня 2013 р.). – К., 2013. – С. 84-86.

*Стаття: надійшла до редакції* 17.04.2015,  
*доопрацьована* 24.04.2015,  
*прийнята до друку* 06.05.2015.

## THE SIZE EFFECT IN DIELECTRIC CRYSTALS WITH INCOMMENSURATE PHASE

**I. Karpa, S. Sveleba, I. Katerynchuk, I. Kunyo, O. Fitsych**

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

The current status of the size effects study in crystals of A<sub>2</sub>BX<sub>4</sub> with incommensurate superstructure is considered in this paper. Different manifestations of size effects are described, including the influence of the order parameter amplitude, of the rate of relaxation of metastable states, of the magnitude of global temperature hysteresis, of the optical birefringence depended to value of the transverse sample dimensions. Also the appearance of jump-like temperature dependence of birefringence and the increase of anomalous hysteresis values at of the phase transition temperature incommensurate - commensurate phase is considered. Inconsistency linear expansion coefficients of the substrate crystal and causes the appearance of mechanical stresses. The magnitude of these stress increases with decreasing size of the crystal. As a result, the expansion temperature range of incommensurate phase and reduce the IC wavelength modulation is observed. In crystals A<sub>2</sub>BX<sub>4</sub> group with incommensurate phases the following size effects is found: the increase of temperature hysteresis phase transition at T<sub>c</sub>, and T<sub>3</sub>, because of the increase in value of the effective parameter of electrostriction; disappearance of the global temperature hysteresis, due to the increase of inhomogeneous deformation in the IC, this is accompanied by a decrease of the correlation length IC structure, leading to lower the barrier for phase slip.

Not only the period incommensurate modulation is changed, but also the value of the order parameter amplitude modulation is reduced according to reduced sample crystal thickness along the axis incommensurate modulation to the size of the period of incommensurate superstructure.

*Key words:* incommensurate superstructure, metastable states, size effects.

---

**РАЗМЕРНЫЕ ЭФФЕКТЫ В ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИХ КРИСТАЛЛАХ  
С НЕСОРАЗМЕРНОЙ ФАЗОЙ****И. Карпа, С. Свелеба, И. Катеринчук, И. Куньо, Е. Фицыч**

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

Рассмотрено современное состояние исследования размерных эффектов в кристаллах  $A_2BX_4$ , в которых существует несоизмерная сверхструктура. Описано различные проявления размерных эффектов, в том числе зависимость амплитуды параметра порядка от поперечных размеров образца, скорость релаксации метастабильных состояний, глобального температурного гистерезиса оптического двойного лучепреломления. Рассмотрено появление скачкообразной температурной зависимости двойного лучепреломления и аномального увеличения гистерезиса температуры фазового перехода несоизмерная–соизмерная фазы ( $T_c$ ). Показано, что уменьшение размеров кристалла сопровождается увеличением механических напряжений, возникающих в результате несоответствия коэффициентов линейного расширения кристалла и подложки, вызывая расширение температурного интервала существования несоизмеримо фазы и уменьшение длины волны НС модуляции. В кристаллах группы  $A_2BX_4$ , обладающих несоизмеримой фазой, обнаружено размерные эффекты: возрастание температурного гистерезиса фазовых переходов при  $T_c$  и  $T_3$ , которое обусловлено увеличением эффективного электрострикционного параметра; исчезновение глобального температурного гистерезиса, которое обусловлено увеличением неоднородной деформации НС, сопровождающееся уменьшением корреляционной длины НС структуры, приводя к снижению барьера для проскальзывания фазы.

При приближении толщины образца кристалла (вдоль оси несоизмеримо модуляции) к размерам периода НС сверхструктуры происходит изменение не только периода несоизмеримой модуляции, но и уменьшение амплитуды параметра порядка НС модуляции.

*Ключевые слова:* несоизмерная сверхструктура, метастабильные состояния, размерные эффекты.