

УДК 537.94

## ВПЛИВ РОЗМІРІВ КРИСТАЛА $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]_2\text{CuCl}_4$ НА ТЕМПЕРАТУРИ ФАЗОВИХ ПЕРЕХОДІВ

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

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

Досліджено вплив товщини  $d_a$  кристала  $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]_2\text{CuCl}_4$  та його об'єму на температури фазових переходів. З'ясовано, що зменшення розмірів кристала супроводжується зміною температур фазових переходів: вихідна – несумірна та несумірна – сумірна фаза. Виявлено, що зі зменшенням розмірів зразка кристала ( $d < 250 \times 10^{-6}$  м) відбувається зміщення температури фазового переходу несумірна – сумірна фаза у високотемпературну область, зумовлене виникненням механічних напружень унаслідок невідповідності коефіцієнтів лінійного розширення кристала і підкладки. Зменшення розмірів кристала супроводжується збільшенням хвильового вектора несумірності, а отже, зменшенням періоду надструктури. Коли період надструктури є порядку товщини кристала, то в ньому виникає рушійна сила, яка приводить до виклинювання солітонів, а також до збільшення енергії активації, необхідної для виникнення зародків нових солітонів. За таких умов відбувається звуження температурного інтервалу існування НС фази, а, також її зникнення на фазовій  $V, T$ -діаграмі.

*Ключові слова:* фазові переходи, несумірна фаза, розмірні ефекти.

Зміна фізичних властивостей твердих речовин зі зменшенням розмірів частинок прийнято називати розмірними ефектами. Найдетальніше вони вивчені для металів, і менше для діелектричних кристалів.

Низка властивостей – такі як коефіцієнт дифузії, електропровідність – починають змінюватись уже зі зменшенням розмірів кристалів до  $10^3$ – $10^4$  нм. У разі досягнення розмірів  $10$ – $10^2$  нм знижується температура плавлення, змінюються параметри кристалічної ґратки [1].

Послідовний аналіз розмірних ефектів виконаний у праці [2], де автори виділяють два їхні типи: слабкі, коли зміни фізико-хімічних властивостей зумовлені збільшенням частки поверхневої енергії в термодинамічному потенціалі, і такі системи належать до мікрокристалічних з розміром порядку  $10^3$ – $10^4$  нм; сильні, коли спостережувані кардинальні зміни властивостей неможливо пояснити поверхневими явищами, такі системи належать до нанокристалічних з розміром  $1$ – $10$  нм. Отже в ряді атоми – прості молекули – супрамолекули – кластери – нанокристали – мікрокристали – макрокристали наночастинки займають розмірну нішу між простими молекулами і мікрокристалами.

Для кристалів групи  $A_2BX_4$  розмірні ефекти треба очікувати за умови близькості розмірів кристалів до: рівноважної товщини домена ( $10,0$ – $0,5$  мкм); довжини хвилі несумірності

мірної надструктури (50–500 нм); розмірів параметра елементарної комірки (8–15 Å). Розглянемо розмірні ефекти, які можуть виникати в цих кристалах у разі зміни розмірів кристала в межах 1 000–1 мкм.

Актуальність цього дослідження полягає в тому, що сполуки  $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]_2\text{MeCl}_4$  становлять інтерес як з погляду фундаментальної науки, так і в практичному аспекті. Одночасна наявність органічного і неорганічного компонентів у структурі кристала зумовлює комплекс властивостей, характерних для органічних та неорганічних речовин. Неорганічні компоненти визначають їхні електричні, магнітні, термічні властивості, тоді як органічна частина забезпечує кристал пластичними, люмінесцентними властивостями. За природою ці кристали є композитами на молекулярному рівні, інтегруючи корисні властивості органічного і неорганічного компонентів у межах одного кристала. Зміна їхніх розмірів і умов одержання дає змогу змінювати властивості кристалів, відкриваючи можливість цілеспрямованого синтезу сполук із заздалегідь заданими властивостями.

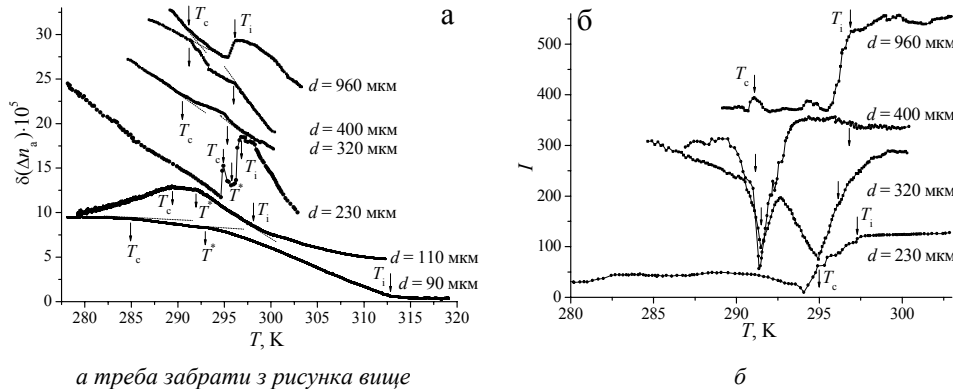
З огляду на це в праці досліджено вплив поля поверхневих дефектів та об'єму кристала  $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]_2\text{CuCl}_4$  на температури фазових переходів. Як об'єкт досліджень вибрано кристал  $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]_2\text{CuCl}_4$ , оскільки в ньому під впливом напруженості електричного поля  $E_a$  простежувалась поява нової сегнетоелектричної фази [3] та зафіксована не характерна для кристалів  $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]_2\text{MeCl}_4$  (де  $Me$  – Zn, Fe, Mn) [4] фазова  $p, T$ -діаграма.

Об'ємні монокристали вирощували з водного розчину солей  $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]\text{Cl}$  і  $\text{CuCl}_2$ , узятих у стехіометричному співвідношенні за кімнатної температури. Упродовж 90 днів вирощено монокристал розміром  $5 \times 5 \times 5$  мм оранжевого кольору. Із кристала вирізали плоскопаралельні пластинки до напрямку (100). Товщину зразків вимірювали за допомогою оптичного поляризаційного мікроскопа з точністю  $\pm 5$  мкм. Плоскопаралельність зразків забезпечували шліфуванням і поліруванням зразків, закріплених на скляній підкладці. Оскільки досліджувані кристали є гіроскопічними, то їхню товщину зменшували розчиненням під час шліфування на вологій підкладці. Для синтезу мікророзмірних кристалів  $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]_2\text{CuCl}_4$  із водного розчину солей  $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]\text{Cl}$  і  $\text{CuCl}_2$ , узятих у стехіометричному співвідношенні, необхідно було спочатку виростити об'ємні монокристали. Об'ємні монокристали розчиняли у воді, створюючи насичений розчин. Цей розчин нагрівали до 330–350 K, і за допомогою голкоподібного пристрою наносили на охолоджену скляну підкладку тонким моношаром. Залежно від товщини вістря голкоподібного пристрою отримували монокристали відповідних розмірів (від 100 до  $\sim 10$  мкм). Необхідність розчинення об'ємних, попередньо отриманих монокристалів, пов'язана з тим, що нанесення водного розчину солей, безпосередньо отриманого після змішування солей у відповідному стехіометричному співвідношенні, зумовлене ростом дендритів, а не монокристалів. Для отримання монокристалів  $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]_2\text{CuCl}_4$  розміром порядку 1 мкм об'ємні монокристали  $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]_2\text{CuCl}_4$  розчиняли у 98% спиртовому розчині за кімнатної температури. Отримані полікристалічні зразки кристалів  $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]_2\text{CuCl}_4$  склались з неорієнтованих монокристалів, розмір яких відхилявся від середнього значення на 10–20 %.

Приріст лінійного двозаломлення для монокристалів  $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]_2\text{CuCl}_4$  досліджували методом Сенармона за допомогою автоматизованої установки з модуляцією оптичного сигналу на довжині хвилі  $\lambda = 633$  нм. Температуру досліджуваних зразків вимірювали з точністю  $\pm 0,1$  K [5].

На рис. 1,  $a$  показано температурну залежність  $\delta(\Delta n_a)$  для кристала  $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]_2\text{CuCl}_4$  за різних значень товщини монокристала зразка. З отриманої залежності  $\delta(\Delta n_a) \sim f(T)$ ,

виміряної в процесі нагрівання, при  $d_a = 960$  мкм температури фазових переходів спостерігали при  $T_i = 296,6$  К,  $T_c = 291$  К. Температура  $T_i = 296,6$  К, за якої відбувається фазовий перехід вихідна-несумірна фаза, практично є незмінною аж до  $d_a \approx 350$  мкм. Зі зменшенням розмірів зразка ( $250$  мкм  $< d_a < 400$  мкм) температура  $T_c$  фазового переходу несумірна-сумірна сегнетоеластична фаза, підвищується зі швидкістю  $dT_c/d(d_a) \sim \sim 2,5 \cdot 10^4$  К/м. При  $d_a = 230$  мкм температурний інтервал існування несумірної фази становив  $\sim 2$  К. Тобто зі зменшенням товщини зразка  $d_a$  до  $\sim 230$  мкм (при  $d_a < 400$  мкм) простежується звуження температурного інтервалу існування несумірної фази внаслідок зсуву температури фазового переходу  $T_c$  у бік вищих температур (рис. 2). При  $d_a = 230$  мкм спостерігають появу сумірної фази, яку, згідно з [3], можна віднести до сегнетоелектричної. З подальшим зменшенням товщини кристала ( $d_a < 230$  мкм) простежується розширення температурного інтервалу існування можливо несумірної фази (див. рис. 1, 2).



*а треба забрати з рисунка вище*

Рис. 1. Температурна залежність  $\delta(\Delta n_a)$  (а) та залишкової інтенсивності  $I$  (б), виміряні в разі нагрівання для різних значень товщини зразка  $d_a$  для кристала  $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]_2\text{CuCl}_4$ .

Для пояснення отриманої фазової  $d_a$ ,  $T$ -діаграми кристала розглянемо температурну поведінку залишкової інтенсивності. Згідно з [5], збільшення залишкової інтенсивності (мінімум залишкової інтенсивності після компенсатора Сенармона) для цього кристала визначається поворотом оптичної індикатриси. На рис. 1, б показано температурні залежності залишкової інтенсивності ( $I_{\text{зал}}$ ) за різних значень  $d_a$ , дослідженої в процесі нагрівання. При  $d \approx 230$  мкм простежується аномальне збільшення  $I_{\text{зал}}$  в околі  $T_c$  з боку несумірної фази. Наявність повороту оптичної індикатриси може свідчити про виникнення полярної фази.

Згідно з теоретичною працею [3] та експериментальними дослідженнями температурної залежності хвильового вектора несумірності [6], можна припустити, що сумірна фаза, яка виникає, пов'язана з локалізацією хвильового вектора несумірності на сумірному значенні вищого порядку  $q/c^* = 6/17 \approx 0,3529$  або  $8/23 \approx 0,3478$ .

Відомо, що поверхневий шар кристала можна розглядати як дефектний. Якщо товщина поверхневого шару є сталою в разі зміни товщини зразка кристала, то зменшення товщини кристала, можливо, супроводжується збільшенням впливу напруженості поля цих дефектів на об'ємну частину кристала. Оскільки товщина кристала змінювалася вздовж осі  $a$ , то вздовж цієї осі, в околі  $T_c$ , можливо, виникає сегнетоелектрична фаза зі

спонтанною поляризацією  $P_a$ , яка перетворюється згідно з зображенням  $B_{3u}(x)$  і має локалізацію хвильового вектора на значенні  $8/23$  [3].

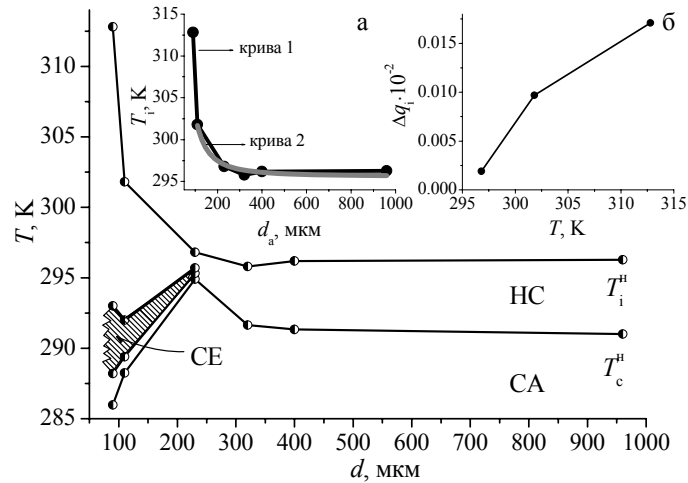


Рис. 2. Фазова  $d_a$ ,  $T$ -діаграма стану кристала  $[N(CH_3)_4]_2CuCl_4$ , отримана з експериментальних значень температурної поведінки двозаломлення  $\delta(\Delta n_a)$  у разі нагрівання кристала. На вставці  $a$  – залежність температури фазового переходу вихідна–несумірна фаза від товщини кристала: *крива 1* – експериментальна; *крива 2* – теоретична, розрахована згідно з виразом (1). На вставці  $b$  – теоретична залежність  $\Delta q_i = q_i - q_0$  від температури фазового переходу при  $T_i$ , розрахована згідно з виразом (7).

Для з’ясування подальшого впливу товщини зразка на температури фазових переходів досліджено температурну поведінку інтенсивності світла  $I$ , що пройшло через полікристалічний зразок кристала  $[N(CH_3)_4]_2CuCl_4$ , встановленого у систему з вимірювання двозаломлення методом Сенармона.

На рис. 3 зображено фотографії досліджуваних полікристалічних зразків кристала  $[N(CH_3)_4]_2CuCl_4$  за різних значень товщини монокристалів. При  $d < 90$  мкм, аж до 10 мкм включно простежується пластинчаста форма монокристалів (див. рис. 3); за товщини монокристалів порядку 1 мкм – стрижнеподібна форма кристалів, довжина яких приблизно дорівнює від 2 до 6 мкм.

Згідно з рис. 3, при  $d \approx 1$  мкм поряд зі стрижнеподібною формою габітусу кристалів спостерігається і пластинчаста. Це свідчить про рівноймовірне існування двох форм габітусу монокристалів  $[N(CH_3)_4]_2CuCl_4$ , а отже, про існування можливо ефекту біморфізму в цих кристалах. Біморфізм – дослівно: дволікість – полягає у рівності функцій для форми пластинчастих і стрижнеподібних кристалів. Це зумовлює рівність середнього координаційного числа, вільної енергії, характеристичних температур, поверхневої енергії, температури плавлення і поверхневого натягу для пластинчастої та стрижнеподібної форми кристалів [7].

Отримані полікристалічні зразки кристалів  $[N(CH_3)_4]_2CuCl_4$  мають різну орієнтацію монокристалів.

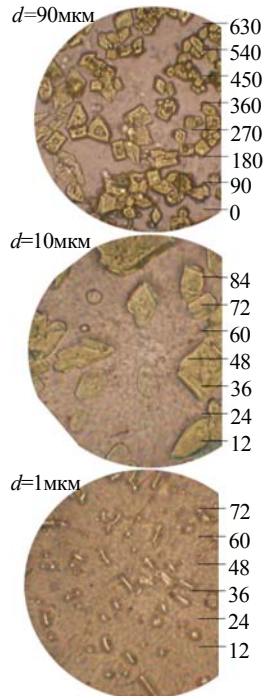


Рис. 3. Фотографії полікристалічних зразків кристалів  $[N(CH_3)_4]_2CuCl_4$  за різних значень товщини монокристалів.

Температурна поведінка  $I$  світлового променя показана на рис. 4.

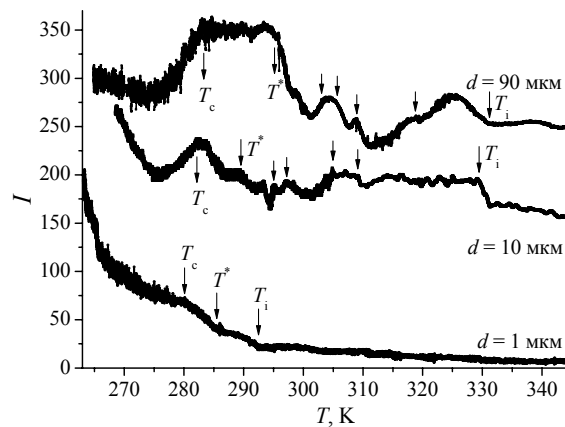


Рис. 4. Температурна залежність інтенсивності світлового променя, що пройшов крізь систему: поляризатор, кристал, аналізатор, встановлених у положення загасання, для полікристалічного зразка кристала  $[N(CH_3)_4]_2CuCl_4$  за товщини монокристалів  $d \approx 90; 10; 1$  мкм.

Для отриманої залежності  $I \sim f(T)$  характерна аномальна поведінка  $I$  в температурному інтервалі 280–330 К. Спостережувана температурна поведінка  $I$  узгоджується з

температурною поведінкою залишкової інтенсивності для монокристалів з  $d < 350$  мкм. Тобто зменшення розмірів кристала  $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]_2\text{CuCl}_4$  до  $V \sim 2 \times 10^{-13} \text{ м}^3$ , супроводжується розширенням температурного інтервалу існування несумірної та сегнетоелектричної фази (див. рис. 1, 4). Подальше зменшення розмірів кристала приводить до звуження температурного інтервалу аномальної температурної поведінки  $I$ , а отже, існування як несумірної фази, так і довгоперіодичних сумірних фаз (див. рис. 4,  $d = 10$  мкм). Зменшення товщини кристала до  $d \approx 1$  мкм ( $V \sim 1,2 \times 10^{-17} \text{ м}^3$ ) зумовлює подальше зменшення температурного інтервалу аномальних змін  $I$  та звуження температурного інтервалу існування несумірної та сумірних довгоперіодичних фаз (див. рис. 4).

Отже, зміна габітусу кристала  $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]_2\text{CuCl}_4$  від пластинчастого до стрижнеподібного простежується в разі наближення розмірів кристала до періоду надструктури ( $L_i \sim 100$  с) у несумірній фазі.

Відповідно до зображеної на рис. 2 фазової  $d_a$ ,  $T$ -діаграми, зменшення розмірів зразка  $d < 400$  мкм супроводжується підвищенням температури фазового переходу  $T_i$ . Зміну температури фазового переходу вихідна–несумірна фаза, згідно з [8], можна пов'язати зі зміною параметра несумірності ( $\delta$ ). Зміна  $\delta$  може відбуватися під дією зовнішніх чинників: електричного поля [9], механічного напруження [10], гідростатичного тиску [11].

Оскільки досліджувані кристали мають обмежені розміри, то у приповерхневому шарі товщиною  $d$  виникає дипольний момент  $P$  порядку атомних величин [12]. У незакороченому зразку кристала квадрупольний момент зі щільністю  $j$  повинен створювати по зразку електричне поле  $E$  з градієнтом  $\nabla E \sim j/l^2$  ( $l$  – розмір зразка).

Відомо [13], що коли електричне поле (“своє” поле) спряжене до спонтанної поляризації (у цьому кристалі  $P_a$ ) і перетворюється за незвідним зображенням  $B_{3u}(x)$  вихідної фази, то воно зумовлює розширення або появу нової сегнетоелектричної фази. Оскільки електричне поле, що виникає в зразку кристала  $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]_2\text{CuCl}_4$  зі зменшенням товщини  $d_a$ , є “своїм” полем, воно й зумовлює появу та розширення температурного інтервалу існування сегнетоелектричної фази. Отже, зміну температури фазового переходу при  $T_i$  зі зменшенням товщини  $d_a$  кристала  $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]_2\text{CuCl}_4$  можна аргументувати впливом поля поверхневих дефектів.

Згідно з працею [8], залежність температури фазового переходу вихідна–несумірна фаза від напруженості електричного поля описують виразом

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

де  $E_L$  – напруженість електричного поля, яка блокує виникнення несумірної модуляції. Приймаючи, що кількість поверхневих дефектів у кристалі є сталою величиною, збільшення напруженості електричного поля в об'ємній частині кристала можна пов'язати зі зменшенням товщини кристала.

На вставці  $a$  рис. 2 показано залежності експериментальну (крива 1)  $T_i \sim f(d_a)$  і теоретичну (крива 2), отриману з виразу (1). Як бачимо, простежується добра кореляція між експериментальною і теоретичною залежністю  $T_i \sim f(d_a)$  при  $100 < d_a < 1\,000$  мкм значення  $T_0 = 296,62$  К під час нагрівання, а  $T_i - T_0 = -0,69$  К. Показані на вставці  $a$  рис. 2 залежності при  $d_a < 100$  мкм не збігаються між собою, що, можливо, пов'язано з переходом до розмірних властивостей, які не можна пояснити лише внеском поверхневої енергії. Зміну температури фазового переходу при  $T_i$  внаслідок зменшення товщини кристала можна обґрунтувати зміною хвильового вектора несумірності.

Розглянемо, як зменшення розмірів кристала впливає на довжину хвилі надструктури. Відомо [14], що довжина хвилі надструктури визначена виразом  $L_i \approx \frac{2\pi}{k_i - k_0} = \frac{2\pi}{\delta c^*}$  і

для більшості кристалів з несумірною фазою є порядку 100 елементарних комірок. Значення довжини хвилі модуляції для кристалів  $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]_2\text{CuCl}_4$  при  $T_i$  для  $d \sim 1\text{мм}$   $L_i \approx 1617 \text{ \AA}$ . Відомо [8], що збільшення напруженості електричного поля, прикладеного до кристала, зумовлює зміну хвильового вектора ( $q$ ) несумірної надструктури й описується виразом  $q = q_0 \left(1 - \frac{E^2}{E_L^2}\right)^2$  де  $q_0 = q(E=0) = \frac{\delta}{k}$ ,  $E_L = \frac{8}{\pi^2} E_1$ ,  $E_1$  – величина поля, що

визначена спонтанною поляризацією нижче фазового переходу  $T_c$ . Залежність температурного інтервалу несумірної фази від величини  $q$  описує вираз [8]

$$T_i - T_0 = \frac{T_i^0 - T_0}{1 - \eta} \left(1 - \sqrt{\frac{1 - \sqrt{\frac{q}{q_0}}}{E_L}}\right)^2,$$

тобто збільшення  $q$  супроводжується розширенням 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, а отже, можливо, і зменшення довжини хвилі несумірної модуляції.

Зародками для утворення несумірної фази з малою довжиною хвилі модуляції можуть слугувати локальні просторові області скорельованого руху тетраедричних груп у вихідній фазі цих кристалів [15]. Температурний інтервал їхнього існування становить  $T_i - T^* \sim 330 \text{ К} \sim 30 \text{ К}$  [16] і зростає зі збільшенням дефектності зразка.

Розглянемо залежність хвильового вектора несумірності надструктури від розміру кристала. Відомо [17], що зменшення об'єму ( $V < 10^{-13} \text{ м}^3$ ) кристала супроводжується підвищенням тиску фазового переходу. Як впливає із фазової  $p$ ,  $T$ -діаграми кристала  $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]_2\text{CuCl}_4$  [18], підвищення гідростатичного тиску  $p$  супроводжується звуженням температурного інтервалу існування несумірної фази до значення  $\Delta T \sim 1,0 - 1,5 \text{ К}$ , а при  $p > 30 \text{ МПа}$  простежується його розширення. Вузкий температурний інтервал між фазовими переходами  $T_i \sim f(p)$  і  $T_c \sim f(p)$ , згідно з [3], пов'язаний з існуванням сумірної сегнетоелектричної фази. Розширення температурного інтервалу несумірної фази супроводжується збільшенням хвильового вектора несумірності ( $k_i = \left(\frac{1}{3} + \delta\right)c^*$ ). Відповідно до праці [19], де обговорено різні мультикритичні точки в несумірних системах, використовували вираз для коефіцієнта квадратичного параметра порядку  $\alpha(q)$ , який залежить від хвильового вектора  $q$ . Функцію  $\alpha(q)$  залежно від  $q$  можна записати у вигляді

$$\alpha(q) = \alpha_0(T, P) + \sum \alpha_n(T, P)(q - q_0)^n \quad (2)$$

де  $q_0$  – сумірний хвильовий вектор;  $P$  – гідростатичний тиск. Отже, у першому наближенні можна записати

$$\alpha(q) = \alpha_0(T, P) + \alpha_1(q - q_0) + \alpha_2(q - q_0)^2, \quad (3)$$

де  $\alpha_2 > 0$  для стійкості несумірної фази. Лінійний член у (3) відповідає внеску інваріанта Ліфшиця у вільній енергії Ландау. Температурна залежність  $\alpha_0$  визначена як

$$\alpha_0 = \alpha'(T - T_0). \quad (4)$$

Температура фазового переходу вихідна–несумірна фаза при  $T_i$

$$T_i = T_0 + \alpha_1^2 / (4\alpha_0'\alpha_2) \quad (5)$$

і  $q_i$  хвильовий вектор несумірної надструктури

$$q_i = q_0 - \alpha_1 / (2\alpha_2). \quad (6)$$

Отже, температурну залежність хвильового вектора несумірної надструктури можна записати у вигляді

$$q_i - q_0 = \sqrt{\frac{(T_i - T_0)\alpha_0'}{\alpha_2}}, \quad (7)$$

де, згідно з [19],  $\alpha_0', \alpha_2$  – не чутливі до тиску коефіцієнти.

На підставі результатів праці [19] можна оцінити співвідношення  $\frac{\alpha_0'}{\alpha_2} \approx 0,000018$ .

На вставці *b* рис. 2 показано залежність величини  $q_i - q_0$  від температури фазового переходу при  $T_i \sim f(d_a)$ . Отже, як уже зазначено, зменшення розмірів кристала супроводжується збільшенням хвильового вектора несумірності, а отже, і зменшенням періоду надструктури. Відомо [20], що за умови, коли період надструктури є порядку товщини кристала, у ньому виникає рушійна сила, яка приводить до виклинування солітонів, а також відбувається збільшення енергії активації, необхідної для виникнення зародків нових солітонів. За таких умов, можливо, відбуватиметься звуження температурного інтервалу існування несумірної фази, а, можливо, і її зникнення на фазовій  $V, T$ -діаграмі.

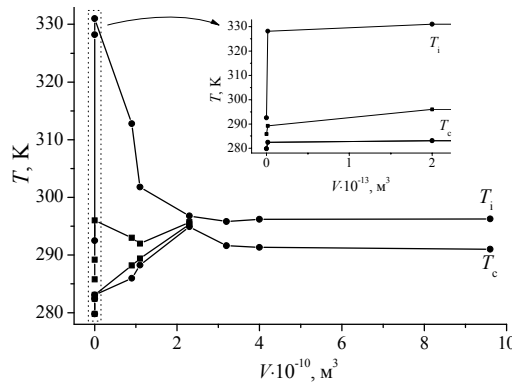


Рис. 5. Фазова  $V, T$ -діаграма стану кристала  $[N(CH_3)_4]_2CuCl_4$ .

Зі зменшенням об'єму кристала відбувається зміна пружних властивостей кристалів [21], що, можливо, виявиться у зміні деформації органічних комплексів кристалів  $[N(CH_3)_4]_2CuCl_4$  і може слугувати однією з причин зміни температурного інтервалу існування несумірної фази на фазовій  $V, T$ -діаграмі цих кристалів. Це припущення ґрунтується на результатах праці [22], у якій зазначено, що поява несумірної модуляції в



кристалах  $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]_2\text{CuCl}_4$  зумовлена різною деформацією органічних комплексів  $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]^+$  (деформація іона  $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]^+ - \text{A}^{\text{I}}$  є більша щодо іона  $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]^+ - \text{A}^{\text{II}}$ , позначення іонів 1 і 2 те саме, що й для  $\text{A}^{\text{I}}$  і  $\text{A}^{\text{II}}$  у  $\text{A}^{\text{I}}\text{A}^{\text{II}}\text{CuCl}_4$ ).

На рис. 5 показано фазову  $V, T$ -діаграму кристала  $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]_2\text{CuCl}_4$ . Для отриманої фазової діаграми характерне збільшення температурного інтервалу існування несумірної фази до об'єму монокристала  $V \sim 2 \times 10^{-13} \text{ м}^3$ . Подальше зменшення об'єму супроводжується звуженням температурного інтервалу існування несумірної фази. Зображено на рис. 5 залежність фазових переходів від об'єму монокристалів свідчить про наявність двох конкурентних розмірних ефектів. Оскільки період несумірних надструктур у досліджуваних кристалах в околі  $T_1$  становить близько 100 елементарних комірок ( $\sim 1617 \text{ \AA}$  [22]), то зменшення розмірів кристала до  $V \sim 10^{-13} \text{ м}^3$  супроводжується зміною температурної поведінки хвильового вектора несумірності, що, можливо, зумовлено зростанням частки поверхневої енергії в повному термодинамічному потенціалі кристала.

За умови, коли розміри монокристалів стають близькими або дорівнюють періоду надструктур, спостерігають звуження температурного інтервалу існування несумірної фази. Ми схильні припустити, що, як і в попередньому випадку, зменшення об'єму кристала зумовлює збільшення частки поверхневої енергії в повному термодинамічній потенціалі кристала. Оскільки природа виникнення несумірної структури в кристалах  $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]_2\text{MeCl}_4$  ( $\text{Me} = \text{Zn}, \text{Co}, \text{Fe}, \text{Mn}, \text{Cu}$ ) зумовлена різним ступенем деформації органічних комплексів, то поверхнева енергія змінює її, що і, можливо, спричиняє зникнення несумірної фази на фазовій  $V, T$ -діаграмі кристала  $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]_2\text{CuCl}_4$ .

#### СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1. Михайлов Ю. И. Наноразмерное состояние вещества / Ю. И. Михайлов // Нанотехнологии и наноматериалы для биологии и медицины : Материалы науч.-практ. конф. с международным участием. Ч. 1. – Новосибирск: СибУПК, 2007. – С. 101–107.
2. Уваров Н. Ф. Размерные эффекты в химии гетерогенных систем / Н. Ф. Уваров, В. В. Болдырев // Успехи химии. – 2001. – Т. 70, № 4. – С. 307–329.
3. Санников Д. Г. Индуцирование электрическим полем новой соразмерной фазы для кристалла  $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]_2\text{CuCl}_4$  / Д. Г. Санников // Физика тв. тела. – 2005. – Т. 47, № 2. – С. 311–317.
4. Shimomura S. Multicritical point in structurally incommensurate  $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]_2\text{CuCl}_4$  under pressure / S. Shimomura, H. Terauchi, N. Hamaya [et al.] // Phys. Rev. B. – 1996. – Vol. 54, N 10. – P. 6915–6920.
5. Половинко І. Автоматизація температурних досліджень приросту оптичного двопронезаломлення методом Сенармона / І. Половинко, О. Рузак, С. Свелеба [та ін.] // Вісн. Львів. ун-ту. Сер. фіз. – 2002. – Вип. 35. – С. 48–53.
6. Gesi K. Neutron Diffraction Study on the Incommensurate Phase in  $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]_2\text{CuCl}_4$  / K. Gesi, M. Iizumi // J. Phys. Soc. Jpn. – 1980. – Vol. 48, N 5. – P. 1775–1776.
7. Магомедов М. Н. О зависимости поверхностной энергии от размера и формы нанокристалла / М. Н. Магомедов // Физика тв. тела. – 2004. – Т. 46, № 5. – С. 924–937.
8. Prelovsek P. Incommensurate phase of  $(\text{NH}_4)_2\text{BeF}_4$  in an applied electric field / P. Prelovsek, A. Levstik, C. Filipic // Phys. Rev. B. – 1983. – Vol. 28, N 11. – P. 6610–6612.

9. *Durand D.* Neutron diffraction study of sodium nitrite in an applied electric field / D. Durand, F. Denoyer, D. Lefur [et al.] // *J. Physique Lett.* – 1983. – Vol. 44, N 5. – P. 207–216.
10. *Влох О. Г.* Влияние одноосного механического напряжения на свойства несоответственной фазы кристаллов  $\text{Cs}_2\text{CdBr}_4$  / О. Г. Влох В. С. Жмурко, И. И. Половинко [та ін.] // *Кристаллография.* – 1991. – Т. 36, № 6. – С. 1574–1575.
11. *Gesi K.* Pressure-Induced Ferroelectricity in  $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]_2\text{CuCl}_4$  / К. Gesi // *J. Phys. Soc. Jpn.* – 1996. – Vol. 65, N 7. – P. 1963-1966.
12. *Леванюк А. П.* О возможности наблюдения в ограниченном кристалле макроскопических свойств, запрещенных точечной группой симметрии / А. П. Леванюк, В. В. Гладкий // *Письма в Журн. эксперим. и теор. физики.* – 1980. – Т. 31, № 11. – С. 651-654.
13. *Санников Д. Г.* Феноменологическое описание дьявольской лестницы / Д. Г. Санников // *Журн. эксперим. и теор. физики.* – 1989. – Т. 96, № 6(12). – С. 2198-2208.
14. *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.
15. *Александров К. С.* Структурные фазовые переходы в кристаллах (семейство сульфата калия) / К. С. Александров, Б. В. Безносиков. – Новосибирск: ВО “Наука”, 1993. – 284 с.
16. *Свелеба С. А.* Температурная зависимость кристаллооптических характеристик кристаллов  $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]_2\text{ZnCl}_4: \text{Ni}^{+2}$  со скоррелированным движением тетраэдрических групп / С. А. Свелеба, И. Н. Катеринчук, О. В. Семотюк [и др.] // *Кристаллография.* – 1991. – Т. 36, № 6. – С. 1574–1575.
17. *Карпенко С. В.* Структурные фазовые переходы типа В1 - В2 в ограниченных ионных кристаллах / С. В. Карпенко, А. Х. Кяров, А. И. Темроков // *Физика тв. тела.* – 2006. – Т. 48, № 3. – С. 529-535.
18. *Геси К.* Фазовая диаграмма давление-температура для  $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]_2\text{CuCl}_4$  / К. Геси // *Кристаллография.* – 1999. – Т. 44, № 1. – С. 89–94.
19. *Рунн R.* Introduction to Chaos: Phenomenon, Structure of Spectra, Diffusion, mit Stefan Thomaе, in “Multicritical Phenomena” / R. Pynn, A. Skjeltop // *Proc. Geilo Conference (Norway 10 - 21 April 1983) - NATO ASI Series B.* – 1984. – Vol. 106. – P. 423-450. (Plenum Press, New York etc.)
20. *McMillan W. L.* Landau theory of charge-density waves in transition-metal dichalcogenides / W. L. McMillan // *Phys. Rev. B.* – 1975. – Vol. 12, N 4 – P. 1187–1196.
21. *Иванова Е. А.* Особенности расчета изгибной жесткости нанокристаллов / Е. А. Иванова, А. М. Кривцов, Н. Ф. Морозов // *Докл. АН.* – 2002. – Т. 385, № 4. – С. 494-496.
22. *Shimomura S.* Pressure-induced phase transitions and change in crystal color in  $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]_2\text{CuCl}_4$  / S. Shimomura, T. Fukui, H. Terauchi // *J. Phys. Soc. Jpn.* – 1997. – Vol. 66, N 5. – P. 1242–1244.

Стаття: надійшла до редакції 16.03.2015  
доопрацьована 23.03.2015  
прийнята до друку 31.03.2015

**EFFECT OF CRYSTAL SIZE  $[N(CH_3)_4]_2CuCl_4$  ON THE PHASE TRANSITION TEMPERATURE****I. Karpa, S. Sveleba, I. Katerynychuk, I. Kunyo, O. Phitsych**

*Lviv National Ivan Franko University,  
Tarnawsky st.107, Lviv, UA-79008, Ukraine  
[incomlviv@gmail.com](mailto:incomlviv@gmail.com)*

The influence of the  $[N(CH_3)_4]_2CuCl_4$  crystal thickness  $d_a$  and its volume at the phase transition temperature is investigated. The change of value of the phase transition temperature, parent – incommensurate and incommensurate – commensurate phase is resulting from reducing the size of the crystal. Mechanical stress appear due to mismatch of linear expansion coefficients of the crystal and the substrate. With decreasing sample size of the crystal ( $d < 250 \times 10^{-6}$  m), these stresses increase and the phase transition temperature incommensurate - commensurate phase shifts in high region. The value of incommensurability wave vector increases and the period of superstructure decreases during reducing of the size of the crystal. When the period of superstructure is equal to the order of thickness of the crystal, then it appears the driving force that leads to upwelling of solitons, and an increase of the activation energy necessary for the emergence of new embryos solitons. Under these conditions, narrowing temperature range of existence of IC phase until its disappearance on the phase  $V$ ,  $T$ -diagram is observed.

*Key words:* phase transitions, incommensurate phase, size effects.

**ВЛИЯНИЕ РАЗМЕРОВ КРИСТАЛЛА  $[N(CH_3)_4]_2CuCl_4$  НА ТЕМПЕРАТУРЫ ФАЗОВЫХ ПЕРЕХОДОВ****И. Карпа, С. Свелеба, И. Катеринчук, И. Куньо, Е. Фицич**

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

Исследовано влияния толщины кристалла  $[N(CH_3)_4]_2CuCl_4$   $d_a$  и его объема на температуры фазовых переходов. Показано, что уменьшение размеров кристалла сопровождается изменением температур фазовых переходов: исходная – несоизмерная и несоизмерная – соразмерная фаза. Установлено, что с уменьшением размеров образца кристалла ( $d < 250 \times 10^{-6}$  м) происходит смещение температуры фазового перехода несоизмерная – соразмерная фаза в высокотемпературную область, вызванное возникновением механических напряжений вследствие несоответствия коэффициентов линейного расширения кристалла и подложки. Уменьшение размеров кристалла сопровождается увеличением волнового вектора несоизмеримости, то есть уменьшением периода сверхструктуры. Когда период сверхструктуры есть порядка толщины кристалла, то в нем возникает движущая сила, которая приводит к выклиниванию солитонов, а также к увеличению энергии активации, необходимой для возникновения зародышей новых солитонов. При таких условиях происходит сужение температурного интервала существования несоизмеримой фазы, а также ее исчезновения на фазовой  $V$ ,  $T$ -диаграмме.

*Ключевые слова:* фазовые переходы, несоизмерная фаза, размерные эффекты.